



Development of porous hydrophilic hollow fiber membranes prepared by non-solvent induced phase separation and thermally induced phase separation.

NASRUL

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2008-09-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲4402

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1004402>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名	NASRUL
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 535 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 20 年 9 月 25 日

【 学位論文題目 】

Development of porous hydrophilic hollow fiber membranes prepared by non-solvent induced phase separation and thermally induced phase separation.(非溶媒誘起相分離法および熱誘起相分離法による親水性多孔中空糸膜の開発)

審 査 委 員

主 査	教 授	松山 秀人
	教 授	富山 明男
	教 授	大村 直人
	准教授	丸山 達生

Development of porous hydrophilic hollow fiber membranes prepared by non-solvent induced phase separation and thermally induced phase separation.

非溶媒誘起相分離法および熱誘起相分離法による親水性多孔中空糸膜の開発

Membrane filtration is an attractive method for drinking water production, because it is capable of disinfecting water and removing its turbidity at relatively low pressure. In recent years, ultrafiltration has recognized as an effective method in water purification process. The advantages of membrane filtrations are that they are capable of removing a wide range of substances, and able to produce water with constant quality. Membrane filtrations offer relative simplicity of operation and low energy requirements for operation and maintenance in comparison to conventional treatment. Membrane systems tend to be more compact and have lower chemical usage (less chemical cost, and reduced waste generation). Many researchers have focused their investigation on the production of membrane with high performance for this application.

Porous polymeric membranes can be prepared by several ways, such as phase separation, sintering, stretching, and track-etching. Most of commercial membranes are prepared by phase separation method. Phase separation method is divided into nonsolvent induced phase separation (NIPS) and thermally induced phase separation (TIPS). Three main techniques for NIPS are air-casting of polymer solution, precipitation from the vapor phase and immersion precipitation method. In the membrane preparation process via NIPS, a polymer is dissolved in the solvent, and the homogeneous polymer solution is cast on a support or is extruded through a spinneret and subsequently immersed in a nonsolvent coagulant bath. Phase separation occurs because of the inflow of nonsolvent to the solution. In the membrane preparation via TIPS process, a polymer is dissolved in a diluent at high temperature. Upon removal of the thermal energy by cooling or quenching the solution, phase separation is induced and the porous structure is formed.

Polyethersulfone (PES) are well known in excellent chemical resistance, good thermal stability and mechanical properties. This polymer is widely used in membrane preparation for various applications. On the other hand, pure PES membrane is hydrophobic and low fouling resistance, which is the main drawback in practical

application. Improving hydrophilicity of membrane surface has been reported as a method to reduce membrane fouling. The addition of a third component to a casting solution has been one important technique in membrane preparation. Organics and inorganics added to the casting solution have been reported as poreforming agents and membrane-modifying agents.

In this study, we used the surfactant Tetronic 1307 as a third component to produce polyethersulfone (PES) hydrophilic hollow fiber membrane via NIPS process. Pluronic F127 were also used as a third component to produce poly(vinyl butyral) (PVB) membrane prepared via TIPS process. The effect of the addition of the surfactant additives on the performance of the final hollow-fiber membrane was investigated. The results of this work are summarized below.

1. Effect of Addition of Surfactant Tetronic 1307 on Polyethersulfone Porous Hollow Fiber Membrane Formation.

Polyethersulfone (PES) has been widely used as membrane material due to its excellent chemical resistance, good thermal stability and mechanical properties. The main drawback of pure PES membrane is its hydrophobicity which often causes fouling of the membrane in water treatment. Therefore, PES was modified, generally by polymeric additive blending, in order to increase their hydrophilicity.

In this work, polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane was prepared via nonsolvent induced phase separation (NIPS) method, and effect of addition of surfactant Tetronic 1307 on membrane performance and characteristics was investigated. The phase diagram of PES/NMP/water system was clarified. When the polymer solution involved Tetronic 1307, amount of water required to induce the phase separation decreased, which indicated that Tetronic 1307 is one kind of nonsolvent. Kinetics of phase separation for PES/NMP/Tetronic 1307 system was studied by the light scattering measurement. With the addition of Tetronic 1307, the delayed phase separation was observed and the structure growth rate decreased. The SEM images for all of the membrane showed the formation of finger-like macrovoids through the cross-section. Membrane surface morphologies were measured by atomic force microscopy (AFM). The obtained results indicated that membrane with 7wt% Tetronic 1307 had higher roughness parameter than original membrane without addition of surfactant.

Ultrafiltration results showed that the addition of Tetronic 1307 brought about the increase in water permeability and the decreased in rejection of dextran with molecular weight of about 10,000. The contact angles of water on the membrane outer

surface decreased with addition of Tetronic 1307. This means the membrane surface became more hydrophilic. Thus, the addition of Tetronic 1307 was useful to improve the water permeability and to obtain the hydrophilic membrane surface.

2. Performance of Polyethersulfone/Tetronic 1307 Hollow Fiber Membrane for Drinking Water Production

Membrane filtration is an attractive method for drinking water production, because it is capable of disinfecting water and removing its turbidity at relatively low pressure. In recent years, ultrafiltration has been recognized as an effective method in water purification process. The advantages of membrane filtrations are that they are capable of removing a wide range of substances, and able to produce water with constant quality. Membrane filtrations offer relative simplicity of operation and low energy requirements for operation and maintenance in comparison to conventional treatment. Membrane systems tend to be more compact, and have lower chemical usage (less chemical cost, and reduced waste generation).

The objective of this study is to investigate effect of addition of Tetronic 1307 on the filtration performance of PES hollow fiber membrane. The filtration performances of membrane were studied by using deionized water and bovine serum albumin (BSA) as a model protein in order to analyze membrane fouling. Experimental results indicated that the membrane with Tetronic 1307 showed higher fouling resistance in the comparison with original PES membrane. Flux recovery of PES membrane with Tetronic 1307 was three times higher than that of original PES membrane. The membrane morphology before and after fouling by BSA solution was observed by using a scanning electron microscope. A cake layer formation on the surface of PES original membrane was clearly observed, while it was not observed on the surface of PES blend membrane.

3. Effect of hypochlorite treatment on performance of hollow fiber membrane prepared from PES/NMP/Tetronic 1307 solution

Hypochlorite post-treatment of PES membrane containing polymeric additive have been introduced as a method to enhance water permeability. In this work, effect of hypochlorite treatment on the performance of PES/Tetronic 1307 blend membrane was investigated.

Polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane was prepared by blending with Tetronic 1307 in order to improve their hydrophilicity. The membranes were post-treated by hypochlorite solution of 10, 100, 500 and 2000 ppm. The effect of hypochlorite

treatment on the performance of PES membrane was investigated. Experimental results showed that the water permeability of treated membrane was 2-3 times higher than that of untreated membrane in case of blend membrane prepared from PES/NMP/Tetronic 1307 solution. On the other hand, hypochlorite treatment showed no effect on water permeability of the membrane prepared from PES/NMP solution. Elemental analysis and ATR-FTIR measurement results indicated that hypochlorite treatment led to decomposition and leaching out of Tetronic 1307 component from the membrane. The change of membrane surface structure by the hypochlorite treatment was confirmed by AFM measurement. The hypochlorite treatment brought about no significant impact on mechanical property of the membranes. This indicated that the hypochlorite treatment of PES membrane prepared with surfactant was a useful way to improve the water permeability without the decrease of membrane strength.

4. Fouling reduction of Polyethersulfone hollow fiber membrane modified with hydrophilic surfactant prepared via Non-solvent induced phase separation (NIPS)

Membrane fouling is still a crucial problem especially in application for water treatment. When fouling takes place on the membrane surfaces, it causes flux decline, leading to an increase in production cost due to increased energy demand. The selection of membrane material and a special treatment on the membrane are required to avoid membrane fouling.

This paper reported the fouling resistance of polyethersulfone (PES) hollow fiber membrane modified with hydrophilic surfactant Tetronic 1307. Several methods of fouling experiment were carried out to investigate effect of addition of non-ionic surfactant Tetronic 1307 on membrane fouling. Effectiveness of chemical agent (NaClO) in reduction of BSA deposition on the membrane surface was also evaluated. Permeation results showed that the fouling of PES blend membrane with Tetronic 1307 was lower than that of original PES membrane in the case of BSA filtration. The treatment of NaClO solutions with 100 ppm was capable to remove BSA cake formation, and effective to improve relative permeability. The permeability of PES blend membrane with Tetronic 1307 reached to be the almost two times higher than the original permeability when the membrane was treated with NaClO solution of 100 ppm because both BSA and Tetronic 1307 could be decomposed.

5. Preparation of hydrophilic poly(vinyl butyral)/Pluronic F127 blend hollow fiber membrane via thermally induced phase separation.

Thermally induced phase separation (TIPS) is one of the most useful technologies to prepare the porous membranes. In the TIPS process, a polymer is dissolved in a diluent at high temperature and then by cooling the solution, phase separation is induced. In this work, Poly(vinyl butyral) (PVB)/surfactant with high molecular weight (Pluronic F127) blend hollow fiber membranes were prepared via thermally induced phase separation (TIPS) from PVB/Pluronic F127/diluent (PEG200) system. The properties of the blend membranes such as the water permeability, particle rejection and water contact angle were investigated. ATR-FTIR and elementary analysis have been used to verify the existence of pluronic F127 on the membrane surface and in the polymer matrix. The morphological analysis has been done by using scanning electron microscopy (SEM).

The phase diagram of PVB/PEG200 system was obtained and the addition of Pluronic F127 to this system led to the decrease of the cloud point. In order to know the kinetic property in the membrane preparation process, a light scattering experiment was carried out in cooling process of the PVB solution. The result indicated that the initial interphase periodic distance formed from the phase separation of PVB/Pluronic F127/PEG200 system was smaller than that of PVB/PEG200 system and its growth rate was lower in the former system. In the preparation of the hollow fiber membrane, the air gap distance in the membrane preparation condition highly influenced the water permeability.

氏名	NASRUL		
論文 題目	Development of porous hydrophilic hollow fiber membranes prepared by non-solvent induced phase separation and thermally induced phase separation (非溶媒誘起相分離法および熱誘起相分離法による親水性多孔中空糸膜の開発)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	松山秀人
	副 査	教授	*富山明男
	副 査	教授	大村直人
	副 査	准教授	丸山達生
	副 査		

印

要 旨

2003年に京都で開催された「第3回世界水フォーラム」では、あらためて「水資源」が21世紀の人類生存の鍵を握っていることが、世界的に確認された。20世紀は「石油の時代」であったのに対し、21世紀は「水の時代」と言われている。膜処理技術は、河川水、海水などからもっとも効率的に飲用可能な浄水を製造する技術であるとともに、一度利用した水の再利用を可能にする有効な技術として、水不足問題解決のための重要な技術である。

水処理特に浄水処理は孔を有する多孔膜を用いて行われる。多孔構造膜は高分子溶液の相分離を用いて作製される場合が多い。相分離法は、大きく非溶媒誘起相分離法 (Nonsolvent Induced Phase Separation, NIPS法) と熱誘起相分離法 (Thermally Induced Phase Separation, TIPS法) に大別できる。NIPS法では均一な高分子溶液を非溶媒槽に浸漬し、非溶媒の取り込みと溶媒の流出が起こる。非溶媒の取り込みにより高分子溶液は不安定となるため、相分離が誘起され孔構造が得られることになる。一方 TIPS法は、高温で均一な高分子溶液を冷却することにより溶液を不安定状態にし、相分離を誘起して孔を形成させる手段である。一般的に結晶化により構造を固化することにより膜が形成される。

膜を用いた水処理において、現在の最も重大な問題は、操作中における膜性能の低下 (膜ファウリング) である。一般的に疎水性の相互作用は堅固であるため、膜の表面が疎水性であれば膜ファウリングを起こしやすいと言われている。従って、これまで膜表面を親水性化するための種々の方法が提案されてきた。

本研究では、膜表面を親水性化する目的のため、高分子界面活性剤である Tetronic 1307あるいは Pluronic F127に着目した。高分子として、耐薬品生が高く、機械的強度も高いポリエーテルスルホン (PES) を用い、キャスト溶液に Tetronic 1307を添加し、NIPS法による PES 中空糸多孔膜を作製した。透水量、溶質阻止率、機械的強度や膜のファウリング特性に及ぼす、Tetronic 1307添加効果を詳細に検討した。また、TIPS法を用いて、ポリビニルブチラール (PVB) 中空糸膜の作製における Pluronic F127添加効果についても検討を加えた。

第1章は緒論であり、多孔膜の作製方法について概説した後、膜作製時における第3成分添加に関する研究例をまとめた。さらに、本論文の研究目的と研究概要を述べた。

第2章では PES 中空糸膜を NIPS法により作製し、膜性能と膜構造に及ぼす Tetronic 1307の添加効果について検討を行った。まず PES/メチルピロリドン (NMP) /水系の相図を求めた。また、光散乱実験により、相分離による構造成長の動力学について検討を加えた。Tetronic 1307の添加により相分離の開始が遅延となり、また構造成長の速度が抑制されることがわかった。SEMにより、得られた中空糸膜の断面構造を観察したところ、すべての膜において、マクロポイドの形成が確認できた。また、AFM測定により膜表面の平均粗さを求めたところ、Tetronic 1307の添加により、粗さが 1.58nm から 2.30nm まで変化することが明らかとなった。さらに得られた膜について限外ろ過実験を行い、Tetronic 1307の添加は透水性の向上

氏名	NASRUL
<p>に効果的であることがわかった。また、膜表面の水の接触角は Tetronic 1307 の添加により有効に低下した。これは膜の親水性が向上したことを意味している。このような Tetronic 1307 の添加により中空糸膜を作製した例はこれまでほとんどなかったが、本研究により Tetronic 1307 の添加は、透水性の増加と膜の親水性化に有効であることが明らかとなった。</p> <p>第 3 章では、Tetronic 1307 の添加により作製した PES 中空糸膜について、BSA をモデルたんぱく質として用い、膜ファウリングの検討を行った。Tetronic 1307 を添加した膜では、通常の PES 膜比べて、低いファウリング特性を有することが分かった。これは、2 章で述べたように、膜表面が有効に親水性化したためと考えられる。BSA 溶液を透過させる前後での膜表面の構造を SEM により観察したところ、PES 膜では膜表面に BSA のケーキ層の形成が確認されたが、Tetronic 1307 を含む膜では、そのような堆積は見られなかった。</p> <p>第 4 章では、Tetronic 1307 を含む PES 中空糸膜について、次亜塩素酸塩の処理効果を検討した。次亜塩素酸塩処理により、透水量は 2－3 倍増加することがわかった。一方、通常の PES 膜ではまったく変化が見られなかった。元素分析および FTIR 分析により、膜中の Tetronic 1307 が次亜塩素酸塩処理によって分解され、透水量の増大をもたらすことがわかった。膜の機械的強度はほとんど変化しなかったため、Tetronic 1307 を含む PES 中空糸膜において、このような次亜塩素酸塩処理は膜の透過性を高める有効な手法の一つであることが明らかとなった。</p> <p>第 5 章では、Tetronic 1307 を含む PES 中空糸膜および通常の PES 中空糸膜について、BSA による膜ファウリングに及ぼす、次亜塩素酸塩効果にいて検討を行った。膜ファウリングが起こった後に、100ppm の NaClO 水溶液を中空糸膜内部に供給した場合、堆積した BSA の分解により、低下した透水量は初期の値にまで回復した。一方 Tetronic 1307 を含む PES 中空糸膜の場合には、透水量は初期の値の 2 倍にまで増加した。これは、BSA の分解に加え、4 章で確認された Tetronic 1307 の分解が同時に起こるためである。</p> <p>第 6 章では、TIPS 法によるポリビニルピチラール (PVB) 中空糸膜の作製における Pluronic F127 添加効果について詳細な検討を加えた。この場合も Pluronic F127 の添加は、膜の親水性化に有効であることがわかった。TIPS 法による中空糸膜作製においては、air-gap の影響は特に著しく、air-gap をゼロにした場合には、格段に高い透水量が得られることがわかった。air-gap が 5mm の場合には Pluronic F127 の添加は、透水性の向上をもたらし、air-gap がゼロの場合には、逆に孔の成長が抑制されるために、透水性は低下することがわかった。</p> <p>第 7 章は本研究の結論であり、まとめを行った。</p> <p>以上、本研究では PES および PVB を用い、非溶媒誘起相分離法及び熱誘起相分離法による中空糸膜作製において、高分子界面活性剤 (Tetronic 1307 あるいは Pluronic F127) の添加効果を検討した。これらの高分子界面活性剤の添加により、膜表面が親水性となり、膜ファウリングの抑制に非常に効果的であることを明らかにした。また、次亜塩素酸塩の処理効果について詳細な検討を加え、高分子界面活性剤を含む場合にのみ有効な膜透過性能の増大が得られることを見出した。このように、本研究は新規な中空糸膜を作製し、膜構造や膜性能の系統的な評価を行ったことに加え、膜工学分野の最大の問題である膜ファウリングの抑制についても詳細な検討を行ったものであり、膜のファウリング抑制について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者の NASRUL は、博士 (工学) の学位を得る資格があると認める。</p>	