中空糸膜構造と膜特性

微多孔質ポリオレフィン中空糸膜の構造と膜特性

吉田 完爾

Kanji Yoshida, 三菱レイヨン(株)中央研究所

1. はじめに

機能性分離膜は、相変換をとまなわない経済的で簡便な分離技術として脚光を浴びている技術分野である。

例えば、海水淡水化、超純水、気体分離、バイオセンサーなどの分野、血液透析、血漿分離、人工肺などの医療分野で応用研究や実用化研究がなされている。

三菱レイヨン(株)においては、大口径多孔質中空糸膜への応用研究が昭和40年代半ばに入り着手された。疎水性の微多孔質ポリプロピレン(PP)中空糸の技術確立がなされたのは昭和50年代に入ってからであり、疎水性中空糸の用途開発¹⁾と、さらに孔径制御技術の研究を通じて、微多孔質ポリエチレン(PE)中空糸の製造技術の確立がなされた²⁾。

本稿においては、PP、PEのような結晶性の高いポリマーに微多孔を発現形成させる技術原理を述べ、さらに、かかわる構造と膜としての特性の関連について述べ、最後に今後の高分子膜素材の展望につき述べる。

2. 構造形成の原理

PP、PEなどのポリオレフィン(PO)の溶融紡糸において、紡糸温度、ドラフト比(紡糸速度/ノズルからの吐出線速度)、冷却速度などを制御することにより、配向結晶化の進行した未延伸糸を得ることができる。図1(A)は、ノズルでのポリマーの吐出線速度を一定にして、紡糸速度を変えて得られたPE未延伸糸の紡糸速度と微結晶の配向関数 f_a 、 f_b 、 f_c の関係を示したものである。紡糸速度に依存して、微結晶の各軸の向きが変化している様子がわかる。微結晶の c 軸は紡糸速度500~600 m/minで飽和の傾向を示し、ほぼ分子鎖が繊維軸方向に並ぶ。それに対して、 a 軸、

b 軸は繊維軸と直角に配向する。紡糸速度に対して、未延伸PE中空糸を発煙硝酸を使用してエッチング処理しレプリカ作成し、透過電子顕微鏡観察したものを写真1に示す。さらに、発煙硝酸処理の時間を長くし得られたフラグメントを観察した結果を写真2に示す。このフラグメントは板状で、厚さ約15 nmである。写真1に認められる繊維軸方向に積層している構造体は、この結果から板状物の積層体、すなわちラメラ積層体であると考えられる。写真1から明らかなように、ラメラ積層体の積層方向は紡糸速度の増大とともに繊維軸に直角方向に配列し、図1(A)で示された配向係数の変化と一致する。このような構造はKellerら³⁾の“row structure”モデル(c 軸が繊維方向に配向し、 a 、 b 軸がそれと直角方向に配向した2次元球晶の積層構造モデル)と同一であると考えられ、溶融ポリマーの流動固化時の張力と温度勾配下での結晶化⁴⁾により発現したものにはほかならない。PPにおいても、このようなラメラ積層体からなる基本構造は変わらず、紡糸条件に依存した高次組織をとる⁴⁾。図1(B)、(C)にPE未延伸糸の複屈折率(Δn)および結晶化度と紡糸速度の関係を示す。この図から結晶化度は紡糸速度に依存せず、分子鎖の配向のみが紡糸速度に依存していることがわかる。すなわち、図1(A)の f_c で示される結晶部分の分子鎖の配向とともに、 Δn が増加すると考える。

前述した未延伸糸は、比較的大きな伸張変化を与え

吉田完爾 三菱レイヨン(株)中央研究所(739-06 大竹市御幸町20-1)副主任研究員
昭和37年大分県立大分工業高校工業化学卒、37年三菱レイヨン(株)入社、47年から2年間京工織大繊維学部在籍、49年より三菱レイヨン(株)中央研究所で高分子高次構造研究、現在に至る。
＜趣味＞登山、ドライブなど

Structural Feature and Membrane Properties of Microporous Hollow Fibers. Structure and Properties of Microporous Polyolefin Hollow Fibers

図1 紡糸速度 (V_{sp}) に対する結晶配向係数 (図A), 複屈折率 (Δn ; 図B), 結晶化度 (X_c ; 図C) の関係

図2 未延伸糸の Δn に対する ER_{50} (図2A) と延伸糸の空孔率 (図2B) の関係 ER_{50} とは 50% 伸張後、原寸に対する回復率

でもかなり大きな弾性回復を示し、いわゆる “Hard Elastic Fiber” である。“Hard Elastic Fiber” の変形機構として幾つかのモデル^{5),6),7),10)}が提案されているが、延伸前の構造と延伸後の孔の大きさ、孔発現の頻度について述べた報告はない。図2(A)に、PE 未延伸糸の複屈折率と弾性回復の関係を示す。この図から分子鎖の配向の高いものが弾性回復も大であることがわかる。

微多孔質の中空糸膜は、冷延伸で “Hard Elastic Fiber” の高次組織に基づく特異な変形挙動を利用し孔を形成させ、孔の拡大を高温での延伸で塑性変形させることによって得られる^{8),9)}。写真3に高倍率 SEM で観察した微多孔質 PE 中空糸の表面構造を示す。微孔の形成されてない部分は未延伸糸に観察されたラメラ積層体が残るが、微孔の形成が単にラメラ-ラメラ間の非晶部分のみで起こるといった状況でなく、微孔の形成開始点は、結晶の不完全部分から生じていることがうかがえる。冷延伸により、延伸に伴う応力は構造的にルーズな部分（非晶域、ラメラ内部の不完全結晶部分）に集中し、それらが延伸方向に伸張されるとともにラメラ積層部分の一部もはく離、滑りなどをとないマイクロフィブリル構造の形成が始まる。ラメラ積層体の内、比較的凝集力の強い部分は構造を保持した状態で応力に耐えると考える。さらに熱延伸（ポリマー融点より 10~30°C 低い温度）で、一部ラメラ積層体の構造破壊は進むものの、ラメラ積層部分は、アニール効果を受けラメラ積層体内の微結晶の完全化が起こるとともに、冷延伸により形成されたマイクロ

フィブリル部分は、高温での塑性変形を通じて成長が生じ微孔が拡大すると考える。すなわち、微多孔質 PO 中空糸での冷延伸は微孔形成の開始で、熱延伸は微孔のサイズの制御をしているといえる。写真3で観察されるように、延伸糸には長さ $2 \mu m$ の微孔が、幅方向にマイクロフィブリル構造によって仕切られた約 $0.2 \mu m$ のスリット状の空孔として存在し、空孔と空孔の繊維軸方向における間はラメラ状結晶の積層した構造体からなっている^{11),12)}。

3. 膜構造と膜特性について

PE 中空糸膜の厚み方向の構造についての SEM 写真を、未延伸糸の Δn と対応させて写真4に示した。前節では述べなかったが、中空糸膜の微多孔構造は、糸の表面から膜厚（中空糸の肉厚）方向に空孔が貫通し内部表面まで達していることが重要で、写真4から、膜厚方向の構造や微孔の形成が写真3で示した表面構造にほぼ等しいことがわかる。すなわち、表面から膜厚方向に同一な構造が形成されているといえる。図2(B)は、未延伸糸の Δn と延伸糸の空孔率の関係を示す。これより、未延伸糸の Δn の増加とともに空孔率が急激に増大し飽和する様子がわかるが、このことは、前節で述べた未延伸糸の高次組織と延伸糸における空孔発現の関係から理解される。図3は、未延伸糸の Δn と延伸により得られた中空糸膜の空気透過流束の関係を示す。微孔のサイズと発生数などが関係して特徴的な関係を図3は示している。すなわち、空気透過流束を最大にするためには、未延伸糸に適切な分

図3 未延伸糸の Δn に対する延伸糸の透過流束の関係 (記号は図2と同じ)

子配向を与える必要があることを示唆している。この現象は PP, PE 中空糸膜に共通である。未延伸糸の分子配向が高過ぎるときはラメラ積層体の配列性は増すが、繊維軸に直角方向の大きさは減少し (写真1参照)、微孔の数を増加させることはできるが微孔のサイズを大きくすることができなくなる (写真4参照)。このような理由から図3に示される空気透過流束の低下や、図2(B)に示される空孔率の飽和現象などが出現すると考えられる。このように PP, PE 微多孔質中空糸は、溶融紡糸による未延伸糸の制御が、後の延伸工程での微孔発生に密に関連し膜特性を支配するといった高次構造制御による物性発現の典型的な例であるといえる。

延伸法によって形成される本中空糸膜の孔構造は、写真3のように独特のスリット状であり、膜厚方向にこれらの構造が積層して、あたかも竹藪のようである。したがって、ろ過膜としてはスクリーンタイプのメンブレン・フィルターであるが、デプスタイプに似た高負荷特性を示す。また、実用的に重要な膜の機械的特性も延伸配向された糸であるため優れたものとなる。一方、素材が疎水性高分子であるために、水処理に関しては親水化処理が必要であるが、人工肺用膜のように、気液接触ガス交換膜として最適用途を見いだしている¹³⁾。

4. 高分子膜の将来

本稿で紹介した微多孔質 PP, PE 中空糸膜は、数多くの高分子素材のうち、その一角を占めるマイクロフィルターあるいは限外ろ過膜などの微多孔膜の一例にすぎない。高分子膜としてはその他、その透過機構か

ら非多孔膜として考えられる気体分離膜、有機液体分離膜、逆浸透膜、イオン交換膜などの多くの膜が存在する。高分子素材が分離膜として、金属、セラミックスなどの他の素材と異なる点は、1次構造が広範囲に選択でき、分離機能を多面的にもたせることが可能であることや、形態を中空糸状にできるなどの形態自由度があること、プラズマ処理、グラフト処理などで1次構造の改質が可能なことをあげることができよう。しかし反面、耐熱性、耐圧性、耐薬品性などに課題を残しているというのが現状である¹⁴⁾。

膜分離の観点から理論的な系体づけが早急に望まれているが、それは今まで膜の開発が優先し、理論体系は後追いの状態であった点にあると考えられる。例えば、パーペーパレーション法をとっても、膜透過の完全な輸送方程式は得られていない¹⁵⁾。高分子の1次構造や高次構造と溶質透過の機構が解明されれば、分離膜などの研究が大幅に進展するものと考えられる。ラングミュアプロジェクト膜 (LB 膜) 手法による構造の制御された膜での透過機構の研究は、このような意味で重要である。

5. おわりに

PO 中空糸膜の構造形成の原理が中心となりましたが、高次構造制御により、機能を付与させる技術の一例として御参考願えれば幸いです。

最後に、適切な助言をいただいた、三菱レイヨン株式会社中央研究所副所長、南俊輔博士、同研究所主席研究員、鎌田健資博士に感謝する。

文 献

- 1) 沼沢亮三: 第41回日本化学会春季年会講演予稿 (I), p.76 (1980)
- 2) 鎌田健資: 第35回高分子学会年会予稿 受賞講演, p.33 (1986)
- 3) A. Keller, M.J. Marchin: *J. Macromol. Sci.*, **B1**, 41 (1967)
- 4) 小林恵之助, 長沢俊夫: 化学増刊, 39, 繊維学会, 化学同人 (1969) p.177
- 5) 吉田完爾: 第29回高分子学会年会予稿, p.313 (1980)
- 6) S.L. Caron: *J. Polymer Sci., Macro. Rev.*, **11**, 209 (1976)
- 7) B. Cayrol: *J. Polymer Sci. Phys.*, **12**, 2169 (1974)
- 8) 鎌田健資: 化学, **42**, 188 (1987)
- 9) 吉田晴彦: 機能材料, **1987**(4) 14
- 10) T. Tagawa: *J. Polymer Sci. Phys.*, **18**, 971 (1980)
- 11) 特公昭 56-52123, 特公昭 60-37201
- 12) 特開昭 57-42929, 特開昭 57-66114
- 13) 加茂 純: 人工臓器, **14**, 1637 (1985)
- 14) 木村尚史: 化学工学, **51**, 561 (1987)
- 15) 大矢晴彦: 化学工学, **51**, 563 (1987)

写真 1 PE 中空糸未延伸糸の構造 (未延伸糸の紡糸速度に対応させた) 発煙硝酸処理 80°C×16 時間: レプリカ像 (矢印は繊維軸方向を示す)

写真 2 PE 中空糸未延伸糸を発煙硝酸処理して得られた板状物 (80°C×32 時間処理)

写真 3 微多孔質 PE 中空糸の表面 (低倍率像 ×10,000 と高倍率像 ×60,000) (矢印は繊維軸方向を示す)

写真 4 PE 中空糸の膜厚方向の構造 (未延伸糸の Δn に対応させた) (矢印は繊維軸方向を示す)