三層複合中空糸膜の特徴

上 西 理 玄

三菱レイヨン株式会社中央技術研究所 ☎739-0693 広島県大竹市御幸町20-1

Performance of Multi-Layered Hollow Fiber Membrane, MHF

Masamoto Uenishi

Mitsubishi Rayon Co., Ltd. Corporate Research Laboratories
20-1 Miyuki-cho, Otake, Hiroshima 739-0693, Japan

We have developed a Multi-Layered Hollow Fiber Membrane, MHF which has a unique structure and good gas permeability. The thin intermediate layer of the MHF is of non-porous structure and permeable to gas and impermeable to liquid. The outside and inside support layers of the MHF are made of polyolefin with a porous structure which has a porosity of about 40vol%. This membrane is useful for artificial lung and also deaerator to remove dissolved gas in the semiconductor pure water, developer and industrial alcohol.

Key words : gas separation / composite hollow fiber / degassing / water / developer / alcohol

1. はじめに

当社では、ポリオレフィンを原料とした長繊維を製造している。この長繊維の製造過程から端を発して、1970年代中頃に中空繊維の形態にて繊維全体にわたり細孔容積が約40vol%を占める多孔質中空繊維を得ることに成功した^{1,2)}。その後、この多孔質中空繊維（後述では、多孔質中空糸膜と称する）の製造をきっかけとして、膜分離素材の研究開発が本格的にスタートし、今日に至っている。本稿では当社分離膜素材の研究開発のうち、気体分離膜に関する最近の研究成果を紹介する。

2. ポリオレフィン多孔質中空糸膜の特徴³⁾

ポリオレフィン多孔質中空糸膜を製造する賦形技術については文献³⁾を参照されたい。この技術によって得られる多孔質中空糸膜の特徴を以下に記す。

- ①溶剤抽出でなく、ドライプロセスにて多孔質化を行うので環境負荷が低く、得られる膜の清浄度が高い。
- ②繊維軸方向にラメラ結晶とフィブリル繊維が秩序高く配向した繊維組織の構造を有しており、屈曲や引っ張り変形に対して耐久性を有する。
- ③ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ4メチルペンテン1、ポリ弗化ビニリデンの素材に

Table. 1 Characteristics of MHF (A), MHF (B)

	Units	MHF (A)	MHF (B)
Support Layer		Polyethylene	Polyethylene
Intermediate Layer (Int. Layer)		Thermoplastic Polyurethane	Specialty Polymer (Gas permeable and Low swelling with alcohol, ester, ether)
Dimensions			
Inner diameter	μm	200	185
Outer diameter	μm	280	300
Wall Thickness	μm	40	58
Int. Layer Thickness	μm	1.0	2 ~ 3
Properties			
Porosity	Vol%	42	40
O ₂ Flux	*	7.5×10^{-9}	$6.0 \times 10^{-9} \sim 7.5 \times 10^{-9}$
O ₂ Flux / N ₂ Flux		2.8	3.3
Burst Strength @ 25°C	MPa	5.2	7.0

* Flux; $\text{cm}^3 (\text{STP}) \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$

対して多孔質中空糸膜が得られることを見出している。これらの膜素材は、耐薬品性に優れる。

3. 三層構造からなる複合中空糸膜の開発

当社はポリオレフィン多孔質技術を応用し、ポリオレフィンと気体分離機能を有する薄膜素材を溶融複合紡糸し、ついで延伸することにより“三層複合中空糸膜” (Multi-layered Hollow Fiber Membrane, MHF)^{4, 5)}を開発した。この膜は気体分子の選択透過機能を追及する目的で開発されたものである。

開発した複合中空糸膜は、孔の空いていない“気体分離用均質薄膜 (中間層)”を内側、外側の微多孔質ポリオレフィン層によって挟み込んだ構造をしている。三層複合中空糸膜の断面図を Fig. 1 に示す。複合中空糸膜の気体透過特性は、この均質薄膜の気体透過特性によって支配される。我々は中間層素材の選定に取り組み、Table 1 に示す三層複合中空糸膜 (MHF (A), MHF (B))を開発した。現在 MHF (A) は膜ジュールの形態で製造、販売されており、MHF (B) は研究開発段階である。いずれの三層複合中空糸膜においても、両側の支持層は、均質薄膜を機械的に補強する役割を担っていると同時に、均質薄膜の気体透

Fig. 1 Structure of MHF membrane**Table. 2** Application of MHF

Application	Function	Effect
Ultra-pure water for cleaning Wafer, LCD	Removal of dissolved O ₂ and CO ₂	Prevention of generating oxidized layer on water
Tap water and Coolant for air conditioning	Removal of dissolved O ₂	Prevention of corrosion
Water for food processing	Removal of dissolved air and contained VOC	Prevention of oxidation Improvement of safety
Water for analytical equipment	Deforming	Improvement of accuracy in quantitative analysis
“SAKE”	Removal of dissolved O ₂	Fermentation control

過性を妨げることもないよう十分に連通した多孔質構造としている。中間層は気体透過特性に優れ、ピンホールがなく、気体のみを透過させ、液体を透過させない薄膜である。現在 Table 2 に示される用途など幅広い用途展開を考えている。

Fig. 2 Dissolved oxygen removal efficiency from feed water

4. 三層複合中空糸膜の特性

三層複合中空糸膜の特性を以下に記す。以下においてMHF(A)に関するデータは市販膜モジュールにおける代表的な性能例であり, MHF(B)に関するデータは研究開発で得られている基礎研究データである。

MHF(A)

- ①中間層は熱可塑性ウレタン樹脂であり, 低温度でも柔軟。

MHF(B)⁶⁾

- ①中間層素材として非水系の薬液(例: アルコール類, 乳酸エステル類, エーテル類)に対して膨潤の低い高分子素材を使用。
- ②薬液に対しての溶出が極めて少ない。
- ③非水系高純度薬液の脱泡, 溶存気体(酸素, 窒素など)の脱気が可能である。例として半導体現像液中に溶解している酸素, 窒素の脱泡, 脱気や精密洗浄溶剤として用いられるイソプロピルアルコール(IPA), 乳酸エチル等に溶解している窒素, 酸素の脱泡, 脱気が可能である。

5. 三層複合中空糸膜の実用性能

5.1. 水中の溶存酸素除去⁶⁾

MHF(A)を円筒状膜モジュールとしたMHF 0504(膜面積0.6m²)の中空糸膜内側に原水(25℃ 溶存酸素濃度8.1ppm weight)を供給し, 中空糸膜外側圧力を真空ポンプにて13.4KPaと

Fig. 3 Solubility of nitrogen and oxygen.

し, 膜モジュールへsingle passにて通液し, 得られる脱気処理水の溶存酸素濃度をFig. 2にプロットした。

5.2. イソプロピルアルコール中の溶存酸素, 窒素除去⁷⁾

IPAは工業用洗浄剤として多方面に使用されている。特に超音波洗浄において溶存ガスが存在すると, キャピテーション発生時に溶存ガスが気泡として発生し, 洗浄物に付着することにより微細部分の洗浄が行えなくなる。IPA中の溶存ガスをあらかじめ脱気しておき, これを洗浄液に使用することにより上記課題が改善可能と考え, 以下の基礎検討を行った。MHF(B)を用いて円筒状膜モジュールを試作し(膜面積1m²), IPAを中空糸膜内側に供給し, 膜外側の圧力を3.2KPaとし, single passにて通液し, 脱気を行った。この際に供給するIPAはあらかじめドライ窒素でバブリングを行い, 十分溶存酸素を追い出した後, バブリングを停止し, 1気圧空気中の窒素, 酸素にて溶解平衡へ至らしめる調整を行ったものを使用した。溶存ガス濃度調整済みIPAをケミカルポンプにて中空糸膜内側へ供給し, Fig. 4の流路にて脱気処理されたIPAを得た。脱気処理されたIPA中の酸素濃度をFig. 4にプロットした。Fig. 3に空気圧力に対する酸素, 窒素の溶解度を示す。Fig. 3において供給するIPA中の溶存酸素はA点であり, 脱気処理されたIPA中の溶存酸素はたとえばB点に対応し, 飽和に至らない溶存ガス濃度であることがわかる。

Fig. 4 Dissolved oxygen removal efficiency from feed IPA

6. おわりに

当社が開発した三層複合中空糸膜について特徴

を述べたが、今後は 1. 薄膜の限界厚みへの挑戦 2. 用途の開拓を目指して技術開発を行って行きたい。

文 献

- 1) 特開昭52-15627 (三菱レイヨン)
- 2) USP 4055696 (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)
- 3) 加茂純: *SENI GAKKAISHI* 200 (1993)
- 4) J. Kamo, M. Uchida, T. Hirai, H. Yoshida, K. Kamada, and T. Takemura: *Artificial Organs*, **14**, 5, 369 (1990)
- 5) 特許登録番号1745065 (三菱レイヨン)
- 6) 三層複合中空糸膜 技術資料 (三菱レイヨン)
- 7) WO 99/17866 (1999): (Mitsubishi Rayon Co. Ltd.)

(受付 2000年3月7日 掲載決定 3月23日)