

【技術分類】 1 - 1 - 1 0 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 中空繊維化

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8 *

【技術名称】 1 - 1 - 1 0 - 1 溶液法

【技術内容】

中空繊維膜の製造方法には、溶液法、熔融法などがある。さらに溶液法として、乾湿式法、環式法、湿式法などがある（図 1 (a)）。

中空糸膜の紡糸は、図 1 に示すような装置を用いて行われる。注入流体には、一般的には液体を使用するが、不活性ガスを使用する場合もある。液体としては、製膜原液と同じ溶媒の凝固力を調節した溶液を使用する。

注入液法は、製膜原液の粘性が低く糸状形成が難しい条件でも紡糸が可能となる範囲が広いので、適用例が多い。また、注入気体法は製膜原液の粘性が高く、曳糸性にすぐれているポリマー溶液系の場合に採用されている。

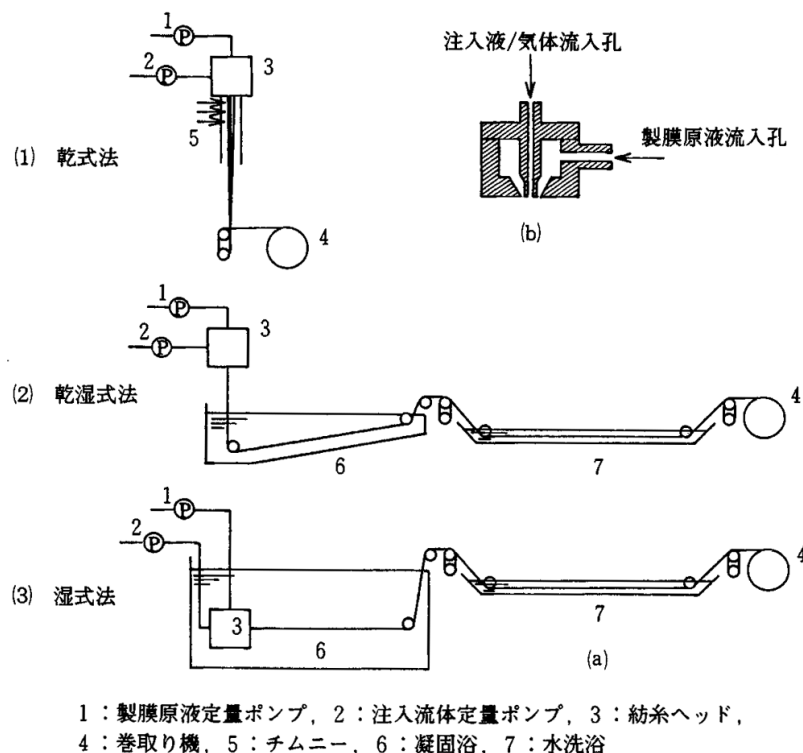
本例では、ポリスルホン（PS）20wt%を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）80wt%に溶解したものをを用いた。

図 2 に示すような装置と四重環ノズルを用いて、芯液（A 孔、脱イオン水）、ドープ（C 孔）、溶媒（B 及び D 孔）を吐出して凝固浴中に送入して凝固させる湿式紡糸及び 5cm の空間を経て凝固させる乾湿式紡糸を行った。

図 3 にポリスルホン多孔性中空糸の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図】

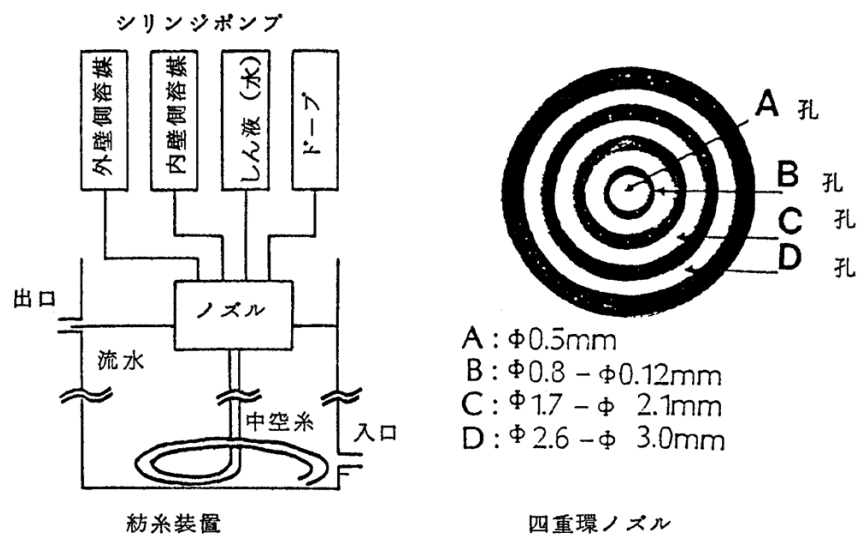
図 1 中空糸膜の製造方法(a)と中空糸膜紡糸口金模式図(b)



出典:「膜」、「多孔質体の性質とその応用技術」、1999 年 3 月 30 日、真山実著、フジテクノシステム発行、152 頁 図 6 中空糸膜の製造方法(a)と中空糸膜紡糸口金模式図(b)

図 1 の説明: 中空糸膜の製造方法(a)として、乾湿式法、環式法、湿式法を示す。また、中空糸膜紡糸口金模式図(b)を示す。

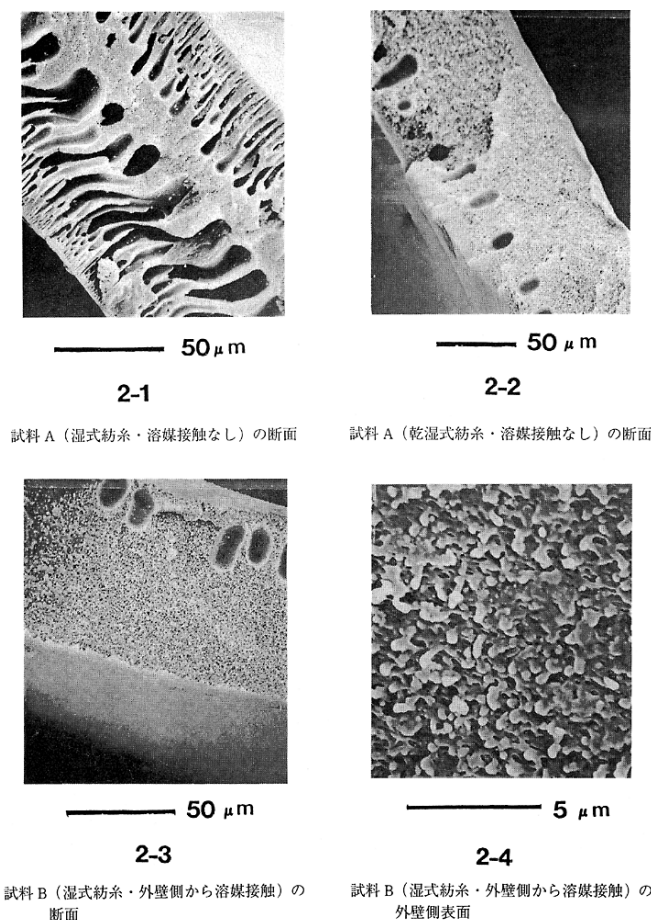
図2 紡糸装置の概念図と四重環ノズルの寸法



出典：「多孔質膜の構造制御」,「日本産業技術振興協会技術資料 NO.221」, 1992 年 9 月 24 日、本正秀、海老原成圭、坂入ふくの、北野武、平佐興彦、城孝吉著、日本産業技術振興協会発行、183 頁
図1 紡糸装置の概念図と四重環ノズルの寸法

図2の説明：紡糸装置の概念図と四重環ノズルの寸法を示す

図3 各種製造法によるポリスルホン多孔質中空糸の断面及び表面の走査型電子顕微鏡写真



出典：「多孔質膜の構造制御」,「日本産業技術振興協会技術資料 NO.221」, 1992 年 9 月 24 日、山本正秀、海老原成圭、坂入ふくの、北野武、平佐興彦、城孝吉著、日本産業技術振興協会発行、188 頁 写真 2 各種 PS 多孔質中空系の断面及び表面の SEM 写真

図 3 の説明：湿式法、乾湿法など各種製造法によるポリスルホン多孔質中空系の断面及び表面の走査型電子顕微鏡写真を示す。2-1 試料 A(湿式紡糸：溶媒接触なし)の断面、2-2 試料 A(乾湿式紡糸：溶媒接触なし) の断面、2-3 試料 B(湿式紡糸：外壁側からの溶媒接触)の断面、2-4 試料 B(湿式紡糸：外壁側からの溶媒接触)の外壁側断面。

【出典 / 参考資料】

「膜」,「多孔質体の性質とその応用技術」, 1999 年 3 月 30 日、真山実著、フジテクノシステム発行、145 - 164 頁

「多孔質膜の構造制御」,「日本産業技術振興協会技術資料 NO.221」, 1992 年 9 月 24 日、山本正秀、海老原成圭、坂入ふくの、北野武、平佐興彦、城孝吉著、日本産業技術振興協会発行、181 - 191 頁

【技術分類】 1 - 1 - 10 有機高分子多孔質体の製造法 / 膜・フィルム / 中空繊維化

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8 *

【技術名称】 1 - 1 - 10 - 2 熔融法

【技術内容】

中空繊維膜の製造方法には、溶液法、熔融法などがある。ここでは、ポリエチレンの中空繊維の熱誘起相分離法による製造例を取りあげる。

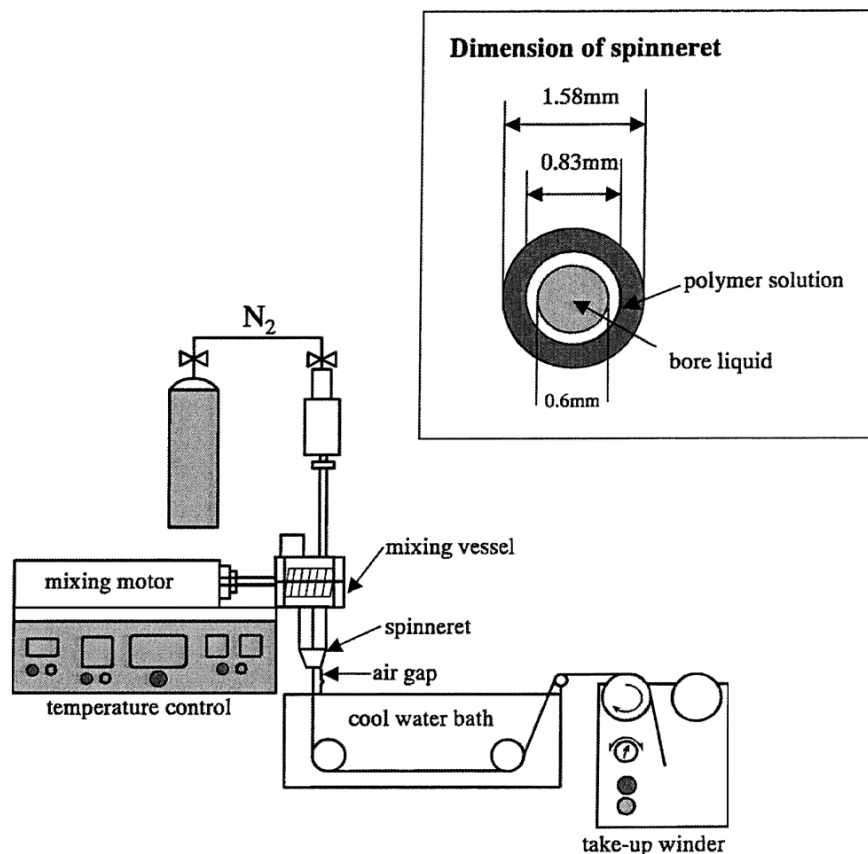
高密度ポリエチレン(HDPE)を基材として、分子量 ($M_w=250,000$, $M_w/M_n=7.0$ 、 $M_w=130,000$, $M_w/M_n=7.6$) の2種類を用いた。希釈溶媒として、ジイソデシルフタレート (DIDP)、液体パラフィン (LP) を用いた。

中空繊維膜は、図1に示すバッチ型の押出装置を用いて製膜した。HDPEと希釈溶媒を窒素雰囲気下で混合し、200℃で20分加熱した。二軸混合してHDPEと希釈溶媒を均一にした後に、ギアポンプを用いて、スピネルレットを用いて、0.2MPaの圧力で押し出した。スピネルレットのサイズは外径1.58mm、内径0.83mmのものを用いた。希釈溶媒を内部チューブから導入して、押し出されたポリマー混合物を冷水に投入して相分離を生じさせた。得られた中空繊維を巻き上げ機で巻き上げた。希釈溶媒のDIDPとLPは製膜後にそれぞれ、エタノールとヘキサンを用いて抽出した。

図2にHDPE-希釈溶媒の相図を、図3に得られた中空繊維膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。

【図】

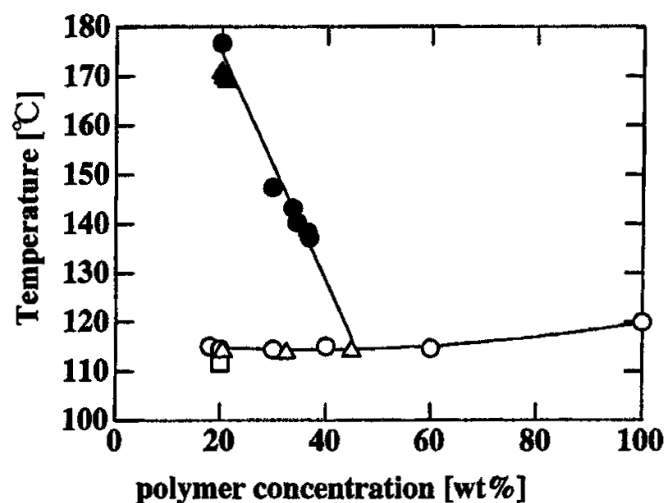
図1 製膜に用いたバッチ型押出装置の概略図



出典：「Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation」,「J Membr Sci VOL.223 NO.1/2」, 2003年9月15日、MATSUYAMA H, OKAFUJI H, TERAMOTO M, MAKI T, KUBOTA N 著、ELSEVIER 発行、121頁 Fig.1. Schematic diagram of batch-type extrusion apparatus for hollow fiber membranes preparation. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 1 の説明：製膜に用いたバッチ型押出装置の概略図を示す。

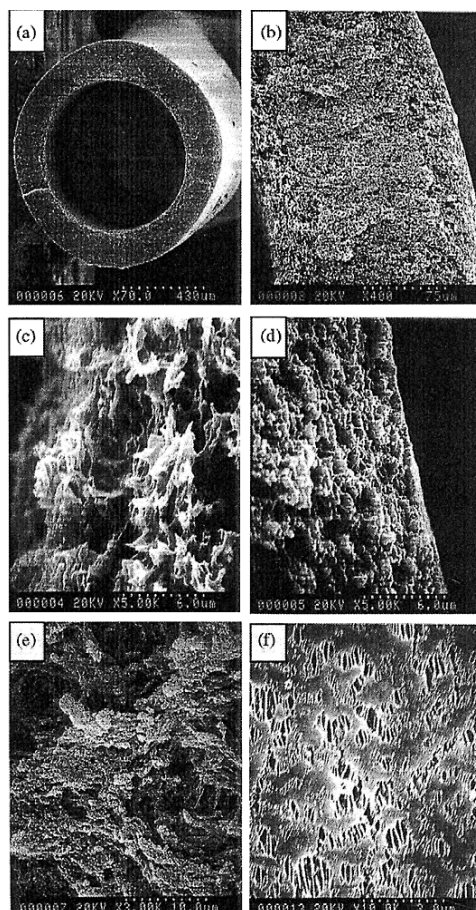
図 2 製膜に用いた HDPE-希釈溶媒の相図



出典：「Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation」,「J Membr Sci VOL.223 NO.1/2」, 2003 年 9 月 15 日、MATSUYAMA H、OKAFUJI H、TERAMOTO M、MAKI T、KUBOTA N 著、ELSEVIER 発行、122 頁 Fig.2 Phase diagrams. Cloud point: (●)HDPE25/DIDP; (▲)HDPE13/DIDP. Crystallization temperature: (○)HDPE25/DIDP; (◻)HDPE25/LP. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 2 の説明：製膜に用いた HDPE、希釈溶媒の相図を示す。

図 3 HDPE-希釈溶媒から製膜した中空繊維膜の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation」,「J Membr Sci VOL.223 NO.1/2」, 2003 年 9 月 15 日、MATSUYAMA H、OKAFUJI H、TERAMOTO M、MAKI T、KUBOTA N 著、ELSEVIER 発行、122 頁 Fig.3 SEM images of the hollow fiber membranes prepared from HDPE25 solution. Take-up speed: 0.238m/s; water bath temperature: 50 ; air gap distance: 5mm; diluent: DIDP. (a) Whole cross-section; (b) enlarged cross-section; (c) cross-section near the inner surface; (d) cross-section near the outer surface; (e) inner surface; (f) outer surface. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図 3 の説明：HDPE-希釈溶媒から製膜した中空繊維膜の走査型電子顕微鏡を示す。(a) 断面全体 (b) 断面拡大図 (c) 内表面側断面 (d) 外表面側断面(e) 内表面 (f) 外表面。

【出典 / 参考資料】

「Preparation of polyethylene hollow fiber membrane via thermally induced phase separation」,「J Membr Sci VOL.223 NO.1/2」, 2003 年 9 月 15 日、MATSUYAMA H、OKAFUJI H、TERAMOTO M、MAKI T、KUBOTA N 著、ELSEVIER 発行、119 - 126 頁