

【技術分類】 1-1-9 有機高分子多孔質体の製造法／膜・フィルム／複合法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 3 6

【技術名称】 1-1-9-1 複数の技術を組み合わせて細孔構造を形成（ポリマーコーティング）

【技術内容】

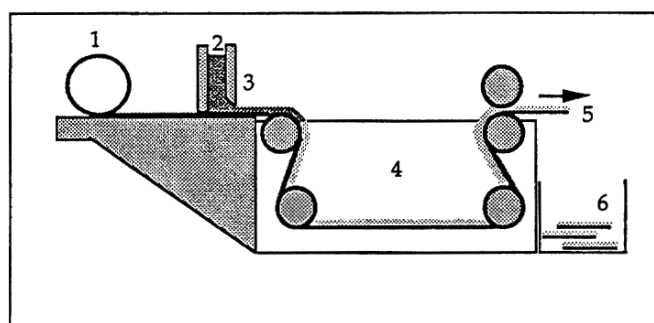
製膜時に種々の方法を組み合わせることにより、複合膜として製造する場合がある。特に多孔性膜の製造方法において、ポリマーコーティング法、モノマー重合法、ポリマー表面架橋法、界面重合法、プラズマ製膜法、フィリング重合法などがあり、それぞれが製膜法として確立されている。

ここでは、ポリマーコーティング法の例を取りあげる。非対称構造の多孔質膜の表面にポリマー溶液を塗布して、乾燥して薄膜を形成する方法であり、ここでは、ポリアクリロニトリル多孔性膜上にポリ塩化ビニルをコーティングする複合膜の例を取りあげた。

ポリアクリロニトリル（PAN）支持層は、相分離法により製膜した。図1に示したキャストイング装置を用いて、DMFに溶解したPANを不織布上にキャストした。少なくとも24時間水洗を行い、エタノール洗浄、ヘキサン洗浄を実施して2日間以上乾燥を行った。次いで、3-10wt%PVC-THF溶液をPAN支持膜の上にディップコートした。支持膜の端をガラス板で挟み、反対面にPVC溶液が回り込まないようにした。5-10分間保持した後に残りのPVA-THF溶液を除いた。その後、少なくとも1日間室温で乾燥させて複合膜を得た。

【図】

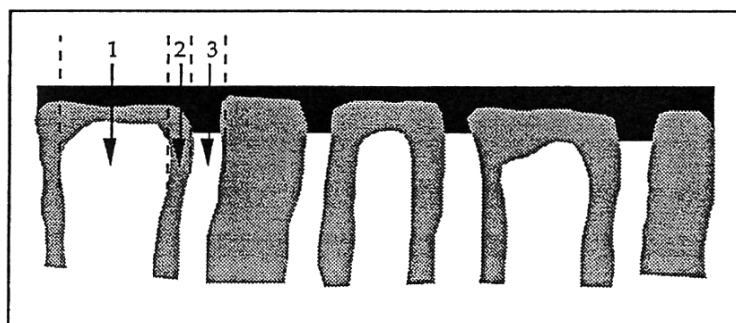
図1 キャスティング装置の概略図



出典：「Poly(vinyl chloride)polyacrylonitrile composite membranes for the dehydration of acetic acid.」、『J Membr Sci VOL.81 NO.1/2』、1993年6月16日、KOOPS G H、NOLTEN J A M、MULDER M H V、SMOLDERS C A 著、ELSEVIER 発行、59 頁 Fig.2 Schematic representation of a membrane casting machine. (1) Non-woven, (2) polymer solution, (3) casting knife, (4) coagulation bath, (5) support layer, (6) rinsing bath. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：多孔性支持膜を製造するためのキャストイング装置の概略図を示す。

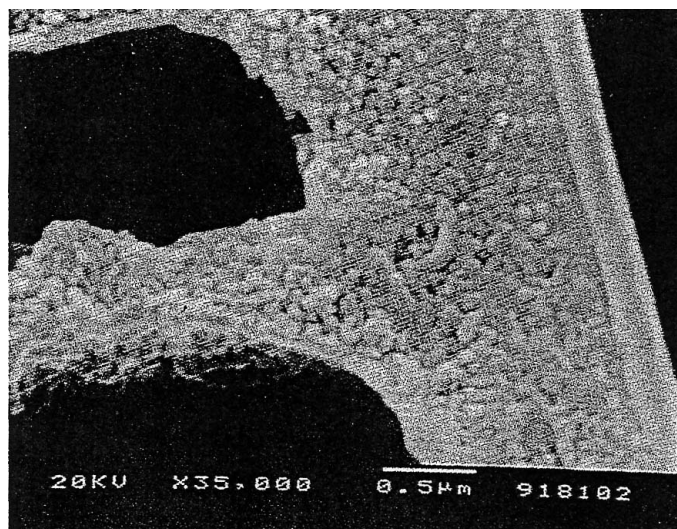
図2 ポリアクリロニトリル多孔性膜上にポリ塩化ビニルをコーティングした複合膜の構造



出典：「Poly(vinyl chloride)polyacrylonitrile composite membranes for the dehydration of acetic acid.」、*J Membr Sci* VOL.81 NO.1/2、1993 年 6 月 16 日、KOOPS G H、NOLTEN J A M、MULDER M H V、SMOLDERS C A 著、ELSEVIER 発行、58 頁 Fig.1 Schematic representation of a composite membrane showing three different permeating regions. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 2 の説明：ポリアクリロニトリル多孔性膜上にポリ塩化ビニルをコーティングした複合膜の構造を示す。

図 3 ポリアクリロニトリル多孔性膜上にポリ塩化ビニルをコーティングした複合膜の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Poly(vinyl chloride)polyacrylonitrile composite membranes for the dehydration of acetic acid.」、*J Membr Sci* VOL.81 NO.1/2、1993 年 6 月 16 日、KOOPS G H、NOLTEN J A M、MULDER M H V、SMOLDERS C A 著、ELSEVIER 発行、60 頁 Fig.3 Cross section of a PVC/PAN composite membrane; the thin white line is the PVC top layer($0.3\mu\text{m}$) and the grey layer with the macrovoids is the porous PAN support layer. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 3 の説明：ポリアクリロニトリル多孔性膜上にポリ塩化ビニルをコーティングした複合膜の走査型顕微鏡写真を示す。

【出典／参考資料】

「Poly(vinyl chloride)polyacrylonitrile composite membranes for the dehydration of acetic acid.」、*J Membr Sci* VOL.81 NO.1/2、1993 年 6 月 16 日、KOOPS G H、NOLTEN J A M、MULDER M H V、SMOLDERS C A 著、ELSEVIER 発行、57－70 頁

【技術分類】 1-1-9 有機高分子多孔質体の製造法／膜・フィルム／複合法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 3 6

【技術名称】 1-1-9-1 複数の技術を組み合わせて細孔構造を形成 (LB 膜のポリマーコーティング)

【技術内容】

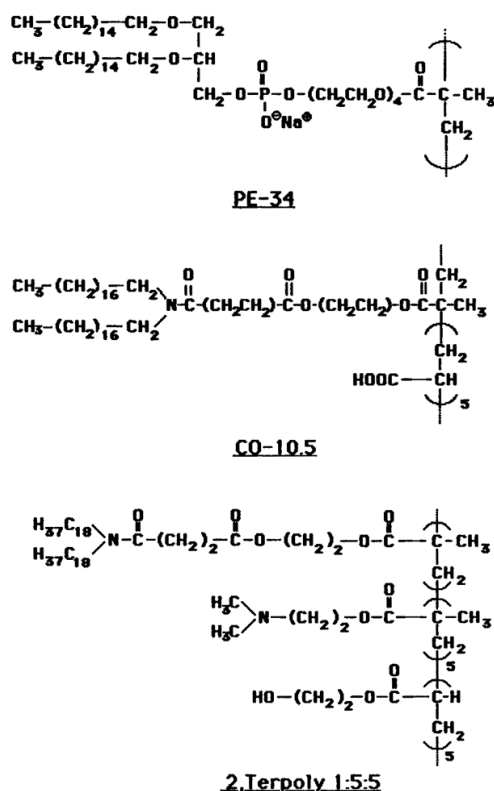
製膜時に種々の方法を組み合わせることにより、複合膜として製造する場合がある。特に多孔性膜の製造方法において、ポリマーコーティング法、モノマー重合法、ポリマー表面架橋法、界面重合法、プラズマ製膜法、フィリング重合法などがあり、それぞれが製膜法として確立されている。ポリマーコーティング法は、非対称構造の多孔質膜の表面にポリマー溶液を塗布・乾燥して薄膜を形成する方法である。ここでは、LB 膜を組み合わせたポリマーコーティング法の例を取りあげる。

多孔性の支持膜としては、ポリプロピレン (商品名: Celgard)、ポリテトラフルオロエチレン (商品名: GORE-TEX) を用いた。

LB 膜として用いたポリマー脂質の化学構造を図 1 に示した。それぞれの LB 膜を表面圧力がそれぞれ 30mNm^{-1} 、 40mNm^{-1} 、 40mNm^{-1} で製膜した。ディップ速度は、下方に 0.5cmmin^{-1} で、上方に 0.3cmmin^{-1} で行った。また、上方と下方の待ち時間として 5 分間を要した。積層時には、Y 型の製膜が観察された。

【図】

図 1 LB 膜として用いたポリマー脂質の化学構造



出典: 「Gas transfer in supported Langmuir-Blodgett films of polymeric lipids.」、 「Thin Solid Films VOL.180」、1989 年 11 月 21 日、STROEVE P、COELHO M A N、DONG S、LAM P、COLEMAN L B、FISKE T G 著、ELSEVIER 発行、242 頁 Fig.1 Polymeric lipids used for LB multilayers. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 1 の説明: LB 膜として用いたポリマー脂質の化学構造を示す。

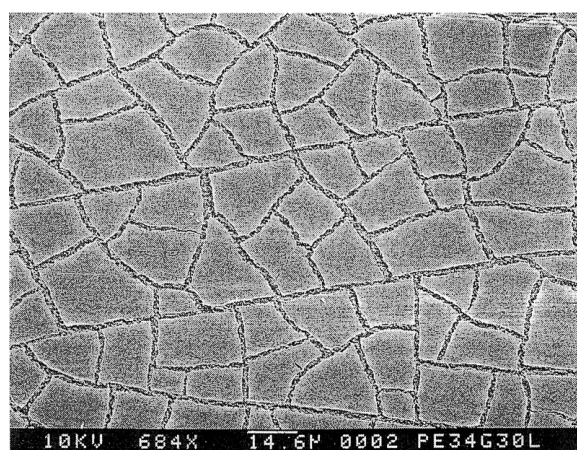
表1 Celgard 上に LB 膜として製膜した複合膜の積層回数とガス透過性

Lipid	Number of layers	$(P/L) \times 10^5 (\text{cm}^3(\text{STP}) \text{s}^{-1} \text{cm}^{-2} \text{Torr}^{-1})$		
		CH_4	N_2	CO_2
	0	196	159	126
PE-34	10	15.4	12.0	9.4
PE-34	50	3.6	2.4	2.2
CO-10.5	10	23.6	21.5	15.7
CO-10.5	20	9.0	7.1	6.2
CO-10.5	30	3.4	2.3	2.2

出典：「Gas transfer in supported Langmuir-Blodgett films of polymeric lipids.」、*Thin Solid Films* VOL.180」、1989 年 11 月 21 日、STROEVE P、COELHO M A N、DONG S、LAM P、COLEMAN L B、FISKE T G 著、ELSEVIER 発行、243 頁 Table 1 Gas permeabilities for composite membranes of polymeric lipids PE-34 and CO-10.5 on Celgard2400 at 25°C. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表1の説明：Celgard 上に LB 膜として製膜した複合膜の積層回数とガス透過性を示す。

図2 LB 膜を用いてポリマーコーティングした膜の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Gas transfer in supported Langmuir-Blodgett films of polymeric lipids.」、*Thin Solid Films* VOL.180」、1989 年 11 月 21 日、STROEVE P、COELHO M A N、DONG S、LAM P、COLEMAN L B、FISKE T G 著、ELSEVIER 発行、245 頁 Fig.4 SEM micrograph of GORE-TEX coated with 30 layers of lipid PE-34.(Magnification, 445x.). Reprinted with permission from ELSEVIER.

図2の説明：LB 膜を用いてポリマーコーティングした膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【出典／参考資料】

「Gas transfer in supported Langmuir-Blodgett films of polymeric lipids.」、*Thin Solid Films* VOL.180」、1989 年 11 月 21 日、STROEVE P、COELHO M A N、DONG S、LAM P、COLEMAN L B、FISKE T G 著、ELSEVIER 発行、241－248 頁

【技術分類】 1-1-9 有機高分子多孔質体の製造法／膜・フィルム／複合法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 3 6

【技術名称】 1-1-9-1 複数の技術を組み合わせて細孔構造を形成（モノマー重合法）

【技術内容】

製膜時に種々の方法を組み合わせることにより、複合膜として製造する場合がある。特に多孔性膜の製造方法において、ポリマーコーティング法、モノマー重合法、ポリマー表面架橋法、界面重合法、プラズマ製膜法、フィリング重合法などがあり、それぞれが製膜法として確立されている。

ここでは、モノマー重合法の例としてイオン交換膜の製造例をとりあげる。

概略の製造方法は図1に示すように、ポリ塩化ビニル多孔性膜をベースとして、スチレン(St)、ジビニルベンゼン(DVB)および添加剤を含浸させて重合を行い、その後芳香環部分にスルホン化反応を行う。添加剤としては、ジオクチルフタレート、ジオキサン、ケロシン、ジオクチルフタレート-ケロシン混合物などが用いられる。

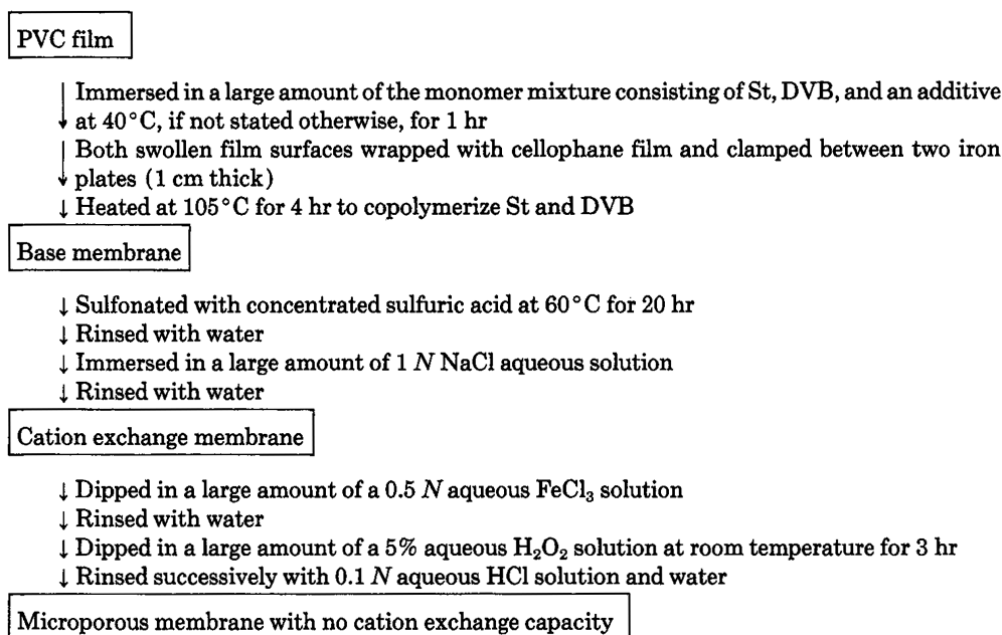
含浸させるモノマー、重合開始剤(BPO)および添加剤の仕込み組成は以下の比率を用いた。

$DVB/(St+DVB)=0.1$ 、 $BPO/(St+DVB)=0.015$ 、 $添加剤/(St+DVB)=0.25$

モノマー含浸は 40℃で 1 時間行い、重合はポリ塩化ビニル膜をスペーサで挟んだ状態で 105℃、4 時間実施した。得られた複合膜を、硫酸を用いて 60℃で 20 時間反応後、水で洗浄することによりスルホン化膜とした。

【図】

図1 モノマー重合法による多孔性複合膜の製造方法例



出典：「Preparation of microporous membranes from cation exchange membranes.」、*J Membr Sci* VOL.42 NO.3、1989 年 3 月 15 日、MIZUTANI Y、KUSUMOTO K、NISHIMURA M、ASADA E 著、ELSEVIER 発行、234 頁 挿入図 Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：モノマー重合法による多孔性複合膜の製造方法例を示す。ポリ塩化ビニル多孔性膜をベースとして、スチレン、ジビニルベンゼンおよび添加剤を含浸させて、重合を行う。その後、芳香環部分にスルホン化反応を行う。

表1 種々の条件でのモノマー重合法による多孔性複合膜の製造における重合後の重量増加

Composition of the monomer mixture (weight ratio)	Ultimate weight-increase ratio ^a at a soaking temperature of		
	25°C	40°C	53°C
DVB/(St+DVB)=0.1 DOP/(St+DVB)=0.25	0.49	0.64	0.88
DVB/(St+DVB)=0.4 DOP/(St+DVB)=0.25	0.49	0.68	0.85
DVB/(St+DVB)=0.1 Dioxane/(St+DVB)=0.25	0.52	0.79	1.33
DVB/(St+DVB)=0.1 Kerosene/(St+DVB)=0.25	0.15	0.20	0.28

^a $(W_d - W_0)/W_0$; W_d is film weight after immersing in the monomer mixture, and W_0 , initial film weight.
BPO/(St+DVB)=0.015.

出典：「Preparation of microporous membranes from cation exchange membranes.」、*J Membr Sci* VOL.42 NO.3」、1989年3月15日、MIZUTANI Y、KUSUMOTO K、NISHIMURA M、ASADA E 著、ELSEVIER 発行、237頁 Table 1 Ultimate weight increase by immersing the PVC film in the monomer mixture. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表1の説明：種々条件でのモノマー重合法による多孔性複合膜の製造と重合後の重量増加を示す。ポリ塩化ビニル多孔性膜をベースとして、スチレン、ジビニルベンゼンおよび添加剤を含浸させて、重合した。

表2 モノマー重合法により製造されたカチオン交換膜の性状

	Additive		
	Dioxane	DOP	Kerosene-DOP
<i>Base membrane</i>			
$(W_b - W_{PVC})/W_{PVC}$	1.77	2.01	1.46
<i>Cation exchange membrane</i>			
Electric resistance ($\Omega\text{-cm}^2$)	0.9	0.9	1.10
Cation exchange capacity (meq/g dry membrane)	3.07	3.07	2.62
Water content (g/g dry membrane)	0.62	0.61	0.54
Thickness of wet membrane (mm)	0.15	0.16	0.15
<i>Microporous membrane</i>			
Thickness of wet membrane (mm)	0.16	0.16	0.16
Porosity	0.78	0.82	0.69
$K_p \times 10^{13}$ (cm^2)	11.7	9.6	1.5
Pore radius $\times 10^6$ (cm)	3.5	3.1	1.3
Pore number $\times 10^{-10}$ (cm^{-2})	7.1	8.4	16.9
R_m ($\Omega\text{-cm}^2$)	0.6	0.5	1.1
Tortuosity factor	1.4	1.2	2.2

Soaking temperature, 41°C. W_b , weight of the base membrane. W_{PVC} , weight of the PVC component in the PVC film. Electric resistance was measured in a 0.5 N NaCl solution at 25°C with an alternating current of 1 kHz.

出典：「Preparation of microporous membranes from cation exchange membranes.」、*J Membr Sci* VOL.42 NO.3」、1989年3月15日、MIZUTANI Y、KUSUMOTO K、NISHIMURA M、ASADA E 著、ELSEVIER

発行、238 頁 Table 2 Properties of cation exchange membranes and microporous membranes.
Reprinted with permission from ELSEVIER.

表 2 の説明：種々条件でのモノマー重合法により製造されたカチオン交換膜の性状を示す。

【出典／参考資料】

「Preparation of microporous membranes from cation exchange membranes.」、*J Membr Sci* VOL.42 NO.3、1989 年 3 月 15 日、MIZUTANI Y、KUSUMOTO K、NISHIMURA M、ASADA E 著、ELSEVIER 発行、233－242 頁

【技術分類】 1-1-9 有機高分子多孔質体の製造法／膜・フィルム／複合法

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 3 6

【技術名称】 1-1-9-1 複数の技術を組み合わせて細孔構造を形成（界面重合法）

【技術内容】

製膜時に種々の方法を組み合わせることにより、複合膜として製造する場合がある。特に多孔質膜の製造において、ポリマーコーティング法、モノマー重合法、ポリマー表面架橋法、界面重合法、プラズマ製膜法、フィリング重合法などの方法があり、それぞれが製膜法として確立されている。

ここでは、界面重合法の例をとりあげる。支持膜に水溶性の芳香族ジアミンまたはトリアミンあるいはピペラジンの水溶液を含浸して支持膜表面の液滴を除去し、テレフタル酸クロライドまたはトリメシン酸クロライドを炭化水素系溶媒に溶解した架橋剤溶液を塗布して、支持膜表面上で界面重合を行って薄膜を形成する方法である。

ここでは、ポリスルホン多孔質膜を支持膜として、2%(w/v)MPD(m-フェニレンジアミン)水溶液と0.1%(w/v)TMC(トリメシン酸クロライド)-ヘキサン溶液を界面重合させることによりスキン層を形成させて、複合膜を製造した。

表1に界面重合法による複合化膜の製造条件、図1に界面重合で生成する代表的な化学構造を示した。

【図】

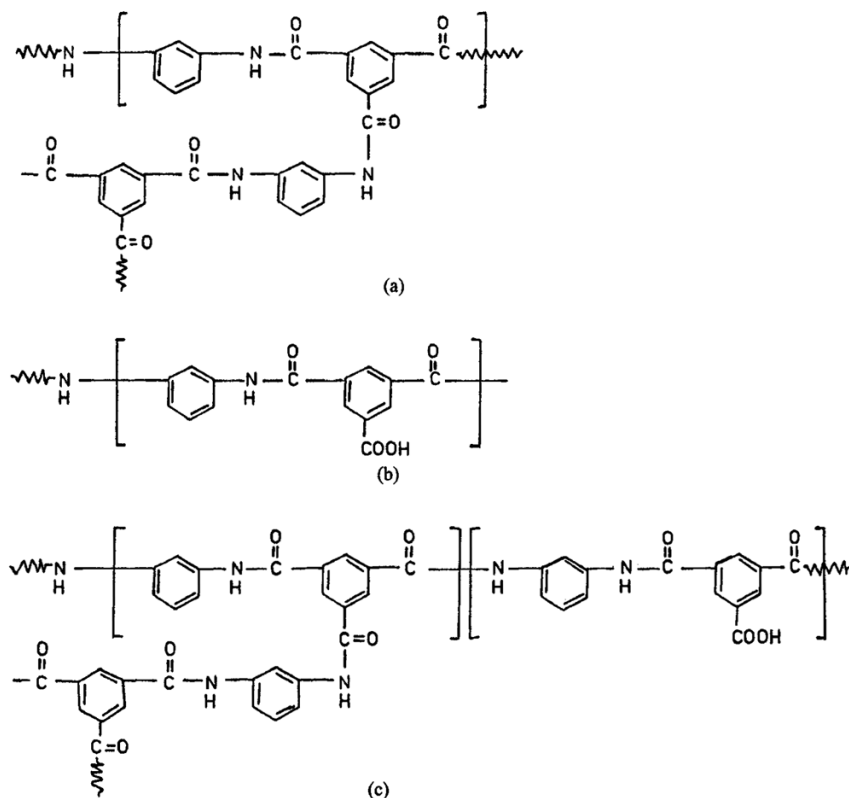
表1 界面重合法による複合化膜の製造条件

Reaction parameters	Initial membranes	Modified membranes
Coating temperature (°C)	25-30	10-15
Interfacial reaction time (s)	90	60
Curing temperature (°C)	60-65	60-62
Curing time (min)	10	7

出典：「Structure-performance correlation of polyamide thin film composite membranes: Effect of coating conditions on film formation.」、*J Membr Sci* VOL.211 NO.1、2003年1月1日、PRAKASH RAO A、JOSHI S V、TRIVEDI J J、DEVAMURARI C V、SHAH V J 著、ELSEVIER 発行、15頁 Table 1 Thin film coating conditions for composite membrane development. Reprinted with permission from ELSEVIER.

表1の説明：界面重合法による複合化膜の製造条件の例を示す。

図1 界面重合法で生成する代表的な化学構造例



出典：「Structure-performance correlation of polyamide thin film composite membranes: Effect of coating conditions on film formation.」、*J Membr Sci* VOL.211 NO.1、2003年1月1日、PRAKASH RAO A、JOSHI S V、TRIVEDI J J、DEVAMURARI C V、SHAH V J 著、ELSEVIER 発行、21頁 Fig.6 Different representations of PA chemical structure: (a) cross-linked network structure; (b) linear hydrophilic structure; (c) cross-linked hydrophilic structure. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：界面重合法で生成する代表的な化学構造例を示す。架橋ネットワーク構造(a)、親水性線状構造(b)、親水性架橋構造(c)造などを示す。

【出典／参考資料】

「Structure-performance correlation of polyamide thin film composite membranes: Effect of coating conditions on film formation.」、*J Membr Sci* VOL.211 NO.1、2003年1月1日、PRAKASH RAO A、JOSHI S V、TRIVEDI J J、DEVAMURARI C V、SHAH V J 著、ELSEVIER 発行、13－24頁