

長期使用中における高分子水処理膜の劣化モニタリング技術の基礎研究

Fundamental Study of Degradation Monitoring Technology of Porous Polymer Membrane for Water Purification in Long-Period Use

中央大学 教授 米津明生

(研究計画ないし研究手法の概略)

研究背景と目的

高分子水処理膜は、サブミクロンサイズの細孔が無数に存在するオープンセル構造である。水処理を行うと時間経過とともに膜の表面や流路に付着物質が蓄積していき、目詰まりなどを起こして性能が低下する。性能を維持するためには、強制変形を伴う定期的な物理洗浄（逆圧洗浄や曝気洗浄等）が必要である。しかしながら、過度な強制変形（力学的な変形）は細孔の拡大、破損を引き起こし、機能や使用寿命の低下などといった問題が生じる。その劣化をモニタリングする方法として透過水量、膜差圧などを確認することなどが挙げられるが、経験に頼るところが大きく定量的な劣化診断は困難と言える。そこで、本研究では負荷ひずみに対する高分子骨格材の結晶構造の変化に着目し、定量的な高分子水処理膜の劣化モニタリング技術を開発することを目的とした。

供試材

本研究で用いた供試材は、熱誘起相分離法（Thermally Induced Phase Separation, TIPS）により製膜されたポリフッ化ビニリデン（Polyvinylidene fluoride, PVDF）中空糸膜であり、後述するように結晶性の材料である。試験片は、外径1230 μm 、内径665 μm のチューブ状であり、断面積は $8.41 \times 10^{-1} \text{ mm}^2$ である。Fig. 1に電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）による試験片断面の観察結果を示す。細孔を構築しているPVDF母材の骨格は、くびれを持った非一様形状である。このような細孔構造は肉厚方向に対して一様であった。供試材の質量と体積から見かけの密度を算出し、PVDF素材自身の密度（1.78 g/cm^3 ）と比較して空孔率を求めた結果、約65%であった。PVDFは様々な結晶構造を有するが、本研究の製膜状態では α 結晶構造となっており、既往研究からも引張負荷を与えるると結晶構造が α 相から β 相に変化することが報告されている。したがって、結晶構造の変化を捉えら

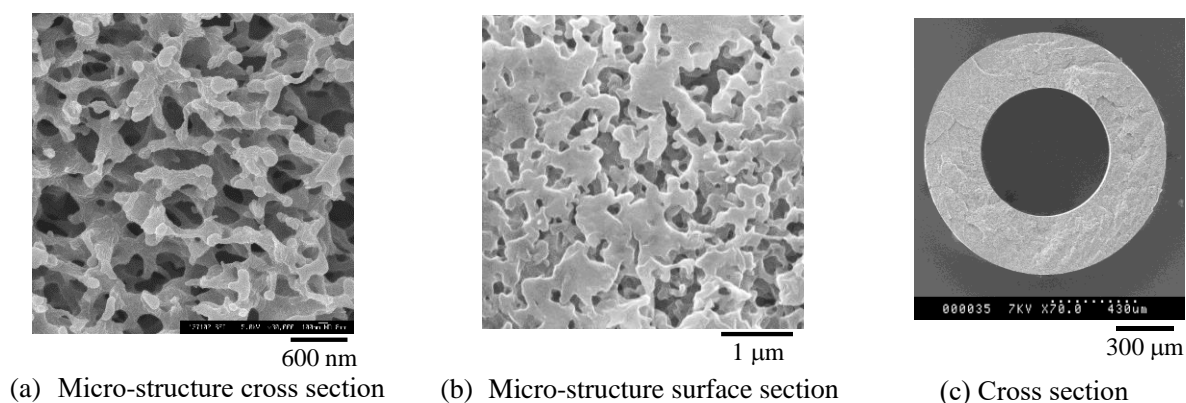


Fig. 1 FE-SEM images of PVDF membranes.

れば、力学的な劣化をモニタリングできると考えられる。

劣化試料の作成

本研究では、上述のとおり力学的な負荷により膜の孔径が拡大することを劣化と定義した。そのため、オートグラフ(精密万能試験機)を用いて、劣化した試料を作成するために単軸引張試験を行った。今回は、様々なひずみ量(30%, 50%, 60%, 70%, 80%, 100%)で単軸引張試験を実施し、様々な穴径の試料を作成した。破断まで行った引張試験の結果をFig. 2に示す。後述するFT-IRで計測する各ひずみ量を図中の○印で表すが、ひずみ量0%以外は全ての点で変形している領域であり、それらは同様の公称応力-公称ひずみ曲線を得ている。本研究では、室温(約25°C)環境下でひずみ速度 $4.8 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ で全ての試験を実施した。

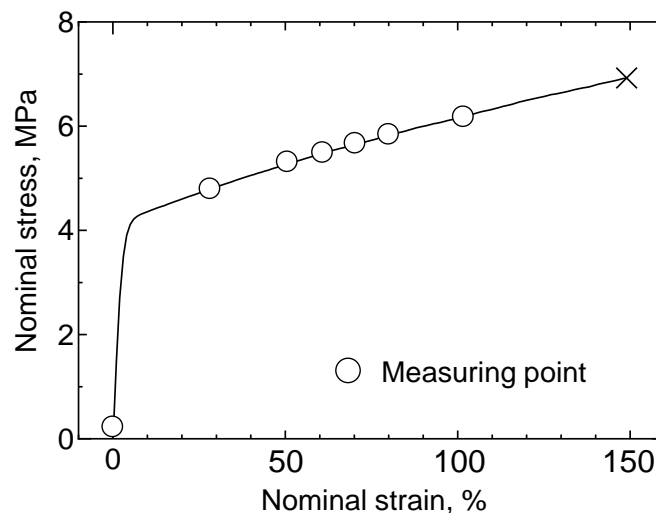


Fig. 2 Experimental stress - strain curve.

(実験調査によって得られた新しい知見)

FE-SEMによる構造観察

引張負荷に対して、表面孔径がどのように変化し劣化が模擬できたかどうかの確認をおこなった。Fig. 3にひずみ量ごとの表面観察した結果を示す。負荷するひずみ量が大きいくほど表面孔径が大きく、骨格が大きく塑性変形しており、単軸引張試験により劣化が作成できたと言える。

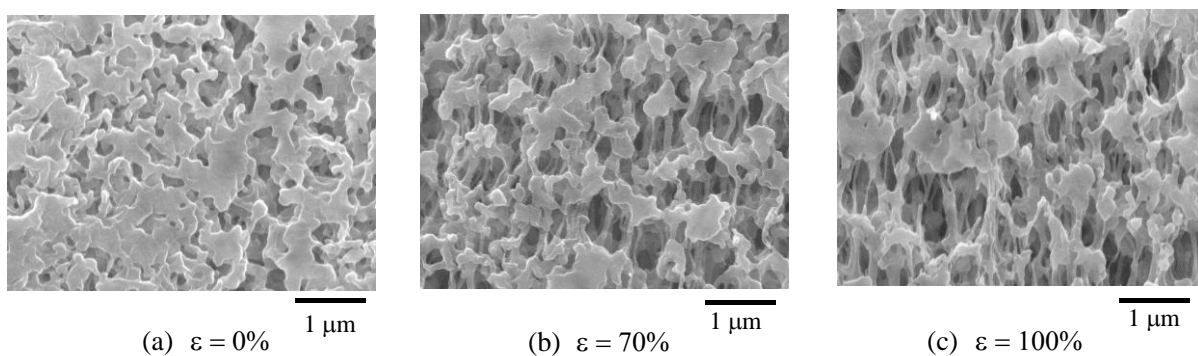


Fig. 3 Micro-structure of PVDF membranes before and after tensile test.

結晶構造の測定

本研究では、力学的負荷にともなう高分子骨格の変形により誘起される結晶構造変化を捉える。そこで、赤外分光光度計（Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR）の接触式測定法であるATR法と非接触の測定方法である蛍光分光光度計を用いて、結晶構造の変化を測定し、劣化をモニタリングの有用性を検証した。測定に使用した試料は上述の6種の引張負荷を与えたものと、負荷前の試験片を含め計7種類である。

FT-IR測定

FT-IRの赤外分光分析によって、PVDFへのひずみ付与による結晶構造の変化を調べた。Fig. 4にそれぞれのひずみ量に対するFT-IR赤外線スペクトルを示す。ここに示すのは各試料に対して異なる8地点でFT-IR計測をし、その平均スペクトルである。それぞれの結晶構造によって強く出てくるピークは異なり、 α 相では 766 cm^{-1} , 1149 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} , 1383 cm^{-1} が、また β 相では 840 cm^{-1} , 1275 cm^{-1} がピークとしてそれぞれ強く出てくる。Fig. 5は α 相の特徴を示す 1211 cm^{-1} のピーク強度比を負荷ひずみ量ごとに比較した結果である。これより、負荷したひずみ量が60%を超えると α 相のピーク強度が減少したことがわかる。同様に、Fig. 6は β 相の特徴を示す 1275 cm^{-1} のピーク強度比を負荷ひずみ量ごとに比較した結果である。その結果より、負荷したひずみ量が70%を超えると β 相のピーク強度が増加したことがわかる。これらのことからFT-IRでは負荷したひずみ量が70%を超えると α 相から β 相への結晶構造が変化したことが確認することができた。Fig. 3からも、このような負荷ひずみでは高分子骨格の大きな塑性変形が確認でき、結晶構造変化が発生していることが伺える。

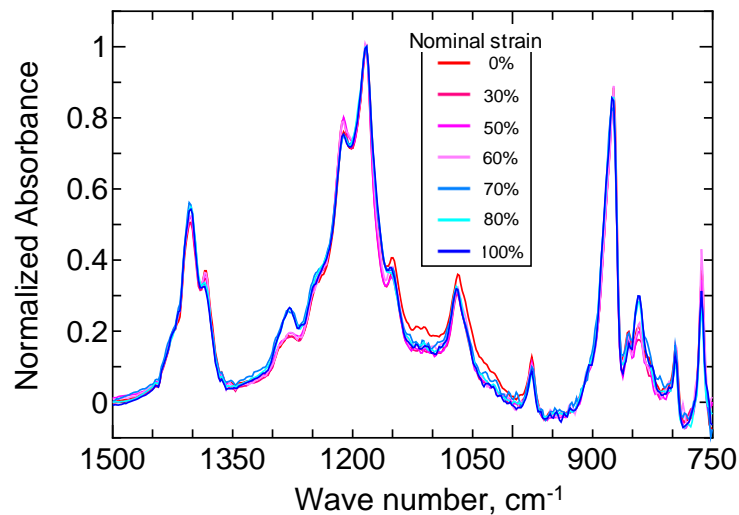


Fig. 4 FT-IR spectra of PVDF membranes.

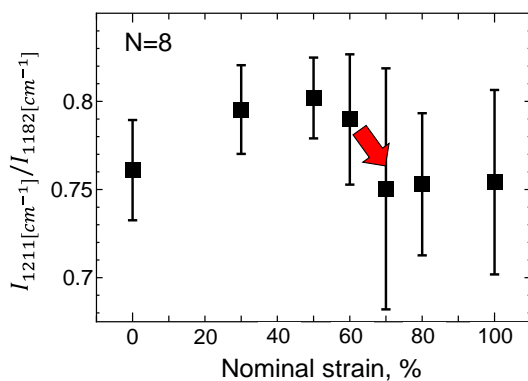


Fig. 5 Peak intensity ratio of the α -phase vs. nominal strains.

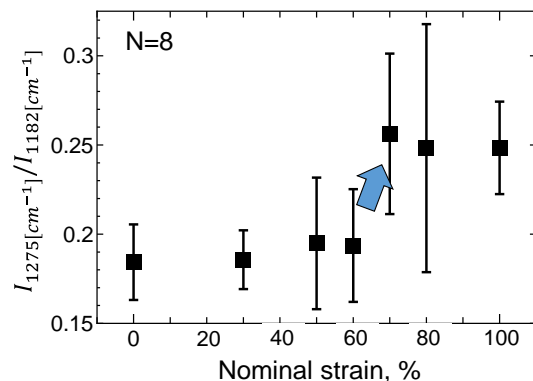


Fig. 6 Peak intensity ratio of the β -phase vs. nominal strains.

蛍光分光光度計測定

非接触式の測定法である蛍光分光光度計の3次元蛍光分析(Excitation-Emission Matrix, EEM)を用いて、PVDFへのひずみ付与による結晶構造の変化を調べた。Fig. 7に無負荷のときのもの、負荷したひずみ量が100%のときのEEMの結果を示す。比較すると、ひずみ量100%のときのほうが蛍光が強く発生することがわかった。そして、Fig. 8は特徴的なピーク(励起光波長：265 nm, 蛍光波長：332 nm)と思われる波長を負荷ひずみ量ごとに比較した結果である。これより、ひずみ量が増加すると特定の波長の値が増加していることが分かり、この傾向はFT-IRと同様と考えられ、結晶構造の変化による現象と考えられる。つまり、非接触である本測定手法でも結晶構造の変化を確認でき、劣化モニタリングの基盤が構築できたと考えられる。

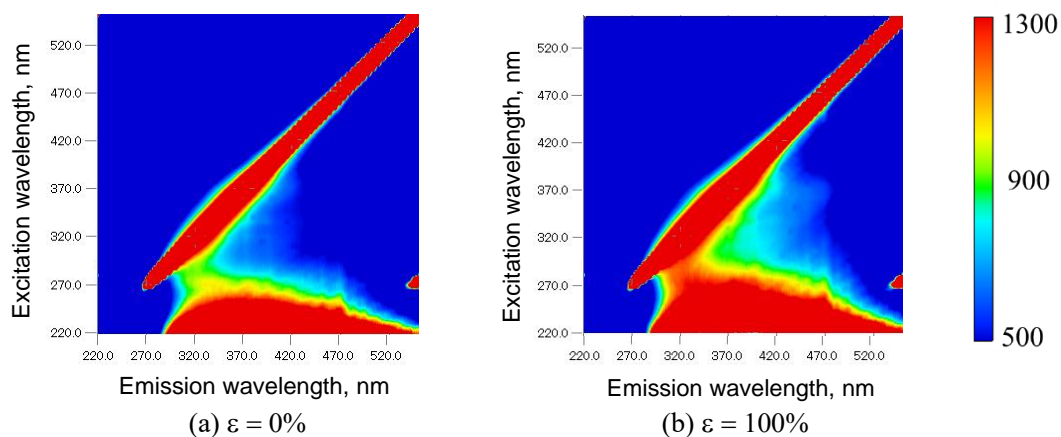


Fig. 7 EEM result of PVDF membranes.

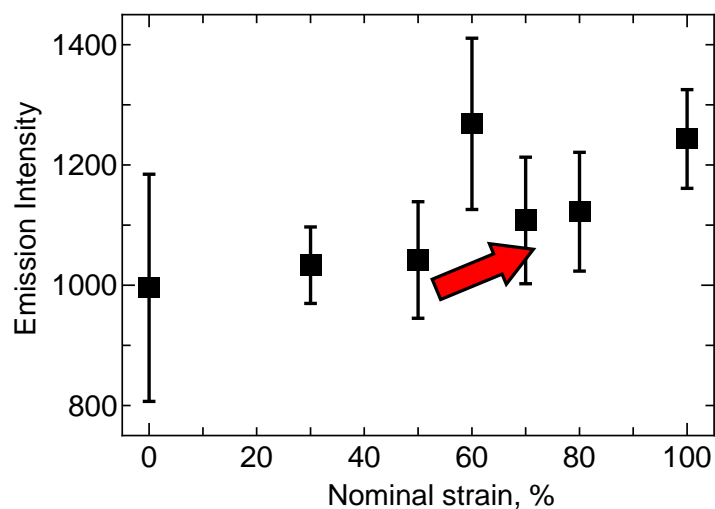


Fig. 8 Emission intensity as a function of applied nominal strains.

(発表論文)

1. 長倉匠, 江守香南子, 岸田啓史, 米津明生, 水処理用高分子膜の変形挙動, 日本機械学会 M&M2018 材料力学カンファレンス 講演論文集, 講演番号 OS0507, pp.345-348 (OS05-21 - OS05-23) 福井大, 12/23(2018)

2. Kanako Emori, Yoshiki Nishiyama, Takumi Nagakura, **Akio Yonezu**, Effect of Porous Structure on Tensile Deformation of Porous Polymer Membranes: FEM Computations of Periodic and Random Pore Structures, ASME2018 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Technical Presentation (IMECE2018-86656), p.168, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A. 11/14(2018)
3. Hiroshi Kishida, Shugo Fushimi, Takumi Nagakura, Kanako Emori, **Akio Yonezu**, Deformation Modeling of Porous Polymer Materials with 3D Random Pore Structure, ASME2018 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Technical Presentation, (IMECE2018-86492), p.168, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A. 11/14(2018)
4. Takumi Nagakura, Kanako Emori, Hiroshi Kishida, **Akio Yonezu**, Anisotropic Deformation Behavior of Polymeric Microfiltration Membranes: Experiment and FEM modeling, ASME2018 International Mechanical Engineering Congress & Exposition, Technical Presentation, (IMECE2018-86655), p.168, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A. 11/14(2018)
5. 江守香南子, 長倉匠, 三浦竜馬, **米津明生**, 不均質細孔構造を有する高分子膜の引張変形特性評価, 日本機械学会 第 26 回機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2018) 第 2 回若手ポスターセッション, 講演番号 916.pdf, 山形大学, 11/3(2018)