一般報文

(1997年5月8日受付・1997年7月10日受理)

フッ素系モノマーを含有したポリ(1-トリメチルシリル-1-プロピン)膜の γ 線照射による改質とパーバレーションによるハロゲン化炭化水素の分離性

明治大学理工学部工業化学科 仲川 勤・荒井統子
大河原義明・永井一清

Modification of poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes containing fluorinated monomers by γ -ray irradiation and their halogenated hydrocarbon separation properties for pervaporation.

T. Nakagawa, T. Arai, Y. Ookawara and K. Nagai

Department of Industrial Chemistry, Meiji University, Higashi-mita, Tama-ku, Kawasaki 214, Japan

Abstract : Poly (1-trimethylsilyl-1-propyne) (PMSP) membrane is the one of membranes that permeates organic compounds selectively. In addition, the flux of methanol-water mixture separation is much higher than the other polymeric membranes using for this application such as polydimethylsiloxane (PDMS).

In this study, we prepared the modified PMSP membrane in order to enhance the hydrophobicity of PMSP, and, in turn, the affinity between chlorinated hydrocarbons and PMSP membrane. The PMSP were sorbed with fluoroalkylmethacrylates followed by irradiation of γ -ray in nitrogen atmosphere or under vacuum. The permeation properties and selectivities are determined for the mixture of chloroform-water by PV technique. In the result from PV experiment, the γ -ray irradiated PMSP membranes with fluoroalkylmethacrylate monomers showed increase in both flux and chloroform selectivity, simultaneously, at the 0.5 wt% chloroform-water feed mixture. Moreover, this effect is more remarkable for the membrane which contains longer fluorinated side chain monomers.

(Received 8 May, 1997 ; Accepted 10 July, 1997)

1. 緒 言

近年、河川の水中に溶存している揮発性有機塩素化物 (VOC)、中でもトリクロロエチレン (TCE)、トリハロメタンに代表されるハロゲン化炭化水素 (VOC-Cl) [1] の濃度が増加し、安全な水道水の水源として保全するためにはこれらのVOC-Clの除去、分離が重要となっている。これまでに水中のVOC-Cl濃度を低減する方法として、活性炭吸着法、曝気法、紫外線処理法など様々な方法が研究開発されてきた[2,3]。

一方、近年液液系混合物の分離法として、膜分離プロセスのひとつであるパーバレーション法が現れ[4]、

水/エタノールの分離ですでに実用化されている。ハロゲン化炭化水素系有機溶剤の実用化はいまだ成功していないが、高効率の分離膜がないことが主たる理由である。ハロゲン化炭化水素を選択的に透過する高分子膜としては、n-ブチルアクリレート共重合体膜[5,6]、ポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜が報告されているが、PDMS膜は選択透過性が不十分であり、我々はその改質膜を報告した[7]。TCEについてトリハロメタンも湖沼、河川でその濃度が増加しつつあり、水道水の水質が問題になりつつある。

ポリ(1-トリメチル-1-プロピン) (PMSP) 膜は、気体に対しPDMS膜と同じオーダーの、非多孔膜の中で最も高

い拡散係数を有し、かつ一桁以上の高い溶解度係数を有することから、最高の気体透過性を有することが知られており[8,9]、気体分離の分野での研究が広く行われている。また、PMSP膜は、水/アルコールのパーペーレーション法による分離ではアルコール選択性であることが知られている[10]。また、PMSP膜の高い低分子透過性を生かし水/有機成分の分離も試みられており、クロロホルム水溶液における分離ではクロロホルムの分離係数約200が得られている[11]。

本研究では、高分子膜基材としてPMSP膜を用い、クロロホルム水溶液からクロロホルムを高い分離性で分離し得る機能膜への改質とその分離性を明らかにする目的で研究を行った。改質の方法として有機成分への親和性と水分子の膜への取り込みを抑制する疎水性を有すると考えられるフッ素含有メタクリレートに γ 線照射によりPMSP膜内で重合させることを試みた。

2. 実験

2.1 PMSPの精製、製膜

PMSP(図1)は、信越化学工業㈱製のものをを用いた。このPMSPをトルエンに溶解し、2.5wt%PMSP溶液を調整した。このPMSP溶液を約1週間、攪拌しながら完全に溶解した後、メタノールを用いた再沈殿精製を行った。

精製したPMSPを約2wt%のトルエン溶液とし、攪拌しながら完全に溶解させた。この溶液を濾過し、不純物などを取り除いてキャスト液を得た。得られたキャスト液を水銀シャーレ上に静置したフラットシャーレにキャストして、約1週間室温で放置し製膜を行った。24時間以上、真空ラインで残存溶媒の除去を行ったあと、純水を用いてフラットシャーレから膜を剥離した。得られたPMSP膜は、経時変化を防ぐためにメタノール中に保存した。膜厚は、シャーレにキャストする溶液量で調製し、実験目的に応じて150~200 μ mの膜を得た。

Fig. 1 Chemical structure of PMSP.

2.2 モノマーの精製

フッ素含有アルキルメタクリレートモノマー(以下モノマーと略) $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ (以下5F)、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ (以下9F) および $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_2\text{H}$ (以下16F) は全てダイキン化成工業㈱製のものをを用いた。これらのモノマーは、全て常温で液体状態であった。また、1.0wt%の Na_2CO_3 水溶液をモノマーと当量加え、分液ロートを用いて重合禁止剤の抽出除去を行った。さらに、その後 CaCl_2 、モレキュラシーブ(3A1/16ペレット)を加え、モノマー中の水分を除去した。モノマーは重合の直前に蒸留して用いた。

2.3 膜の改質

十分に真空乾燥したPMSP膜に、窒素雰囲気下で、あらかじめ凍結乾燥を施したモノマー蒸気を収着させた。これに γ 線を線量率1Mrad/hrで5時間、計5Mrad照射した。また、16Fモノマーの収着量を制御することで膜内への16Fのホモポリマーの含有量を調節し、真空中、すなわちモノマーのみの雰囲気下で同様の照射を行った。

照射後の膜は、これらのモノマーの良溶媒でありフッ素含有アルキルメタクリレートホモポリマー(以下ホモポリマーと略)の非溶媒であるメタノールに、照射後24時間以上浸漬し、未反応のモノマーのみを抽出した後、12時間以上真空乾燥を行った。

2.4 膜のキャラクタリゼーション

2.4.1 X線光電子分光法測定

X線光電子分光法(XPS)測定は、JEOL社製JPS-9000SX photoelectron spectrometerを用いて行った。真空度は 10^{-6} ~ 10^{-5} Pa、X線源としてはAlを用い、90°の脱出角度においてSi、C、O、F原子について以下の範囲で測定を行った。

Si(2p): 96~108ev C(1s): 280~300ev O(1s): 525~540ev F(1s): 685~697ev

2.4.2 ATR法による赤外吸収スペクトル測定

赤外吸収スペクトル(IR)の測定には、Perkin Elmer社製フーリエ変換赤外分光分析装置1800型を用い、KRS5によるATR(Attenuated Total Refraction)法で測定角度45°で測定を行った。

2.4.3 接触角測定

ビデオマイクロスコープシステム(スカラ社製VS-1000 S)および、カラービデオプリンター(ソニー㈱製Mavigraph UP-5000)を用いて接触角測定を行った。

十分乾燥した膜表面に、マイクロシリンジにより1 μ lの液滴を形成し、液滴の形成から20秒後の様子を静止画像としてプリントアウトした。この写真から接触角を求め、4回の測定の平均値を接触角の値とした。

2.4.4 体積法による密度測定

密度測定は、次のように行った。方眼紙上に乗せた膜を顕微鏡を用いて観察し、マス目を数えることにより膜面積を測定した。また、膜厚をマイクロメーターを用いて測定し、これらの値から膜の体積を算出した。求めた体積と化学天秤を用いて測定した膜の重量より密度を算出した。このときの測定誤差は ± 0.02 (g/cm³)であった。

2.4.5 広角X線回折(WAXD)スペクトルの測定

WAXDスペクトルの測定は、理学電機機製1200粉末X線回折装置を用い、光源Cu-K α (波長1.54 Å)、散乱角度(2 θ)5.00~50.00°の範囲、終了角度50.00°(2 θ)、スキャンスピード2.00°/minの条件で、20°Cで行った。

2.5 パーベーパーレーション測定

パーベーパーレーション法による測定は、山田らの方法を参考にしてバッチ式の透過測定装置を用いて行った。測定装置の略図を図2に示す。膜の支持体に多孔ステンレス板を用い膜を保持するためにFluoropore type FP-065 poresize 0.65 μ m(住友電工)を支持体の間に挟んだ。

供給液はセル(2)の上側から注ぎ入れ、毎分400回転させ(1)攪拌した。ここで供給液は非常に希薄であり、セル容積も小さいために循環ポンプ(10)を用いて1ℓの三角フラスコ(11)とセル上部とを循環させた。また、透過側はロータリーポンプ(9)を用いて0.1mmHg以下まで減圧にし、測定中膜が膨潤平衡に達したかどうかは、デー

タが一定になることにより判断した。

透過測定は、(a)のコックを閉じると同時にサンプルチューブ(6)を液体窒素で冷却し測定開始とした。透過してきた蒸気はサンプルチューブにて回収した。また、測定開始時の透過側圧力(7)、測定温度(3)、供給液組成を調べた。測定中は、透過側圧力を10mmHg以下に保持した。供給液、透過液の分析には、島津製作所機製のガスクロマトグラフGC-14Aを使用し、カラム(充填剤)は信和化工機製、液相: Silicone DC-200.20wt% 担体: Chromosorb W AWD MCS. 60~80mesh. 3100mm. 3mmのものを用い、検出器には水素炎イオン化検出器(FID)を使用した。ここで、透過液は相分離状態となるので、第3成分としてイソプロピルアルコールを加え均一溶液としてから組成を決定した。

透過速度(Flux)、分離係数 α は次式を用いて求めた。

$$\text{Flux (kg/m}^2 \cdot \text{hr)} = Q/A \cdot t \quad (1)$$

$$\alpha = (X_A/X_B)/(Y_A/Y_B) \quad (2)$$

ここで、Qは透過物重量(kg)、Aは有効膜面積(m²)、tは透過時間(hr)であり、X_A、X_Bはそれぞれ透過液中のA成分、B成分の重量分率(wt%)、Y_A、Y_Bはそれぞれ供給液中のA成分、B成分の重量分率(wt%)である。

2.6 膨潤-収着測定

有機液体混合物の収着により起こる膜の膨潤は、膜への親和性を示していると考えられる。そこで、膜への親和性を明らかにするために、膨潤-収着測定を行った。

膜の膨潤度を測定するために所定濃度の水-クロロホルム混合溶液に膜を25°Cで24時間以上浸漬した。所定時間後、膜を取り出し、表面を素早くろ紙で拭い、化学天秤で膨潤時の膜重量を測定した。次に膜試料を24時間以上真空乾燥させ、乾燥時の重量を測定し膨潤度を以下の式により求めた。

$$\text{膨潤度 (wt\%)} = ((W_w - W_d)/W_d) \times 100 \quad (3)$$

ここで、W_wは膨潤時膜重量、W_dは乾燥時膜重量である。

また、膜中に収着している水-クロロホルムの組成を調べるために膨潤実験と同様に膜試料を所定の濃度の水-クロロホルム混合溶液中で膨潤させた。膨潤させた膜試料の表面をろ紙で拭き取り図3に示した装置の(A)の部分に入れた。次に(A)の部分液体窒素で冷却し、その後装置内を減圧にした。十分に減圧した後、(B)のコックを閉じ、(A)の部分マントルヒーターで加熱し、気化した蒸気を(C)の部分で液体窒素を用いて回収した。その後、パーベーパーレーション測定と同様にして回収物の組成を決定した。

3. 結果と考察

PMSP膜の改質において、改質法が容易な窒素雰囲気

Fig. 2 Pervaporation apparatus.

Fig. 3 Apparatus for the composition measurement in the membrane.

下における γ 線照射と、モノマーの膜への収着量が大幅に変えられる真空中における γ 線照射の二つの方法をそれぞれ検討した。

3.1 窒素雰囲気下における改質

PMSP膜の改質に最適なモノマーを選択するために、比較的容易に調整することの出来る窒素雰囲気下において5F, 9F, 16Fの3種類のモノマーを用いて改質を行った。

3.1.1 キャラクタリゼーション

表1に窒素雰囲気下において γ 線照射を行った改質膜およびPMSP膜のキャラクタリゼーションの結果を示す。いずれの膜においても、メタノールにより、膜内に取り込まれたモノマーはほとんどが未反応のモノマーとして

抽出除去された。しかし、モノマー抽出後も膜には1~2 wt%の重量増加はみられ、この膜内でわずかではあるが、フッ素含有アルキルメタクリレートが重合したことを示唆した。この方法ではモノマーの蒸気圧を大きく変えることができないこと、また、窒素ガスの膜内への溶解もあり、モノマーの膜への収着量が低く、ポリマーとして存在するポリ(フッ素アルキルメタクリレート)の量は低いと考察した。改質膜のうち、2.0wt%と、最も重量増加の大きかった9Fの膜および、モノマーを収着させないで γ 線照射を行った膜、PMSP、のIRスペクトルを比較すると、いずれの膜においてもほとんど変化は見られなかった。これは膜内に取り込まれたホモポリマーの量が極微量であったため、IRでは検出不可能であったものと考察した。また、X線回折から求めたd-spacingおよび、体積法から求めた膜の密度にも大きな変化は見られなかった。そのため、これらの測定からは改質膜とPMSPの間に差異は確認できないものと考え、XPSにより膜表面の元素組成を求めた。この結果、膜表面にはフッ素原子の存在が確認され、改質膜には、 γ 線の照射により膜にフッ素含有アルキルメタクリレートが固定されたことでフッ素が導入されたことが示された。また、このフッ素の存在により膜の撥水性が向上し、水の接触角が改質膜では高くなったものと考察した。

3.1.2 パーペーパーレーション測定

図4~図6に、これらの改質膜を用いたパーペーパーレーション測定の結果を、表2に膨潤-収着実験の結果を示す。

供給液組成に対する透過速度の関係(図4)を見ると、いずれの膜においても供給液濃度が高くなるほど透過速度は増加する傾向を示した。また、9Fと16Fにおいては、PMSP膜よりも透過速度は大きな値をとった。

図5には、PMSP、 γ -PMSPおよび改質膜の中で最も透過速度の増加が大きかった16Fの膜における、供給液組成に対するクロロホルム、水それぞれの透過速度の値を示す。ここで、供給液濃度の増加に対する水およびクロ

Table 1 Characterization of the modified PMSP membranes

sample	Fluorine content by XPS(90°) [wt%]	$\frac{w_a - w_b}{w_b} \times 100$ before in MeOH	[wt%] ^{a)} after in MeOH	Contact angle [deg.]	Density [g/cm ³]	d-spacing [Å]
PMSP	—	—	—	98	0.84	8.7
γ -PMSP	—	—	0.042	93	0.83	9.0
5F	3.1	60	0.84	103	0.76	8.9
9F	2.3	70	2.0	106	0.85	9.0
16F	9.3	17	1.6	106	0.83	8.7

^{a)} w_a, w_b : weight of the membrane after and before γ -ray irradiation

Fig. 4 Effect of the feed composition on the flux for chloroform-water mixtures through the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

Fig. 5 Effect of the feed composition on the flux for chloroform and water through the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

ロホルムの透過速度は、供給液濃度の増加に伴い増加する傾向を示した。これは、供給液濃度が増加するにしたがい膜の膨潤度が増加し、それぞれの成分が透過しやすくなるためと考察した。また、ここで水の透過速度の増加は、それぞれの膜でほとんど差異は見られなかったのに対し、クロロホルムの透過速度の増加は、16Fでその他の膜よりもかなり大きくなる傾向を示し、このクロロホルムの透過速度の増加が、透過速度全体の増加の原因で

あることを示した。これは、膨潤-収着実験(表2)において、膜内に取り込まれたクロロホルムの濃度がPMSPよりも16F, 9Fで高かったことから、膜内にフッ素が存在することで、膜内への水の取り込みが妨げられ、膜へのクロロホルムの溶解性が上昇し、クロロホルムの透過量が増加したためと考察した。

図6には、PMSP膜、改質膜における供給液組成に対する分離係数(α)の関係を示す。いずれの膜においても供

Table 2 Sorption properties for Chloroform-water mixtures in the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

Sample	Feed composition [wt%]	Chloroform in membrane [wt%]	Degree of swelling ^{a)} [wt%]	Separation factor ^{b)} α_s
PMSP	0.047	—	9	—
	0.41	78.0	37	860
γ -PMSP	0.039	—	5	—
	0.50	67.8	35	420
5F	0.035	—	10	—
	0.50	81.7	37	890
9F	0.05	—	10	—
	0.50	84.7	35	1100
16F	0.035	—	12	—
	0.50	88.6	34	1500

a) $\frac{W_w - W_d}{W_d} \times 100$ (W_w, W_d : weight of membrane wet and dry)

b) Separation factor (α_s) = $\frac{Y_{\text{chloroform}}/Y_{\text{water}}}{X_{\text{chloroform}}/X_{\text{water}}}$

$Y_{\text{chloroform}}/Y_{\text{water}}$: weight ratio of chloroform to water in the membrane

$X_{\text{chloroform}}/X_{\text{water}}$: weight ratio of chloroform to water in the Feed

Fig. 6 Effect of the feed composition on the separation factor for chloroform-water mixtures through the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

給液中のクロロホルム濃度の増加に伴い α が減少する傾向を示した。しかし、ほとんどの改質膜でPMSPよりも高い値を示し、供給液濃度が0.5wt%のときには、16Fが最も高い α の値を示した。

これは先ほどと同様に、表2において16Fの膜内に取り込まれるクロロホルムの濃度が高いことから、膜内にフッ素が存在することで、膜内への水の取り込みが妨げられ、膜へのクロロホルムの溶解性が上昇し、膜のクロロホルム選択性が向上したものと考察した。また、以上のことから、PMSP膜内にフッ素を導入することで透過速度、分離係数 α が共に高い膜を得ることができ、また、この効果は、フッ素化アルキル側鎖の長いモノマーほど大きいものと考察した。

表2に示した α_s は、溶液中および膜中のクロロホルムの濃度から算出されたクロロホルムの膜への取り込みの度合いすなわち、溶解性に基づく分離係数(溶解選択性)である。未改質のPMSP膜も860と高い溶解選択性を示した。 γ 線照射で α_s は低下したがこれは、次に述べる未緩和体積の減少や架橋等に基づくものである。しかし、いずれの改質膜もPMSPよりも高い α_s を示したが、図6のパーパーレーションの分離係数 α と比較して $\alpha < \alpha_s$ の関係にある。溶解-拡散機構による膜分離プロセスにおいて、 α は

$$\alpha = (S_A/S_B) (D_A/D_B) \quad (4)$$

で表される。ここで、 (S_A/S_B) はA, B成分の溶解選択性、 (D_A/D_B) は拡散選択性を示す。いま、Aは水、Bはクロロホルムであり、分子の大きさから $D_A < D_B$ であり、 $D_A/D_B < 1$ である。このような混合系でこの関係が示されている。

3.2 真空中における改質

窒素雰囲気下においてPMSPの改質に最適と思われたモノマー16Fを用いて、膜中のモノマーの含有量の違いによる分離への影響を検討した。窒素雰囲気下では、膜中のポリマーの含有量は2.0wt%前後にしかならないため、真空中で膜の調整を行った。これにより、16Fポリマーの含有量が18, 40, 60wt%の改質膜を得ることが出来た。

3.2.1 キャラクタリゼーション

表3に真空中で γ 線照射を行った改質膜のキャラクタリゼーションの結果を示す。いずれの膜もメタノールにより抽出除去された未反応のモノマーは少なく、窒素雰囲気下においてよりも、 γ 線照射による重合度は高いことを示した。また、膜への16Fポリマーの含有量が増加するにしたがい、体積法により求めた膜の密度は増加する傾向を示した。真空中でモノマーを膜に収着させ、収着時間を変えることでモノマー収着量を制御できるこの方法で、改質PMSP膜中のフロロメタクリレート体重率の重量%を20~150、したがって、PMSP膜中の重量分率18~60%の膜を得ることができた。

PMSP膜は典型的ガラス状高分子であり、その過剰未緩和部分いわゆるラングミュア領域は、他のガラス状高分子と比較して極めて多い[12]。過剰未緩和体積は二元収着パラメーターの孔飽和定数 C_H' で一般的に評価されている[12]。PMSP膜中に収着したモノマーが膜中のいかなる領域に存在するかを明らかにした。表3に示すように、低下圧でのプロパンの収着曲線から算出した C_H' は初め増加し、その後減少する傾向を示した。また、膜密度は初め減少し、その後増加する傾向を示した。これらのことから、16Fモノマーは、初めはPMSPの大きな未緩和体積部分を押し広げるように、その後今度は埋めるように収着し、そこで重合するものと考察した。ここで、18, 40, 60%の膜でのPMSP部分に対する16Fポリマーの体積分率は、それぞれ約0.11, 0.33, 0.74[cm³/cm³]であり、40, 60%の膜では、16FポリマーがPMSP中に導入されたことにより変化した C_H' の値(それぞれ約-29.3, -34.8

Table 3 Characterization of the modified PMSP membranes

Sample	$\frac{w_a - w_b}{w_b} \times 100 [\text{wt}\%]^a$	Contact angle [deg.]	Density [g/cm ³]	C_H' [cm ³ /cm ³]
PMSP	—	98	0.84	46.3
γ -PMSP	—	92	0.72	45.4
18%	22	100	0.80	62.0
40%	67	100	1.00	17.0
60%	150	102	1.18	11.5

^{a)} w_a, w_b : weight of the membrane after and before γ -ray irradiation

$[\text{cm}^3/\text{cm}^3])$ よりも小さかった。これは、PMSPの大きなマイクロボイドが16Fポリマーにより埋められ小さなマイクロボイドとなり、比較的分子量の大きなプロパンがそこには収着出来なくなったため、プロパンの収着から求めた見かけ上のマイクロボイドの減少は実際よりも大きくなったものと考察した。また、このときPMSP自身の反応性はとても低く、 γ 線の透過力は強いいため、16Fモノマーの大部分は16F同士が膜内で均一に重合しているものと考察した。16Fの含有量が増加するにつれて、膜表面の接触角は増加した。接触角 θ がゼロに近いほど膜表面は濡れやすいことが知られている[13]。このことから16Fが膜内に多く存在するほど膜表面を占める16Fの割合も増加し、膜表面の撥水性は高くなるものと考察した。

3.2.2 パーバレーション測定

図7～9にこれらの改質膜を用いたパーバレーション測定の結果を、図10～11に膨潤-収着実験の結果を示す。図7において、PMSPへの16Fの含有量が増加するにしたがい、透過速度は減少する傾向を示した。また、図8には供給液濃度0.4wt%のときの16Fの含有量に対するクロロホルムと水および全体の透過速度の関係を示すが、ここでは、16Fの含有量が増加するにしたがい、水の透過速度はそれほど変化せず、クロロホルムの透過速度の減少が顕著であった。このことから、透過速度の減少はクロロホルムの透過速度の減少に起因するものであることが示された。図11において、膜の膨潤度がPMSPへの16Fの含有量が増加するにしたがい減少すること、およびクロロホルムに対してPMSPは可溶、16Fホモポリマーは不溶であることから、PMSP膜内の16Fホモポリマーの割合

が増加するにしたがい、水およびクロロホルムの膜への溶解度は共に減少し、膜中への取り込みが減少するため、ここでの透過速度は減少したものと考察した。図9には、PMSP膜への16Fの含有量に対するクロロホルムの分離係数 α の関係を示す。ここでは、16Fの含有量が18wt%のときに極大値が現れた。図10の収着実験から求めた16Fの含有量に対する膜内へのクロロホルムの取り込み時の分離係数も含有量18wt%で極大値を示したことから、PMSP膜内の16Fホモポリマーの割合が増加するにしたがい、水

Fig. 8 Effect of 16F content on the flux for total, water and chloroform in the PMSP membrane at 25°C. (0.4wt%)

Fig. 7 Effect of 16F content on the flux through the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

Fig. 9 Effect of 16F content on the separation factor for chloroform-water mixture through the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

Fig.10 Sorption properties for Chloroform-water mixtures in the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

Fig.11 Sorption properties for Chloroform-water mixtures in the PMSP and modified PMSP membranes at 25°C.

およびクロロホルムの膜への取り込みは減少するが、この含有量が18wt%までは、16Fはクロロホルムの溶解を妨げるよりも、水の溶解を妨げる方に働くため、膜へのクロロホルムの取り込みはそれほど変わらず、水よりもクロロホルムの取り込みが多くなるものと考えた。そのため、16F含有量が18wt%のときには、膜中の16Fが増加

したことによるクロロホルムの透過速度の減少は、水の透過速度の減少ほど大きくはなく、この膜では全体の透過速度は16Fを含有していない膜と比べても、それほど減少しなかった。

以上のことから、PMSPの改質には、16Fの含有量は18wt%前後が最適であると考えられる。

謝 辞

本研究を行うにあたり、日本原子力研究所 高崎研究所の吉田 勝博士、浅野 雅春博士には、多くの助言を賜りました。ここに深く感謝いたします。尚、本研究の一部は河川環境管理財団の援助により行われたものであります。ここに感謝いたします。

文 献

1. 環境庁環境化学物質研究会編、「環境化学物質要覧」, 丸善, (1988).
2. 松谷守康, 「水質汚濁と排水の環境対策」, アイピーシー, (1994).
3. 造水技術編集企画委員会編, 「造水技術-水処理のすべて」, (株)アグネ(1983).
4. M. Mulder, "Basic Principle of Membrane Technology" Chapter VI. Membrane Processes, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS, (1991).
5. M. Hoshi and T. Nakagawa, Sen'i Gakkaishi, **47**, 664(1991).
6. 仲川勤, 兼政昭仁, 繊維学会誌, **51**, 123(1995).
7. 三島聡子, 仲川勤, 高分子論文集(1997)印刷中.
8. T. Nakagawa, T. Saito, S. Asakawa, Y. Saito, Gas Separation and Purification, **2**, 3(1988).
9. S. Asakawa, Y. Saito, K. Waragai and T. Nakagawa, Gas Separation and Purification, **3**, 117 (1989).
10. 長瀬裕, 高分子加工, **39**[2], 24(1990).
11. T. Hino, H. Ohya and T. Hara, 5th Int. Conf. Pervaporation Proc. Chem. Ind., 423 (1991).
12. Y. Ichiraku, S. A. Stern and T. Nakagawa, J. Memb. Sci., **34**, 5(1987).
13. 日本膜学会編, 「膜学実験シリーズ」第III巻人工膜編, 共立出版, (1993).