

新しい機能性膜の開発

OMC シーエムシー

新しい機能性膜の開発 (TR No.73)

1985年6月25日 第1刷発行 定価 44,290円
(本体 43,000円・税 1,290円)

発行者 境 鶴雄

発行所 株式会社 シーエムシー
東京都千代田区内神田1-5-4
(ミヤコビル) 電話03(293)2065

発売元 株式会社 ジ ス ク
東京都千代田区内神田1-5-4
(ミヤコビル) 電話03(293)2061
大阪市北区西天満4-7-10
(昭和ビル) 電話06(364)7571

[印刷 桂印刷株式会社]

落丁・乱丁本はお取替いたします。

©1985

は　じ　め　に

本書は最近とくに、著しい進歩を見せている機能性膜の素材開発と各社新製品の特徴、物性、用途の将来性などをテーマに各素材開発研究者、製品開発担当者、技術者など第一線の方々に御執筆いただき、編集したものである。

海水淡水化事業に始まる分離膜の開発は、アンモニア合成など化学工業分野や石油精製工程での水素回収用に使用される高性能水素分離膜、新しい水処理方法に使用される高耐熱性分離膜など、より高機能な膜開発が要求されてきている。

また、昨今の半導体工場の増設ラッシュは超純水製造装置用として、限外濾過・逆浸透膜の需要を激増させ、さらに品質の高い膜が必要とされている。

本書は新製品が続々と上市される中で、注目される膜素材、モジュール、装置などをできるかぎり取り挙げ、現時点での技術と将来の膜素材を網羅するよう編集した。

弊社では昭和 56 年 7 月に「機能性膜の最先端技術」、昭和 58 年 2 月に「機能性膜の実際応用技術」を発行し、いずれも好評を得た。

本書は機能性膜シリーズの第 3 弾として発行するものであり、関連機能性膜の開発を行うメーカーはもちろんのこと、ユーザーである食品、医薬品、繊維、塗料、写真、エレクトロニクス関係の製造担当技術者にも本書がお役に立てば幸甚である。

1985 年 6 月

シーエムシー編集部

(担当：辻　賢司)

執筆 者 一 覧（執筆順）

梶 山 千 里	九州大学 工学部
宮 木 義 行	東洋曹達工業(株) 東京研究センター
秋 元 明	東洋曹達工業(株) 東京研究センター
浅 川 史 朗	松下技研(株) 研究開発部門
斉 藤 幸 廣	松下技研(株) 研究開発部門
神 沢 千 代 志	化学技術研究所 企画室
沖 田 晃 一	住友電気工業(株) 研究開発本部
平 島 義 郎	倉敷紡績(株) 技術研究所
高 橋 幹 雄	倉敷紡績(株) 非繊維事業開発グループ
谷 山 宰	東洋紡績(株) 総合研究所
仲 川 勤	明治大学 工学部
大 友 輝 雄	ダイセル化学工業(株) セパレーションシステム事業部
神 山 義 康	日東電気工業(株) 膜モジュール事業推進部
大 谷 武 治	三菱レイヨン(株) メディカル事業部
堀 尾 俊 一 郎	(株)クラレ 膜事業推進部
岡 本 健 彦	(株)クラレ 倉敷工場
平 野 弘 道	住友化学工業(株) 新事業開発本部
野 中 章 行	デュポン・ジャパン・リミテッド 合成樹脂事業部
鶴 飼 哲 雄	東洋紡績(株) 岩国機能膜工場
坂 本 保	丸善エンジニアリング(株) 第二営業部
坂 田 勝	日本モンサント(株) 化学品合成樹脂部
志 賀 泰 平	倉敷紡績(株) 非繊維事業開発グループ
荻 野 孝 雄	住友電気工業(株) ゴムプラスチック事業部
勝 矢 寛 雄	住友電気工業(株) ゴムプラスチック事業部
磯 村 昭 彦	住友電気工業(株) ゴムプラスチック事業部
富 田 和 一	住友電気工業(株) ゴムプラスチック事業部
高 坂 隆 夫	日本精線(株) 金属繊維部
重 見 昌 哉	日本精線(株) 金属繊維部
佐 田 俊 勝	徳山曹達(株) 技術研究所
花 田 文 夫	徳山曹達(株) 技術研究所
小 淵 康 利	徳山曹達(株) 特品事業部
浅 輪 達 郎	旭硝子(株) 化学品部

目 次

第1章 新しい膜素材の開発

1 超薄型酸素富化膜……………梶山千里…	3	4.2 酸素富化膜の特徴……………	26
2 モザイク荷電膜…宮木義行, 秋元明…	6	4.3 酸素富化膜の実例……………	28
2.1 はじめに……………	6	4.4 燃焼への応用……………	32
2.2 モザイク荷電膜とは……………	6	4.5 おわりに……………	32
2.2.1 構造とイオン輸送の原理……………	6	5 三次元構造膜(ポリケイ皮酸ビニル	
2.2.2 分離精製分野におけるモザイク荷電膜の一般的特徴……………	9	膜)……………神沢千代志…	34
2.3 多元ブロック共重合体モザイク荷電膜とその物質輸送特性……………	11	6 セルロース限外濾過膜…神沢千代志…	36
2.3.1 モルホロジーと物性……………	11	7 プラズマ重合膜……………沖田晃一…	40
2.3.2 塩と水の輸送……………	12	7.1 はじめに……………	40
2.3.3 各種溶質の膜透過性……………	13	7.2 水素分離膜……………	40
2.3.4 生体適合性……………	15	7.3 おわりに……………	42
2.4 モザイク荷電膜を用いた分離システム……………	16	8 ポリエーテルサルホン膜	
2.5 おわりに……………	18	…平島義郎, 高橋幹雄…	44
3 フッ素系アニオン交換膜…秋元 明…	20	8.1 はじめに……………	44
3.1 はじめに……………	20	8.2 ポリエーテルサルホン膜の特徴…	44
3.2 膜の合成法……………	21	8.2.1 大きい濾過速度と長い濾過寿命……………	44
3.3 膜の特性……………	21	8.2.2 微生物, 微粒子の確実な捕捉……………	46
3.3.1 膜の電気化学的特性……………	21	8.2.3 すぐれた耐熱性……………	46
3.3.2 膜の安定性……………	23	8.2.4 低いタンパク吸着性……………	47
3.3.3 機械的特性……………	24	8.2.5 すぐれた耐薬品性……………	48
3.4 工業膜と各種の応用開発……………	24	8.3 おわりに……………	48
4 酸素富化膜…浅川史朗, 斉藤幸廣…	26	9 酢酸セルロース系水素分離膜	
4.1 はじめに……………	26	…谷山 宰…	49
		9.1 はじめに……………	49

9.2 膜の構成……………	49	9.4.5 圧力依存性……………	52
9.2.1 膜の微細構造……………	49	9.4.6 操作範囲……………	53
9.2.2 膜形状……………	50	9.4.7 耐不純ガス性……………	53
9.3 モジュールの構成……………	50	9.4.8 モジュール特性……………	53
9.3.1 モジュールの構造……………	50	9.5 用途……………	54
9.3.2 中空繊維膜による分離……………	51	10 親水性高分子膜……………仲川 勤…	55
9.4 ガス分離透過性能……………	51	10.1 はじめに……………	55
9.4.1 各ガスの透過速度……………	51	10.2 透析用高分子膜……………	56
9.4.2 ガス分離係数……………	51	10.3 ソフトコンタクトレンズ用親水性 膜素材……………	59
9.4.3 ガス透過流量……………	52	10.4 おわりに……………	60
9.4.4 温度依存性……………	52		

第2章 各社新製品と用途開発

1 限外濾過膜……………	65	1.2.3 ポリスルホン系キャピラリー 型限外濾過モジュールの種類 と特徴……………	73
1.1 ポリエーテルサルホン膜<DUS- 40,-05 — ダイセル化学工業 (株)> ……大友輝雄…	65	(1) ポリスルホン系キャピラリーモ ジュール(NTU-3050-C4U)…	76
1.1.1 はじめに……………	65	(2) 耐熱ポリスルホン系キャピラリ ーモジュール(NTU-3050- C3R)……………	77
1.1.2 耐熱膜素材……………	65	1.2.4 おわりに……………	79
1.1.3 耐熱性限外濾過膜DUS-40, -05……………	66	1.3 ポリオレフィン系スパイラル膜 <NTU-2120-日東電気工業 (株)> ……神山義康…	81
(1) DUS 膜の調製……………	66	1.3.1 はじめに……………	81
(2) DUS 膜の耐熱性, 分離特性…	66	1.3.2 ポリオレフィン系限外濾過膜 (NTU-2120) の特徴…………	81
(3) DUS 膜の耐薬品性……………	68	1.3.3 ポリオレフィン系限外濾過膜 スパイラルエレメント(NTU- 2120-S6E) の特徴…………	82
1.1.4 耐熱管状モジュールの開発…	69	1.3.4 おわりに……………	84
1.1.5 おわりに……………	71		
1.2 ポリスルホン系キャピラリー膜 <NTU-3050 — 日本電気工業 (株)> ……神山義康…	72		
1.2.1 はじめに……………	72		
1.2.2 ポリスルホン系キャピラリー 膜(NTU-3050) の特徴…	72		

1.4 ポリサルホン中空糸膜<VIP-3017	2 逆浸透膜……………104
——旭化成工業(株)>…編集部… 86	2.1 PAN系プラズマ改質膜(ソルロ
1.4.1 はじめに…………… 86	ックス膜——住友化学工業(株))
1.4.2 VIP-3017の特徴…………… 86	…平野弘道…104
1.4.3 モジュールの構造と性能…………… 87	2.1.1 はじめに……………104
1.5 親水性ポリエチレン中空糸膜<ク	2.1.2 ソルロックス膜……………104
リンスイ——三菱レイヨン(株)>	2.1.3 逆浸透モジュール……………105
…大谷武治… 89	(1) モジュールの構造……………105
1.5.1 はじめに…………… 89	(2) 住化式逆浸透モジュールの
1.5.2 ポリオレフィン微多孔質中空	特徴……………107
糸の構造と特性…………… 89	(3) 住化式逆浸透モジュールの
(1) 基本特性…………… 89	用途……………107
(2) 親水性ポリエチレン中空糸膜の	2.2 アラミド樹脂, スパイラル膜(パ
特徴	ーマセップB-15——デュボン・
1.5.3 飲料水用浄水器…………… 91	ジャパン・リミティッド
(1) 基本設計…………… 93	…野中章行…109
(2) クリンスイの仕様と性能…………… 94	2.2.1 はじめに……………109
(3) その他…………… 95	2.2.2 B-15スパイラルモジュ
1.5.4 おわりに…………… 95	ール……………109
1.6 カートリッジ型ポリサルホン中空	(1) モジュールの構造……………109
糸膜……堀尾俊一郎, 岡本健彦… 97	(2) 性能の概要……………110
1.6.1 はじめに…………… 97	(3) 膜材質……………111
1.6.2 カートリッジ型中空糸膜モジ	(4) アラミド膜の特長……………111
ュールの特長…………… 97	2.2.3 システムとして……………112
(1) 構造…………… 97	(1) システムとしての特長……………112
(2) モジュールの性能…………… 97	(2) 膜の表面処理の可能性……………112
1.6.3 カートリッジフィルターの用	2.2.4 逆浸透法の応用と今後……………112
途例……………100	2.2.5 おわりに……………113
(1) パイロジェンフリー熱水の	2.3 複合膜(NTR-7100-7200——日
製造……………100	東電気工業(株)) ……神山義康…114
(2) 超純水の製造……………101	2.3.1 はじめに……………114
1.6.4 おわりに……………103	2.3.2 ニットー・複合膜の種類と

特徴	114	用途	136
2.3.3 複合膜 (NTR - 7100) の		(1) 炭酸ガス分離	136
性能	116	(2) 水素ガス分離	136
2.3.4 複合膜 (NTR - 7200) の		(3) その他の分野	138
性能	118	3.3.4 商業プラントの設計につ	
2.3.5 おわりに	120	いて	139
2.4 セルローストリアセテート中空		3.3.5 おわりに	139
糸膜<ホロセップ— 東洋紡績		3.2 ガス分離膜 (プリズム・セパレー	
(株)> 鶴飼哲雄	122	ター — 日本モンサント(株))	
2.4.1 はじめに	122	…坂田 勝	141
2.4.2 中空糸膜とモジュール	122	3.2.1 はじめに	141
2.4.3 逆浸透法の応用例	127	3.2.2 装置の概要ならびに特徴	141
(1) かん水脱塩	127	(1) 安定な高分子中空糸膜の使用	141
(2) 海水淡水化	128	(2) 標準モジュール・標準スキッド	
2.4.4 おわりに	128	方式の採用	142
2.5 ポリエーテル系合成複合膜<SPシ		(3) 省エネルギー型の設計が可能	142
リーズ— 東レ(株)> 編集部	130	(4) 省力化に最適	143
2.5.1 はじめに	130	(5) 工業用システムにおける運転	
2.5.2 PEC - 1000 の構造	130	条件	143
2.5.3 PEC - 1000 の特徴	130	3.2.3 プリズム・セパレーターの使	
2.5.4 東レ型スパイラルエレメント		用分野	144
の特徴	131	(1) 水素分離	144
2.5.5 東レ合成複合膜逆浸透エレ		(2) 炭酸ガス分離	144
メント (SPシリーズ) の用途	132	(3) 空気分離	144
3 ガス分離膜	133	3.2.4 ライセンス関係	144
3.1 酢酸セルロースガス分離膜 (セパ		3.2.5 今後の展望	145
レックス— 丸善エンジニアリン		4 精密濾過膜	147
グ(株) 坂本 保	133	4.1 フッ素樹脂ブリーツ型膜 (クラン	
3.3.1 はじめに	133	フィル— 倉敷紡績(株))	
3.3.2 スパイラル型エレメントの		…志賀泰平, 高橋幹雄	147
構造	133	4.1.1 はじめに	147
3.3.3 セパレックス式ガス分離膜の		4.1.2 クランフィルの特徴	147

(1) 低圧で高い流量が得られる……	147	子濾過……	165
(2) 耐薬品性、耐熱性がすぐれて いる……	147	(2) 各種工業薬品、化学原料の精密 濾過および精製……	166
(3) 高い除粒子性能……	154	(3) 医薬品および食品の除菌……	166
(4) 豊富な商品群……	154	4.2.7 おわりに……	166
4.1.3 おわりに……	158	4.3 ステンレス鋼繊維焼結フィルター (ナスロン・ファインポア, エク セルポア——日本精線(株)) 高坂隆夫, 重見昌哉…	167
4.2 フッ素樹脂膜(ポアフロン®カー トリッジフィルター——住友電気 工業(株)) ……荻野孝雄, 勝矢寛雄, 磯村昭彦, 富田和一…	159	4.3.1 はじめに……	167
4.2.1 はじめに……	159	4.3.2 フィルターの種類……	167
4.2.2 ポアフロン®カートリッジフ ィルター用メンブランフィル ターの特長……	159	(1) 分類……	167
4.2.3 ポアフロン®カートリッジフ ィルターの構造および標準仕 様……	160	(2) ステンレス製フィルターの 種類……	167
4.2.4 ポアフロン®カートリッジフ ィルターの基本設計……	162	4.3.3 ステンレス鋼繊維焼結フィル ター「ナスロン・ファインポ ア」……	168
(1) メンブランフィルターの物理的 特性および支持構造……	162	(1) 概要……	168
(2) メンブランフィルターの粒子捕 捉機構……	162	(2) 特徴……	168
(3) メンブランフィルターの支持 体……	163	(3) 機能性……	169
4.2.5 カートリッジの特長……	163	4.3.4 ステンレス鋼短繊維焼結フィ ルター「エクセルポア」……	171
(1) 接液部がすべてフッ素樹脂……	163	(1) 概要……	171
(2) 濾過の信頼性が抜群……	164	(2) 特徴……	172
(3) シールの信頼性……	164	(3) 機能面……	172
(4) ニーズに応じた設計が可能……	165	4.3.5 用途……	174
4.2.6 用途……	165	(1) 繊維焼結体フィルターメディア 「ファインポア」……	174
(1) 半導体製造用高純度薬品の微粒		(2) 短繊維焼結フィルターメディア 「エクセルポア」……	175
		4.3.6 おわりに……	175
		4.4 ポリオレフィン系中空糸膜(マイ	

クローザPW - 303, PW - 103	
— 旭化成工業(株) 編集部	176
4.4.1 はじめに	176
4.4.2 膜構造	176
(1) 表面構造	176
(2) 断面構造	176
(3) 透水性能	176
4.4.3 孔径分布	177
4.4.4 除去性能	177
4.4.5 モジュールの構造と濾過方法	178
(1) モジュールの構造	178
(2) 濾過方法	178
4.4.6 用途展開	179
5 イオン交換膜	180
5.1 酸の回収と装置 (NEOSEPTA - AFN— 徳山曹達(株))	
佐田俊勝, 花田文夫, 小淵康利	180
5.1.1 はじめに	180
5.1.2 電気透析による酸の回収	180
(1) 電気透析と酸の電気透析用の膜	180
(2) 電気透析による廃酸処理の例	182
5.1.3 拡散透析による酸の回収	182
(1) 拡散透析と酸の拡散透析用の膜	182
(2) 拡散透析プロセス	185
(3) 拡散透析の利用	187
5.1.4 圧力差による酸の回収	188
5.1.5 おわりに	189
5.2 食塩電解用イオン交換膜 (フレミオン)	192
浅輪達郎	192
5.2.1 はじめに	192
5.2.2 フレミオン (パーフルオロカルボン酸膜)	194
(1) 膜素材の特質	194
(2) 実用フレミオン膜の構成と電解性能	195
5.2.3 旭硝子フレミオン法食塩電解技術	198
(1) AZEC 電解槽	198
(2) 食塩電解プロセス	199
(3) イオン膜法プロセスの優位性	200

第 1 章 新しい膜素材の開発

第 1 章 新しい膜素材の開発

1 超薄型酸素富化膜

梶山千里*

特異な流動性や配向性をもつ液晶を高分子固体膜内に安定に保持した複合超薄膜の調製は、機械的および熱的に安定でかつ種々の型式のモジュール化の可能な新しいタイプの液膜として興味がある。高分子／液晶複合膜に使用するネマチック液晶の粘度は低く、磁場、電場、基盤の表面力や機械力で容易に分子配向は変化する。ネマチック液晶の粘度は、通常の液体と同様、温度の上昇とともに低下する。しかし、液晶相から等方性相への転移温度域で、粘度は急に大きくなり、液体になると再び正常にもどる。すなわち、ネマチック液晶の粘度は等方性相の粘度より低いという特徴がある。ネマチック液晶状態の粘度は常温における水の値よりわずかに大きいだけである。透過分子やキャリアの有効の移動相となる液晶相を、高分子／液晶複合膜内にいかに多量に、かつ安定に保持するかが、複合膜の開発とその実用化に重要な研究課題となる。

高分子／液晶複合膜中の両構成素材の凝集状態を、熱測定、力学測定および電子顕微鏡観察に基づき検討してみる。高分子マトリックスとしてポリ塩化ビニル (PVC)、液晶物質として N -(4-エトキシベンジリデン)-4'-ブチルアニリン (EBBA) を使用した。PVC のガラス転移温度 T_g は 355 K に観測される。また、EBBA の結晶 - ネマチック相転移温度 T_{NI} とネマチック - 等方性相転移温度 T_{NI} は 304 K と 355 K に観測される。複合膜の場合には、PVC の T_g は約 30 K 低下し、EBBA が PVC に対して可塑剤の役目をしている。また、30 重量% の EBBA を含む複合膜では、EBBA の結晶 - ネマチック相転移による吸熱極大は観測されず、EBBA が 30 重量% までは、EBBA 分子が PVC 中にほぼ分子状に混合していることを示唆している。EBBA を 60 重量% 混合すると、EBBA 単独相が相分離して、液晶自身の相転移による吸熱極大が明確に観測される。PVC/EBBA 複合膜から熱エタノールで EBBA を抽出すると膜中に含まれる EBBA のうち約 95% が容易にエタノールで抽出されるので、EBBA は PVC マトリックスが形成するスポンジ状孔内を連続ドメインとして存在していることは明らかである。60 重量% の液晶を含む高分子／液晶複合膜は高分子マトリックスが形成する網目状あるいはスポンジ状構造中の空孔内に液晶相が膜の表から裏まで三

* Tisato Kajiyama 九州大学 工学部

次元連続相として存在するため、低粘度の液晶相が透過物質の有効な拡散相となる。熱測定から明らかのようにEBBAはPVCマトリックスに対して可塑剤として働くため、室温における40/60複合膜(60重量%のEBBAを含む)の破断ひずみは400%にも達する。高分子/液晶複合膜の工学的応用の展開を図るためには超薄膜化(厚さ ~ 10 nm)は必要であり、上述した膜の凝集構造や機械的性質は、薄膜化の条件を十分に満足している。

高分子/液晶複合超薄膜は、水面展開法により調製することができる。40/60高分子/液晶混合物をテトラヒドロフラン(THF)とトルエンの混合溶媒に溶解し、溶液を水槽の壁ぎわにし1滴落すと、溶液は水面上を自発的に広がり、厚さ10 $\sim$ 30 nmの複合膜が形成される。複合膜の素材の凝集状態と膜厚は混合溶媒比と溶液濃度に強く依存する。展開溶媒であるTHF/トルエン比と溶質濃度に適当な条件を選ぶとマトリックス高分子がフィブリル状多孔性網目となり、液晶はその空孔中に充填した複合膜を調製することが可能となる。したがって、このような膜構造では、液晶は膜の表から裏まで貫通した連続ドメインを形成しており液晶が透過物質の有効な移動相となり得る。水面展開薄膜は厚さ数10 nmにもかかわらず非常に柔軟性に富んでいるため、水面上に自己拡散している膜の一端を円筒あるいは板状のプラスチックにとりつけ、水槽の壁ぎわに40/60高分子/液晶混合溶液を静かに連続的に滴下しながら、プラスチック支持体上に連続的に薄膜を巻き取ることができる。小角X線散乱撮映のために1000層累積した膜を使用している。末端に $-C\equiv N$ などのような極性グループを持つ液晶の場合には、水面展開法で調製した高分子/液晶超薄膜内で液晶分子の長軸が複合膜表面に垂直に配列凝集することが小角X線散乱測定より確かめられている。水面展開膜から溶媒が蒸発する時に、PVCのフィブリル状多孔質網目が収縮し、ラングミュアー・ブロッジェット法により単分子膜作製時の固体凝縮膜と同様な条件が自然に生じるためと考えられる。適当な高分子/液晶系を選択すると10層程度の単分子膜を一度に累積できるという新しい型のLB型膜が調製できる。

高分子/液晶複合膜で透過物質の移動相となる液晶相は、液体に匹敵する易動性を有する。酸素との親和性が良好で、すでに人工血液中の酸素キャリアーとして研究されているフルオロカーボンモノマー(FC)をこの系に導入し、その酸素選択透過性から酸素富化膜への応用が検討されている。常温で安定かつすぐれた酸素溶解性を有するフルオロカーบอนを、界面活性剤ミセル中に保持したまま、PVC/EBBAブレンド溶液中に分散させ、三元複合膜を調製した。三元複合膜の組成重量比はPVC/EBBA/FC=40/60/7.2である。FCを含む三元複合膜の分離係数 α (P_{O_2}/P_{N_2})と酸素透過係数(P_{O_2})の関係から、上記三元複合膜は、結晶から液晶への転移直後に α が5.1に達し、さらに高温の P_{O_2} が 10^{-8} cm³/cm $\cdot$ sec $\cdot$ cmHg オーダーの高透過性領域においても α は3.5 $\sim$ 4.0を維持している。一般に P_{O_2} が増加すると α は減少する。これに対し三元複合膜および高分子/液晶/FC三元複合膜はマトリックス高分子のガラス転移温度(T_g)付近から、温

1 超薄型酸素富化膜

度上昇に伴って P_{O_2} と α がともに増加するという特異な挙動が観測される。これは、 T_g 以上の温度域で分子鎖熱運動の活発なPVCの酸素に対する高選択性の寄与が加わるためと考えられる。複合膜におけるFCの分散状態は酸素富化効果に大きな影響を与える。高分子／液晶複合膜にFCを多量に導入するとFC同士が凝集し酸素富化効果はかえって低下する。FCの種類にもよるが、5～8部のFCを加えたとき三元複合膜の P_{O_2} は顕著に増加する。水面展開法により、高分子／液晶複合膜はこの素材のもつ特性を保持したまま薄膜化することが可能である。酸素に対し高い透過性および選択性を有するフッ素含有三元複合超薄膜はよりすぐれた工業用酸素富化膜として実用化が期待される。

2 モザイク荷電膜

宮木義行*, 秋元 明**

2.1 はじめに

生体膜のような超高機能性の人工膜が開発されたならば、未来の基幹産業と目される生物学や生化学関連産業がこれまでよりもっと速く進歩するであろうことは疑いない。実際、これらの分野は、物質分離技術の進歩とともに発展してきたと言ってもよい。そして、最近では、分離対象も著しく多様化し、従来の晶析法やゲル濾過法さらに限外濾過法をはじめとする膜分離法では対処しきれないことが確実に増えてきている。それらの代表例として、分子サイズの違いで分離することが不可能な低分子量物質や生化学的に不安定な物質の分離精製がある。ここに紹介するモザイク荷電膜は、こうした物質の分離精製への応用を目的として開発された（厳密に言えば、現在開発中の）ものである。

モザイク荷電膜のアイデアは既に1930年代にK. Sollner¹⁾によって提案され、その後、理論的な研究^{2)~7)}やモデル膜を用いた実験^{8)~13)}によりその有用性が示された。1960年代以降、膜の開発のため、数多くの方法が試みられたが¹⁴⁾、実用に耐えるものは得られず、今回、東洋曹達工業¹⁵⁾と長岡技術科学大学が協力して開発した“多元ブロック共重合体モザイク荷電膜”^{15)~19)}において初めて実用化への道が開けたと言える。このモザイク荷電膜は生まれたばかりであり、社会におけるstatusはいまだ得ていない。しかし、近い将来、他技術との組み合わせも見込まれ、分離精製さらには分析技術の新しい分野を切り拓くであろうことは確実である。

ここでは、まずモザイク荷電膜の原理と一般的特徴を述べた後、今回新しく開発された膜について、その基本的な物性と輸送特性から応用の見通しまで簡単に紹介する。

2.2 モザイク荷電膜とは

2.2.1 構造とイオン輸送の原理

モザイク荷電膜とは、図1.2.1に示したように、絶縁相によって分け隔てられ交互に並んだ陽イオン交換領域と陰イオン交換領域とからなり、それらが膜の片面から他面へ貫通している構造をもつ膜である。図には、例としてイオン交換領域が棒状である場合(a)と層状である場合(b)を示したが、それらは連続な相でありさえすれば何でもかまわない。

このような構造をもつ膜では、膜の両面が電解質水溶液に接するようにして膜の両面間に濃度差あるいは圧力差を加えた時、それぞれのイオン交換領域に電位差が生じる。この電位は、一般

* Yoshiyuki Miyaki 東洋曹達工業¹⁵⁾ 東京研究センター 新材料研究所 機能性高分子研究室

** Akira Akimoto 東洋曹達工業¹⁵⁾ 東京研究センター 新材料研究所 機能性高分子研究室

2 モザイク荷電膜

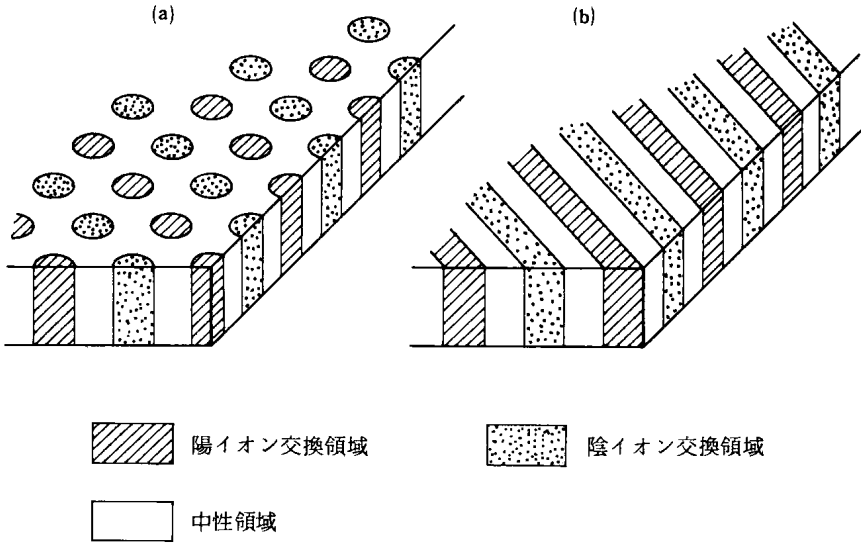


図 1.2.1 モザイク荷電膜の構造

のイオン交換膜において、前者の場合は濃淡電位、後者の場合は流動電位として知られるものである。それらの電位の方向は陽イオン交換領域と陰イオン交換領域では互いに逆であるので、図 1.2.2 に示したように、陰・陽のイオン交換領域と両側の溶液部分によって電気回路が形成され、同時に、その回路を流れる電流として、カチオンとアニオンが膜のそれぞれの通路を通して輸送される。通常のイオン交換膜のように膜が一種類の固定荷電しかもたない場合、イオンの輸送は膜の両側の外部電極から電流を流さない限り生じない。モザイク荷電膜は、イオン輸送を引き起こす機構をそれ自体に存在させていると考えてよい。

モザイク荷電膜のイオン交換領域の固定荷電密度が溶液中の電解質濃度に比べて十分高ければ、電解質が 1 価—1 価の場合、水の流れ J_v と溶質の流れ J_s は次式で表わされる^{3),4)}。

$$J_v = L_p^m (\Delta p - \Delta \pi) - K_{\infty p}' (\beta_a - \beta_c) \Delta \mu_s / F \quad (1a)$$

$$J_s = -K_{\text{loop}}' \frac{(\beta_a - \beta_c)}{F} (\Delta p - \Delta \pi) + K_{\text{loop}}' \Delta \mu_s / F^2 \quad (1b)$$

ここで、 Δp は圧力差、 $\Delta \pi$ は浸透圧、 $\Delta \mu_s$ は溶質の化学ポテンシャル差の濃度依存項、 β_a と β_c は、それぞれ、膜の陰イオン交換領域と陽イオン交換領域の電気浸透透過率、 L_p^m は濾過係数、 F はファラデー定数である。 K_{loop}' は図 1.2.2 に示した回路の電気伝導度であり、各部分の抵抗と次の関係にある。

$$K_{\text{loop}}' = \frac{1}{r_a R_a + r_c R_c + R_I + R_{II}} \quad (2)$$