非対称性芳香族ポリアミド膜の分離特性*

大 矢 晴 彦**・根 岸 洋 一**・山 本 高 信***

Separation Characteristics of Asymmetric Aromatic Polyamide Membranes

Haruhiko Ohya*, Yoichi Negishi*, and Takanobu Yamamoto**

* Dept. of Chem. Eng., Faculty of Technology, Yokohama National University (Ooka, Minami-ku, Yokohama 232)

** Suntory Limited (Dozima, Kita-ku, Osaka) (Received Dec. 16, 1977)

Poly-xylyleneadipamide was used to cast asymmetric porous semi-permeable membranes using formic acid as solvent and *m*-cresol as swelling agent. The reverse osmotic characteristics of the membranes was investigated. The economical application of this membrane as R. O. membrane does not seem feasible but as ultrafiltration membrane seems promising in the circumstances of high temperature, high or low pH and severe conditions.

1. 緒 言

Loeb-Sourirajan^{1,2)} による非対称性酢酸セルロース膜の発明により、膜分離プロセスが急速に発展してきている。しかし酢酸セルロース膜の欠陥として、高低 pH 域、高温域における加水分解³⁾、微生物による劣化、コールドフローに基づく透過流束の低下⁴⁾等があげられ、酢酸セルロース膜の適用範囲が限定されてくる。このような欠点を克服する目的で、種々の合成高分子を用いた半透膜の開発が試みられてきている。それらの中で最も成功をおさめたのは、芳香族ポリアミドであった^{5,6)}。しかし、耐塩素性がなく、処理水中に塩素の添加が禁止されるために微生物の繁殖に基づくトラブルが多い。

本研究は、芳香族性と脂肪族性とをあわせ持つと考えられるキシリレンジアミンとアジピン酸より合成したポリアミドより非対称性半透膜を得ることを目的としたものである。

2. 実 験

2.1 試 料

キシリレンジアミン (メタ:パラ=70:30) とアジピン酸の縮重合により得られた分子量約 1 万の芳香族ポリ

アミドを膜材料として使用した。

試薬特級の蟻酸を主溶剤、試薬特級の *m*-クレゾールを膨潤剤として用いた。

2.2 製 膜 法

ポリマーを蟻酸と *m*-クレゾールから成る混合溶剤に充分溶解させる。このようにして得られたドープ液を室温でアルミ板上に薄膜状 (0.2mm と 0.5mm) にガラスの丸棒を用いて流延し、高温 (50, 60, 70°C) で一定時間 (2, 3, 5, 10, 20, 60分) ホットプレート上に放置し、溶剤である蟻酸を一部蒸発させる。その後、膜をアルミ板と共に水中に浸漬し、ポリマーをゲル化すると共に、膜中に残存している蟻酸と *m*-クレゾールを溶出せしめる。

2.3 分離特性テスト

Fig. 1 に示すような逆浸透実験装置を用いて、分離特性のテストを行った。セル本体の容積は約 250ml、膜の有効面積は 9.6cm² であった。操作圧力は 20kg/cm²G で、種々の溶液を約 200ml 充填する。透過流量は僅かである

* 受付: 昭和52年12月16日

** 横浜国立大学工学部化学工学教室

*** サントリー株式会社

Fig. 1 Membrane separation cell assembly.

から、溶液の濃度変化は無視できる。

使用した溶液は、次の5種の水溶液を用いた。

- 約 4000ppm の NaCl 水溶液
- ビタミン B₁₂ (分子量約 1,300) 水溶液 (pH 4.8 の緩衝液)
- チトクローム c (分子量約 13,000) 水溶液 (pH 7.4 の緩衝液)
- ヘモグロビン (分子量約 68,000) 水溶液 (pH 7.4 の緩衝液)
- サッカロース (分子量 342) 水溶液

pH 4.8 の緩衝液の組成は 0.2 M フタル酸水素カリウム水溶液 50ml と、0.1N 水酸化ナトリウム水溶液 17.7 ml と純水 132.3ml から成る。

pH 7.4 の緩衝液の組成は、トリスアミノメタン 6.118g 酢酸 2.6ml を純水中に溶かして 1l にしたものである。

原液と透過液中の溶質の分析法は、NaCl については電気伝導度法を、サッカロースについては全有機炭素分析計を用い、ビタミン B₁₂、チトクローム c、ヘモグロビンについては、それぞれ波長 550, 550, 430 mμ における吸光度法を用いた。

分離率は、原液濃度を C_0 (ppm)、透過液濃度 C (ppm) とする時、次式により計算した。

$$\text{分離率} : R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 (\%) \quad (1)$$

3. 実験結果

3.1 m-クレゾールの効果

蟻酸 12g (約 10ml) にポリマーを溶解し、m-クレゾールの添加量を 0.8, 1.6, 2.4, 3.2g と増加させながら

Fig. 2 Effects of *m*-cresol content as an additive on water flux: Evaporation temperature 50 °C, membrane thickness 0.2mm, solution system; NaCl-H₂O, feed concentration, 3500ppm NaCl.

Fig. 3 Effects of *m*-cresol contents as an additive on salt separation: Evaporation temperature 50°C, membrane thickness 0.2mm, solution system; NaCl-H₂O, feed concentration, 3500ppm NaCl. Symbols are same as in Fig. 2.

50°C で、蒸発時間 10, 20, 60 分の 3 点で膜を得た。Fig. 2 に m-クレゾール添加量の透過流束に対する効果を示した。流束は m-クレゾールの添加量の増大と共に指数関数的に増加することがわかった。m-クレゾール 3.2g の

ドープ液から蒸発時間10分で得られた膜の流束は2.0cm/hrで、充分実用的な領域に入っている。

Fig. 3は *m*-クレゾール添加量の NaCl 分離率に 及ぼす効果を示したものである。NaCl の分離率は低く、10分および20分蒸発の膜では、40%以下であった。10分蒸発の膜と20分蒸発の膜を比較してみると流束が10倍前後異なるのに、分離率は5~10%しか差がなく、収率としては10分蒸発の膜の方が良好といえる。

60分蒸発の膜は *m*-クレゾール添加量 1.6g まではほぼ完全に溶剤が蒸発してしまい、透過流束は実質的に0であった。2.4g 添加のドープ液より得た膜の分離率は80%まで上昇しているが流束は0.012cm/hr と非常に低かった。3.2g 添加の場合には分離率は急激に減少している。

以上のような観点より、ポリマー濃度 16.2wt%，蟻酸 64.2wt%，*m*-クレゾール 17.6wt% の組成より成るドープ液を標準として以下の実験を行った。

3.2 蒸発温度および蒸発時間の影響

Fig. 4 および Fig. 5 は、それぞれ膜厚約 0.2mm の NaCl の分離率と透過流束の関係を示したものである。これらの図より、流延温度が高くなる程膜性能が良くなることがわかる。例えば分離率は70°Cで5分間蒸発した膜と、60°Cで20分間蒸発した膜とはほぼ等しいが、流束は70°Cで5分間蒸発した膜の方がはるかに大きい。一般的傾向として、蒸発温度が高くなる程、分離率が増加するが流束は減少する。しかし、流束低下の下限が上昇してくるようである。

Fig. 4 Effects of evaporation periods and temperatures on salt separation: Composition of dope solution (polymer 16.2wt%, formic acid 64.2wt%, *m*-cresol 17.6wt%), solution system: NaCl-H₂O, feed concentration, 3500 ppm NaCl, membrane thickness 0.2 mm.

Fig. 5 Effects of evaporation periods and temperatures on water flux: Symbols and conditions are same as in Fig. 4.

蒸発時間も一定条件(ドープ液組成、蒸発温度、膜厚)の場合、最適領域がある。蒸発温度 50°C、60°C の場合その傾向は、判断しにくい、70°C の場合には 5 分間が最適であり、10分以上ではむしろ膜性能が低下している。この 70°C の傾向は、更に高温 (80, 90°C) になるに従い明確になると考えられる。

3.3 膜厚の影響

蒸発温度と同様に、膜厚も蒸発速度に関係し、膜性能への影響も大きい。塩分離率は膜厚 0.2mm の方は 40% 前後であるのに、膜厚 0.5mm の場合には 15% 以下である。酢酸セルロース膜や Du Pont 社の芳香族系膜でも膜厚 0.2mm 以下で製膜していることを考えると、膜厚が 0.5mm くらいの膜は逆浸透用膜としては不適格であると思われる。しかし、透過流束は同一蒸発時間および蒸発温度では約10倍もある。一般に膜厚の薄い膜が流束が大きいといわれていることを考えると逆の現象となっている。

しかし、膜厚の影響は蒸発時間と温度により補い得る場合もある。例えば、60°C の蒸発温度の場合について、膜厚 0.2mm で蒸発時間 5 分において、流束は 0.3cm/hr、

Fig. 6 Relation of membrane porosity and cut-off molecular weight, membrane thickness 0.5mm, evaporation temperature 70°C.

塩分離率は15%であった。これに対し同一蒸発温度で、膜厚 0.5mm の場合に、蒸発時間を20分とすると流束が 0.33cm/hr, 分離率14%の膜が得られる。

3.4 限外濾過実験

以上の逆浸透実験より、実用的な流束範囲における塩の分離率は15~40%程度であり、既に実用化されている膜と経済的な競争を行なうことは不可能であるといえる。そこで比較的流束が大きい膜について限外濾過膜として適当であるかどうか検討した。

Fig. 6 は膜厚 0.5mm, 蒸発温度70°Cにおいて得られた膜を用いた限外濾過分離の結果である。同図から分るように5分以上の蒸発時間の膜では分子量 1,300 のビタミン B₁₂ の分離率は50%, 分子量13,000のチトクローム c 以上の分子量物質を完全に分離できることがわかる。

4. 結 論

キシリレンジアミン (メタ：パラ=70：30) とアジピン酸の縮重合により得られた分子量約1万の芳香族ポリアミドと蟻酸と *m*-クレゾールより成るドープ液より種々の条件下において非対称性半透膜を得た。

蒸発温度が高い程高性能の膜が得られることがわかった。*m*-クレゾールの添加量の増加は透過流束を指数関数的に増大させる。しかし、逆浸透膜としては経済性は薄いと考えられる。

限外濾過膜としては、経済的流束範囲で、分子量1000カットから各種の分画分子量特性を持つ膜の製膜が可能と考えられる。

謝辞 本研究は文部省科学研究費特定研究 (代表者京都大学工学部古川教授) 「環境保全のための化学反応制御」の「膜分離法によるクロードシステムの開発研究」として行われた。

参 考 文 献

366

- 1) Loeb, S. and S. Sourirajan: *Advances in Chem. Ser.* No. 39, 117, ACS (1963)
- 2) Loeb, S. and S. Sourirajan: U. S. Patent 3,133,132 (May 12, 1964)
- 3) Vos, K. D., F. O. Burris, Jr. and R. L. Riley: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 825 (1966)
- 4) Meten, U., H. K. Lonsdale, R. L. Riley and K. D. Vos: O.S.W. R & DP Report No. 369 (Nov. 1968)
- 5) McKinney, Jr., R. and J. H. Rhodes: *Macromolecules*, **4**, 633 (1971)
- 6) Richter, W. and H. Hoehen (to Du Pont) German Offen 1, 941, 932 (May 1970)