精密濾過用多孔質膜の製法と特徴

平田 繁・松本幹治・大矢晴彦

横浜国立大学工学部物質工学科 化学プロセス工学大講座 ☎ 240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 156

Preparation Methods and Characteristics of Porous Membranes for Microfiltration

Shigeru Hirata, Kanji Matsumoto and Haruhiko Ohya

Department of Material Science & Chemical Engineering, Yokohama National
University, Hodogayaku, Yokohama 240

Cut-off properties of porous membranes for microfiltration depend upon the pore-size distribution of those membranes, because the suspended particles are rejected by the porous membranes based on the size difference between the particle and the membrane pores. Therefore the control of pore size distribution during the membrane preparation is important to achieve a high reliability of the microfiltration processes. In this review, we summarized the conventional preparation methods of three kinds of porous membranes, that is, polymeric, ceramic and metallic membranes, and pointed out that the ceramic membrane has a bright prospect of developing the new industrial fields of microfiltration, although the efficient preparation method of this membrane to supply inexpensively has not been developed yet.

Key words : Microfiltration, Filtration, Porous membrane, Preparation, Suspension, Particle

1. はじめに

精密濾過法は、 $0.01\ \mu\text{m}$ (10 nm) から $10\ \mu\text{m}$ 程度の微細孔を無数に有する多孔質膜によって液体中に懸濁した微粒子やコロイド、菌体などを捕捉・分離する単位操作である。水中に分散した油滴（エマルジョン）等も全く同じ様に分離できることが知られている¹⁾。半導体工業において問題となるサブサブミクロンオーダーの粒子や水中ウイルスのように極めて小さい懸濁粒子は、多孔質膜と粒子の各表面荷電による電気的吸着作用を利用して捕捉・分離することも可能であるが²⁾、通常は懸濁粒子と膜細孔の大きさの違いによって粒子の分離がなされる。したがって、精密濾過の分離精度は多孔質膜の細孔径分布に依存するところが大きく、それを適度に制御

できる様な優れた製膜法が長い間求められてきた。また、ある程度の分離精度が達成されると、続いて優れた耐熱性や耐薬品・溶剤性、機械的強度、モジュール加工性等が要求される様になり、異なる製法や素材による膨大な種類の多孔質膜が開発・商品化されるに至った。

そこで現在、精密濾過用に市販、あるいは開発提供されている有機高分子膜、セラミック膜、金属膜について、その主な製法の種類と特徴を整理してみたい。

2. 有機高分子膜

2.1 相転換法

有機溶剤に有機高分子を溶解させて調製した製膜溶液（キャスト液）をガラス板などに流延（キャスト）した

Fig. 1 相転換法で製膜された酢酸セルロース膜のSEM写真
(FM 45 膜, 富士写真フイルム(株)製)

後、それを適当なゲル化液（有機高分子の不溶な有機溶剤、水など）に浸し、その際に生じる2相分離現象を利用して微細孔を形成させる方法であり³⁾、有機高分子膜の製法として最も一般的に用いられている方法である。すでにセルロース系^{4, 5)}、ポリスルホン⁶⁾、ポリカーボネート⁷⁾、ポリビニルアルコール⁸⁾などを素材とした膜がこの方法で作られており、膜に形成される細孔の径と分布は、キャスト溶液中に含まれる有機溶剤の種類⁹⁾や高分子の添加量¹⁰⁾、高分子のブレンド比¹⁰⁾、ゲル化時間や温度¹¹⁾などによって調節することができる。最近では、相転換法によって得た膜を焼成 (annealing) させたり^{12, 13)}、あらかじめキャスト溶液中に添加しておいた LiCl を相転換後に溶出させたりする方法¹⁴⁾によって開孔率の高い膜を得ることも試みられている。

なお、相転換を行なう方法としては、上記のように、ゲル化浴を用いる方法の他に、キャスト操作後、自然乾燥、あるいは飽和蒸気中で乾燥する方法¹⁵⁾などもあり、これらの製法はセルロース系^{16, 17)}、ポリアミド¹⁸⁾、テフロン¹⁹⁾などを素材とした製膜に利用されている。

相転換法によって製膜された多孔質膜の1例を Fig. 1 に示す。相転換法では、Fig. 1 に示したように、膜の表と裏の緻密さが異なる、いわゆる“非対称膜”と呼ばれる構造の膜が得られる。一般に、多孔質膜の粒子分画性能は、その膜の最も緻密な層における細孔径とその分布に依存するが、Fig. 1 から推察されるように、細孔の

粗い膜面側から濾過を行えば、大部分の粒子は、その裏側の緻密層に到達するまでの間に捕捉されてしまい、膜の見掛けの分画性能は、細孔の緻密な膜面側から濾過を行った場合よりも高くなる。すなわち、細孔の粗い膜面側から濾過を行えば、要求される分離精度に対して、より大きな細孔を有する膜を選択できるわけであり、結果的に高い濾過速度を得ることが可能となる。従って、極めて希薄な懸濁液を大量に濾過する場合などのように、懸濁粒子による膜の閉塞があまり大きな問題とならない場合には、細孔の粗い膜面側から回分方式で濾過を行なう方法が有効となる。しかし、懸濁粒子濃度がある程度高くなると、濾過される粒子によって生じる膜閉塞が無視できなくなり、極端な場合には、ろ液が一滴も出なくなるほど膜閉塞が進行する。したがって、このような場合には、粒子による膜閉塞が生じにくい膜を採用し、クロスフロー濾過操作や逆流操作等によって膜面に堆積した粒子層を取り除いて安定した濾過速度を確保することが重要となるため、細孔の緻密な膜面側から濾過を行なう方が有利となる²⁰⁾。最近では、膜の両面は細孔が粗く、その断面の中央に緻密層を有するような膜も市販され始め^{21, 22)}、そのひとつである BMM 膜（再生セルロース膜、旭化成(株)）は AIDS の原因となる HIV ウイルスを分離するために開発された膜である²³⁾。このような膜は、従来の非対称膜とは異なり、表裏対称な構造を有するため、膜の強度やモジュール加工性に優れている²⁴⁾。

2.2 溶融急冷法

高温では溶剤であるが、低温では非溶剤となるような溶媒に有機高分子を溶融溶解させ、膜状に成形した後、急冷凝固させると、Fig. 2 に示すような網状構造を有する多孔質膜が得られる。この製法は、主に、各種結晶性高分子（ナイロン、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）を素材として多孔質膜を製膜する場合に利用されている²⁴⁾。

2.3 延伸法

まず、ポリプロピレンやポリエチレンのような結晶性の高い高分子を溶融した後、高いドラフト比（巻取り速度／吐出速度）で紡糸し、配向結晶性の高い中空糸を作る。次に、結晶の流動変形の生じない温度において、これを延伸すると、構造的に弱い、中空糸の非晶質部分が選択的に延伸方向に延ばされて微細孔が形成される。こ

Fig. 2 溶融急冷法で製膜されたナイロン-66 膜の表面 SEM 写真
(Ultipore 0.8 膜, Pall 社製)

の後、細孔構造を固定化するための加熱処理を行う場合もある。

テフロン膜 (Gore-Tex[®]) の製法を例にとってみると、まず、分子量約 5 万のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) にケロシンやナフサを潤滑剤として 15~25% 程度混入し、次に 80°C で薄く延ばした後、それらの潤滑剤を加熱除去する。次に、1 軸あるいは 2 軸延伸を行い、最後に 327°C で焼結する。この方法によれば、細孔径 0.02~15 μm、空隙率 25~95% の多孔質膜を得ることができる²⁵⁾。

2.4 抽出法 (レプリカ法)

高分子溶液あるいは分散液中に、後工程で容易に抽出できるような添加剤を加え、これを膜状に成形した後、その添加剤を適当な方法で抽出する方法であり、テフロン膜の製膜などに利用されている。添加剤としては、各種塩類、粒径の均一なシリカや金属の微粉末、澱粉などが採用されている。テフロン膜としては、0.1~2 μm の細孔を有するものが工業的に作られている²⁶⁾。先に相転換法の項で述べた、LiCl (添加物) を相転換後に抽出する方法¹⁴⁾ も、この製法のひとつと考えることができる。

2.5 電子線照射法

10 μm 程度の高分子薄膜に電子線 (荷電粒子) を照射することによって、膜に粒子の軌跡を形成させた後、溶剤によるエッチング処理を行なうことにより、この軌跡を広げて微細孔とする製法である。Fig. 3 に示したポリカーボネート膜 (Nuclepore 膜) はこの方法によ

Fig. 3 電子線照射法で製膜されたポリカーボネート膜の表面 SEM 写真
(Nuclepore 0.4 膜, Nucleopore 社製)

て作られている。この製法による膜は、精密濾過に利用される多孔質膜の中で最も径の均一な円筒型細孔を有することが特徴であり、主に膜表面で微粒子を捕捉するスクリーンタイプのフィルターとして利用されている²⁷⁾。膜に形成される細孔の径や数は、電子線照射時間、エッチングに用いる溶液の種類や濃度、エッチング時間などによって制御できるが、最近では、エッチングの際に膜を隔てた電気伝導度の変化を測定することによって、膜に形成される細孔の径をオンラインで計測、制御する技術が確立された²⁸⁾。

3. セラミック膜

3.1 泥漿成形・焼結法

まず、粒径の均一なセラミックス粉体に、適当な結合剤と水、あるいは有機溶剤を加えて泥漿を作る。次に、これを吸水性の型に流し込むと、その型に接した部分だけが乾燥するので、内部の泥漿を除くことにより、成形がなされる (泥漿鑄込法)。押し成形法による成形も可能である。これをセラミックスの融点よりも低い温度 (タンマン温度) で焼結させると、粒子が互いに融着し、セラミック膜が得られる。結合剤としては、シリカやマグネシウムなどが利用されるが、高温下やアルカリ存在下におけるセラミック膜の使用の際にこれらが溶出して劣化の原因となる可能性もあるため、これらの結合剤をほとんど使用しない高純度セラミック膜なども開発されている。管状、あるいは蓮根に似た形状のモノリス型セラミック膜は主にこの方法で作製される。

Fig. 4 分相法で製膜されたセラミック膜のSEM写真⁴¹⁾

この製法では、膜に形成される細孔の大きさが、原料として使用されるセラミックス粉体の粒径に大きく依存するため、得られる細孔の大きさは0.1～数10 μm と比較的大きい。これよりも小さい細孔を有するセラミック膜を製膜するには、多くの場合、この粗い膜を支持材（基膜）とし、次に述べるゾルゲル法などによって、その表面に細かい細孔を有する活性層（実際に分離のなされる層、緻密層）を形成させる手法が取られる²⁹⁾。

3.2 ゾルゲル法

一般に、微粒子が液体中で沈降せずに分散している場合に、この微粒子をゾル（コロイド）と呼ぶが、ゾルゲル法では、まず、焼成させるとセラミックスになるような金属アルコキシドなどを適当な分散媒中にゾル状に懸濁させる。次に、セラミック膜の支持材をその中に浸し、ゆっくりと一定の速度で引き上げると、支持材がゾルでフィルムコーティングされ、それを乾燥させると支持材表面に均一なゲル層が形成される。従って、これを焼成

させることにより、新たなセラミックスの緻密層を支持材表面に形成させることができる。一般に、1回のコーティング操作によって形成される緻密層は非常に薄く、ピンホール（予定外の大きな細孔）が残りがちであるため、この操作は繰り返し行われる場合が多い。膜に形成される細孔の大きさは、このコーティング回数によって制御され、約1～100 nmの細孔を有するセラミック膜が得られる。

ゾルゲル法によるセラミック膜の製法としては、ペーマイトゾル (γ -A100H) を用いて α -アルミナの支持材表面に γ -アルミナ薄層を形成させる方法が数多く報告されている^{30)～32)}。 α -アルミナの微粒子を水に懸濁させた液で支持材をフィルムコーティングし、乾燥、焼結させるだけでも、細孔径0.1～1 μm 程度の膜を作ることができるが、それよりも細孔の細かい膜は、ペーマイトゾルを用いなければ得られない^{33)・34)}。

一方、ゾルゲル法を利用した多孔質シリカガラス膜の作製も試みられている³⁵⁾。特に耐アルカリ性を向上させる添加物として知られるジルコニアは、泥漿成形・焼結法では約20%までしか添加できないが、SiとZrのアルコキシドを原料としてゾルゲル法による製膜を行なうと、より高いジルコニア含有量(30～50%)を有する ZrO_2 - SiO_2 系耐アルカリ性多孔質ガラス膜を製膜することが可能である^{35)～37)}。

3.3 分相溶出法

$\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ からなるホウケイ酸ガラスを成形し、500～650℃で熱処理すると、 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ 相と SiO_2 相に分かれる（分相現象）。そこで、酸に可溶性 $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$ 相のみを硫酸などを用いた酸処理によって溶出すると、多孔質なシリカガラス層が得られる³⁸⁾。この手法は分相溶出法、あるいは単に分相法と呼ばれている。

この製法によって得られるセラミック膜は、一般に、熱および化学的安定性に優れており、またその細孔径は、熱処理の温度や、酸処理に用いる酸の濃度、処理時間などによって、数nmから数10 μm の広い範囲で比較的容易に制御することができる。したがって、これまでに、上記組成のホウケイ酸ガラスに微量(3 wt%)の Al_2O_3 を添加した原料による逆浸透膜³⁹⁾や気体分離膜⁴⁰⁾、 Na_2O の代わりに CaO を原料に用いた多孔質膜⁴¹⁾などが作製されている。分相溶出法によって得られたセラミック膜の表面および断面の一例をFig. 4に示す⁴¹⁾。

Fig. 5 CVD法で製膜されたセラミック膜のSEM写真⁴²⁾

3.4 CVD法

CVD法は、気体原料から化学反応を経て薄膜や微粒子などの固体材料を合成するプロセスであるが、最近になって、気相中で合成した超微粒子を強制荷電し、それを直流電界によってセラミック膜の支持体表面に沈着させ、そのまま焼結させて緻密層を得るという新しいセラミック膜の製法が開発された^{42)・43)}。この製法によれば、支持膜表面に堆積したセラミックスの超微粒子が、誘電分極によってパールチェーン状につながり、そのまま焼結するため、 $0.1\ \mu\text{m}$ から数 μm 程度の極めて均一な径の細孔が得られ、かつ、高い空隙率を有する活性層（緻密層）が支持材表面に形成される。得られたセラミック膜の表面および断面の一例をFig. 5に示す⁴²⁾。

この製法において、形成される細孔の大きさを支配している因子は、最初の気相反応によって得られる超微粒子の粒径であるが、これは気相反応の原料となる反応ガスの濃度によって制御できるため、細孔径の制御も比較的容易である。

3.5 溶出処理によるムライト質多孔体の作製

Al_2O_3 と SiO_2 を主成分とするセラミックスの焼成体には、発達したムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)の結晶が形成される。そこで、そのマトリックスを混酸($\text{HF} + \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)によって溶出させ、ムライト質のみを残すことにより、多孔質体を得るのが本製法である。この製法では、原料となる $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ に添加する第3成分によって、Fig. 6に示したような異なる細孔構造を有するセラミック膜が得られる⁴⁴⁾。その細孔径は、第3成分として CaO を添加した場合に約 $3\ \mu\text{m}$ 、その他の成分を添加した場合にはサブミクロンの範囲である。

4. 金属膜

金属膜は、セラミック膜と同様に、耐熱性（高温および低温）に優れているものの、高温側の限界耐熱温度はセラミック膜の場合よりもやや低い（約 500°C ）。しかし、機械的強度はかなり高く、特に耐衝撃性に関してはセラミック膜よりもはるかに優れている。また、素材となる金属は成形加工性に優れているため、すでに構造の異なる種々の金属膜が市販されている。金属膜は一般に、酸化されにくいステンレス鋼の粉末、金網、長繊維、短繊維などを膜状に成形し、無酸素雰囲気中で焼結する方法によって製膜される^{45)~47)}。膜の空隙率は原料となるステンレス鋼の形状や大きさなどによってかなり自由に制御することが可能であるが、高い空隙率を有する金属膜を製膜する場合には、金属薄板に無数の孔を打ちぬいたパンチングメタルや適当な金網などにより、その片側あるいは両側を補強する必要がある。金属素材としてはステンレス鋼の他に、真鍮やニッケルなどの合金なども用いられる²⁴⁾。

5. おわりに

精密濾過に用いられる多孔質膜の製法について過去に報告された論文等を中心に整理・概説してきたが、一般に、有機高分子膜および金属膜の場合には、すでにそのほとんどの製法が実用化され、数多くの多孔質膜が商品化されているのに対して、セラミック膜の場合には、依然として研究段階に留まっている製法が多い。これは、素材（セラミックス）の性質上、焼成や高温処理を必要とすることや、得られる膜が柔軟性に欠け、特に耐衝撃性に乏しいために扱いが容易でないこと、さらに他の素

Fig. 6 第3成分と焼成温度(図中)が溶出処理によって得られるムライト質多孔質体の構造に及ぼす影響 (表面 SEM 写真)

材(有機高分子, 金属)の場合よりも膜が高価になることなどが原因となって, 大量生産に結びつけにくいことがその主な原因であろうと推測される。しかし, セラミック膜には, 耐熱性, 耐薬品・溶剤性, 寸法安定性, 機械的強度(耐圧性)等に優れるといった数多くの長所がある

ため, 従来の多孔質膜では使用に絶えられないような新たな工業分野に適用されていくことが期待されており, その製法は大量生産, 低価格化に向けて, 今後, さらに発展していくものと思われる。

文 献

- 1) 殿岡康彦, 井上一郎: 理化学研究報告, **61** (4), 161 (1985)
- 2) 西村民男: 防菌防, **17** (1), 23 (1989)
- 3) Manjikian, S. and M. I. Foley: OSW R & DP Rept., No. 612 (1970)
- 4) 松田正治, 神沢千代志, 小林力夫: 膜, **12** (1), 49 (1987)
- 5) Schwarz, K. R. and H. G. Hicke: *J. Membr. Sci.*, **34**, 283 (1987)
- 6) Yunlan, G., S. Mingren and H. Jiajun: *Desalination*, **62**, 173 (1987)
- 7) Bodzek, M. and J. Bohdziewicz: *J. Membr. Sci.*, **60**, 25 (1991)
- 8) Chen, L. and T. Young: *J. Membr. Sci.*, **59**, 15 (1991)
- 9) Bargeman, D., E. Vugteveen, J. Hennepe, J. Van't Hof and C. A. Smolders: Synth. Polym. Membr., Proc. Microsymp. Macromol., 29 th, 637 (1987)
- 10) Lafreniere, L. Y., F. D. F. Talbot, T. Mat-suura and S. Sourirajan: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (11), 2385 (1987)
- 11) Bodzek, M. and J. Bohdziewicz: *J. Membr. Sci.*, **60** (1), 25 (1991)
- 12) Schwarz, H. H. and K. Richau: Synth. Polym. Membr., Proc. Microsymp. Macromol., 29 th, 591 (1987)
- 13) Schwarz, H. H., K. Richau and H. G. Hicke: *J. Membr. Sci.*, **34** (3), 283 (1987)
- 14) Bottino, A., G. Capannelli, S. Munari and A. Turturro: *Desalination*, **68** (2-3), 167 (1988)
- 15) Zhenkun, Z., Z. Huanxin and C. Ruiying: *Desalination*, **62**, 165 (1987)
- 16) K. H. Maier and W. Grassmann: U. S. Pat. 3, 129, 159 (1961)
- 17) 富士写真フィルム (株): 特開, 昭 50-122565 (1975)
- 18) S. Lovell and J. Bush: U. S. Pat. 2, 783, 894 (1955)
- 19) 住友電気工業(株): 特開, 昭 49-118761 (1974)
- 20) 川勝孝博, 中尾真一, 木村尚史: 化学工学会大 57 年会要旨集, B117 (1992)
- 21) 大野清一: 防菌防, **11**, p. 588 (1983)
- 22) 大谷純也, 佐々木純: 化学工学協会第 54 年会要旨集, p. 656 (1989)
- 23) 真鍋征一: *Boundary*, **4**, 63 (1988)
- 24) 松本幹治, 平田 繁: “最近の化学工学 41 膜分離工学—その現状と工業的応用—”, 77, 化学工業社 (1989)
- 25) 大矢晴彦, 丹羽雅裕: “高機能分離膜”, p. 3, 38, 39, 共立出版 (1988)
- 26) メリッシュ, S. F.: 特公, 昭 46-25267 (1971)
- 27) 大矢晴彦: “膜利用技術ハンドブック”, P. 715, 幸書房 (1978)
- 28) Mehla, P. S., S. K. Chakarvarti and N. Singh: *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15** (1-4), 305 (1988)
- 29) 清水康利: 膜, **15** (4), 179 (1990)
- 30) B. E. Yoldas: *Ceramic Bulletin*, **54**, 286 (1975)
- 31) 鈴木文男, 小野里健二, 柳沼淳子, 黒川洋一: 高分子論文集, **43** (11), 767 (1986)
- 32) Leenaars, A. F. M. and A. J. Burggraaf: *J. Colloid Interface Sci.*, **105** (1), 27 (1985)
- 33) Terpstra, R. A., B. C. Bonekamp, H. M. van Veen, A. J. G. Engel, R. de Rooy and H. J. Veringa: *Sci. Ceramics*, **14**, 557 (1988)
- 34) Terpstra, R. A., B. C. Bonekamp and H. J. Veringa: *Desalination*, **70**, 395 (1988)
- 35) MOL 編集部: MOL, (1), 24 (1987)
- 36) Yazawa, T., H. Tanaka, H. Nakamichi and T. Yokoyama: *J. Membr. Sci.*, **60**, 307 (1991)
- 37) 野上正行: 窒素協会誌, **93** (4), 195 (1985)
- 38) Schnabel, R. and W. Vaulont: *Desalination*, **24**, 249 (1978)
- 39) 矢沢哲夫, 田中博史, 江口清久, 山黒隆夫: 日本化学会誌, (5), 866 (1985)
- 40) 矢沢哲夫, 田中博史, 江口清久: 日本化学会誌, (2), 201 (1986)
- 41) 中島忠夫, 清水正高: 化学工学論文集, **15** (3), 645 (1989)
- 42) 山本英夫: ケミカル・エンジニアリング, (12), 985 (1990)
- 43) Lin, Y. S. and A. J. Burggraaf: *Chem. Eng. Sci.*, **46** (12), 3067 (1991)
- 44) 阿部久雄, 関秀哉, 福永昭夫, 江頭誠: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97** (6), 604 (1989)
- 45) 西村正人: MOL, **24**, 21 (1986)
- 46) 松永有志夫: “ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 89”, p. 5-1-1, 日本能率協会 (1989)
- 47) 水木正光: 同上, p. 5-2-1 (1989)

(受付 1993 年 7 月 5 日)