「中空糸分離膜の最近の進歩」特集

中空糸分離膜の製法、構造と性能 (総論)

真 鍋 征 一

1. はじめに

膜の開発研究および実用化研究において、素材高分子としてはセルロース誘導体から合成高分子へ、膜構造的には幾何学的 (物理的) 非対称膜から物理化学的非対称膜 (複合膜も含めて) への移行が認められる。膜の形態としては平面状膜から中空糸膜への大きな流れがある。中空糸膜の実用化において日本の繊維メーカーの果たした役割は大きい。中空糸膜と平面状膜とで共通する製法、構造、膜透過機構は多い。両者の差は膜の製造面と実用面とで顕著である。製造面では前者は近似的には線状の製膜条件管理で良いのに対し、後者は面状の管理を必要とする。そのため中空糸膜の方が安定した膜構造物の製造が一般的には容易である。平面状膜は平膜ブリーツ状フィルター、スパイラル状フィルター、チューブ状フィルターとして実用化される。中空糸膜を多数本束ねて円筒状の耐压容器内に成型し、円筒状フィルターを作製する。フィルターの膜面積は中空糸の本数と長さを設定することにより、比較的容易に変更できる。このフィルターは膜の充填密度が高く (30~40%), コンパクトであり、フィルター内に残留する液量を少なくできる。膜の支持体を必要とせず、供給容液の流れを安定した条件下で透過が可能である。

表1¹⁾にフィルターの特性を支配する各種構造因子をまとめて示す。構造因子の次数が大きくなるに従って、その因子で対象とされる構造単位が大きくなる。表中関連する物性の欄の矢印は、注目する物性と相関性の強い構造因子の範囲を示す。4次以上の高次の因子の内容は高分子膜の構造の特徴そのものである。これらの構造因子を定量的に評価することが高分子膜の分離機構を理解する上で不可欠であろう。高分子膜の構造と物性

との相関性を定量的に表現できれば高分子膜の開発は大幅に効率化される。そのためにまず①目的となる物性値を支配する高次構造を明らかにし、モデル実験によってこの物性値と高次構造との定量的相関性を現象論的に明らかにする。次に②上記①の結果を考慮した構造モデルを想定し、③物性値と各構造因子の具体的な構造パラメーターとを結ぶ因果関係を明らかにする。③の段階まで達すると、社会的要求から設定された性能目標を実現するための膜構造が明らかとなる。次にこの膜構造を実現する製膜条件を設定する。中空糸分離膜の開発は従来の製膜条件と性能との相関関係を中心とした手法から、今後は膜構造研究・膜構造設計を中心とした展開になると考えられる。

フィールドエミッション型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) の進歩は膜の構造研究のみでなく膜の製法研究にも影響を及ぼした²⁻⁴⁾。たとえば従来より脱塩用逆浸透膜 (RO 膜)、透析膜 (D 膜)、限外透過膜 (UF 膜) あるいはマイクロフィルトレーション膜 (MF 膜) 等と用途分野に従って膜は分類された。しかし FE-SEM を用いた膜構造の直接観察の結果、上記の分類は膜構造上において特に意味は無いことが明らかにされた。むしろ製膜機構から二種類 (相分離を経て製膜された膜とそうでない膜) に分類した方がよりその分類の構造上および物理化学的裏付けが容易である。中空糸分離膜においても上記の二種類の分類が有用である。

多孔性高分子膜の製法⁵⁾として、①相分離を利用する方法 (ミクロ相分離法)、②溶媒によるエッチング法、③焼結法、④イオン拡散ゲル化法、⑤延伸に伴う空孔発生を利用する方法 (延伸法)、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)、⑦ポリマーラテックスを利用する方法 (粒子法)、⑧重合反応

Preparation, Structure, and Performance of Hollow Fiber

筆者紹介 SEI-ICHI MANABE

Asahi Chemical Industry Co., Ltd.

旭化成工業株式会社繊維本部 BMM 開発推進部 参与, 工学博士

筆者は、繊維および高分子膜の構造と物性が御専門であり、繊維機械学会論文賞ほか多数受賞されている。趣味は将棋、読書。

本稿では、中空糸膜について平面状膜と比較しての特徴、分離膜としての共通点を膜構造の観点から総括していただいた。

表1 膜の物性を支配する各種構造因子¹⁾

構造因子	1次因子 (素材高分子の) (化学構造)	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 用副態)	6次因子 (透過形態)
対象とする 大きさ	0.1~1 nm	1~10 nm	5~10 ³ nm	20~10 ⁴ nm	10 ³ ~10 ⁶ nm	10 ⁴ ~ nm
関連する 物性	耐熱性 ————— 力学的性質 ————— 耐薬品性(pH,酸化剤) ————— 気体透過 — 溶解/拡散 — 表面拡散 — 自由分子流れ — 粘性流れ — 液体透過 — 溶解/拡散 — 分子間相互作用 — 立体因子 — 粘性因子 — 分別因子(目づまり) —					
構造因子 の内容	●化学構造 (モノマー,異種結 合,分枝,橋かけ) ●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	●コンホメーション ヘリックス,ラ ンダムコイル ●分子鎖配向 ●結晶変態 液晶(ネマチック, スメクチック) ●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	●配向 分子鎖配向 結晶面配向 ●結晶サイズ 結晶化度 結晶/無定 形領域の分 散状態	●孔形(円形・非円形) 孔径・孔径分布 空孔率 ●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, 液体膜	●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 ブリーツ状	●透過方式 流動下透過 静置透過 ●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

を利用する方法(反応法),⑨凍結乾燥法,⑩熱処理法がある。中空糸膜についてはマイクロ相分離法,延伸法,混合法による多孔性中空糸膜と通常の乾式あるいは熔融紡糸による非多孔性中空糸膜の製法がある。マイクロ相分離法と混合法はいずれも相分離現象を利用し,紡糸過程に相分離を起こし微粒子を発生させる点で共通した技術といえる。一方,延伸法は紡糸後の凝固/固化後に延伸することにより微小な亀裂を発生させてこれを孔として安定化させる。すなわち固化後の中空糸内部の微細な不均質構造(例,結晶と非晶との分散構造)を利用する点において通常の乾式,あるいは熔融紡糸による非多孔性中空糸膜の製法と共通した技術に分類される。ただしこれらの方法においては微細な不均質構造を持つ固化後の中空糸の特定された後処理方法に特徴がある。この後処理の結果,種々の透過性能を持つ膜に改造される。微小な不均質構造の存在は高分子膜の微細構造の観点からすれば上記の分類も便宜的ともいえる。

図1に膜の構造設計を特徴づける四要素(社会的要求,物性,構造,製膜)を連結する具体的な研究テーマを示す。図中①,②および③の順での開発の流れと同時に,

図1 膜の構造設計を特徴づける4要素を連結する具体的な研究テーマ

製膜と構造、構造と物性との相関性あるいは因果関係を基礎研究的に明らかにしておくことが必要である。膜構造と分離機能との関連について階層構造に立って整理する必要がある¹⁾。

本稿では中空糸分離膜を中心に、その製法、構造および性能を膜構造設計の立場から解説する。

2. 中空糸膜の製法（マイクロ相分離法と延伸法）

第1節で述べたように実用化されている中空糸膜の製法の例としてマイクロ相分離法と延伸法を取上げる。前者はマイクロ相分離による微粒子発生を孔の生成のための基本過程とし、後者では後処理の延伸による局所的な亀裂の発生を孔発生の基本過程とする。

2.1 ミクロ相分離法

上出・真鍋等^{6,7)}によって提案されたこの方法による開孔機構は一見 Kesting 等⁸⁾の提案する Droplet 相分離説（製膜過程において相分離が起る。相分離後の一つの相が球状の droplet となる。高分子の大部分はこの droplet の壁面（界面）を形成し、droplet の内部が膨潤剤と非溶媒で構成される。ひき続く溶媒の系外への除去により droplet は相互に隣接し網目状に結合するとする説、酢酸セルロース多孔膜の湿式法ではこの説は適用出来ないことが明らかになった^{6,9)}）と類似している。しかし前者によって(i)高分子稀薄相と濃厚相の二相の存在、(ii)二相のうちいずれかが核発生、粒子成長の機構で粒子化する、(iii)粒子の凝集後の稀薄相部分が膜の孔となる等のマイクロ相分離機構の詳細が明らかとなった。相分離の開始が核発生／粒子成長かあるいはスピノーダル分解¹⁰⁾によるかは現在でも明確ではない。湿式紡糸の場合は前

者にもとづくことが確認されている⁷⁾が温度低下による相分離（溶融紡糸も含まれる）の場合には後者の可能性もある。

マイクロ相分離による製膜機構の膜式図を図2⁶⁾に示す。紡糸原液は一相均一溶液状態にある。この溶液から良溶媒濃度の低下、高分子濃度の上昇、非溶媒濃度の上昇、あるいは温度降下等により紡孔吐出後の原液は熱平衡系では相分離すべき組成に達する。ここで濃度ゆらぎあるいは熱ゆらぎにより相分離の核が発生し、相分離が進行する。この核から一次粒子（大きさ10～20nm）への成長が高分子濃厚相側で起こるか稀薄相側で起こるかによって一次粒子が高分子濃厚相か稀薄相かが定まる。湿式紡糸では高分子濃厚相が一次粒子および一次粒子が成長して二次粒子（大きさ50～500nm）となる⁷⁾。生成した一次粒子または二次粒子が相互に融合し連続化する。その後の脱溶媒や乾燥により融合後の粒子凝集体の細化が起こる。このマイクロ相分離法の製膜機構がウィルス除去用銅安法再生セルロース中空糸BMM⁸⁾の紡糸工程に適用できることが鶴見ら^{3,4)}によって明らかにされた。紡糸巻取り張力が粒子凝集体の破断をもたらし、孔の連続化が起こりウィルス除去性能の低下が起きる。藤井ら¹¹⁾は透析用中空糸、乾湿式（乾式の一部）紡糸中空糸内部に一次粒子あるいは二次粒子の存在を認めた。高分子濃厚相粒子の発生と、粒子数／粒子径／粒子融合との制御が膜性能を支配する因子であることを明らかにした。

実際の紡糸過程で生じる相分離は微視的には組成が均一でない個所で起こり、特に凝固液界面付近と原液内部の組成は一致しない。相分離はこの界面から発生し内部へ進行する。そのため実際の相分離の進行は、相分離が起こる微視的な界面の組成の影響を受けることに注意すべきである。例えばマイクロ相分離法による製膜でも凝固液界面側の孔は膜内部より大きい場合とそうでない場合とが出現する。これは界面付近の高分子濃度の変化として説明できる¹²⁾。また紡糸の初期において数秒のオーダーであるが紡糸原液の界面が空気／良溶媒／貧溶媒に接触するかによってその後の相分離の進行は大幅に変動する¹³⁾。例えば急激な凝固（特に良溶媒分子の系外への移動、温度低下、金属イオンによるゲル発生）によって生じた新たな界面の薄膜を介してのみその後の原液と凝固液間の物質移動が起きる。この界面現象の制御が中空糸の紡糸過程で重要なことがわかる。

2.2 延伸法¹⁴⁾

本方法はポリエチレン¹⁵⁾、ポリプロピレン¹⁶⁾、ナイロン6¹⁷⁾、ポリエチレンテレフタレート¹⁸⁾、ポリテトラフロロエチレン¹⁹⁾、ポリビニリデンクロライド²⁰⁾等の結晶性高分子に適用される。孔の形は短冊状であり細

図2 酢酸セルロース多孔膜のマイクロ相分離法による製膜過程のモデル図⁶⁾：

図中黒丸が相分離によって発生した高分子濃厚相の粒子

C_p：見掛上（電顕観察上）円形孔、U_p：見掛上非円形で網目状孔

い部分の幅は20~40nmである。この方法の基礎原理はナイロン66等の結晶性高分子を利用したハードエラスチック繊維の製法に見出せる²¹⁾。高い結晶化度を持つ高分子固体を高い延伸倍率で延伸後熱処理すると局所的なネッキングが起こる。このネッキングの際に孔が発生し、熱処理により安定化する。延伸処理により未処理前に存在した不均質構造が拡大し孔が発生するものと考えられる。ある個所でネッキングが生じると、その近傍に応力集中が起こり、隣接した個所にネッキングを誘発する。そのため短冊状の孔は隣接する確率が高く、この中空糸の電子顕微鏡観察では孔の二次元規則性を持つ配列が認められる。製膜原理上①孔の配列の無配向は達成しえないという構造上の特徴、②素材として高結晶性高分子であることの特徴が本方法の特徴といえる。

3. 中空糸分離膜の微細構造

表1に示す微細構造で特に中空糸分離膜の特徴は(1)その中空糸製膜原理上の制約から生じる特徴と(2)分離膜としての平面状膜と共通した特徴との二種に分類できる。すなわち延伸法による中空糸では結晶化度が高くないとはならないため化学構造、立体規則性、共重合体のブロック性に特徴を持つ。また中空糸膜の分子鎖および孔の配向性においても製膜法から生じる特徴ある構造が認められる。紡糸巻取り速度、紡糸過程中的張力、延伸倍率を極端に小さくすると得られる中空糸膜の諸特性値は平面状膜のそれに近づく。すなわち分離膜として両者の共通の特徴が現れる。

以下中空糸分離膜として平面状膜と区別できる特徴の例として、主として紡糸/延伸過程で生じる配向の例を示す。共通の特徴の例として孔構造の例を取上げる。

紡糸法で作製された中空糸は繊維軸方向に分子鎖軸が配向する。この分子鎖軸の配向度は紡糸巻取り速度の増大に伴って増加する傾向がある。マイクロ相分離を伴う湿式紡糸法で作製される中空糸では通常延伸工程は存在しない。しかし巻取り張力による配向および流動下での配向効果のため中空糸の最終製品には、衣料用繊維に比較してはるかに低いレベルではあるがこの配向が残存する。この配向度は中空糸の機械的な強度のみでなく、中空糸膜の分離・除去特性にも影響する。BMM[®]はこの配向度が極小化された条件下で紡糸される⁴⁾。延伸法では分子鎖の高い配向度が残存する。一部の湿式紡糸法で得られた中空糸膜には、特定の結晶面が半径方向に配向する場合がある(例、両生セルロース中空糸)。この面配向度は原液あるいは凝固液中の溶媒および巻取り張力の影響を受けて変動する。中空糸膜の局所的な配向を評価する方法として干渉顕微鏡を用いた屈折率分布を測定する

図3 中空糸膜の電顕観察用切片の作製方法のモデル図²⁴⁾：切り出し角度 θ は $0 \sim 2.5^\circ$ 、超薄切片の厚さは $1 \mu\text{m}$ 以下とし、観察場所を一切片内で移動させる

方法が開発された²²⁾。

分離膜の孔構造のキャラクタリゼーション法²³⁾が中空糸膜にもそのまま適用できる。FE-SEMの発達により 5 nm 径の孔でも直接観察が可能となった。膜内部の孔に熱重合性のモノマーを充填後、このモノマーを加熱重合させた後、膜素材を溶解除去することにより、孔の連結状態をFE-SEMで直接観察する方法(孔のネガティブ像観察)が開発された³⁾。この方法によりSEMあるいは透過型電子顕微鏡法による直接孔観察の立体化および孔の連結状態の観察が可能となった。中空糸膜の厚さの方向での孔特性を簡便に測定する方法として斜めスライス法が提案された²⁴⁾。この方法は、観察したい面の法線に対して約 89° の角度で超薄切片(厚さ約 $1 \mu\text{m}$)を切り出し、得られた長い切片の観察箇所を変える方法である。これは中空糸膜の半径方向の観察場所を異にする多数の平行な面を事実上一枚の切片のみで観察することに対応する。図3に本測定の実験原理図を示す²⁴⁾。中空糸膜の孔構造の半径方向での変化の様子より製膜条件の詳細も検討できる。マイクロ相分離法を中空糸に適用する際に、中空糸状の原液の内壁と外壁部とからマイクロ相分離が発生させる。この相分離が順次壁の内部に進行するように温度と組成とを制御する。マイクロ相分離で生じた二次粒子が連なって網目構造が形成される。マイクロ相分離を時間的にずらせて積層状に発生させれば、最終的には中空糸に年輪状の多層が積層した膜(多層構造膜)が得られる。多層構造膜の孔構造を特徴づける貫通孔、半貫孔、独立孔の存在確率は一層内での空孔率(この場合、ポイド率³⁾)が支配する²⁵⁾。

4. 中空糸分離膜の機能

逆浸透分離膜としての中空糸膜は海水淡水化技術として実用化されて20年近い。この膜に関して、種々の水溶液に適用し、溶解物質(有機分子も含めて)の分離能の検討も引き続き実施されている²⁶⁾。平均孔径が小さくなるほど、分離特性に及ぼす素材高分子の化学構造の影響が大きい。平均孔径が 50 nm 以下の膜では膜素材と気

図4 平均孔径35nmのBMM(BMM35)のウィルス対数阻止係数のウィルス径 2ν 依存性²⁸⁾

DHBV: アヒルB型肝炎ウィルス

polio: ポリオウィルス

Sindbis: シンドビスウィルス

T4: T4 ファージ

λ -phage: λ ファージ

HSV-1: 人ヘルペスウィルス-1

体分子との間の親和力に関連した透過(表面拡散流れ)が起きる²⁷⁾。

平均孔径が10~80nmの各種のBMM^Rは高いウィルス除去性能と高いタンパク透過性能を持つ。そのため医薬品の精製工程に用いられている。BMM^Rのウィルス除去性能の一例を図4に示す。平均孔径35nmのBMM(BMM35)のウィルス対数阻止係数 Φ ($\Phi = \log_{10} N_0/N_f$, N_0 および N_f はそれぞれ濾過前および濾過後の溶液中のウィルス濃度)のウィルス径 2ν 依存性を示す²⁸⁾。 Φ は 2ν と共に直線的に増加する。 Φ の 2ν 依存性に関する理論式²⁹⁾の結論もこの直線性を支持する。ウィルス径さえ既知であれば膜のウィルス除去性能が予測され、さらにその性能の再現性が確立されている膜を“Validatable Membrane”と定義されている³⁰⁾。この膜はバイオテクノロジーで製造される医薬品の精製工程に適用できる。除去性能の予測は物質の膜透過機構が明らかとなって初めて可能となる。

5. おわりに

高分子膜を利用した物質精製、濃縮技術は確実に進歩しつつある。濾過は温和な条件下で操作できるために食品分野あるいは医薬品分野では不可欠な精製技術となった。社会的要求に合った膜設計が可能になりつつあり、その一例が上述のウィルス除去膜である。膜の研究開発には、製膜-構造-性能を結ぶ因果性を意識した姿勢が求められているといえよう。

引用文献

- 1) 真鍋征一, 高分子, **32** (2), 84 (1983)
- 2) T. Tsurumi et al., *Polymer J.*, **22** (4), 304 (1990)
- 3) T. Tsurumi et al., *Polymer J.*, **22** (8), 751 (1990)
- 4) T. Tsurumi et al., *Polymer J.*, **22** (12), 1085 (1990)
- 5) たとえば植松信一 “ニューメンブレンテクノロジー ‘91シンポジウム” (日本膜学会日本能率協会共催), P1-2-1 (1991)
- 6) 上出健二ら, 高分子論文集, **34**, 205 (1977)
- 7) K. Kamide, S. Manabe, “Materials Science of Synthetic Membranes” (D. R. Lloyd ed.), American Chemical Society, Washington D. C. (1985) p197
- 8) たとえば R. Kesting, A. Manefee, *Kolloid Z.*, **230**, 341 (1969)
- 9) W. Pusch, A. Walch, *J. Membrane Sci.*, **10**, 325 (1982)
- 10) A. Baumgärtner, D. W. Heermann, *Polymer*, **27** 1776 (1986)
- 11) 藤井能成ら, *Polymer Preprints, Japan*, **36**, No.7, 1917 (1987)
- 12) S. Manabe et al., *Polymer J.*, **19** (4), 391 (1987)
- 13) 山本直秀ら, 繊維誌, **48** (10), 576 (1992)
- 14) たとえば M. L. Druins, USP 3801404
- 15) たとえばセラニーズ, GP 3020372
- 16) たとえば三菱レ, 特開昭54-68414
- 17) たとえば東レ, 特開昭53-143671
- 18) たとえば東洋紡, 特開昭54-101918
- 19) たとえば日東電工, 特開昭54-52177
- 20) たとえば東洋紡, 特開昭52-137026
- 21) たとえば高分子学会編, “高分子科学の基礎”, 東京化学同人 (1978), p174
- 22) 真鍋征一ら, 繊維誌, **34** (5), T97 (1981)
- 23) K. Kamide, S. Manabe, “Ultrafiltration Membranes and Applications” (A. R. Cooper ed.), Plenum press (1980) p173
- 24) K. Kamide et al., *Polymer J.*, **21** (3), 241 (1989)
- 25) S. Manabe et al., *Polymer J.*, **20** (4), 307 (1988)
- 26) たとえば B. A. Farnand et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1080 (1987)
- 27) K. Kamide et al., *Polymer J.*, **15** (3), 179 (1983)
- 28) T. Hirasaki et al., “Animal Cell Technology: Basic & Applied Aspects vol. 4” (H. Murakami et al. ed), Kluwer Academic Publishers (1992) p 49
- 29) G. Ishikawa et al., *Membrane*, **16** (6), 376 (1991)
- 30) 真鍋征一, 繊維誌, **48** (6), p 291 (1992)

(平成5年4月13日受理)