

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5883032号  
(P5883032)

(45) 発行日 平成28年3月9日(2016.3.9)

(24) 登録日 平成28年2月12日(2016.2.12)

|                             |            |
|-----------------------------|------------|
| (51) Int. Cl.               | F I        |
| <b>BO1D 69/00 (2006.01)</b> | BO1D 69/00 |
| <b>BO1D 69/12 (2006.01)</b> | BO1D 69/12 |
| <b>BO1D 71/68 (2006.01)</b> | BO1D 71/68 |
| <b>BO1D 71/64 (2006.01)</b> | BO1D 71/64 |
| <b>BO1D 71/34 (2006.01)</b> | BO1D 71/34 |

請求項の数 14 (全 72 頁) 最終頁に続く

|               |                               |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2013-549679 (P2013-549679)  |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年1月24日 (2011.1.24)        |
| (65) 公表番号     | 特表2014-505589 (P2014-505589A) |
| (43) 公表日      | 平成26年3月6日 (2014.3.6)          |
| (86) 国際出願番号   | PCT/CA2011/000093             |
| (87) 国際公開番号   | W02012/100318                 |
| (87) 国際公開日    | 平成24年8月2日 (2012.8.2)          |
| 審査請求日         | 平成26年1月21日 (2014.1.21)        |

|           |  |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 513183566                                |
|           | メンブレン ディスティレイション デザリネーション リミテッド カンパニー    |
|           | ヨルダン国, 11190, アンマン, ポスト オフィス ボックス 926992 |
| (74) 代理人  | 100099759                                |
|           | 弁理士 青木 篤                                 |
| (74) 代理人  | 100077517                                |
|           | 弁理士 石田 敬                                 |
| (74) 代理人  | 100087413                                |
|           | 弁理士 古賀 哲次                                |
| (74) 代理人  | 100146466                                |
|           | 弁理士 高橋 正俊                                |
| (74) 代理人  | 100128495                                |
|           | 弁理士 出野 知                                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜蒸留のための複合膜、及び関連する製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

親水性ポリマー層、疎水性ポリマー層、及びフッ化表面変性高分子(SMM)を含む、  
複合疎水性/親水性膜を設計する方法であって、

前記親水性層の厚みを増加させつつ、総膜厚を一定に保つことによって透過流束を改善  
するために、式

【数1】

$$f_i = \frac{[k_g \varepsilon_i + k_t (1 - \varepsilon_i)] + B_m \delta_i \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \Delta H_v}{k_w \varepsilon_s + k_s (1 - \varepsilon_s)}$$

(ここで、 $f_i$  は前記複合膜のモルホロジーを反映し、  
式中、

$k_g$  は気体の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、

$\varepsilon_s$  は疎水性上層の多孔性 (%) であり、

$k_t$  は疎水性上層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、  
 $B_m$  は正味のDCMD透過性 ( $kg m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$ ) であり、  
 $t$  は疎水性上層の厚み ( $\mu m$ ) であり、  
 $p$  は水蒸気分圧 ( $Pa$ ) であり、  
 $T$  は絶対温度 ( $K$ ) であり、  
 $T_m$  は平均絶対温度 ( $K$ ) であり、  
 $H_v$  は蒸発の潜熱 ( $kJ / kg$ ) であり、  
 $k_w$  は水の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、  
 $s$  は親水性副層の多孔性 (%) であり、  
 $k_s$  は親水性副層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) である) が、式  
 【数2】

10

$$0 \leq f_i \leq 1$$

を満たすように、設計する方法。

【請求項2】

前記親水性ポリマー層がポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、  
 ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースからなる群から選択される、請求項1に記載  
 した方法。

20

【請求項3】

前記フッ化表面変性高分子(SMM)が、ポリウレタン化学を使用して合成し、及びフ  
 ッ化末端基を用いて調整したオリゴマーフルオロポリマーから成る、請求項1、又は2の  
 いずれか一つの請求項に記載した方法。

【請求項4】

前記SMMがポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロ  
 キサンウレタン)からなる群から選択された、請求項1~3のいずれか一つの請求項に記  
 載した方法。

30

【請求項5】

前記SMMが、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及び  
 ポリプロピレングリコール(PPG)からポリウレタンプレポリマーを形成する第1の重  
 合工程と、2-(パーフルオロアルキル)エタノールの添加によってポリウレタンプレ  
 ポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む二段階重合法を使用して調製したポリ  
 (ウレタンプロピレングリコール)である、請求項4に記載した方法。

【請求項6】

MDI:PPG:FAEの比率が3:2:2である、請求項5に記載した方法。

【請求項7】

前記SMMが、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及び  
 , アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)からポリ尿素プレポリ  
 マーを形成する第1の重合工程と、2-(パーフルオロアルキル)エタノール(FAE)  
 の添加によってポリ尿素プレポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む二段階  
 重合法を使用して調製したポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)である、請求項4  
 に記載した方法。

40

【請求項8】

MDI:PDMS:FAEの比率が、2:1:2、3:2:2、又は4:3:3である  
 、請求項7に記載した方法。

【請求項9】

前記複合膜が供給温度60において50kg/m<sup>2</sup>h以上の蒸気流束を有する、請求

50

項 1 ~ 8 のいずれか一つの請求項に記載した方法。

【請求項 10】

親水性ポリマー層、及び疎水性ポリマー層を含む複合疎水性／親水性膜を製造する方法であって、前記方法は、

(a) ホスト親水性ポリマーを、溶媒中で、フッ化表面変性高分子 (SMM)、及び非溶媒添加物とブレンドする工程と、

(b) 前記親水性ポリマーブレンドをキャストし、所定の時間、室温で前記溶媒を蒸発させる工程と、

(c) 工程 (b) において生じた前記キャストフィルムを水中に浸漬してゲル化する工程とを含み、

前記複合疎水性／親水性膜が、

前記親水性層の厚みを増加させつつ、総膜厚を一定に保つことによって透過流束を改善するために、式

【数 3】

$$f_i = \frac{[k_g \varepsilon_t + k_t (1 - \varepsilon_t)] + B_m \delta_t \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \Delta H_v}{k_w \varepsilon_s + k_s (1 - \varepsilon_s)}$$

10

20

(ここで、 $f_i$  は前記複合膜のモルホロジーを反映し、式中、

$k_g$  は気体の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、

$\varepsilon_t$  は疎水性上層の多孔性 (%) であり、

$k_t$  は疎水性上層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、

$B_m$  は正味の DCMD 透過性 ( $kg m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}$ ) であり、

$\delta_t$  は疎水性上層の厚み ( $\mu m$ ) であり、

$p$  は水蒸気分圧 (Pa) であり、

$T$  は絶対温度 (K) であり、

$T_m$  は平均絶対温度 (K) であり、

$\Delta H_v$  は蒸発の潜熱 ( $kJ / kg$ ) であり、

$k_w$  は水の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) であり、

$\varepsilon_s$  は親水性副層の多孔性 (%) であり、

$k_s$  は親水性副層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ ) である) が、式

【数 4】

$$0 \leq f_i \leq 1$$

を満たすように、設計される、方法。

【請求項 11】

前記ホスト親水性ポリマーがポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースの少なくとも一つを含む、請求項 10 に記載した複合膜を製造する方法。

【請求項 12】

30

40

50

前記SMMがポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)からなる群から選択された、請求項10~11のいずれか一つの請求項に記載した複合膜を製造する方法。

【請求項13】

前記非溶媒添加物が ブチロラクトン、及びエタノールからなる群から選択された、請求項10~12のいずれか一つの請求項に記載した複合膜を製造する方法。

【請求項14】

前記溶媒がN,Nジメチルアセトアミド、及び1-メチル-2-ピロリジノンからなる群から選択された、請求項10~13のいずれか一つの請求項に記載した複合膜を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜蒸留のための膜の分野に関する。特に、本発明は、疎水性/親水性複合膜の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

膜蒸留(MD)は、限定されないが水の脱塩、食品産業、及び水からの揮発性有機化合物の除去を含む多くの用途について広く調査されてきた熱駆動分離プロセスである[1]。多くの最近の報告論文は、MDにおいてなされた大部分の研究を記述している[1~6]

【0003】

MDの原理は、使用するMDの構成に応じて液体、又は気体のいずれかを含む冷却チャンバーから熱い供給溶液を分離する物理的な支持体として機能する、多孔質疎水性膜の両面の間に温度勾配を適用することに基づく。例えば、直接接触膜蒸留(DCMD)において、熱い供給溶液から膜孔を通して移動した蒸気を凝縮するために、冷たい液体溶液は膜の透過側を通して流される。他のMDの構成、すなわち真空膜蒸留(VMD)、スイープガス膜蒸留(SGMD)、及びエアギャップ膜蒸留(AGMD)を用いて、移動した蒸気分子を回収、及び凝縮することができる[1~6]。

【0004】

MDの主要な利点は、他の脱塩プロセスと比較して、不揮発性化合物についての高い選択性である(イオン、高分子、コロイド等の100%の保持率)。それに加えて、MDは、低級の、廃棄の、又は代替のエネルギー源を組合せることができる低温で機能する可能性を提供する[7]。それらの明らかな利点にもかかわらず、MDプロセスは、未だ大スケールの脱塩プラントに商業化されていない。その裏にある理由は、十分確立された商業化された脱塩プロセス、例えば逆浸透の生産と比較して比較的低いMD流束、及びMD膜の耐久性を減少させる膜の濡れである。換言すれば、低い伝導熱流束(すなわち、膜マトリックスを通じた伝導による低い熱損失)、及び膜の流束を増加させるための高い質量流束に加えて、膜が濡れる危険性を減少させる小さな孔径を有するよう適切に設計したMD膜はない。

【0005】

MDにおいて使用されてきた膜は、一般に、疎水性物質、例えばキャピラリー、又はフラットシートの形態で入手可能なポリプロピレン(PP)、ポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)でできた多孔膜であるが、これらの膜は精密濾過、及び限外濾過プロセスのために上市された[6]。

【0006】

近年、MDの研究において、具体的にはMD用途のための膜の調製により多くの注目が集まっている[7~19]。研究の目的は、膜耐久性の増加、又は透過流束の改善のいずれかであった。例えば、Pengらは[7]、PVDF疎水性基材上に親水性ポリマーをキャストすることによって、複合フラットシートMD膜を調製した。膜をDCMDの構成で

10

20

30

40

50

試験し、結果をPVD F被覆していない基材と比較した。被覆した膜の耐久性は、被覆していない膜と比較して改善したが、流束が約9%減少した(新しい膜によって、供給及び冷媒の温度がそれぞれ70及び12において、23.7kg/m<sup>2</sup>hの流束を達成した)。Fengらは[8]、ポリ(フッ化ビニリデン テトラフルオロエチレン共重合体)から相転換法によって非対称フラットシート膜を調製した。それらの膜をDCMDの構成によって試験し、結果を同様の手順によって調製したPVD Fフラットシート膜と比較した。彼らの新しい膜は、PVD F膜より高い流束を示した。彼らはまた、ポリ(フッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン共重合体)から膜を調製し[9]、これらの膜のDCMD性能がPVD F膜の性能より良好であることを発見した。Li、及びSirkar[10]、並びにSongらは[11]、新規な中空繊維膜、並びにVMD及びDCMDによる脱塩装置を設計した。膜は、プラズマ重合したシリコンフルオロポリマーで被覆した市販のポリプロピレン(PP)膜であった。VMDの構成を使用して、供給温度85において、71kg/m<sup>2</sup>hの高さの透過流束を達成した。同様のタイプの膜が、より大スケールのDCMD脱塩装置について使用された[12]。Bonyadi、及びChungは[13]、共押出法を使用して、MDのための二重層の親水性/疎水性中空繊維膜を調製した。PVD Fを、疎水性、及び親水性界面活性剤を加えた紡糸液中のホストポリマーとして使用した。DCMDの構成を使用して、入口供給、及び透過物の温度がそれぞれ90、及び16.5において、55kg/m<sup>2</sup>hの高さの流束を達成した。

#### 【0007】

一連の刊行物[15~19]において、より高い流束のMD膜の要件が明らかに確認された。その結果、MDのための疎水性/親水性複合膜の概念が、Khayetらによって最初に示された[15、16]。このタイプの膜は、より高い流束のMD膜の全ての要件を満たすことが示された[16、17]。疎水性/親水性膜は、単一のキャスト工程における相転換法によって調製する。親水性のベースポリマーを、疎水性表面変性高分子(SMM)とブレンドする。SMMはより低い表面エネルギーを有するので、キャスト工程の間、SMMは空気/ポリマー界面に移動する[20]。結果的に、膜上層は疎水性になるとともに、底層は親水性になる。MDに用いる高い流束の膜の必要性が残っている。

#### 【0008】

この背景情報は、出願人が本発明に関連する可能性があると考えている公知の情報を構成するために提供する。前述の情報のいずれかが本発明に対して従来技術を構成することの容認を必ずしも意図せず、また容認したと解釈すべきでもない。

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明の目的は、上述の欠点を解決した膜蒸留のための複合膜、及び関連する製造方法を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

本発明の第一の側面として、親水性ポリマー層、疎水性ポリマー層、及びフッ化表面変性高分子(SMM)を含む複合親水性/疎水性膜が提供される。好ましくは、親水性ポリマー層は、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースからなる群から選択する。好ましくは、フッ化表面変性高分子(SMM)は、ポリウレタン化学を使用して合成し、及びフッ化末端基によって調整したオリゴマーフルオロポリマーから成る。好ましくは、フッ化SMMは、親水性ポリマー層とブレンドし、また、SMMはポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)からなる群から選択する。

#### 【0011】

SMMがポリ(ウレタンプロピレングリコール)である場合、好ましくは、4,4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及びポリプロピレングリコール(P

10

20

30

40

50

PG) からポリウレタンプレポリマーを形成する第1の重合工程と、2 (パーフルオロアルキル) エタノールの添加によってポリウレタンプレポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む、二段階重合法を使用して調製する。この場合、MDI : PPG : FAEの比率は、好ましくは約3 : 2 : 2である。

【0012】

SMMがポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)である場合、好ましくは、4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及び、アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)からポリ尿素プレポリマーを形成する第1の重合工程と、2 (パーフルオロアルキル) エタノール(FAE)の添加によってポリ尿素プレポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む、二段階重合法を使用して調製する。この場合、MDI : PDMS : FAEの比率は、好ましくは約2 : 1 : 2、約3 : 2 : 2、又は約4 : 3 : 3である。

10

【0013】

好ましくは、複合膜は流束、及び流束を最大化するために考えられるモルホロジーを有し、モルホロジーは、好ましくはモルホロジーのさまざまな特徴を反射する数学的パラメータを編集することによって考える。

【0014】

好ましくは、数学的パラメータは疎水性層の厚み、多孔性密度、及び熱伝導率、並びに親水性層の厚み、多孔性密度、及び熱伝導率を表すパラメータを含む。

【0015】

好ましくは、モルホロジーは、下式、

【数1】

$$f_i = \frac{[k_g \varepsilon_i + k_l (1 - \varepsilon_i)] + B_m \delta_i \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \Delta H_v}{k_w \varepsilon_s + k_s (1 - \varepsilon_s)}$$

20

に基づいて考える。ここで  $f_i$  はモルホロジーを反映する。

30

【0016】

好ましくは、複合膜は、高い蒸気流束を有する。

【0017】

本発明の第二の側面として、上記に開示した複合膜を含む膜蒸留系が提供される。

【0018】

好ましくは、系は、直接接触膜蒸留系、減圧膜蒸留系、スリーブガス膜蒸留系、及びエアギャップ膜蒸留系からなる群から選択する。

【0019】

本発明の更なる側面として、親水性ポリマー層、及び疎水性ポリマー層を含む複合疎水性/親水性膜を製造する方法が提供され、方法は、ホスト親水性ポリマーを、溶媒中でフッ化表面変性高分子(SMM)、及び非溶媒添加物とブレンドする工程と、親水性ポリマーブレンドをキャストし、所定の時間、室温で溶媒を蒸発させる工程と、工程(b)において生じたキャストフィルムを水中に浸漬してゲル化する工程とを含む。

40

【0020】

好ましくは、複合膜を製造する方法は、複合膜の流束を増加させるために、複合膜の疎水性ポリマー層の多孔性を最大化し、及び厚みを最小化する工程を更に含む。

【0021】

好ましくは、複合膜を製造する方法は、親水性ポリマー層の厚み、多孔性、及び熱伝導率を最大化する工程を更に含む。

【0022】

50

好ましくは、ホスト親水性ポリマーは、少なくとも一つのポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースを含む。

【0023】

好ましくは、SMMは、ポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)からなる群から選択する。

【0024】

好ましくは、非溶媒添加物は、ブチロラクトン、及びエタノールからなる群から選択する。

【0025】

好ましくは、溶媒は、N,Nジメチルアセトアミド、及び1メチル2ピロリジノンからなる群から選択する。

10

【0026】

本発明の更なる側面として、親水性ポリマー層、及び疎水性ポリマー層を含む複合疎水性/親水性膜のMDの性能を最適化する方法が提供され、方法は、複合膜の上面の疎水性層の多孔性を最大化する工程、複合膜の上面の疎水性層の厚みを最小化する工程、並びに底の親水性層の厚さ、多孔性、及び熱伝導率を最大化する工程を含む。

【図面の簡単な説明】

【0027】

本発明の更なる特徴及び効果は、添付の図面と組み合わせて、以下の詳細な記述から明らかになる。

20

【0028】

【図1】多孔性複合疎水性/親水性膜を通した輸送の、DCMD機構の概略図である。

【0029】

【図2】無限の攪拌速度、並びに45及び35のバルク温度において、ポリエーテルイミドの濃度が、実験的及び理論的な透過流束に及ぼす影響を示す。

【0030】

【図3】親水性副層の厚みの増加が、疎水性/親水性複合膜((a)研究所製の膜、(b)市販の膜)のDCMD流束に及ぼす影響を実証する。

【0031】

【図4】疎水性の上層の多孔性( $\tau_t$ )が、疎水性/親水性膜のDCMD流束に及ぼす影響を視覚的に表す。

30

【0032】

【図5】親水性副層の多孔性( $\tau_s$ )が、疎水性/親水性膜のDCMD流束に及ぼす影響を視覚的に表す。

【0033】

【図6】親水性副層の熱伝導率( $k_s$ )が、複合疎水性/親水性膜のDCMD流束に及ぼす影響を視覚的に表す。

【0034】

【図7】親水性副層の熱伝導率が、境界層の異なる熱伝導係数において、複合疎水性/親水性膜のDCMD流束に及ぼす影響を視覚的に表す。

40

【0035】

【図8】2つの調製した表面変性高分子の化学的構造を表す。

【0036】

【図9】SMM/PEI膜の断面のSEM写真を示す。(a)M1、(b)M2、(c)M3、(d)M4、(e)M5、(f)M7。

【0037】

【図10】SMMの種類がDCMDにおけるSMM/PEI膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に対する供給温度の影響。(b) $T_f$ 65、及び $T_p$ 15における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0038】

50

【図11】SMM濃度が、DCMDにおけるSMM/PEI膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に対する供給温度の影響。(b) $T_f 65$ 、及び $T_p 15$ における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0039】

【図12】溶媒の種類が、DCMDにおけるSMM/PEI膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に対する供給温度の影響。(b) $T_f 65$ 、及び $T_p 15$ における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0040】

【図13】蒸発時間の影響が、DCMDにおけるSMM/PEI膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に対する供給温度の影響。(b) $T_f 65$ 、及び $T_p 15$ における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

10

【0041】

【図14】気体透過性、及び水の液体侵入圧力を試験する構成のブロック線図である。

【0042】

【図15】例3において使用する、実験的なDCMDの構成[16]のブロック線図である。

【0043】

【図16】調製した膜の断面のSEM画像を表す。(a)M1、(b)M2、(c)M3、(d)M4、(e)M5、(f)M6、(g)M7。

【0044】

20

【図17】SMMの種類がDCMDにおけるSMM/PS膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)500rpmの攪拌速度における、蒸留水供給のDCMD流束に対する平均温度の影響。(b) $T_m 45$ 、及び500rpmの攪拌速度における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0045】

【図18】親水性ポリマー濃度が、DCMDにおけるSMM/PS膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)500rpmの攪拌速度における、蒸留水供給のDCMD流束に対する平均温度の影響。(b) $T_m 45$ 、及び攪拌速度における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0046】

30

【図19】溶媒の種類が、DCMDにおけるSMM/PS膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)500rpmの攪拌速度における、蒸留水供給のDCMD流束に対する平均温度の影響。(b) $T_m 45$ 、及び500rpmの攪拌速度における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0047】

【図20】非溶媒の濃度が、DCMDにおけるSMM/PS膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)500rpmの攪拌速度における、蒸留水供給のDCMD流束に対する平均温度の影響。(b) $T_m 45$ 、及び500rpmの攪拌速度における、0.5MのNaCl供給溶液の水蒸气流束。

【0048】

40

【図21】nSMM2/PEES、及びnSMM2/PEI膜の断面のSEM画像を表す。(a)M1、(b)M2。

【0049】

【図22】nSMM2/PEES、及びnSMM2/PEI膜の上面のAFM像を表す。(a)M1、(b)M2。

【0050】

【図23】AFM像から測定した孔径について生ずる確率密度関数を示す。

【0051】

【図24】nSMM2/PEES、及びnSMM2/PEI膜のDCMD流束の結果を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に及ぼす平均温度の影響。(b) $T_m 4$

50

5 における、0.5 MのNaCl供給溶液の水蒸気流束。

【0052】

【図25】例5から調製した膜の断面のSEM画像を表す。(a)M1、(b)M2、及び(c)M3。

【0053】

【図26】SMMの種類が、例5からのDCMD膜の性能に及ぼす影響を視覚的に表す。(a)蒸留水供給溶液のDCMD流束に対する供給温度の影響。(b) $T_f$ 65、及び $T_p$ 15における、0.5 MのNaCl供給溶液の水蒸気流束。

【発明を実施するための形態】

【0054】

別途定義しない限り、本明細書において用いる全ての専門的、及び科学的用語は、本発明の属する当業者によって一般に理解されるものと同様の意味を有する。

【0055】

本明細書、及び特許請求の範囲において用いるように、別途文脈がはっきり記述しない限り、単数形の形(原文中「a」、「an」、及び「the」)は複数形の引用を含む。本明細書で用いる用語「含む」(原文中「comprising」)は、続くリストが包括的でなく、並びに任意の他の更なる適切な項目、例えば一つ以上の更なる特徴、構成要素、及び/又は成分を含んでもよく、又は含まなくてもよいことを意味するよう、適切に理解される。

【0056】

一般に、MDに用いる膜は、高い流束を許容すべきである。更に、良好な多孔膜は高透過性であるべきであり、低い熱伝導率、高い水の液体侵入圧力(LEP<sub>w</sub>; 水が膜の疎水性力に打ち勝ち、膜孔の中に浸透するまでに、純水に適用しなければならない水の最小圧力である)を有し、それに加えて、良好な熱安定性、及び供給流に対する優れた耐化学性を有すべきである。

【0057】

上記の特徴を提供するために、MDにおいて有用な高い流束の膜は、高い疎水性、及び比較的小さい孔径を有するよう設計するべきである。しかしながら、小さくしつつも、バリア抵抗を減らすために、膜孔はできるだけ大きくすべきである。更に、膜はできるだけ薄くして、物質移動に対するバリア抵抗を最小化しつつ、十分に厚くして膜の熱伝導性を低下させることによって温度分極を最小化すべきである。本発明は、MDにおいて有用であり、及びこれらの要件のバランスをとるように設計した、高い流束の複合膜を提供する。

【0058】

本明細書において使用する用語「流束」は、所定の膜面積に存在する複合膜の疎水性層の孔を単位時間当たり横断する蒸気の量を指す。本明細書で用いる用語「高い流束」、又は「高い蒸気流束」は、供給温度60において約50 kg/m<sup>2</sup>h以上の流束を指す。

【0059】

[複合膜]

本発明の複合膜は、親水性層、及び疎水性層を含む。疎水性層は、孔への水の浸透を防止し、比較的薄く、それによって、物質移動に対する抵抗を最小化する。本発明の複合膜の熱伝導性は、比較的厚い親水性副層を用いることによって減らすことができる。

【0060】

複合膜は、熱力学原理に従い、膜形成の間、空気 フィルム表面に移動して両親媒性構造(疎水性/親水性/疎水性)を形成するフッ化表面変性高分子(SMM)を使用して調製する。これらの膜の調製において使用するSMMは、ポリウレタン化学を使用して合成し、フッ化末端基によって調整したオリゴマーフルオロポリマーである。

【0061】

親水性のバルクの膜相は、SMMとブレンドすることができるポリマー材料を使用して調製する。適切なポリマーは、限定されないがポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースを含む。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 6 2 】

## [ 複合膜の製造 ]

本発明の有利な実施形態によれば、本発明の複合膜は、単一のキャストイング工程でホスト親水性ポリマーをSMMとブレンドする相転換法を使用して製造する。代替の方法を使用して複合膜を調製することができるが、SMMの表面移動は本発明の膜の調製に重要であり、相転換法は現在知られている最も単純で最も安価な方法である。

## 【 0 0 6 3 】

相転換は、ポリマーが液体から固体の状態へと変化するプロセスである。相転換を達成する多くの方法が存在する。その中でも、乾 湿相転換技術、及び熱誘起相分離(TIPS)が、膜の工業生産において最も一般的に用いられる。乾 湿相転換技術は、ロブ、及びスリラーヤンによって、彼らの海水淡水化のための最初の酢酸セルロース膜の開発において適用された。従って、この方法は多くの場合ロブ スリラーヤン法と呼ばれる。

10

## 【 0 0 6 4 】

ロブ スリラーヤン法によれば、ポリマー溶液は、ポリマー、溶媒、及び時々非溶媒をも混合することによって調製する。次に、溶液をドクターブレードによって適切な表面に、約250 $\mu$ mの厚さにキャストする。部分的な溶媒の蒸発の後、キャストフィルムを非溶剤媒体(しばしばゲル化媒体と呼ばれる)の浴槽に浸漬する。一連の2つの脱溶媒和工程、すなわち、溶媒の蒸発、及びゲル化浴槽中での溶媒 非溶媒交換によって、ポリマー膜の固化が起こる。強い溶解力、及び高揮発性の溶媒を選択することが望ましい。溶媒の蒸発による脱溶媒和の最初の工程の間、溶媒の損失により、固体ポリマーの薄いスキン層がキャストフィルムの上面に容易に形成する。続く溶媒 非溶媒交換プロセスにおいて、非溶媒は薄い固体層を通してポリマー溶液の膜の中に拡散するとともに、溶媒は膜の外に拡散する。

20

## 【 0 0 6 5 】

その過程のいくつかの点において、溶液膜中の溶媒の含有量は、溶媒がもはや1つの相中にポリマーを保つことができなほど低くなる。相分離はこの点で起こり、他の連続的液相中に分散した1つの液相の液滴を形成する。相分離の点、並びに分散した液滴のサイズ及び数は、溶媒及び非溶媒の性質、並びにポリマー溶液組成物に依存する。液滴の数及びサイズの制御は、最終的に多孔性基材の構造を制御することができる。

## 【 0 0 6 6 】

最初の蒸発工程の間に形成する固体ポリマーの薄い層は、膜の選択性及び流束を支配することがある上面のスキン層になり、一方、溶媒 非溶媒抽出ステップの間に形成する多孔質構造は、機械的強度を提供する多孔性の副層になる。したがって、乾 湿相転換プロセスによって得た膜は、インテグラルスキンの非対称膜である。上面のスキン層は、キャスト溶液中のポリマー濃度、及び溶媒蒸発時間を減少させることによって、多孔性にすることができる。これは、以下、多孔性スキン層と称する。限外濾過膜は、多孔性スキン層を有する。非対称膜はキャストイングポブ組立体を使用して管形状に作ることもでき、また、中空繊維は中空繊維紡糸口金を使用して紡ぐことができる。

30

## 【 0 0 6 7 】

## [ 複合膜の最適化 ]

本発明は、MDのための疎水性/親水性複合膜を最適化する方法を更に提供する。最適化の方法は、より高い流束を有する膜を調製する際に有用である。

40

## 【 0 0 6 8 】

疎水性上層、及び親水性副層のモルホロジーを反映する基準パラメータ( $f_i$ )を確認した。親水性副層の厚みを増加させつつ、総膜厚を一定に保つことによって透過流束を改善するために、基準パラメータ( $f_i$ )を1より低くすべきであることが分かった。結果的に、1より少ない $f_i$ については、親水性副層の厚みの増大は、結果として算出したDCMDの理論的な流束における劇的な増加につながった。さらに、理論的な流束は、疎水性及び親水性の層の両者の多孔性の増加と共に増加したが、疎水性上層の多孔性についてより顕著であった。更に、驚くべきことに、両者の温度境界層における無限の攪拌速度を仮

50

定したときの親水性副層の熱伝導率が  $2.6 \text{ W/mK}$  である場合、DCMD 流束が一桁改善する場合があることが分かった。

【0069】

これらの発見に基づいて、疎水性/親水性複合膜の必要な特徴を利用した方法を提供し、MDにおけるこれらの性能を改善する。特に、現在、以下の3つの基準を使用して、複合膜を最適化できることが分かった。

- 上面の疎水性層、及び底の親水性層の多孔性は、できるだけ高くすべきである。
- 上面の疎水性層の厚みは、できるだけ小さくすべきである。
- 底の親水性層の熱伝導率は、できるだけ高くすべきである。

【0070】

その結果、次の工程を含む方法を使用して、改善されたMD性能の特徴を有する複合膜を調製することができる。

1. 複合膜の上面の疎水性層の多孔性を最大化する工程、
2. 複合膜の上面の疎水性層の厚みを最小化する工程、及び
3. 底の親水性層の厚さ、多孔性、及び熱伝導率を最大化する工程。

【0071】

[複合膜の用途]

本発明の複合膜は、特に膜蒸留において有用である。

【0072】

異なるMDの構成の下、提唱する複合膜は、海水淡水化、廃水処理、食品加工、医薬品の濃縮、水からの揮発性有機化合物(VOCs)の除去、エタノール/水分離等のために使用することができる。

【0073】

以下の例は、本明細書において開示する本発明のより良好な理解を得るために記載する。これらの例は、単に説明を目的とすることを理解すべきである。従って、これらの例は、いかなる形であれ本発明の範囲を制限しない。

【実施例】

【0074】

[例1]

[膜蒸留のための複合膜を最適化する方法]

MDの調査の61%は、MDプロセスの性能の調査に基づくモデリングを含むことが記載されている[6]。DCMDプロセスは、MDの最も一般的な用途である脱塩のために最も適した構成であるので、大部分のMDの刊行物は、DCMDプロセスのモデリングに焦点を置いてきた。DCMDのモデリングは、i) プロセスにおける熱及び物質移動の分析、並びにii) 膜の特徴の影響という2つの領域に分けることができる。第1の領域の研究は、主に透過流束、熱及び物質輸送係数、熱及び物質抵抗、並びに温度及び濃度分極化係数を予測することに焦点を置いた[4、32、36~40、及び42]。他の研究は第2の領域に関し、膜の特徴(例えば膜厚、多孔性、及び孔径分布)が膜の性能に及ぼす影響の調査に焦点を置いた[9、10、13~17、41、及び43~47]。

【0075】

キャピラリー、又はフラットシートの形態で入手可能な市販の微小孔構造の疎水性膜が、大部分のMDの研究において使用されてきた。El Bourawiraらは[6]、MDプロセスにおいて一般的に用いられる大部分の市販の膜を、それらのいくつかの特徴と共にまとめた。それらの膜は、主にポリプロピレン(PP)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)から成るものであった。全てのこれらの市販の膜は、精密濾過、又は限外濾過目的のために上市されたが、これらの疎水性、及び妥当な孔径のため、MDにおいて使用されてきた点に留意すべきである。一方で、ほんの少数の著者らが、MDのための新規な膜、及びモジュールを設計した[9、10、13~19、44、45]。

【0076】

10

20

30

40

50

最近の刊行物 [ 15 ~ 19、及び 45 ] において、MD のための疎水性 / 親水性複合膜の使用が採用されてきた。より高い流束の MD 膜の要件が、MD プロセスの物理的な理解に基づいて確認された。結果的に、薄い疎水性 / 厚い親水性膜の方法が開発され、実験的に証明された。

【 0077 】

複合疎水性 / 親水性膜の概念は、高い流束の MD 膜の要件のより良い理解に基づく。簡潔には、この概念は、物質移動抵抗が減少するので、厚い親水性副層と組み合わせたより薄い疎水性層が流束を増加させることがあるということを示す。一方で、厚い親水性副層のため、温度分極の影響が減少する [ 21 ]。

【 0078 】

この例の目的は、疎水性 / 親水性複合膜の概念の理解を高めて、DCMD による脱塩のための高い流束の疎水性 / 親水性膜の設計を支援するために、理論的な視点から疎水性 / 親水性複合膜の性能を調査することである。疎水性上層、及び親水性副層の両者の特徴が DCMD プロセスの性能に及ぼす影響を説明する数学モデルを開発した。4つの異なる表面変性高分子 (SMM) をブレンドしたポリエーテルイミド (PEI) 膜、及び2つの市販の PTFE 膜を考慮した [ 16、及び 17 ]。モデル、及び調査に基づいて、DCMD の水蒸气流束の強化のために必要な、複合疎水性 / 親水性膜の疎水性上層、及び親水性副層の特徴を確認した。

【 0079 】

[ 実験データ ]

ゲルマン社によって供給された、ポリプロピレンネットによって支持された2つの市販のポリテトラフルオロエチレン膜、TF200 (孔径  $0.22 \mu\text{m}$ 、多孔性  $0.8$ )、及び TF450 (孔径  $0.45 \mu\text{m}$ 、多孔性  $0.8$ )、及び研究室で作った4つの疎水性 / 親水性複合膜 (M12、M15、M17、及び M20 [ 16 ]) を、この調査において使用した。膜調製手順の詳細は、他の文献で入手できる [ 16 ]。これらの膜は、表面変性高分子 (SMM) の濃度を2質量%に維持した12 ~ 20質量%のキャスト溶液中のポリエーテルイミド (PEI、Ult em (登録商標) 1000、ゼネラルエレクトリック社) の濃度の変化に基づいて、M12、M15、M17、及び M20 と称する。

【 0080 】

本調査において使用した全ての膜は、厚み ( )、前進接触角 ( )、水の液体侵入圧力 (LEP<sub>w</sub>)、及び気体透過性試験の測定によって特性評価した。気体透過性のデータを用いて平均孔径 ( $d_{p,t}$ )、疎水性上層の有効空隙率 ( $\epsilon_t / L_p$ ) を得た [ 16、及び 17 ]。他の表面 (すなわち、親水性層) は、多孔性親水性副層の表面多孔性 ( $\epsilon_s$ )、並びに膜の上層及び副層の粗さについてのデータの決定を可能にする原子間力顕微鏡 (AFM) を使用して調査した。実験的な手順の詳細は、以前に開示した [ 16、及び 17 ]。

【 0081 】

表1は、市販及び研究室製の膜について、膜の特性評価の結果を示す。本調査において、これらの結果を使用して、疎水性 / 親水性層の特徴が複合膜の DCMD の性能に及ぼす影響について述べる。

10

20

30

40

【 表 1 】

表 1. SMM/PEI 膜 (M12、M15、M17、及び M20)、及び市販の PTFE 膜 (TF200、TF450) の膜厚 ( $\delta$ )、上面の前進接触角 ( $\theta_a$ )、水の液体侵入圧力 (LEP<sub>w</sub>)、平均孔径 ( $d_{p,t}$ )、疎水性上層の有効空隙率 ( $\epsilon_t/L_p$ )、疎水性上層の表面多孔性 ( $\epsilon_s$ )、親水性副層の表面多孔性 ( $\epsilon_s$ )、及び平均粗さ ( $R_m$ )。

| 膜                  | PEI <sup>a</sup><br>(質量%) | $\delta$<br>( $\mu\text{m}$ ) | $\theta_a$<br>( $^\circ$ ) | LEP <sub>w</sub><br>( $10^5 \text{ Pa}$ ) | $d_{p,t}^b$<br>(nm) | $\epsilon_t/L_p^b$<br>( $\text{m}^{-1}$ ) | $\epsilon_t^b$<br>(%) | $\epsilon_s^d$<br>(%) | $R_m^e$<br>(nm) |
|--------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|---|---------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------|
| M12                | 12                        | 50.92                         | 上: 97.7                    | 3.41                                      | 22.86               | 3773.12                                   | 19.21                 | 17.63                 | 上: 42.9         |
|                    |                           |                               | 底: 85.3                    |   |                     |   |                       |                       | 底: 73.8         |
| M15                | 15                        | 52.21                         | 上: 96.7                    | 4.76                                      | 19.46               | 4141.08                                   | 21.62                 | 16.31                 | 上: 38.6         |
|                    |                           |                               | 底: 86.1                    |   |                     |   |                       |                       | 底: 90.4         |
| M17                | 17                        | 54.33                         | 上: 97.5                    | 5.13                                      | 15.51               | 4567.81                                   | 24.82                 | 14.30                 | 上: 31.2         |
|                    |                           |                               | 底: 85.9                    |   |                     |   |                       |                       | 底: 66.2         |
| M20                | 20                        | 51.75                         | 上: 95.1                    | 6.38                                      | 12.26               | 4155.94                                   | 21.51                 | 15.22                 | 上: 28.0         |
|                    |                           |                               | 底: 84.6                    |   |                     |   |                       |                       | 底: 72.4         |
| TF200 <sup>c</sup> |                           | 54.81                         | 上: 113.6                   | 2.76                                      | 198.96              | 7878.14                                   | 43.18                 | 33.97                 | -----           |
| TF450 <sup>c</sup> |                           | 60.02                         | 底: 118.3                   | 1.49                                      | 418.82              | 7439.02                                   | 44.65                 | 30.86                 | -----           |

<sup>a</sup> 溶媒ジメチルアセトアミド中の PEI 濃度。それに加え、10 質量%の γ-ブチロラクトン、及び 2 質量%の SMM を加えて、キヤステイニング溶液を調製した [21]。

<sup>b</sup>  $d_{p,t}$ 、 $\epsilon_t/L_p$ 、及び  $\epsilon_t$  は、気体透過性試験から決定した [16]。 $\tau_t$  は 1 と仮定。

<sup>c</sup> 測定した総厚み: TF200 について 165.2  $\mu\text{m}$ 、及び TF450 について 170.4  $\mu\text{m}$ 。

<sup>d</sup>  $\epsilon_s$  は、原子間力顕微鏡 (AFM) を使用して決定した [17]。

<sup>e</sup> 平均粗さパラメータ。

【 0 0 8 2 】

[ 理論的アプローチ ]

調査した系は、熱い純水 (以下供給側と称す)、及び冷たい純水 (透過側) の間に維持した複合疎水性/親水性膜から成った。膜の疎水性側を熱い供給水に接触させつつ、膜の親水性層は親水性層の孔に浸透した冷水に接触させて保った。一方で、適用した膜間圧が膜の水の液体侵入圧力 (LEP<sub>w</sub>) を超えない限り、疎水性層の孔は乾燥に保った。この点

において、図 1 に示すように、疎水性層の孔の両方の末端において液 / 気界面が形成した。

【 0 0 8 3 】

疎水性層全体に確立された温度低下は、DCMDプロセスの駆動力である蒸気圧差を生ずる。この場合、熱い供給側で蒸発が起こり、水蒸気が疎水性層の孔を通して輸送されたあと、疎水性及び親水性層の境界において形成した蒸気 / 液体界面において凝縮が起こる。

【 0 0 8 4 】

上記の系において、物質及び熱の移動は、膜全体で同時に起こる。結果的に、膜表面における温度は、バルクの液相における温度とは異なり、駆動力の減少、及びDCMD流束の減少（すなわち温度分極効果）を引き起こす。

10

【 0 0 8 5 】

[ 熱伝導 ]

以下の熱伝導流束は、以前に開示したDCMD系に含まれる。

【 0 0 8 6 】

供給溶液の境界層において、

【 数 2 】

$$Q_f = h_f(T_{b,f} - T_{m,f}) \quad (1)$$

20

疎水性上層において、

【 数 3 】

$$Q_t = h_t(T_{m,f} - T_{m,p}) + J_w \Delta H_v \quad (2)$$

親水性副層において、

【 数 4 】

$$Q_s = h_s(T_{m,p} - T_{s,p}) \quad (3)$$

30

透過溶液の境界層において、

【 数 5 】

$$Q_p = h_p(T_{s,p} - T_{b,p}) \quad (4)$$

40

定常状態において、DCMD系全体を通した全体の熱伝導流束（Q）は、下式、

【 数 6 】

$$Q = Q_f = Q_t = Q_s = Q_p \quad (5)$$

で与えられる。

50

【 0 0 8 7 】

上記の式において、 $h$  は熱伝導係数であり、 $J_w$  は透過流束であり、 $H_v$  は蒸発の潜熱であり、及び  $T$  は絶対温度である。温度の位置を特定する添字  $b$ 、 $f$ 、 $p$ 、 $m$ 、及び  $s$  はそれぞれ、バルク溶液、供給、透過、膜の疎水性上層、及び膜の親水性副層を指す。

【 0 0 8 8 】

従って、上記の方程式から、熱流束は以下のように書くことができる。

【数 7】

$$Q = \left( \frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_i + \frac{J_w \Delta H_v}{T_{m,f} - T_{m,p}}} + \frac{1}{h_s} + \frac{1}{h_p} \right)^{-1} (T_{b,f} - T_{b,p}) \quad (6)$$

その結果、DCMDプロセスについての全体の熱伝導係数 ( $U$ ) は以下のように書くことができる。

【数 8】

$$U = \left( \frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_i + \frac{J_w \Delta H_v}{T_{m,f} - T_{m,p}}} + \frac{1}{h_s} + \frac{1}{h_p} \right)^{-1} \quad (7)$$

【 0 0 8 9 】

熱伝導係数  $h_f$  及び  $h_p$  は、無次元数と、水の粘度の温度依存性を表すために用いる補正係数との、公知の経験的相関性の助けを借りて推定することができる。

【数 9】

$$Nu = a Re^b Pr^c \left( \frac{\mu_b}{\mu_m} \right)^d \quad (8)$$

ここで、 $Nu$ 、 $Re$ 、及び  $Pr$  はそれぞれヌッセルト、レイノルズ、及びプラントル数であり、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、及び  $d$  は液流領域の特性定数であり、 $\mu_b$ 、及び  $\mu_m$  は、それぞれバルク、及び膜の対応する面における水の動的粘度である [ 1 6、及び 1 7 ]。

【 0 0 9 0 】

親水性副層の熱伝導係数 ( $h_s$ ) は、親水性膜ポリマーの熱伝導率 ( $k_s$ )、及び孔の中の水の熱伝導率 ( $k_w$ ) から算出することができる。

【数 10】

$$h_s = \frac{k'_s}{\delta_s} = \frac{k_w \varepsilon_s + k_s (1 - \varepsilon_s)}{\delta_s} \quad (9)$$

10

20

30

40

50

ここで、 $\delta_s$  及び  $\varepsilon_s$  は、それぞれ複合膜の親水性層の厚さ、及び多孔性である。

【0091】

疎水性上層の熱伝導係数 ( $h_t$ ) は、疎水性膜ポリマーの熱伝導率 ( $k_t$ )、及び孔の中に存在する気体の熱伝導率 ( $k_g$ ) から算出することができる。

【数11】

$$h_t = \frac{k'_t}{\delta_t} = \frac{k_g \varepsilon_t + k_t (1 - \varepsilon_t)}{\delta_t} \quad (10)$$

10

ここで  $\delta_t$ 、及び  $\varepsilon_t$  は、それぞれ複合膜の疎水性上層の厚み、及び多孔性である。

【0092】

[物質移動]

DCMDプロセスにおいて、液水の透過流束 ( $J_w$ ) は、以下のように膜内外の液体圧力に関連する場合がある [6、8、11、21、25]。

【数12】

$$J_w = B_m (p_{m,f} - p_{m,p}) \quad (11)$$

20

ここで、 $p_{m,f}$ 、及び  $p_{m,p}$  は、それぞれ温度  $T_{m,f}$ 、及び  $T_{m,p}$  において算出した、供給及び透過における水の分圧であり、 $B_m$  はDCMD膜の正味の透過性である。

【0093】

膜内の蒸気圧は、直接測定可能ではない。従って、温度に関する式 (11) で表すことがより便利である。本調査において使用する膜内外のバルクの小さな温度差 ( $T_{b,f} - T_{b,p} \approx 10 \text{ K}$ ) について、Schofieldらによって示されるように [6]、以下の表現を用いることができる。

【数13】

30

$$J_w = \frac{K'}{\delta_t} (T_{m,f} - T_{m,p}) \quad (12)$$

ここで、 $K'$  は、

【数14】

$$K' = B_m \delta_t \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \quad (13)$$

40

のように定義される。ここで、 $T_m$  は平均温度 ( $(T_{b,f} + T_{b,p}) / 2$ ) であり、 $(dp/dT)$  は、クラウジウス-クラペイロンの式と共に、水の蒸気圧の算出に用いるアンソワンの式から評価することができる [1、21]。

【数 15】

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{T_m} = \frac{\Delta H_v}{RT_m^2} \exp\left(23.238 - \frac{3841}{T_m - 45}\right) \quad (14)$$

【0094】

クヌーセン機構、分子拡散機構、及び/又はそれらの組み合わせといった様々な形の機構が、DCMDの蒸気輸送について提案されている[1]。所定の実験的な条件の下、どの機構が動いているかを決定する際のガイドラインを提供する支配的な量は、膜孔径に対する輸送された分子の平均自由行程( )の比率として定義される(すなわち  $Kn = \lambda / d_{p,t}$ ) クヌーセン数( $Kn$ )である。

10

【0095】

したがって、膜透過性( $B_m$ )は、以下のような流れの機構によって評価することができる。

- クヌーセン機構

【数 16】

$$B_m^K = \frac{2 \varepsilon_t r_{p,t}}{3 \tau_t \delta_t} \left(\frac{8 M}{\pi RT}\right)^{1/2} \quad (15)$$

20

ここで、 $\varepsilon_t$ 、 $r_{p,t}$ 、 $\tau_t$ 、 $\delta_t$  は、それぞれ多孔性、孔ねじれ、孔径、及び膜の疎水性層の厚みであり、 $M$ は水の分子量であり、 $R$ は気体定数であり、及び $T$ は絶対温度である。

- 分子拡散機構

【数 17】

$$B_m^D = \frac{\varepsilon_t PD M}{\tau_t \delta_t P_a RT} \quad (16)$$

30

ここで、 $P_a$ は空気圧力であり、 $P$ は、一定と仮定し、空気及び水蒸気に分圧の合計に等しい孔内部の全圧であり、 $D$ は水の拡散係数である。水-空気についての $PD$ ( $\text{Pa m}^2/\text{s}$ )の値は、以下の表現から算出することができる[8]。

【数 18】

$$PD = 1.895 \cdot 10^{-5} T^{2.072} \quad (17)$$

40

- 複合型クヌーセン / 通常の拡散機構

【数 19】

$$B_m^C = \left[ \frac{3}{2} \frac{\tau_i \delta_i}{\varepsilon_i r_{p,i}} \left( \frac{\pi RT}{8M} \right)^{1/2} + \frac{\tau_i \delta_i}{\varepsilon_i} \frac{P_a RT}{PD M} \right]^{-1} \quad (18)$$

【0096】

[疎水性/親水性複合膜の特徴が透過流束に及ぼす影響を説明する数学モデル]  
 高効率なMD膜の将来の開発にガイドラインを提供する、膜蒸留(MD)のための疎水性/親水性膜のための有効な数学モデルを開発することは非常に重要である。モデルは、疎水性/親水性膜の性能に影響を及ぼす、異なるパラメータの最適化を可能にする。

10

【0097】

行った熱移動解析の結果、式(2)は以下、のように変形することができる。

【数 20】

$$Q = Q_i = \left( \frac{k'_i}{\delta_i} + \frac{J_w \Delta H_v}{T_{m,f} - T_{m,p}} \right) (T_{m,f} - T_{m,p}) \quad (19)$$

20

式(19)のQを $U(T_{b,f} - T_{b,p})$ で置換して変形すると、

【数 21】

$$T_{m,f} - T_{m,p} = \frac{U(T_{b,f} - T_{b,p})}{\frac{k'_i}{\delta_i} + \frac{J_w \Delta H_v}{T_{m,f} - T_{m,p}}} \quad (20)$$

30

式(20)の水蒸气流束( $J_w$ )を式(12)で置換すると、

【数 22】

$$T_{m,f} - T_{m,p} = \frac{U(T_{b,f} - T_{b,p})}{\frac{k'_i}{\delta_i} + \frac{K' \Delta H_v}{\delta_i}} \quad (21)$$

式(21)の $(T_{m,f} - T_{m,p})$ を式(12)で置換して変形すると、水蒸气流束は以下のように表すことができる。

40

【数 23】

$$J_w = \frac{K' U (T_{b,f} - T_{b,p})}{k'_i + K' \Delta H_v} \quad (22)$$

【0098】

供給及び透過溶液において無限の攪拌速度を仮定する場合、境界層の熱伝導係数は無限と

50

なる。無限の熱伝導係数に対応する全体の熱伝導係数、及び蒸気流束が、それぞれ  $U_{\infty}$ 、及び  $J_w^{\infty}$  として与えられる場合、式(7)は、

【数24】

$$U_{\infty} = \left( \frac{1}{h_t + \frac{J_w^{\infty} \Delta H_v}{T_{b,f} - T_{b,p}}} + \frac{1}{h_s} \right)^{-1} \quad (23)$$

10

となる。式(23)において、 $h_s$ 、 $h_t$ 、及び  $J_w$  を適切な表現で置換することにより、

【数25】

$$U_{\infty} = \left( \frac{1}{\frac{k'_t}{\delta_t} + \frac{K' \Delta H_v}{\delta_t}} + \frac{1}{\frac{k'_s}{\delta_s}} \right)^{-1} \quad (24)$$

20

となり、式(22)、及び(24)から、以下の式を得ることができる。

【数26】

$$\frac{J_w^{\infty}}{T_{b,f} - T_{b,p}} = \frac{K' \left[ \frac{1}{\frac{k'_t}{\delta_t} + \frac{K' \Delta H_v}{\delta_t}} + \frac{1}{\frac{k'_s}{\delta_s}} \right]^{-1}}{k'_t + K' \Delta H_v} \quad (25)$$

30

式(25)を更に変形して以下が得られる。

【数27】

$$\frac{T_{b,f} - T_{b,p}}{J_w^{\infty}} = \frac{\delta_t}{K'} + \left[ \frac{k'_t + K' \Delta H_v}{k'_s K'} \right] \delta_s \quad (26)$$

40

定数  $\delta$  を疎水性 / 親水性複合膜の総厚とみなす場合、

【数28】

$$\delta_t = \delta - \delta_s \quad (27)$$

式(26)の  $\delta_t$  を式(27)で置換すると、

【数 2 9】

$$\frac{T_{b,f} - T_{b,p}}{J_w^\infty} = \frac{\delta}{K'} + \frac{\delta_s}{K'} \left[ \frac{k'_t + K' \Delta H_v}{k'_s} - 1 \right] \quad (28)$$

式(28)を更に変形すると下式が得られる。

【数 3 0】

10

$$J_w^\infty = \frac{K'(T_{b,f} - T_{b,p})}{\delta + \delta_s(f_i - 1)} \quad (29)$$

ここで、

【数 3 1】

$$f_i = \frac{k'_t + K' \Delta H_v}{k'_s} \quad (30) \quad 20$$

式(30)において、 $k'_t$ 、 $k'_s$ 、及び $K'$ を、それぞれ式(9)、(10)、及び(13)で置換して、以下の $f_i$ の式が得られる。

【数 3 2】

$$f_i = \frac{[k_g \varepsilon_t + k_t(1 - \varepsilon_t)] + B_m \delta_t \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \Delta H_v}{k_w \varepsilon_s + k_s(1 - \varepsilon_s)} \quad (31) \quad 30$$

したがって、 $f_i$ は、疎水性上層、及び親水性副層のモルホロジー(すなわち $r_t$ 、 $r_p$ 、 $\varepsilon_t$ 、 $\varepsilon_s$ )、並びにこれらの熱伝導率のみを反映する。

【0099】

[結果及び考察]

[疎水性/親水性膜の概念の理論的検証]

式(29)は、式(31)によって与えられる量 $f_i$ が1より小さい場合、親水性副層の厚さ( $\delta_s$ )の増大が、複合疎水性/親水性膜を通るDCMD流束( $J_w$ )を強化することを示す。そうでなければ、親水性副層の厚さが増加するとき、DCMD流束は減少する傾向を示す。 $f_i$ は明らかに正の値であるから、 $\delta_s$ の増加に伴う $J_w$ の増加の基準は、

40

【数 3 3】

$$0 \leq f_i \leq 1 \quad (32)$$

である。

【0100】

これは、1より小さい量の $f_i$ を有することは、膜全体の質量流束に対するバリア抵抗を

50

最終的に減少させることとなる親水性副層の多孔性若しくは熱伝導率のいずれかの増加、及び/又は疎水性上層の多孔性の増加を意味することから予想外ではない。

【0101】

$t$  の数値は、式(31)に現れるが、式(31)の  $t$  は式(15)、(16)、及び(18)に従い  $B_m$  の分母に現れる  $t$  によって相殺されるから、 $f_i$  に対する影響を全く有しないことに留意すべきである。さらに、疎水性材料の変更は、大部分の疎水性ポリマーが類似の熱伝導率を有するので、 $f_i$  にほとんど影響を及ぼさない[26]。

【0102】

提示したDCMDモデルの式を用いて、疎水性/親水性膜の物理的な概念を立証するために、水を供給として用いたDCMDの構成についてシミュレーションを行った。総厚を  $= 60 \mu m$  に維持しつつ、親水性副層の異なる厚み ( $s$ ) について、DCMD流束を算出した。DCMD操作条件は、バルク供給温度 ( $T_{b,f}$ ) に  $45$ 、及びバルク浸透温度 ( $T_{b,p}$ ) に  $35$  を使用した以前の刊行物[6]における条件と同様であると仮定した。それに加えて、膜の供給側及び透過側の両者について無限の攪拌速度を仮定した。一方で、[21]において示されるように、透過流束を異なる攪拌速度で測定し、無限の攪拌速度に対して外挿を行った。

10

【0103】

表2は、計算のために必要な、全ての必要な膜パラメータを示す。膜特性評価パラメータ、例えば多孔性 ( $t$ ) 及び ( $s$ )、並びに孔径 ( $d_{p,t}$ ) を、[21]において報告されたように、気体透過性試験、及び原子間力顕微鏡から得た。多孔性及び孔径は、市販の膜より実質的により大きいことが分かった。 $k_s'$  値を式(9)から算出し、 $k_t'$  値を、先の刊行物[21]において報告された  $0.032 W/mK$  に等しく設定し、また  $K'$  値を式(13)~(18)によって算出した。上記の膜特性評価パラメータに加えて、以下の数値を、 $k_t'$ 、 $k_s'$ 、及び  $K'$  の算出のために使用した。

20

【表2】

表2. 研究室製の膜(M12、M15、M17、及びM20)、及び市販の膜(TF200、及びTF450)についての、物質移動機構、及び  $k_t'$ 、 $k_s'$ 、 $K'$ 、及び関数  $f_i$  の推定値。

| 膜     | PEI (質量%) | $k_t'$ <sup>a</sup> (W/m.K) | $k_s'$ (W/m.K) | Kn    | 物質移動機構 | $K'$ ( $10^{-9} kg/m.s.K$ ) | $f_i$ |
|-------|-----------|-----------------------------|----------------|-------|--------|-----------------------------|-------|
| M12   | 12        | 0.032                       | 0.218          | 6.02  | クヌーセン型 | 2.82                        | 0.176 |
| M15   | 15        | 0.032                       | 0.211          | 7.08  | クヌーセン型 | 2.52                        | 0.179 |
| M17   | 17        | 0.032                       | 0.201          | 8.88  | クヌーセン型 | 2.30                        | 0.185 |
| M20   | 20        | 0.032                       | 0.2056         | 11.23 | クヌーセン型 | 1.58                        | 0.173 |
| TF200 |           | 0.1432                      | 0.29907        | 0.69  | 遷移領域形  | 20.97                       | 0.637 |
| TF450 |           | 0.15                        | 0.2835         | 0.33  | 遷移領域形  | 27.6                        | 0.749 |

30

<sup>a</sup>M12~M20についての値は、Khayetらの文献[17]から取った。

40

【0104】

値  $2405.55 kJ/kg$  を蒸発の潜熱 ( $H_v$ ) に使用し、 $0.0269 W/mK$  を気体の熱伝導率 ( $k_g$ ) に使用し、 $0.626 W/mK$  を水の熱伝導率 ( $k_w$ ) に使用し、 $0.25 W/mK$  を、PTFEの熱伝導率に等しいと考えられるSMMの熱伝導率 ( $k_t$ ) に使用した。PEI及びPPの熱伝導率 ( $k_s$ ) はそれぞれ、 $0.1297 W/mK$ 、及び  $0.135 W/mK$  であった。

【0105】

$k_s'$  値は、研究室製の膜より市販の膜について高い点に留意すべきである。これは、市販の膜のより高い多孔性のためである。市販の膜について、 $K'$  値は1桁大きいことを指摘しなければならない。これは、市販の膜と比較して、研究室の膜の疎水性SMM層のよ

50

り小さい孔径、及びより低い多孔性のためである。

【0106】

表2はまた、研究室製の膜について、疎水性上層の孔を通じた水蒸気の物質移動がクヌーセン機構によって支配されることを示す。一方で、市販の膜の場合、遷移機構は一般的な機構である。これは、クヌーセン数 ( $K_n$ ) を評価することによって決定した。平均自由行程 ( $\lambda$ ) は、所定の操作条件の下、 $137.7 \text{ nm}$  と推定した。

【0107】

表2にも示した計算した  $f_i$  値は、研究室製の膜、及び市販の膜の両者について、式(32)によって与えられる条件を満たす。

【0108】

式(29)によるモデル計算と、実験の結果との一致を調査した。無限の攪拌速度に対応する実験値を、上述したように外挿によって得た[21]。図2は、異なるPEI濃度についての理論的、及び実験的な流束値を示す。一致は合理的で、モデルの有効性を示している。PEIの濃度が増加するにつれて、平均孔径 ( $d_{p,t}$ ) が減少するため、流束は減少する。

【0109】

図3において、DCMD流束が親水性副層の厚み ( $\delta_s$ ) の増大、又は疎水性層の厚み ( $\delta_t$ ) の減少とともに増加することがわかる。市販の膜 (TF200、及びTF450) より、研究室で調製した膜 (M12~M20) について、DCMD流束 ( $J_w$ ) に及ぼす  $\delta_s$  の影響が強いことを認めることもできる。これは、研究室製の膜についての、より少ない  $f_i$  値のためである。

【0110】

[ 研究室製の膜の改善に関する議論 ]

[ 1. 疎水性層の多孔性 ]

疎水性層の多孔性の増加は、以下の2つの理由のため、DCMD流束に対して明らかに好影響を及ぼす。

a) - 疎水性層の多孔性の増加は、式(15)、(16)、及び(17)に従い、係数  $B_m$  を、並びに結果的に式(29)の  $K'$  を増加させる。

b) -  $k_t$  と比較して  $k_g$  は低い値であるため、式(10)に従い  $k_t'$  が減少する。しかしながら、この影響は、以前に述べたように  $0.032 \text{ W/mK}$  である  $k_t'$  の非常に低い値のため、今のところは無視される。

【0111】

疎水性上層の多孔性の影響を知るために、疎水性層の多孔性を0.2から0.6に増やしつつ、他のパラメータを以下のように一定に保つことにより、計算を行った。 $d_{p,t} = 17.53 \text{ nm}$ 、 $\delta_s = 0.1587$ 、 $\delta_t = 52.3 \mu\text{m}$ 、及び  $\delta_s = 47.07 \mu\text{m}$  (すなわち、他の文献[22]で述べたように複合膜の総厚の90%)。

【0112】

$d_{p,t}$ 、及び  $\delta_s$  は、4つの研究室製の膜 (SMMをブレンドしたPEI膜) の平均である点に留意すべきである。算出の結果を図4に示す。示されるように、上部の疎水性層の多孔性が増加するにつれて、DCMD流束は増加する。疎水性上層の多孔性を0.2から0.6に増やしたとき、DCMD流束は3倍になった。従って、これは、新規な高い流束のDCMD膜の設計に取り入れるべきである。

【0113】

物理的に、疎水性上層の多孔性の増加は、(i)膜孔内に入り込まれた空気は、膜のポリマー材料より低い熱伝導率を有し、及び(ii)蒸発のために利用できる表面領域が増加するという2つの理由のため、透過流束を増加させる。

【0114】

[ 2. 親水性層の多孔性 ]

$k_s$  より  $k_w$  の値が高いため、 $k_s'$  が式(9)に従って増加するので、親水性副層の多孔性の増加はDCMD流束の増加をもたらす。式(30)によって示されるように、これ

10

20

30

40

50

は  $f_i$  値を減少させ、DCMD 流束の増加をもたらす。

親水性副層の多孔性を 0.1 から 0.6 に増やしつつ、他のパラメータを以下のように一定に保つことによって、計算を行った。 $d_{p,t} = 17.53 \text{ nm}$ 、 $t = 0.2197$ 、 $\tau = 52.3 \mu\text{m}$ 、及び  $s = 47.07 \mu\text{m}$ 。

【0115】

$d_{p,t}$ 、及び  $t$  の値は、研究室で調製した膜の平均値である点に留意すべきである。算出の結果を図 5 に示す。予想されたように、図 5 は親水性副層多孔性 ( $\tau_s$ ) の増加に伴う DCMD 流束の増加を示す。より具体的には、親水性副層の多孔性を 0.1 から 0.6 に増やすことは、DCMD 流束の 60% の増加をもたらす。従って、これもまた複合疎水性 / 親水性膜の設計において考慮すべきである。

10

【0116】

複合疎水性 / 親水性膜を通した DCMD 流束は、親水性副層の多孔性の増加よりも、疎水性上層の多孔性の増加により影響されることを指摘しなければならない。

【0117】

[ 3 . 親水性副層の熱伝導率 ]

親水性副層の材料 (本調査において PEI) の熱伝導率 ( $k_s$ ) の増加は、式 (9) に述べたように、親水性層全体の熱伝導率 ( $k_s'$ ) を上昇させる。式 (29) から予想できるように、これは  $f_i$  を減少させ (式 (30) を参照)、DCMD 流束を増加させる。

【0118】

研究室製の膜 (M12、M15、M17、及び M20) を考慮して、理論的計算を行った。算出の結果を、図 6 に示す。予想されたように、DCMD 流束は  $k_s$  の増加によってかなり増加し、それぞれの膜についての漸近値に接近する。これは、親水性副層の熱伝導率 ( $k_s$ ) が、結果として  $f_i$  値の劇的な減少につながるという事実起因する。この値 ( $f_i$ ) をゼロに近づくまで減少させることができれば、透過流束はいかなる公知の MD 流束より何倍も大きくなる。

20

【0119】

図 6 はまた、親水性 / 疎水性膜を適切に設計し、温度分極を除去することができる場合、所定の操作条件において、DCMD 流束が  $90 \text{ kg} / \text{m}^2 \text{ h}$  に接近することがあることを示す。 $26 \text{ W} / \text{mK}$  の親水性副層の熱伝導率は、達成できる最大の流束を得る程度に十分である。

30

【0120】

図 6 から、親水性副層の熱伝導率はできるだけ高くすべきであると結論付けることができる。その理由は、親水性層の熱伝導率の増加とともに疎水性層全体の温度勾配 (図 1) がより急になり、結果として、式 (33) に示すように定義される温度分極も増加するということである。

【数 34】

$$TPC = \frac{T_{m,f} - T_{m,p}}{T_{b,f} - T_{b,p}}$$

(33)

40

【0121】

ポリマーの熱伝導率は目標値に及ばないことは言及するに値する。ポリマーの熱伝導率よりはるかに大きい熱伝導率を有する材料を選択することを推奨する。

【0122】

[ 4 . 最適熱伝導率に対する攪拌速度の影響 ]

有限の熱伝導率は、実用的用途の現実により近い場合がある。この場合、式 (7)、(22)、及び (30) の組合せにより、下式が得られる。

【数 3 5】

$$J_w = \frac{K'(T_{b,f} - T_{b,p})}{\delta + \delta_s(f_i - 1) + (k'_i + K'\Delta H_v) \left( \frac{1}{h_f} + \frac{1}{h_p} \right)} \quad (34)$$

ここで、 $h_f$ 、及び  $h_p$  は、それぞれ供給及び透過側の境界層の熱伝導係数である。更に  
、 $h_f = h_p = h$  と仮定して、式 (34) を以下のように変形する。 10

【数 3 6】

$$J_w = \frac{K'(T_{b,f} - T_{b,p})}{\delta + \delta_s(f_i - 1) + (k'_i + K'\Delta H_v) \frac{2}{h}} \quad (35)$$

【0 1 2 3】

5 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 W / m<sup>2</sup> K に渡るさまざまな熱伝導係数について、全ての他のパラ  
メータを節 4 . 2 . 3 において使用したものと同様に保ちつつ、シミュレーションを行った。 20  
具体的には膜 M 1 2 をシミュレーションのために選択した。結果を図 7 に示す。シミュ  
レーションした流束値が、無限の熱伝導係数について達成される流束値よりはるかに低い  
ことは明らかであるが、熱伝導率 ( $k_s$ ) が増加するにつれて流束は増加する。 $h$  が増  
加するにつれて、増加する  $k_s$  値の影響はより顕著になる。例えば、0 . 1 3 から 2 6 W  
/ m K への  $k_s$  の増加は、それぞれ 5 0 0 0 W / m<sup>2</sup> K、及び 5 0 0 0 0 W / m<sup>2</sup> K の  $h$   
の値について、透過流束を 5 3 . 2 %、及び 3 3 4 . 1 % 改善した。図 7 から得ることが  
できる他の観察は、熱伝導係数が減少するにつれて、流束値がより急速にレベルを落とす  
(より低い  $k_s$  値を意味する) ということである。

【0 1 2 4】

[ 結論 ]

上述のように、新規な数学的な式の設定を導き、疎水性 / 親水性複合膜の性能を開示した  
。疎水性上層、及び親水性副層のモルホロジー (すなわち表面多孔性 ( $\epsilon_t$ )、及び疎水  
性上層の平均孔径 ( $r_{p,t}$ )、及び親水性副層の表面多孔性 ( $\epsilon_s$ )) を反映するパ  
ラメータ  $f_i$  を定義した。パラメータ  $f_i$  は、親水性副層の厚さを減少させた場合に MD  
流束を増加させるために、1 より低くすべきであることを示した。そうしなければ、MD  
流束の減少を引き起こす。提案した数学モデルを使用するシミュレーションは、疎水性上  
層、及び親水性副層の多孔性の増加が、MD 流束を増加させることを示した。さらに、親  
水性副層の熱伝導率の増加は、親水性層の熱伝導率の約 2 6 W / m K において、MD 流束  
を増加させ漸近値に到達させる。 40

[ 用語 ]

[ 記号 ]

a 実験的相関性についての特性定数 (式 8)

B<sub>m</sub> 正味の DCMD 透過性 (k g m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> P a<sup>-1</sup>)d<sub>p,t</sub> 疎水性上層の平均孔径 (nm)D 水拡散係数 (m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)f<sub>i</sub> 式 (30) で定義される関数h 熱伝導係数 (W m<sup>-2</sup> K<sup>-1</sup>)J<sub>w</sub> DCMD 流束 (k g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)J<sub>w</sub> 無限の攪拌速度における DCMD 流束 (k g m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) 50

|            |   |    |
|------------|---|----|
| k          | 熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ )                |    |
| $k_t'$     | 上層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ )             |    |
| $k_s'$     | 副層の熱伝導率 ( $W m^{-1} K^{-1}$ )             |    |
| $K'$       | 膜透過性 ( $kg m^{-1} s^{-1} K^{-1}$ )        |    |
| $Kn$       | クヌーセン数                                    |    |
| $LEP_w$    | 水の液体侵入圧力 ( $Pa$ )                         |    |
| $M$        | 水の分子量 ( $kg kmol^{-1}$ )                  |    |
| $Nu$       | ヌッセルト数                                    |    |
| $p$        | 水蒸気分圧 ( $Pa$ )                            |    |
| $P$        | 全圧 ( $Pa$ )                               | 10 |
| $P_a$      | 空気圧力 ( $Pa$ )                             |    |
| $Pr$       | プラントル数                                    |    |
| $Q$        | 熱流束 ( $W m^{-2}$ )                        |    |
| $T$        | 絶対温度 ( $K$ )                              |    |
| $T_m$      | 平均絶対温度 ( $K$ )                            |    |
| $r_{p,t}$  | 疎水性上層の平均孔半径 ( $nm$ )                      |    |
| $R$        | 気体定数 ( $J mol^{-1} K^{-1}$ )              |    |
| $Re$       | レイノルズ数                                    |    |
| $U$        | 全体の熱伝導係数 ( $W m^{-2} K^{-1}$ )            |    |
| $U$        | 無限の攪拌速度における全体の熱伝導係数 ( $W m^{-2} K^{-1}$ ) | 20 |
| [ギリシア文字]   |   |    |
|            | 総膜厚 ( $\mu m$ )                           |    |
| $s$        | 親水性副層の厚み ( $\mu m$ )                      |    |
| $t$        | 疎水性上層の厚み ( $\mu m$ )                      |    |
|            | 多孔性 (%)                                   |    |
| $\epsilon$ | 有効空隙率 (%)                                 |    |
|            | 平均自由行程 ( $nm$ )                           |    |
| $\mu$      | 水の動的粘度 ( $kg m^{-1} s^{-1}$ )             |    |
|            | 水接触角 ( $^\circ$ )                         |    |
|            | 孔ねじれ                                      | 30 |
| $H_v$      | 蒸発の潜熱 ( $kJ/kg$ )                         |    |
| [添字]       |   |    |
| a          | 前進接触角                                     |    |
| b          | バルク                                       |    |
| f          | 供給  |    |
| g          | 気体  |    |
| m          | 膜   |    |
| $m, f$     | 供給側における膜の疎水性表面                            |    |
| $m, p$     | 膜の疎水性/親水性界面                               |    |
| p          | 孔   | 40 |
| s          | 親水性副層                                     |    |
| $s, p$     | 透過側における膜の疎水性表面                            |    |
| t          | 疎水性上層                                     |    |
| w          | 水   |    |
| [上付き文字]    |   |    |
| b          | 実験的相関性についての特性定数 (式8)                      |    |
| c          | 実験的相関性についての特性定数 (式8)                      |    |
| d          | 実験的相関性についての特性定数 (式8)                      |    |
| K          | クヌーセン                                     |    |
| D          | 分子拡散                                      | 50 |

## C クヌーセン / 通常の拡散の組合せ

【 0 1 2 5 】

[ 例 2 ]

[ 直接接触膜蒸留による脱塩のための疎水性 / 親水性ポリエーテルイミド複合膜の調製、及び特性評価 ]

この例の目的は、疎水性 / 親水性膜の調製条件が、膜モルホロジー、及びこれらの膜の脱塩 D C M D の性能に対する影響を確認し、述べることである。膜の性能は、膜モルホロジー、並びに膜調製ファクター、例えば S M M の種類、S M M 濃度、蒸発時間、及び溶媒の種類に関連した。2つの異なる種類の S M M を合成し、及び特性評価した。ポリエーテルイミド ( P E I ) をホスト親水性ポリマーとして使用した。異なる膜を準備し、気体透過性試験、水の液体侵入圧力 ( L E P <sub>w</sub> ) の測定、走査電子顕微鏡検査 ( S E M )、接触角度 ( C A )、及び X 線光電子分光法 ( X P S ) 分析を用いて特性評価した。最後に、全ての膜を、蒸留水及び 0 . 5 M の N a C l 溶液の供給を用いた D C M D によって試験した。結果を、市販の P T F E 膜 ( F G L P 1 4 2 5、M i l l i p o r e 社、米国)の結果と比較した。用意した膜は、D C M D による脱塩における実用的用途のために有望なようであった。

10

【 0 1 2 6 】

[ 実験 ]

[ 物質 ]

この実験において使用した全ての化学品、及びそれらの化学情報検索サービス ( C A S ) 番号を表 3 に挙げた。ポリエーテルイミド ( P E I ) の重量平均分子量 ( M <sub>w</sub> ) は 1 5 k D a であり、ガラス転移温度 ( T <sub>g</sub> ) は 2 1 6 . 8 である。使用した市販の膜は、多孔性 0 . 7 0、及び公称孔径 0 . 2 5 μ m を有する、M i l l i p o r e 社、B i l l e r i c a、M A、米国によって供給されたポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) ( F G L P 1 4 2 5 ) である。

20

【表3】

表3. 本実験に使用した物質

| 物質の説明  | CAS番号       | 供給元  |
|--|-------------|--|
| 4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート) (MDI, 98%)                                     | 101-68-8    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                   |
| ポリ(プロピレングリコール) (PPG, 平均 $M_n$ 425ダルトン)                                   | 25322-69-4  | Aldrich Chemical Company社., ミルウォーキー, WI, USA         |
| $\alpha$ , $\omega$ -アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン) (PDMS) 平均分子量900                | 106214-84-0 | 信越化学社, 東京, 日本  |
| Zonylフルオロテロマー中間体, 2-(パーフルオロアルキルエタノール) (FAE, BA-L 平均 $M_n$ 443及び70質量%フッ化) | 678-39-7    | Aldrich Chemical社, ミルウォーキー, WI, USAにより供給されたDuPont社製品 |
| N, N-ジメチルアセトアミド (DMAc, 無水99.8%)  | 127-19-5    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                   |
| 1-メチル-2-ピロリジノン (NMP, 無水99.5%)  | 112-14-1    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                   |
| $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL, 99+%)  | 96-48-0     | Aldrich Chemical Company, 社., ミルウォーキー, WI, USA       |
| テトラヒドロフラン (THF, HPLCグレード99.9%)   | 109-99-9    | Aldrich Chemical Company, 社., ミルウォーキー, WI, USA       |
| ポリエーテルアミド (PEI, Ultem 1000, ナチュラルペレット) 比重: 1.27                          | 61128-46-9  | General Electric 社., ピッツフィールド, MA, USA               |

10

20

## 【0127】

## [SMMの合成]

SMMは、二段階溶液重合法を使用して合成した[22、及び23]。溶媒N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc)を、133.3 Pa (1.0 Torr)の圧力の下、約25で蒸留した。メチレンビス(p-フェニルイソシアネート)(ジフェニルメタンジイソシアネート、MDI)もまた、66.7 Pa (0.5 Torr)下、150で蒸留した。ポリプロピレングリコール(PPG)、アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)、及び2-(パーフルオロアルキル)エタノール(FAE)を、66.7 Paの下、24時間脱気した。第1の重合工程は、所定の組成を有する溶液で行い、プレポリマーとして、MDIとPPGとの反応でポリウレタン、又はMDIとPDMSとの反応でポリ尿素を形成した。第2の重合工程において、プレポリマーをFAEの添加によって末端キャップし、結果としてSMMの溶液にした。SMMの組成は、MDI: PPG: FAE = 3: 2: 2、又はMDI: PDMS: FAE = 3: 2: 2である。調製したSMMは、図8に示すこれらの化学構造、すなわち、両者ともFAEで末端キャップしたポリ(ウレタンプロピレングリコール)(PUP)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)(PUDU)に基づいて、以下PUP、及びPUDUと称する。

30

40

## 【0128】

## [SMMの特性評価]

2つの調製したSMMのフッ素含有量の元素分析を、ASTM D3761の標準方法を使用して行った。正確な質量(10~50 mg)のサンプルを、酸素フラスコ燃焼容器(酸素燃焼カロリーメーター、Gallenkamp)の中に入れた。熱加水分解の後、フッ素(イオン)を、イオンクロマトグラフィ(イオンクロマトグラフ、Dionex DX1000)で測定した。

50

## 【0129】

ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、汎用分析 2000 プログラム (DSC Q1000、TA Instruments、New Castle、DE) を備えた示差走査カロリメーター (DSC) によって調べた。約 10 mg のポリマーを、アルミニウムパン内に圧着した。SMM は、10 分間 280 でアニールし、次に -50 まで急冷し、10 / 分の加熱速度で走査した。対応する熱容量の遷移の中間点で  $T_g$  の値を記録した。

## 【0130】

Waters 410 屈折率検出器を備えた Waters Associates GPC クロマトグラフを用いたゲル透過クロマトグラフィー (GPC) により、合成した SMM の重量平均分子量 ( $M_w$ )、及び数平均分子量 ( $M_n$ ) を測定した。3 つの Waters UltraStyragel<sup>TM</sup> 充填カラムを直列に取り付けた。テトラヒドロフラン (THF) を 40、及び 0.3 ml/min の流量で濾過して使用した。最初に、 $1.3 \times 10^3 \sim 3.15 \times 10^6$  g/mol の異なる分子量を有する標準ポリスチレン (Shodex、東京、日本) を使用して、系のキャリブレーションを行った。標準、及び SMM サンプルを THF 水溶液 (0.2 w/v%) に調製し、注入の前に 0.45  $\mu$ m のフィルタを通して濾過して、高分子量構成成分を除去した。Millennium 32 ソフトウェア (Waters) をデータ収集のために使用した。

## 【0131】

## [膜の調製]

SMM 変性した PEI 膜を、相転換法による単一のキャストイング工程で調製した [25、27、及び 36]。ブチロラクトン (GBL) を非溶媒添加物として用いた。所定量の PEI を、DMAc / GBL、又は NMP / GBL 混合物中に溶解した。キャストイング溶液中の PEI 濃度を 12 質量% に維持しつつ、GBL の量を 10 質量% に維持した。SMM の 2 つの異なる種類 (PUP、及び PUDU) を、0.5 ~ 2 質量% の範囲の異なる濃度で PEI 溶液に加えた。得られた混合物を、室温で少なくとも 48 時間、オービタルシェーカー内で攪拌した。これらを使用する前に、全ての得られたポリマー溶液を、0.5  $\mu$ m のテフロン (登録商標) フィルタを通してろ過し、室温で脱気した。ポリマー溶液を、キャストイングロッドを使用して、室温で滑らかなガラスプレート上に 0.30 mm の厚さにキャストした。次に、キャストフィルムをガラスプレートと共に室温で蒸留水中に 1 時間浸漬する前に、溶媒を所定の時間、周囲温度で蒸発させた。ゲル化の間、膜が自発的にガラスプレートから剥離することが観察された。次に全ての膜を 3 日間、周囲条件で乾燥させた。表 4 に、調製した膜、それらの構成物質、及び調製条件を示す。

## 【表 4】

表 4. 膜調製の詳細：キャストイング溶液の組成及び調製条件

| 膜コード | SMM種類 | 溶媒   | SMM濃度 (質量%) | 蒸発時間 (分) |
|------|-------|------|-------------|----------|
| M0   | -     | NMP  | 0           | 0        |
| M1   | PUP   | NMP  | 1.5         | 0        |
| M2   | PUDU  | NMP  | 1.5         | 0        |
| M3   | PUP   | NMP  | 1.0         | 0        |
| M4   | PUP   | NMP  | 2.0         | 0        |
| M5   | PUDU  | DMAc | 1.5         | 0        |
| M6   | PUDU  | NMP  | 1.5         | 2        |
| M7   | PUDU  | NMP  | 1.5         | 4        |

† PEI 濃度：12 質量%；GBL 濃度：10 質量%；溶媒：78 質量%；ゲル化浴槽温度：20°C。

## 【0132】

## [膜の特性評価]

[ 1 . 気体透過性試験、及び水の液体侵入圧力 ( L E P <sub>w</sub> ) の測定 ]

調製した表面変性 P E I 膜について、水の液体侵入圧力 ( L E P <sub>w</sub> ) の測定、及び気体透過性試験を行った。 L E P <sub>w</sub> の測定の前に気体透過性試験を行った。図 1 4 は、試験の構成のブロック線図を示す。膜の有効面積は、 9 . 6 c m <sup>2</sup> であった。最初に、圧力容器に窒素を 5 b a r の圧力で充填することによって、装置を気体透過性試験のために準備した。次に、ステンレススチール膜ホルダーの吸込弁を開き、入口窒素圧を圧力計の助けを借りて制御した。膜の底から流れる窒素の流束を、気流計で測定した。

【 0 1 3 3 】

本調査において、 1 0 ~ 1 0 0 k P a に渡るさまざまな膜間圧において、それぞれの乾燥した膜を通した窒素の透過流束を測定した。一般に、多孔性媒体についての気体透過性 ( B ) は拡散項、及び粘性項を含み、 C a r m a n によって報告されたように [ 2 4 ]、これらの寄与は適用した圧力に依存する。

【数 3 7】

$$B = \frac{4}{3} \left( \frac{2}{\pi MRT} \right)^{0.5} \frac{r\epsilon}{L_p} + \frac{P_m}{8\mu RT} \frac{r^2\epsilon}{L_p} \quad (34)$$

ここで、 R は気体定数であり、 T は絶対温度であり、 M は気体の分子量であり、 μ は気体粘度であり、 P <sub>m</sub> は膜孔内の平均圧力であり、 r は膜孔半径であり、 ε は多孔性であり、また、 L <sub>p</sub> は有効空隙長さである。

【 0 1 3 4 】

行った全ての気体透過性実験の全体を通して、気体透過性は圧力から独立していることがわかり、このことは気体透過性が P <sub>m</sub> から独立していることを意味する。従って、拡散機構が膜孔を通した気体輸送を支配すると考えられ、本実験で調製した膜が小さい孔径を有するという事実を明らかにしている。したがって、気体透過性は、式 ( 3 4 ) の粘性項を除いた後に、下式のように記載しうる [ 1 6、及び 1 7 ]。

【数 3 8】

$$B = \frac{4}{3} \left( \frac{2}{\pi MRT} \right)^{0.5} \frac{r\epsilon}{L_p} \quad (35)$$

【 0 1 3 5 】

従って、この試験は、孔径 / 有効空隙率の比率 ( r / L <sub>p</sub> ) を評価する際に有用であった。得られた値のバッチ間の変動を評価するために、同じキャスト溶液バッチから作った異なる膜シートを使用して、いくつかの気体透過性実験を繰り返した。更に、それぞれの膜について、気体流量の測定を所定の気圧で 3 回行い、得られた値を平均して膜浸透値を得た。

【 0 1 3 6 】

次に、圧力容器を 2 L の水で満たして、 L E P <sub>w</sub> の測定のために装置を準備した。次に、窒素ポンベから水に圧力を適用した。水が膜を通して浸透して濾過セルが残るまで、圧力を 0 . 1 b a r ごと増加させた。水が流れ始めたらすぐに圧力を記録し、その膜についての水の液体侵入圧力 ( L E P <sub>w</sub> ) とみなした。実験は、キャスト溶液バッチから作った 3 つの異なるシートを用いて 3 回行った。結果を平均して、 L E P <sub>w</sub> を得た。

【 0 1 3 7 】

[ 2 . 走査電子顕微鏡検査 ( S E M ) ]

S M M をブレンドした P E I 膜の断面図を、走査電子顕微鏡検査 ( S E M ) ( J S M 6

10

20

30

40

50

400 JEOL、日本)によって分析した。膜を細かく切り(3mm幅、及び10mm長)、その後液体窒素リザーバーに5秒間浸漬した。破片を液体窒素中に保ちつつ、それらを両末端から引いて2つの破片に破断した。破片の1つを、炭素ペーストを用いて金属プレート上に載せ、使用前に金で被覆した。最後に破断部分の膜の断面図をSEMによって調べた。

#### 【0138】

##### [3. X線光電子分光(XPS)]

それぞれのSMMをブレンドした膜の表面の元素組成を、X線光電子分光法(XPS、Kratos Axis HS X線光電子分光計、Manchester、英国)によって決定した。それぞれの膜を、膜の無作為な位置から $1\text{ cm}^2$ のサンプルに切った。単色化したAlK X線照射を励起のために使用し、また、3つのチャンネル検出器を有する $180^\circ$ 半球体のアナライザを使用した。15kV、及び20mAでX線銃を操作した。アナライザチャンバーの圧力は、 $1.33 \times 10^{-4} \sim 1.33 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ であった。分析領域のサイズは約 $1\text{ mm}^2$ であった。全ての膜サンプルの上面、及び底面の両側におけるフッ素含有量を分析した。

10

#### 【0139】

##### [4. 接触角(CA)の測定]

SMMをブレンドした膜の接触角(CA)を測定して、これらの疎水性/親水性を調査した。CAの測定は、VCA Optima (AST products社、MA、米国)を使用して行った。それぞれの膜から無作為な位置で、面積 $4\text{ cm}^2$ ( $2 \times 2\text{ cm}$ )のサンプルを準備した。次に、サンプルをガラスサンプルプレートに配置し、スコッチテープで固定した。蒸留水で満たした装置シリンジを取り付けて垂直に立たせた。2マイクロリットルの水を、膜表面に堆積させた。CAは、それぞれの膜サンプルの上面及び底面の両側の5つの異なる点において測定した。

20

#### 【0140】

##### [DCMD実験]

以前の研究[36]に示したDCMDの構成によって、調製したSMMをブレンドしたPEI膜を試験した。水蒸気流束、及びNaCl分離係数に関して、それぞれの膜の性能を、市販のPTFE膜の性能と比較した。膜モジュールは、各々2つの円筒状チャンバーから成る3つの円形のステンレススチールセルの系である。それぞれのセルは、水の漏出を防止するリング、供給側において1つの入口及び1つの放出口、並びに透過側において1つの入口及び1つの放出口をそれぞれ有する。それぞれのセルの直径は約10cmで、結果として $235.6\text{ cm}^2$ の(3つのセルの)総有効面積になる。それぞれのセルは、 $2.5 \sim 3\text{ cm}$ の厚さを有する、2つの支えとなる区画を有する。供給チャンバーを、ジャケットを通して加熱システムに接続して、液体供給の温度を制御した。透過チャンバーを、冷却装置に接続して、透過側の流れの温度を制御した。膜は、2つのチャンバー(供給側、及び透過側)の間に配置した。供給、及び透過流量を、それぞれのセルについて $2\text{ l/min}$ で一定の状態に保った(総流量は $6\text{ l/min}$ であった)。定常状態に達したあと、 $\pm 0.05$ の精度を有するデジタルメーターに接続した熱電対を使用して、供給及び透過溶液の出入りの温度を測定した。MDモジュールセルと共に全ての管を断熱して、熱損失を防止した。供給及び透過の円筒状の目盛り付き容器内の水位を監視することにより、透過流束を測定した。DCMDの構成中に水の漏出がない場合、供給容器の水量の損失は、透過容器の水量の増加と等しくあるべきである。

30

40

#### 【0141】

蒸留水、及び0.5MのNaCl水溶液を供給として使用して、異なる設定のDCMD実験を行った。供給として蒸留水を使用した場合、供給温度を $35 \sim 65$ まで変化させつつ、透過物温度を $11 \sim 15$ に維持した。0.5MのNaCl溶液を供給として使用した場合、供給温度は $65$ であり、透過物温度は $15$ であった。

#### 【0142】

##### [結果及び考察]

50

[ S M M、及び S M Mをブレンドした P E I膜の特性評価 ]

S M M ( P U P、及び P U D U ) についての  $T_g$ 、 $M_w$ 、及び  $M_n$  の値を表 3 に与える。P U D U についての正確な  $T_g$  値は、サンプルを 280 まで加熱したが、装置の高温の限界により得ることができなかった。図 8 に示した S M M の化学組成によれば、 $m$  ( C F<sub>2</sub> の繰り返し単位の数 ) の値は、2 ( パーフフルオロアルキル ) エタノール ( F A E ) の分子量から 7.58 と算出した。 $n$  ( プロピレングリコールの繰り返し単位の数 )、及び  $y$  ( ジメチルシロキサン の繰り返し単位の数 ) の値は、P P G、及び、P D M S の平均分子量から、それぞれ 7.02、及び 9.81 と算出した。 $q$  ( ウレタン又はウレアの繰り返し単位の数 ) の値は、それぞれの S M M の重量平均分子量から、P U P、及び P U D U について、それぞれ 50.60、及び 22.58 と算出した。

10

【表 5】

| SMMの種類 | F (質量%) | $T_g$ (°C) | $M_w$ (10 <sup>4</sup> g/mol) | $M_n$ (10 <sup>4</sup> g/mol) |
|--------|---------|------------|-------------------------------|-------------------------------|
| PUP    | 11.45   | 19.35      | 3.61                          | 1.09                          |
| PUDU   | 11.75   | >280       | 2.71                          | 1.28                          |

【0143】

全ての膜の接触角 ( C A ) データを、表 6 に示す。調製した膜の上面の C A は、底面の C A より高いことを観察した。S M M の種類以外は同じ条件の下で調製した膜 M 1 の C A と比較してより高い膜 M 2 の C A は、S M M の P U D U の疎水性が P U P の疎水性より高いことを示す。S M M 濃度から予想されるように、P U P を使用してブレンドした膜の C A は以下、M 4 > M 1 > M 3 の順序である。他のホストポリマーを用いて調製した他の S M M 膜について、これらの結果が観察された [ 13、及び 31 ]。

20

【表 6】

表 6. 調製した膜の上面及び底面の接触角 (CA)。

| 膜  | CA ( $\theta^\circ$ ) |
|----|-----------------------|
| M0 | 上 : 80.04 ± 4.55      |
|    | 底 : 72.83 ± 2.62      |
| M1 | 上 : 89.31 ± 3.91      |
|    | 底 : 78.69 ± 2.80      |
| M2 | 上 : 91.93 ± 0.52      |
|    | 底 : 67.76 ± 3.29      |
| M3 | 上 : 88.36 ± 2.59      |
|    | 底 : 64.99 ± 4.43      |
| M4 | 上 : 96.28 ± 2.72      |
|    | 底 : 80.03 ± 4.45      |
| M5 | 上 : 100.6 ± 3.18      |
|    | 底 : 74.4 ± 4.17       |
| M6 | 上 : 104 ± 4.57        |
|    | 底 : 80.4 ± 4.30       |
| M7 | 上 : 121.2 ± 3.21      |
|    | 底 : 78.1 ± 4.04       |

30

40

【0144】

溶媒蒸発時間の増加に伴い、膜の C A は、増加した蒸発時間とともに S M M がより移動するので予想もされる、M 7 > M 6 > M 5 の順序であった。この結果は、他の S M M をブレ

50

ンドした膜についても、以前に観察された [ 1 3、2 5、4 5、及び 5 0 ]。

【 0 1 4 5 】

P E I、及び S M M をブレンドした P E I 膜の両者についての X P S 分析の結果を表 7 に示す。フッ素は、P E I 膜中に検出されなかった。これは、フッ素は S M M に関連するので予想された。全ての S M M をブレンドした P E I 膜について、上面の膜のフッ素含有量は、底面のフッ素含有量より高いことがわかり、このことは膜の上層に向かう S M M の移動を示している。同じ S M M 濃度について、P U D U をブレンドした P E I 膜 ( M 2 ) は、P U P をブレンドした P E I 膜 ( M 1 ) より多くのフッ素を示した。これは表 5 に示すように、P U P と比較して P U D U についてより高いフッ素濃度に関連がある。P U P 濃度を P E I ポリマーキャスト溶液中で変化させた場合、対応する膜 ( M 3、M 1、及び M 2 ) の C A は、フッ素含有量と併せて、それぞれ表 6、及び 7 に示すように S M M 濃度の増加と共に増加することをここで指摘しなければならない。この結果は、他の S M M をブレンドした膜についても、以前に観察された [ 1 3、2 5、4 5、及び 5 0 ]。

【表 7】

表 7. いくつかの調製した膜の上面及び底面についての、XPSの結果。

| 膜  | F (質量濃度, %) |
|----|-------------|
| M0 | 上 : 0.00    |
|    | 底 : 0.00    |
| M1 | 上 : 23.70   |
|    | 底 : 0.21    |
| M2 | 上 : 28.93   |
|    | 底 : 7.68    |
| M3 | 上 : 9.16    |
|    | 底 : 2.05    |
| M4 | 上 : 27.17   |
|    | 底 : 7.07    |

【 0 1 4 6 】

膜断面の S E M 画像を図 9 に示す。認められるように、全ての膜は上面において指状の構造を有する非対称の構造であったが、一方底面の構造は S M M の種類、S M M 濃度、溶媒の種類、及び溶媒蒸発時間に応じて様々であった。

【 0 1 4 7 】

L E P<sub>w</sub>、及び ( r / L<sub>p</sub> ) についてのデータを表 8 にまとめる。このデータは、D C M D のデータと合わせて後述する。

【表 8】

表 8. 研究室で調製した膜の、水の液体侵入圧力 (LEP<sub>w</sub>)、及び平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積 ( $\epsilon r/L_p$ )。

| 膜  | LEP <sub>w</sub> (bar) | $\epsilon r/L_p$     |
|----|------------------------|----------------------|
| M1 | 3.7                    | $7.09 \cdot 10^{-5}$ |
| M2 | 4.0                    | $1.53 \cdot 10^{-5}$ |
| M3 | 5.2                    | $5.48 \cdot 10^{-7}$ |
| M4 | 4.9                    | $6.03 \cdot 10^{-6}$ |
| M5 | 5.1                    | $1.10 \cdot 10^{-6}$ |
| M6 | 4.7                    | $3.84 \cdot 10^{-6}$ |
| M7 | 5.5                    | $4.20 \cdot 10^{-7}$ |

10

【 0 1 4 8 】

[ 膜の性能 ]

[ 1. SMMの種類の影響 ]

M1 (PUP)、及びM2 (PUDU) 膜を選択し、モルホロジー、及びDCMD性能に対するSMMの種類の影響を比較した(膜調製条件については表4を参照)。図10は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図10aは、蒸留水を供給として使用した場合の、DCMD流束vs(versus)供給入口温度を示す。図10bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として使用した場合の、同じ膜のDCMD流束を示す。観察できるように、市販の膜、及びSMMをブレンドしたPEI膜の両者とも、供給入口温度の増加に伴い、DCMD流束の指数関数的な増加を示した。図10a、及び10bの両者は、DCMD流束の順序がM1 > M2 > FGLP1425であることを示す。調製したSMMをブレンドしたPEI膜は、市販の膜より高い透過流束を示し、PUPをブレンドした膜(M1)は、PUDUをブレンドしたPEI膜よりDCMD用途について優れていた。特に、膜M1のDCMD流束は、市販の膜のDCMD流束より55%高いことがわかった。

20

30

【 0 1 4 9 】

NaCl水溶液を供給として使用した場合の透過流束は、塩溶液のより低い蒸気圧を反映して、蒸留水を供給として使用したときに得た透過流束より25~30%低かった。DCMD流束の減少の他の原因は、供給膜側中のNaCl溶質の存在による濃度分極化である[16]。塩溶液の実験を参照すれば、溶質分離係数は下式で定義される。

【数 3 9】

$$\alpha = \left( 1 - \frac{C_p}{C_f} \right) 100 \quad (36)$$

40

ここで、 $C_p$ 、及び $C_f$ は、それぞれ透過、及びバルク供給溶液中のNaCl濃度である。3つの試験した膜について、 $\alpha$ は99%を超えることを観察した。これは、SMMをブレンドした膜M1、及びM2が、以前の研究[16~18]において報告したように、有望なMD膜であることを示す。一方、SMMをブレンドせずに調製した膜M0はいかなる塩排除能力も示さず、このことはSMMをブレンドすることがMD膜の調製にとって重要であることを示した。

【 0 1 5 0 】

表6、及び7によれば、CA、及びフッ素含有量は両者とも、M1膜の表面より、M2膜

50

の表面について高い。従って、M2膜は、M1膜より疎水性である。さらに表8は、M1膜の $LEP_w$ 値は膜M2の $LEP_w$ 値より小さいことを示し、このことは各M1膜がより親水性であること、及び/又はM1膜はラプラスの式[24]に従ってM2膜より大きい最大孔径を有することを示している。M1膜はより親水性であり膜M2より大きい比率( $r/L_p$ )の値を有するので、両方のケースを適用することができる。従って、より高い比率( $r/L_p$ )を示す膜がより高いDCMD流束を有すると結論することができる。比率( $r/L_p$ )の増加は、多孔性及び/若しくは孔半径の増大、又は有効空隙長さの減少を意味するので、これは予想外ではない。比率( $r/L_p$ )の値を気体透過性実験から得たことを考慮して、気体輸送と蒸気輸送の間の並列関係を見いだした。

#### 【0151】

2つの異なるSMM/PEI膜の断面のSEM画像を、図9a、及び図9bに示す。両方の画像は、下を指状の構造によって支持された密度の高い上層を有する非対称膜の構造を示す。しかしながら、両方の膜の底部は全く異なる。膜M2の指状の構造(図9b)は、大きく、十分に発達したマクロポイドを形成した底面に達した。一方、M1膜の底において(図9a)、大きいマクロポイドと合わせてスポンジの様な構造が形成した。スポンジの様な構造を示す膜の、指状構造を有する膜の透過流束より高い透過流束が記載されている[20]。従って、スポンジの様なM1膜の、指状のM2膜より高い流束は当然であると思われる。しかしながら、この解釈は、DCMDの質量輸送に対する上面のスキン層の貢献を無視している。事実、全体の膜輸送を制御しているのはスキン層である。理論に制約されないが、多孔性副層は機械的な支持のみを提供すると考えられる。(副層の構造とDCMD流束との間の関係についての)上記の観察は、多孔性副層もまた、液体の水がその空隙部内部へ浸透することから、膜輸送に関与していることを示唆する。

#### 【0152】

##### [2. SMM濃度の影響]

M0(0質量%)、M3(1.0質量%)、M1(1.5質量%)、及びM4(2.0質量%)膜を選択して、SMM濃度の影響を調査した(表4を参照)。図11は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図11aは、蒸留水を供給として用いたDCMD実験における、DCMD流束 $v_s$ 供給入口温度を示す。図11bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として用いたDCMDについて膜の性能を示す。M0膜についてのデータは、MD膜として機能することに失敗したため含んでいない。他の全ての膜についての分離係数( )は99%を超えることがわかった。図11aにおいて、図10aと類似して、DCMD流束は供給温度とともに指数的に増加した。

#### 【0153】

透過流束のデータを比較して、M4及びM3が市販の膜と比較して、それぞれ40及び20%の流束の強化を示したという事実にもかかわらず、M1膜は試験した膜の中で最良の性能を示した。

#### 【0154】

表8によれば、 $LEP_w$ 値の増加した順序は、M1(3.7bar) < M4(4.9bar) < M3(5.2bar)であり、このことは、M1膜がラプラスの式に従って最も大きい最大孔径を有すること[24]、及び/又はより疎水性でない(すなわち、上層のCAがより小さい)ことを示す。一方で、 $r/L_p$ 値の減少は、M1( $7.09 \times 10^{-5}$ ) > M4( $6.03 \times 10^{-6}$ ) > M3( $5.48 \times 10^{-7}$ )であった。この傾向は、より高い $r/L_p$ 値を有する膜がより高い流束を示すという結論を立証した。

#### 【0155】

膜の表面のフッ素含有量を表7に示す。観察された順序は、M3(9.16%) < M1(23.70%) < M4(27.17%)であり、このことは、膜の上面のフッ素含有量がSMM濃度の増加とともに増加することを示す。CAは、M3(88.4°) < M1(89.3°) < M4(96.3°)であり、M4膜について最も高い疎水性を確認した。

#### 【0156】

10

20

30

40

50

M3、及びM4膜の断面のSEM画像を、それぞれ図9c、及び97dに示す(M1膜の断面構造については図9aを参照)。一般に、スポンジの様な構造を有する十分に発達したマクロポイドの底層、指状構造を有する中間層、及び上面のスキン層からなる構造は、非常に類似していた。したがって、ドーブ中のPUP濃度は膜構造に影響を及ぼさなかったが、一方  $r/L_p$  値に影響を及ぼした。後者のパラメータはスキン層の構造を反映しており、スキン層の詳細な構造はSEMによって観察することはできなかった。

【0157】

他に重要なことは、全ての上記の膜が、SMM濃度に関わらず、市販のPTFE膜(FGLP1425)より高い流束を示したということである。これはおそらく、MDにおけるより高い流束の膜に有利と思われるスポンジの様な構造、並びに以前の研究[16、及び17]において報告した上面の疎水性層のより小さな厚みに起因する。

10

【0158】

#### [3. 溶媒の種類の影響]

異なる溶媒を用いて調製したSMM/PEI膜の比較のために、M2(NMP)、及びM5(DMAc)を選択した。他の膜調製パラメータは変えずに保った(表4を参照)。図12は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図12aは、蒸留水を供給として用いたDCMD実験からの、DCMDの透過流束  $v_s$  供給入口温度を示す。図12bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として用いたDCMDについて膜の性能を示す。M2膜及びM5膜の両者についての分離係数( )は99%を超えることがわかった。再び図12aにおいて、試験した全ての膜のDCMD流束は、図10aと類似して、供給温度に伴い指数的に増加した。

20

【0159】

M2膜は、M5膜(及び市販の膜)より高い流束を示した。流束は、M5膜からM2膜まで約11%増加した。M2膜は、M5膜より低いLEP<sub>w</sub>を示し、このことはM2膜がラプラスの式に従ってより大きい最大孔径を有する可能性があること[24]、又はM5膜がより疎水性であることを示している。事実、M5膜のCA(100.6°)は、M2膜のCA(91.93°)より高い。さらに、有効空隙率/孔径の比率(  $r/L_p$  )の順序は、M2 > M5であり、このことは、より高い(  $r/L_p$  )を有する膜がより高いDCMD流束を示すという我々の前述の結論を更に立証する。

30

【0160】

M5膜のSEM断面画像を図9eに示し、また、M2の画像を図97bに示す。両方の膜は、指状構造を有する十分に発達したマクロ孔の底層、指状構造の中間層、及び上面のスキン層から成る。しかしながら、M5膜のマクロ孔はより小さい。これは、M2膜の流束と比較してより高いM5の流束を更に説明することができる。

【0161】

#### [4. 蒸発時間の影響]

他の膜調製パラメータを不変に保ちつつ、M2(0min)、M6(2min)、及びM7(4min)膜によって、蒸発時間の影響を調査した(表4を参照)。図13は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図13aは、蒸留水を供給として用いたDCMD実験における、DCMD流束  $v_s$  供給入口温度を示す。図13bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として用いたDCMDについて膜の性能を示す。上記の全ての膜について、分離係数( )は、99%を超えることがわかった。図13において、試験した全ての膜について、以前の図に示した傾向と類似して、DCMD流束は供給温度に伴って指数的に増加した。透過流束はM2膜からM7膜で劇的に減少し、換言すれば、蒸発時間の増加を伴った。より具体的には、DCMD流束は、蒸発時間0(M2)から、2分(M6)、及び4分(M7)の蒸発時間について、それぞれ60%、及び85%減少した。

40

【0162】

LEP<sub>w</sub>値を比較して、増加の順序はM2(4.0bar) < M6(4.7bar) < M7(5.5bar)であり、このことは、膜M2がラプラスの式[24]に従って最も大

50

きい最大孔径を有すること、及び/又は最も低いCAを有することを示している。CAについて観察した増加の順序は、M2(91.93) < M6(104°) < M7(121.2°)であった(表7を参照)。蒸発時間が増加するにつれて、膜表面の疎水性は増加した。Sukらは[23、及び25]、蒸発時間がSMMの上層への移動に及ぼす影響を調査し、類似の挙動を得た。 $r/L_p$ 値に関して、観察された減少の順序は、M2 > M6 > M7であった。この傾向もまた、より高い $r/L_p$ を有する膜がより高いDCMD透過流束を示すという結論をうまく立証する。この例において示したDCMD実験は、膜表面をMDに使用する程度に十分な疎水性にするのに、時間は必要ではないことを示す。

#### 【0163】

M7膜の断面のSEM画像を図9fに示し、また、M2膜の画像を図9bに示す。両方の膜は、指状構造を有する十分に発達したマクロポイドの底層、指状構造を有する中間層、及び上面のスキン層から成る。マクロポイドのサイズ及び数は蒸発時間の増加に伴い減少し、マクロポイドの間のスポンジの様な構造はより厚くなった。蒸発時間が4分である場合、マクロポイドはほぼ完全に除去された。これもまた、蒸発時間の増加に伴うDCMD流束の劇的な減少を説明する可能性がある。膜M7において、より厚いスポンジの様な構造が維持されたことを指摘しなければならない。したがって、M7は高い透過流束を有すると考えられる。それにもかかわらず、この膜は、蒸発時間なしで調製した膜M2の流束より低い透過流束を示した。これはまた、DCMD流束を支配する $r/L_p$ 値が、多孔性副層の特性ではなく、上面のスキン層の特性であることを意味する。

#### 【0164】

##### [結論]

この例は、MDにおける複合疎水性/親水性PEI膜の性能を改善する手段を提供した。これは、異なる膜調製パラメータ(例えばSMMの種類、SMM濃度、溶媒の種類、及びゲル化前の蒸発時間)の影響を調査することによって達成した。

#### 【0165】

膜モルロジーとMDにおけるその性能との間の関係を見いだすことによって、MDにおける疎水性/親水性膜の性能の、良好な、及び有益な理解が得られた。膜の特徴と膜の性能との連関は、整合的であった。上面のスキン層(疎水性層)の特徴が、DCMD流束に非常に影響することを確認した。これらの特徴は主に、水の液体侵入圧力、及び平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積である( $r/L_p$ )。さらに、底層(親水性層)においてスポンジの様な構造、及び/又はより大きいマクロポイドを有する膜がより高い流束を示したような方法で、膜の断面構造がDCMD流束を強化する役割を果たすことを示した。試験した膜の調製条件の中で、PUPベースのSMMを有する膜は、PUDUベースのSMMを有する膜より良好であること、NMPはDMAcより膜調製のための良い溶媒であること、蒸発時間なしで調製した膜は、ゲル化前に蒸発時間を有する膜より高い透過流束を示すこと、及び最後に、1.5質量%のSMMを有する膜は、他の異なるSMM濃度を有する膜より高い透過流束を生じることが分かった。これらの有益な発見の全ては、上記に提示した理解によって説明した。

#### 【0166】

一般に、大部分のSMM変性PEI膜は、市販のPTFE膜を使用して得た膜より高い透過流束を示したが、SMM変性PEI膜はかなり小さな孔径、及び多孔性を有する。さらに、全ての試験した膜について、分離係数が99%より高いことがわかった。MDにおいて実行可能な膜を作るためにSMMが必要であるということを証明した。

#### 【0167】

##### [例3]

[直接接触膜蒸留による脱塩のための疎水性/親水性ポリスルホン複合膜の調製、及び特性評価]

この例の目的は、膜蒸留の膜を製造するための可能性のある最初の膜材料として、逆浸透(RO)、限外濾過(UF)、及び精密濾過(MF)膜の調製[21]において広く使用されるポリスルホン(PS)を提供することである。このため、PSをホスト親水性ポリ

10

20

30

40

50

マーとして用いた相転換法によって疎水性／親水性膜を調製したが、疎水性層は、SMMをブレンドしたポリスルホンドープをフィルムへとキャストする間に疎水性SMMが空気／ポリマー界面へと移動することによって形成した。さらに、この例は、疎水性／親水性膜の調製条件が、調製した膜の膜モルホロジー、及び脱塩DCMDの性能に及ぼす影響を確認し、述べるものである。膜の性能は、膜モルホロジー、並びに膜調製ファクター（例えば、SMMの種類、PS濃度、非溶媒濃度、及び溶媒の種類）に関連があった。3つの異なる種類のSMMを合成し、特性評価し、及び膜調製のためPSにブレンドした。そのように調製した膜は、気体透過性試験、水の液体侵入圧力（LEP<sub>w</sub>）の測定、走査電子顕微鏡検査（SEM）、及び接触角（CA）の測定を使用して特性評価した。最後に、全ての膜を、蒸留水及び0.5MのNaCl溶液の供給を用いたDCMDによって試験した。結果は、市販のPTFE膜（FGLP1425、Millipore社、米国）の結果と比較した。調製した膜は、DCMDによる脱塩において有用であった。

10

【0168】

[実験]

[物質]

この実験において使用した全ての化学品、及びそれらの化学情報検索サービス（CAS）番号を表7.1に挙げた。ポリスルホン（PS）の平均分子量（M<sub>w</sub>）は79000g/molであり、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は185である。使用した市販の膜は、Millipore社、Billerica、MA、米国によって供給される、多孔性0.70、及び公称孔径0.25μmを有するポリテトラフルオロエチレン（PTFE）（FGLP1425）であった。

20

【表9】

表9. この例において使用した物質

| 物質の説明  | CAS番号       | 供給元   |
|--|-------------|---|
| 4, 4'-メチレンビス（フェニルイソシアネート）（MDI, 98%）                              | 101-68-8    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA  |
| α, ω-アミノプロピルポリ（ジメチルシロキサン）（PDMS）<br>平均分子量900                      | 106214-84-0 | 信越化学社, 東京, 日本   |
| Zonyl BA-L <sup>TM</sup> （BAL）平均M <sub>n</sub> 443<br>及び70質量%フッ化 | 678-39-7    | DuPont product supplied by Aldrich Chemical Company, Inc., Milwaukee, WI, USA |
| N, N-ジメチルアセトアミド（DMAc, 無水99.8%）                                   | 127-19-5    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA  |
| 1-メチル-2-ピロリジノン（NMP, 無水99.5%）                                     | 112-14-1    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA  |
| エタノール（無水, 99+%）  | 64-17-5     | Aldrich Chemical Company, 社., ミルウォーキー, WI, USA                                |
| テトラヒドロフラン（THF, HPLCグレード99.9%）                                    | 109-99-9    | Aldrich Chemical Company, 社., ミルウォーキー, WI, USA                                |
| ポリスルホン（PS, UDEL <sup>TM</sup> 3500）<br>比重: 1.24                  | 25154-01-2  | Solvay Advanced Polymer, 社., アルファレッタ, ジョージア, USA                              |

30

40

【0169】

[SMMの合成]

SMMは、上記の二段階溶液重合法を使用して合成した[22、及び23]。この例において、第1の重合工程は、所定の組成の溶液で行い、MDIとPDMSとの反応によって、プレポリマーとしてポリ尿素を形成した。第2の重合工程において、プレポリマーを

50

F A E の添加によって末端キャップし、結果として図 6 に示した P U D U 構造を有する S M M の溶液にした。

【 0 1 7 0 】

S M M の組成は、M D I : P D M S : F A E の比率が、( i ) 2 : 1 : 2、( i i ) 3 : 2 : 2、及び( i i i ) 4 : 3 : 3 となるよう変更した。調製した S M M は、P D M S 化学量論数に基づいて、以下それぞれ n S M M 1、n S M M 2、及び n S M M 3 と称する。

【 0 1 7 1 】

[ S M M の特性評価 ]

3 つの調製した S M M のフッ素含有量の元素分析を、A S T M D 3 7 6 1 の標準方法を使用して行った。正確な質量 ( 1 0 ~ 5 0 m g ) のサンプルを、酸素フラスコ燃焼容器 ( 酸素燃焼カロリーメーター、G a l l e n k a m p ) の中に入れた。熱加水分解の後、フッ素 ( イオン ) を、イオンクロマトグラフィ ( イオンクロマトグラフ、D i o n e x D X 1 0 0 0 ) で測定した。

【 0 1 7 2 】

合成した S M M のガラス転移温度 (  $T_g$  ) を、示差走査カロリーメーターによって調べ、合成した S M M の重量平均分子量を、例 2 で先に述べたようにゲル透過クロマトグラフィー ( G P C ) で測定した。

【 0 1 7 3 】

[ 膜の調製 ]

S M M 変性 P S 膜を、相転換法によって、単一のキャストイング工程で調製した [ 1 5 1 6 ]。エタノールを非溶媒添加物として用いた。所定の量の P S を、N M P / エタノール、又は D M A c / エタノール混合物中に溶解した。キャストイング溶液中の P S 濃度を 1 0 ~ 1 4 質量% の範囲で変更し、1 0 及び 2 0 質量% の 2 つの異なるエタノール濃度を使用した。n S M M 1、n S M M 2、及び n S M M 3 の 3 つの異なる種類の S M M を、P S 溶液に 1 . 5 質量% に維持した濃度で加えた。得られたポリマー溶液を、使用前に、室温で少なくとも 4 8 時間、オービタルシェーカー内で攪拌した。得られたポリマー溶液は、0 . 5  $\mu$  m テフロン ( 登録商標 ) フィルタを通してろ過し、室温で脱気した。ポリマー溶液を、キャストイングロッドを使用して、室温で滑らかなガラスプレート上に 0 . 3 0 m m の厚さにキャストした。得られたキャストフィルムをガラスプレートと共に、室温で、蒸留水中に 1 時間浸漬した。ゲル化の間、膜が自発的にガラスプレートから剥離することを観察した。次に全ての膜を 3 日間、周囲条件で乾燥させた。表 1 0 に、調製した膜、それらの構成物質、及び調製条件を示す。

【表 1 0】

表 10. 膜調整の詳細：キャストイング溶液の組成及び調製条件 †

| 膜コード | SMMの種類 | 溶媒   | ポリマー濃度 | エタノール濃度 |
|------|--------|------|--------|---------|
| M1   | nSMM1  | NMP  | 10     | 10      |
| M2   | nSMM2  | NMP  | 10     | 10      |
| M3   | nSMM3  | NMP  | 10     | 10      |
| M4   | nSMM1  | NMP  | 12     | 10      |
| M5   | nSMM1  | NMP  | 14     | 10      |
| M6   | nSMM1  | DMAc | 10     | 10      |
| M7   | nSMM1  | NMP  | 10     | 20      |

† 蒸発時間なし及びゲル化浴槽温度：20°C

【 0 1 7 4 】

[ 膜の特性評価 ]

[ 1 . 気体透過性試験、及び水の液体侵入圧力 (  $L E P_w$  ) の測定 ]

本質的に例 2 において上記に開示したように、調製した表面変性 P S 膜について、水の液

体侵入圧力 (  $LEP_w$  ) の測定、及び気体透過性試験を行った。

【 0 1 7 5 】

例 2 のように、 $10 \sim 100 \text{ kPa}$  に渡るさまざまな膜間圧において、それぞれの乾燥した膜を通した窒素の透過流束を測定した。一般に、多孔性媒体のための気体透過性 (  $B$  ) は拡散項、及び粘性項を含み、これらの寄与は上記の方程式 3 4 によって求められたように、適用した圧力に依存する。

【 0 1 7 6 】

類似して、全ての気体透過性実験の全体にわたって、気体透過性は圧力 (  $P_m$  ) から独立していることがわかった。したがって、気体透過性は、[ 1 6、及び 1 7 ] のように式 ( 3 4 ) の粘性項を除いて表され、比率 (  $r / L_p$  ) の評価に有用な式 ( 3 5 ) が得られる。

10

【 0 1 7 7 】

例 2 のように、得られた値のバッチ間の相違を評価するために、同じキャストリング溶液のバッチから作った異なる膜シートを使用して、いくつかの気体透過性実験を繰り返した。さらに、それぞれの膜について、所定の気圧において気体流量の測定を 3 回行い、平均値を膜浸透性として報告する。

【 0 1 7 8 】

次に、例 2 で述べたように  $LEP_w$  について測定を行った。実験は、キャストリング溶液バッチから作った 3 つの異なるシートを用いて 3 回行った。結果を平均し、それぞれの膜の最終的な  $LEP_w$  値を得た。

20

【 0 1 7 9 】

[ 2 . 走査電子顕微鏡検査 ( SEM ) ]

例 2 において述べたものと同じ系、及び技術を使用した SEM によって、SMM をブレンドした PS 膜の断面を分析した。

【 0 1 8 0 】

[ 3 . 接触角 ( CA ) の測定 ]

例 2 において述べたものと同じ系、及び技術を用いて、SMM をブレンドした膜の接触角 ( CA ) を測定して、それらの疎水性 / 親水性を調査した。

【 0 1 8 1 】

[ DCMD 実験 ]

SMM をブレンドした PS 膜についての DCMD 実験を行うために使用した実験的な系を図 1 5 に示す。系の中心部は、2 つの円筒状チャンバーから成るステンレススチールセルである。チャンバーの 1 つは、そのジャケットを通して加熱システムに接続し、液体供給原料の温度を制御する。他のチャンバーは冷却装置に接続し、透過物の温度を制御する。膜は、2 つのチャンバー ( 供給側、及び透過側 ) の間に配置する。熱い供給溶液は膜の疎水性上層と接触して供給し、冷たい透過溶液は膜の親水性部分と接触している。有効膜面積は、 $2.75 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  であった。定常状態に達したあと、 $\pm 0.1$  の精度を有するデジタルメーターに接続した一対のセンサによって、それぞれのチャンバー内部で、バルク供給、及び透過物の温度を測定した。供給、及び透過液を、セルの内部で段階的マグネティックスターラーによって攪拌した。所定の期間で透過チャンバー内に集まった凝縮物を測定することによって、あらゆる場合において DCMD の流束を算出した。実験は、最初に純水について行い、膜の水蒸気透過性を決定した。その後、 $0.5 \text{ M}$  の塩化ナトリウムの水溶液を供給として使用した。

30

40

【 0 1 8 2 】

実験は、供給及び浸透物の間の  $10$  温度差の下で行った。蒸留水を供給として使用した場合、攪拌速度を  $500 \text{ rpm}$  に維持しつつ、平均温度を  $20 \sim 45$  まで変化させた。 $0.5 \text{ M}$  の  $\text{NaCl}$  溶液を供給として使用した場合、平均温度は  $45$  であり、攪拌速度は  $500 \text{ rpm}$  であった。供給及び浸透溶液の濃度を、伝導率測定器 ( 7 1 2 Metrohm ) によって決定した。溶質分離係数 ( ) は下式を使用して算出した。

【数 4 0】

$$\alpha = \left( 1 - \frac{C_p}{C_f} \right) * 100\% \quad (36)$$

ここで、 $C_p$ 、及び  $C_f$  はそれぞれ、透過及びバルク供給溶液中の  $NaCl$  濃度である。

【 0 1 8 3】

[ 結果及び考察 ]

10

[ SMM の特性評価 ]

SMM ( nSMM1、nSMM2、及び nSMM3 ) についての正確な  $T_g$  値は、サンプルを 280 まで加熱したが、装置の高温の限界のため得ることができなかった。図 8 に示した SMM の化学構造によれば、 $m$  (  $CF_2$  の繰り返し単位の数 ) の値は、( FAE ) の分子量から算出した。 $y$  ( ジメチルシロキサンの繰り返し単位の数 ) の値は、PDMS の平均分子量から算出した。 $q$  ( ウレアの繰り返し単位の数 ) は、SMM のフッ素含有量に基づいて SMM ごとに推定した。SMM についての  $T_g$ 、重量平均分子量 (  $M_w$  )、フッ素含有量 ( F 質量 % )、 $m$ 、 $y$ 、及び  $q$  の値を表 11 に与える。

【表 11】

20

表11. SMMの特性評価結果

| SMM   | F (質量%) | $M_w$ ( $10^4$ g/mol) | $T_g$ ( $^{\circ}C$ ) | $m$  | $y$  | $q$   |
|-------|---------|-----------------------|-----------------------|------|------|-------|
| nSMM1 | 16.21%  | 2.95                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 2.306 |
| nSMM2 | 11.75%  | 2.71                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 3.557 |
| nSMM3 | 10.06%  | 3.30                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 4.320 |

【 0 1 8 4】

[ 膜の特性評価 ]

全ての膜の接触角 ( CA ) データを表 12 に示す。調製した膜の上面の CA は、膜の底面より高いことを観察し、これは膜上層の疎水性が底の副層の疎水性より高いことを示す。このことは、熱力学原理 [ 15、16、20、22、23、及び 25 ] に従って界面エネルギーを最小化するために、ゲル化の間、疎水性 SMM が膜の上面に向かって移動する傾向があるという事実に起因している。

30

【 0 1 8 5】

表面変性高分子として nSMM1、nSMM2、及び nSMM3 を使用した、SMM をブレンドした膜の CA は、M1 (  $96.66^{\circ}$  ) > M2、及び M3 ( それぞれ  $100.4^{\circ}$ 、及び  $100.52^{\circ}$  ) の順番で続いた。

【 0 1 8 6】

より高い親水性ポリマー濃度を有する膜は、膜上面においてより高い接触角を示した。表面変性高分子として nSMM1 を使用したが異なる PS 濃度を有する、ブレンドした膜の CA は、M5 > M4 > M1 の順番で続いた。更に、DMAc を溶媒として使用した、SMM をブレンドした PS 膜 ( M6 ) は、M1 より高い CA を示した。類似の傾向は、非溶媒濃度の観点からも観察された ( M7 > M1 )。

40

## 【表 1 2】

表12. 調製した膜の上面及び底面についてのCAの結果

| 膜  | CA ( $\theta^\circ$ ) |
|----|-----------------------|
| M1 | 上 : $96.66 \pm 3.84$  |
|    | 底 : $84.60 \pm 0.42$  |
| M2 | 上 : $100.40 \pm 0.91$ |
|    | 底 : $78.87 \pm 4.35$  |
| M3 | 上 : $100.52 \pm 5.92$ |
|    | 底 : $84.70 \pm 1.68$  |
| M4 | 上 : $100.50 \pm 6.34$ |
|    | 底 : $77.28 \pm 5.07$  |
| M5 | 上 : $102.95 \pm 3.42$ |
|    | 底 : $82.85 \pm 3.64$  |
| M6 | 上 : $101.64 \pm 4.42$ |
|    | 底 : $82.23 \pm 2.25$  |
| M7 | 上 : $103.60 \pm 2.20$ |
|    | 底 : $86.85 \pm 2.48$  |

10

20

## 【0187】

膜断面のSEM画像を図16に示す。認められるように、全ての膜は、下を指状構造によって支持された高密度の上層を有する非対称構造である。しかしながら、膜の底部は異なる。膜M1、M2、及びM3の指状構造（それぞれ図16a、図16b、及び図16c）は、小さいマクロポイドが垂直方向に形成した底面に達する。膜の底において、マクロポイドは、垂直なスポンジの様なポリマー層によって分離されていることがわかる。

## 【0188】

ポリマー濃度の観点から、M1膜、M4膜、及びM5膜のSEM画像（図16a、図16d、及び図16eを参照）は、底層のマクロポイドのサイズがポリマー濃度の増加に伴い減少することを示した。一方、上層、及び中間層の構造は不変であり、すなわち、類似した高密度の上層は下の指状構造によって支持されている。

30

## 【0189】

DMAcを溶媒として用いて調製したM6膜（図16f）は、NMPを溶媒として用いて調製した膜（図16a）とは完全に異なる構造を示した。M6膜において、上層は下の短い指状構造によって支持された高密度の層であり、次に膜の中間、及び底層におけるスポンジの様な構造が続く。

## 【0190】

非溶媒添加物の濃度を変更したM1、及びM7膜は両者とも（図16a、及び図16gを参照）、下の指状構造によって支持された上面の高密度の層を有する類似の構造を示した。しかしながら、M7におけるマクロポイドのサイズはM1より小さかった。そのうえ、膜の底においてマクロポイドを分離する垂直なスポンジの様なポリマー層は、M7膜においてより顕著であった。

40

## 【0191】

$LEP_w$ 、及び $(r/L_p)$ についてのデータを表13にまとめる。データは、DCMDデータと共に後述する。

## 【表 13】

表13. 調製した膜の水の液体侵入圧力 ( $LEP_w$ ) 及び ( $\epsilon_r/L_p$ )

| 膜  | $LEP_w$ (bar) | $\epsilon_r/L_p$     |
|----|---------------|----------------------|
| M1 | 2.9           | $1.15 \cdot 10^{-4}$ |
| M2 | 3.3           | $6.97 \cdot 10^{-5}$ |
| M3 | 3.6           | $4.93 \cdot 10^{-5}$ |
| M4 | 4.4           | $3.02 \cdot 10^{-6}$ |
| M5 | 4.6           | $5.48 \cdot 10^{-7}$ |
| M6 | 3.2           | $1.65 \cdot 10^{-6}$ |
| M7 | 3.3           | $5.48 \cdot 10^{-7}$ |

10

## 【0192】

[膜の性能]

[1. SMMの種類の影響]

M1 (nSMM1)、M2 (nSMM2)、及びM3 (nSMM3) 膜を選択し、DCMD性能に対するSMMの種類の影響を比較した(膜調製条件については表10を参照)。図17は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図17aは蒸留水を供給として使用したときの、DCMD流束 $v_s$ 供給及び透過溶液の平均温度( $T_m$ )を示し、また、図17bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として使用したときの同じ膜のDCMD流束を示す。

20

## 【0193】

アントワンの式に従って、温度に伴う蒸気圧の指数関数的な増加により、温度はMD流束に最も影響を及ぼす操作の変数であることが十分に記載されている[1~6]。図17aに示すように、市販の膜、及びSMMをブレンドしたPS膜は、 $T_m$ の増加に伴い、DCMD流束の指数関数的な増加を示した。

## 【0194】

図17a、及び17bは両者とも、DCMD流束の順序がM1 > M2 > M3 > FGLP1425であることを示す。換言すれば、調製したSMMをブレンドしたPS膜は、市販の膜より高い透過流束を示した。特に、膜M1、M2、及びM3のDCMD流束は、試験した温度の範囲内での平均において、図15aに示した市販の膜よりそれぞれ(43 ± 8.51) %、(35 ± 8.30) %、及び(31 ± 6.63) %高いことがわかった。

30

## 【0195】

表13によれば、調査したそれらの膜の $LEP_w$ は、M3 > M2 > M1の順序で続いた。これは、ラプラスの式[26]に従う最大孔径の順序が、流束の順序に一致するM1 > M2 > M3であろうことを示す。さらに、表13は、比率( $r/L_p$ )の減少する順序が、この場合も透過流束と同じ順序であるM1 > M2 > M3であることを示す。上記のポリエーテルイミド複合膜によって観察されるように、より高い( $r/L_p$ )比率を示す膜は、より高いDCMD流束を有することがある。これは、比率( $r/L_p$ )の増加が多孔性及び/若しくは孔半径の増大、又は有効空隙長さの減少を意味することから、予想される。

40

## 【0196】

図17bにおいて観察できるように、塩化ナトリウムの存在下で、より小さな透過流束を得た。M1、及びFGLP1425の流束は、供給として蒸留水を使用したときに得られた流束と比較して、13~15%減少した。一方、M2及びM3の場合、流束の低下は約26%であった。一般に、NaClの存在下においては、水蒸気圧が減少し、結果として蒸気輸送のための駆動力がより低くなるため、流束の低下が観察されることが予測される。さらに、濃度分極化によりNaCl濃度が膜表面に向かって増加する供給の膜表面の隣

50

に境界層が発達する。濃度境界層、及び温度境界層の存在は、共に駆動力を減らす。

【0197】

溶質分離係数は、下式で定義される。

【数41】

$$\alpha = \left( 1 - \frac{C_p}{C_f} \right) 100 \quad (37)$$

10

ここで  $C_p$ 、及び  $C_f$  は、それぞれ透過、及びバルクの供給溶液における NaCl 濃度であり、試験した全ての膜について 99.9% より高かった（試験した全ての膜において、透過物の伝導率は常に  $25 \mu S / cm$  より小さい）。これは、SMM をブレンドした膜 M1、M2、及び M3 が MD プロセスにおいて有用であることを示す。

【0198】

[ 2 . ポリマー濃度の影響 ]

M1 (10 質量%)、M4 (12 質量%)、及び M5 (14 質量%) 膜を選択し、DCMD 流束に対する親水性ホストポリマー (PS) 濃度の影響を調査した (表10を参照)。図18は、市販の膜 (FGLP1425) の DCMD 流束とともに、上記の膜の DCMD 流束を示す。図18aは、蒸留水を供給として使用したときの、DCMD 流束  $v_s$  供給及び透過溶液の平均温度 ( $T_m$ ) を示し、また、図18bは、0.5 M の NaCl 水溶液を供給として使用したときの同じ膜の DCMD 流束を示す。

20

【0199】

透過流束のデータを比較すれば、M1 膜は、試験した膜の中で最良の性能を示した。上述したように、M1 膜は市販の膜と比較して ( $43 \pm 8.51$ ) % の流束の強化を示した。反対に、M4 及び M5 膜の DCMD は、試験した温度の範囲内の平均において、市販の膜の流束よりそれぞれ ( $43 \pm 3.69$ 、及び  $94 \pm 1.64$ ) % 低い流束を示した。

【0200】

表13によれば、LEPw 値の増加する順序は  $M1 < M4 < M5$  であり、このことは M1 膜がラプラス式 [26] に従って最も大きい最大孔径を有すること、及び / 又はより低い疎水性を有すること (すなわち上層の CA がより小さい) を示す。  $r / L_p$  値の減少する順序は、一方、 $M1 > M4 > M5$  であった。この傾向は、より高い  $r / L_p$  値を有する膜がより高い流束を示すという発明者らの前記の結論を立証する。

30

【0201】

ポリマー濃度の上昇は、最大孔径の減少、又は  $r / L_p$  比率の減少に起因する、透過流束の著しい減少を引き起こすと結論付けることができる。異なるポリマーを使用したときに、類似の傾向が観察された [16、及び23]。

【0202】

NaCl の存在下において (図18bを参照)、流束は、蒸留水を供給として使用したときに得られた流束の値と比較して減少した。M4 及び M5 膜の場合、流束の低下はそれぞれ、66%、及び 43% であった。繰り返せば、これは、温度境界層と共に流束の低下に寄与する濃度境界層の形成によって説明することができる。

40

【0203】

溶質分離係数は、全ての上記の膜について 99.9% より高かった。透過物の伝導率は、M4、及び M5 膜について約  $12 \mu S / cm$  であり、また、市販、及び M1 膜について約  $23 \mu S / cm$  であった。

【0204】

[ 3 . 溶媒の種類の影響 ]

異なる溶媒を用いて調製した SMM / PS 膜の比較のために、M1 (NMP)、及び M6 (DMAc) を選択した。他の膜調製パラメータは変えずに保った (表10を参照)。図

50

19は、市販の膜（FGLP1425）のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図19aは、供給として蒸留水を使用したときの、DCMD流束 $v_s$ 供給及び透過溶液の平均温度（ $T_m$ ）を示し、また、図19bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として使用したときの同じ膜のDCMD流束を示す。

【0205】

図19aに示すように、市販の膜、及びSMMをブレンドしたPS膜は、SMMの種類の影響に関する節において述べたように、 $T_m$ の増加に伴いDCMD流束の指数関数的な増加を示した。

【0206】

M1膜は、市販、又はM6膜の流束より優れた流束を示した。特に、流束の減少する順序は、 $M1 > FGLP1425 > M6$ であった。M6膜の流束は、試験した温度の範囲内の平均において、市販の膜の流束より約（ $53 \pm 2.73$ ）%低かった。この減少する順序は、表13に示すように、それぞれSMMをブレンドしたPS膜の $LEP_w$ の増加する順序に一致した。より具体的には、 $LEP_w$ の増加する順序は、 $M1(2.9 \text{ bar}) < M6(3.2 \text{ bar})$ であった。これは、より低い $LEP_w$ を有する膜は、これらがより大きい最大孔径を有するのでより高い流束を示すという発明者らの前記の結論を立証する。更に、流束の減少する順序は、比率（ $r/L_p$ ）の減少する順序と一致し、すなわち $M1(1.15 \times 10^{-4}) > M6(1.65 \times 10^{-6})$ である。これは、比率（ $r/L_p$ ）と透過流束との間の関係の、発明者らの前記の結論を更に立証する。

【0207】

M6膜は、中間、及び底の副層において、MDにおいてより有利な[13]、M1膜より発達したスポンジのような構造を示した（図16a（M1）、及び図16f（M6）を参照）にもかかわらず、流束における傾向が逆であったことは述べるに値する。これは、流束が、（ $r/L_p$ ）比率、及び $LEP_w$ を含む上面のスキン層の特性によってより影響を受けることを示唆する。

【0208】

NaClの存在下において、流束は、蒸留水を供給として使用したときに得られた流束の値と比較して減少した（図19bを参照）。M6膜の場合、流束の低下は58%であった。繰り返せば、これは濃度境界層の形成によって説明することができる。最も重要なことに、溶質分離係数は、M6及びM1膜についてのそれぞれ約 $12 \mu S/cm$ 、及び $23 \mu S/cm$ の透過物の伝導率に関係して、全ての膜について99.9%より高かった。

【0209】

[4.非溶媒（エタノール）濃度の影響]

異なる非溶媒濃度によって調製したSMM/PS膜の比較のため、M1（エタノール10%）、及びM7（エタノール20%）を選択した。他の膜調製パラメータは変えずに保った（表10を参照）。図20は、市販の膜（FGLP1425）のDCMD流束とともに、上記の膜のDCMD流束を示す。図20aは、蒸留水を供給として使用したときの、DCMD流束 $v_s$ 供給及び透過溶液の平均温度（ $T_m$ ）を示し、また、図20bは、供給として0.5MのNaCl水溶液を使用したときの同じ膜のDCMD流束を示す。

【0210】

図20aに示すように、市販の膜、及びSMMをブレンドしたPS膜は、SMMの種類の影響に関する節において前述した理由のため、 $T_m$ の増加に伴うDCMD流束の指数関数的な増加を示した。

【0211】

M1膜は、市販又はM7膜の流束より優れた流束を示した。特に、流束の減少する順序は、 $M1 > FGLP1425 > M7$ であった。M7膜の流束は、市販の膜の流束より、試験した温度範囲において、市販の膜の流束より約（ $23 \pm 5.39$ ）%低かった。この減少する順序は、表13に示すように、それぞれSMMをブレンドしたPS膜の $LEP_w$ の増加する順序に一致した。より具体的には、 $LEP_w$ の増加する順序は、 $M1(2.9 \text{ bar}) < M7(3.3 \text{ bar})$ であった。これは、再び、より低い $LEP_w$ を有する膜が、

10

20

30

40

50

それらがより大きい最大孔径を有するので、より高い流束を示すという発明者らの前記の結論を立証する。更に、流束の減少する順序は、比率 ( $r / L_p$ ) の減少する順序と一致し、すなわち  $M1 (1.15 \times 10^{-4}) > M7 (5.48 \times 10^{-7})$  である。これは、比率 ( $r / L_p$ ) と透過流束との間の関係における、前記の結論を更に立証する。

【0212】

非溶媒添加物を使用して、膜の孔径及び/又は多孔性を強化し [27]、並びにより良好な透過流束を達成したが、図20に示した傾向は逆であった。結論的見解として、エタノール濃度を上昇させることによって透過流束を強化する必要性はない。Z. L. Xu、及び F. Qusay [28] は、ポリエーテルスルホンの限外濾過の中空繊維において、エタノール濃度を0から15質量%に増やすことが平均孔径を減少させ、及び孔密度の増加につながることを発見した。一方、彼らはまた、エタノール濃度を15質量%より高く上昇させた場合、逆のことが起こると報告した。NaClの存在下、流束は、蒸留水を供給として使用したときに得られた流束の値と比較して減少した(図20bを参照)。M7膜の場合、流束の低下は38%であった。繰り返せば、これは、濃度境界層の形成によって説明することができる。溶質分離係数は、M7、及びM1膜についてのそれぞれ約  $18 \mu S / cm$ 、及び  $23 \mu S / cm$  の透過物の伝導率に関係して、全ての膜について99.9%より高かった。

【0213】

[結論]

この例は、膜蒸留(MD)膜のための製造材料としてのポリスルホン(PS)の使用を実証した。これは3つの異なる種類の表面変性高分子と、親水性ポリマーであるPSをブレンドすることによって達成した。異なる膜調製パラメータ、例えばSMMの種類、親水性ポリマー濃度、溶媒の種類、及び非溶媒添加物の濃度が、DCMDにおける膜の特徴、及び性能に及ぼす影響を明らかに確認した。

【0214】

DCMDを支配する上面のスキン層の特徴は、報告した流束の傾向を説明できることがわかった。それらの特徴とは、平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積 ( $r / L_p$ )、及び水の液体侵入圧力 ( $LEP_w$ ) である。換言すれば、より高い  $r / L_p$ 、及びより低い  $LEP_w$  を有する膜は、より高い透過流束を生じた。

【0215】

試験した膜調製条件の中で、nSMM1/PS膜は、nSMM2、及びnSMM3を用いて調製した膜より良好であることが分かった。NMPはDMAcより良好な膜調製のための溶媒であり、より低い親水性ポリマー(PS)濃度を用いて調製した膜は、より高いPS濃度の膜より高い透過流束を示し、そして最後に、10質量%の非溶媒添加物(エタノール)濃度を有する膜は、20質量%のエタノール濃度を用いて調製した膜より高い透過流束を生じた。

【0216】

一般に、SMM/PS膜は、新規なMD膜として有望である。SMM変性PS膜のいくつかは、市販のPTFE膜を使用して得た膜より高い透過流束を示したが、SMM変性PS膜はかなり低い孔径、及び多孔性を有した。

【0217】

最も重要なことに、分離係数は、試験した膜の全てについて99.9%より高いことがわかった。

【0218】

[例4]

[直接接触膜蒸留による、SMMをブレンドしたポリエーテルスルホンの、SMMをブレンドしたポリエーテルイミド膜に対する脱塩性能の比較]

この例において、nSMMを使用して、SMMをブレンドしたPEI複合膜、及びPEI複合膜を調製した。膜は、以前の研究[16]において開示したように、相転換法による単一のキャスト工程によって調製した。膜は、気体透過性試験、水の液体侵入圧力

10

20

30

40

50

(LEP<sub>w</sub>)の測定、走査電子顕微鏡検査(SEM)、原子間力顕微鏡検査(AFM)、及び接触角測定(CA)を含むさまざまな特性評価技術を使用して特性評価した。

【0219】

この例の主要な目的は、蒸留水、又は0.5MのNaCl溶液を供給として使用したときに、親水性ポリマーの種類が膜の特徴、及びDCMD性能に及ぼす影響を調査することであった。結果を、市販のPTFE膜(FGLP1425、Millipore社、米国)の結果と比較した。調製した膜は、DCMDによる脱塩における実用的用途のために有用であった。この例は更に、複合疎水性/親水性複合膜の特徴と、DCMD性能との間の関連性を提供する。これは、膜蒸留における疎水性/親水性複合膜の原理の全体の理解を改善する。

10

【0220】

[実験]

[物質]

この実験において使用した全ての化学品、及びそれらの化学情報検索サービス(CAS)番号を表14に挙げた。この研究において使用したポリエーテルイミド(PEI)、及びポリエーテルスルホンの重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、それぞれ15、及び30.8kDaである。使用した市販の膜は、Millipore社、Billerica、MA、米国によって供給された、多孔性0.70、及び公称孔径0.25µmを有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)(FGLP1425)であった。

【表14】

20

表14. 本例において使用した物質。

| 物質の説明  | CAS番号       | 供給元  |
|--|-------------|--|
| 4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI, 98%)  | 101-68-8    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                           |
| α, ω-アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS) 平均分子量900                                       | 106214-84-0 | 信越化学社, 東京, 日本  |
| Zonylフルオロテロマー中間体、2-(パーフルオロアルキルエタノール)(FAE, BA-L 平均M <sub>n</sub> 443及び70質量%フッ化) | 678-39-7    | Aldrich Chemical Company社, ミルウォーキー, WI, USAにより供給されたDuPont社製品 |
| N, N-ジメチルアセトアミド(DMAc, 無水99.8%)   | 127-19-5    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                           |
| 1-メチル-2-ピロリジノン(NMP, 無水99.5%)   | 112-14-1    | Sigma-Aldrich, 社., セントルイス, MO, USA                           |
| γ-ブチロラクトン(GBL, 99+%)   | 96-48-0     | Aldrich Chemical Company, 社, ミルウォーキー, WI, USA                |
| エタノール(無水, 99+%)  | 64-17-5     | Aldrich Chemical Company, 社, ミルウォーキー, WI, USA                |
| テトラヒドロフラン(THF, HPLCグレード99.9%)  | 109-99-9    | Aldrich Chemical Company, 社, ミルウォーキー, WI, USA                |
| ポリエーテルイミド(PEI, Ultem 1000, ナチュラルペレット) 比重: 1.27                                 | 61128-46-9  | General Electric 社., ピッツフィールド, MA, USA                       |
| ポリエーテルスルホン(PES, Radel A-300PNT)  | 25667-42-9  | Amoco Polymer社, アルファレッタ, ジョージア, USA                          |

30

40

【0221】

[SMMの合成、及び特性評価]

50

SMMを、例2で前述したように二段階溶液重合法を使用して合成した[23]。第1の重合工程を、所定の組成を有する溶液中で行い、MDIとPDMSとの反応から、プレポリマーとしてポリ尿素を形成した。第2の工程において、プレポリマーをFAEの添加によって末端キャップし、結果としてSMMの溶液にした。SMMの合成のためのモノマーの比率は、MDI:PDMS:FAE=3:2:2であった。調製したSMMは以下nSMM2と称し、また、図8に示したPUDU構造を有する。

#### 【0222】

調製したSMMは、例2、及び3で前述したように、フッ素含有量、ガラス転移温度、並びに重量平均分子量及び数平均分子量について特性評価した。上記のように、SMMの化学構造(図8を参照)に示した繰り返し単位について、m、y、及びqのための値は、それぞれFAE、PDMS、及びSMMの平均分子量から算出した。

10

#### 【0223】

##### [膜の調製]

SMM変性したPES膜及びPEI膜を、相転換法による単一のキャストイング工程で調製した[16]。ブチロラクトン(GBL)をPEIのための非溶媒添加物として使用し、及びPESの場合にはエタノール(EtOH)を使用した。NMPを溶媒として使用した。所定の量のPES、又はPEIを、NMP/EtOH、又はNMP/GBL混合物中に溶解した。キャストイング溶液中のポリマー(PES、又はPEI)濃度を12質量%に維持しつつ、非溶媒添加物(EtOH、又はGBL)の量を10質量%に維持した。添加したSMMの濃度は1.5質量%であった。得られた混合物を、室温で少なくとも48時間、オービタルシェーカー内で攪拌した。全てのポリマー溶液を、使用前に、0.5µmテフロン(登録商標)フィルタを通してろ過し、室温で脱気した。ポリマー溶液を、キャストイングロッドを使用して、室温で滑らかなガラスプレート上に0.30mmの厚さにキャストした。キャストフィルムを、ガラスプレートと共に、室温で、蒸留水中に1時間浸漬した。ゲル化の間、膜が自発的にガラスプレートから剥離することを観察した。次に全ての膜を3日間、周囲条件で乾燥させた。2つの膜、ホストポリマーとしてPESからなるM1、及びホストポリマーとしてPEIに基づくM2を調製した。

20

#### 【0224】

##### [膜の特性評価]

##### [1. 気体透過性試験、及び水の液体侵入圧力(LEP<sub>w</sub>)の測定]

調製した表面変性膜について、水の液体侵入圧力(LEP<sub>w</sub>)の測定、及び気体透過性試験を行った。LEP<sub>w</sub>の測定の前に気体透過性試験を行った。系、及び方法の詳細は、例2及び3、並びに本明細書の引用文献において上記で提供した。

30

#### 【0225】

例2及び3のように、全ての気体透過性実験の全体にわたって、気体透過性はP<sub>m</sub>から独立していることが分かった。従って、拡散機構が膜孔を通じた気体輸送を支配すると考えられ、本実験で調製した膜が小さい孔径を有するという事実を明らかにしている。したがって、気体透過性は、式(34)の粘性項を無視し、比率(r/L<sub>p</sub>)を評価する際に有用であった式(35)を得ることによって与えられる。

#### 【0226】

また、例2及び3のように、得られた値のバッチ間の変動を評価するために、同じキャストイング溶液のバッチから作った異なる膜シートを使用して、いくつかの気体透過性試験を繰り返した。さらに、それぞれの膜について、気体流量の測定を所定の気圧において3回行い、得られた値を平均して、膜浸透値を得た。

40

#### 【0227】

次にLEP<sub>w</sub>の測定を、前述、及び他の文献[14]で開示したように行った。実験は、各々のキャストイング溶液のバッチから作った3つの異なるシートを用いて3回行った。結果を平均し、それぞれの膜の最終的なLEP<sub>w</sub>値を得た。

#### 【0228】

##### [2. 走査電子顕微鏡検査(SEM)]

50

例 2 において述べたものと同じ系、及び技術を使用した SEM によって、SMM をブレンドした PS 膜の断面を分析した。

【 0 2 2 9 】

[ 3 . 原子間力顕微鏡 ( A F M ) 観察 ]

SMM / PES 膜、及び SMM / PEI 膜の上面 ( すなわち、疎水性表面 ) のモルホロジーを、原子間力顕微鏡 ( A F M ) によって調査した。タッピングモード ( T M ) A F M 技術の詳細は、他の文献 [ 3 3 ] で与えられる。粗さ、孔径、及び小塊凝集のサイズに関して膜上面を特性評価した。

【 0 2 3 0 】

孔径、及び小塊 / 小節凝集サイズを、得られた A F M 像からラインプロファイルの目視検査によって測定した。孔径、及び小塊 / 小節凝集サイズを得るために、断面のラインプロファイルを、T M A F M 画像のミクロン走査表面積を横断するよう選択した。小塊 ( すなわち、光領域、又は明るい領域、高いピーク )、又は孔 ( すなわち、暗い領域、低い谷、低下 ) の直径を、基準線に沿って一対のカーソルによって測定した。カーソルのそれぞれの一対間の水平距離を、小塊 / 小節集計、又は孔の直径としてとった。

【 0 2 3 1 】

孔、又は小塊 / 小節凝集のサイズは、少なくとも 3 0 回の測定の平均に基づく。A F M 像から得られる粗さパラメータは、粗さの絶対値とみなすべきではない。本調査において、全ての実験について同じ情報を使用し、キャプチャーした全ての表面は同様に扱った。それぞれの膜サンプルの粗さパラメータの評価は、さまざまなマイクロメートルのスクアンエリア ( すなわち、 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  ) に基づいた。S i n g h らによって開示された方法によって、孔径分布を算出した [ 3 4 ] 。

【 0 2 3 2 】

[ 4 . 接触角 ( C A ) の測定 ]

例 2 で述べたものと同じ系、及び技術を用いて、SMM / PES 膜、及び SMM / PEI 膜の接触角 ( C A ) を測定して、それらの疎水性 / 親水性を調査した。

[ D C M D 実験 ]

【 0 2 3 3 】

調製した SMM をブレンドした PES 膜、及び PEI 膜を、以前の研究 [ 1 6 ] に示し、及び例 3 において上述した D C M D の構成によって試験した。

【 0 2 3 4 】

[ 結果及び考察 ]

[ SMM、及び膜の特性評価 ]

ガラス転移温度 (  $T_g$  )、重量平均分子量 (  $M_w$  )、数平均分子量 (  $M_n$  )、フッ素含有量、及び構造的繰り返し単位の数を含む SMM の特徴を表 1 5 に与える。

【表 1 5】

表15. 表面変性高分子 (SMM) の特徴

|  |       |
|--|-------|
| ガラス転移温度, $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )  | >280  |
| 質量平均分子量, $M_w$ ( $10^4 \text{g/mol}$ ) | 2.71  |
| 数平均分子量, $M_n$ ( $10^4 \text{g/mol}$ )  | 1.28  |
| フッ素含有量, F (質量%)                        | 11.75 |
| $\text{CF}_2$ 繰り返し単位, m                | 7.58  |
| ジメチルシロキサン繰り返し単位, y                     | 9.81  |
| ウレア繰り返し単位, q                           | 22.58 |

【 0 2 3 5 】

SMM についての正確なガラス転移温度 (  $T_g$  ) 値は、サンプルを 2 8 0 まで加熱する

ことができたが、装置の高温の限界のため、得ることができなかった。図8に示したSMMの化学組成について、 $m$  ( $CF_2$ の繰り返し単位の数)の値は、FAEの分子量から算出した。 $y$  (ジメチルシロキサンの繰り返し単位の数)の値は、PDMSの平均分子量から算出した。 $q$  (ウレア繰り返し単位の数)の値は、SMMの重量平均分子量から算出した。

【0236】

調製したSMM/PES膜、及びSMM/PEI膜は、以下それぞれM1、及びM2と称する。これらの膜から得られた接触角(CA)データを、表16に示す。調製した膜の上面のCAは、膜の底面より高いことを観察した。上面のCAは、 $90^\circ$ にほとんど等しく、又は $90^\circ$ より高く、上層が十分に疎水性であることを示す。対照的に、膜の底面のCAは、 $90^\circ$ より低く、底層の親水性を示す。これは、疎水性nSMMを親水性ポリマーにブレンドする相転換法による複合疎水性/親水性膜の形成の証拠である。

10

【表16】

表16. 調製した膜の上面及び底面の接触角(CA)。

| 膜  | CA ( $\theta^\circ$ ) |
|----|-----------------------|
| M1 | 上: $89.76 \pm 3.34$   |
|    | 底: $62.69 \pm 3.82$   |
| M2 | 上: $91.93 \pm 0.52$   |
|    | 底: $67.76 \pm 3.29$   |

20

【0237】

膜断面のSEM画像を図21に示す。認められるように、全ての膜は、下を指状構造によって支持された高密度の上層を有する非対称構造である。しかしながら、膜の底部は異なる。膜M1の指状構造(図21a)は、小さいマクロポイドが垂直方向に形成した底面に到達する。他方で、M2膜について(図21b)、指状構造が断面の中央においてより不規則になり、大きいマクロポイドが水平方向に形成した。

【0238】

SMM/PES(M1)膜、及びSMM/PEI(M2)膜の上面のAFM像を図22に示す。明るい側は最も高い点(小塊)であり、暗い領域は最も低い点(孔)である。上面の特徴を分析するために、AFM像分析プログラムを使用した。表17は、AFM分析からの、平均孔径、表面粗さ、及び平均小塊サイズを含む、調製した膜の上面の特徴を示す。

30

【表17】

表17. 調製した膜の上面のAFM分析結果

| 表面の特徴                 | M1    | M2    |
|-----------------------|-------|-------|
| 平均孔径 ( $d_p$ , nm)    | 21.50 | 22.38 |
| 平均小塊サイズ (nm)          | 33.30 | 29.58 |
| 表面粗さ (R, nm)          | 9.8   | 10.32 |
| 幾何標準偏差 ( $\sigma_p$ ) | 1.18  | 1.28  |

40

【0239】

表17に示すように、M1膜は、M2膜と比較して、より小さい平均孔径、及びより大きい小塊サイズを示した。平均孔径( $d_p$ )、及び幾何標準偏差( $\sigma_p$ )のデータから、研究室製の膜の孔径分布を、確率密度関数によって表すことができる[34]。

【数 4 2】

$$\frac{df(\alpha_i)}{d\alpha_i} = \frac{1}{\alpha_i \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln \alpha_i - \ln \alpha_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right]$$

(38)

【0240】

M1膜、及びM2膜の孔径分布を、図23に示す。認められるように、M1膜は、M2膜より狭い孔径分布を示した。LEP<sub>w</sub>、及び平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積 ( $\epsilon r / L_p$ ) についてのデータを表18にまとめる。

10

【表18】

表18. 研究室で調製した膜の、水の液体侵入圧力 (LEP<sub>w</sub>)、及び平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積 ( $\epsilon r / L_p$ )。

| 膜  | LEP <sub>w</sub> (bar) | $\epsilon r / L_p$   |
|----|------------------------|----------------------|
| M1 | 3.1                    | $6.97 \cdot 10^{-5}$ |
| M2 | 4.0                    | $1.53 \cdot 10^{-5}$ |

20

【0241】

[膜の性能]

図24は、調製したM1 (PES)膜、及びM2 (PEI)膜のDCMD流束を、市販の膜 (FGLP1425)の流束とともに示す。図24aは、蒸留水を供給として使用した際のDCMD流束  $v$  s 供給及び透過溶液の平均温度 ( $T_m$ ) を示し、また、図24bは、供給として0.5MのNaCl水溶液を使用した際と同じ膜のDCMD流束を示す。

【0242】

アントワンの式に従って、温度に伴う蒸気圧の指数関数的な増加により、温度がMDの流束に最も影響を及ぼす操作の変数であることが十分に記載されている [1~6、及び32]。図24aに示すように、市販の膜、並びにSMMをブレンドしたPES膜、及びPEI膜は、 $T_m$ の増加に伴い、DCMD流束の指数関数的な増加を示した。

30

【0243】

図24a、及び24bの両者は、DCMD流束の順序がM1 > M2 > FGLP1425であることを示す。換言すれば、調製したSMMをブレンドしたPES膜、又はPEI膜は、市販の膜より高い透過流束を示した。特に、膜M1、及びM2のDCMD流束は、試験した温度の範囲内での平均において、図24aに示すような市販の膜の流束よりそれぞれ40%、及び8%高いことがわかった。

【0244】

表18によれば、調査した膜のLEP<sub>w</sub>は、M2 > M1の順序で続いた。これは、最大孔径の順序が、ラプラスの式 [13] に従って、両方の膜の疎水性が等しい場合、M1 > M2であるべきことを示す。さらに、表18は、比率 ( $\epsilon r / L_p$ ) の減少する順序がM1 > M2であることを示す。最大孔径、及び ( $\epsilon r / L_p$ ) の両者の順序は、透過流束における順序に一致した。従って、より高い ( $\epsilon r / L_p$ ) 比率を示す膜がより高いDCMD流束を有すると結論付けることができる。比率 ( $\epsilon r / L_p$ ) の増加が多孔性及び/又は孔半径の増大、又は有効空隙長さの減少を意味するので、これは予想される。

40

【0245】

AFMデータによれば (表17を参照)、M1膜は、M2膜と比較してより小さい平均孔径を示した。これは、報告した透過流束の結果を否定する。しかし、 $\epsilon r / L_p$  値によれ

50

ば、この流束の強化は、M1膜についてより大きな、有効空隙率比率 ( $r/L_p$ ) の増加に起因するものである。

【0246】

図24bにおいて観察できるように、塩化ナトリウムの存在下で、より小さな透過流束が得られた。M1、M2、及びFGLP1425の流束は、供給として蒸留水を使用した場合に得られた流束と比較して13～15%減少した。一般に、NaClの存在下においては、水蒸気圧が減少し、結果として蒸気輸送のための駆動力がより低くなるため、流束の低下が観察されることが予測される。さらに、濃度分極化によりNaCl濃度が膜表面に向かって増加する供給の膜表面の隣に、境界層が発達する。濃度境界層、及び温度境界層の存在は、共に駆動力を減らす。

10

【0247】

式(37)において前記に定義した溶質分離係数は、試験した全ての膜について99.9%より高かった(透過物の伝導率は、常に全ての試験した膜において $25\mu S/cm$ より小さかった)。これは、SMMをブレンドした膜M1、及びM2がMDプロセスのために有用であることを示す。

【0248】

[結論]

この例において示したデータは、膜モルホロジーとMDにおける膜の性能との間の関係を見出すことによって、MDにおける疎水性/親水性膜の性能のより良好な、及び有益な理解を提供した。特に、より高い平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積 ( $r/L_p$ ) の膜は、より高い流束を生じた。より高い水の液体侵入圧力(より小さい最大孔径)を有する膜は、より高い流束を示した。

20

【0249】

試験した膜調製条件のうち、SMM/PESがSMM/PEI膜より良好な膜として機能することが判明した。

【0250】

全体として、両方の研究室製の膜は市販のPTFE膜よりよく機能したが、これらはかなり低い孔径、及び多孔性を有する。さらに、分離係数は、全ての試験した膜について99.9%より高かった。更に、MDにおいて実行可能な膜を製造するためにSMMが必要であるということを証明した。

30

【0251】

[例5]

[表面変性高分子の化学量論的比率が、複合疎水性/親水性膜の特徴、及び膜蒸留の性能に及ぼす影響]

本例は、nSMMの構造を変えることによって、MD膜の性能の更なる改善を提供する。この目的で、nSMMの合成において、nSMMの構成成分の化学量論的比率を系統的に変えた。

1. nSMM1 : 2(MDI) : 1(PDMS) : 2(FAE)

2. nSMM2 : 3(MDI) : 2(PDMS) : 2(FAE)

3. nSMM3 : 4(MDI) : 3(PDMS) : 3(FAE)。

40

【0252】

更に、新しく開発したSMMを、PEIホストポリマーとブレンドして、複合疎水性/親水性膜を調製した。これは、相転換法による単一のキャスト工程において行った。

【0253】

気体透過性試験、水の液体侵入圧力( $LEP_w$ )の測定、走査電子顕微鏡検査(SEM)、及び接触角の測定(CA)を使用して、膜を特性評価した。SMMの種類が膜モルホロジーに及ぼす影響を確認し、発明者らは膜モルホロジーを膜の性能と関連づけることができた。

【0254】

0.5MのNaCl溶液の脱塩のためのDCMDによって膜を更に試験し、結果を市販の

50

ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) 膜 ( F G L P 1 4 2 5、M i l l i p o r e 社、米国) と比較した。

【 0 2 5 5 】

[ 実験の材料 ]

この実験において使用した全ての化学品、及びこれらの化学情報検索サービス ( C A S ) 番号を上記の例 2 に開示し、及び表 3 に掲げる。

【 0 2 5 6 】

[ S M M の合成、及び特性評価 ]

S M M は、例 2 で前述したように、二段階溶液重合法を使用して合成した。S M M の構成成分の比率は、M D I : P D M S : F A E = 2 : 1 : 2、3 : 2 : 2、及び 4 : 3 : 3 であった。調製した S M M は、P D M S の化学量論数に基づいて、以下それぞれ n S M M 1、n S M M 2、及び n S M M 3 と称する。合成した S M M の化学構造を P U D U とし

10

【 0 2 5 7 】

調製した S M M は、例 2 及び 3 で前述したように、フッ素含有量、ガラス転移温度、並びに重量平均分子量及び数平均分子量について特性評価した。

【 0 2 5 8 】

[ 膜の調製 ]

S M M 変性 P E I 膜は、相転換法によって、単一のキャストイング工程で調製した [ 1 5、及び 1 6 ]。ブチロラクトン ( G B L ) を非溶媒添加物として用いた。所定の量の P E I を、N M P / G B L 混合物中に溶解した。キャストイング溶液中の P E I 濃度を 1 2 質量% に維持しつつ、G B L の量を 1 0 質量% に維持した。3 つの異なる種類の S M M ( n S M M 1、n S M M 2、及び n S M M 3 ) を、1 . 5 質量% の濃度において P E I 溶液に加えた。得られた混合物を、室温で少なくとも 4 8 時間、オービタルシェーカー内で攪拌した。全ての得られたポリマー溶液を、使用前に、0 . 5 μ m テフロン ( 登録商標 ) フィルタを通してろ過し、室温で脱気した。ポリマー溶液を、キャストイングロッドを使用して、室温で滑らかなガラスプレート上に 0 . 3 0 m m の厚さにキャストした。次に、キャストフィルムをガラスプレートと共に室温で蒸留水中に 1 時間浸漬する前に、所定の時間、周囲温度で溶媒を蒸発させた。ゲル化の間、膜が自発的にガラスプレートから剥離することを観察した。次に全ての膜を 3 日間、周囲条件で乾燥させた。表 1 9 に、調製した膜、それらの構成物質、及び調製条件を示す。

20

30

【 表 1 9 】

表 19 : 調製した膜コード及び使用した S M M の種類 †。

| 膜コード | SMMの種類 |
|------|--------|
| M0   | SMMなし  |
| M1   | nSMM1  |
| M2   | nSMM2  |
| M3   | nSMM3  |

40

† P E I 濃度 : 12 質量% ; G B L 濃度 : 10 質量% ; N M P 溶媒 : 76.5 質量% ; S M M s : 1.5 質量% , ゲル化浴槽温度 ; 20 ° C , 蒸発時間 : 0 分。

【 0 2 5 9 】

[ 膜の特性評価 ]

[ 1 . 気体透過性試験、及び水の液体侵入圧力 ( L E P w ) の測定 ]

調製した表面変性膜について、水の液体侵入圧力 ( L E P w ) の測定、及び気体透過性試験を行った。L E P w の測定の前に気体透過性試験を行った。系、及び方法の詳細は、例 2 及び 3、並びに本明細書の引用文献において上記で提供した。

【 0 2 6 0 】

50

例 2 及び 3 のように、全ての気体透過性実験の全体にわたって、気体透過性は  $P_m$  から独立していることが分かった。従って、拡散機構が膜孔を通した気体輸送を支配すると考えられ、本実験で調製した膜が小さい孔径を有するという事実を明らかにしている。したがって、気体透過性は、式 (34) の粘性項を無視し、比率 ( $r / L_p$ ) を評価する際に有用であった式 (35) を得ることによって与えられる。

【0261】

また、例 2 及び 3 のように、得られた値のバッチ間の変動を評価するために、同じキャスト溶液のバッチから作った異なる膜シートを使用して、いくつかの気体透過性試験を繰り返した。さらに、それぞれの膜について、気体流量の測定を所定の気圧において 3 回行い、得られた値を平均して、膜浸透値を得た。

10

【0262】

次に  $LEP_w$  の測定を、前述、及び他の文献 [14] で開示したように行った。実験は、各々のキャスト溶液のバッチから作った 3 つの異なるシートを用いて 3 回行った。結果を平均し、それぞれの膜の最終的な  $LEP_w$  値を得た。

【0263】

[2. 走査電子顕微鏡検査 (SEM)]

例 2 において述べたものと同じ系、及び技術を使用した SEM によって、SMM をブレンドした PS 膜の断面を分析した。

【0264】

[3. X線光電子分光 (XPS)]

例 2 で述べたものと同じ系、及び技術を用いた X線光電子分光法によって、それぞれの SMM をブレンドした膜の表面の元素組成を決定した。

20

【0265】

[4. 接触角 (CA) の測定]

例 2 において述べたものと同じ系、及び技術を用いて、SMM をブレンドした膜の接触角 (CA) を測定して、それらの疎水性 / 親水性を調査した。

【0266】

[DCMD 実験]

以前の研究 [36] に示した DCMD の構成によって、調製した SMM をブレンドした PEI 膜を試験した。実験は、例 2 において上述した系、及び方法を使用して行った。

30

【0267】

[結果及び考察]

[SMM の特性評価]

SMM ( $nSMM_1$ 、 $nSMM_2$ 、及び  $nSMM_3$ ) についての正確な  $T_g$  値は、サンプルを 280 まで加熱したが、装置の高温の限界のため得ることができなかった。図 8 に示した SMM の化学構造によれば、 $m$  ( $CF_2$  の繰り返し単位) の値は、(BAL) の分子量から算出した。 $y$  (ジメチルシロキサン) の繰り返し単位の値は PDMS の平均分子量から算出した。 $q$  (ウレア) の繰り返し単位の数は、SMM 分子量 ( $q_{Mwt}$ )、及びフッ素含有量 ( $q_{Fwt\%}$ ) の 2 つの異なる方法論を使用して、SMM ごとに推定した。SMM についての  $T_g$ 、数平均分子量 ( $M_w$ )、フッ素含有量 (F 質量%)、 $m$ 、 $y$ 、 $q_{Mwt}$ 、及び  $q_{Fwt\%}$  の値を、表 20 に与える。

40

## 【表 2 0】

表20. SMMの特性評価結果

| SMM   | F (質量%) | $M_w$ ( $10^4$ g/mol) | $T_g$ ( $^{\circ}$ C) | M    | y    | $q_{Mwt}$ | $q_{Fwt\%}$ |
|-------|---------|-----------------------|-----------------------|------|------|-----------|-------------|
| nSMM1 | 16.21%  | 2.95                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 24.67     | 2.306       |
| nSMM2 | 11.75%  | 2.71                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 22.58     | 3.557       |
| nSMM3 | 10.06%  | 3.30                  | >280                  | 7.58 | 9.81 | 27.71     | 4.320       |

10

## 【 0 2 6 8】

## [ 膜の特性評価 ]

全ての膜の接触角 (CA) データを表 2 1 に示す。調製した膜の上面の CA は、それらの底面より高いことを観察した。同じ条件で調製した膜 M 2 の CA と比較してより高い膜 M 1、及び M 3 の CA は、n S M M 1 ( M 1 )、及び n S M M 3 ( M 3 ) を用いて調製した膜の疎水性が、n S M M 2 ( M 2 ) を用いて調製した膜の疎水性より高いことを示す。

## 【表 2 1】

表21. 調製した膜の上面及び底面の接触角 (CA)

| 膜  | CA ( $\theta^{\circ}$ ) |
|----|-------------------------|
| M0 | 上 : $80.04 \pm 4.55$    |
|    | 底 : $72.83 \pm 2.62$    |
| M1 | 上 : $93.55 \pm 1.054$   |
|    | 底 : $62.84 \pm 3.05$    |
| M2 | 上 : $91.93 \pm 0.52$    |
|    | 底 : $67.76 \pm 3.29$    |
| M3 | 上 : $100.17 \pm 3.62$   |
|    | 底 : $73.80 \pm 4.08$    |

20

30

## 【 0 2 6 9】

PEI、及び SMM をブレンドした PEI 膜についての XPS 分析の結果を表 2 2 に示す。フッ素は、PEI 膜中に検出されなかった。これは、フッ素は SMM に関連するので、予想された。全ての SMM をブレンドした PEI 膜について、フッ素含有量は、底面より上面において高いことがわかり、これは SMM の上面への移動を示している。n S M M 1 をブレンドした PEI 膜 ( M 1 ) は、それぞれ n S M M 2、及び n S M M 3 をブレンドした PEI 膜 ( M 2、及び M 3 ) より多くのフッ素を示した。これは、SMM のフッ素含有量の順序、すなわち  $n S M M 1 > n S M M 2 > n S M M 3$  (表 2 0) に関連がある。n S M M 1、及び n S M M 2 をブレンドした PEI 膜の上面のフッ素含有量が、底面より著しく高かったことは述べるに値する。一方、n S M M 3 をブレンドした PEI 膜は、上面と底面の間の小さな違いのみを示した。これは、n S M M 1、及び n S M M 2 の上層への移動が、n S M M 3 より非常に速かったことを示す。n S M M 2 の上層への速い移動は、〔 2 5 〕において報告されている。

40

## 【表 2 2】

表22. 調製した膜の上面及び底面についてのXPSの結果

| 膜  | F (質量濃度, %) |
|----|-------------|
| M0 | 上 : 0.00    |
|    | 底 : 0.00    |
| M1 | 上 : 30.80   |
|    | 底 : 4.62    |
| M2 | 上 : 28.93   |
|    | 底 : 7.68    |
| M3 | 上 : 5.82    |
|    | 底 : 4.89    |

10

## 【0 2 7 0】

膜断面のSEM画像を図25に示す。認められるように、全ての膜は、下を指状構造によって支持された高密度の上層を有する非対称構造である。しかしながら、膜の底部は異なる。膜M1、及びM3の指状構造(それぞれ図25a、及び図25c)は、小さいマクロポイドが垂直方向に形成した底面に到達する。一方、M2膜について(図25b)、指状構造は断面の中央においてより不規則になり、大きいマクロポイドが水平方向に形成した。

20

## 【0 2 7 1】

$LEP_w$ 、及び平均孔径と単位有効空隙長さ当たりの有効空隙率との積( $r/L_p$ )のデータを、表23にまとめる。 $LEP_w$ 値の増加する順序は、M2(4.0 bar) < M1(4.5 bar) < M3(4.7 bar)であった。ラプラスの式[27]によれば、上記の順序は、孔径の減少、及び/又は疎水性の増加の順序と同様であるべきである。表23の $r/L_p$ 値(M2( $1.53 \times 10^{-5}$ ) > M1( $6.02 \times 10^{-6}$ ) > M3( $2.74 \times 10^{-6}$ ))、及び表21のCAデータ(M2( $91.93^\circ$ ) < M1( $93.55^\circ$ ) < M3( $100.17^\circ$ ))を調べると、両者が満たされていることが分かる。

30

## 【表 2 3】

表 23 : 調製した膜の水の液体侵入圧力 ( $LEP_w$ ) 及び  $\epsilon r/L_p$ 

| 膜  | $LEP_w$ (bar) | $\epsilon r/L_p$     |
|----|---------------|----------------------|
| M1 | 4.5           | $6.02 \cdot 10^{-6}$ |
| M2 | 4.0           | $1.53 \cdot 10^{-5}$ |
| M3 | 4.7           | $2.74 \cdot 10^{-6}$ |

40

## 【0 2 7 2】

## [膜の性能]

図26は、市販の膜(FGLP1425)のDCMD流束とともに、調製した膜のDCMD流束を示す。図26aは、蒸留水を供給として使用した場合の、DCMD流束 $v_s$ 供給入口温度を示す。図26bは、0.5MのNaCl水溶液を供給として使用した場合の、これらの膜のDCMD流束を示す。観察できるように、市販の膜、及びSMMをブレンドしたPEI膜は、供給入口温度の増加に伴い、DCMD流束の指数関数的な増加を示した。図26a、及び26bの両者は、DCMD流束の順序がM2 > FGLP1425 > M1 > M3であることを示す。nSMM2をブレンドしたPEI膜(M2)は、市販の膜より

50

10%高い透過流束を示した。一方で、M1、及びM3は、市販の膜の流束よりそれぞれ42%、及び72%低い流束を示した。

【0273】

NaCl水溶液についての透過流束は、塩溶液のより低い蒸気圧を反映して、蒸留水の流束より25~30%低かった。DCMD流束の減少の他の原因は、供給膜側中のNaCl溶質の存在による濃度分極化である[16]。塩溶液を用いた調査を参照すれば、溶質分離係数(式(37)によって定義される)は、調製した、及び市販の膜の両者について99%より高かった。これは、以前の研究[16~18]において報告したように、SMMをブレンドした膜M1、M2、及びM3が有望なMD膜であることを示す。DCMD流束の順序が、ちょうど( $r/L_p$ )における減少の順序である $M2 > M1 > M3$ である点  
10  
に注目すると興味深い。従って、 $r/L_p$ がより高いほど、流束はより高くなる可能性がある  
と結論付けることができる。これは( $r_s/L_p$ )の増加が、多孔性若しくは孔半径の増大、又は有効空隙長さの減少と同時に起こり、当然バリア抵抗の減少を引き起こす  
ことがある、という事実と整合している。にもかかわらず、気体輸送と蒸気輸送との間に見られる並列関係は、以前の研究[14]において記述している。

【0274】

更に、最も低い $LEP_w$ 、及びCAを有する膜は、前述したように最も大きい最大孔径を有する  
という事実と起因して最も高い流束を示したため、報告した流束の結果は $LEP_w$ 及びCAの測定とよく合う。

【0275】

図25に示したSEM画像によれば、M2膜のマクロポイドのサイズは、M1及びM3膜のマクロポイドのサイズより大きかった。これは、バリア抵抗を物質移動の方へ減らし、  
20  
その結果として流束を強化した可能性がある。

[引用]

[1] K. W. Lawson, D. R. Lloyd, 膜蒸留, J. Membr. Sci., 124 (1997) 1~25。

[2] J. I. Mengual, L. Pena, 膜蒸留, Current Topic Colloid Interface Sci., 1 (1997) 17~29。

[3] A. Burgoyne, M. M. Vahdati, 直接接触膜蒸留, Sep. Sci Technol., 35 (2000) 1257~1284。  
30

[4] A. M. Alklaibi, N. Lior, 膜蒸留脱塩: Status and potential, Desalination, 171 (2004) 111~131。

[5] E. Curcio, E. Drioli, 膜蒸留及び関連する操作 レビュー, Sep. Purif. Rev., 34 (2005) 35~86。

[6] M. S. El Bourawi, Z. Ding, R. Ma, M. Khayet, より良好な理解膜蒸留分離プロセスのためのフレームワーク, J. Membr. Sci., 285 (2006) 4~29。

[7] P. Peng, A. G. Fane, X. Li, 親水性膜を採用した膜蒸留による脱塩, Desalination, 173 (2005) 45~54。

[8] C. Feng, B. Shi, G. Li, Y. Wu, 膜蒸留のためのポリ(フッ化ビニリデン テトラフルオロエチレン共重合体) (F2.4) からの微多孔質膜の調製、及び特性, J. Membr. Sci., 237 (2004) 15~24。  
40

[9] C. Feng, R. Wang, B. Shi, G. Li, Y. Wu, ポリ(フッ化ビニリデン ヘキサフルオロプロピレン共重合体) 非対称多孔膜の孔構造、及び性能に影響を及ぼすファクター, J. Membr. Sci., 277 (2006) 55~64。

[10] B. Li, K. K. Sirkar, 真空膜蒸留ベースの脱塩プロセスのための新規な膜、及び装置, J. Membr. Sci., 257 (2005) 60~75。

[11] L. Song, B. Li, K. K. Sirkar, J. L. Girllon, 直接接触膜蒸留ベースの脱塩: 新規な膜、装置、大スケールの研究、及びモデル, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (2007) 2307~2323。  
50

- [12] J. Girilon, L. Song, K. K. Sirkar, 十字流直接接触膜蒸留のカスケードのための設計、*Ind. Eng. Chem. Res.*、46(2007) 2324~2334。
- [13] S. Bonyadi, T. S. Chung, 二重層親水性 疎水性中空繊維膜の製作による膜蒸留の流束の強化、*J. Membr. Sci.*、306(2007) 134~146。
- [14] M. Khayet, T. Matsuura, 膜蒸留のためのポリビニリデンフッ化物膜の調製、及び特性評価、*Ind. Eng. Chem. Res.*、40(2001) 5710~5718。
- [15] M. Khayet, T. Matsuura, 膜蒸留ための膜の調製のための表面変性高分子の用途、*Desalination*、158(2003) 51~56。 10
- [16] M. Khayet, J. I. Mengual, T. Matsuura, 多孔質疎水性/親水性複合膜: 直接接触膜蒸留を使用する脱塩における用途、*J. Membr. Sci.*、252(2005) 101~113。
- [17] M. Khayet, T. Matsuura, J. I. Mengual, 多孔質疎水性/親水性複合膜: 疎水性層厚の推定。 *J. Membr. Sci.*、266(2005) 68~79。
- [18] M. Khayet, T. Matsuura, J. I. Mengual, M. Qtaishat, 新規な直接接触膜蒸留膜の設計、*Desalination*、192(2006) 105~111。 20
- [19] M. Khayet, T. Matsuura, M. R. Qtaishat, J. I. Mengual, Porous, 疎水性/親水性複合膜: より高い温度のDCMD脱塩における調製、及び用途、*Desalination*、199(2006) 180~181。
- [20] M. Khayet, D. E. Suk, R. M. Narbaitz, J. P. Santeerre, T. Matsuura, 表面変性高分子による表面変性の研究、及びその膜分離プロセスにおける用途、*J. Appl. Polym. Sci.*、89(2003) 2902~2916。
- [21] A. L. Ahmad, M. Sarif, S. Ismail, 廃水処理のためのインテグラルスキンに限外濾過膜の発展: 異なる処方PSf/NMP/PVPの流束及び排除に対する影響、*Desalination*、179(2005) 256~263。 30
- [22] Y. Fang, V. A. Pham, T. Matsuura, J. P. Santeerre, R. M. Narbaitz, 表面変性高分子、及び溶媒蒸発が、パーペレイションによるクロロホルム/水混合物の分離のためのポリエーテルスルホン膜の性能に及ぼす影響、*J. Appl. Polym. Sci.* 54(1994)、1937~1943。
- [23] D. E. Suk, T. Matsuura, H. B. Park, Y. M. Lee, 新型の表面を変性するnSMMの合成、並びに膜蒸留のための高分子(nSMM)をブレンドした膜の特性評価、及び試験、*J. Membr. Sci.*、277(2006) 177~185。 40
- [24] P. C. Carman, 「多孔質媒体による気体流」、*Butterworth Publication*、London、UK、1956。
- [25] D. E. Suk, G. Chowdhury, T. Matsuura, R. M. Narbaitz, P. Santeerre, G. Pleizier, Y. Deslandes, 膜調製における表面変性高分子の表面移動の動力学上の研究、*Macromolecules*、35(2002) 3017~3021。
- [26] T. Matsuura, 「合成膜、及び膜分離プロセス」、*CRC Press*、Boca Raton, FL、1994。
- [27] M. Mulder, 「膜技術の塩基性の原理」、*Kluwer Academic Publisher*、Boston, MA、(1996)。 50

- [28] Zhen Liang Xu, F. Alsalhy Qusay, PES / 非溶媒 / NMP 溶液によって調製したポリエーテルスルホン (PES) 中空繊維限外濾過膜、*J. Membr. Sci.*、233 (2004) 101~111。
- [29] D. Rana, T. Matsuura, R. M. Narbaitz, C. Feng、高分子膜のための新規な親水性表面変性高分子の開発、及び特性評価、*J. Membr. Sci.*、249 (2005) 103~112。
- [30] D. Rana, T. Matsuura, R. M. Narbaitz、高分子膜のための新規な親水性表面変性高分子：ヒドロキシ基によって末端キャップしたポリウレタン、*J. Membr. Sci.*、282 (2006) 205~216。
- [31] M. Khayet, T. Matsuura、パーペレイションによる水からの揮発性有機化合物の分離のための膜の表面変性、*Desalination*、148 (2002) 31~37。 10
- [32] L. Martinez, F. J. Florido Diaz, A. Hernandez, P. Pradanos、膜蒸留において使用する3枚の疎水性多孔膜の特性評価：それらの水蒸気透過性のモデリング、及び評価、*J. Membr. Sci.*、203 (2002) 15~27。
- [33] J. Barzin, C. Feng, K. C. Khulbe, T. Matsuura, S. S. Madaeni, H. Mirzadeh、限外濾過、及び原子間力顕微鏡によるポリエーテルスルホン血液透析膜の特性評価、*J. Membr. Sci.*、237 (2004) 77~85。 20
- [34] S. Singh, K. C. Khulbe, T. Matsuura, P. Ramamurthy、溶質輸送、及び原子間力顕微鏡による膜の特性評価、*J. Membr. Sci.*、142 (1998) 111~127。
- [35] Y. Fang, V. A. Pham, T. Matsuura, J. P. Santerre, R. M. Narbaitz、表面変性高分子、及び溶媒蒸発時間が、パーペレイションによるクロロホルム / 水混合物の分離のためのポリエーテルスルホン膜の性能に及ぼす影響、*J. Appl. Polym. Sci.*、54 (1994)、1937~1943。
- [36] M. Qtaishat, T. Matsuura, B. Kruczek, M. Khayet、直接接触膜蒸留における熱及び物質移動の分析、*Desalination*、219 (2008) 272~292。 30
- [37] F. A. Banat, F. Abu Al Rub, K. Bani Melhem、真空膜蒸留による脱塩：感度解析、*Sep. & Pur. Tech.*、33 (2003) 75~85。
- [38] M. Khayet, M. P. Godino, J. I. Mengual、多孔質パーティションを通じた輸送機構のモデリング、*J. Non Equi. Therm.*、26 (2001) 1~14。
- [39] R. W. Schofield, A. G. Fane, C. J. D. Fell、膜蒸留における熱及び物質移動、*J. Membr. Sci.*、33 (1987) 299~313。 40
- [40] M. Khayet, T. Matsuura、パーペレイション、及び減圧膜蒸留プロセス：モデリング、及び実験、*AIChE J.*、50 (2004) 1679~1712。
- [41] J. Phattaranawik, R. Jiraratananon, A. G. Fane、孔径分布及び空気流束が直接接触膜蒸留における質量輸送に及ぼす影響、*J. Membr. Sci.*、215 (2003) 75~85。
- [42] L. Martinez, J. M. Rodriguez Maroto、直接接触膜蒸留における輸送抵抗について、*J. Membr. Sci.*、295 (2007) 28~39。
- [43] F. Lagana, G. Barbieri、及び E. Drioli、直接接触 50

膜蒸留：モデリング、及び濃度実験、*J. Membr. Sci.*、166(2000)111。

[44] M. Tomaszewska、膜蒸留のためのポリフッ化ビニリデンからのフラットシート膜の調製、及び特性、*Desalination*、104(1996)1~11。

[45] M. Khayet、膜表面変性、及びX線光電子分光法、原子間力顕微鏡、及び接触角測定による特性評価、*Appl. Surf. Sci.*、238(2004)269~272。

[46] A. O. Imdakem、T. Matsuura、膜蒸留プロセスのためのモンテカルロシミュレーションモデル：直接接触(MD)、*J. Membr. Sci.*、237(2004)51~59。

[47] A. O. Imdakem、T. Matsuura、直接接触膜蒸留(MD)における熱及び物質移動のシミュレーション：膜物性の影響、*J. Membr. Sci.*、262(2005)117~128。

[48] M. Khayet、A. Velazquez、J. I. Mengual、多孔質パーティションを通じた質量輸送のモデリング：孔径分布の影響、*J. Non Equilibrium Thermodynamics*、29(2004)279~299。

[49] C. A. Speraty、フルオロポリマーの物理定数、*Polymer Handbook*、第3版、Wiley、New York、1989。

[50] M. Khayet、C. Y. Feng、T. Matsuura、表面変性高分子による非対称フッ化ポリエーテルイミド限外濾過膜のモルホロジーの研究、*J. Membr. Sci.*、213(2003)159~180。

#### 【0276】

この明細書に記載した全ての刊行物、特許、及び特許出願は、本発明に係る当業者の技術レベルを表し、並びにあたかもそれぞれの個々の刊行物、特許、又は特許出願が具体的及び個々に引用により含まれることが示されたと同じ程度に、本明細書において引用により含まれる。

#### 【0277】

したがって、本発明が開示され、本発明をさまざまな方法に変形してもよいことは明らかである。そのようなバリエーションは、本発明の趣旨、及び範囲からの逸脱とみなされるべきでなく、当業者にとって明らかであるような全てのそのような変形例は、請求項の範囲内に含まれることを意図する。

本発明の実施態様の一部を以下の項目1-24に列記する。

#### [1]

親水性ポリマー層、疎水性ポリマー層、及びフッ化表面変性高分子(SMM)を含む、複合疎水性/親水性膜。

#### [2]

前記親水性ポリマー層がポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースからなる群から選択される、項目1に記載した複合膜。

#### [3]

前記フッ化表面変性高分子(SMM)が、ポリウレタン化学を使用して合成し、及びフッ化末端基を用いて調整したオリゴマーフルオロポリマーから成る、項目1、又は2のいずれか一つの項目に記載した複合膜。

#### [4]

前記フッ化SMMを前記親水性ポリマー層とブレンドした、項目1~3のいずれか一つの項目に記載した複合膜。

#### [5]

前記SMMがポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)からなる群から選択された、項目4に記載した複合膜。

## [ 6 ]

前記 SMM が、4, 4' -メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及びポリプロピレングリコール(PPG)からポリウレタンプレポリマーを形成する第1の重合工程と、2-(パーフルオロアルキル)エタノールの添加によってポリウレタンプレポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む二段階重合法を使用して調製したポリ(ウレタンプロピレングリコール)である、項目5に記載した複合膜。

## [ 7 ]

MDI : PPG : FAE の比率が約 3 : 2 : 2 である、項目6に記載した複合膜。

## [ 8 ]

前記 SMM が、4, 4' -メチレンビス(フェニルイソシアネート)(MDI)、及び、  
アミノプロピルポリ(ジメチルシロキサン)(PDMS)からポリ尿素プレポリマーを形成する第1の重合工程と、2-(パーフルオロアルキル)エタノール(FAE)の添加によってポリ尿素プレポリマーを末端キャップする第2の重合工程とを含む二段階重合法を使用して調製したポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)である、項目5に記載した複合膜。

10

## [ 9 ]

MDI : PDMS : FAE の比率が、約 2 : 1 : 2、約 3 : 2 : 2、又は約 4 : 3 : 3 である、項目8に記載した複合膜。

## [ 10 ]

前記複合膜が流束、及び前記流束を最大化するために考えられるモルホロジーを有する、項目1~9のいずれか一つの項目に記載した複合膜。

20

## [ 11 ]

前記モルホロジーが、前記モルホロジーのさまざまな特徴を反映する数学的パラメータを編集することによって考えられた、項目10に記載した複合膜。

## [ 12 ]

前記数学的パラメータが、前記疎水性層の厚み、多孔性密度、及び熱伝導率、並びに前記親水性層の厚み、多孔性密度、及び熱伝導率を表すパラメータを含む、項目11に記載した複合膜。

## [ 13 ]

前記モルホロジーが以下、

【数43】

$$f_i = \frac{[k_g \varepsilon_i + k_l (1 - \varepsilon_i)] + B_m \delta_i \left( \frac{dp}{dT} \right)_{T_m} \Delta H_v}{k_w \varepsilon_s + k_s (1 - \varepsilon_s)}$$

に従って考えられ、 $f_i$  は前記モルホロジーを反映する、項目12に記載した複合膜。

40

## [ 14 ]

前記複合膜が高い蒸气流束を有する、項目1~13のいずれか一つの項目に記載した複合膜。

## [ 15 ]

項目1~14のいずれか一つの項目に記載した複合膜を含む、膜蒸留系。

## [ 16 ]

前記系が直接接触膜蒸留系、減圧膜蒸留系、スweepガス膜蒸留系、及びエアギャップ膜蒸留系からなる群から選択された、項目15に記載した膜蒸留系。

## [ 17 ]

50

親水性ポリマー層、及び疎水性ポリマー層を含む複合疎水性／親水性膜を製造する方法であって、前記方法は、

(a) ホスト親水性ポリマーを、溶媒中で、フッ化表面変性高分子(SMM)、及び非溶媒添加物とブレンドする工程と、

(b) 前記親水性ポリマーブレンドをキャストし、所定の時間、室温で前記溶媒を蒸発させる工程と、

(c) 工程(b)において生じた前記キャストフィルムを水中に浸漬してゲル化する工程とを含む、方法。

[18]

項目17に記載した複合膜を製造する方法であって、前記複合膜の流束を増加させるために、前記複合膜の前記疎水性ポリマー層の多孔性を最大化し、厚みを最小化する工程を更に含む、方法。

10

[19]

前記親水性ポリマー層の厚み、多孔性、及び熱伝導率を最大化する工程を更に含む、項目17、又は18のいずれか一つの項目に記載した複合膜を製造する方法。

[20]

前記ホスト親水性ポリマーがポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリフッ化ビニリデン、及び酢酸セルロースの少なくとも一つを含む、項目17～19のいずれか一つの項目に記載した複合膜を製造する方法。

20

[21]

前記SMMがポリ(ウレタンプロピレングリコール)、及びポリ(ウレアジメチルシロキサンウレタン)からなる群から選択された、項目17～20のいずれか一つの項目に記載した複合膜を製造する方法。

[22]

前記非溶媒添加物がブチロラクトン、及びエタノールからなる群から選択された、項目17～21のいずれか一つの項目に記載した複合膜を製造する方法。

[23]

前記溶媒がN,Nジメチルアセトアミド、及び1-メチル-2-ピロリジノンからなる群から選択された、項目17～22のいずれか一つの項目に記載した複合膜を製造する方法。

30

[24]

親水性ポリマー層、及び疎水性ポリマー層を含む複合疎水性／親水性膜のMDの性能を最適化する方法であって、前記方法は、

(a) 複合膜の上面の疎水性層の多孔性を最大化する工程と、

(b) 複合膜の上面の疎水性層の厚みを最小化する工程と、

(c) 底の親水性層の厚さ、多孔性、及び熱伝導率を最大化する工程とを含む、方法。

【 図 1 】

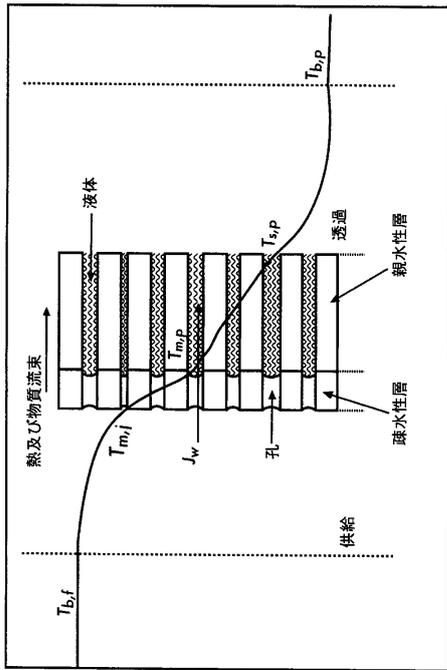


FIGURE 1

【 図 2 】

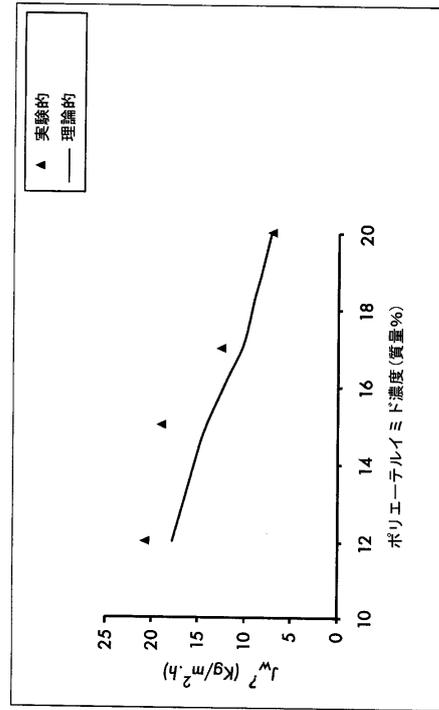
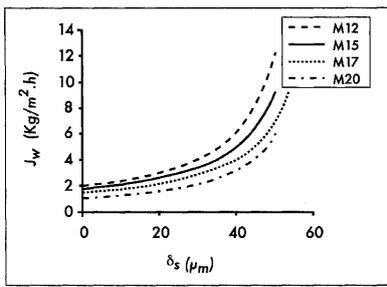


FIGURE 2

【 図 3 ( a ) 】



(a)

【 図 4 】

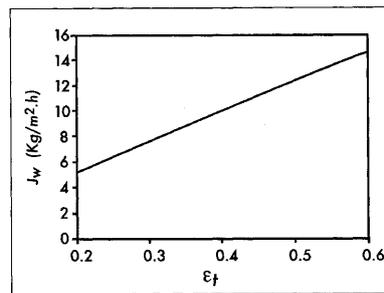
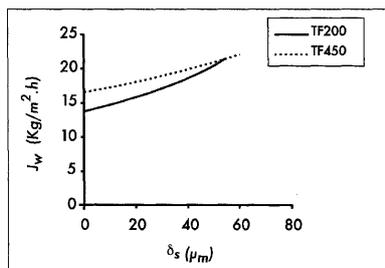


FIGURE 4

【 図 3 ( b ) 】



(b)

【 図 5 】

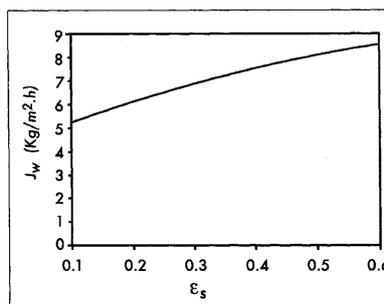


FIGURE 5

【 図 6 】

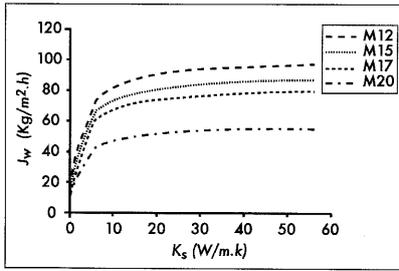


FIGURE 6

【 図 7 】

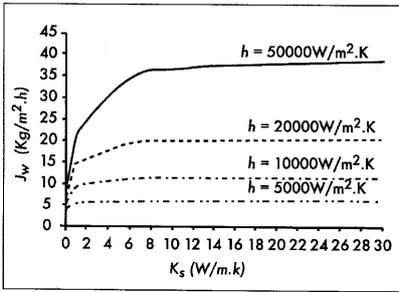


FIGURE 7

【 図 8 】

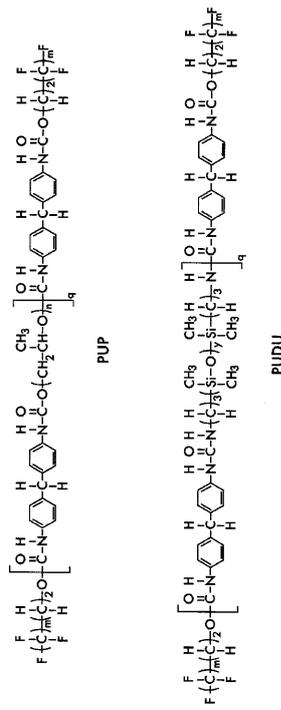
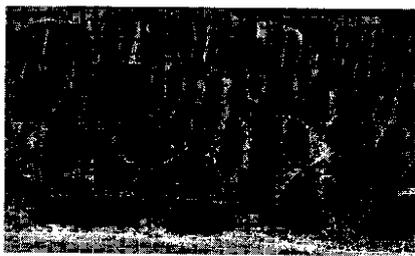


FIGURE 8

【 図 9 ( a ) 】



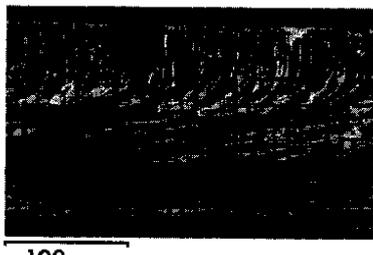
(a)

【 図 9 ( c ) 】



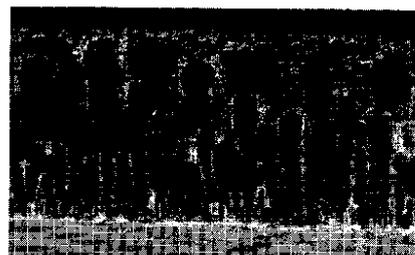
(c)

【 図 9 ( b ) 】



(b)

【 図 9 ( d ) 】



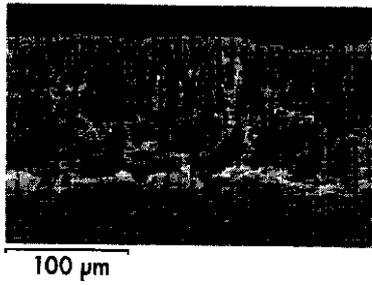
(d)

【 図 9 ( e ) 】



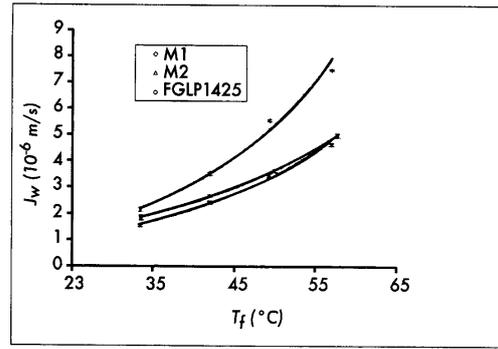
(e)

【 図 9 ( f ) 】

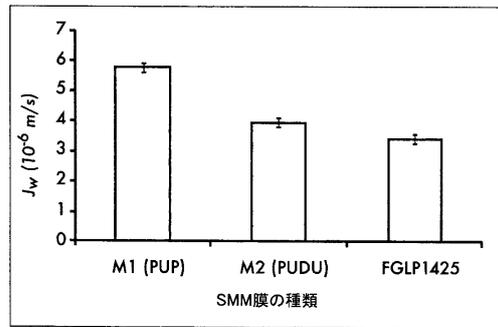


(f)

【 図 1 0 】



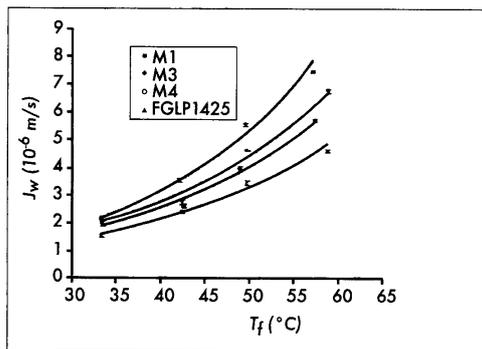
(a)



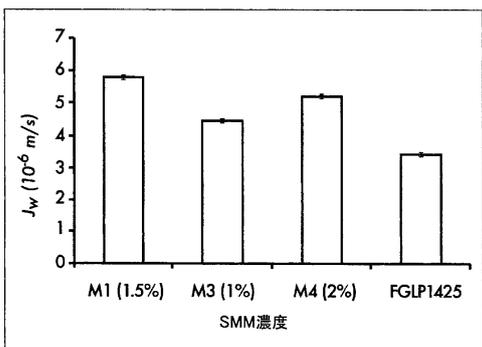
(b)

FIGURE 10

【 図 1 1 】



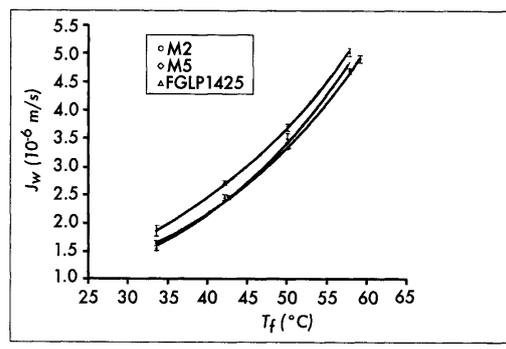
(a)



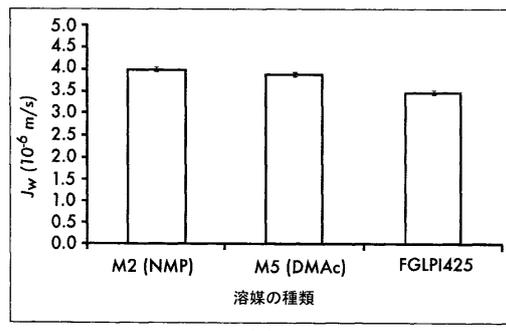
(b)

FIGURE 11

【 図 1 2 】



(a)



(b)

FIGURE 12

【 図 13 】

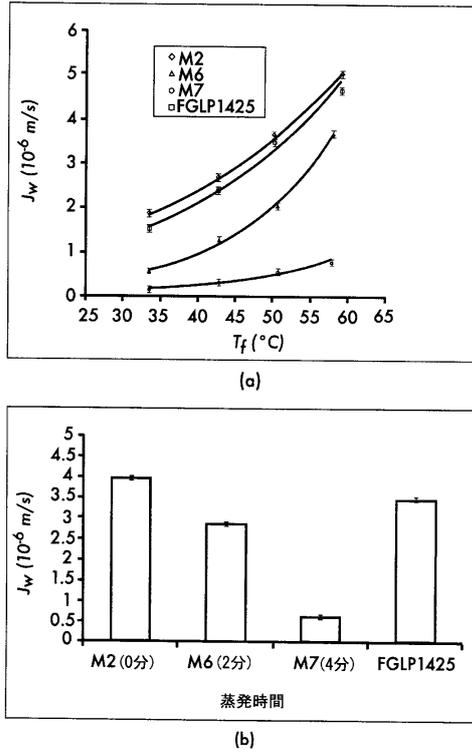


FIGURE 13

【 図 14 】

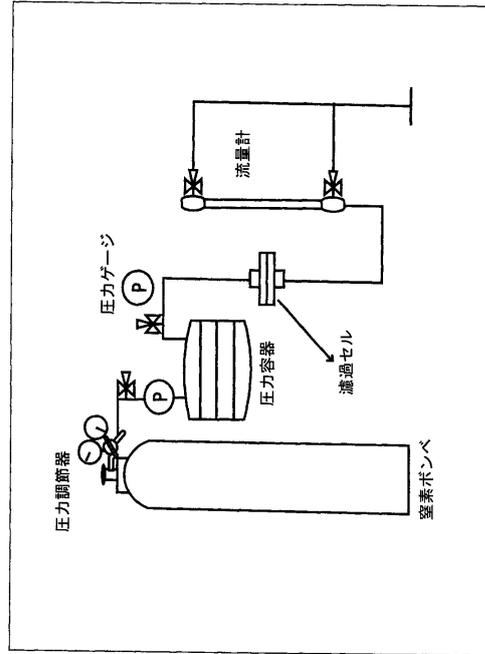


FIGURE 14

【 図 15 】

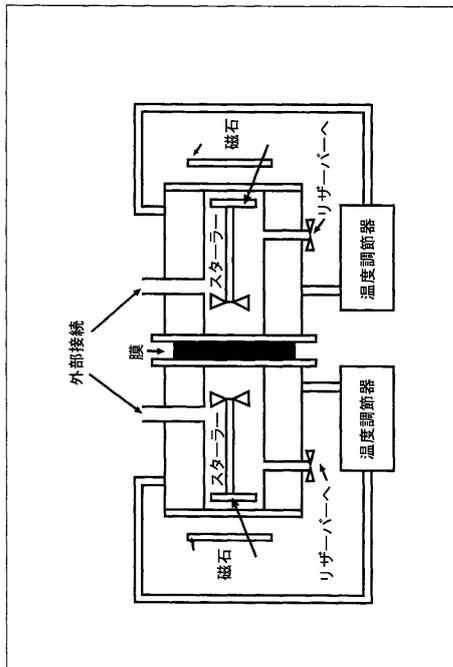
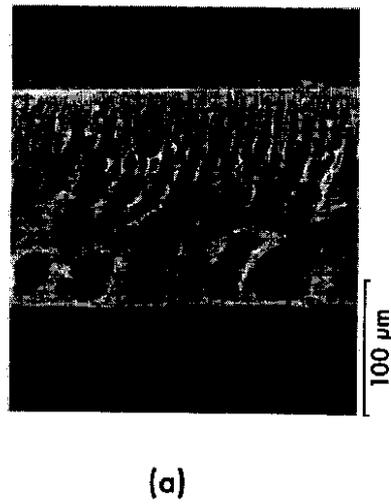


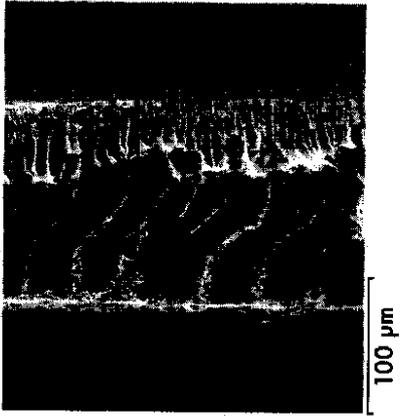
FIGURE 15

【 図 16 ( a ) 】



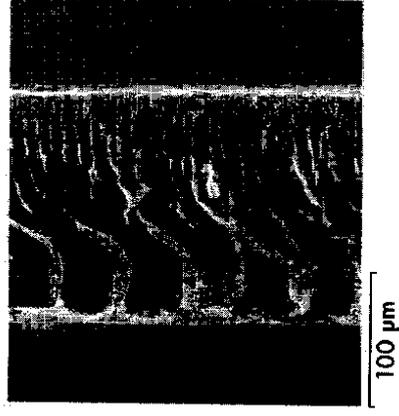
(a)

【 1 6 ( b )】



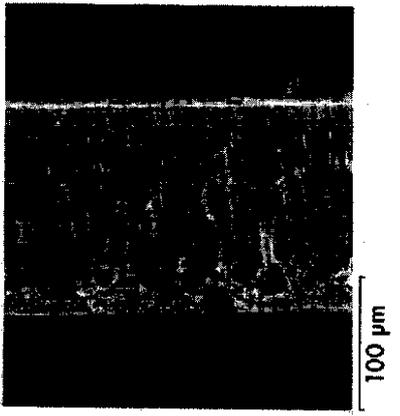
(b)

【 1 6 ( c )】



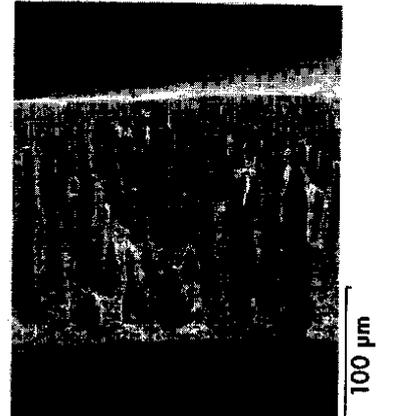
(c)

【 1 6 ( d )】



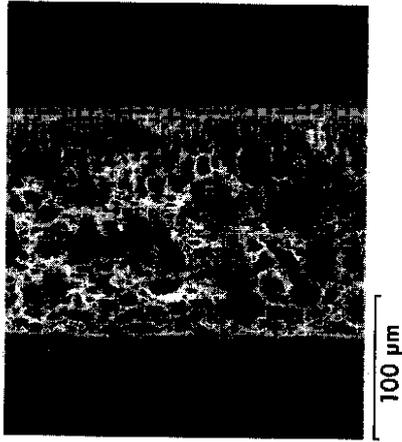
(d)

【 1 6 ( e )】



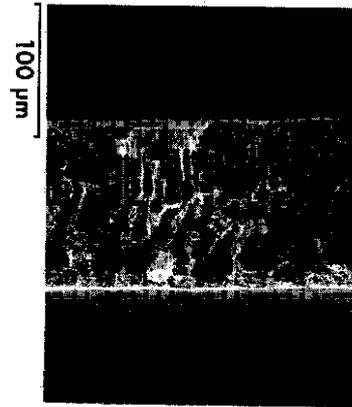
(e)

【 図 16 ( f ) 】



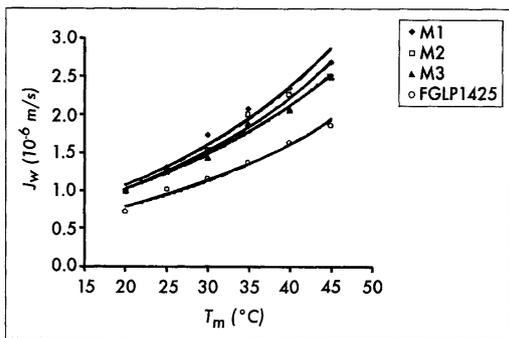
(f)

【 図 16 ( g ) 】

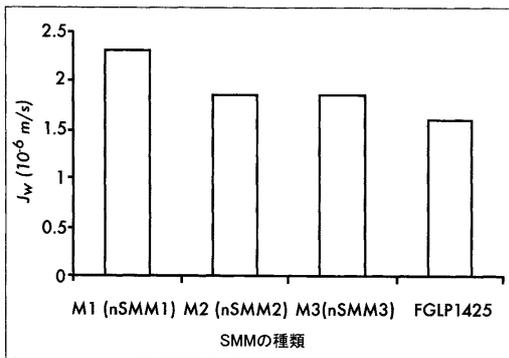


(g)

【 図 17 】



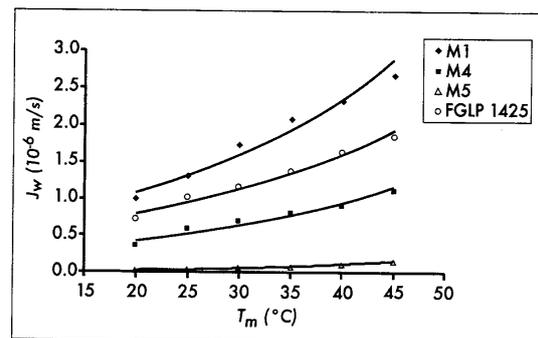
(a)



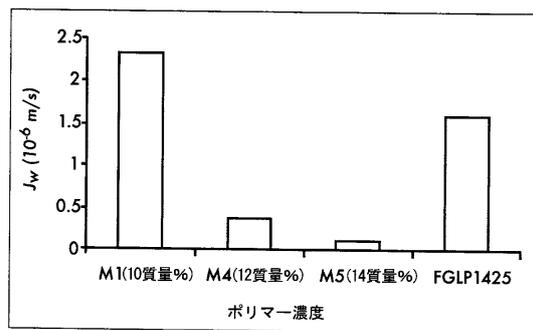
(b)

FIGURE 17

【 図 18 】



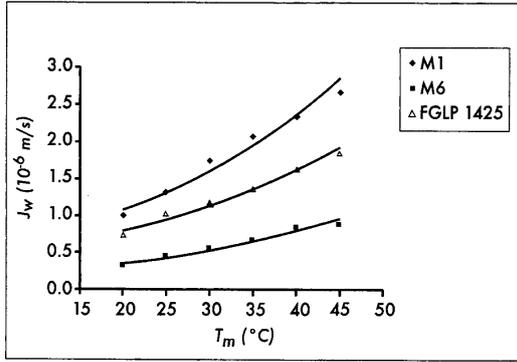
(a)



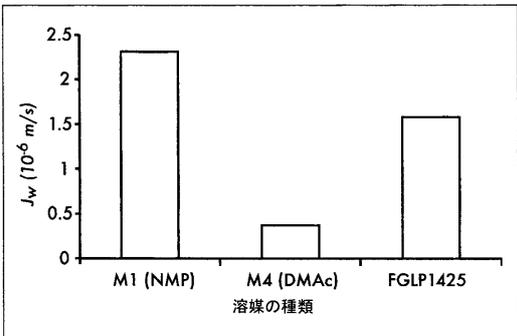
(b)

FIGURE 18

【 図 19 】



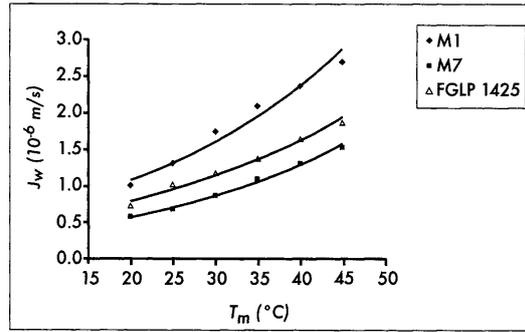
(a)



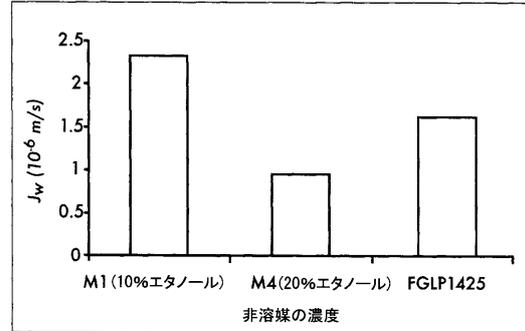
(b)

FIGURE 19

【 図 20 】



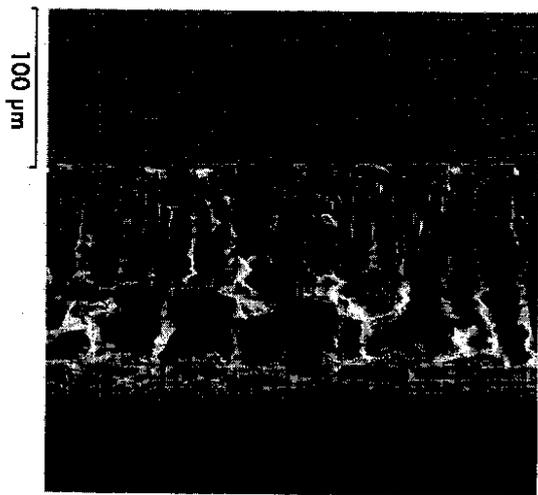
(a)



(b)

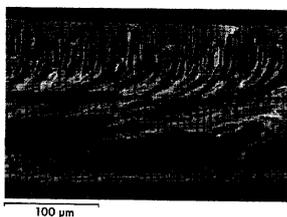
FIGURE 20

【 図 21 ( a ) 】



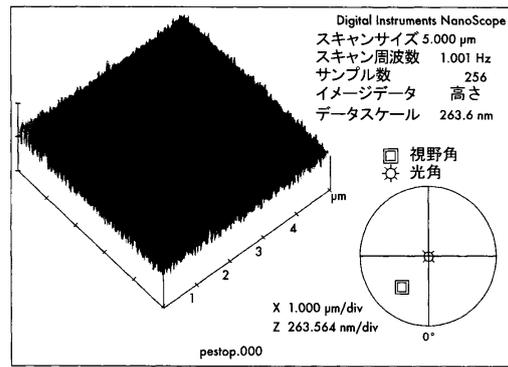
(a)

【 図 21 ( b ) 】

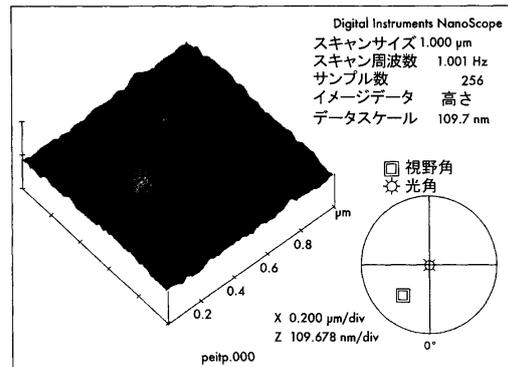


(b)

【 図 22 】



(a)



(b)

FIGURE 22

【 図 2 3 】

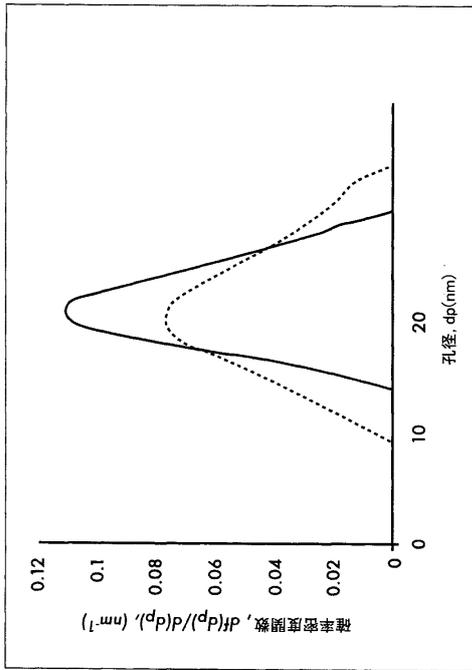
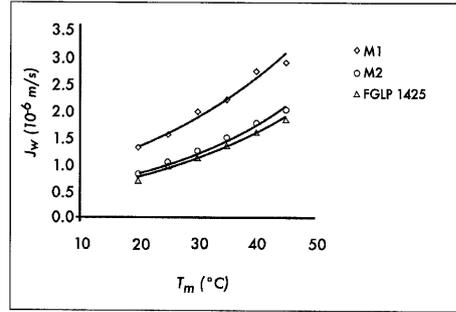


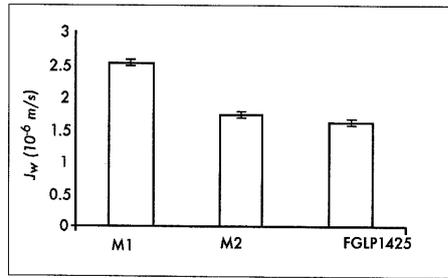
FIGURE 23

【 图 2 4 ( a ) 】



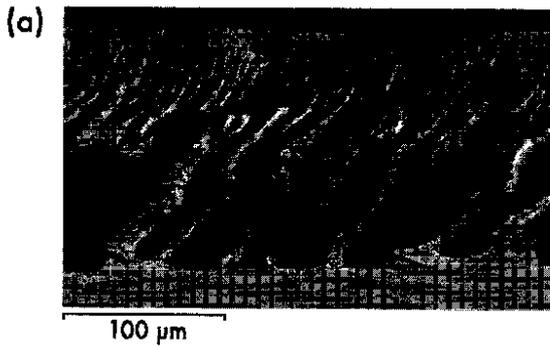
(a)

【 图 2 4 ( b ) 】

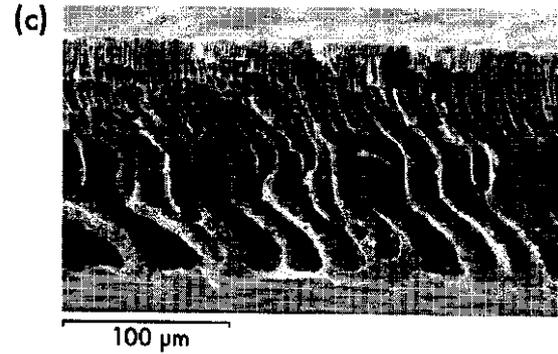


(b)

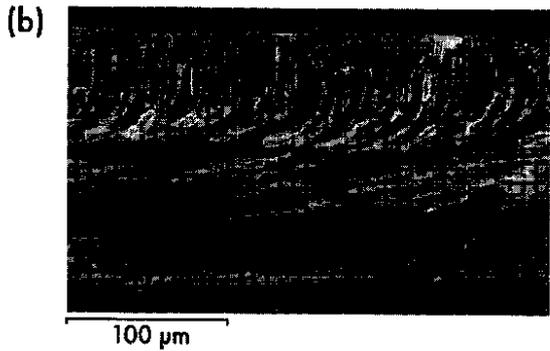
【 图 2 5 ( a ) 】



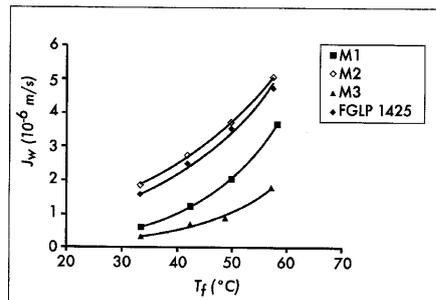
【 图 2 5 ( c ) 】



【 图 2 5 ( b ) 】

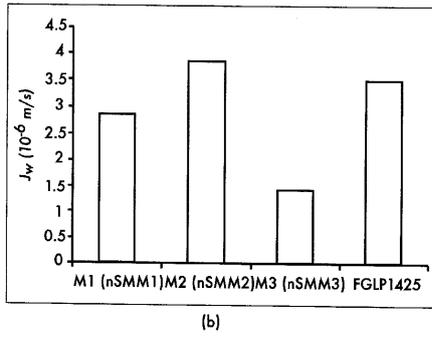


【 图 2 6 ( a ) 】



(a)

【 26 (b)】



## フロントページの続き

|                      |                  |         |       |
|----------------------|------------------|---------|-------|
| (51)Int.Cl.          |                  | F I     |       |
| <b>B 0 1 D 71/16</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 71/16 |
| <b>B 0 1 D 71/54</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 71/54 |
| <b>B 0 1 D 61/36</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 61/36 |
| <b>B 0 1 D 69/02</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 69/02 |
| <b>B 0 1 D 71/52</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 71/52 |
| <b>B 0 1 D 71/70</b> | <b>(2006.01)</b> | B 0 1 D | 71/70 |
| <b>B 3 2 B 27/00</b> | <b>(2006.01)</b> | B 3 2 B | 27/00 |
|                      |                  |         | B     |

(74)代理人 100173107

弁理士 胡田 尚則

(74)代理人 100191444

弁理士 明石 尚久

(72)発明者 モード ラスール クタイシャット

カナダ国, オンタリオ ケー1エヌ 6エヌ5, オタワ, ルイ パストゥール ストリート 16  
1, ケミカル アンド バイオロジカル エンジニアリング デパートメント, ユニバーシティ  
オブ オタワ

(72)発明者 タケシ マツウラ

カナダ国, オンタリオ ケー1エヌ 6エヌ5, オタワ, ルイ パストゥール ストリート 16  
1, ケミカル アンド バイオロジカル エンジニアリング デパートメント, ユニバーシティ  
オブ オタワ

(72)発明者 モハメド カイエット

スペイン国, マドリード 28040, アベニダ コンブルテンセ, ファクulty オブ フィジ  
クス デパートメント オブ アプライド フィジクス プリメロ, ユニバーシティ コンブルテ  
ンセ オブ マドリード

審査官 岡田 三恵

(56)参考文献 米国特許第05954966(US, A)

特表2000-512905(JP, A)

特開昭63-116704(JP, A)

特開平02-078429(JP, A)

特開2001-300272(JP, A)

特開2010-234202(JP, A)

特開平04-249548(JP, A)

特開昭60-099326(JP, A)

米国特許第04622206(US, A)

特開平06-226066(JP, A)

M.Qtaishat, Preparation and characterization of novel hydrophobic/hydrophilic polyethe  
rimide composite membranes for desalination by direct contact membrane distillation, J  
ournal of Membrane Science, 2009年, Vol.327, 264-273

M.Khayet, Design of novel direct contact membrane distillation membranes, Desalination  
, 2006年, Vol.192, 105-111

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 0 1 D 6 9 / 0 0

B 0 1 D 6 1 / 3 6

B 0 1 D 6 9 / 0 2

B 0 1 D 6 9 / 1 2  
B 0 1 D 7 1 / 1 6  
B 0 1 D 7 1 / 3 4  
B 0 1 D 7 1 / 5 2  
B 0 1 D 7 1 / 5 4  
B 0 1 D 7 1 / 6 4  
B 0 1 D 7 1 / 6 8  
B 0 1 D 7 1 / 7 0