

# 最新分離機能膜

編集／仲川 勤

◯◯◯ シーエムシー

## はじめに

ゴム膜に選択透過性があることが報じられてから150年以上を経た現在、膜研究は様々な学問、応用分野に広がっており、分離機能をはじめ、センサ（認識）機能膜、リアクター機能（物質変換機能）をもつ膜などや、導電性膜を代表とする電気的機能を有する膜までその対象となっている。

本書はこのうち物質分離に焦点をあて、工業化の進んでいる多孔性膜から、実用化に着々と向かっている非多孔性膜まで、分離膜の全てに亘って述べている。

分離技術は省スペース、低温での分離精製などで注目され、また最近では低圧分離技術が発表されたり、生体適合性、無毒性の要求される人工肺、人工腎臓、人工肝臓が開発され、化学工業のみならず、医学、薬学分野にまで必要なものとなっている。

シーエムシーでは'81年7月に「機能性膜の最先端技術」を刊行し望外の好評を得た。本書はその改訂版として刊行したものである。

第1章において膜分離の基礎概念と今後の発展を論じ、第2章で各々の分離膜の機能とその応用について、第3章で今後の発展の期待されるキャリア輸送膜の開発について、第4章で膜の工業利用、臨床応用の実際技術について論じる構成とした。また現在、膜モジュールを企業化しているメーカーを一覧表として巻末に付した。

本書は膜素材のメーカー、化学プラントの企業、新素材開発を目指す研究者はもとより、バイオテクノロジー、ファインケミカルの研究者の方々の一助となれば、幸いである。

1987年11月

シーエムシー編集部

## 執筆者一覧（執筆順）

仲川 勤	明治大学 工学部 工業化学科
山田 純男	工業技術院 製品科学研究所 機能材料課
佐田 俊勝	徳山曹達(株) 技術研究所
西田 治	旭メディカル(株) 技術部
植村 忠廣	東レ(株) フィルム研究所 機能膜研究室
栗原 優	東レ(株) フィルム研究所 機能膜研究室
神山 義康	日東電気工業(株) メンブレン事業部 滋賀工場 開発課
橋本 光一	(有)ニュー・テック 代表取締役
岩原 弘育	鳥取大学 工学部 資源循環化学科
寺本 正明	京都工芸繊維大学 工芸学部 工業化学科
梶山 千里	九州大学 工学部
宮木 義行	東ソー（旧 東洋曹達工業(株)） 科学計測事業部
赤沢 道博	東ソー（旧 東洋曹達工業(株)） 科学計測事業部
岡畑 恵雄	東京工業大学 工学部 高分子工学科
斉藤 幸廣	松下技研(株) 研究開発部門
浅川 史朗	松下技研(株) 研究開発部門
中村 明日丸	宇部興産(株) 研究開発本部 企画開発グループ
吉竹 正実	三井造船(株) 技術開発本部 千葉研究所 機能材開発室
須磨 靖徳	旭メディカル(株) 技術部
真鍋 征一	旭化成工業(株) BMMプロジェクト
鶴見 隆	旭化成工業(株) BMMプロジェクト
村上 瑛一	帝人(株) 生物医学研究所
加茂 純	三菱レイヨン(株) 中央研究所



3.3	イオン交換膜の性質	59	5.3	低圧逆浸透膜の研究開発の背景	103
3.4	イオン交換膜の物性	59	5.4	市販段階の低圧逆浸透膜と膜素材	103
3.5	イオン交換膜の製法	63	5.4.1	全芳香族ポリアミド	105
3.5.1	両性イオン交換膜	68	5.4.2	アリル-アルキルポリアミド/ポリ尿素	105
3.5.2	バイポーラーイオン交換膜	69	5.4.3	ポリピペラジンアミド	105
3.5.3	モザイクイオン交換膜	70	5.4.4	最近発表された逆浸透膜	107
3.6	イオン交換膜の応用分野	71	5.5	低圧逆浸透膜の膜性能	107
3.6.1	拡散透析への利用	71	5.5.1	低圧高脱塩膜	107
3.6.2	逆浸透	73	5.5.2	低圧高造水量膜	110
3.6.3	ドナン透析	73	5.6	おわりに	113
3.6.4	圧透析	74	6	精密濾過膜	神山義康 114
3.6.5	その他の分離への利用	75	6.1	はじめに	114
3.6.6	電池への利用	78	6.2	MF膜の素材, 製法, 構造	115
3.6.7	その他の利用	80	6.3	MF膜モジュール(MF膜フィルター)	118
3.7	おわりに	81	6.4	MF膜の孔径評価方法	122
4	透析膜とその応用	西田 治 89	6.4.1	顕微鏡観察法	122
4.1	はじめに	89	6.4.2	水銀圧入法	122
4.2	透析膜と透過原理	89	6.4.3	バブルポイント法	123
4.3	透析膜の性能評価	89	6.4.4	エアフロー法	124
4.3.1	水の透過性能	89	6.4.5	細菌濾過法	126
4.3.2	総括物質移動係数	90	6.4.6	均一粒子濾過法	126
4.3.3	クリアランス	91	6.5	微粒子捕捉メカニズムと濾過式	127
4.3.4	膜構造を表わす指標	91	7	限外濾過膜	橋本光一 131
4.4	透析膜の用途	93	7.1	はじめに	131
4.4.1	工業用用途の実用例	94	7.2	膜の種類, 製法とそのモジュール	131
4.4.2	医療用用途の実用例	96	7.3	限外濾過の利用と問題	135
4.5	人工腎臓用透析膜	96	7.3.1	酪農製品への利用	135
4.5.1	透析膜の製造方法	96	7.3.2	大豆タンパク質の改質	137
4.5.2	透析効率の向上	98	7.3.3	酵素の取り扱い	140
5	逆浸透膜	植村忠廣, 栗原 優 101	7.3.4	動物血液の食用化	140
5.1	はじめに	101			
5.2	逆浸透膜の用途展開と技術指向	101			

7.4	技術の拡大	142
-----	-------	-----

### 第3章 キャリア輸送膜の開発

1	固体電解質	岩原弘育	146	2.5.1	含浸液膜プロセスの構成	163	
1.1	はじめに		146	2.5.2	含浸液膜による分離例	164	
1.2	ガス分離の原理		146	2.5.3	含浸液膜モジュールの開発	164	
1.2.1	直流通電法		146	2.5.4	膜抽出と流動液膜	165	
1.2.2	濃淡電池短絡法		147	2.6	支持液膜によるガス分離	166	
1.2.3	混合導電体を用いる方法		147	2.7	おわりに	167	
1.2.4	気相電解法		148	3	液晶膜	梶山千里	170
1.3	固体電解質を用いたガス分離法 の特徴		148	3.1	はじめに	170	
1.4	ガス分離のための固体電解質		149	3.2	自己支持型液晶膜の特徴	170	
1.4.1	酸素イオン導電体		150	3.3	キャリアー輸送機能をもつ液晶膜	172	
1.4.2	水素イオン導電体		152	3.4	液晶膜を利用した光駆動による イオンの促進輸送および能動輸膜	175	
1.4.3	ハロゲンイオン導電体		153	3.5	キャリアーを利用した熱スイッ チ型液晶膜	179	
1.4.4	混合導電体		154	3.6	おわりに	179	
1.5	固体電解質法の問題点と今後の 展望		155	4	モザイク荷電膜	宮木義行, 赤沢道博	182
2	液膜	寺本正明	157	4.1	はじめに	182	
2.1	はじめに		157	4.2	イオン透過のしくみ	182	
2.2	液膜における透過機構		157	4.3	モザイク荷電膜の作製方法と性 状	184	
2.3	膜透過速度, 選択性		160	4.4	溶質透過特性	185	
2.4	乳化液膜による分離濃縮		160	4.4.1	有機酸, アミノ酸, オリゴ ペプチド	187	
2.4.1	乳化液膜による分離		160	4.4.2	タンパク質の脱塩	189	
2.4.2	W/O/W型乳化液膜による 分離, 濃縮		162	4.5	おわりに	192	
2.4.3	O/W/O型乳化液膜による 液状炭化水素の分類		163	5	機能性カプセル膜	岡畑恵雄	193
2.5	含浸液膜による溶液系の分離濃 縮		163	5.1	はじめに	193	

5.2	ポリマーグラフトカプセルによる透過制御	200
5.2.1	pH応答性	194
5.2.2	レドックス応答性	198
5.2.3	温度応答性	199
5.2.4	生体分子認識を用いた透過制御	200
5.3	カプセル膜のリアクターとしての利用	202
5.3.1	触媒固定化カプセル	202
5.3.2	酵素固定化カプセル	202
5.4	おわりに	205

## 第4章 装置化と応用

1	酸素富化膜	齊藤幸廣, 浅川史朗	208
1.1	はじめに		208
1.2	酸素富化膜の特徴		208
1.3	酸素富化膜用高分子材料		210
1.3.1	シリコン系酸素富化膜		211
1.4	製膜および装置化		214
1.4.1	製膜方法および複合膜特性		214
1.4.2	膜ユニットとその性能		215
1.4.3	酸素富化システム		217
1.5	応用		219
1.5.1	酸素富化膜を利用した排水処理システム		219
1.5.2	メタン発酵過程におけるメタン濃縮		220
1.6	おわりに		220
2	水素分離膜	中村明日丸	222
2.1	はじめに		222
2.2	水素分離用膜の種類		222
2.3	膜モジュール		228
2.4	分離プロセス		232
3	イオン交換膜電気透析の装置化と応用	佐田俊勝	246
3.1	はじめに		246
3.2	電気透析の原理		246
3.3	電気透析の装置と方法		249
3.3.1	電気透析槽		248
3.3.2	電解透析槽		251
3.3.3	電気透析方法および電解方法		252
3.4	電気透析の利用例		253
3.4.1	海水濃縮製塩		253
3.4.2	かん水の脱塩		254
3.4.3	食品工業への利用		255
3.4.4	環境保全のための利用		256
3.4.5	その他の利用例		256
3.5	電極反応の隔膜への利用例		259
3.5.1	イオン交換膜食塩電解		259
3.5.2	有機電解への利用		260
3.5.3	水電解への利用		261
3.5.4	その他の電極反応への利用		262
3.6	おわりに		263
4	浸透気化法による有機混合物の分離	吉竹正実	267
4.1	はじめに		267
4.2	浸透気化法の透過理論		267
4.3	浸透気化法の応用		268

4.3.1	水優先型PV膜	268	6.3.1	研究分野(A-i, ii)	293
4.3.2	アルコール優先型PV膜	272	6.3.2	工業分野(B-i, ii)	293
4.3.3	その他	273	6.3.3	医療用途	294
4.4	モジュール構造	273	6.4	Bemberg Microporous Membrane について	296
4.5	浸透気化法における経済性	274	6.4.1	BMMの製造方法と膜構造	296
4.6	今後の課題	275	6.4.2	BMMのウイルス除去性能 とタンパク透過性能	299
5	人工腎臓	須磨靖徳 278	7	人工肝臓	村上瑛一 304
5.1	はじめに	278	7.1	はじめに	304
5.2	人工腎臓の概要	278	7.2	肝不全と肝性昏腫	304
5.2.1	現状および種類	278	7.3	人工肝臓の研究の回顧	305
5.2.2	膜材質とその特長	279	7.4	膜型人工肝臓補助装置	306
5.2.3	膜の要求特性	280	7.5	血漿分離膜の性質と問題点	308
5.3	透析療法の動向と膜改質	280	7.5.1	血漿分離膜の微細構造	309
5.3.1	低分子タンパク質除去療法	281	7.5.2	モジュール形態と血漿濾過 速度	311
5.3.2	生体適合性	283	7.5.3	血漿成分分離膜の性状	313
5.3.3	省ヘパリン透析	285	7.5.4	補体の活性化	314
5.3.4	短時間透析	285	7.6	おわりに	317
5.3.5	持続的血液濾過法	286	8	人工肺	加茂 純 319
5.3.6	遺伝子工学の透析療法への 応用	287	8.1	はじめに	319
6	ウイルス分離膜	真鍋征一, 鶴見 隆 290	8.2	膜型人工肺の現状	320
6.1	はじめに	290	8.2.1	膜の材料	320
6.2	ウイルスとは	290	8.2.2	膜型人工肺の構造	323
6.2.1	ウイルス粒子の発見	290	8.3	膜型人工肺の理論	325
6.2.2	ウイルスの構造と性質	291	8.4	新しい膜型人工肺	327
6.3	膜によるウイルスの分離・除去・ 濃縮	292	8.5	今後の課題	329
付表	分離膜メーカー一覧	331			
索引		344			



# 第 1 章 概 論

仲川 勤\*

## 1 膜研究を取り巻く環境

ゴムが高分子であることすらわからなかった 1831 年に、Mitchel はゴム膜に気体の選択透過性があることを報告し、相前後して、L'Hermitte も現在の透析膜の機能に近い膜透過性を報告した。その後、膜内の濃度勾配が時々刻々と異なる場での物質の移動を取り扱うフィックの第 2 法則の解が、1920 年に Daynes によって得られた。セルロース誘導体から得られる膜に半透膜性があり、これを応用して、逆浸透法による海水という水溶液から溶媒である水を分離する画期的な膜透過プロセスが 1955 年に示唆され、膜の機能とその活用への展開が開けてきた。膜透過現象の基礎となる不可逆過程の熱力学にも多くの関心が寄せられ、1968 年 Onsager にノーベル化学賞が与えられた。

総説を刊行し、それが多数の人々に読まれるにはタイミングが必要であるといわれる。逆浸透による海水の淡水化は工業的にすでに完成し、水素の膜分離が新しく工業化され、一方、膜センサーや膜のエネルギー交換機能に対し高い関心が示されはじめた昭和 56 年 7 月に、本書の前身である「機能性膜の最先端技術」が刊行された。このような背景のためか、シーエムシーの R&D レポートシリーズの中でも多くの読者を得た出版物であった。それ以来 6 年間が経過し、膜研究に関する多数の報文、特許が公開された。

膜研究のアプローチも、化学工学、物質科学 (Material Science) が主として取り扱う合成膜あるいは合成高分子膜側からと、医学、生理学、薬学が取り扱う細胞膜側から進展している。その典型を日本膜学会の構成に見ることができる。ここでは、前者を人工膜、後者を生体膜と呼び、境界領域として膜研究の場をとらえている。このような構成は、1982 年に設立されたヨーロッパ膜学会、1960 年に設立された北アメリカ膜学会が主として、“人工膜”に関する学会であるのと対照的であった。これらの膜研究を標ぼうする学会のほか、わが国でも膜を構成する素材から、高分子学会・繊維学会、界面・コロイド化学の部会を有する日本化学会、物質移動を研究する化学工業協会でも膜研究は重要な研究課題となっている。特に、この 5 年間、これら学会の活動には目を見張らせるものがあり、わが国の膜研究を高いレベルに支えている。

---

\* Tsutomu Nakagawa 明治大学 工学部 工業化学科

昭和59年6月第1回日欧膜会議がイタリアのストレーザで開催された。実質的には第2回日欧膜会議として開催される予定の国際会議は、年を追って盛んとなる世界各国の膜研究を考慮して、名称を「国際膜会議 (International Congress on Membranes and Membrane Processes)」(ICOM'87)として昭和62年6月東京で開かれた。この国際研究集会には当初の予想をはるかに上まわる参加者、発表件数があった。すなわち海外より240名、国内より437名の登録者を数えた。このICOM'87には表1.1.1に示される15のセッションがあった。この中で最も発表件数の多かったのは「脱塩および水処理」と「気体分離、パーベイパレーション」である。

膜研究は広い範囲にわたっている。このすべての分野の綜説を1冊の本にまとめることは容易でなく、膜の分離機能に焦点を合わせ、これを中心に記述することとした。機能性膜には、物質の分離機能を有する膜のほか、酵素膜、抗体膜、微生物を含む膜など、いわゆるバイオセンサーとしての物質の識別機能を有する膜、バイオリアクターなど物質を変換する機能をもった膜、エネルギー変換機能を有する膜がある。さらには電気的な機能を有する圧電性、焦電性の膜、導電性膜、磁気記録用薄膜といった華やかな“機能性フィルム”の研究開発が展開されている。

表 1.1.1 国際膜会議 (昭和62年6月) の膜研究の分野

1. 生体膜および人工膜における輸送
2. 共役輸送および促進輸送
3. 生体膜の構造と機能
4. 情報の受容と伝達
5. 新しい高分子膜および機能膜
6. 脱塩および水処理
7. 食品工業における膜
8. 膜技術の医学的応用 (薬物送達)
9. 気体分離, パーベイパレーション
10. 電気化学過程とセンサー
11. バイオテクノロジー, メンブランリアクター
12. 単分子膜, 二分子膜, LB膜
13. 脂質膜, ベンクル, マイクロカプセル
14. 膜系における化学反応, 光化学反応
15. 液体膜

## 2 分離機能膜

本書に取り上げられている分離機能膜は多孔膜-非多孔膜の全ての分野にわたっている。高分子膜と膜分離過程を表1.2.1にまとめた。多孔膜としては精密濾過膜、限外濾過膜がある。これらは膜に存在する孔径によって分類されている。非多孔質膜を用いる膜分離プロセスを図示すると図1.2.1のごとくなる。それぞれの膜分離過程によって最適の物理・化学構造を有する分離膜が開発されなければならないことはいままでもない。“最適”とは透過速度と分離係数のバランスである。分離過程によっては現段階では共通の膜も用いられている。たとえばポリジメチルシロキサン膜は気体分離膜としてもパーベイパレーション膜としても可能である。

表 1.2.1 高分子膜と膜分離過程

分離過程	高分子膜の型	駆動力	分離機構	応用の範囲
気体透過 蒸気透過	対称膜, 非対称膜, 非多孔質膜 (場合によっては多孔質膜)	圧力差 (気体の濃度差)	溶解-拡散機構 (多孔質膜ではクヌーセン流れ機構)	気体および蒸気の混合物の分離
有機液体透過 パーベイパレーション	対称膜	濃度勾配	溶解-拡散機構	近接沸点混合物, 共沸混合物の分離
液-液透析	対称膜, 膨油により微多孔質膜, 0.1~0.001 $\mu\text{m}$ の孔径	濃度勾配	溶解-拡散機構	高分子溶液から塩および低分子量溶質の分離
逆浸透	非対称膜, 表面の薄膜は非多孔質膜	静水圧差 (20~100 atm)	溶解-拡散機構	溶液から塩および低分子量溶質の分離
電気透析	陽イオン, 陰イオン交換膜	電氣的ポテンシャル勾配	粒子の電荷およびイオンの大きさ	イオンを含む溶液からの脱塩
限外濾過	非対称膜, 多孔質膜 0.1~0.002 $\mu\text{m}$ の孔径	静水圧差 (1~7 atm)	ふるい機構	高分子溶液の分離
マイクロ濾過	対称膜, 多孔質膜 1~0.05 $\mu\text{m}$ の孔径	静水圧差 (1~10 atm)	孔径と吸着によるふるい機構	無菌濾過, 澄清化

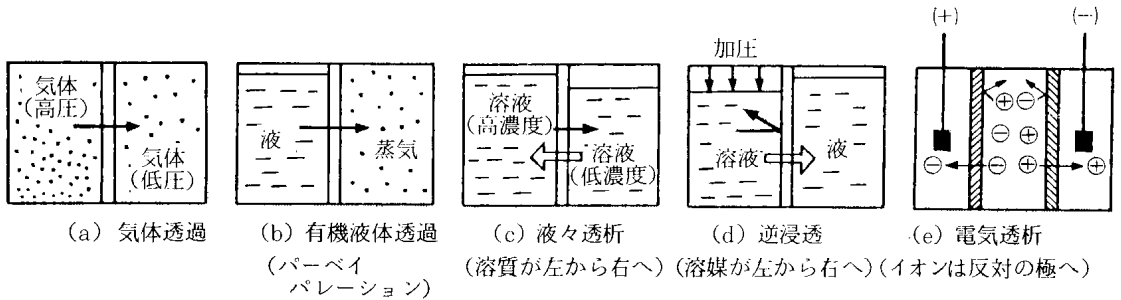


図 1.2.1 いろいろな膜分離プロセス

精密濾過, 限外濾過に用いられる膜による分離は, 膜を透過する低分子の大きさと, 膜に物理的に形成されている細孔の大きさによって決まる。これらの多孔質膜の分離機能の発現は, 膜にいかにか均一な孔径の細孔が分布しているかによる。これに対し, 気体透過, 蒸気透過, 有機液体透過, 液-液透析, 逆浸透を利用した分離膜は非多孔質で, かならずしも透析する分子の大きさが透過速度を決定しない。非多孔質膜では, 膜に取り込まれた低分子物質がその濃度勾配あるいは圧力の勾配を駆動力として, 膜を構成している高分子のセグメント運動に基づく高分子鎖の間隙を拡散してゆく。したがって, 膜を構成する高分子の化学構造およびそれによってもたらされ

る高分子鎖間の相互作用が分離機能を決定する。図 1.2.1 に示した (a) ~ (d) の分離過程は次の二つの主要な因子を利用している。

(1) 溶解性または分配性：水に気体が溶解するとき、ヘンリーの気体溶解則の溶解度係数が気体の種類によって異なるように、高分子膜と低分子との親和性あるいは相互作用によって、膜へ取り込まれる量が決まる。気体・蒸気の場合には溶解度係数、溶液中の溶質の場合には分配係数でこれを表わす。この値が物質により異なる。

(2) 膜中の拡散性：膜の界面に取り込まれた低分子によって生じた濃度と、膜の他の界面にある同種の低分子の濃度との間に生ずる濃度勾配を駆動力として、膜中を低分子が移動する速さを示す拡散性は、膜の構造と低分子の大きさによって定まる。これは拡散係数で表わされ、物質により異なる。

膜の透過性は溶解度係数（あるいは分配係数）と拡散係数の積である透過係数であらわされる。この差が分離性をもたらす。溶解度係数を  $S$ 、分配係数を  $K$ 、拡散係数を  $D$ 、透過係数を  $P$  とすると、

$$P = DS \quad \text{または} \quad P = DK$$

である。透過係数は膜の単位厚さあたりで示される。膜厚が薄いほど単位時間あたりの透過量は大きい。このため、実用的な分離膜では多孔質膜上に非多孔質膜と同じ性質を示す薄層を形成させて用いる（次節参照）ので、非多孔質膜の厚さが正確に測定できないことが多く、透過速度  $R$  ( $= P/l$ ) が用いられることが多い。すなわち、分離すべき物質が二成分の場合、それぞれの透過係数の比、あるいは透過速度の比は透過係数比あるいは理想的分離係数とも呼ばれる。

## 2.1 気体分離膜

気体分子の大きさをファンデルワールス径で表わすと、水素 2.34 Å、ヘリウム 2.65 Å、酸素 2.92 Å、一酸化炭素 3.13 Å、二酸化炭素 3.23 Å、水蒸気 3.48 Å である。このように非常に小さいので、50 Å あるいは 1 μm といった細孔が多数存在する膜はいうまでもなく、高分子鎖が重なりあって形成されている膜であっても、程度の差はあるが、気体は膜を透過することができる。前者は多孔質膜、後者は非多孔質膜とよばれる。非多孔質膜であっても、膜を構成する高分子の化学構造によっては、3 ~ 10 Å の高分子鎖間隙が高分子セグメントの熱振動によって生ずるので、気体分子は膜中を移動することができる。したがって、多孔質膜と非多孔質膜とは透過機構や分離性が全く異なる。空気中の酸素を濃縮する、あるいは窒素を濃縮する酸素富化膜あるいは窒素富化膜はそれぞれ燃焼用や医療用に用いられる。人工肺にも応用されている。水素分離膜は工業的な膜分離に広く利用されており、わが国でも開発が盛んである。最近、通産省の大型研究プロジェクト“アクアルネッサンス”では生活廃水の酵素によると浄化と生成する二酸化炭

素とメタンを分離して燃料ガスとして利用しようというもので、二酸化炭素分離膜が重要な位置を占める。このほかオフガスの分離など多くの用途が期待されている分離膜である。

### 2.2 有機液体分離膜（パーベイパレーション膜）

図 1.2.1 からわかるように、膜の透過側が減圧あるいは蒸気圧が供給側の圧力より低い系である点は気体分離と同型の分離過程である。沸点が近い 2 種以上の液体混合物の蒸留による分離は困難であり、さらには沸点が同一の共沸混合物の分離は蒸留では不可能である。この共沸混合物は約 100 種あるといわれている。また、沸点に差がある有機液体の混合物であっても、水-アルコールの混合系からのアルコールの分離のように、蒸留にかわる省エネルギー的な分離が求められている。有機液体分離膜はこれらの混合物の分離を対象としている。膜への溶媒分子の溶解、膜内の拡散の差があるような系を用いることによって液体の分離が可能となる。膜を構成する高分子の化学構造と親和性の高い液体分子の溶解性は親和性のない分子と比較して大きいから、むしろ溶解性の差が利用されることが多い。すでに 1955 年頃、ポリエチレン、エチルセルロース、酢酸セルロースの混合物の膜を用いて、パーベイパレーション法で、共沸混合物や有機液体混合物を分離する研究がはじめられ、これまで多くの汎用性高分子膜による有機液体混合物の分離が研究されている。有機高分子膜は有機溶媒によって膨潤し、これが他の溶媒——たとえば水の拡散性にも影響し、透過の研究としては難しい系である。最近では無機材料の膜も研究されている。

### 2.3 透析膜

透析膜は液-液透析膜あるいは拡散透析膜ともいわれる。膜の両側に溶質の濃度の異なる溶液を接触させるだけで、膜の両側に大きな圧力差を加えることなく、溶媒中に均一に溶解している溶質を分離したり、2 種以上の溶質を分離するのに用いられる半透膜を透析膜という。透析膜では膜の両界面に生ずる溶質の濃度勾配を駆動力として、膜内を移動する溶質の拡散速度の差を利用して分離する。セロハン、コロジオン膜、硫酸紙やぼうこう膜が低分子量の溶質を透過させるが、コロイド粒子や分子量の大きい物質は透過させないことから、これらの膜は半透膜として古くから知られていた。この半透膜を用いて溶液中の低分子を透過させるのが透析である。水溶液中の溶質を透析するには、膜は水で膨潤していなければならない。すなわち、膜を構成する高分子鎖間に水が浸透し、低分子を拡散させるのに十分なチャンネルが形成されなければならない。このため膜を構成する高分子には親水性構造が含まれている。血液透析用の膜として重要であり、多くの合成膜が研究されている。

## 2.4 逆浸透膜

完全な半透膜を介して溶液と水を分離するさいに、水分子は水の層から半透膜を透過して溶液層にはいり、溶液を希釈しようとする。これはその溶液の浸透圧と透過によって生じた水の圧力が平衡に達するまでつづく。したがって、もし、逆に溶液側に溶液の浸透圧以外の圧力を加えると、完全な半透膜では溶媒である水以外の分子は透過しないから、水のみが浸透して押し出されてくる。この原理で、溶液側に加圧し、溶液中の溶質と溶媒を分離する形で用いられる半透膜を逆浸透膜とよぶ。

1953年、フロリダ大学のReidは酢酸セルロース膜を逆浸透膜として用い、海水を水と塩に分離できることを示した。しかし、この膜は0.02～0.03 mmの厚さの均質膜であったため、水の透過速度が小さく実用的でなかった。1960年カリフォルニア大学で、LoebとSourirajanは異方性膜とよばれる非対称膜（表面が0.1～0.25  $\mu\text{m}$ の均質な非多孔質薄膜、これを活性層ともいう）で、これを支持する多孔質層の厚さが100～200  $\mu\text{m}$ の膜を開発した。この膜は溶媒と溶質の分離に寄与する活性層がきわめて薄いため、水の透過の抵抗が少なく、工業的に用いることができるようになった。最近では“ルースRO”と呼ばれる低い加圧で透過水量の大きい膜が開発されている。

逆浸透膜による水と溶質の分離機構には、いろいろな説があり、水の選択吸着による細孔流れの考え方や、透析膜と同じ溶解-拡散の考え方があるが、後者を支持する研究者が多い。

## 2.5 電気透析膜

イオン交換膜を用い、膜の透過側に正または負の極を置き、陽イオンや陰イオンを選択透過によって脱塩処理を行うのが電気透析であり、この系に用いられるイオン交換膜を電気透析膜とよぶ。イオン交換膜の名称は、イオン交換樹脂と同じ官能基を有する高分子を“膜状態”で得るので、この名称があるが、イオンを交換して脱塩する粒子状の交換樹脂とは異なり、むしろ、陽イオン交換膜は高分子に結合された基が負であり、これは全く動き得ないところから、“陰イオンを反発して膜内に容易に入れず、陽イオンのみを透過させる膜”として理解すべきである。

機能膜として最も早くから研究され、企業化された膜の一つである。1950年のW. Judaらによって、イオン交換膜の合成研究が行われて以来、新しい機能をもった膜が開発され、同時に新しい用途として、電気透析による海水濃縮、塩水の脱塩が開発された。さらに、イオン交換基を結合した高分子膜として、この官能基の逆浸透、限外濾過、圧透析、有機溶媒分離などを目指した研究も行われている。しかし、水銀法にかわるカ性ソーダの製造法として、食塩電解用の隔膜への応用が重要である。

### 3 薄層を有する高分子分離膜の分類

限外濾過膜（UF膜）の実験室規模、工業的規模における多くの研究がある。限外濾過膜の重要な応用は、今日では公害防止、有価物の回収の分野である。限外濾過膜は多数の微孔を有し、その孔径は通常  $30 \sim 300 \text{ \AA}$  の範囲にあり、これらの微孔は物理的あるいは機械的に形成されたものである。したがって、この型の膜は多孔質膜に分類される。多孔質膜の一般的性質として、膜を透過する物質の透過速度は大きい、選択透過性すなわち分離性は低い。とくに、気体や塩のように分子径の小さい物質については、このことは顕著である。したがって多孔膜は支持体として用いられ、分離膜の主役は非多孔質膜となる系が多い。

非多孔質膜では膜を構成する高分子鎖の間隙が、“孔”の役割を果たし、一般には  $10 \text{ \AA}$  以下の大きさに過ぎないので、分離性は極めて大きい。それにもかかわらず、工業的に応用され得なかった理由は、膜を通しての透過量（流束）が小さかったためである。透過量は膜厚に逆比例する。したがって、新しい膜材料および膜製造技術は、既存の高分子材料や膜製造技術を改良し、薄膜化を達成しようとする方向に向かっている。これが、通常  $1 \mu\text{m}$  以下の超薄層を有する不均質膜、または非対称膜、あるいは単に複合膜と呼ばれるものである。ここに示す複合膜は、適当な微多孔質膜の表面上に薄い非多孔質膜を形成させたものである。図 1.3.1 に示されるように“ロエブ型膜”，ラミネート膜，塗布膜，塗布-化学的反應膜，プラズマ膜に分類される。

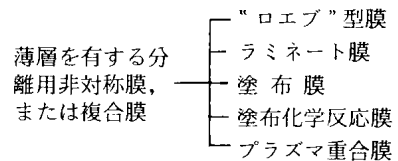


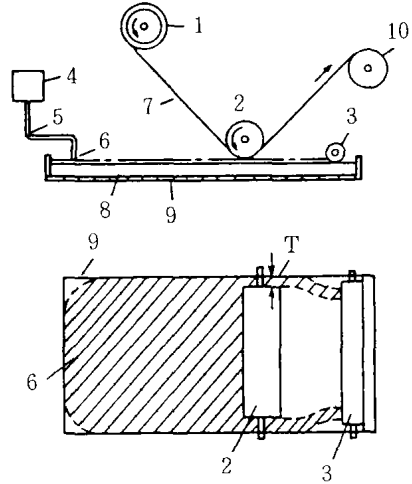
図 1.3.1 分離用複合膜の分類

#### 3.1 “ロエブ”型膜

ロエブ膜は前にも触れたように、1950年代の終りに、カリフォルニア大学において、Loebと Sourirajanにより発明された酢酸セルロースの超薄膜が、これにつづく厚い微多孔層上に形成された膜である。最初は主として、逆浸透膜として利用されてきた。発明者の名称をとってロエブ膜と呼ばれる。電子顕微鏡による膜の断面観察では、表面に  $0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$  程度の均質な緻密層の存在が示される。ロエブ膜は溶媒製膜（Solvent casting）の一種であり、キャスト（流延の意）された高分子濃厚溶液の表面から溶媒が蒸発し、表面に高分子の薄層が形成された段階で、膜全体を凝固浴に入れ、膜内部で溶媒を含んだ濃厚溶液状態の部分を沈殿剤（非溶媒）で凝固させ、多孔質層状に相転移させた膜である。この製膜法は当然、他の高分子-溶媒-非溶媒系にも応用され得るものである。

### 3.2 ラミネート膜

薄膜を多孔支持膜の上に形成させるという、考え得るもっとも一般的な方法で作られる膜である。すなわち多孔質支持膜をそれぞれ独立に製膜し、後で重ね合わせる。薄膜の作り方は高分子希薄溶液を水面上に静かに流し、ちょうど油の薄層が水面上に広がるように、高分子溶液の薄層を得、溶媒を蒸発させて薄膜を得る。これを水面展開法という。この薄膜を多孔質膜上に密着させていく典型的な複合膜である。この原理図を図 1.3.2 に示す。分離膜モジュールのうち、スパイラル型モジュールと呼ばれるものはこの膜を用いている。



1：多孔膜供給ローラー 2：多孔膜送りローラー 3：ローラー 4：高分子溶液貯蔵部 5：ガイド管 6：点状放出口 7：多孔膜 8：水 9：水槽 10：巻取りローラー

図 1.3.2 水面展開法薄膜製造と複合膜の合成

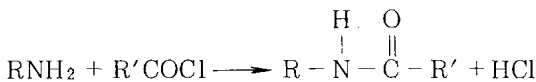
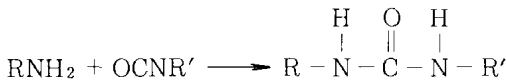
### 3.3 塗布膜

均質な薄層を、多孔質膜に形成させる複合膜の作り方の一般的な方法の他の一つは、多孔質膜上に分離機能を有する高分子溶液を塗布する

方法である。疎水性の多孔質テフロン膜に、親水性のポリビニルアルコールを塗布するような場合には、多孔質テフロンをスパッタエッチングして表面改質し、塗布後熱処理する場合もある。

### 3.4 塗布化学反応膜

溶媒を見つけるのが困難な高分子の薄膜を得たい場合には、高分子のPrecursor（前駆体）である二官能以上の低分子化合物を薄層状に、多孔膜上に塗布し、ついで化学反応させて固定させる。これには主として、次式に示すようにアミノ基とイソシアナート基、アミノ基とハロゲン化アシル基の間の反応のような簡単な反応が利用される。



たとえば、多孔質芳香族ポリエステル中空糸、または多孔質ポリイミド上に、界面重縮合反応させ、ポリ尿酸、ポリアミド、ポリエステルの薄層を形成させる。



### 3.5 プラズマ重合膜

図 1.3.1 に示した複合膜で、プラズマ処理膜は塗布反応膜の一種であり、活性化された低分子が多孔質膜支持体上に薄膜状に推積した膜で、シロキサン誘導体を中心にいくつかの研究が試みられている。多孔質膜に存在する孔径にもよるが、この孔を埋めるには、プラズマ重合で生成したポリマーの見かけの厚さが  $1\ \mu\text{m}$  以上必要な場合もあり、超薄膜形成法としてはさらに研究を要しよう。