総説

膜分離機能に及ぼす諸因子

浦 上 忠

1. はじめに

膜は科学技術の高度化に伴い、種々の分野で重要な役割を果たし、さらに科学技術の次世代への発展を支える基礎的な機能材料として大きい期待が寄せられている。

膜の機能は、混合物の中から特定の物質を選択的に透過あるいは輸送させるところにある。また、膜は選択的透過による物質分離や輸送を簡便でエネルギー的にも有利に実行でき、副反応を伴わない利点をもっている。そして、膜がもつ2次元的な広がりには大きい機能容量を与え、物質の透過や分離を高効率に行える最適の形態であるといえる。

膜のこのような特徴を利用して、物質分離用材料としての膜は、海水の淡水化、超純水の製造、製塩、廃水処理、食品の分離濃縮、人工腎臓など、工業的な分野から医療分野の多方面においてすでに貢献しつつあるものもある。さらに、膜による物質分離は、空気中の酸素や水素の分離濃縮、海水中の酸素取得や有価資源の分離濃縮、アルコール水溶液の濃縮など省エネルギー、資源回収、環境保全などの今日の社会的な要求に適合すべく、大きな期待がかけられている。

膜に寄せられる高い関心と極めて大きな期待に十分に応えるには、膜を目的的に機能設計することが重要な課題となる。膜の分離機能の発現は、膜を構成する材料の化学的構造と物理的構造に大いに依存する。それ故に、膜材料が要求される機能に応じて、如何に分子設計され得るか、またどこまで所求の高次構造の構築が可能であるかが、膜の分離機能発現付与の大きな鍵を握っていると言っても決して過言ではない。さらに膜構造因子をどのように解析するかが重要である。

最近、膜分離機能と膜構造との関係の成書^{1, 2)}や総説^{3~6)}がいくつかある。ここでは、物質分離用の人工合

成膜の機能を支配するいくつかの因子について述べる。

2. 膜透過と分離の基礎

2.1 溶解、拡散と分離

高分子膜を通しての気体分子の透過は、双極子相互作用に基づく気体分子の高分子膜への溶解と、この溶解した分子の高分子膜内での拡散に支配される。式(1)はゴム状高分子膜の気体の透過係数 P が溶解度係数 S と拡散係数 D に依存することを示している。

$$P = DS \quad (1)$$

溶解現象は、一般に溶解度パラメーターや凝集エネルギー密度に基づいて解釈され、これらの値が近いと化学的親和力を増し、溶解しやすい。透過分子種と膜高分子の相互作用が大きいと(S の増大)、膜を構成する高分子間の凝集力が変化し、膜の高次構造に変化を生じ、拡散性をも強め(D の増大)、透過性を高める(P の増大)傾向にある。しかし、これらの相互作用が極端に大きいと、透過分子種の拡散は小さくなり、膜中に留まり、透過性を減じることになる。したがって、混合気体や混合溶媒である高分子膜で分離する場合には、透過分子種の膜中への溶解度差か膜内での拡散率差が主因子になるといえる。溶解度差は透過分子種の物理化学的性質の相違に依存し、拡散率差は透過分子種の大きさや形、膜内での会合の度合に起因し、さらに拡散種と膜高分子の相互作用の程度に依存する。

2.2 混合物の性質と分離

異種分子間に相互作用がないか、これら分子間の分子サイズが大きく異なる場合には、各透過分子種の透過係数の比で多成分混合系の分離率が予測できる場合が多い。このような系では、比較的容易に目的に適合した膜を選択できる。しかし、異種分子間の分子サイズが著しく異なる系の分離の代表的な限外濾過法の場合のように、分離濃縮の進行に伴い、膜面上での巨大分子溶質によるゲル層の形成や膜の孔の目詰りなどが生じる。このような現象の程度は、静圧濾過や流動濾過のような濾過様式や膜のモジュールによっても異なり、膜の透過性や分離機能に著しい影響を及ぼす。膜の透過分離特性を支配す

Some Factors on Function of Membrane Separation

TADASHI URAGAMI

Faculty of Engineering, Kansai University

関西大学工学部 助教授(工博)

る因子は、膜を化学的、物理的に設計合成することの重要性に加えて、膜透過試験を行う条件の決定がたいへん重要である。すなわち、設計合成された膜構造の本来の機能発現が、常に可能な状態を維持することにある。真鍋⁶⁾は膜分離現象を分離と輸送に分けて考えると、実用上有用であることを提案し、膜分離特性に及ぼす高分子膜の高次構造や膜透過時の流体特性の重要性を明らかにした。

異種分子間の相互作用が強い場合やそれぞれの成分分子の分子サイズに差がない場合には、各々の透過係数比から分離率を予測することはたいへんむずかしい。実際に分離が必要なのは、このような系に相当する場合が多い。この場合、高分子膜に混合物中の分子間相互作用の弱化や透過種の厳密なふるい分けの機能が要求されることになる。前者の場合は、透過分子種間の相互作用を弱め、混合物中の特定成分分子のみと選択的に強く相互作用する化学構造因子を有する高分子を膜材料に選択すれば、混合物の分離は可能である。透過分子種間の相互作用力の弱化が高分子膜材料の性質のみで十分でない場合には、電気的、化学的、物理的エネルギーなどを混合物中に供給し、この相互作用力を弱める試みも興味ある方法である。後者の透過分子種の厳密なふるい分けで分離をしようとするには、膜を構成する高分子のコンホメーション、膜の微細構造、孔形、孔径、孔径分布などを精度高くコントロールする必要がある。これらの膜構造因子の制御は、膜高分子材料の化学構造(分枝、橋かけ、共重合、ブロック、グラフト、ブレンドなど)、分子量、分子量分布、立体規則性などに著しく依存するはずである。厳選された高分子から膜が作られるならば、ふるい分けによる分離の可能性はある。現在のところミクロな状態での均一な膜はないようであるが、超薄膜化による高分子膜の調製がその可能性の一つである。現在では、異種分子種間の分子サイズが同じ程度の場合には、混合物中に特定物質と選択的に相互作用するような添加物を加え、分離可能な分子サイズ差をもたせる方法や特定分子を選択的に取り込む添加剤やキャリアーを膜に保有させる方法がとられている。

2.3 膜の機能化と分離

透過分子種間の大きさや相互作用の程度を十分に卓越した物質、すなわち特定の分子種と選択的、可逆的に相互作用しうる担体(キャリアー)を膜系に組み込む試みがある。キャリアーを用いた人工膜輸送は、(1)被輸送分子と選択的相互作用を持つキャリアーにより膜内への取り込みと移動が積極的に行われる促進輸送と、(2)キャリアーと被輸送分子の輸送にプロトン

濃度差のような共役エネルギーを与え、濃度勾配に逆って被輸送分子を濃縮する能動輸送の2つに大別される。これらの輸送に用いられるキャリアーは膜中への被輸送分子種の取り込みを大きくすると同時に、膜中における他の輸送分子種との濃度差を大きくする役割をする。

キャリアー機能を物質分離や輸送用の人工膜に取り入れたものは、図1の(a)に示したようなキャリアーCが膜中を自由に流動でき、溶質Sを左側で取り込み、コンプレックスCSの形で右側に転送され、右側でSを放出し、Cは膜内の濃度勾配で再び左側にもどってくる流動型キャリアー膜と、図1の(b)のようなキャリアーCが固定され、SがCからCに移動してゆき輸送が進行する固定型キャリアー膜がある。(a)には液膜や含浸膜があり、(b)は高分子膜に相当する。これらのキャリアー膜はそれぞれ長所と欠点をもつが、ここではそれらにはふれない。しかし、いずれのキャリアー膜においても被輸送分子種とキャリアーとが化学的あるいは物理的に選択的相互作用をしなければならないし、外部環境(温度、光、pH、共存イオンや分子など)変化に迅速かつ可逆的に変化しなければならない。今、膜による分子あるいはイオンの能動輸送における透過係数を大きくすることを考えると、被輸送分子種とキャリアーとの相互作用が大ききだけでは十分ではない。すなわち、相互作用が大きければ、膜中への被輸送分子種の取り込みは当然大きくなるが、膜外への放出がしにくくなり、結果的には透過係数は大きくならない。それ故に、被輸送分子種の膜中での濃度勾配を大きくし、さらに拡散係数を十分に大きくすることが必要である。それには、物理的相互作用のある系では、膜の形態的な大きな変化をうながす工夫が必要である。一方、化学的相互作用のある系では、被輸送分子種の膜中への取り込みと膜外への放出を別の機構でおこなわせることがたいへん重要である。さらに、被輸送分子種の移動を促進すべく電気化学ポテンシャル勾配を大きくすることを考えねばならない。

図1 キャリヤー輸送膜のモデル

(a) 流動型キャリアー膜、(b) 固定型キャリアー膜

3. 膜構造と分離機能

3.1 気体分離膜

気体透過に用いられる高分子膜は、高分子集合体の分子鎖間隙の空隙(自由体積)を通しての気体分子の拡散性を利用している。それ故に、気体分子の拡散性は、この自由体積の大きさや生成の程度に関係する。表1にはいくつかの高分子膜の化学構造と酸素、窒素の透過係数をかかげた。ポリビニルアルコールは分子間水素結合により、ポリアクリロニトリルでは強い電子吸引基の分子間相互作用によって高分子鎖の屈曲性が減じ、自由体積の生成が抑制され、低い透過係数を示す。極性高分子であるポリテトラフルオロエチレンやポリ塩化ビニリデンは分子鎖間の凝集力が強く、結晶化しやすいため自由体積が生成しにくい。また、これらの高分子はいくつかの大きい置換基を規則正しくもつので、この置換基の立体的な障害により気体分子の拡散が妨げられることにも起因する。いずれにせよ、透過係数は小さくなる。一方、ポリエチレンのような非極性分子では、凝集力が強くないので高分子鎖の屈曲は容易となり、透過係数は比較的大きい。高分子鎖の屈曲性と透過係数の関係は、化学構造がほぼ同じである低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの透過係数を比較すれば、結晶化度に依存していることが明確である。そして、結晶性領域では自由体積の生成は不可能で、気体分子の拡散はない。シリコン(ポリジメチルシロキサン)の透過係数は、桁外れに大きい。高分子鎖の間隙が異常に大きいため、気体が拡散できる自由体積が十分であることに基づく。

一般に、ある気体をよく透過する膜は、別の気体の透過性もよいようである。しかし、分離を対象とする混合気体の性質に適する高分子膜の選定、改質、設計合成は、目的に応じた分離を可能にするであろう。膜による気体の分離は、(1)混合気体中の特定気体の濃縮や濃度調節、(2)装置の小型化、(3)プロセスの省エネルギー化などが可能であり、(a)燃焼炉用、医療用酸素富化、(b)ヘリウム、水素の濃縮、(c)C₁化学用気体の濃縮、(d)有害ガスの除去などの応用がある。気体分離膜の性能は、高分離性と高透過性の両方で評価される。分離性と透過性は、膜材料の構造因子に依存する。透過性を大きくするには、膜厚を可能な限り薄く加工できる高分子材料が必要である。これらのことは、いずれの膜分離でも同じである。ポリジメチルシロキサン膜は、表2に示したように P_{O_2}/P_{N_2} は約2である。透過係数は大きい。しかし、実際の膜透過においては、透過速度が重要であるから、膜厚を薄くできれば幸いであるが、この膜は強度や製膜性の点で薄膜化が困難である。そこで、ポリジメチルシロキサンの透過性の保持と薄膜化を可能にする目的でポリジメチルシロキサン-ポリカーボネートブロック共重合体が用いられ、そのハロゲン化炭化水素溶液から水面展開法で薄膜が調製された¹⁰⁾。ポリジメチルシロキサン含量が57モル%の共重合体から得た膜の P_{O_2}/P_{N_2} はポリジメチルシロキサンと変わらず、 P_{O_2} は3分の1に低下するが、薄膜のため30%酸素富化空気をかかなりの速度で得られ、燃焼炉用では一応の成績をおさめた。医療用の場合には、40%酸素富化空気が必要である。これを満足するためには、 P_{O_2}/P_{N_2} が2.7以上でなければ

表1 高分子膜の気体透過係数^{8,9)}

高 分 子 膜	化 学 構 造	温度 (℃)	$P_{O_2} \times 10^{10}$	$P_{N_2} \times 10^{10}$	P_{O_2}/P_{N_2}
			(cm ² (STP)・cm・cm ⁻² ・sec ⁻¹ ・cmHg ⁻¹)		
ポリビニルアルコール		20	0.00052	0.00045	1.16
ポリアクリロニトリル		20	0.0018	0.0009	2.0
ポリテトラフルオロエチレン		20	0.004	0.0013	3.07
ポリ塩化ビニリデン		20	0.00046	0.00012	3.83
ポリエチレン(低密度)		25	2.89	0.97	2.98
ポリエチレン(高密度)		25	0.41	0.143	2.87
ポリジメチルシロキサン		20	352	181	1.94

表2 気体分離膜と P_{O_2}/P_{N_2} ¹¹⁾

高分子材料	化学構造	$P_{O_2}^*$	P_{O_2}/P_{N_2}	膜厚(μm)
ポリジメチルシロキサン	$\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n$ CH ₃	6.8×10^{-8}	2.0	25
ポリジメチルシロキサン- ポリカーボネートブロック 共重合体	$\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n$ CH ₃ $\left(\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\right)_m$	2×10^{-8}	2.0	0.1~0.7
ポリ(2,6-ジメチルフェニ レンオキシド)	$\left(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{O}\right)_n$	1.6×10^{-9}	4.3	0.1
ポリ(4-メチル-ペンテン-1)	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}\right)_n$ CH ₂ CH CH ₃ CH ₃	2.6×10^{-9}	4.1	0.005~1.0

* $\text{cm}^3 \cdot (\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cmHg}$ 表3 プラズマ重合法で調製した複合膜の気体透過特性¹³⁾

プラズマ重合に用いた原料	透過速度 $\times 10^6$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{cmHg}^{-1}$)				透過速度比		
	P_{O_2}	P_{N_2}	P_{H_2}	P_{He}	P_{O_2}/P_{N_2}	P_{H_2}/P_{N_2}	P_{He}/P_{N_2}
ヘキサメチルジシロキサン	90	32	290	220	2.8	9.2	6.8
オクタメチルシクロトトラシロキサン	150	71	410	290	2.1	5.8	4.0
ジメチルシロキサン*	6.2	3.2	6.8	3.4	1.9	2.1	1.1

* 膜厚 100 μm の既存膜

ならない。表2に示したように、ポリ(2,6-ジメチルフェニルオキシド)、ポリ(4-メチル-ペンテン-1)の薄膜はこの条件を満たし、 P_{O_2} も 10^{-9} と比較的大きい。

膜の薄膜化は、非対称膜と複合膜の形成に大別される。前者は逆浸透脱塩用の膜として開発され¹²⁾、緻密で薄いつ分離活性層とそれを支持する多孔質層が同一膜材料から構成されている。後者は、膜の選択性を支配する超薄膜層と機械的支持機能をもつ多孔質層が異種の高分子材料で構成された膜である。複合膜の薄膜化の技術は、いくつかあるが¹⁴⁾、プラズマ重合法を用いた複合膜の気体透過特性は表3のようである。複合膜の透過速度、透過速度比ともにポリジメチルシロキサン膜より優れ、気体の分離濃縮の応用が期待される。

ポリカーボネートに液晶をブレンドし、さらに酸素のキャリアーとしてパーフルオロトリブチルアミンを含有させた膜を用い、膜構造の積極的な変化とキャリアー機能を気体の透過分離に利用した例がある¹⁵⁾。液晶の転移に伴い透過係数は著しく大きくなると同時に、キャリアーによる酸素選択機能で優れた透過性と分離性を示す。

気体分子と親和性の高いキャリアーや添加剤を膜に保持させると、気体分離機能をもった膜が得られる。一例を表4にかかげたが、気体の膜中への溶解性と選択性の

表4 気体透過キャリアー

キャリアー	透過気体分子
炭酸イオン ¹⁶⁾	硫化水素
銀イオン	オレフィン
スルホラン ^{17, 18)}	二酸化硫黄
ポリエチレングリコール ¹⁹⁾	二酸化炭素
銅イオン ²⁰⁾	二酸化硫黄
	酸素

向上を目的としたもので興味ある膜系の一つである。

3.2 イオン輸送分離膜

イオンを輸送し、分離する最も代表的な機能膜はイオン交換膜である。この膜の機能の発現は電気透析法によって海水濃縮に応用され、食用塩製造が実現された。さらに、このイオン交換膜は食塩電解に応用されようとしたが、既存の膜では性能は十分でなかった。そこで、最初は燃料電池用隔膜として開発された Nafion という商品名で市販されているポリテトラフルオロエチレン系スルホン酸型の陽イオン交換膜が食塩電解に用いられた。図2にイオン交換膜を用いた食塩電解の原理を示した。従来の炭化水素系膜では、陽極側に発生する塩素で酸化され劣化して使用に耐えられなかったが、Nafion 膜は耐

図4 促進輸送のモデル

図5 液膜による促進輸送と選択性

図6 向流能動輸送のモデル

図7 並進能動輸送のモデル

た²⁸⁾。R側の K^+ 濃度は Na^+ 濃度よりはるかに高く、B-18の選択的な取り込みに基づく分離と輸送の促進の可能性が示されている。

クラウンエーテルのイオン選択機能とアゾベンゼンの光応答機能を併用した高分子複合膜によるアルカリ金属イオンの促進輸送が研究されている。すなわち、アゾ化クラウンエーテルをキャリアーとし、これを高分子液晶複合膜中に固定し、光によるシス-トランス異性化を利用して、陽イオンの促進輸送がなされる^{26, 27)}。たとえば、この膜の片側に紫外光を照射すると、シス体は K^+ をサンドイッチ型錯体で取り込み、膜の他方に熱あるいは可視光を照射すると、トランス体に変化して K^+ を放出し、イオン濃縮を促進する。

能動輸送は、図6、7に示した2つの輸送モデルがある。図6はキャリアーCを含む液膜(M相)を隔てて、L側に成分AとR側に成分Bが存在するとき、錯体CAの形でAはR側に輸送され、BはCBとしてL側に逆輸送されることに基づき、Aが低濃度側から高濃度側に濃度勾配に逆って濃縮される向流能動輸送のモデルである。一方、図7は液膜を隔て、L側に成分AとBがあり、Cにより錯体CABが形成され、R側にA、Bが並進能動輸送されるモデルである。図6のAが Cu^{2+} 、CがR、Bが H^+ であると、向流輸送は式(2)で総括され、 Cu^{2+} は H^+ をエネルギー源として能動的に輸送される。この Cu^{2+} の輸送速度は、供給液の Cu^{2+} 濃度およびpH、C濃度、 H^+ 濃度、液膜の粘度などに影響される²⁴⁾。一方、図7でAに $HCr_2O_7^-$ 、Bに H^+ 、Cに R_3N が対応する場合には、式(3)の反応に基づき、 H^+ を駆動力として Cr^{6+} が並進的に能動輸送される²⁶⁾。

固定型キャリアー膜のキャリアーも基本的には流動型キャリアー膜と同じ機能基であってもよい。ただ如何に固定化されるかであって被輸送分子種と選択的、可逆的に相互作用さえすればよい。キャリアー機能の効率を上げるには、被輸送分子種のキャリアー上の転送が容易な膜構造にすると同時に、選択性の機能発現が十分な膜の構築が必要である。前者はキャリアーを膜内に連続的に固定させること、キャリアー密度に異方性をもたせるこ

図8 ポリスチレンスルホン酸系膜による
金属イオンの能動輸送の機構

と、さらに超薄膜化することなどである。後者は、逆拡散輸送やキャリア機能によらない受動輸送が生じない程度に膜を緻密化することである。

固定型キャリア膜を透過輸送分離に用いたものは、現在のところそれほど多くないが、最近いくつか報告されている。イオン交換基をキャリア機能に取り入れたイオン交換膜は、もっとも安定な固定型キャリア膜といえる。スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基は可逆的、迅速に酸-塩基に対応し、非解離、解離状態に変化する。そして、図8に示したように H^+ の移動を駆動力として、キャリアであるスルホン酸基の機能により M^+ を選択的、能動的に輸送する²⁸⁾。この系で M^+ の輸送速度や輸送率の向上は、固定キャリアのスルホン酸基量の増加や酸性側からの M^+ の逆拡散輸送を制御すべく膜の緻密化で、ある程度の目的は達せられる²⁹⁾。しかし、これらの方法には限界がある。すなわち、著しいイオン交換容量の増加は、膜の膨潤度を増し²⁹⁾、逆拡散輸送の原因となり、極端な緻密化は M^+ の輸送を低下させる²⁸⁾。そこで、 M^+ の膜内移動を促進させるため、酸性側の HCl に代って、ベンゼンスルホン酸やポリスチレンスルホン酸 (PSA) を pH 調整試薬に用いた。特に PSA を用いた時には、能動輸送速度はたいへん大きくなり、輸送率は 100% 近くまで向上し、輸送時間も著しく延長された興味ある結果が得られた³⁰⁾。これは、酸性側の PSA アニオンが Cl^- に比べはるかに大きいイオンサイズとなるため、膜を通して塩基性側へ拡散輸送されなくなり、膜の両液間の電位差が大きくなり、かつ長時間保持されたことに起因する。アンモニウムイオン、アミノ酸やアニリンが同様に陽イオン交換膜を通して能動的に輸送される³¹⁾。後者の輸送は、pH によりその方向が異なり、被輸送分子種とキャリアの荷電状態が顕著に関係している。図9は PSA 系膜とポリビニルアルコール (PVA)

図9 荷電膜と非荷電膜の K^+ の能動輸送の比較

膜の K^+ の輸送の結果を比較している³²⁾。イオン交換能を持たない PVA 膜でも左右両液間に電位差が保たれれば、 K^+ は能動的に輸送される。しかし、PSA 系膜に比べると輸送率は低く、輸送速度も小さい。また、金属イオンの選択性は PSA 系膜の方が大きい³³⁾。やはりキャリアの重要性が支持される。ラクトン環を有する数種の共重合体が固定キャリア膜用に合成され、ラクトン環の酸-塩基による開閉環と H^+ の移動のエネルギーを利用し、アルカリ金属イオンの濃縮や選択的輸送がなされている^{34~37)}。

一方、アニオンも固定型キャリア膜によって輸送される。キトサンの一級アミノ基がアニオン輸送のキャリアに用いられ、ハロゲンイオンの能動的、選択的輸送³⁸⁾、アミノ酸や有機酸の能動輸送³⁹⁾が検討され、さらにこれらの輸送の機構が議論されている。また、N-ヒドロキシアルキルアミド基、アクリジン、ピリジン、イミダゾールなどの塩基性基をキャリアに用いたハロゲンイオンの選択的、能動的輸送が報告され^{40~43)}、膜の物理的、化学的性質と被輸送分子種との相互作用の観点で種々考察されている。

3.3 特殊機能化分離膜

アミノ酸の光学異性体の分離は、種々の分野で注目されている。特に膜による分離は、連続プロセスの有利さのため、世界的に大きい関心が向けられている。光学異性体の分離の困難さは D 体と L 体との相互作用の強さに由来する。したがって、これらの一方を十分選択的に分子認識できるキャリアの出現が待たれる。最近、光学活性なビナフチル構造をもつクラウンエーテルをポリプロピレン多孔薄膜に含浸させた膜が、光学異性体間の透

過速度に2~10倍の差をもたせることができ、その分離の可能性が示されている⁴⁴⁾。これは、高度な分子認識の機能発現の好例である。光学分割機能を高分子膜に付与させることは、重要な課題であり、高分子の高次構造の規制に関連し、今後の展開に期待される。

高分子電解質は、外部のpH、イオン強度、キレート形成、ポリイオンコンプレックス反応により、そのコンホメーションを変化する。高分子多孔膜上にポリメタクリル酸をプラズマ重合でグラフトした複合膜は、これらの性質を利用したメカノケミカル的な伸縮で透過性の制御が可能である^{45~48)}。また、この複合膜は、高分子透過溶質との相互作用によって見掛けの膜孔径を拡大するとされている⁴⁹⁾。高分子と人工脂質のブレンド膜中に光異性化するアゾベンゼンを共存させると、照射射によって透水性の制御が可能なチャンネル輸送型高分子膜が作成される⁵⁰⁾。これら分子のコンホメーション変化に伴う透過制御膜の分離機能の発現が、今後に期待される。

4. おわりに

以上、物質分離用人工合成膜の分離機能に影響するいくつかの因子を、最近の研究結果を例にとり概説した。より高度な膜分離機能の発現は、膜材料および構築される膜の極限的な構造設計にあるであろう。すなわち、膜材料においては生体膜のイオノファがそうであるように、分離対象物質に対して特異的な選択性を確実に発揮する機能基を如何に導入するかである。一方、生体膜のチャンネル輸送に見られるような、厳密な意味での分子ふるいが可能な高分子膜の高次構造の規制や膜強度を備えた薄膜化がどこまで可能かである。さらに、膜の機能設計と同時に、分離対象混合物の相互作用を如何に弱めるかは、膜分離機能を向上させる大きな因子の一つである。これらのことは、容易に実現され得ないかも知れない。しかし、膜の機能がともすれば応用面から評価され勝ちになるが、それに留まらず基礎的な立場での膜化学の展開が応用面に反映されることを願いたい。

標題に関連した研究報告や特許は数多くあるが、ここでは、ごく一部についてふれたにすぎない。不十分な点が多々あると思うが、読者諸賢のご教示を賜われれば幸甚である。

文 献

- 1) 清水剛夫, 斉藤省吾, 仲川 勤, 新しい機能膜, 講談社サイエンティフィク(1984)
- 2) 機能性有機薄膜, 日本化学会編, 学会出版センター(1984)
- 3) 浦上 忠, 表面, **20**, 368(1982); **21**, 482(1983)
- 4) H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982)
- 5) W. Push, A. Walch, *ibid.*, **10**, 325 (1982)
- 6) 真鍋征一, 高分子, **32**, 84 (1983)
- 7) 清水剛夫, 化学と工業, **33**, 758 (1980)
- 8) 仲川 勤, 膜学入門, 中垣正幸編, 喜多見書房(1979), p. 281
- 9) 大矢晴彦, 星 猛, 木村尚史, 丹沢 宏共編, 人工膜, 化学増刊 92, 化学同人(1981), p. 23
- 10) W. J. Ward III, W. R. Browall and R. M. Salemm, *J. Membr. Sci.*, **1**, 99 (1976)
- 11) 仲川 勤, 化学と工業, **35**, 842 (1982)
- 12) S. Loeb, S. Sourirajan, UCLA, Dept. Chem. Eng. Report, No. 60, July (1960)
- 13) 山本 豊, 平井正名, 坂田二郎, 高分子, **31**, 941 (1982)
- 14) 栗原 優, 機能性有機薄膜, 日本化学会編, 学会センター(1984), p. 30
- 15) T. Kajiyama, Y. Nagata, S. Washizu, M. Takayanagi, *J. Membr. Sci.*, **11**, 39 (1982)
- 16) S. L. Matson, C. S. Herrick, W. J. Ward III, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **16**, 370 (1977)
- 17) D. R. Seibel, F. P. McCandless, *ibid.*, **13**, 76 (1974)
- 18) D. L. Ellig, J. B. Althous, F. P. McCandless, *J. Membr. Sci.*, **6**, 259 (1980)
- 19) D. L. Kuehne, S. K. Friedlander, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **19**, 609, 616 (1980)
- 20) M. Kawakami, M. Sato, H. Nagano, S. Kagawa, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 1396 (1982)
- 21) 三宅晴久, 山辺正顕, 機能性有機薄膜, 日本化学会編, 学会出版センター(1984), p. 110
- 22) W. J. Molnar, C. P. Wang, D. F. Evans, E. L. Cussler, *J. Membr. Sci.*, **4**, 129 (1978)
- 23) 井川 学, 田中正雄, 泉 澄男, 金子義典, 山辺武郎, 日化, **1980**, 135
- 24) T. Kataoka, T. Nishiki, K. Ueyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 1306 (1982)
- 25) A. M. Hochhauser, E. L. Cussler, *AIChE, Symp. Ser.*, **71**, 136 (1975)
- 26) A. Kumano, O. Niwa, T. Kajiyama, M. Takayanagi, K. Kano, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, **1983**, 1327
- 27) H. Kikuchi, M. Katayose, A. Kumano, T. Kajiyama, S. Shinkai, *Polymer Preprints, Japan*, **33**, 1667 (1984)
- 28) T. Uragami, R. Nakamura, M. Sugihara, *Polymer*, **24**, 559 (1983)
- 29) T. Uragami, S. Watanabe, R. Nakamura, F. Yoshida, M. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1613 (1983)
- 30) T. Uragami, T. Wada, M. Sugihara, *Polym.*

- Bull., Sci.* in press
- 31) T. Uragami, S. Watanabe, M. Sugihara, *Angew. Makromol. Chem.*, **107**, 209 (1982); *J. Polym. Sci., Polym. Chem., Ed.*, **20**, 1193 (1982)
 - 32) T. Uragami, K. Moriyama, T. Wada, A. Nakashima, M. Sugihara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **6**, 312 (1985)
 - 33) T. Uragami, 未発表データ
 - 34) 清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正章, 千葉 尚, 高分子論文集, **34**, 753 (1977); T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromolecules*, **14**, 170 (1981)
 - 35) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, B. Ohtani, *ibid.*, **14**, 506 (1981)
 - 36) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, K. Kawakatsu, *Polym. J.*, **12**, 363 (1980)
 - 37) 清水剛夫, 吉川正和, 日化, 958 (1981)
 - 38) T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1361 (1983)
 - 39) T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara, *J. Polymer*, to appear
 - 40) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1419 (1980)
 - 41) 緒方直哉, 讃井浩平, 田中穂積, 藤原秀夫, 川地義則, 高分子論文集, **38**, 583 (1981)
 - 42) M. Yoshikawa, H. Ogata, K. Sanui, N. Ogata, *Polym. Sci.*, **25**, 1419 (1980)
 - 43) 今城靖雄, 横井 弘, 吉川正和, 讃井浩平, 緒方直哉, 日化, **1983**, 875
 - 44) 日経産業新聞, 9月10日(1984)
 - 45) 長田義仁, 入山 裕, 太田 克, 日化, **1983**, 831
 - 46) 長田義仁, 高瀬三男, 日化, **1983**, 439
 - 47) 長田義仁, 応用物理, **50**, 1205 (1981)
 - 48) 本田克典, 高瀬三男, 長田義仁, *Polymer Preprints*, **32**, 1431 (1983)
 - 49) K. Ishihara, I. Shinohara, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 327 (1983)
 - 50) 熊野厚司, 丹羽 修, 梶山千里, 高柳素夫, 国武豊喜, 新海征治, *Polymer Preprints*, **32**, 2881 (1983)

(昭和60年4月25日受理)

日本化学会第53秋季年会(含連合討論会)

化学関係学協会連合協議会研究発表会 合同大会
中部化学関係学協会支部連合秋季大会

標記合同大会は、昭和61年10月16日(水)~19日(土)の4日間、名古屋大学東山キャンパスの工学部、理学部、農学部(名古屋市千種区不老町)で開催の予定です。主題を決めたシンポジウム形式による発表と一般研究発表を

併せて行なうことになっておりますので、ふるってご応募下さいますようお願い申し上げます。なお、詳細については追って会告いたします。