マイクロフィルター最近の進歩

平 塚 信 夫

1. は じ め に

マイクロフィルターは、微細なミクロンオーダーの均一な pore 構造を有する約 100 μ の薄いプラスチック膜で、一般には Membrane filter と呼ばれている濾過材料の一種である。一般に濾過に使われる濾材として、繊維織布（ナイロン、ポリエステル、塩化ビニリデン、本絹など）が最も普通に使われている。これは安価で且織り方によって種々の用途に適したものが選べることによる。その他、不織布、ガラス織物などが使われるほか、金属織物、焼結金属などの金属類、又、陶磁性材料、充填剤濾過助材などの無機物、スポンジ系の多孔質の合成樹脂、紙フェルトその他の高分子材料が使われている。マイクロフィルターは上記濾材と比較して種々の特徴をもっている。その最大の特徴は、1 ミクロン前後の微細粒子や細菌を完全に分離除去出来ることである。しかも孔容量が 70～80 % をしめるため流量が大である。更にフィルター素材の脱落移行がなく、生物的不活性である。これらマイクロフィルターの性能の優秀さが認められ近年の著しい技術の発展にともない各分野で需要が急激に拡大しつつある。

マイクロフィルターの均一な pore 構造は、1846 年 Schoenbein によってコロジオン合成中偶然に発見され¹⁾、1855 年 Fick が生体液の濾過に、1891 年 Sana-relli がバクテリア及び血塊の濾過に用いている²⁾。本格的な精密濾過膜としての研究は今世紀に入ってから、Bechhold, Elford, Grabar らによって行なわれた。Bechhold はコロジオン液の濃度を変えることにより孔径を変化させ、バブルポイント及び液体の透過により孔径を測定し、これにより、コロイド粒子の粒径の測定及び無菌濾過に用いた³⁾。しかしコロジオン膜は製造方法が難しく、膜がもろいため研究者が実験室的な規模で利

用されるにすぎなかった。現在のマイクロフィルターは 1918 年ドイツの Zsigmondy によって開発された⁴⁾。彼はニトロセルロースメンブランフィルターと名づけ 1927 年企業化に成功した。その後第二次大戦に入り、ドイツは軍需用あるいは飲料中の細菌濾過に用い濾過技術が飛躍的に発展した。

一方アメリカでは第二次大戦後マイクロフィルターの生産技術を、Alexander Goety がドイツから持帰り、さらに改良研究を行い企業化した⁵⁾。現在、Millipore, Gelman その他の会社が市販している。又最近 GE 社からポリカーボネートの薄膜に中性子線を照射したのち化学エッチングすることにより孔径を自由に決定出来る新しい技術が開発された⁶⁾。マイクロフィルターが工業的に利用され始めたのは 1964 年頃からで、各工業分野で必要性が認められ、製薬工業、電子工業等を中心に急激に需要が拡大した。

わが国では富士写真フイルム K K が、1969 年永年写真フイルムの精密技術を応用して、製膜方法ですぐれた性能を有するマイクロフィルターの企業化に成功した。その他、東洋濾紙 K K 及びユアサ電池 K K が実用化している。用途が多様化するにともない、フィルターの材質は、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロース、ナイロン、ポリ塩化ビニル、テフロン等が開発され、フィルターの孔径も現在 14 ミクロンから 0.025 ミクロンまで市販されている。

2. ミクロフィルターの領域

マイクロフィルターによる Microfiltration の領域は、およそ 10 ミクロンから 10^{-2} ミクロンの微細粒子や、細菌の分離除去が対象である。マイクロフィルターはすべての細菌とビールスの一部の除去が可能である。これよりもさらに微細な 10 m μ オーダーまでの物質の濾過又は濃縮分離除去には普通 UF 膜 (Ultrafiltration membrane) が使用され、更に微細なイオンや低分子の濾過、分離には RO 膜 (Reverse osmosis membrane) が使われ、これらを総称して Membrane filtration と呼

Recent Advances on Microfilter Film

NOBUO HIRATSUKA

富士写真フイルム K. K. 足柄工場
第一製造部 第一技術課長

表1 微粒子径と濾過方式の関係

ばれている。メンブランフィルターによる分離の方式と粒子サイズの関係を示すと表1のごとくなる。

3. ミクロフィルターの特徴

ミクロフィルターは材質の種類によって、それぞれの特徴を有するが、ここではミクロフィルター全般に共通した特徴について列記する。

3.1 濾過分離が完全である

ミクロフィルターは一般のディップスタイプの濾材と異なり孔径が均一なスクリーン構造であるため、孔径より大きい粒子は殆んどフィルター表面で捕捉される。これはスクリーンタイプ濾過又はサフェスタイプ濾過と呼ばれている。一般のデプス濾過の場合は濾過しようとする微粒子の大きさよりも濾材の孔径は大きいものを使用するが、サフェス濾過の場合は、後者は前者よりも必ず小さい。従って前者の場合の濾過は、完全とは云い難いが、後者は100%であることが最大の特徴である。例えばフジフィルムミクロフィルター#45で霊菌(*Serratia marcescens*)の培養液を濾過した場合濾液中に1個も、

写真1 フジフィルムミクロフィルター #45
(電子顕微鏡×3000)

もれないことが確認されている。写真1はフジフィルムミクロフィルター#45の表面の電子顕微鏡写真である。

3.2 濾過速度がすぐれている

ミクロフィルターは孔径が均一でしかも空孔率が高いためデプスタイプのフィルターと比較して濾過速度が顕著にすぐれている。例えばアスベストフィルターとミクロフィルターとの流量を比較するとミクロフィルターの方が濾過速度で80倍の値を示している⁶⁾。

3.3 材質と孔径の種類が多い

現在市販されているミクロフィルターの種類を表2に列記するが、このように種類が多く、使用目的に応じて適当な品種が選択出来る。一般の水溶液、純水などの濾過にはセルロースアセテート、ニトロセルロースが好適である。有機溶剤などの濾過には再生セルロース、ポリアミドなどを使用する必要がある。耐酸、耐アルカリ用

表2 ミクロフィルターの種類

材質	ポアサイズ(μ)	メーカーの一例
セルロースアセテート	5-3-1.2-0.8-0.65-0.50	Fuji Film(日)
	0.45-0.30-0.22	Millipore(米)
ニトロセルロース	8-5-3-1.2-1.0-0.8-0.65	Gelman(米)
	0.60-0.45-0.22-0.20-0.10	Sartorius(西独)
	0.05-0.025	TOYO(日)
再生セルロース	2.5-1.0-0.8-0.65-0.6-0.45	Fuji Film(日)
	0.40-0.20	Gelman(米)
ポリアミド	14-7.0-1.0-0.8	Sartorius(西独)
		Millipore(米)
塩化ビニル	8.0-5.0-2.0-0.80-0.60-0.45	Sartorius(西独)
	0.20	Gelman(米)
		UASA(日)
		Millipore(米)
テフロン	10-5.0	Millipore(米)
ポリカーボネード	8.0-5.0-3.0-1.0-0.8-0.6-0.4-0.2	General Electric(米)
	0.1	

には塩化ビニル、テフロンが使用出来る。

4. ミクロフィルターの用途

4.1 製薬、医療分野

医薬品は殆どの場合、無菌性が要求されるので主としてこの分野では除菌用として用いられる。例えば熱殺菌が不適当である抗生物質、ワクチン、血清等の汚過除菌にはきわめて効果的である。さらに注射液は数ミクロンの微粒子でも毛細血管を塞栓することがあるので、微粒子除去も必要である。一方医薬品、化粧品等の微生物汚染試験法としても用いられ⁷⁾、この場合にはフィルター表面に捕捉された微生物が直接フィルター上で培養検出されるので、大量の試料中に混入する極少数の微生物を検出するのに好都合である。

一方医療関係ではガン細胞の診断に用いられる²⁾。この方法は体液を5ミクロンのミクロフィルターで汚過すると10ミクロン前後の脱落したガン細胞はミクロフィルターの表面に捕足されるので、ミクロフィルター上の脱落細胞を直接染色して診断出来るわけである。

4.2 電子工業分野

近年電子工業製品は集積回路等マイクロエレクトロニクスを中心にめざましい発展をとげているが、電子部品が高精度化、小型化されるにしたがって部品の製造工程に於て精密汚過の必要性が高まって来ている。この分野では主として微粒子除去に用いられる。

例えば集積回路の場合には1ミクロン程度の微粒子が回路特性に悪影響を及ぼすのでフォトレジストを使用する際はフォトレジストの汚染物をミクロフィルターで取除くことが多い。トランジスター、ダイオード等半導体製造工程では超純水を洗浄水⁸⁾として使用するが、この超純水の最終汚過にミクロフィルターが用いられる。

4.3 醸造工業分野

醸造関係においては酵母菌、火落菌、その他雑菌の汚過除菌に用いられる。例えば、ビールでは酵母菌をミクロフィルターで除去することにより、加熱殺菌を行なわない純生ビールの製造に用いられ⁹⁾、加熱殺菌したものに比較して味が良いと云われている。清酒では最近防腐剤としてのサリチル酸添加が問題になっているが、ミクロフィルターを用いて清酒中の火落菌の汚過除菌を行ない好結果が得られた例がある¹⁰⁾。又、醸造用水中の微量の鉄分をミクロフィルターにより除去する試みが行なわれ、微量含有鉄分の除去に可成りの効果が認められた¹¹⁾。その他公害として問題になる工場廃水の微量有害金属の除去にもミクロフィルターが適用出来る可能性がある。

表3 ミクロフィルターによる醸造用水中の含有鉄分の除去試験(使用したミクロフィルターは孔径が3 μ 、0.8 μ 、0.45 μ 、0.30 μ 、0.22 μ の5種)

醸造用水の処理	汚過前の醸造用水中の含有鉄分 PPM	ミクロフィルター汚過後の醸造用水中の含有鉄分 (PPM)				
		No300 (3 μ)	No80 (0.8 μ)	No45 (0.45 μ)	No30 (0.30 μ)	No22 (0.22 μ)
塩素処理をしない 醸造用水	含有量 PPM 0.192	0.092	0.047	0.029	0.026	0.025
	除去率 %	52.1	75.5	84.9	86.5	87.0
塩素処理をした 醸造用水	含有量 PPM 0.200	0.092	0.025	0.025	0.020	0.014
	除去率 %	64.0	87.5	89.8	89.8	93.0

* 醸造用水に有効塩素が10PPMとなるよう次亜塩素酸ソーダを添加し30分間放置後、汚紙No5cを使って汚過したもの。

4.4 精密機器工業分野

この分野ではロケット、航空機その他精密機器に用いられる。作動流体中の汚染微粒子の分析又は除去、或は航空燃料中の微粒子、微生物などの分析又は除去に用いられている。

4.5 その他一般分析分野

製紙関係では紙の微細繊維をミクロフィルターでふるいわけ繊維間の空隙に微細繊維を添加することにより、紙葉がち密になり強度が著しく増大するという研究が行なわれた¹²⁾。一般分析関係としては、水道水中の細菌試験¹³⁾、空気中のじんあい分析、オイル中の微粒子分析など、広範囲に用いられている。

表4にはミクロフィルターのポアサイズ別の用途例を示した。

おわりに

最近のミクロフィルターは各工業分野において精密汚過の要求が高まり多方面に利用されるようになった。今後は現在のディスクタイプから、作業性を考慮して、よ

表4 ミクロフィルターのポアサイズ別の用途例

ポアサイズ	用途例
8 μ ~5 μ	粘稠液清澄汚過、細胞診断
3 μ	オイルその他粘稠液のミクロ汚過
1.2 μ	ビールの清澄汚過、水、溶剤のミクロ汚過、血清の前汚過
0.8 μ	ブドウ酒、清酒、ジュースの清浄汚過、空気のサンプリング、燃料の重量分析
0.65 μ	空気中の細菌分析、空気の無菌汚過
0.45 μ	液体の無菌汚過、FDA無菌試験、水の超清浄
0.30 μ	液体の無菌汚過、血清の最終前汚過
0.22 μ	液体の完全無菌汚過、超純水製造
0.1 μ ~0.025 μ	ビールス汚過

り簡易に使用出来る 例えばカートリッジタイプや目的に応じてフィルターと濾過装置を組合せたシステムに進展するものと思われる。最後にますます問題視される公害についてマイクロフィルターは、公害防止や公害の分析材料として重要な役割をはたすものとする。

文 献

- 1) R. Kesting; *Synthetic Polymer Membrane*, McGraw-Hill (1971)
- 2) C. Gelman; *Anal. Chem.*, **37**, 6, 29A (1965)
- 3) H. Bechhold; *Z. physik. Chem.*, **60**, 257, (1907)
- 4) R. Zsigmondy; *USP* 1421, 341 (1922)
- 5) H. Friedlander; *Chem. Eng. Mar.*, **28**, (1966)
- 6) 丸山茂樹; *醸協誌* **65**, 1 (1970)
- 7) 岩原繁雄; *医薬品研究* **3**, 4 (1972)
- 8) 野口富士男; *用水と廃水* **8**, 8 (1966)
- 9) 板谷和彦; *食品工業* **11**, 24 (1968)
- 10) 鈴木明治; *醸協誌* **67**, 2 (1972)
- 11) 吉田 清; *醸協誌* **67**, 10 (1972)
- 12) 玉川重久; 第26回紙パルプ技術協会研究発表(1970, 612)
- 13) 黒川真弓; *水協誌* **46**, 1, 92 (1973)

(昭和48年4月16日受理)

第 18 回 リグニン 化学 討論会

共 催：紙パルプ技術協会，高分子学会，繊維学会，日本化学会，日本化学会九州支部，日本木材学会

1. 日 時：昭和48年11月3日(土)，4日(日)
2. 会 場：九州大学農学部 5号館
3. 討論主題：リグニンの基礎的研究と応用
4. 特別討論：“パルプ製造における汚染防止の科学”をテーマとして無公害パルプ，排水処理などの問題について行なう。
5. 講演申込締切：昭和48年8月11日(土)まで
6. 要旨原稿締切：昭和48年9月8日(土)まで
7. 要旨集予約締切：昭和48年9月8日(土)までに申し込んで下さい。
8. 懇親会：昭和48年11月3日(土)の夕刻
9. 連絡先：〒812 福岡市東区箱崎町
九州大学農学部林産学科 近藤民雄氏あて (Tel. (092) 64-1101)