「繊維技術を用いた分離技術」特集

分離機能繊維の新動向

辻 田 義 治

1. はじめに

種々の物質の混合物からある特定の物質を単離精製する分離技術は化学工業やエレクトロニクス工業において非常に重要な操作である。化学工学的な分離操作や分離機能繊維を用いた種々の技術が現に広く利用されている。これからの地球環境を想定した場合、従来のエネルギー消費型の分離操作を省エネルギータイプに変更すべく活発な研究開発がなされている。分離機能はここでは物質の分離と狭義に定義する。物質も気体、蒸気、イオン、溶質、低分子物質など種々あり、一概に分離を統一的に論ずる事は大変難しい。例えば、気体・蒸気分離、逆浸透(脱塩、海水の淡水化、浄水処理など)、人工透析、電気透析、限外ろ過、精密ろ過などの種々の分離プロセス名で呼ばれている。後二者は本質的には孔径の大きな多孔材料により実現されている。一方それ以外の分離は孔のない緻密な材料でなされている。この分離プロセスは基本的には緻密な膜・繊維の透過性の相違によってもたらされるものである。したがって透過性を正確に理解すれば良いことになる。上記分離プロセスの透過係数は溶解度係数と拡散係数の積で表現される。すなわち緻密な膜・繊維の物理化学的性質の溶解性と拡散性が明らかになれば分離機能膜・繊維設計ができることになる。より分離効率をあげるために分離性の向上はもちろん、透過量あるいは透過速度を高める必要があり、分離膜・繊維の緻密な部分の薄膜化、大面積化が重要である。両方を達成する方法として繊維技術を駆使した中空糸膜が良く使わ

れている。結局、何をどのくらいのスケールで分離操作するかにより透過量ひいては分離膜・繊維の緻密な部分の膜厚・面積の具体的なサイズが決まることになる。したがって本稿では必ずしも分離材料の形態としての繊維に限定せず、効率的な分離性の新動向に着目して述べたい。必要に応じて中空糸繊維に代表される分離機能繊維に置き換えて、理解していただければ幸いである。分離膜分野でまず最初に解決すべき大きな問題はかん水からの淡水化の分離膜・繊維の開発であり、現状の問題点を照会する。その後で分離機能の今後の動向について私見を含めて幾らか述べたい。

2. 水処理用逆浸透膜

人類の繁栄を支えるためには生活用水の確保がますます重要になりつつある。我が国においても沖縄や福岡県などでは毎年のように水不足の報道を耳にし、逆浸透膜を用いた海水からの淡水化が進行している。中近東においても同様な状況である。海水からの淡水化は依然としてかなりのエネルギーを消費しており、さらなる省エネルギーが期待されている。したがって海水でなくかん水などの浄化を目指した分離膜・繊維の開発が進められている。水中に溶解している塩類や低分子量有機化合物などの高排除率と高透水性の架橋全芳香族ポリアミド逆浸透膜が開発されている。多孔質支持膜に多官能アミン水溶液を含浸させ、多官能酸塩化物の有機溶媒溶液をコーティングし、界面重縮合の結果ポリアミド超薄膜層が得られる¹⁾。その断面の電子顕微鏡写真を図1に示す。超薄

New Trend of Fiber for Separation Function

著者紹介 YOSHIHARU TSUJITA

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

名古屋工業大学材料工学科 教授兼計測分析センター長 工学博士

著者は、透過・分離膜の物理化学、繊維高分子の物理化学を専門とされ、1988年繊維学会賞を受賞されている。著書に、「Membrane Science and Technology」(共著、Marcel Dekker, 1992年)、「エッセンシャル高分子科学」(共著、講談社サイエンティフィック, 1988年)、「大学院高分子科学」(共著、講談社, 1997年)他多数がある。趣味は、音楽鑑賞、ゴルフ、旅行とのこと。

本稿では、分離機能繊維の現状を概観し、すぐにでも解決しなければならない分離中空糸膜の問題点を指摘し、さらにその発展の期待について解説していただいた。

膜層は緻密層からなり分離機能を発現し、多孔膜部分は分離性に関与せず、単に透過性の抵抗にならないよう設計されている。したがって高効率のためには緻密層をより薄膜に多孔部分の孔径を大にする方向での設計指針が確立されている。多官能性のため架橋の導入やイオン化などの化学処理も可能である。図1の最表面近傍に見られるひだ状突起は見かけ上膜面積を増大させ、効果的膜機能を引き出している。この膜の分離性能を表1に示す。この膜は半導体工業で用いられる超純水製造にも活用されている。

図1 界面重縮合により得られたポリアミド超薄膜層を有する非対称膜断面の電子顕微鏡写真(超薄膜層の最表面にひだ状の突起が観察される)

表1 架橋全芳香族ポリアミド逆浸透膜の溶質分離性能(透水量 $16.0(\text{m}^3/\text{day})$)

溶媒	分子量	排除率(%)
食塩	58	99.8
メタノール	32	13
エタノール	46	54
イソプロパノール	60	96
ぶどう糖	180	>99
しょ糖	342	>99

3. 高自由体積高分子膜

従来の気体透過膜の中で透過性の高い膜はポリジメチルシロキサン(PDMS)膜であったが、近年約1桁高い高気体透過性の高分子ポリトリメチルシリルプロピン(PTMSP)が開発された。これは現時点で気体透過係数の最も高い膜である。しかしながらこの高分子膜は経時変化による膜性能の劣化が大きく実用に耐えない状況である。透過係数の経時変化を抑制する共重合化やブレンド化による幾らかの試みがなされているがまだ成功していない様に見える。メタノール処理による透過係数の回復が達成されている²⁾。今後の進展が期待される。この高分子は自

由体積分率が最も大きく0.34であり、拡散係数がPDMS(自由体積分率0.18)と同程度に大きく高透過係数に寄与している。他にポリジフェニルアセチレン系の高分子例えばポリ(1-フェニル-2(p-(トリメチルシリルフェニル)アセチレン)(PTMSDPA)(自由体積分率0.26)も比較的高い透過性を示している³⁻⁶⁾。また自由体積分率はPTMSPより大きい気体透過係数はPDMSと同等なポリ(テトラフルオロエチレン-co-2,2ビストリフルオロメチル-4,5-ジフルオロ-1,3-ジオキソール)共重合体膜も開発されつつある。

次に、PDMS以外的高分子いわゆる高自由体積高分子膜の透過の活性化エネルギーと種々のペネトランの臨界温度の関係を図2に示す。負の透過の活性化エネルギーであり、温度とともに透過係数が減少する系である。これは拡散の活性化エネルギーが溶解熱よりもさらに小さいからである。ペネトランの臨界温度の増加(凝縮性)とともにさらに負の透過の活性化エネルギーを与えている。この挙動は高自由体積高分子膜の特徴である。

図2 高自由体積ガラス状高分子膜の透過の活性化エネルギーと種々のペネトランの臨界温度の関係

ガラス状高分子の非平衡性を利用して、辻田ら⁷⁻¹¹⁾によりガラス状高分子膜の気体透過係数の制御がなされている。sub-Tgアニーリングにより透過係数の抑制がなされ⁷⁾、一方、急速なガラス化による非平衡な構造の瞬間的な凍結により透過係数の向上を達成している⁸⁻¹¹⁾。近年、ガラス状高分子キャスト膜の膜厚の違いによる透過係数の相違が報告されている。すなわち膜厚が厚い程透過性が高く構造との関連および透過性制御の観点で興味深い¹²⁾。今後物理的手法による透過性・分離性の極め細かな制御への発展が期待されている。

4. メゾフェイズ膜

高分子-低分子コンプレックス系を活用した高分子分

離膜が分子認識能あるいは高分離性の観点から注目を浴びている。そのような状況の中で我々はシンジオタクチックポリスチレン(PS)ー芳香族有機溶媒系の規則的な δ form結晶を調製した。PS δ form結晶のコンホメーションはTTGGシーケンスであり、PS側鎖のベンゼン環と芳香族有機溶媒の相互作用により分子間で安定なコンプレックスを形成している。なおこの場合の溶媒は固定されており、回転運動などは起こっていない。この δ form結晶を120-170°Cの熱処理温度で任意の時間熱処理するとTTGGコンホメーション、PS分子鎖間距離は変化せず、コンプレックスを形成している有機溶媒分子だけが脱離する。結果として溶媒分子構造(形状・サイズ)の分子キャビティが存在する種々のメゾフェイズ膜が得られる(図3)。勿論用いる溶媒によって最適な熱処理温度・時間は決まる¹³⁻¹⁶⁾。より高温・長時間の熱処理条件ではTTGGコンホメーションは維持したままであるが分子鎖間距離が収縮した分子キャビティの無い γ form結晶に転移する。

トルエン溶液からキャストしたPS δ form膜を1時間、170°Cで熱処理したメゾフェイズ膜(1T170SPS)はトルエンの形状・サイズの分子キャビティを持つ膜である。この膜への25°Cにおけるトルエンの収着等温曲線を図4に示す。上述の様に、本膜へのトルエンの1st-runの収着においては、トルエンのキャビティを有するのでトルエンのサイトへのLangmuir的収着挙動が特に低圧領域で見られる。高压領域では分子キャビティが十分飽和され、それ以外の無定形部分への溶解型収着が起こっている。1st-runの高压での収着実験終了後室温で十分乾燥して2nd-runの収着挙動を見るともはやこのようなLangmuir的挙動は観測されず、単なる無定形部分への溶解型収着挙動が全圧力範囲で見られるのみである。本メゾフェイズ膜

図4 トルエンからキャストしたシンジオタクチックポリスチレンメゾフェイズ膜(1T170SPS)の25°Cにおけるトルエンの収着等温曲線；(●)：1st-run, (○)：2nd-run

は無定形部分をかなり有しており、本膜の分離材料としての効率をさらに向上させるために、今後結晶化度を高め分子キャビティの含有量を高める必要がある。

25°Cにおける1T170SPS膜へのトルエン/ベンゼン(1:1)のメタノール溶液からのトルエンとベンゼンの収着等温曲線を図5に示す。メタノール溶液からの純成分の収着も合わせて同図に示す。トルエンの分子キャビティへの純成分の収着量とトルエンの選択的収着量が略同等である。特にメタノール溶液から混合溶媒を収着させた場合、分子キャビティへのトルエンの選択的収着が

図3 シンジオタクチックポリスチレンの δ form結晶とメゾフェイズ膜の構造

図5 25°Cにおける1T170SPS膜へのトルエン/ベンゼン(1:1)のメタノール溶液からのトルエン(▲)とベンゼン(△)の収着等温曲線:メタノール溶液からの純成分(トルエン;●,ベンゼン;○)の収着も合わせて図示する。

顯著であり、トルエンとベンゼンの分離が可能である。さらにp-キシレンとm-キシレンの分離の可能性もあり、分子キャビティ制御による今後のさらなる進展が期待される。

5. 光学異性体分離

セルロースやアミロースなどの多糖は光学分割能があるがさらに高効率分離を目指して岡本らは3, 5ジメチルフェニルカルバメート化したセルロースの光学異性体の不斉識別機構を検討した¹⁷⁻¹⁹⁾。同セルロースは規則的な左巻き3/2螺旋構造を形成し、螺旋状のカルバメート基と光学異性体間での水素結合を介して不斉認識が起こることをカルバメート基と異性体間の相互作用エネルギーの分子力場計算による微妙な差(0.11kcal/mol)で説明している²⁰⁾。相互作用エネルギー差が微妙であっても螺旋構造の周期性による分子的多段化によってほぼ100%の光学分割が可能である。このように水素結合雰囲気規則的螺旋周期性によりセルロース分子内での効率化を達成している。今後高分子-低分子化合物間の種々の相互作用を高分子鎖に沿って規則的に配置できれば相互作用の差によって高効率の分離が可能になるだろう。高分子結晶場を利用した分離性の進展が期待される。

最後に無機膜の研究開発も遂行されているが、繊維技術を生かして高分子中空糸膜の特徴である大面積化や超

薄膜化の実現により上述の種々の高分離・高透過性の分離膜・繊維材料が開発されることを期待する。

参考文献

- 1) 栗原優, 池田敏裕, 表面, **31**, 567(1993).
- 2) K. Nagai, A. Higuchi, and T. Nakagawa, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **33**, 289(1995).
- 3) A. Morisato and I. Pinnau, *J. Membr. Sci.*, **121**, 243(1996).
- 4) K. Tsuchihara, K. Masuda, and T. Higashimura, *Macromolecules*, **25**, 5816(1992).
- 5) K. Tsuchihara, K. Masuda, and T. Higashimura, *J. Amer. Chem. Soc.*, **113**, 8548(1991).
- 6) T. Masuda, Y. Iguchi, B.-Z. Tang, and T. Higashimura, *Polymer*, **29**, 2041(1988).
- 7) H. Hachisuka, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *Polymer*, **29**, 2050(1988).
- 8) H. Hachisuka, H. Kito, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1333(1988).
- 9) H. Hachisuka, H. Takizawa, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *Polymer*, **32**, 2382(1991).
- 10) Y. Tsujita, H. Hachisuka, T. Imai, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Membr. Sci.*, **60**, 103(1991).
- 11) H. Hachisuka, Y. Tsujita, A. Takizawa, and T. Kinoshita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **29**, 11(1991).
- 12) K. Nagai, B. D. Freeman, A. Morisato, and I. Pinnau, 個人的私見
- 13) K. Tsutsui, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and T. Kinoshita, *Polymer*, **39**, 5177(1998).
- 14) K. Tsutsui, T. Katsumata, Y. Yamamoto, H. Yoshimizu, T. Kinoshita, and Y. Tsujita, *Polymer*, **40**, 3815(1999).
- 15) K. Tsutsui, Y. Tsujita, H. Yoshimizu, and T. Kinoshita, *ACS Symposium Series*, 733
- 16) K. Tsutsui, T. Katsumata, H. Fukatsu, H. Yoshimizu, T. Kinoshita, and Y. Tsujita, *Polymer J.*, **31**, 268(1999).
- 17) 八島栄次, 岡本佳男, 表面, **33**, 48(1995).
- 18) E. Yashima and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3289(1995).
- 19) 八島栄次, 岡本佳男, ケミカル・エンジニアリング, **1**, 15(1996).
- 20) E. Yashima, M. Yamada, Y. Kaida, and Y. Okamoto, *J. Chromatogr. A*, **694**, 347(1995).