

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7396044号
(P7396044)

(45)発行日 令和5年12月12日(2023.12.12)

(24)登録日 令和5年12月4日(2023.12.4)

(51)国際特許分類 F I
 B 0 1 D 71/66 (2006.01) B 0 1 D 71/66
 B 0 1 D 69/02 (2006.01) B 0 1 D 69/02
 B 0 1 D 69/00 (2006.01) B 0 1 D 69/00

請求項の数 5 (全18頁)

(21)出願番号	特願2019-541376(P2019-541376)	(73)特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(86)(22)出願日	令和1年7月25日(2019.7.25)	(74)代理人	110002000 弁理士法人栄光事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/029322	(72)発明者	栄村 弘希 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(87)国際公開番号	WO2020/026958	(72)発明者	若林 拓実 愛知県名古屋港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
(87)国際公開日	令和2年2月6日(2020.2.6)	(72)発明者	高田 皓一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	令和4年4月25日(2022.4.25)	(72)発明者	花川 正行
(31)優先権主張番号	特願2018-142175(P2018-142175)		
(32)優先日	平成30年7月30日(2018.7.30)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 分離膜及び分離膜の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアリーレンスルフィドを主成分とし、2価イオン阻止率が30%以上であり、配向度が1.55以上である、分離膜。

【請求項2】

空隙の平均孔径Dが5~10nmである、請求項1記載の分離膜。

【請求項3】

空隙率が15~35%である、請求項1又は2記載の分離膜。

【請求項4】

曲路率が40~60である、請求項1~3のいずれか一項記載の分離膜。

【請求項5】

(1) 55~90質量%以下のポリアリーレンスルフィドと、1.0~4.5質量%の可塑剤と、を溶融混練して、樹脂組成物を調製する、樹脂組成物調製工程と、

(2) 前記樹脂組成物を吐出口金から吐出して、20以上のドラフト比で樹脂成形物を成形する、成形工程と、

(3) 前記樹脂成形物を延伸速度200cm/分以上で延伸する延伸工程と、

(4) 前記樹脂成形物を溶媒に浸漬させて分離膜を得る、浸漬工程と、を備える、分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、分離膜及び分離膜の製造方法に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

分離膜は、海水や下廃水から濁質やイオン等を除去して工業用水や飲料水を製造するための水処理用途をはじめ、幅広い分野で活用されているが、近年の技術の進歩に伴い、耐熱性、耐圧性及び耐薬品性といった、膜強度の一層の向上が要求される状況にある。

成形性を維持しながらも、化学的な耐久性が極めて優れる分離膜として、ポリアアリーレンスルフィドをその成分とする分離膜が知られている（特許文献 1～6）。例えば、特許文献 6 においては、熱誘起相分離により作製したポリアアリーレンスルフィドの限外ろ過膜を延伸し、膜強度を向上させる方法が記載されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 文献 】 日本国特開昭 6 0 - 2 4 8 2 0 2 号公報

【 文献 】 日本国特開 2 0 1 4 - 1 8 9 7 4 7 号公報

【 文献 】 日本国特開昭 5 8 - 6 7 7 3 3 号公報

【 文献 】 日本国特開 2 0 1 0 - 2 5 4 9 4 3 号公報

【 文献 】 国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 1 5 4 0 号

【 文献 】 日本国特開平 7 - 5 0 0 5 2 7 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、ポリアアリーレンスルフィドを成分とする従来の分離膜では、必要十分な化学的な耐久性を達成可能ではあるものの、その孔径の微細化が実現できておらず、ナノろ過膜レベルの分離性能が得られないことが問題となっていた。特許文献 6 に記載の方法においては、ポリアアリーレンスルフィドと溶媒がすでに相分離した不均一な状態であり、ポリアアリーレンスルフィドの配向を高めるような延伸を行うことができない。また、延伸により透過性能に大きな変化がないことが言及されているが、延伸と分離性能及びポリマーの配向の関係について示していない。

30

そこで本発明は、優れた膜強度を有しながらナノろ過膜レベルの高い分離性能を示し、さらには顕著な透過性能をも併せ持つ、分離膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、ポリアアリーレンスルフィドを主成分とし、2価イオン阻止率が5%以上である、分離膜を提供する。

また、本発明は、(1)ポリアアリーレンスルフィドと、可塑剤と、を熔融混練して、樹脂組成物を調製する、樹脂組成物調製工程と、

(2)前記樹脂組成物を吐出口金から吐出して、20以上のドラフト比で樹脂成形物を成形する、成形工程と、

40

(3)前記樹脂成形物を溶媒に浸漬させて分離膜を得る、浸漬工程と、を備える、分離膜の製造方法を提供する。

更に、本発明は、(1)ポリアアリーレンスルフィドと、可塑剤と、を熔融混練して、樹脂組成物を調製する、樹脂組成物調製工程と、

(2)前記樹脂組成物を吐出口金から吐出して、樹脂成形物を成形する、成形工程と、

(3)前記樹脂成形物を延伸する、延伸工程と

(4)前記樹脂成形物を溶媒に浸漬させて分離膜を得る、浸漬工程と、を備える、分離膜の製造方法を提供する。

【 発明の効果 】

50

【 0 0 0 6 】

本発明によれば、優れた膜強度に加えて、高い分離性能及び透過性能が実現可能な、分離膜及びその製造方法を提供することができる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 7 】

(分離膜の組成)

本発明の分離膜は、ポリフェニレンスルフィド(以下、「PPS」)をはじめとするポリアリレンスルフィド(以下、「PAS」)を主成分とすることを必要とする。

ここで「PASを主成分とする」とは、分離膜の全成分中において、質量的に最も多く含有される成分がPASであることをいう。

本発明の分離膜が含有するPASの重量平均分子量(Mw)は、成形性を考慮しつつ、膜強度等の機械特性を高めるため、1万~20万であることが好ましく、3万~20万であることがより好ましく、8万~20万であることがさらに好ましい。なおPASの重量平均分子量(Mw)は、サイズ排除クロマトグラフィーの一種であるゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」)により、ポリスチレン換算で算出することができる。

【 0 0 0 8 】

分離膜が含有する樹脂全体に占めるPASの割合は、耐熱性、耐圧性及び耐薬品性等の膜強度を高めるため、70~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましく、90~100質量%がさらに好ましい。

【 0 0 0 9 】

(分離膜の性能及び構造)

本発明の分離膜は、2価イオン阻止率が5%以上であることを必要とするが、分離性能を高めるため、2価イオン阻止率が10%以上であることが好ましく、20%以上であることがより好ましく、35%以上であることがさらに好ましい。

ここで「2価イオン阻止率」とは、10質量%のイソプロピルアルコール水溶液に1時間浸漬して親水化した分離膜に、濃度2,000ppmの硫酸マグネシウム水溶液を供給水として温度25、操作圧力0.75MPaで供給して過処理したときの、硫酸マグネシウム阻止率をいう。

【 0 0 1 0 】

本発明の分離膜は、分離性能と透過性能とを両立させるため、空隙の平均孔径Dが1~10nmであることが好ましく、5~10nmであることがより好ましい。本発明の分離膜においては、空隙の平均孔径は、膜の有効膜厚を減少させ、透過性能を向上させる役割をしていると推定している。空隙の平均孔径が大きくなりすぎると、空隙のみに透過液が流れてしまい、分離性能が低下する恐れがあり、空隙が小さすぎると、透水性能が低下する恐れがある。ここでの空隙は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡又は原子間力顕微鏡で観察される、孔径が1nm以上の孔を意味する。

【 0 0 1 1 】

分離膜の空隙の平均孔径Dは、以下のように決定することができる。まず液体窒素で凍結した分離膜をカミソリ又はマイクロトーム等で割断する。割断した分離膜の断面Zを走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡又は原子間力顕微鏡で観察し、分離膜の一方の表面から、分離膜の膜厚方向に順に、等間隔に5分割した各領域1~5を設定する。各領域1~5のそれぞれにおいて、各領域の中心を観察した正方形の顕微鏡画像に含まれるすべての空隙の孔径dを算出し、そのn個の値 $d_1 \sim d_n$ の算術平均を、分離膜の孔の空隙Dとすることができる。なお顕微鏡画像は、空隙の平均孔径Dの5~100倍を一辺の長さとする正方形となるようにする。

【 0 0 1 2 】

ここで各空隙の孔径dは、顕微鏡画像における空隙の面積Sを画像処理により測定し、同面積の真円の孔を仮定して、下記の式(1)により算出することができる。

$$d(m) = (4 \times S / \pi)^{0.5} \quad \dots \text{式(1)}$$

10

20

30

40

50

【0013】

なお分離膜の膜厚は、上記の断面Zを走査型電子顕微鏡で撮影し、無作為に選択した10箇所の膜厚を測定し、その平均値として算出することができる。分離膜の膜厚は、膜強度と透過性能とを両立させるため、2～50μmであることが好ましく、3～40μmであることがより好ましく、4～30μmであることがさらに好ましい。

本発明の分離膜は、膜強度及び分離性能と、透過性能とを両立させるため、空隙率が45%以下であることが好ましく、5～45%であることがより好ましく、10～40%であることがさらに好ましく、15%～35%であることがよりさらに好ましい。

【0014】

分離膜の空隙率 α は、25℃の条件下で8時間真空乾燥した、分離膜の密度を ρ_1 、分離膜が含有する樹脂の密度を ρ_2 としたとき、下記の式(2)により算出することができる。

$$\alpha(\%) = (1 - \rho_1 / \rho_2) \times 100 \quad \dots \text{式(2)}$$

【0015】

より具体的には、例えば分離膜の形状が中空系、すなわち分離膜が中空系膜である場合には、中空系膜の密度 ρ_1 は、中空系膜の長さLを測定後、25℃の条件下で8時間真空乾燥した中空系膜の質量Mを測定し、さらに中空系膜の外径を D_1 、内径を D_2 としたとき、下記の式(3)により算出することができる。

$$\rho_1(\text{g/cm}^3) = M / [\pi \{ (D_1 / 2)^2 - (D_2 / 2)^2 \} \times L] \quad \dots \text{式(3)}$$

【0016】

なお中空系膜の外径 D_1 及び内径 D_2 は、上記の断面Zを走査型電子顕微鏡で撮影し、無作為に選択した10箇所の外径及び内径を測定し、それぞれの平均値として算出することができる。また中空率は、算出した中空系膜の外径 D_1 及び内径 D_2 の値から、下記の式(4)により算出することができる。

$$\text{中空率}(\%) = (D_2^2 / D_1^2) \times 100 \quad \dots \text{式(4)}$$

【0017】

本発明の分離膜の形状は特に限定されないが、中空系形状の分離膜(以下、「中空系膜」)又は、平面形状の膜(以下、「平膜」)が好ましく採用される。このなかでも、中空系膜は効率良くモジュールに充填することが可能であり、モジュールの単位体積当たりの有効膜面積を大きくとることができるためより好ましい。

中空系膜の外径 D_1 は、中空系膜をモジュールに充填した際の有効膜面積と、膜強度とを高めるため、20～200μmであることが好ましく、40～150μmであることがより好ましい。また中空率は、中空部を流れる流体の圧力損失と、座屈圧との関係から、3～70%であることが好ましく、10～70%であることがより好ましい。

【0018】

本発明の分離膜は、分離性能と透過性能とを両立させるため、曲路率が5～500であることが好ましく、十分な透過性能を維持しつつ分離性能をより高めるため、20～250であることがより好ましく、40～100であることがさらに好ましく、40～60であることが特に好ましい。曲路率は、分離膜内の流路の直線性を示す物性値である。透過性の観点からは、曲路率の値は小さいほど好ましいが、理論上の下限値は1.0となる。

分離膜の曲路率は、分離膜の孔の空隙(m)をD、空隙率(%)を α 、透過係数(m^2)をkとしたとき、下記の式(5)により算出することができる。

$$\text{曲路率}(-) = (D / 4) \times (\alpha / 200k) \quad \dots \text{式(5)}$$

【0019】

kは、分離膜の形状が平膜の場合、下記の式(6)により算出することができる。またkは、分離膜が中空系膜の場合、下記の式(7)により算出することができる。

$$k(\text{m}^2) = Q \times \mu \times x / (P \times A) \quad \dots \text{式(6)}$$

$$k(\text{m}^2) = (Q \times \mu \times \ln(D_1 / D_2)) / (2 \times L \times P) \quad \dots \text{式(7)}$$

【0020】

ここで、Qは水の膜透過流量(m^3 / s)、 μ は水の粘度(Pa·s)、xは膜厚(m)

10

20

30

40

50

)、 P (Pa) は印加圧力、 A は膜面積 (m^2)、 D_1 は中空系膜の外径 (μm)、 D_2 は中空系膜の内径 (μm)、 L は中空系膜の長さ (m)、である。

【0021】

本発明の分離膜は、破断強度とイオン阻止性能を高めるため、配向度が1.04以上であることが好ましく、1.10以上であることがより好ましく、1.50以上であることがさらに好ましく、1.55以上であることがよりさらに好ましく、2.00以上であることが特に好ましく、3.00以上であることが最も好ましい。本発明の分離膜において、ポリアリーレンスルフィド鎖が配向した密な構造をとることにより分子レベルの微細な構造を形成し、イオンを阻止可能な高い分離性能を発現したと推定している。

分離膜の配向度は、レーザーラマンの測定結果に基づき算出することができる。

10

【0022】

なお破断強度は、分離膜が中空系膜の場合、温度20、湿度65%の条件下において、試料長50mm、引張速度100mm/分の条件で、分離膜の長軸方向の引張試験を5回繰り返し、引張強度平均値を破断強度(引張強度)(MPa)として算出することができる。また分離膜が平膜の場合、温度20、湿度65%の条件下において、試料長50mm、試料幅10mm、引張速度100mm/分の条件で分離膜の長さ方向の引張試験を5回繰り返し、引張強度平均値を破断強度(MPa)として算出することができる。なお引張試験に用いる引張試験機としては、例えば、テンシロンUCT-100(オリエンテック社製)が挙げられる。ろ過中の膜破れを抑制するために、破断強度は、分離膜が中空系膜の場合、20MPa以上が好ましく、30MPa以上がより好ましく、60MPa以上が特に好ましい。

20

【0023】

(分離膜の製造方法)

本発明の分離膜の製造方法は、(1)PASと、可塑剤と、を熔融混練して、樹脂組成物を調製する、樹脂組成物調製工程と、(2)上記樹脂組成物を吐出口金から吐出して、20以上のドラフト比で樹脂成形物を成形する、成形工程と、(3)上記樹脂成形物を溶媒に浸漬させて分離膜を得る、浸漬工程と、を備える。

上記分離膜の製造方法は、樹脂成形物の配向度を高めるために、(2)の工程の後に、前記樹脂成形物を延伸する延伸工程を含むことが好ましい。

また別態様の本発明の分離膜の製造方法は、(1)PASと、可塑剤と、を熔融混練して、樹脂組成物を調製する、樹脂組成物調製工程と、(2)上記樹脂組成物を吐出口金から吐出して、樹脂成形物を成形する、成形工程と、(3)上記樹脂成形物を延伸する、延伸工程と、(4)上記樹脂成形物を溶媒に浸漬させて分離膜を得る、浸漬工程と、を備える。

30

【0024】

本発明の分離膜の製造方法が供える樹脂組成物調製工程において、PASと、可塑剤と、を熔融混練する方法としては、例えば、ニーダー、ロールミル、バンバリーミキサー又は単軸若しくは二軸押出機等の混合機を用いる方法が挙げられるが、可塑剤等の分散性を高めるため、二軸押出機が好ましく、揮発物を除去可能である、ベント孔付きの二軸押出機がより好ましい。

40

樹脂組成物調製工程において調製される樹脂組成物に占めるPASの割合は、得られる分離膜の膜強度及び分離性能と、透過性能とを両立させるため、55~90質量%が好ましく、60~80質量%がより好ましい。

【0025】

また樹脂組成物調製工程において調製される樹脂組成物に占める可塑剤の割合は、得られる分離膜の膜強度及び分離性能と、透過性能とを両立させるため、10~45質量%が好ましく、20~40質量%がより好ましい。

【0026】

樹脂組成物調製工程に供される「可塑剤」とは、PASを熱可塑化する化合物をいい、好ましくは、ハンセン溶解度パラメータが $15.0 \sim 48.0 MPa^{1/2}$ の範囲にある、

50

PASを熱可塑化する化合物をいう。PASとの均一な樹脂組成物を得るために、可塑剤は、ハンセン溶解度パラメータが $18.0 \sim 38.0 \text{ MPa}^{1/2}$ の範囲であることがより好ましい。ハンセン溶解度パラメータは、チャールズハンセンらによって開発されたソフト「Hansen Solubility Parameter in Practice」に収められている値を用いた。上記のソフト中にも記載がない可塑剤やポリマーの3次元ハンセン溶解度パラメータは、上記のソフトを用いたハンセン球法により算出することができる。

【0027】

可塑剤としては、例えば、環状PPSオリゴマー、線状PPSオリゴマー、ポリエチレングリコール、ポリエーテルイミド、ポリエーテルイミドオリゴマー、ポリアミド、ポリアミドオリゴマー、芳香族ポリエステル、芳香族ポリエステルオリゴマー、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピロリドン、ポリビニルピロリドンと酢酸ビニルの共重合体、セルロースエステル、ポリフェニルエーテル、ポリスルホン、ベンゾフェノン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ジフェニルスルフィド、4,4'-ジブromoビフェニル、1-フェニルナフタレン、2,5-ジフェニル-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ジフェニルオキサゾール、トリフェニルメタノール、N,N-ジフェニルホルムアミド、ベンジル、アントラセン、4-ベンゾイルビフェニル、ジベンゾイルメタン、2-ビフェニルカルボン酸、ジベンゾチオフエン、ペンタクロロフェノール、1-ベンジル-2-ピロリジオン、9-フルオレノン、2-ベンゾイルナフタレン、1-プロモナフタレン、1,3-ジフェノキシベンゼン、フルオレン、1-フェニル-2-ピロリジノン、1-メトキシナフタレン、1-エトキシナフタレン、1,3-ジフェニルアセトン、1,4-ジベンゾイルブタン、フェナントレン、4-ベンゾイルビフェニル、1,1-ジフェニルアセトン、0,0'-ビフェノール、2,6-ジフェニルフェノール、トリフェニレン、2-フェニルフェノール、チアントレン、3-フェノキシベンジルアルコール、4-フェニルフェノール、9,10-ジクロロアントラセン、トリフェニルメタン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ジブromoベンゾフェノン、9,10-ジフェニルアントラセン、フルオランテン、ジフェニルフタレート、ジフェニルカルボネート、2,6-ジメトキシナフタレン、2,7-ジメトキシナフタレン、4-プロモジフェニルエーテル、ピレン、9,9'-ビ-フルオレン、4,4'-イソプロピルリデン-ジフェノール、イプシロン-カプロラクタム、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、ジフェニルイソフタレート、ジフェニルターフタレート、1-クロロナフタレン又はN-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」)が挙げられるが、分子量が小さく事後的な溶解が容易であるため、環状PPSオリゴマー、線状PPSオリゴマー、ベンゾフェノン、ジフェニルイソフタレート、ジフェニルターフタレート、ジフェニルスルホン又はジフェニルスルフィドが好ましく、末端官能基の影響がない環状PPSオリゴマーがより好ましい。PASと基本構造が同じである環状PPSオリゴマーを可塑剤として用いることで、樹脂組成物及び樹脂成形物は、均一に相溶した状態となり、高い値のドラフト比で巻取り及び延伸を行うことができる。

【0028】

樹脂組成物調製工程で調製される樹脂組成物は、PASや可塑剤以外の添加剤を含有しても構わない。

【0029】

そのような添加剤としては、例えば、セルロースエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリビニル化合物、ポリカーボネート、ポリ(メタ)アクリレート、ポリスルホン若しくはポリエーテルスルホン等の樹脂、酸化防止剤、有機滑剤、結晶核剤、有機粒子、無機粒子、末端封鎖剤、鎖延長剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、着色防止剤、艶消し剤、抗菌剤、制電剤、消臭剤、難燃剤、耐候剤、帯電防止剤、抗酸化剤、イオン交換剤、消泡剤、着色顔料、蛍光増白剤又は染料が挙げられる。

【0030】

樹脂組成物調製工程で調製された樹脂組成物は、一旦ペレット化し、それを再度溶融し

10

20

30

40

50

てから成形工程に供しても構わないし、ペレット化せずに直接成形工程に供しても構わない。

本発明の分離膜の製造方法が備える成形工程において、例えば、吐出口金として中央部に気体の流路を配した二重環状ノズルを用いることで、中空糸膜となり得る中空状の樹脂成形物、すなわち中空糸を成形することができる。樹脂組成物は吐出口金から空気中に吐出されても構わないし、樹脂成形物は冷却装置により冷却されることで成形されても構わない。

【0031】

樹脂成形物は、巻取装置により巻き取られても構わない。この場合、巻取装置による巻取速度 / 吐出口金からの吐出速度で示されるドラフト比の値は、得られる分離膜の配向度を高めるため、20以上である必要があるが、糸切れなく紡糸を行うために1,000以下であることが好ましく、50~900であることがより好ましく、70~850であることがさらに好ましく、100~800であることがさらに好ましい。なお得られる分離膜の配向度を高める観点からも、樹脂組成物調製工程において調製される樹脂組成物に占めるPASの割合は、55~90質量%が好ましく、60~80質量%がより好ましい。

10

また、樹脂成形物の配向度は、1.05以上であることが好ましく、1.10以上であることがより好ましく、1.25以上であることがさらに好ましい。

樹脂成形物の配向度は、分離膜の配向度と同様の方法により算出することができる。

【0032】

本発明の分離膜の製造方法として、樹脂組成物調製工程の後に、樹脂成形物を延伸する延伸工程を含むことが好ましい。成形工程において形成された樹脂成形物を延伸することで、得られる分離膜の配向度を高めることができる。樹脂成形物は、一旦巻取装置により巻き取り、それを再度巻き出してから延伸工程に供しても構わないし、直接延伸工程に供しても構わない。

20

【0033】

本発明の分離膜の製造方法が備えることがある、延伸工程における延伸の方法としては、例えば、樹脂成形物を加熱ロール上で搬送しながら加熱し、加熱ロール間の周速差を用いて延伸する方法、又は、乾熱オープン若しくは温溶媒中を搬送して加熱し、加熱ロール間の周速差を用いて延伸する方法が挙げられる。延伸は1段で行っても構わないし、2段以上の多段で行っても構わない。

30

【0034】

樹脂成形物を延伸する温度は、樹脂成形物（延伸後）の配向度を高めるために40~120が好ましく、60~110がより好ましく、80~110がさらに好ましく、85~95が特に好ましい。また延伸倍率（多段での延伸を実施する際は、合計の延伸倍率）は、1.2~5.0倍が好ましく、1.4~4.5倍がより好ましく、1.6~4.0倍がさらに好ましい。また、樹脂成形物（延伸後）の配向度を高めるために、延伸速度は、20cm/分以上が好ましく、200cm/分以上がさらに好ましく、4000cm/分以上が特に好ましい。

延伸後の樹脂成形物の配向度は、1.20以上であることが好ましく、1.60以上であることがより好ましく、2.00以上であることがさらに好ましく、3.00以上であることが特に好ましい。

40

延伸後の樹脂成形物の配向度は、分離膜の配向度と同様の方法により算出することができる。

【0035】

本発明の分離膜の製造方法が備える浸漬工程で用いる溶媒は、可塑剤を溶解する溶媒であれば特に限定はされないが、PASを溶解し難く可塑剤を溶解し易い溶媒が好ましく、NMP、テトラヒドロフラン、1-クロロナフタレン、クロロホルム、パラキシレン、ベンゼン、ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミドがより好ましい。

【実施例】

【0036】

50

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0037】

[測定方法及び評価方法]

(1) P A S の重量平均分子量 (M w) 測定

G P C の測定条件は以下のとおりとした。

装置 : S S C - 7 1 0 0 (センシユー科学製)

カラム名 : G P C 3 5 0 6 (センシユー科学製)

溶離液 : 1 - クロロナフタレン

検出器 : 示差屈折率検出器

カラム温度 : 2 1 0

プレ恒温槽温度 : 2 5 0

ポンプ恒温槽温度 : 5 0

検出器温度 : 2 1 0

流量 : 1 . 0 m L / 分

試料注入量 : 3 0 0 μ L (サンプル濃度 : 約 0 . 2 質量 %)

標準物質 : ポリスチレン (P S S 製 ; p s 8 1 2 4 , p s 1 2 0 3 4 , p s 1 8 0 7 4 , p s 2 3 0 2 5)

【0038】

(2) 空隙の平均孔径

液体窒素で凍結した分離膜をカミソリで切断する。切断した分離膜の断面 Z を原子間力顕微鏡 (B r u k e r A X S 社製 D i m e n s i o n F a s t S c a n) で観察した。中空系膜の場合、分離膜の外表面の 3 箇所から、分離膜の膜厚方向に順に、等間隔に 5 分割した各領域 1 ~ 5 をそれぞれ設定する。平膜の場合は、一方の表面の 3 箇所から分離膜の膜厚方向に順に、等間隔に 5 分割した各領域 1 ~ 5 をそれぞれ設定する。各領域 1 ~ 5 のそれぞれにおいて、各領域の中心に一辺が 2 0 0 n m 正方形の領域を観察した。この顕微鏡画像中に含まれるすべての空隙の孔径 d を算出し、その n 個の値 $d_1 \sim d_n$ の算術平均を、分離膜の空隙の平均孔径 D とした。

【0039】

(3) 分離膜、樹脂成形物の配向度

2 5 の条件下で 8 時間真空乾燥した分離膜をサンプルとし、近赤外ラマン分光装置を用いて、サンプルの長手方向 (M D) と、長手方向に対して垂直な方向 (平膜の幅方向又は中空系膜の径方向) (T D) とについて、ラマンスペクトルの $1, 0 8 0 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド (スルフィド結合 (P h S P h))、及び、 $7 4 5 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンド (フェニル環面外変角振動) の強度をそれぞれ測定した。

分離膜の配向度 D O は、 $1, 0 8 0 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドの強度をそれぞれ I_{P-MD} 、 I_{P-TD} とし、 $7 4 5 \text{ cm}^{-1}$ 付近のバンドの強度それぞれを I_{E-MD} 、 I_{E-TD} としたとき、下記の式 (8) により算出することができる。

また、樹脂成形物、及び延伸後の樹脂成形物の配向度についても、分離膜の配向度と同様に測定を行い算出した。

【0040】

$$D O (-) = (I_{P-MD} / I_{E-MD}) / (I_{P-TD} / I_{E-TD}) \quad \cdots \text{式 (8)}$$

具体的な測定条件は以下のとおりとした。

【0041】

装置 : 近赤外ラマン分光装置 (P h o t o n D e s i g n)

条件 : 測定モード ; 顕微ラマン

対物レンズ ; $\times 2 0$

ビーム径 ; $5 \mu \text{ m}$

クロススリット ; $5 0 0 \mu \text{ m}$

光源 ; Y A G レーザー / $1, 0 6 4 \text{ n m}$

10

20

30

40

50

レーザーパワー；1 W
 回折格子；Single 300 gr / mm
 スリット；100 μm
 検出器；InGaAs（日本ローパー製）

【0042】

(4) 分離膜の膜透過流束

10質量%のイソプロピルアルコール水溶液に1時間浸漬して親水化した分離膜に、濃度2,000 ppmの硫酸マグネシウム水溶液を供給水として温度25℃、操作圧力0.75 MPaで供給してろ過処理し、分離膜の面積及び得られた透過水量に基づいて、下記の式(9)により膜透過流束を算出した。

$$\text{膜透過流束 (m}^3\text{/m}^2\text{/日/MPa)} = \text{1日当たりの透過水量 / 膜面積 / 0.75} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(9)}$$

【0043】

なお分離膜が中空系膜である場合には、中空系膜を充填した小型モジュールを作製して上記のろ過処理をした。

より具体的には、外径基準の膜面積が0.1 m²になるように中空系膜を束ねてプラスチック製パイプに挿入し、中空系膜束の端部とパイプとの間隙を熱硬化性樹脂で封止した後、両端部を切断することで小型モジュールを得た。

【0044】

(5) 分離膜の2価イオン阻止率

膜透過流束の評価における供給水及び透過水中の電気伝導度を電気伝導率計で測定し、下記の式(10)により2価イオン阻止率を算出した。

$$\text{2価イオン阻止率 (\%)} = 100 \times \{ 1 - (\text{透過水の電気伝導度} / \text{供給水の電気伝導度}) \} \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(10)}$$

【0045】

(6) 分離膜の空隙率

分離膜の空隙率は、25℃の条件下で8時間真空乾燥した、分離膜の密度をρ₁、分離膜が含有する樹脂の密度をρ₂としたとき、下記の式(2)により算出した。

$$(\%) = (1 - \rho_1 / \rho_2) \times 100 \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(2)}$$

分離膜の形状が中空系、すなわち分離膜が中空系膜である場合には、中空系膜の密度ρ₁は、中空系膜の長さLを測定後、25℃の条件下で8時間真空乾燥した中空系膜の質量Mを測定し、さらに中空系膜の外径をD₁、内径をD₂とし、下記の式(3)により算出した。

$$\rho_1 (\text{g/cm}^3) = M / [\pi \{ (D_1 / 2)^2 - (D_2 / 2)^2 \} \times L] \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(3)}$$

なお中空系膜の外径D₁及び内径D₂は、上記の断面Zを走査型電子顕微鏡で撮影し、無作為に選択した10箇所の外径及び内径を測定し、それぞれの平均値として算出した。また中空率は、算出した中空系膜の外径D₁及び内径D₂の値から、下記の式(4)により算出した。

$$\text{中空率 (\%)} = (D_2^2 / D_1^2) \times 100 \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(4)}$$

【0046】

(7) 分離膜の曲路率

分離膜の曲路率は、分離膜の孔の空隙(m)をD、空隙率(%)をε、透過係数(m²)をkとし、下記の式(5)により算出した。

$$\text{曲路率 (-)} = (D / 4) \times (\epsilon / 200k) \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(5)}$$

kは、分離膜の形状が平膜の場合、下記の式(6)により算出した。またkは、分離膜が中空系膜の場合、下記の式(7)により算出した。

$$k (\text{m}^2) = Q \times \mu \times x / (P \times A) \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(6)}$$

$$k (\text{m}^2) = (Q \times \mu \times \ln(D_1 / D_2)) / (2 \times L \times P) \quad \cdot \cdot \cdot \text{式(7)}$$

ここで、Qは水の膜透過流量(m³/s)、μは水の粘度(Pa·s)、xは膜厚(m)、P(Pa)は印加圧力、Aは膜面積(m²)、D₁は中空系膜の外径(μm)、D₂は

10

20

30

40

50

中空系膜の内径 (μm)、 L は中空系膜の長さ (m)、である。

【0047】

(8) 破断強度

破断強度は、分離膜が中空系膜の場合、温度 20°C 、湿度 65% の条件下において、試料長 50mm 、引張速度 $100\text{mm}/\text{分}$ の条件で分離膜の長軸方向の引張試験を5回繰り返し、引張強度平均値を破断強度 (引張強度) (MPa) として算出した。また分離膜が平膜の場合、温度 20°C 、湿度 65% の条件下において、試料長 50mm 、試料幅 10mm 、引張速度 $100\text{mm}/\text{分}$ の条件で分離膜の長さ方向の引張試験を5回繰り返し、引張強度平均値を破断強度 (MPa) として算出した。なお引張試験に用いる引張試験機としては、テンシロン UCT-100 (オリエンテック社製) を使用した。

10

【0048】

[環状 PPS オリゴマー混合物の調製]

攪拌機付きの 70L オートクレーブに、 8.27kg の 47.5% 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 (70.0モル)、 2.96kg の 96% 質量% 水酸化ナトリウム水溶液 (71.0モル)、 11.44kg の NMP (116.0モル)、 1.72kg の酢酸ナトリウム (21.0モル)、及び、 10.5kg のイオン交換水を仕込み、常圧で窒素ガスを通じながら約 240°C まで約3時間かけて徐々に加熱し、精留塔を介して 14.8kg の水及び 280g の NMP を留出させた後、オートクレーブを 160°C に冷却した。なお、この脱液操作の間に、仕込んだイオン成分 1モル 当たり 0.02モル の硫化水素が系外に飛散した。

20

【0049】

次に、オートクレーブに 10.3kg の p -ジクロロベンゼン (70.3モル) 及び 9.00kg の NMP (91.0モル) を加え、オートクレーブを窒素ガス下に密封した。内容物を 240rpm で攪拌しながら、 $0.6^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 270°C まで昇温し、この温度で 140分 間保持した。その後、 1.26kg の水 (70.0モル) を 15分 かけて圧入しながら 250°C まで $1.3^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却し、さらに 220°C まで $0.4^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で冷却してから、室温近傍まで急冷し、スラリー < 1 > を得た。このスラリー < 1 > を 20.0kg の NMP で希釈し、スラリー < 2 > を得た。 80°C に加熱した 10kg のスラリー < 2 > をふるい (80mesh 、目開き 0.175mm) で濾別し、メッシュオン成分としてスラリーを含んだ顆粒状 PPS 樹脂を得た。また、濾液成分として 7.5kg のスラリー < 3 > を得た。

30

【0050】

得られたスラリー < 3 > の $1,000\text{g}$ をロータリーエバポレーターに仕込み、窒素ガスで置換してから、減圧下 $100\sim 150\text{mmHg}$ で 1.5時間 処理した後に、真空乾燥機で 150°C 、 1時間 処理して固形物を得た。この固形物に、 $1,200\text{g}$ (スラリー < 3 > の 1.2 倍量) のイオン交換水を加えた後、 70°C で 30分 間攪拌して、再スラリー化した。このスラリーを目開き $10\sim 16\mu\text{m}$ のガラスフィルターで吸引濾過した。得られた白色ケーキに $1,200\text{g}$ のイオン交換水を加えて 70°C で 30分 間攪拌して再スラリー化し、同様に吸引濾過後、 70°C で 5時間 真空乾燥して、 11.0g の PPS 混合物 < 1 > を得た。この PPS 混合物 < 1 > の GPC 測定を行った結果、数平均分子量 (M_n) は $5,200$ 、重量平均分子量 (M_w) は $28,900$ であり、クロマトグラムを解析した結果、分子量 $5,000$ 以下の成分の質量分率は 39% 、分子量 $2,500$ 以下の成分の質量分率は 32% であった。PPS 混合物 < 1 > を 5g 分取し、溶剤として 120g のクロロホルムを用いて、浴温約 80°C でソックスレー抽出法により 3時間 、PPS 混合物 < 1 > と溶剤とを接触させ、抽出液スラリーを得た。得られた抽出液スラリーは、室温で一部固形状成分を含むスラリー状であった。

40

【0051】

この抽出液スラリーからエバポレーターを用いてクロロホルムを留去した後、真空乾燥機にて 70°C で 3時間 処理して、 2.1g の固形物 (PPS 混合物 < 1 > に対し、収率 42%) を得た。このようにして得られた固形物についての赤外分光分析 (装置: 島津社製

50

のFTIR-8100A)、高速液体クロマトグラフィー(装置:島津社製のLC-10;カラム:C18;検出器:フォトダイオードアレイ)により成分分割された成分のマススペクトル分析(装置:日立製のM-1200H)及びMALDI-TOF-MSによる分子量情報より、この固形物は繰り返し単位数4~12の環状PPSオリゴマーを主成分とする混合物であることが分かった。

【0052】

(実施例1)

市販のPPS(東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”; ρ は $1.34(\text{g}/\text{cm}^3)$)60.0質量%と、環状PPSオリゴマー40.0質量%とを二軸押出機にて300で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し300で熔融混練した後に、紡糸温度300の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量30g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が3個配置されて1個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径0.86mm、スリット間ピッチ0.10mm、スリット巾0.12mm)を12ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置(チムニー)上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置(長さ1m)へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が58.0となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、温度90.0、倍率3.3倍、延伸速度4000.0cm/分の条件下で延伸した後、25のNMPに12時間浸漬し、環状PPSオリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表1に示した。

【0053】

(実施例2)

市販のPPS(東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”)60.0質量%と、環状PPSオリゴマー40.0質量%とを二軸押出機にて300で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し300で熔融混練した後に、紡糸温度300の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量30g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が3個配置されて1個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径0.86mm、スリット間ピッチ0.10mm、スリット巾0.12mm)を12ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置(長さ1m)へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が58.0となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、25のNMPに12時間浸漬し、環状PPSオリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表1に示した。

【0054】

(実施例3)

市販のPPS(東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”)60.0質量%と、環状PPSオリゴマー40.0質量%とを二軸押出機にて300で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し300で熔融混練した後に、紡糸温度300の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量24g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が3個配置されて1個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径0.86mm、スリット間ピッチ0.10mm、スリット巾0.12mm)を12ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置(長さ1m)へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が72.0となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、25のNMPに12時間浸漬し、環状PPSオリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を

表 1 に示した。

【 0 0 5 5 】

(実施例 4)

市販の P P S (東レ製 “ トレリナ (登録商標) E 1 3 8 0 ” ;₂ は $1.34 \text{ (g / c m }^3 \text{)}$) 6 0 . 0 質量 % と、環状 P P S オリゴマー 4 0 . 0 質量 % とを二軸押出機にて 3 0 0 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 3 0 0 で熔融混練した後に、紡糸温度 3 0 0 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 3 0 g / 分の条件で、口金孔 (弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0 . 8 6 mm、スリット間ピッチ 0 . 1 0 mm、スリット巾 0 . 1 2 mm) を 1 2 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置 (チムニー) 上端までの距離 L が 3 0 mm となるように冷却装置 (長さ 1 m) へ導き、2 5 、風速 1 . 5 m / 秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 5 8 . 0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸 (樹脂成形物) を得た。この中空糸を、温度 8 5 . 0 、倍率 2 . 0 倍、延伸速度 3 0 0 . 0 c m / 分の条件下で延伸した後、2 5 の N M P に 1 2 時間浸漬し、環状 P P S オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

10

【 0 0 5 6 】

(実施例 5)

市販の P P S (東レ製 “ トレリナ (登録商標) E 1 3 8 0 ” ;₂ は $1.34 \text{ (g / c m }^3 \text{)}$) 6 0 . 0 質量 % と、環状 P P S オリゴマー 4 0 . 0 質量 % とを二軸押出機にて 3 0 0 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 3 0 0 で熔融混練した後に、紡糸温度 3 0 0 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 3 0 g / 分の条件で、口金孔 (弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0 . 8 6 mm、スリット間ピッチ 0 . 1 0 mm、スリット巾 0 . 1 2 mm) を 1 2 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置 (チムニー) 上端までの距離 L が 3 0 mm となるように冷却装置 (長さ 1 m) へ導き、2 5 、風速 1 . 5 m / 秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 5 8 . 0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸 (樹脂成形物) を得た。この中空糸を、温度 8 5 . 0 、倍率 2 . 0 倍、延伸速度 2 0 . 0 c m / 分の条件下で延伸した後、2 5 の N M P に 1 2 時間浸漬し、環状 P P S オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

20

30

【 0 0 5 7 】

(実施例 6)

市販の P P S (東レ製 “ トレリナ (登録商標) E 1 3 8 0 ” ;₂ は $1.34 \text{ (g / c m }^3 \text{)}$) 6 0 . 0 質量 % と、環状 P P S オリゴマー 4 0 . 0 質量 % とを二軸押出機にて 3 0 0 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 3 0 0 で熔融混練した後に、紡糸温度 3 0 0 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 3 0 g / 分の条件で、口金孔 (弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0 . 8 6 mm、スリット間ピッチ 0 . 1 0 mm、スリット巾 0 . 1 2 mm) を 1 2 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置 (チムニー) 上端までの距離 L が 3 0 mm となるように冷却装置 (長さ 1 m) へ導き、2 5 、風速 1 . 5 m / 秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 5 8 . 0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸 (樹脂成形物) を得た。この中空糸を、温度 8 5 . 0 、倍率 1 . 5 倍、延伸速度 2 0 0 . 0 c m / 分の条件下で延伸した後、2 5 の N M P に 1 2 時間浸漬し、環状 P P S オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

40

【 0 0 5 8 】

50

(実施例 7)

市販の PPS (東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”;₂は 1.34 (g/cm³)) 60.0 質量%と、環状 PPS オリゴマー 40.0 質量%とを二軸押出機にて 300 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 300 で熔融混練した後に、紡糸温度 300 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 30 g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0.86 mm、スリット間ピッチ 0.10 mm、スリット巾 0.12 mm)を 12 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置(チムニー)上端までの距離 L が 30 mm となるように冷却装置(長さ 1 m)へ導き、25、風速 1.5 m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 58.0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、温度 85.0、倍率 1.5 倍、延伸速度 20.0 cm/分の条件下で延伸した後、25 の NMP に 12 時間浸漬し、環状 PPS オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

10

【0059】

(実施例 8)

市販の PPS (東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”) 60.0 質量%と、環状 PPS オリゴマー 40.0 質量%とを二軸押出機にて 300 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

20

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 300 で熔融混練した後に、紡糸温度 300 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 30 g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0.86 mm、スリット間ピッチ 0.10 mm、スリット巾 0.12 mm)を 12 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離 L が 30 mm となるように冷却装置(長さ 1 m)へ導き、25、風速 1.5 m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 58.0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、50 の 1-クロロナフタレンに 12 時間浸漬し、環状 PPS オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

30

【0060】

(比較例 1)

市販の PPS (東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”) 60.0 質量%と、環状 PPS オリゴマー 40.0 質量%とを二軸押出機にて 300 で熔融混練し、均質化した後にペレット化して、熔融紡糸用の樹脂組成物を得た。

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し 300 で熔融混練した後に、紡糸温度 300 の熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 30 g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径 0.86 mm、スリット間ピッチ 0.10 mm、スリット巾 0.12 mm)を 12 ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離 L が 30 mm となるように冷却装置(長さ 1 m)へ導き、25、風速 1.5 m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が 14.0 となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、25 の NMP に 12 時間浸漬し、環状 PPS オリゴマーを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表 1 に示した。

40

【0061】

(比較例 2)

市販の PPS (東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”) 100.0 質量%を二軸押出機に供給し 310 で熔融混練した後に、紡糸温度 310 とした熔融紡糸パックへ導入して、吐出量 30 g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が 3 個配置されて 1 個の

50

吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径0.86mm、スリット間ピッチ0.10mm、スリット巾0.12mm)を12ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置(長さ1m)へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が58.0となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。得られた分離膜の物性を表1に示した。圧力0.75MPaでは、透水性を示さなかった。

【0062】

(比較例3)

市販のPPS(東レ製“トレリナ(登録商標)E2088”;₂は1.34(g/cm³)60.0質量%と、環状PPSオリゴマー40.0質量%とを二軸溶融混練機に供し、300で溶融製膜を実施した。ドラム温度を60とし、巻き取り速度を調整することで、膜厚30μmのPPSポリマー/環状PPSオリゴマー混合物フィルム(樹脂成形物)を作製した。得られたフィルムを直径5cmの円形状に切り出し、100のNMP100mLに12時間浸漬し、環状PPSオリゴマーを溶解除去した。NMP20mLで洗浄し、続いてイオン交換水で3回洗浄を繰り返した後、100で3時間真空乾燥してPPS分離膜を作製した。得られた分離膜の物性を表1に示した。

10

【0063】

(比較例4)

市販のPPS(東レ製;“トレリナ(登録商標)E2088”)50.0質量%と、環状PPSオリゴマー50.0質量%とを二軸溶融混練機に供し、300で溶融製膜を実施した。ドラム温度を60とし、巻き取り速度を調整することで、膜厚30μmのPPSポリマー/環状PPSオリゴマー混合物フィルム(樹脂成形物)を作製した。得られたフィルムを直径5cmの円形状に切り出し、100のNMP100mLに12時間浸漬し、環状PPSオリゴマーを溶解除去した。NMP20mLで洗浄し、続いてイオン交換水で3回洗浄を繰り返した後、100で3時間真空乾燥してPPS分離膜を作製した。空隙率は50%、破断強度が48MPaであった。圧力0.75MPaでは、膜破れが起こり、分離性能を評価することができなかった。

20

【0064】

(比較例5)

市販のPPS(東レ製“トレリナ(登録商標)E1380”)60.0質量%と、ジフェニルスルホン(東京化成製)40.0質量%とを二軸押出機にて290で溶融混練し、均質化した後にペレット化して、溶融紡糸用の樹脂組成物を得た。

30

乾燥させた樹脂組成物を二軸押出機に供給し300で溶融混練した後に、紡糸温度290の溶融紡糸パックへ導入して、吐出量30g/分の条件で、口金孔(弧状のスリット部が3個配置されて1個の吐出孔を形成するタイプ、吐出孔半径0.86mm、スリット間ピッチ0.10mm、スリット巾0.12mm)を12ホール有した吐出口金より下方に吐出した。この吐出により成形された中空糸を、吐出口金の下面から冷却装置上端までの距離Lが30mmとなるように冷却装置(長さ1m)へ導き、25、風速1.5m/秒の冷却風によって冷却し、油剤を付与して収束させた後、ドラフト比が14.0となるようにワインダーで巻き取り中空糸(樹脂成形物)を得た。この中空糸を、25のNMPに12時間浸漬し、ジフェニルスルホンを溶解除去した。得られた分離膜の物性を表1に示した。

40

【0065】

実施例1の分離膜は、実施例2の分離膜よりも除去性能が向上している。同じPPS質量比率の樹脂組成物においては、配向度が高い方が2価イオン阻止率が高くなる結果となった。また、配向度は、延伸倍率及び延伸速度が高いほど大きい。配向度が高いことで、分離膜中の分子鎖が並んだ密な構造を形成し、それにより高い分離性能を発揮していると推定している。比較例1の分離膜は、高い透水性を示したものの、2価イオン阻止率が5%に満たなかった。比較例2の分離膜は、透水性を発現せず、2価イオン阻止率の評価自

50

体ができなかった。比較例 3 の分離膜は、高い透水性を示したものの、2 価イオン阻止率が 5 % に満たなかった。比較例 1 及び比較例 3 の分離膜は、配向度が低く、分離膜中の分子鎖が疎な構造であるため、分離性能は低くなつたと推定している。比較例 4 は、圧力 0 . 7 5 M P a で膜破れが起こり、2 価イオン阻止率の評価自体ができなかった。比較例 4 の分離膜は、空隙率が 5 0 % と高く、空隙率が 4 0 % 以下の膜よりも膜への負荷が大きいためと考えられる。比較例 5 の分離膜は、2 価イオン阻止率を示さなかった。空隙の平均孔径が大きく、空隙のみに透過液が流れることにより、分子レベルの分離性能を有してないと推定している。また、比較例 5 と同様の条件で作製した樹脂組成物は、ドラフト比を 2 0 . 0 以上とする条件では、糸切れが起こり中空系の巻き取りが行えなかった。

【 0 0 6 6 】

10

20

30

40

50

【 表 1 】

表1	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
PPS	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	100.0	60.0	50.0	60.0
環状PPSオリゴマー	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	—	40.0	50.0	—
ジフェニルスルホフォン	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40.0
分離膜形状	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	中空糸	平膜 (フィルム)	平膜 (フィルム)	中空糸
外径 (μm)	65	129	120	75	77	106	104	132	235	104	—	—	215
内径 (μm)	25	42	23	21	23	22	25	47	84	36	—	—	89
膜厚 (μm)	20	44	49	27	27	42	40	43	76	34	30	30	63
中空率 (%)	14.8	10.6	3.7	7.8	8.9	4.3	5.8	12.7	12.8	11.8	—	—	17.1
ドラフト比 (←)	58.0	58.0	72.0	58.0	58.0	58.0	58.0	58.0	14.0	58.0	—	—	14.0
樹脂成形物の配向度(←)	1.17	1.17	1.30	1.17	1.17	1.17	1.17	1.17	1.04	1.22	1.02	1.01	1.02
延伸倍率 (倍)	3.3	—	—	2.0	2.0	1.5	1.5	—	—	—	—	—	—
延伸温度 (°C)	90.0	—	—	85.0	85.0	85.0	85.0	—	—	—	—	—	—
延伸速度 (cm/分)	4000.0	—	—	300.0	20.0	200.0	20.0	—	—	—	—	—	—
樹脂成形物 (延伸後の配向度(←))	4.74	—	—	3.23	1.28	1.86	1.21	—	—	—	—	—	—
浸漬溶媒	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP	1-クロロナフタレン	NMP	NMP	NMP	NMP	NMP
空疎率 (%)	16	38	35	23	33	32	36	12	39	0	39	50	38
曲路率 (←)	56	39	40	48	38	42	37	31	18	—	2.6	—	37
分離膜の配向度(←)	4.50	1.04	1.11	3.10	1.08	1.55	1.06	1.08	1.01	1.22	1.02	1.01	1.02
空隙の平均孔径 (nm)	7.0	9.1	8.8	7.6	8.8	8.2	9.1	4.2	10.5	—	1.6	1.9	33
膜透過流量 (m ³ /m ² /日/MPa)	2.8 × 10 ⁻⁴	8.8 × 10 ⁻⁴	5.2 × 10 ⁻⁴	3.8 × 10 ⁻⁴	1.2 × 10 ⁻³	4.5 × 10 ⁻⁴	9.0 × 10 ⁻⁴	1.1 × 10 ⁻⁴	3.3 × 10 ⁻³	—	1.4 × 10 ⁻²	—	9.7 × 10 ⁻³
2価イオン阻止率 (%)	38	20	26	35	20	30	18	28	3	—	2	—	0
破断強度 (MPa)	79	22	26	67	23	34	23	25	18	—	55	48	49

10

20

30

40

【 0 0 6 7 】

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2018年7月30日出願の日本特許出願(特願2018-142175)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 6 8 】

本発明の分離膜は、有機溶媒を含む液状混合物の選択分離、有機溶媒又は強酸性若しくは強塩基性溶液の濃縮・精製、工業用超純水の製造、排水処理あるいは有価物の回収等に

50

用いることができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

審査官 目代 博茂

- (56)参考文献 特開2012-233018(JP,A)
特開2017-136587(JP,A)
国際公開第2016/175308(WO,A1)
国際公開第2016/159305(WO,A1)
特開昭61-227804(JP,A)
特開2014-189747(JP,A)
特表平07-500527(JP,A)
特開昭59-059917(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
B01D61/00-71/82
B01D53/22
C02F1/44