

【技術分類】 3 - 1 - 2 有機高分子多孔質体の用途 / 分離膜 / 限外ろ過

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8 *

【技術名称】 3 - 1 - 2 - 1 工業用途、食品用途（酢酸セルロース膜）

【技術内容】

限外ろ過膜は、精密ろ過膜と逆浸透膜の中間に位置する 1-30nm の範囲の孔径を有する膜で、溶質分子の大きさによって分子レベルで篩い分けて、溶質の分離、分画、濃縮、精製を行うものである。

相転換法（相分離法）により製造され、原料素材としては、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、芳香族ナイロン、酢酸セルロース、エポキシなどが用いられている。

ここでは、酢酸セルロースの例をとりあげる。

図 1 には、酢酸セルロース / アセトン / 貧溶媒系での dry プロセスによる多孔構造形成について、製膜から、性能評価に至るまでの各因子を整理したものを示す。

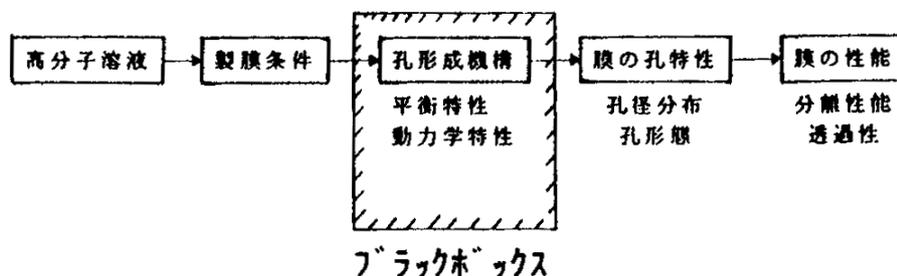
図 2 には、酢酸セルロース (CA) / アセトン / 非溶媒系の相平衡の状態を示す。

分子量 30000 の酢酸セルロースを用い、溶媒をアセトンとして、非溶媒として、2-メチル-2,4-ペンタジオン (MPD)、ヘキサノール (HEX)、オクタノール (OCT) を用いた。三成分高分子溶液を低湿度 (20% 以下) に保たれた空気恒温槽中でガラス板上にキャストし、溶媒を蒸発させて製膜した。

各条件で得られた膜の凍結乾燥後の走査型電子顕微鏡写真を図 3 に示す。一相領域 (N40) では、均一な構造が、binodal 線と spinodal 線との準安定領域 (N46) では核化と成長の相分離機構による粒子構造が、また、spinodal 線を越えた不安定領域 (N50) では spinodal 分解による凍結構造が確認出来た。このようにして、細孔を制御した条件で製膜、細孔形成が行われる。

【図】

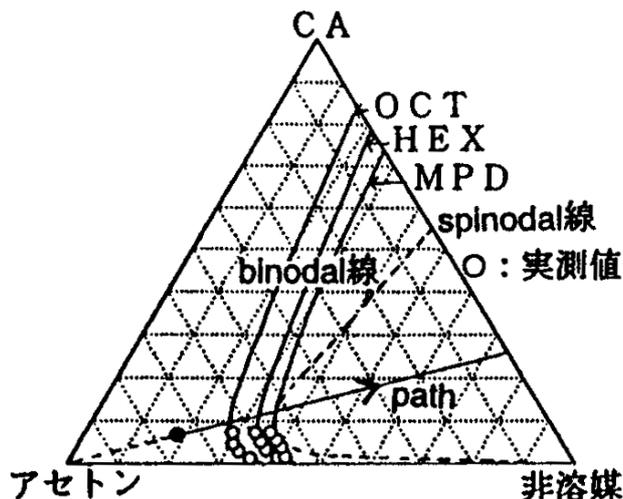
図 1 製膜から、性能評価に至るまでの各因子



出典：「マイクロ相分離を利用した dry プロセスによる多孔膜の構造形成」、「化学工学シンポジウムシリーズ VOL.54」、1996 年 2 月、松山秀人、上阪努、寺本正明著、社団法人化学工学会発行、111 頁 図 1 膜の作製から性能評価に至る各因子の関係

図 1 の説明：製膜から、性能評価に至るまでの機能及び構造決定因子の関係を示す。製膜条件により、膜の孔特性が決定されるが、孔形成機構については、不明な点も多い。

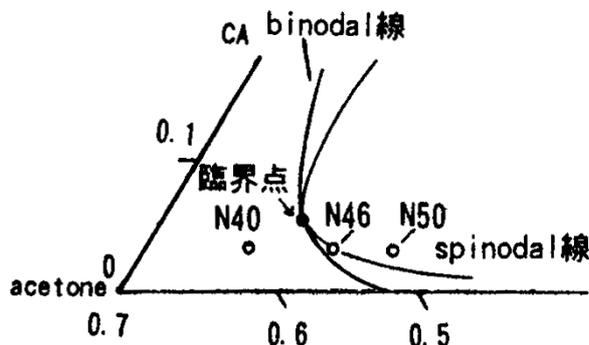
図2 CA/アセトン/非溶媒系相平衡



出典:「マイクロ相分離を利用した dry プロセスによる多孔膜の構造形成」,「化学工学シンポジウムシリーズ VOL.54」, 1996年2月, 松山秀人, 上阪努, 寺本正明著, 社団法人化学工学会発行, 112頁 図2 CA/アセトン/非溶媒系相平衡 実線は binodal 線、点線は spinodal 線である。

図2の説明:CA/アセトン/非溶媒系相平衡を示す。実線は binodal 線、点線は spinodal 線である。貧溶媒系のマイクロ相分離の代表的な相図を示している。

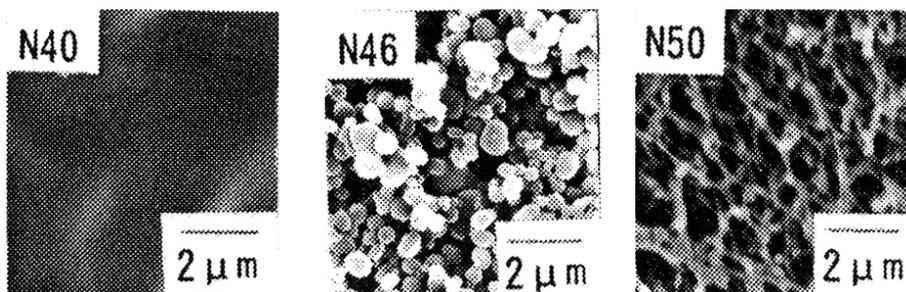
図3 CA/アセトン/MPD系の拡大図



出典:「マイクロ相分離を利用した dry プロセスによる多孔膜の構造形成」,「化学工学シンポジウムシリーズ VOL.54」, 1996年2月, 松山秀人, 上阪努, 寺本正明著, 社団法人化学工学会発行, 112頁 図3 CA/アセトン/MPD系の拡大図

図3の説明: CA/アセトン/MPD系の拡大図を示す。

図4 凍結乾燥後のSEM写真



出典：「マイクロ相分離を利用した dry プロセスによる多孔膜の構造形成」、「化学工学シンポジウムシリーズ VOL.54」、1996 年 2 月、松山秀人、上阪努、寺本正明著、社団法人化学工学会発行、113 頁 図 4 凍結乾燥後の SEM 写真 CA / アセトン / MPD 系

図 4 の説明：CA / アセトン / MPD 系の凍結乾燥後の SEM 写真を示す。一相領域 (N40) では、均一な構造が、binodal 線と spinodal 線の中の準安定領域 (N46) では核化と成長の相分離機構による粒子構造が、また、spinodal 線を越えた不安定領域 (N50) では spinodal 分解による凍結構造が確認出来た。

【出典 / 参考資料】

「マイクロ相分離を利用した dry プロセスによる多孔膜の構造形成」、「化学工学シンポジウムシリーズ VOL.54」、1996 年 2 月、松山秀人、上阪努、寺本正明著、社団法人化学工学会発行、111 - 117 頁

【技術分類】 3 - 1 - 2 有機高分子多孔質体の用途 / 分離膜 / 限外ろ過

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 2 8 *

【技術名称】 3 - 1 - 2 - 1 工業用途、食品用途（エバール膜）

【技術内容】

限外ろ過膜は、精密ろ過膜と逆浸透膜の中間に位置する 1-30nm の範囲の孔径を有する膜で、溶質分子の大きさによって分子レベルで篩い分けて、溶質の分離、分画、濃縮、精製を行うものである。

製造方法は相転換法（相分離法）が用いられ、原料素材としてポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、芳香族ナイロン、酢酸セルロース、エバールなどが用いられている。

ここでは、エバールの例をとりあげる。

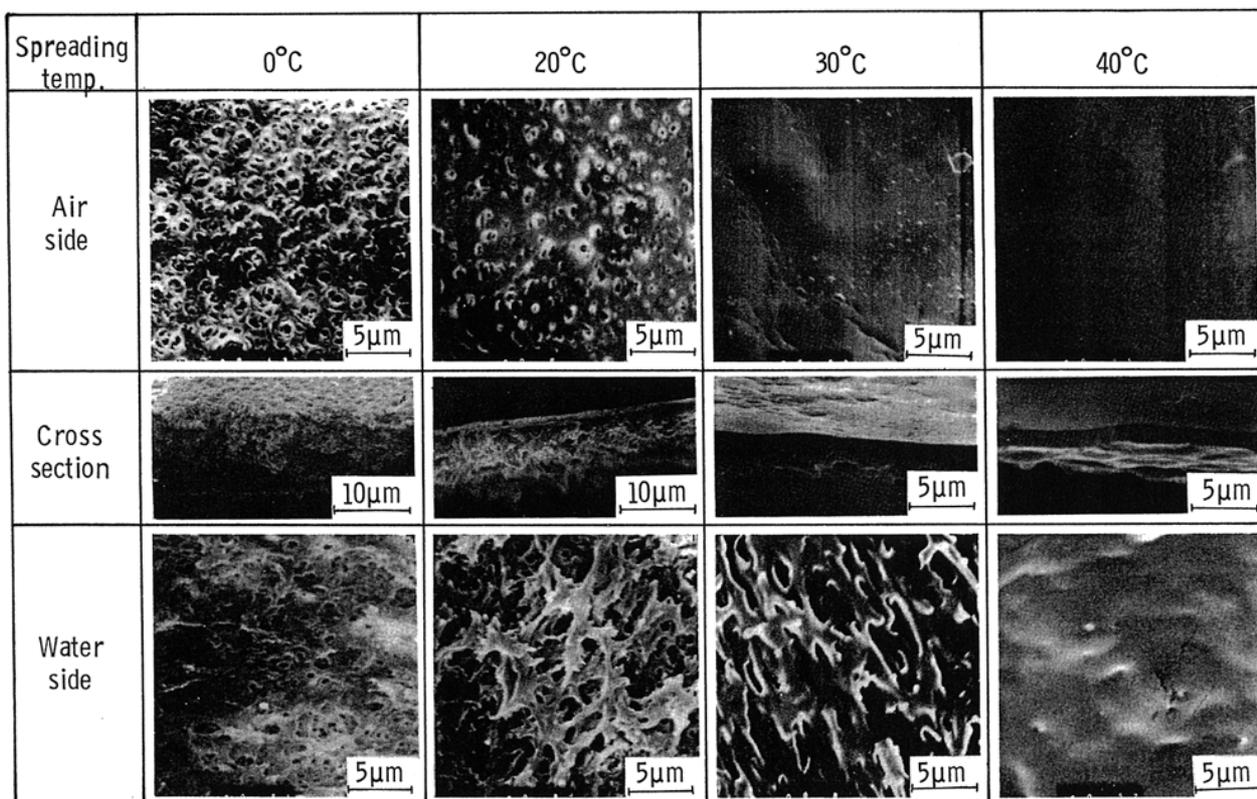
エチレン - ビニルアルコール共重合体（EVA）（ビニルアルコール比率 73mol%、重合度 800）とイソプロピルアルコール（IPA） / 水混合物（4/6 体積基準）を用いた。10g の EVA を IPA / 水混合物 100ml に 90 で溶解し、得られた液を 60 で 24 時間保持した。得られた三成分系の混合物を水の上に製膜してフィルムを得た。製膜時の温度を変化させて、得られる膜のモルフォロジーの違いを観察した。

図 1 に得られた EVA 膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。

図 2 に膜の水透過性に対する製膜時の温度の影響を示した。

【図】

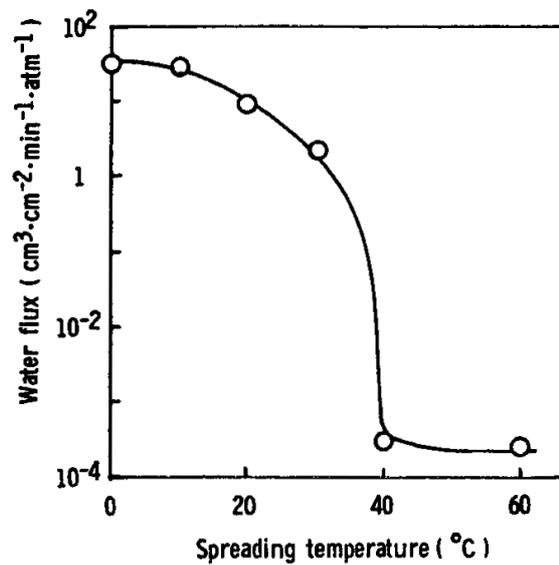
図 1 EVA 膜の走査型電子顕微鏡写真



出典：「Properties of ultrathin membranes prepared from ethylene-vinyl alcohol copolymers.」
「J Membr Sci VOL.29 NO.3」, 1986 年 12 月 15 日、NAKAMAE K、FUJIMURA Y、SHIMATANI S、MATSUMOTO T 著、ELSEVIER 発行、271 頁 Fig.4 Scanning electron micrographs of ultrathin EVA membranes spread on water. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図1の説明：得られた EVA 膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。製膜時の温度により、得られる膜のモルフォロジーが大きく異なることが観察される。

図2 製膜時の温度の膜の水透過性への影響



出典：「Properties of ultrathin membranes prepared from ethylene-vinyl alcohol copolymers.」
「J Membr Sci VOL.29 NO.3」, 1986年12月15日、NAKAMAE K、FUJIMURA Y、SHIMATANI S、MATSUMOTO T 著、ELSEVIER 発行、272 頁 Fig.6 Effect of spreading temperature on water flux of ultrathin EVA membranes. Reprinted with permission from ELSEVIER.

図2の説明：製膜時の温度の膜の水透過性に対する影響を示した。製膜時の温度により、得られる膜の水透過性が大きく異なる。

【出典 / 参考資料】

「Properties of ultrathin membranes prepared from ethylene-vinyl alcohol copolymers.」 「J Membr Sci VOL.29 NO.3」, 1986年12月15日、NAKAMAE K、FUJIMURA Y、SHIMATANI S、MATSUMOTO T 著、ELSEVIER 発行、267 - 276 頁

【技術分類】 3 - 1 - 2 有機高分子多孔質体の用途 / 分離膜 / 限外ろ過

【 F I 】 C 0 8 J 9 / 3 6 *

【技術名称】 3 - 1 - 2 - 2 バイオリアクター

【技術内容】

限外ろ過膜や精密ろ過膜がメンブレンリアクターとして、主にバイオインダストリーの分野でバイオリアクターの生体触媒の固定手段として用いられている。

膜の素材としては、酢酸セルロース系、ポリアミド系、複素環ポリマ系、水溶性ポリマ架橋系、重合性モノマー（架橋）系などがある。製造方法としては、乾湿式製膜、液面製膜、溶液塗布、モノマー塗布・重合（架橋）、界面重合・反応、プラズマ重合など種々の方法が用途に応じて用いられている。

ここでは、ポリプロピレン多孔質膜にプラズマグラフト重合を行って、バイオリアクターとして検討している例を示す。

多孔性のポリプロピレン膜（平均ポアサイズ $0.2 \times 0.02 \mu\text{m}$ 、多孔率 38%、膜厚 $25 \mu\text{m}$ ）の細孔を水溶性有機溶媒（アセトンやエタノール）で置換した後に水に置換して細孔内に水を馴染ませた。その後、酵素の水溶液をろ過して、細孔内部に酵素を含浸させた。膜の表面の水分を除去した後にガラス製の反応器に膜を移し、モノマーとしてアクリル酸を供給して、 10^{-2}Torr の条件で 45 で 5 分間または 20 分間プラズマ重合を行った（表 2）。

図 1 にプラズマグラフト重合により得られたバイオリアクターのイメージを示す。

【図】

表 1 市販段階のメンブレンリアクター用膜・モジュール

膜 素 材	膜 形 態	モジュール型式	膜・モジュールの製造メーカー
1. 酢酸セルロース系	非対称膜	スパイラル	① 東レ, UPO, Envirogenics, Desalination, Osmonics, Du Pont, Hydranautics, ダイセル
2. ポリアミド系			④ Du Pont
3. 複素環ポリマ系			⑦ UOP-PA-300, LP-300, RC-100, Hydranautics, 日東電工, Desalination, 東レUTC-20, 40
4. 水溶性ポリマ架橋系	複合膜	中空系	② Dow, 東洋紡
5. 重合性モノマー(架橋)系			⑤ Du Pont
		管状	③ UOP, Envirogenics, Universal Water Corp., Raypak, Abcor, PCI, 日東電工, ダイセル, Wafilin
		プレート&フレーム	⑥ 帝人-PBIL ⑧ 東レ PEC-1000, Film Tec FT-30, FT-40, FT-50 ⑨ PCI その他, 住友化学: SOLROX ⑩ DDS

出典:「メンブレンリアクターにおける透過・分離の基本理論と性能評価」,「メンブレンリアクター応用ハンドブック」, 1990年10月25日, 国眼孝雄、松本幹治著、サイエンスフォーラム発行、34頁
表-3 市販段階の膜, モジュール

表 1 の説明：市販段階のメンブレンリアクター用膜・モジュールの例を示している。

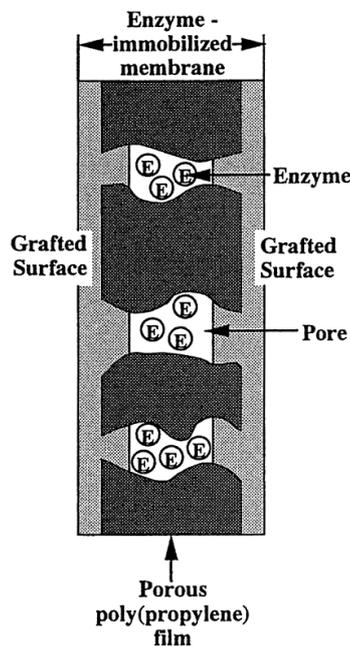
表 2 プラズマグラフト重合法の反応条件

Plasma	
Gas	Air
Frequency	13.56 MHz
Power	10 W
Time	30 s
Polymerization	
Monomer	Acrylic acid (AA)
Temperature	45°C
Time	5 min, 20 min
Concentration	20 vol%

出典：「Preparation and Properties of Enzyme-Immobilized Porous Polypropylene Films.」, 「J Colloid Interface Sci VOL.200 NO.1」, 1998 年 4 月 1 日、TANIOKA A、YOKOYAMA Y、MIYASAKA K 著、Academic Press 発行、186 頁 Table 1 Reaction Condition for Plasma-Induced Graft Polymerization. Reprinted with permission from Academic Press.

表 2 の説明：プラズマグラフト重合法の反応条件を示す。グラフトモノマーとしては、アクリル酸モノマーを用いている。

図 1 プラズマグラフト重合法により得られたバイオリアクター膜



出典：「Preparation and Properties of Enzyme-Immobilized Porous Polypropylene Films.」, 「J Colloid Interface Sci VOL.200 NO.1」, 1998 年 4 月 1 日、TANIOKA A、YOKOYAMA Y、MIYASAKA K 著、Academic Press 発行、185 頁 FIG.1 Schematic representation of enzyme-immobilized porous polypropylene membrane. Reprinted with permission from Academic Press.

図 1 の説明：図 1 プラズマグラフト重合法により得られたバイオリアクターのイメージを示す。酵素がグラフト反応にともない多孔性構造の中に固定化されている。

【出典 / 参考資料】

「メンブレンリアクターにおける透過・分離の基本理論と性能評価」, 「メンブレンリアクター応用ハンドブック」, 1990年10月25日、国眼孝雄、松本幹治著、サイエンスフォーラム発行、27 - 35 頁

「Preparation and Properties of Enzyme-Immobilized Porous Polypropylene Films.」, 「J Colloid Interface Sci VOL.200 NO.1」, 1998年4月1日、TANIOKA A、YOKOYAMA Y、MIYASAKA K 著、Academic Press 発行、185 - 187 頁