●製品 & 技術

耐熱・耐薬品・耐溶剤性中空糸 UF 膜モジュール

藤井能成・山村弘之・野寄 賢・西村和彦

東レ(株)高分子研究所 ☎ 520 大津市園山3丁目2番1号

Advanced Hollow-fiber UF Membrane Module With High Durability Against Heat, Oxidizing Chemicals, and Solvents

Yoshishige Fujii, Hiroyuki Yamamura, Masaru Noyori and
Kazuhiko Nishimura

Toray Industries, Inc., Polymer Research Laboratories.
3-2-1, Sonoyama, Otsu city, Shiga, 520, Japan

The preparation process of poly(phenylene sulfone) (PPSO) hollow-fiber membrane has been developed. PPSO membrane has extremely high durability against heat, oxidizing chemicals, and solvents. The membrane modules have been fabricated with potting resin and casings resistant to heat, chemicals, and solvents. The preparation procedure was briefly mentioned and the characteristics of the PPSO membranes were showed with some experimental results.

Key words : ultrafiltration/hollow-fiber membrane/poly(phenylene sulfone)/heat resistant/
chemical resistant/solvent resistant

1. はじめに

従来の限外ろ過 (UF) 膜は、酢酸セルロース、ポリスルホン (PSf)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、およびポリイミド (PI) 等の高分子を素材として開発され、商品化されている。これらの UF 膜は電着塗料の回収、超純水の製造、食品製造プロセス、あるいは薬品製造プロセス等の分野で必要不可欠の技術として普及してい

る。

しかし、従来の素材は製膜加工性に優れていて、さまざまな膜構造と特性の分離膜が作り出されているが、その反面、耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性等の点で不十分であり、膜技術の適用は温和な条件で操作される水系に限られている。また、比較的疎水性の高い高分子を素材としているために、蛋白質等を吸着して汚れ易い (ファウリングし易い) という問題点もある。

われわれは製膜過程では溶剤に可溶で優れた加

Fig. 1 Preparation of poly(phenylene sulfone) membrane.

Fig. 3 Pure water permeability of PPSO hollow-fiber membrane vs. temperature of heat treatment (1h) in the air.

Fig. 5 Ratios of the elongation, strength, and pure water permeability after filtrating ozone solution (conc., 0.04 mg/l; temp., 293 K; time, 121 h) to the initial values.

工性を持ち、製膜後高分子反応で不溶不融の高分子として、耐熱性、耐薬品性、および耐溶剤性を付与する方法を検討し、ポリフェニレンスルホン (PPSO) 膜を開発した。本稿ではこの耐熱性・耐薬品性・耐溶剤性中空糸 UF 膜および膜モジュールについて紹介する。

2. ポリフェニレンスルホン (PPSO) UF 膜^{1, 2)}

PPSO UF 膜の製法を Fig. 1 に示す。PPSO

Fig. 2 $\tan \delta$ of PPSO hollow-fiber membrane.

Fig. 4 Ratios of pure water permeability of PPSO hollow-fiber membranes after autoclaving to the initial permeability vs. time of autoclaving.

膜は、エンジニアリングプラスチックとして開発されたポリフェニレンスルフィドスルホン (PPSS) の膜を酸化して作製する。PPSS はそれ自体も耐溶剤性に優れている。製膜溶媒を探索した結果、2, 3 の溶媒が使用できることを見出し、乾湿式法で非対称膜とする技術を開発した。PPSS 膜は過酢酸のような酸化剤で酸化して PPSO 膜とすることができる。融点を示さず熱的に安定であり、調べた範囲で全ての溶媒に不溶であった。過酢酸法は危険であり、安全な酸化剤と条件を検討して、工業的に PPSO 中空糸 UF 膜を製造する技術を確認した。

3. PPSO 膜の特徴

3.1 耐熱性

Fig. 2 に中空糸膜の動的粘弾性の測定で得た $\tan \delta$ と温度との関係を示した。PPSO は 575 K

Fig. 6 Ratios of strength of the hollow-fiber membranes treated with sodium hypochlorite solution (100 ppm) and Fe_2O_3 at pH 12 to the initial strength.

Fig. 8 Ratios of elongation of the hollow-fiber membranes after immersing for 30 days in the solutions to the initial values.

にピークをもち、それ以下ではほとんど変化がない。Fig. 3には空气中乾熱処理した後、メタノールで湿潤化して純水の透過速度を調べた結果を示した。460 Kまで安定である。Fig. 4にオートクレーブ処理 (394 K) した場合の透水速度の変化の割合を、PPSS および PSf と比較して示した。処理時間に対して、PPSO の変化が小さいことが分かる。

3.2 耐薬品性

Fig. 5 にオゾン水溶液 (0.04 mg/l) を透過 (120 h) させた後の強度、伸度、および純水透過速度と元のそれらの値との比を示した。PSf に比較して PPSO の変化が僅かであることが示され

Fig. 7 Ratios of strength of the hollow-fiber membranes after immersing for 30 days in the solutions to the initial values.

Fig. 9 Loss of BSA measured with 20 fold diluted BSA solution at pH 7.5 ; PAN modified, having hydrophilic surface ; PSF modified, having hydrophilic surface.

ている。Fig. 6 に酸化第二鉄存在下で有効塩素濃度 100 ppm, pH 12 の水溶液を循環した時の強度の変化を示した。酸化第二鉄で塩素の酸化力が強化された条件にもかかわらず、300 時間後においても低下していない。

Fig. 7 と 8 に NaOH 水溶液と H_2SO_4 水溶液に 30 日間浸漬した後、純水に置換して測定した強度と伸度の浸漬前の値との比を示した。1N の NaOH 水溶液の場合に伸度の低下が認められるが、薬品洗浄で使用する程度の NaOH 水溶液には十分に耐久性があると考えられる。

3.3 耐溶剤性

Fig. 7 と 8 に、エタノールとヘキサンに浸漬した場合の結果も示してある。PSf に比較してはるかに安定であることが分かる。極性溶媒やハロ

Fig. 10 Test modules of PPSO hollow-fiber membrane.

ゲン化炭化水素に対してもほとんど侵されることはないが、一部の極性溶媒中では伸度が増加し、強度が低下する傾向がある²⁾。

3.4 ファウリング性

Fig. 9 に市販細胞培養用牛血清アルブミン水溶液の 20 倍希釈液を用いて測定したアルブミンの吸着性を示した¹⁾。親水化処理をした PSf 膜より吸着が少なく、親水化処理 PAN 膜と同等レベルであった。PPSO 膜はかなり親水性のある素材であり、耐ファウリング性が期待される膜素材である。

3.5 PPSO 中空糸膜モジュール

このような PPSO 膜の特徴を活かすために、耐熱性・耐薬品性・耐溶剤性のケーシングを使用して、パーフルオロアルキルアクリレートまたは耐熱性のエポキシ樹脂で接着したテスト用膜モジュールを開発した (Fig. 10)。分画分子量は約 5 万で透水性は $1 \sim 2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{atm})$ 、外径 1.2 mm、内径 0.8 mm の中空糸膜を使用している。

4. おわりに

現在、用途に合わせた膜モジュールの設計と製品開発を行っている。本稿では、食品関係の膜利用技術に関係した特性を中心に紹介した。膜にとっては比較的過酷な条件で使用される食品工業分野で活用されることを期待している。

文 献

- 1) M. Kurihara and Y. Himesima : *Polymer Journal*, **23**, 513-520 (1991).
 - 2) Y. Fujii et al., 膜 (*Membrane*), **21**, 341-344 (1996).
- (受付 1997 年 4 月 5 日 掲載決定 8 月 18 日)

＜学会だより＞

日本吸着学会・日本イオン交換学会連合年会 第 11 回日本吸着学会研究発表会・第 13 回日本イオン交換研究発表会 「21 世紀の界面現象」

主 催：日本吸着学会・日本イオン交換学会

協 賛：日本化学会，日本膜学会他

日 時：平成 9 年 10 月 1 日(水)～3 日(金)

場 所：山梨大学工学部 A2 号館 ☎ 400 甲府市武田 4-3-11 TEL：0552-52-1111(代)

共通テーマ：「21 世紀の界面現象」

懇親会：10 月 2 日(木) 山梨大学内 会費 5,000 円

参加費：本学会員，関連学会会員 6,000 円／学生 2,000 円／非会員 10,000 円

(要旨集 1 部を含む。予約申込者は 1,000 円割引)

申込・問い合わせ先：◎日本吸着学会・日本イオン交換学会連合年会係 ☎ 400 甲府市武田 4-3-11
山梨大学工学部化学生物工学科(鈴木 喬) TEL：0552-20-8558 FAX：0552-20-8772