分離技術特集

多孔膜のキャラクタリゼーションと膜分離技術

上出 健二^{*1}・真鍋 征一^{*2}

1. はじめに

気体あるいは液体混合物の分離回収の最も一般的な方法は、成分間の沸点差を利用する方法である。すなわち、気体混合物では低温液化分留法、液体混合物では蒸留法がその例である。次いで、吸着力の差を利用した吸着法、溶媒への溶解度差を利用した溶媒抽出法、クロマト法、分別結晶化法(液体混合物のみ)などがある。最近では省エネルギー・省資源の要求から膜分離技術が注目されつつある¹⁾。

多孔膜を利用した気体分離の試みは古く、すでに1866年の文献上にも認められる²⁾。メタン中に混在するHeの分離濃縮、空気中の酸素の濃縮が、従来からの気体分離の中心であった。しかし最近では石炭ガスあるいは石油改良ガスからのCOやH₂の分離がエネルギー源気体の確保という観点から重要視されてきた。中空糸を利用することにより、膜によるガス分離技術の工業化への進展が可能になるものと期待されている。

液体分離と気体分離との中間に位置する膜分離技術として、Pervaporation法がある。この方法では液体/気体界面に膜を設置し、物質の膜透過性の差と、膜中に溶解した物質の蒸気圧の差とを利用する。この方法の特許は古い³⁾が、工業的な規模での実施例はない。この方法における物質分離機構としては、膜透過と分別蒸留との両者を考えるべきであろう⁴⁾。

膜を利用した物質分離技術として工業的に利用されている例として逆浸透圧法およびイオン交換膜法がある。これらはいずれも液体中の無機塩類の分離回収を目的とする。有機化合物を少なくとも一種以上含む溶液から、目的とする有機化合物を分離回収する技術として逆浸透圧法を利用することも提案⁵⁾されているが工業的規模で

の実施例はない。

本稿では、繊維および繊維材料高分子を利用した分離技術の例として、吸着分離と膜分離技術、特に後者を中心に述べる。なおイオン交換機能を利用した分離技術において繊維状のイオン交換体は吸着分離へ、イオン交換膜は膜分離技術に便宜上分類した。

2. 繊維を利用した吸着分離

吸着は物理的吸着と化学的吸着とに分類される。前者は主としてvan der Waals力、後者は電荷移動を伴う化学結合力にもとづく。繊維は(1)単位体積(または重量)当りの表面積が大きい、(2)可撓性に富み取扱いが容易、(3)流れ抵抗が少ない、などの特徴を持つ。この特徴を生かした例が活性炭素繊維である。さらに汎用繊維でも、その化学構造上の特徴を生かして生物化学工業分野(例、タンパク質分離)あるいは医療分野(粘着カラム法による白血球分離)にも利用されつつある。

繊維状の吸着体としての典型例は活性炭素繊維である。国内市場規模が約500億円/年といわれる安定した需要を持つ活性炭に対して、吸着性を有する活性炭素繊維の市場は今後溶剤回収、自動車エアフィルターなどで期待されている。活性炭素繊維は昭和35年以前⁶⁾から開発され、その後昭和47年より研究開発は活発化した。利用される繊維素材は大部分がセルロースあるいはその誘導体である。国内では鐘紡⁷⁾、東洋紡⁸⁾、ベスロン⁹⁾など、海外における研究では英国防省出願の特許¹⁰⁾にその典型例がある。活性炭素繊維の表面構造は衣料用繊維と大差ないが、その細孔分布は1.4 nmに鋭いピークを有する¹¹⁾。

海水中に溶解するウランの濃縮など、金属イオンを分離回収する吸着剤としてイオン交換能を持つ繊維が開発されつつある。アクリル繊維を改質し、イオン交換能を持たせた例^{12~17)}が多い。その他炭素繊維の改質^{18~20)}、ポリビニールアルコール(PVA)繊維の改質²¹⁾、あるいはPVAやポリ塩化ビニル繊維を補強材として使用した²²⁾イオン交換繊維、セルロース繊維の改質によるイオン交換機能の付与^{23, 24)}、あるいはセルロース誘導体をそのま

Characterization and Separation Technology of Porous Polymeric Membrane

KENJI KAMIDE and SEI-ICHI MANABE

Textile Research Laboratory,

Asahi Chemical Industry Ltd.

旭化成工業株式会社繊維加工研究所

^{*1} 副所長(工博, 理博) ^{*2} 主任研究員(工博)

まイオン交換体として用いる例²⁶⁾がある。

醸造工業におけるポリフェノール除去を目的とした珪藻土に代替するナイロン繊維、人工腎臓用活性炭素繊維²⁶⁾、種々の汎用繊維を利用した血清タンパク質の分画あるいは血液浄化²⁷⁾、血球の繊維に対する吸着性の差を利用した白血球の分離²⁷⁾などに吸着機構が利用される。

3. 繊維高分子材料を利用した膜分離技術

国、企業、大学を挙げて、環境破壊の少ない膜分離技術分野の研究開発がなされている²⁸⁾。膜分離技術の企業化のポイントは高性能な膜(実用操作条件下で限外濾過速度 $20 \text{ l/m}^2 \cdot \text{hr}$ 以上)の開発にあり、最近の膜開発の研究発表件数の増大は加速度的である。高分子膜の研究開発が特許先行型(開発先行型)である点、従来の生体膜の研究とは逆の傾向である。すなわち高分子膜の研究開発の大部分が膜の製法に関するものである。最近では生体膜の機能に類似した機能を持つ膜の研究開発も盛んになりつつある。

本節では多孔膜(中空糸を含む)の製法とそのキャラクター化法、次に気体および液体の膜分離機構について述べる。

3.1 多孔膜の製法とそのキャラクター化法

多孔膜の構造は、当然その製造方法に強く依存して変化する。したがって以下に示すキャラクター化法の方法を適用する際、多孔膜の製法についてまず吟味しておくことが必要である。

3.1.1 多孔膜の製法

限外濾過膜(逆浸透用膜も含む)の製法には(1)相分離を利用する方法²⁹⁾、(2)溶媒によるエッチング法³⁰⁾、(3)焼結法³¹⁾、(4)イオン拡散ゲル化法³²⁾、(5)延伸に伴う空孔発生を利用する方法(延伸法)³³⁾、(6)除去の容易な成分を混合し、これを成膜後除去する方法(混合法)³⁴⁾、(7)ポリマーラテックスを利用する方法(粒子法)³⁵⁾、(8)重合反応を利用する方法(反応法)³⁶⁾、(9)凍結乾燥法³⁷⁾、(10)熱処理法³⁸⁾が知られている。これらの中で相分離を利用する方法が最も広く利用されている。

相分離法の中で非対称膜、特にこの膜のスキン層の製膜機構は熱力学的な観点から説明される³⁹⁾。またマイクロフィルター領域の微多孔膜はマイクロ相分離機構によって孔が形成される⁴⁰⁾。マイクロ相分離法で得られる多孔膜の例として再生セルロース、酢酸セルロース(アセテート)、

表1 再生セルロース中空糸の製法

製 法	摘要(用途他)	文 献
相分離法	ビスコース溶液より湿式法	V. Groebe ら, Acta Polym. 30 , 343 (1979)
	銅安溶液中に非凝固性液体を混入	旭化成, 特公昭 52-63422, 特公昭 55-01363, 特開昭 49-13424
	ビスコース溶液中に NaCl と Na_2CO_3 を混入	International Paper Co., 西独特開 2725865
	銅安法, 中空剤: isopropylmyristate, 血液透析用	Akzo N. V. ベルギ特 879422, 879108, 879109, 879110
	ビスコース溶液中に非凝固で非混和溶媒を混入	三菱レ, 特開昭 54-147215, 特開昭 54-147216, 特開昭 54-147216, 特開昭 55-30439
	ビスコース溶液から楕円形状の中空糸	旭化成, 特開昭 52-59721, 特開昭 52-85511
	ビスコース法	日本ゼオン, 特開昭 55-30440
	メチロール化セルロース, 中空剤 DMSO	東レ, 特開昭 55-142712
	中空剤ベンゼン	広田, 特開昭 55-116813
後処理法 (セルロース誘導体膜のけん化)	吸着材入複合中空糸, cuoxam 溶液	ENKA, Brit. P. 1525448
	酢酸セルロースのけん化	帝人, 特開昭 50-70611, 特開昭 50-112511, 特開昭 50-112512, 特開昭 50-128684, 特開昭 51-55417, 特開昭 52-123983, 特開昭 52-144416, 特開昭 53-11564
	酢酸セルロースのけん化	三菱レ, 特開昭 54-138615, 特開昭 54-138616, 特開昭 54-147215, 特開昭 55-84411, Eur. Pat. Appl. 8536
	酢酸セルロースのけん化, けん化時に水溶性塩の共存	日本ゼオン, 特開昭 55-103304
	酢酸セルロースのけん化	ローヌプーラン, 特公昭 48-5433 R. E. Kesting, USP 4219517

硝酸セルロース、ポリ塩化ビニル、モダアクリル、ポリアクリロニトリル、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキサイド、ポリエステルなど、ほとんどの高分子材料がその対象となる。良溶媒蒸発、空気中からの水分の吸収、温度下降などの相分離を起こさせる方法には、それぞれの材料間に差がある。原理的には組成変化、温度変化、圧力変化によって相分離は起こるはずであるが、圧力変化を利用したマイクロ相分離による膜作製の例はない。表1に再生セルロース中空糸状膜の製法について、1976年以降に報告された代表例をまとめて示す。他の素材高分子についても多くの文献が報告されている¹⁾。非対称膜における製膜条件と孔構造との関係³⁹⁾、マイクロ相分離法で得られるマイクロフィルターの製膜条件と孔構造との関係⁴⁰⁾はほぼ定性的には明らかにされている。

3.1.2 膜のキャラクタリゼーション

膜の物性(透過速度、選択透過性など)は膜の構造と密接に関係する。膜のキャラクタリゼーションの方法も、膜の高次構造という観点から整理する必要がある。表2に膜の物性を支配する各種構造因子をまとめて示す。表2から明らかにように膜の透過特性(限外濾過速度など)は主として凝集構造で支配される。したがって耐熱性や

耐薬品性等が要求されない限り、限外濾過膜の改良研究は上記構造の変化を検討すれば良く、いたずらに素材高分子までさかのぼる必要性はほとんどない。限外濾過膜のキャラクタリゼーションの中で特に重要なのは凝集構造の決定である。

高分子多孔膜は一般に広い孔径分布を持つ。そのためその平均孔径は測定方法によって変動する。それにもかかわらず平均孔径について過去厳密な議論はなされていない。膜構造と膜の透過性との定量的な関係を確立するためには、膜のキャラクタリゼーション法を確立することは不可欠である。

孔径10 nm以上の高分子多孔膜のキャラクタリゼーション法に関しては著者ら^{41~44)}の系統的な研究があり、以下その結果をまとめて示す。

単位面積当り、孔半径が $r \sim r + dr$ の間にある孔数を $N(r)dr$ と表現する。 $N(r)$ は孔半径の頻度分布関数である。円筒状の孔が多孔膜を貫通する場合の結果を示す。この結果を一部改良すれば円錐状孔⁴¹⁾や球形孔⁴²⁾にも適用できる。

i 次の平均孔径を $\bar{r}_i$ と表わす。 $\bar{r}_i$ はその定義に従って(1)式で与えられる。

表2 膜の物性を支配する各種構造因子

構造因子	1次因子 素材高分子の 分子構造	2次因子 コンホメーション	3次因子 微細構造	4次因子 凝集構造	5次因子 膜の形態と利 用形態	6次因子 濾過形態
対象とする 大きさ	0.1~1 nm	1~10 nm	10~10 ³ nm	10 ² ~10 ⁴ nm	10 ³ ~10 ⁶ nm	10 ⁴ ~nm
関連する 物性	耐熱性 $\longrightarrow$					
	$\longleftarrow$ 力学的性質 $\longrightarrow$					
	耐薬品性(pH, 酸化剤) $\longrightarrow$					
構造因子 の内容	気体透過 : 溶解/拡散 $\longrightarrow$ 表面拡散 $\longrightarrow$ 自由分子流れ $\longrightarrow$ 粘性流れ $\longrightarrow$					
	液体透過 : 溶解/拡散 $\longrightarrow$ 分子間相互作用 $\longrightarrow$ 立体因子 $\longrightarrow$ 粘性因子 $\longrightarrow$ 分別因子(目づまり) $\longrightarrow$					
	<ul style="list-style-type: none"> 化学構造 (モノマー、異種結合、分枝、架橋) 分子量、分子量分布 立体規則性 共重合体 (組成、ブロック、グラフト、組成分布) ブレンド組成 	<ul style="list-style-type: none"> ヘリックス ランダムコイル 分子鎖配向 結晶変態、液晶 結晶/無定形領域の構造 分子熱運動性 結晶転移 液晶転移 ガラス転移 自由体積 	<ul style="list-style-type: none"> 配向 分子鎖配向 結晶面配向 結晶サイズ 結晶化度 ラメラ厚 結晶/無定形領域の分散状態 	<ul style="list-style-type: none"> 孔形 (円形・非円形) 孔径、孔径分布、空孔率、最大孔径 厚さ (活性層と支持層) 均一性 (孔形・孔の配向) 厚さ方向の組成および孔構造変化、対称膜、非対称膜 表面のラフネス、荷電多層膜、複合膜 内部の孔形状 	<ul style="list-style-type: none"> 膜の形態 シート (平面膜) 円柱 (中空糸) 球状 (マイクロカプセル) チューブ状 スパイラル状 	<ul style="list-style-type: none"> 濾過方式 流動下濾過 静置濾過 濃度分極 ゲル化 ゲル膜 ケーキ化 動的膜 目づまり 汚染 表面侵食

$$\bar{r}_i = \frac{\int_0^\infty r^i N(r) dr}{\int_0^\infty r^{i-1} N(r) dr} \quad i=1, 2, \dots \quad (1)$$

あるいは i 次のモーメント X_i は(2)式で与えられる。

$$X_i = \int_0^\infty r^i N(r) dr \quad (2)$$

(1), (2)式より,

$$\bar{r}_i = X_i / X_{i-1} \quad (3)$$

単位面積当りの孔数(≡孔密度) N は(4)式で与えられる。

$$N = \int_0^\infty N(r) dr \quad (4)$$

孔体積の膜全体に占める体積分率(≡空孔率) P_r は,

$$P_r = \int_0^\infty \pi r^2 N(r) dr = \pi \bar{r}_2 \cdot \bar{r}_1 \cdot N \quad (5)$$

多孔膜の単位体積当りの孔の表面積 S_r は(6)式で近似される。

$$S_r = 2 P_r / \bar{r}_2 \quad (6)$$

孔径分布関数 $N(r)$ の測定には①水銀圧入法(MI法), ②バブル圧および流体の滲過速度の圧力依存性法(BP法), ③選択滲過性を利用する方法(UP法), ④気体透過法(GP法), ⑤電子顕微鏡法(SEMおよびTEM法)がある。原理的には $N(r)$ が求まれば平均孔径は算出される。しかし $N(r)$ を定めずに平均孔径のみを簡便的に評価することもある。その方法として①水銀圧入法, ②滲過速度法, ③気体透過法, ④限外滲過法, ⑤表面積測定法がある。また空孔率 P_r を, $N(r)$ とは独立に求める方法として, ①見掛け密度法, ②膨潤法, ③水銀圧入法, ④電子顕微鏡法がある⁴⁴⁾。それぞれの測定方法の

特徴を表3にまとめて示す。ここで孔の形とは貫通孔(open pore), 半貫通孔(semi-open pore), 独立気泡(closed pore)を意味する。試料重量とは測定に必要な試料量を, 測定面積とは電子顕微鏡法で評価される膜面積を基準(1とする)とした際の各種測定法で評価される面積比を意味する。特性値とは, これらの評価方法で求められる平均孔径 $\bar{r}_i$, 空孔率 P_r , 孔径分布関数 $N(r)$ などである。たとえば水銀圧入法では貫通孔と半貫通孔

表4 種々のキャラクタリゼーション法の適用孔径範囲⁴⁴⁾

Pore size (nm) →	10 ⁻¹	1	10 ¹	10 ²	10 ³
<u>Pore size distribution</u>					
mercury intrusion (MI method)			←		
bubble & permeability (BP method)				←	
ultra. & perms. (UP method)		←	→		
gas permeability (GP method)			←		
electron microscopy (SEM method)				←	
(TEM method)					←
<u>Mean pore radius</u>					
MI method $\bar{r}_{pp} \approx \bar{r}_3$			←		
flow rate $\bar{r}_f \approx (\bar{r}_3 \cdot \bar{r}_4)^{1/2}$		←	→		
GP method $\bar{r}_{3v} \approx \bar{r}_4$			←		
$\bar{r}_{3v} \approx \bar{r}_3$				←	
$\bar{r}_{3f} \approx \bar{r}_3$				←	
UP method $\bar{r}_a \approx (\bar{r}_3 \cdot \bar{r}_4)^{1/2}$		←	→		
surface area $\bar{r}_s \approx \bar{r}_2$				←	

表3 多孔膜のキャラクタリゼーション法とその特徴⁴⁴⁾

Methods	Pore form	Sample weight	area	Characteristic values
Mercury intrusion (MI method)	open, semi-open	g	10 ⁷	$N(r), \bar{r}_i, \bar{r}_{pp}, P_{rr}$
Combination of bubble pressure and fluid permeability (BP method)	open	100 mg	10 ⁶	$N(r), \bar{r}_i, \bar{r}_{max}$
Gas permeability (GP method)	open	100 mg	10 ⁶	$N(r), \bar{r}_i, \bar{r}_{3v}, \bar{r}_{4v}, (\bar{r}_3 \cdot \bar{r}_4)^{1/2}, \bar{r}_{3f}$
Ultrafiltration & permselectivity (UP method)	open	100 mg	10 ⁶	$N(r), \bar{r}_i, \bar{r}_a$
Electron microscopy (SEM method)	open, semi-open, semi-close	1 mg	1	$N(r), \bar{r}_i, P_{rs}$
(TEM method)	open, semi-open, semi-close	1 mg	1	$N(r), \bar{r}_i, P_{rs}$
Flow rate (滲過速度法)	open	100 mg	10 ⁶	$\bar{r}_f$
Surface area (表面積測定法)	open, semi-open	g	10 ⁷	$\bar{r}_s$

$\bar{r}_{pp}$; 水銀圧入法で得られる平均孔半径, P_{rr} ; 水銀圧入法で得られる空孔率

$\bar{r}_{max}$; 最大孔半径, $\bar{r}_{3v}, \bar{r}_{4v}$; 粘性流れで得られる3次および4次の平均孔半径

$\bar{r}_{3f}$; 自由分子流れの透過係数から得られる3次の平均孔半径

$\bar{r}_a$; 選択滲過性から評価される平均孔半径

P_{rs} ; SEMおよびTEM法で得られる空孔率

$\bar{r}_f$; 滲過速度法で得られる平均孔半径 $\approx (\bar{r}_3 \cdot \bar{r}_4)^{1/2}$

$\bar{r}_s$; 表面積測定法で得られる平均孔径 $\approx \bar{r}_1$

図1 ポリカーボネート多孔膜(nucleopore®, Nu 0.8)の孔径分布⁷⁴⁾

(a) 実線：水銀圧入法で得られた $N(r)$ 、破線：SEM法
(b) 実線：SEM法、破線：Arを透過気体とした際の透過係数から得られた $N(r)$ 、一点鎖線： N_2 を透過気体とした際の透過係数から得られた $N(r)$ 。ただし(a)、(b)で採用されたNu 0.8は製造バッチを互いに異にする。

とを区別なく評価し、測定に必要な試料量は数グラム、測定される膜面積は電顕法の 10^7 倍、得られる特性値は $N(r)$ 、 $\bar{r}_i$ 、 P_r である。表4に各種測定法が適用される孔径範囲をまとめて示す。

図1(a)、(b)に円筒状貫通孔を持つポリカーボネート膜(nucleopore®, Nu 0.8；公称孔径 $0.8\mu\text{m}$)の $N(r)$ を種々の方法で評価した結果を示す⁴⁴⁾。評価方法に依存して $N(r)$ の絶対値は変動するが、定性的な $N(r)-r$ 曲線の形は各種評価方法で一致する。孔密度 N は $\pm 10\%$ 以内で一致する。

3.2 多孔膜を利用した気体分離

多孔膜の孔径が 3nm 以下であれば、気体は溶解/拡散機構で膜により分離される。この機構にもとづく気体の透過については、透過係数 $P=D \cdot S$ (D ：拡散係数、 S ：溶解度係数)が近似的に成立する。したがって P を D と S との寄与で分離して、気体の透過性を整理しておく必要がある。1965年までの P 、 D 、 S のデータは文献⁴⁵⁾にまとめられ、高分子膜中での分子の拡散に及ぼす化学構造、その他の諸因子については文献^{46~48)}参照。

平均孔径が 10nm 以上の多孔膜を用いると自由分子流れ機構によって気体が分離される。透過気体の分子量に差があれば、たとえ化学的性質が類似しても、相互に分離可能である。無機性隔膜によるウラン濃縮技術がその例⁴⁹⁾であり、孔径 $10\sim 100\text{nm}$ の高分子膜を利用した気体分離技術の将来性が期待される。

3次元多孔体中への気体透過機構に関して、過去少なくとも5種の機構が提案された。すなわちHagen-Poiseuille流れで代表される粘性流れ⁵⁰⁾、孔壁面でのスリップ流れ⁵¹⁾、自由分子流れ⁵²⁾、表面拡散流れ⁵³⁾および溶解/拡散流れである。Adzumi⁵⁴⁾はガラス製毛細管中

では自由分子流れと粘性流れとが同時に並列結合的に起こると考えたが、その後、この考えの理論上の矛盾点が指摘された⁵⁵⁾。一方スリップ流れと粘性流れと自由分子流れの3種が混在し、その混在比率を変化させることにより、3次元多孔体中の気体流れを説明する理論も提案された⁵⁶⁾。しかし一個の孔中で粘性流れと自由分子流れとが同時並列的に起こるという矛盾点をこの理論では克服していない。これに対して能見ら⁵⁷⁾は毛細管内の圧力勾配を考慮し、毛細管半径($\bar{r}$)が $\lambda/2$ (λ は気体分子の平均自由行程)以下では自由分子流れ(F 流れ)が、 $\bar{r} \geq \lambda/2$ のとき、スリップ流れと粘性流れとの和の流れ(V 流れ)が起こると仮定した。すなわち毛細管入口の圧力を P_1 、出口の圧力を P_2 とすると、毛細管入口、出口それぞれにおける気体分子の平均自由行程は一致しない。入口における λ を λ_1 、出口における λ を λ_2 とすると、 $\lambda_2 > 2\bar{r} > \lambda_1$ の範囲の直径の毛細管内では、 V 流れと F 流れとが直列的に起こる(VF 流れ)。孔径分布を持つ多孔膜では F 流れ、 VF 流れ、 V 流れとの和によって表現されると仮定して、膜表面の圧力 P_1 、 P_2 ($P_1 > P_2$)における気体透過係数 P (P_1 、 P_2)と $N(r)$ との関係を定量的に結びつけることに成功した。彼等の理論によって、毛細管中の気体透過係数の圧力依存性曲線に認められる極小値が説明された。さらに P (P_1 、 P_2)が P_1 および P_2 の両者に依存して変動することが理論的に予測され、実

図2 多孔膜中の気体流れの模式図(a)と気体流れ機構の孔径依存性⁵⁸⁾

λ_1 、 λ_2 は圧力 P_1 、 P_2 における平均自由行程、 d は膜厚、太い矢位は気体の流れ方向を意味する。 D 、 F 、 VF 、 S については本文参照

表5 各種気体流れの特徴⁵⁸⁾

流れの種類	負荷圧依存性		透過気体種依存性		孔構造	ΔH_a (kcal/mol)	混合気体の分離
	$\bar{P}$	P_2	η (粘度)	分子量(M)	X_i 依存性		
粘性流れ	$\bar{P}$	(+)	$1/\eta$	—	X_4	< -0.4	不
自由分子流れ	—	—	—	$M^{-1/2}$	X_3	-0.4	分子量差
表面拡散流れ	(-)~(+)	~—	—	?	X_1	?	分子量/親和力差
溶解/拡散流れ	—	—	—	—	$1-2\pi X_2$	> 0	親和力差

(+)は正の相関、(-)は負の相関、—は依存性なし、?は現在不明、
変数表示；透過係数が表示変数に比例することを意味する。

験でも確認された。この理論が成立する孔径範囲は、無機性気体では1次の平均孔径($2r_1$)が $0.75 \sim 0.035 \mu\text{m}$ の範囲にある。 $2r_1 < 0.05 \mu\text{m}$ では、 F 流れが起こる条件下での有機分子気体の $P(P_1, P_1)$ の実測値は理論値よりも大きくなる。この差は気体の沸点が高いほど大きく、膜素材と気体分子との間の親和力に関連した透過(表面拡散流れ)の寄与が無視できなくなったために発現する。今後表面拡散流れ機構の解明と、その応用膜分離技術の確立が必要である。

円筒状貫通孔を持つ膜中での気体透過機構は図2(b)のように整理される⁶⁷⁾。図中 D , S , F , VF , V はそれぞれ、溶解/拡散流れ、表面拡散流れ、自由分子流れ、 VF 流れ、粘性流れ(スリップ流れを含む)を意味する。図2(a)には VF 流れ発現の様子をモデル的に示す。表5に各気体流れの特徴をまとめて示す。表5において、たとえば V 流れでは、透過係数は負荷圧力(高圧側 P_1 、低圧側 P_2)の平均圧力 $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$ に比例し、透過気体の粘度 η に反比例し、 X_4 ((2)式参照)に比例する。透過の見掛けの活性エネルギー(ΔH_a)は -0.4 kcal/mol 以下である。この流れでは混合気体を各成分気体へ分離することはできない。

表6に円筒状孔を持つ膜 nuclepore® (Nuの次の数字で公称孔径 μm 表示)を用いて有機性気体を含む混合気体の多孔膜による分離例を示す⁵⁸⁾。この表で分離効率 r は $(\alpha - 1)/(\alpha_0 - 1)$ (α ：成分気体の回収側のモル

比 $x/(1-x)$ と供給側のモル比との比、 x ：成分気体のモル濃度、 α_0 は $(M_2/M_1)^{1/2}$ 、 M_1 ：分子量の小さい成分の分子量、 M_2 ：分子量の大きい成分の分子量)で定義される。表6の r は負または1以上となり自由分子流れ以外の機構(おそらく表面拡散流れ機構)で成分に分離される。一方無機性気体の場合⁵⁹⁾には r は0~1.0の間にあり、圧力 P_1 , P_2 が小さいほど r の値は大きくなる。

3.3 多孔膜を利用した液体分離

液体分離に膜が利用されるのは①成分の沸点が高く、熱的に不安定で変質しやすい、②共沸混合物を形成したり、成分の沸点が近接している、③エネルギーコスト的に有利、のいずれかが満足されている場合のみである。限外濾過法は溶質分子の分子量が大きい(通常500以上)場合に利用される。物質移動の駆動力を濃度差とすると、溶質が移動するいわば透析が起こる。透析型人工腎臓にも認められるようにこの分野での膜の利用は不可欠である。逆浸透、透析で採用される高分子膜の孔径は10nm以下であり、その物質移動は主として拡散機構にもとづく。

多孔膜による物質透過性を説明する立場として、不可逆過程の熱力学等を利用した現象論的立場⁶⁰⁾と分子論的立場がある。前者の立場から反撓係数 σ 、または阻止率(あるいは濃度比) φ の体積流依存性を説明する試み⁶¹⁾やフェノール溶液を酢酸セルロース膜で限外濾過した際、濾液側の方がフェノール濃度が高くなる現象を説明する試み⁶²⁾などがある。

表6 有機性気体を含む混合気体の多孔膜による分離⁵⁸⁾

分離実験条件				ガス組成		α	r
膜	成分気体	圧力(cmHg)		$x_1/(1-x_1)$	$x_2/(1-x_2)$		
		P_1	P_2				
Nu 0.03	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_4\text{H}_6$	9.65	0.63	1.20	0.616	0.513	-1.253
	$\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_4\text{H}_6$	45.5	2.40	1.20	0.378	0.315	-1.763
Nu 0.03	$\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_4\text{H}_{10}$	10.1	1.68	1.14	1.23	1.08	2.19
	$\text{C}_4\text{H}_6/\text{C}_4\text{H}_{10}$	62.1	1.86	1.14	1.25	1.10	2.74
Nu 0.03	$\text{He}/\text{C}_4\text{H}_6$	9.65	1.97	1.03	1.29	1.25	0.093
	$\text{He}/\text{C}_4\text{H}_6$	60.2	6.91	1.03	0.587	0.570	-0.161
Nu 0.03	$\text{Ar}/\text{C}_4\text{H}_6$	10.2	0.50	1.08	0.465	0.431	-2.761
	$\text{Ar}/\text{C}_4\text{H}_6$	60.5	8.39	1.08	0.241	0.223	-3.77

分子論的な立場から滲液中の溶質濃度と供給液中の溶質濃度の比 $\phi(a)$ (a は粒子半径)と膜の孔半径 r との関係式が導かれている。古くはFerryの式⁶³⁾およびそれを改良したRenkinの式⁶⁴⁾がある。彼等の式では $\phi(a)$ は粒子半径と孔半径との比 a/r のみの関数である。一方実験的には $\phi(a)$ は供給液の流れ速度依存性があり、また透過物質および膜素材の化学構造依存性、さらに $N(r)$ 依存性があることが明らかにされており、これらの依存性は彼等の式では説明できない。最近孔径10 nm以上の膜について上出、真鍋⁶⁵⁾は $\phi(a)$ を①多孔膜の孔径分布関数 $N(r)$ と a 、②供給液の膜表面上での流れ速度、③負荷圧、④温度、⑤多孔膜素材と溶質との物理化学的相互作用、の多種変数とを定量的に関係づけた。すなわち彼等の理論では $\phi(a)$ を支配する4種の因子を採用している。溶質分子(または分散粒子)と孔壁や膜表面との衝突に原因した因子(立体因子)、毛細管中での溶質分子の流れを考慮して、孔中での溶質分子の流速が溶媒分子の流れより小さくなることに原因した因子(粘性因子)、層流中の粒子の流れ特性を考慮した因子(分別因子)、および溶質、溶媒、素材高分子の分子間力に原因した因子(分子間相互作用因子)である。立体因子はFerryが導入した分子ふるい機構に関連した因子である。粘性因子はFaxenの式⁶⁶⁾を適用することによって定量化された。分別因子、分子間相互作用因子は流れ機構に関連して新たに導入された因子である。彼等の理論の妥当性は実験的にも確かめられている。選択透過性に関する実験例はすでに数多く報告され、現象論的な整理の段階から分子論的な解釈の過程に現在移りつつある。生体膜を高分子膜の理想モデルとする開発思想と合せて、膜を介した物質輸送のメカニズムの解明に、生体膜に関する現在までの研究成果および研究の方法論は役立つであろう。なお孔径が10 nm以下の膜の液体透過機構については松浦の総説⁶⁷⁾がある。

4. おわりに

繊維を利用した吸着分離、膜分離に関する文献を著者らの研究を中心に紹介した。発表文献の数としては特許関連が多いことが、膜関連研究の特徴である。このような膜分離研究の活性化の駆動力として繊維の高付加価値化への要求がある点も見逃せない。この要求の現われが中空糸の医療分野への展開であり、その例として人工腎臓、人工肝臓、人工すい臓がある。これらの膜分離技術の新しい展開は今後もますます増進するであろうが高分子膜研究の底の浅さを痛感するのは著者らのみであろうか。将来性のある分離技術に位置する膜分離技術を、基礎的な観点から整理し直す必要がある。そのためにも膜

分離機構の解明および孔径が20 nm以下の範囲内での膜のキャラクタリゼーション法の早急の確立が望まれる。

文 献

- 1) たとえば“分離膜に関する調査、企業化とマーケティング、第1巻逆浸透膜、限外濾過膜の開発応用とマーケティング”(株)大阪ケミカルマーケティングセンター、1980年10月
- 2) V. T. Stannett, W. J. Koros, D. R. Paul, H. K. Lonsdale, R. W. Baker, *Adv. in Polymer Sci.*, **32**, 69 (1979)
- 3) Phillips 社, USP 2,159,434
- 4) 山田純男, 膜, **6**, 168 (1981)
- 5) たとえば S. Sourirajan, *Nature*, **203**, 1348 (1964)
- 6) バーネベイ, チェニー, 特公昭 38-12376
- 7) 鐘紡, 特開昭 49-71217, および特開昭 49-73394
- 8) 東洋紡, 特公昭 52-24133, 特公昭 53-30810, 特公昭 53-47419, 特公昭 53-47420, 特公昭 54-2297, 特開昭 49-133624, 特開昭 50-20030, 特開昭 50-42169, 特開昭 51-19816, 特開昭 52-70121, 特開昭 52-140604, 特開昭 53-113288, 特開昭 54-28291, 特開昭 54-64105, および特開昭 54-134101
- 9) ベスロン, 特開昭 53-31820
- 10) A. Bailey, BP 1301101 および BP 131011, あるいは USP 3849332 および USP 3847833
- 11) 日本繊維機械学会講演会要旨集, “高付加価値化のための機能性繊維の利用と展開”, P1 (1978)
- 12) 江川博明, 特開昭 53-126088
- 13) T. A. Amaneva, *Zh. Prikl. Khim.*, **53**, 421 (1980)
- 14) 宮松徳久, 小口 登, 繊維誌, **36**, T308 および T364 (1980)
- 15) I. B. Ratushnyak, ソ連特許 726227
- 16) 鐘淵化学, 特開昭 55-50032
- 17) 東レ, 特開昭 55-36348
- 18) I. N. Ermolenko, ソ連特許 724442
- 19) V. I. Dubkova, I. N. Ermolenko, I. P. Lyubliner, I. F. Osipenko, A. P. Polikarpov, *Vestsi Akad. Navak BSSR, Ser. Khim. Nevuk. No. 6*, 105 (1980)
- 20) M. V. Broi-Karre, *Khim. Volokna*, No. 5, 23 (1980)
- 21) Nitivy Co. Ltd., 西独特開 2932188
- 22) 宮松徳久, 小口 登, 繊維誌, **36**, T208, T217 および T253 (1980)
- 23) G. Yu. Voinova, *Khim. Volokna*, No. 4, 33 (1980)
- 24) 西山正志, 紙パルプ業界紙, **34**, 421 (1980)
- 25) たとえば上出健二, 真鍋征一, “バイオマスによる燃料、化学原料の開発と飼料化技術資料集大成”フジ・テクノシステム印刷中

- 26) 上出健二, 真鍋征一, 松井敏彦, 特公昭 55-22103
27) たとえば 本田憲治, 宮本正樹, 笹川 滋, 繊維誌, **36**, P-496 (1980)
28) たとえば 日本産業技術振興協会編, “機能性膜材に関する技術調査”, 1979 年 3 月
29) たとえば R. E. Kesting, “Synthetic Polymeric Membranes”, McGraw Hill (1971), 中島章夫, 佐藤弘子, “高分子膜—透過性とその応用”, シーエムシー (1972), および大矢晴彦 “逆浸透法・限外ろ過法 I 理論”, 幸書房, 1976
30) E. Silk, *Phil. Mag.*, **4**, 970 (1955)
31) C. Herring, *J. Appl. Phys.*, **21**, 301 (1950) および湯浅電池, 特公昭 48-28348
32) H. J. Purz, *J. Polymer Sci. part C*, No. 38, 405 (1972)
33) B. S. Sprague, *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B8**, 157 (1973)
34) たとえば Kilcher-Chemie A.G., スイス特許 7718765
35) たとえば 犬塚保治, 平村義彰, 増淵潤一, 金子則夫, 高分子論文集, **36**, 257 (1979)
36) たとえば Diamond Shamrock Corp., USP 4100113
37) たとえば 石川欣造, 特開昭 53-146274
38) 今井庸二, 増原英一, 高倉孝一, 中路 修, 山下修蔵, 高分子論文集, **35**, 765 (1978)
39) C. A. Smolders, *Polymer Science and Technol.*, **13**, 161 (1980)
40) 上出健二, 真鍋征一, 松井敏彦, 坂本富男, 梶田修司, 高分子論文集, **34**, 205 (1977)
41) 上出健二, 真鍋征一, 松井敏彦, 高分子論文集, **34**, 299 (1977)
42) 能美 隆, 真鍋征一, 上出健二, 河合 徹, 高分子論文集, **35**, 509 (1978)
43) 真鍋征一, 上出健二, 能美 隆, 河合 徹, 高分子論文集, **37**, 405 (1980)
44) K. Kamide, S. Manabe, *Polymer Sci. Technol.*, **13**, 161 (1980)
45) 高分子学会編, “材料と水分ハンドブック” 共立出版, 1966
46) たとえば 高分子学会編, “高分子と水分”, 幸書房, 1972. 仲川 勤著 “高分子の構造と分離機能” (化学増刊 69) 第 2 章, 化学同人, 1976
47) K. Petrak, E. Pitts, *J. Appl. Polymer Sci.*, **25**, 879 (1980)
48) C. O. Lee, G. K. Hart, *J. Appl. Polymer Sci.*, **25**, 955 (1980)
49) たとえば 東 邦夫, “ウラン濃縮”, 日刊工業, 1971
50) H. Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **12**, 199 (1937)
51) K. Knudsen, *Ann. Physik* (IV), **28**, 75 (1909)
52) P. Millikan, *Phys. Rev.*, **21**, 217 (1923)
53) T. L. Hill, *J. Chem. Phys.*, **25**, 730 (1956)
54) H. Adzumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **12**, 292 (1937)
55) 能美 隆, 真鍋征一, 上出健二, 河合 徹, 高分子論文集, **34**, 729 (1977)
56) P. C. Carman, *Proc. Roy. Soc.*, **203A**, 55 (1960)
57) 能美 隆, 牧野広行, 真鍋征一, 上出健二, 河合 徹, 高分子論文集, **35**, 253 (1978)
58) K. Kamide, S. Manabe, T. Nohmi, H. Makino, T. Kawai, 21th ACS meeting, ラスベガス (ネバダ), 1980 年 8 月
59) 能美 隆, 真鍋征一, 上出健二, 河合 徹, 高分子論文集, **34**, 737 (1977)
60) たとえば A. Katchalsky, P. F. Curran, “None Equilibrium Thermodynamics in Biophysics”, Harvard Univ. Press (1965)
61) W. Pusch, *Ber Bunsenges, Phys. Chem.*, **81**, 854 (1977)
62) H. G. Burghoff, K. L. Lee, W. Pusch, *J. Appl. Polymer Sci.*, **25**, 323 (1980)
63) J. D. Ferry, *J. Gen. Physiol.*, **20**, 95 (1936)
64) E. M. Renkin, *J. Gen. Physiol.*, **38**, 225 (1955)
65) K. Kamide, S. Manabe, *Polymer J.*, **13**, 459 (1981)
66) M. Faxén, *Kolloid. Z.*, **167**, 146 (1959)
67) 松浦 剛, 有機合成化学, **31**, 717 (1973)

(昭和 56 年 7 月 7 日受理)