

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5648633号
(P5648633)

(45) 発行日 平成27年1月7日(2015.1.7)

(24) 登録日 平成26年11月21日(2014.11.21)

(51) Int. Cl. F I
CO8J 9/26 (2006.01) CO8J 9/26 IO2
BO1D 71/34 (2006.01) CO8J 9/26 CEW
 BO1D 71/34

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2011-517691 (P2011-517691)	(73) 特許権者	000006035
(86) (22) 出願日	平成23年4月5日(2011.4.5)		三菱レイヨン株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/058588		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02011/126001	(74) 代理人	100064908
(87) 国際公開日	平成23年10月13日(2011.10.13)		弁理士 志賀 正武
審査請求日	平成26年3月31日(2014.3.31)	(74) 代理人	100108578
(31) 優先権主張番号	特願2010-87260 (P2010-87260)		弁理士 高橋 詔男
(32) 優先日	平成22年4月5日(2010.4.5)	(74) 代理人	100089037
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100094400
			弁理士 鈴木 三義
		(74) 代理人	100107836
			弁理士 西 和哉
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

膜基材を形成するポリマー(A)と、ポリビニルピロリドン(B)と、溶媒(C)とを含有する製膜原液を、単層で、または2層以上に積層して、前記ポリマー(A)に対しては非溶媒で、前記ポリビニルピロリドン(B)に対しては良溶媒である凝固液に浸漬した後、前記ポリビニルピロリドン(B)を除去する工程を備えた多孔質膜の製造方法であつて、

前記ポリビニルピロリドン(B)は、K値が50~80であり、

前記ポリマー(A)に対する前記ポリビニルピロリドン(B)の質量比rが0.5以上1未満であり、かつ、前記製膜原液の製膜温度での粘度が100~500Pa・sである多孔質膜の製造方法。

【請求項2】

前記ポリビニルピロリドン(B)のK値が50~60である請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

【請求項3】

前記ポリマー(A)が、ポリフッ化ビニリデンである請求項1に記載の多孔質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水処理などに使用される多孔質膜の製造方法に関する。

本願は、2010年4月5日に、日本に出願された特願2010-087260号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境汚染に対する関心の高まりと規制の強化により、汚染物質の分離の完全性やコンパクト性に優れたろ過膜を用いた水処理方法が注目を集めている。

【0003】

ろ過膜として使用される多孔質膜の製造方法としては、高分子溶液を非溶媒により相分離させて多孔化する非溶媒相分離現象を利用した非溶媒相分離法（例えば非特許文献1～2参照）が知られている。

非溶媒相分離法としては、湿式または乾湿式紡糸法（以下、両紡糸方法をまとめて湿式紡糸という。）が知られており、かかる湿式紡糸で得られる多孔質膜は、高い濾過流量と、良好な分画層が得られることから、多量の水処理には好適である。

【0004】

このような湿式紡糸による多孔質膜の製造においては、製膜原液や凝固浴の組成、温度などの製膜条件を変更することによって、多孔質構造が調整される。例えば、製膜時における原液粘度を適正な範囲に調整し、製膜状態の安定化を図るとともに、透水性に優れた三次元網目構造を形成させる相分離を起こさせるために、膜基材を形成するポリマーに加えて、添加剤として親水性ポリマーが添加される。親水性ポリマーとしては、ポリエチレングリコールやポリビニルピロリドンなどの高分子量のポリマーを用いることが多い。また、親水性ポリマーは、製膜原液を凝固液に浸漬した後は、洗浄などで膜から除去される。

【0005】

このような親水性ポリマーを用いた多孔質膜の製造方法として、特許文献1には、ポリフッ化ビニリデンと、前記ポリマーの良溶媒と、前記ポリマーの貧溶媒と、水溶性ポリマーとの四元成分からなる製膜原液を流延凝固する方法が記載されている。

また、特許文献2には、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーとを溶媒に溶解させた製膜原液を調製するに際して、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーのそれぞれについて、別々に動的粘性率および貯蔵弾性率を測定し、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーとの間で、これらの値が同程度となるように、これらのポリマーを組み合わせ使用する方法が記載されている。

これら特許文献1および2に記載された方法によれば、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造の膜が得られるとされている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭60-97001号公報

【特許文献2】特開2004-217900号公報

【特許文献3】特開2005-296849号公報

【特許文献4】国際公開2009/142279号パンフレット

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】ジャーナル オブ メンブレン サイエンス 150(1998) p 75-82

【非特許文献2】ジャーナル オブ メンブレン サイエンス 163(1999) p 211-220

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、特許文献 1 に記載された方法では、貧溶媒として、水溶性のケトン、アルデヒドまたは環状エステルといった引火性および有害性の高い有機溶剤を使用することが必須である。また、原液を調整するために必要な添加原料が多数となりやすいために、製膜原液の調製工程が煩雑になりやすいといった問題がある。

【 0 0 0 9 】

また、非溶媒相分離法では、膜の強度低下や膜構造の完全性の低下の原因となりえる、一般にはマクロポイドと呼ばれる欠陥点が生じやすいという問題がある。このようなマクロポイドの発生を抑制するためには、膜基材を形成するポリマーとして、高分子量のものを使用することにより製膜原液を高粘度化することが好ましいとされている。ところが、特許文献 2 に記載された方法において、このように膜基材を形成するポリマーとして高分子量のものを使用する場合、親水性ポリマーとしても高分子量のものを用いる必要がある。このような高分子量の親水性ポリマーは、製膜原液を凝固液に浸漬した後、親水性ポリマーを除去する場合において、除去されにくいという問題がある。

【 0 0 1 0 】

一方、特許文献 2 に記載された方法では、特許文献 1 に記載された発明のように、貧溶媒を用いる必要がない点などでは好ましい。

しかしながら、特許文献 2 に記載された方法では、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーの動的粘性率および貯蔵弾性率を同程度の値とするために、膜基材を形成するポリマーとして、異なる複数種のポリマーを混合して使用せざるを得ない場合が多い。

このような場合、1 種のポリマーのみを使用する場合に比べ、製膜原液を調製する際の混合工程が複雑になる、および製膜原液の管理が難しくなるといった問題がある。

さらに、特許文献 2 に記載された方法を採用しても、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーの質量比や製膜原液の粘度などによっては、マクロポイドが発生することがある。

【 0 0 1 1 】

また、特許文献 3 では、高分子量の親水性ポリマーが除去されにくい点に鑑みて、親水性ポリマーとして、比較的容易に除去できる低分子量のものを使用することが検討されている。しかしながら、低分子量のものを使用する場合には、高分子量のものを使用する場合に比べて大量に使用しないと、親水性ポリマーを使用することによる効果が得られないとされている。親水性ポリマーを大量に使用する場合には、その回収工程を設けないとコスト的に問題となるため好ましくない。

【 0 0 1 2 】

特許文献 4 では、数 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と比較的高粘度の製膜原液を積層した後に凝固する多孔質膜の製造方法が記載されているが、製膜原液の組み合わせにより内部構造が、三次元網目構造に比べ孔の連結度が低いスポンジ状構造となる場合がある。また、添加しているポリビニルピロリドンの洗浄性については考慮されていない。

【 0 0 1 3 】

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、除去の容易な低分子量の親水性ポリマーを適量使用して、マクロポイドが抑制され、かつ、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造を形成できる多孔質膜の製造方法の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者は、鋭意検討した結果、膜基材を形成するポリマーと、親水性ポリマーとして、比較的容易に除去できる低分子量のポリビニルピロリドン（親水性ポリマー）とを使用して製膜原液を調製する際において、基材を形成するポリマーとポリビニルピロリドンとの質量比が特定の関係を満足し、かつ、その際の製膜原液の粘度が特定の範囲内となるように製膜原液を調製すると、優れた効果が得られることに想到した。

すなわち、このような製膜原液を使用すると、除去の容易な低分子量の親水性ポリマーを大量に使用することなく適量使用して、マクロポイドが抑制され、かつ、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造を有する多孔質膜を形成できることに想到して、

本発明を完成するに至った。

【0015】

なお、ここでいう「三次元網目構造」とは、多孔質膜を形成するポリマーが、フィブリル状となって三次元的に相互に連通し、粗大で独立した球状の空隙部を実質的に有さない網目構造のことである。本発明の多孔質膜の製造方法では、膜基材(A)によって構成される各層が、全体に略均一に三次元編み目構造が形成される。ただし、膜基材の他に支持体を用いる場合は、それ以外の膜基材(A)によって構成される各層全体に三次元編み目構造が形成される。

【0016】

本発明の多孔質膜の製造方法は、膜基材を形成するポリマー(A)と、ポリビニルピロリドン(B)と、溶媒(C)とを含有する製膜原液を前記ポリマー(A)に対しては非溶媒で、前記ポリビニルピロリドン(B)に対しては良溶媒である凝固液に浸漬した後、前記ポリビニルピロリドン(B)を除去する工程を備えた多孔質膜の製造方法であって、前記ポリビニルピロリドン(B)は、K値が50~80であり、前記ポリマー(A)に対する前記ポリビニルピロリドン(B)の質量比rが0.50以上1未満であり、かつ、前記製膜原液の製膜温度での粘度が100~500Pa・sであることを特徴とする。前記製膜原液は、単層で、または2層以上に積層して前記凝固液に浸漬される。前記ポリビニルピロリドン(B)のK値は50~60であることがより好ましく、前記ポリマー(A)は、ポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法によれば、除去の容易な低分子量の親水性ポリマーを適量使用して、マクロポイドが抑制され、かつ、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造の多孔質膜を製造できる。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の多孔質膜の製造方法について、詳細に説明する。

本発明の多孔質膜の製造方法は、湿式紡糸によるものであって、まず、膜基材を形成するポリマー(A)と、相分離を制御する親水性ポリマーとしてのポリビニルピロリドン(B)と、溶媒(C)とを含有する製膜原液を調製する。ここで溶媒(C)には、ポリマー(A)とポリビニルピロリドン(B)の両方を溶解させることができる共通の良溶媒を使用する。以下、ポリビニルピロリドンをPVPという場合もある。

【0019】

ここでポリマー(A)としては、湿式紡糸により多孔質膜を形成し得るものであればよく、ポリスルホンやポリエーテルスルホンなどのポリスルホン系樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース誘導体、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリアクリレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の共重合体や一部に置換基を導入したものであってもよい。さらに、分子量などが異なる同種ポリマーをブレンドして用いても構わないし、2種以上の樹脂を混合したものであってもよい。これらのなかでも、耐酸化劣化性、耐熱性、溶媒への溶解性といった観点からは、ポリフッ化ビニリデンが好適である。

【0020】

ポリフッ化ビニリデンとは、フッ化ビニリデンホモポリマーおよび/またはフッ化ビニリデン共重合体を含有する樹脂を意味する。また、本発明の効果を損なわない程度に、ポリフッ化ビニリデンには、水酸基、カルボン酸基等の官能基が導入されていてもよい。

【0021】

ここで、製膜原液におけるポリマー(A)が10質量%未満では、製膜原液の粘度が小さくなり、多孔質膜にマクロポイドが形成されやすく、また、多孔質膜の膜強度が低くなる傾向がある。よって、製膜原液におけるポリマー(A)の濃度は10質量%以上が好ましく、15質量%以上がより好ましい。一方、ポリマー(A)の濃度が30質量%を超え

10

20

30

40

50

ると、多孔質膜内の空孔率が低くなり、透水性が低下する傾向にある。よって、製膜原液におけるポリマー（Ａ）の濃度は３０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましい。すなわち、製膜原液におけるポリマー（Ａ）の濃度としては、１０質量％以上３０質量％以下が好ましく、１５質量％以上２５質量％以下がより好ましい。

【００２２】

また、ポリマー（Ａ）の分子量が小さい場合、製膜原液の粘度が低くなり、マクロポイドが発生しやすい傾向にある。その点から、ポリマー（Ａ）は、重量平均分子量が１００，０００以上のポリマーであることが好ましい。一方、ポリマー（Ａ）の分子量が極端に大きい場合、溶媒への溶解が困難になり、またゲル化しやすい傾向にあることから、ポリマー（Ａ）は、重量平均分子量が５，０００，０００以下のポリマーであることが好ましい。

10

【００２３】

親水性ポリマーであるＰＶＰ（Ｂ）としては、Ｋ値が５０～８０のものを使用する。

ここでＫ値は、ＰＶＰの分子量に対応するパラメータとしてよく用いられるものであって、ＰＶＰの水溶液の毛細管粘度計法における動粘度測定結果を基に、以下の式（１）から算出される。

【数１】

$$K = \frac{1.5 \log \eta_{rel} - 1}{0.15 + 0.003c} + \frac{[300c \log \eta_{rel} + 2(c + 1.5 \log \eta_{rel})]^{1/2}}{0.15c + 0.003c^2} \quad (1)$$

20

（ただし、 c は溶液１００ｍｌ中のＰＶＰの質量（ g ）であり、 η_{rel} は水の動粘度に対するＰＶＰ水溶液の動粘度の比である。）

【００２４】

このようなＰＶＰ（Ｂ）を使用すると、これを過剰に使用することなく適量使用することで、良好な三次元網目構造の多孔質膜を形成できる。また、凝固後に洗浄などで除去されやすい。より好ましくは、Ｋ値が５０～６０のＰＶＰ（Ｂ）を使用する。

なお、一般的にＫ＝９０として市販されているＰＶＰの実際のＫ値が８０～１００程度のばらつきを有している様に、同じ生産者による同グレードのＰＶＰにおいてもＫ値のばらつきがあり、また酸化劣化等によりＫ値が減少、あるいは架橋によりＫ値が上昇している可能性がある。そのため、実際のＰＶＰ（Ｂ）の使用にあたっては、使用時にＫ値を確認することが好ましい。

30

【００２５】

溶媒（Ｃ）は、ポリマー（Ａ）とＰＶＰ（Ｂ）の両方を溶解させることができる共通の良溶媒であり、例えば、ポリマー（Ａ）としてポリフッ化ビニリデンを用いた場合には、共通の良溶媒として、ジメチルアセトアミド（以下、DMAcという。）、ジメチルホルムアミド（以下、DMFという。）、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン（以下NMPという。）、リン酸トリメチル等が挙げられ、特にDMAc、NMPが好適に用いられる。また、これらは混合して用いてもよい。

【００２６】

以上説明したポリマー（Ａ）、ＰＶＰ（Ｂ）および溶媒（Ｃ）を用いて製膜原液を調製するに際して、本発明では製膜原液の製膜温度における粘度が１００～５００Pa・sとなるように、製膜原液を調製する。

40

【００２７】

また、ここで製膜温度とは、凝固液に製膜原液が浸漬される時点での製膜原液の温度である。

【００２８】

ここで、製膜原液の粘度が１００Pa・s未満では、マクロポイドの発生が顕著となる。一方、製膜原液の粘度が５００Pa・sを超えると、マクロポイドの抑制は抑制されるものの、製膜原液の調製や製膜が困難になる。

【００２９】

50

このような製膜原液では、PVP(B)はK値が50~80であり低分子量であるため、容易に除去され、親水性ポリマーの除去が困難になるという問題が生じない。また、製膜原液の粘度が100~500Pa・sであるため、製膜原液の調製や製膜が困難になるという問題を生じさせることなく、マクロポイドを抑制でき、かつ低分子量のPVP(B)を大量には使用せず適量使用することで、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造を有する多孔質膜を形成することができる。

【0030】

こうして調製された製膜原液を吐出ノズルなどから吐出して、凝固液に浸漬することによって、ポリマー(A)が凝固されて、ポリマー(A)とPVP(B)とで構成される中空糸状の多孔質膜が得られる。前記製膜原液は、単層で、または2層以上、通常、4層以下に積層して、前記凝固液に浸漬される。なお、吐出後、凝固液の入った凝固槽に至るまでの間に、空走区間を設けても(乾湿式紡糸)、空走区間を設けなくても(湿式紡糸)よい。

10

【0031】

ここで使用する凝固液は、ポリマー(A)の非溶媒で、PVP(B)の良溶媒である必要があり、水、エタノール、メタノール等が挙げられるが、特に溶媒(C)として使用した溶媒と水との混合液が安全性および運転管理の面から好ましい。特に溶媒(C)の混合率が50%以下の場合、凝固に要する時間が短く、生産性が良いことから好ましい。また、水分率が70%以下であることがより好ましい。一方、製膜原液から凝固液への溶剤(C)の溶出のため、凝固液組成を一定に保つためには溶媒(C)の混合率が1%以下であることが望ましい。

20

【0032】

また、ここで使用する吐出ノズルとしては、多孔質膜の形態に応じて選択することができる。例えば、環状のノズルを有するものを使用した場合には、多孔質膜として中空状の中空糸膜を製造することができる。本発明で製造される多孔質膜の形態としては、中空状の他、平膜などであっても良い。

また、多孔質膜の強度をさらに向上させたい場合には、多孔質膜の内部や表面等に、補強繊維、組紐等を配することができ、具体的には、例えば中空状の中空糸膜を製造する場合には、中空状の組紐等を配することが好適である。

【0033】

また、中空糸膜を製造する際において、長手方向に垂直方向の孔径分布を厳密にコントロールしたい場合には、多重管ノズルを用いて、複数種の製膜原液を同時に吐出する方法を採用してもよい。その場合には、三次元網目構造の形成、ポリビニルピロリドンの洗浄性の観点から、すべての層にK値が50~80である低分子量のPVP(B)が使用され、製膜原液の粘度が100~500Pa・sを満足する上述の製膜原液を用いることが好ましい。

30

【0034】

このように製膜原液を凝固液に吐出すると、製膜原液中に凝固液が拡散するにしたがって、ポリマー(A)とPVP(B)がそれぞれ相分離を起こす。このように相分離が進行しつつ、凝固することにより、ポリマー(A)とPVP(B)とが相互に入り組んだ三次元網目構造となる。

40

製膜原液を2層以上に積層する方法は特に限定されないが、例えば中空状に2層積層する場合であれば、中央部、内側部および外側部を有する三重環ノズルを用い、中央部から中空状支持体もしくは凝固液を通過させながら、内側部と外側部からそれぞれ製膜原液を吐出する方法が挙げられる。さらに層を増やす場合には内側部および/または外側部をさらに分割してノズルを設け、それぞれのノズルから、適宜、中空状支持体もしくは凝固液、または製膜原液を吐出する。またフィルム状に2層以上積層する場合であれば、複数の原液を支持体上に共流延または逐次流延して積層する方法などが挙げられる。

【0035】

本発明の製造方法によれば、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造を形

50

成することができるが、これについては、以下のように考えられる。

すなわち、凝固により形成される膜構造は原液の粘度、膜基材を形成するポリマーと親水性ポリマーの分子量、質量比によって大きな影響を受けることが知られている。これは、原液の粘度、それぞれのポリマーの分子量、質量比がそれぞれのポリマーの相分離する速度に影響を及ぼすためである。

【0036】

さらに、湿式紡糸（非溶媒相分離法）による多孔質膜においては、マクロポイドと呼ばれる構造欠陥が生じやすく、特に表面構造が緻密なほど顕著である。マクロポイドの発生を抑制するためには、膜基材を形成するポリマーとして、高分子量のポリマーを使用して、製膜原液の粘度を上昇させることが有効とされている。ところが、従来は、膜基材を形成するポリマーとして、高分子量ポリマーを用いた場合には、親水性ポリマーとしても、高分子量ポリマーを用いるか、あるいは、低分子量の親水性ポリマーを過剰に用いるか、いずれかの手法を採用しなくては、良好な膜構造は得られないとされていた。しかしながら、高分子量のポリマーは除去されにくいという問題がある。一方、低分子量の親水性ポリマーを大量に使用すると、その回収工程を設けないとコスト的に問題となるため好ましくない。

10

【0037】

このような事情のもとに、本発明者は鋭意検討を重ね、低分子量のPVPを親水性ポリマーとして使用する場合において、基材を形成するポリマー（すなわちポリマー（A））とPVPとの質量比に着目した。そして、これが特定の関係を満足するようにし、かつ、その際の製膜原液の粘度が特定の範囲内となるように製膜原液を調製すると、除去の容易な低分子量の親水性ポリマーを大量に使用することなく、適量使用することで、マクロポイドが抑制され、かつ、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造の多孔質膜を製造できることに想到したものである。

20

【0038】

なお、マクロポイドは多孔質膜の表面近傍に存在する際に特に欠陥点となりやすいため、膜表面から150 μ m以内の多孔質膜の内部にマクロポイドが存在しないことが好ましい。より好ましくは、250 μ m以内の多孔質膜の内部にマクロポイドが存在しないことである。最も好ましくは、多孔質膜内部にマクロポイドが事実上存在しないことである。

このようなマクロポイド発生の有無については、走査型電子顕微鏡による断面構造の観察によって確認できる。ここで、走査型電子顕微鏡による観察を行う際は、500倍より低い倍率で行うとマクロポイドの発見が困難になり、一方、5000倍以上の高倍率で行うと視野が狭くなり、一定の面積の観察に複数回の測定が必要になることに留意すべきである。本願においては、1000倍の倍率で観察を行った場合に画像に含まれるマクロポイドの個数が1個以下であるときをマクロポイドを事実上有さないと定義する。なお、高倍率の観察を行う際には観察面積に応じて撮影枚数を増やして確認することが好ましい。

30

【0039】

製膜原液を凝固液中に浸漬し、凝固が完了した段階では、得られた多孔質膜中にはPVP（B）が多量に残留している。そのため、このままの多孔質膜は透水性が低く、また、PVP（B）の乾固に起因して、膜の機械的強度が低下したものとなる。そのため、凝固の後には、PVP（B）の除去を行う。

40

【0040】

PVP（B）の除去方法としては、PVP（B）を洗浄除去する方法が好適であり、なかでも水による洗浄が製造コスト等から好ましい。その場合、洗浄速度を高める目的で、酸化剤等によるPVP（B）の分解工程を併用することがより好ましい。

【0041】

このようにしてPVP（B）を除去することによって、多孔質膜に残存するPVP（B）の量をポリマー（A）の質量（膜基材の質量）に対して2質量%以下とすることが好ましく、より好ましくは1質量%以下である。この程度まで除去すると、透水性が充分に向上し、PVP（B）の乾固による機械的強度の低下も抑制できる。

50

【0042】

このようなPVP(B)の残存量は、任意の方法で測定できるが、例えば、赤外透過吸収スペクトルの測定により定量できる。具体的には、溶媒(C)として使用したものと同一溶媒に多孔質膜を溶解し、その溶液をスライドガラス上に流延後、溶媒を蒸発除去し、フィルムを形成する。このようにして製造されたフィルムについて、フーリエ変換赤外分光光度計により赤外透過吸収スペクトルを測定し、得られた赤外透過吸収スペクトルの 1400 cm^{-1} および 1675 cm^{-1} の吸光度から、下記式(2)により算出することができる。

【数2】

$$\text{残存PVP量 (膜基材に対する質量\%)} = \frac{1675\text{cm}^{-1}\text{の吸光度}}{1400\text{cm}^{-1}\text{の吸光度}} \times 26.3 \quad (2)$$

10

【0043】

このようにして製造された多孔質膜を水処理に使用する場合には、その厚さを $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とするのが好ましい。これは、厚さを $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすることによって、膜分離時における透過抵抗が低減され、優れた透水性能が得られるとともに、マクロポイド抑制に効果的であるためである。さらに、このような厚さであると、膜内部構造の粗大化による膜強度の低下を抑制することもできる。より好ましい厚さは $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

また、膜表面の物理的傷の発生によるリークを抑制する観点から膜の厚さは $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。

20

【実施例】

【0044】

以下、実施例を基に本発明を更に詳しく説明する。

<実施例1>

[各成分]

膜基材を形成するポリマー(A)として、アルケマジヤパン製ポリフッ化ビリニデン、商品名：カイナー301Fを用いた。

PVP(B)として、日本触媒製商品名：K80-Mを用いた。

溶媒(C)として、DMAc(和光純薬工業社製特級)を用いた。

【0045】

30

[K値の算出]

PVP(B)を超純水に溶解させ、1質量%の水溶液を調製し、粘度計番号200のキャノンフェンスケ動粘度管を用い、超純水およびPVP水溶液の動粘度を測定し、関係式(1)を用いて、K値を算出した。結果を表1に示した。

【0046】

[粘度測定]

また、ポリマー(A)：PVP(B)：DMAc = 19：10：71(質量比)となるような組成で、ポリマー(A)およびPVP(B)をDMAcに50で溶解させ、製膜原液を調製し、ブルックフィールド社製コーンプレート粘度計HBDV-II+Pro、CPE-52スピンドルを用い製膜原液をのせ、その粘度を測定した。

40

【0047】

[多孔質膜の製造]

上述のように調製した製膜原液を用いて、多孔質膜を製造した。

具体的には、まず、スライドガラス上に固定された厚さ 0.5 mm のシリコンゴムプレートに設けられた直径 8 mm の穴に、製膜原液を 40 の温度で流し込んだ。

ついで、これを 22 まで冷却した後、シリコンゴムプレート上の余分な製膜原液を除去した後、シリコンゴムプレートごと、 70 に保持したDMAc5質量%水溶液からなる凝固液に5分間浸漬し、製膜原液を凝固させて、多孔質膜を形成した。

その後、凝固液からシリコンゴムプレートごと取り出し、このシリコンゴムプレートから、凝固した多孔質膜を取り出した。

50

ついで、この多孔質膜を約1質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に12時間浸漬してPVP(B)を分解除去し、さらに12時間水洗し、乾燥させた。

乾燥後、得られた多孔質膜の上部表面(凝固液と最初に接触した側の面)から250 μ mまでの構造を走査型電子顕微鏡: hitachi製S-3400N(以下、SEMという。)で観察した。

なお、この際、得られた多孔質膜を液体窒素中に浸漬し凍結させた後に、適宜カミソリで切断し、複数の切断面について観察した。得られた多孔質膜は3次元網目構造を有し、マクロポイドも見られなかった。

【0048】

<実施例2>

シリコンゴムプレートから取り出した多孔質膜を60、約1質量%の次亜塩素酸ナトリウム水溶液に60分浸漬してPVP(B)を分解除去し、さらに22において1時間水洗した以外は、実施例1と同様の方法で多孔質膜を製造した。

そして、乾燥後の多孔質膜中に残存するPVP量を以下の手順で測定した。

【0049】

[PVP量の測定]

多孔質膜をDMAcに溶解した溶液をスライドガラス上に流延し、その後DMAcを蒸発除去させ、フィルムを製造した。このフィルムについて、サーモフッシャー社製Nicolett4700フーリエ変換赤外分光光度計により、赤外透過吸収スペクトルを測定した。

得られた赤外透過吸収スペクトルの1400 cm^{-1} および1675 cm^{-1} の吸光度から、式(2)を用い、残存PVP量を算出した。算出された残存PVP量は0.8質量%であった。

【0050】

<実施例3>

溶媒(C)として、NMP(和光純薬工業社製特級)を用いた以外は、実施例2と同様の方法で多孔質膜を製造、SEM観察を行った。また、粘度測定も同様に行った。得られた多孔質膜は3次元網目構造を有し、マクロポイドも見られなかった。

【0051】

<実施例4>

PVP(B)として第一工業製薬社製PVP-K50を用い、ポリマー(A):PVP(B):NMP=18:16:66(質量比)となるような組成で、ポリマー(A)およびPVP(B)をDMAcに50で溶解させ、製膜原液を調製した以外は実施例2と同様の方法で多孔質膜を製造、SEM観察を行った。また、粘度測定も同様に行った。得られた多孔質膜は3次元網目構造を有し、マクロポイドも見られなかった。

【0052】

<比較例1>

製膜原液の組成をポリマー(A):PVP(B):DMAc=20:8:72(質量比)となるように調製した以外は、実施例1と同様の方法で多孔質膜を製造した。

この多孔質膜について、SEM観察を行ったところ、マクロポイドが認められ、また、膜構造も3次元網目構造ではなく、独立気泡型の構造であった。

【0053】

<比較例2>

ポリマー(A)として、アルケマジヤパン製ポリフッ化ピリニデン、商品名:カイナー301Fとアルケマ社製ポリフッ化ピリニデン、商品名:カイナー9000を質量比で3:2となるように混合したものをを用いた。

そして、ポリマー(A):PVP(B):DMAc=19:10:71(質量比)となるように製膜原液を調製した。それ以外は、実施例1と同様の方法で多孔質膜を製造した。また、粘度測定も同様に行った。

得られた多孔質膜について、SEM観察を行ったところ、得られた膜は3次元網目構造

10

20

30

40

50

を有するものの、マクロポイドが認められた。

【0054】

<比較例3>

PVP(B)として日本触媒製商品名:PVP-K30を用いた以外は、実施例2と同様の方法で多孔質膜を製造した。また、粘度測定も同様に行った。

得られた多孔質膜について、SEM観察を行ったところ、得られた膜はスキンの直下に指型のポイドを有する構造であった。

【0055】

<比較例4>

ポリマー(A):PVP(B):DMAc=19:10:71(質量比)となるような組成で、ポリマー(A)およびPVP(B)をDMAcに50で溶解させ、製膜原液を調製した以外実施例4と同様の方法で多孔質膜を製造した。

この多孔質膜について、SEM観察を行ったところ、マクロポイドが認められ、また、膜構造も3次元網目構造ではなく、独立気泡型の構造であった。

【0056】

<比較例5>

溶媒(C)として、DMSO(和光純薬工業社製特級)を用いた以外は、実施例2と同様の方法で原液を調製し、粘度を測定したが粘度が729Pa・s以上であり、シリコンゴムプレートの穴に流し込むことができず、製膜を行えなかった。

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2
PVP(B)のK値	79	79	79
$\eta(A)$ [Pa・s]	45	45	20
$\eta(B)$ [Pa・s]	22	22	22
$(\eta(A)/\eta(B))^{1/2}$	1.4	1.4	1.0
質量比r	0.53	0.40	0.53
$r/(\eta(A)/\eta(B))^{1/2}$	0.37	0.28	0.52
製膜原液の粘度[Pa・s]	120	49	69
膜構造	三次元網目構造	独立気泡構造	三次元網目構造
マクロポイドの有無	無	有	有

【産業上の利用可能性】

【0057】

本発明の製造方法によれば、除去の容易な低分子量の親水性ポリマーを適量使用して、マクロポイドが抑制され、かつ、透水性が高く良好なる過性能を有する三次元網目構造の多孔質膜を製造できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 皆川 正和
愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
- (72)発明者 寺町 正史
愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官 芦原 ゆりか

- (56)参考文献 特開2004-105804 (J P , A)
特開2003-290638 (J P , A)
特開2006-257216 (J P , A)
特開2005-296849 (J P , A)
特開平02-298323 (J P , A)
特開2009-160490 (J P , A)
特表2005-515881 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

C 0 8 J 9 / 0 0 - 4 2
B 0 1 D 7 1 / 3 4