物性化学　第6回

分離膜

高分子からはさまざまな膜材料が作られているが，それらを用いた重要な機能の一つが「分離」である．分離膜は，膜を透過できる粒子のサイズによって分類されている．

名称	略称	分離粒径・分子量* *球状有機物で近似	除去される粒子例
濾紙		＞ 数 μm程度	目に見える粒子
精密濾過膜	MF膜 (**M**icro**f**iltration)	100 nm～10 μm	細菌類，コロイド
限外濾過膜	UF膜 (**U**ltra**f**iltration)	2～100 nm 分子量約1000以上	蛋白質・ウィルス 巨大分子
ナノ濾過膜	NF膜 （**N**ano**f**iltration）	1～2 nm程度 分子量約200～1000 ※表面荷電あり	多価イオン 低分子量化合物
逆浸透膜	RO膜 (**R**everse **O**smosis)	< 2 nm程度 分子量100以下程度	1価イオン 各種分子類

精密濾過膜　限外濾過膜　ナノ濾過膜　逆浸透膜

膜の構造

均一な膜　分離膜と支持層の二層構造

分離方式

物理的な穴　高分子の隙間？

1. 分離膜の構造と製法

1. 精密濾過膜（100 nm～10 μm程度の穴）

精密濾過膜は，要するに細かい穴のあいた膜である．
大学の実験室などでも，「メンブレンフィルター」等の名称で吸引濾過の際などに使用されている．

これ（Millipore製）

この程度の大きさの穴であれば，膜厚がそれなりに厚くても，十分な流量が確保できる．そのため，構造は単純に「穴のあいた膜」で良い．

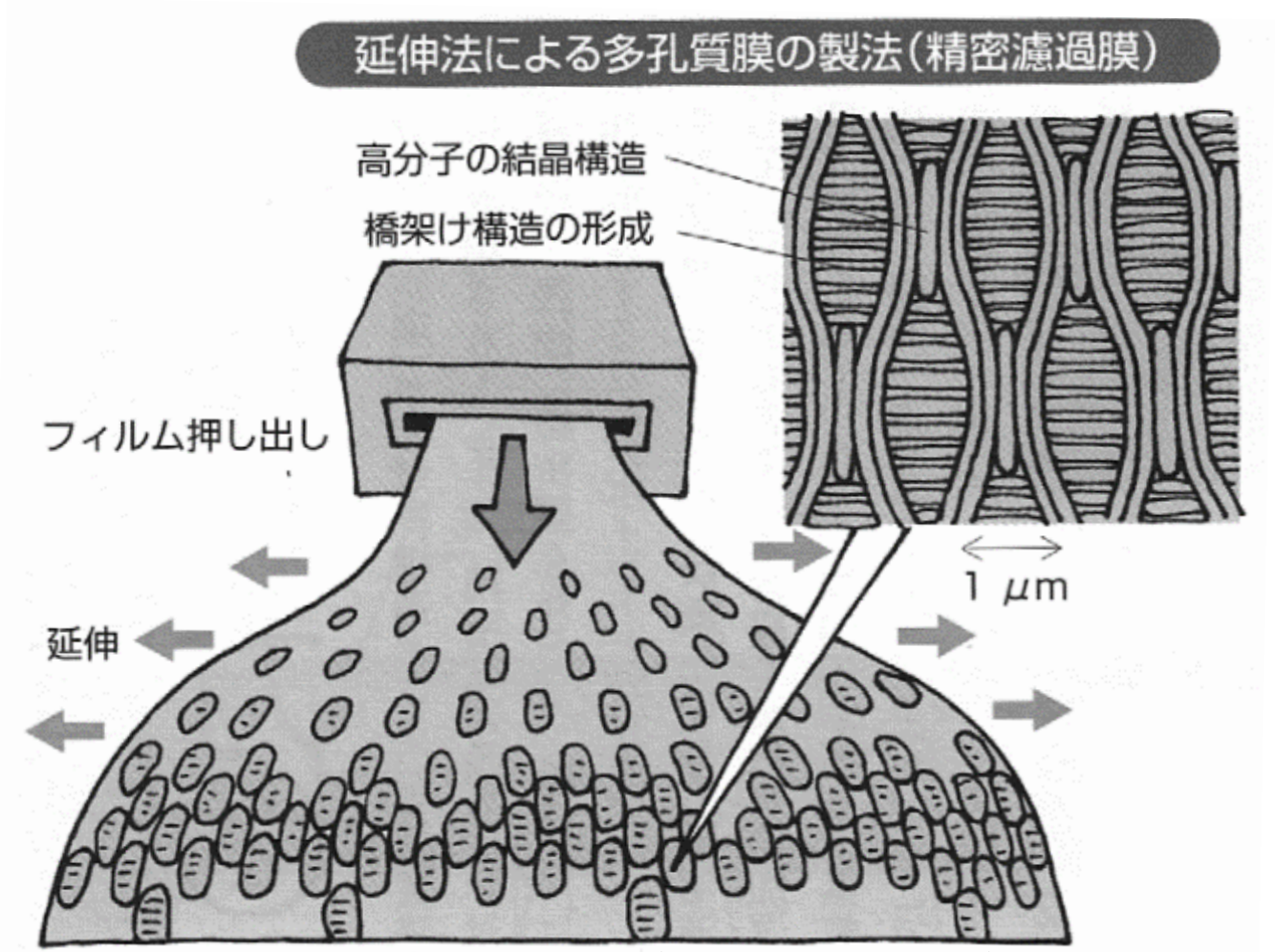
精密濾過膜は，たいていは通常は以下の3種類のどれかの手法で高分子から作られている．

・延伸法
　高分子のフィルムを引き延ばすと，結晶部分が細く伸びた糸状の部分で結ばれた構造ができる．この隙間を使い濾過する．安く量産可能.

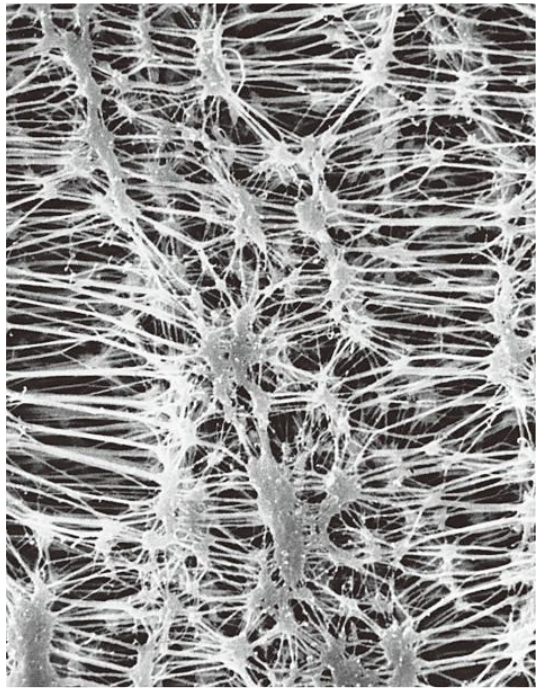
・相分離法
　液状の高分子（や，その溶液）から，固体の高分子を析出させる．安く量産可能.

・トラックエッチング法
　放射線で線状にダメージを与え，化学的なエッチングで穴を広げる.

・延伸法



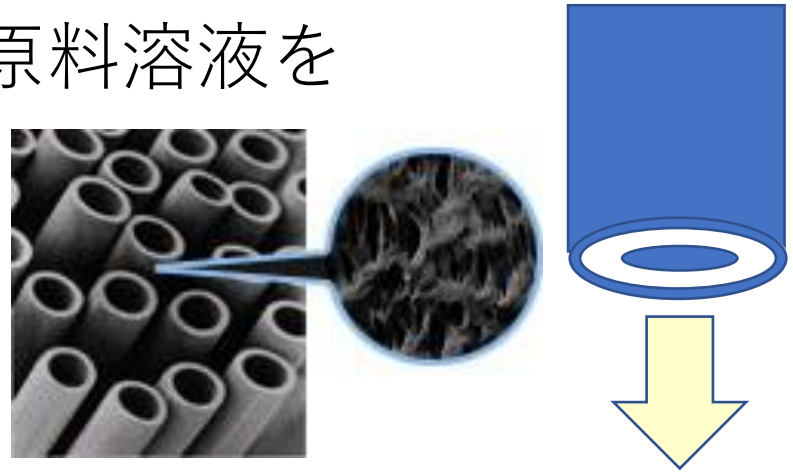
伊藤章『膜分離の本』（日刊工業新聞社）より



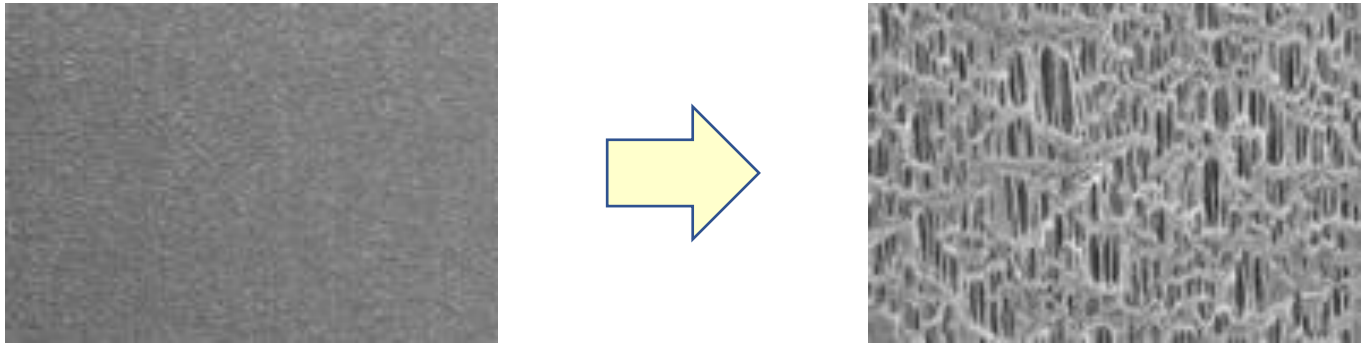
実物の写真（Milliporeのカタログより）

延伸法は，家庭用浄水器のフィルター（中空糸膜）の製造にも使われている（中空糸膜：大表面積で濾過が速い）．

リング状の穴のあいたノズルから原料溶液を射出し，中空の繊維を作る．
（内側に凝固液を流すことも）



次に，熱しながら複数の速度の違うローラーで引っ張って伸びを加える　→延伸法の原理で細孔ができる

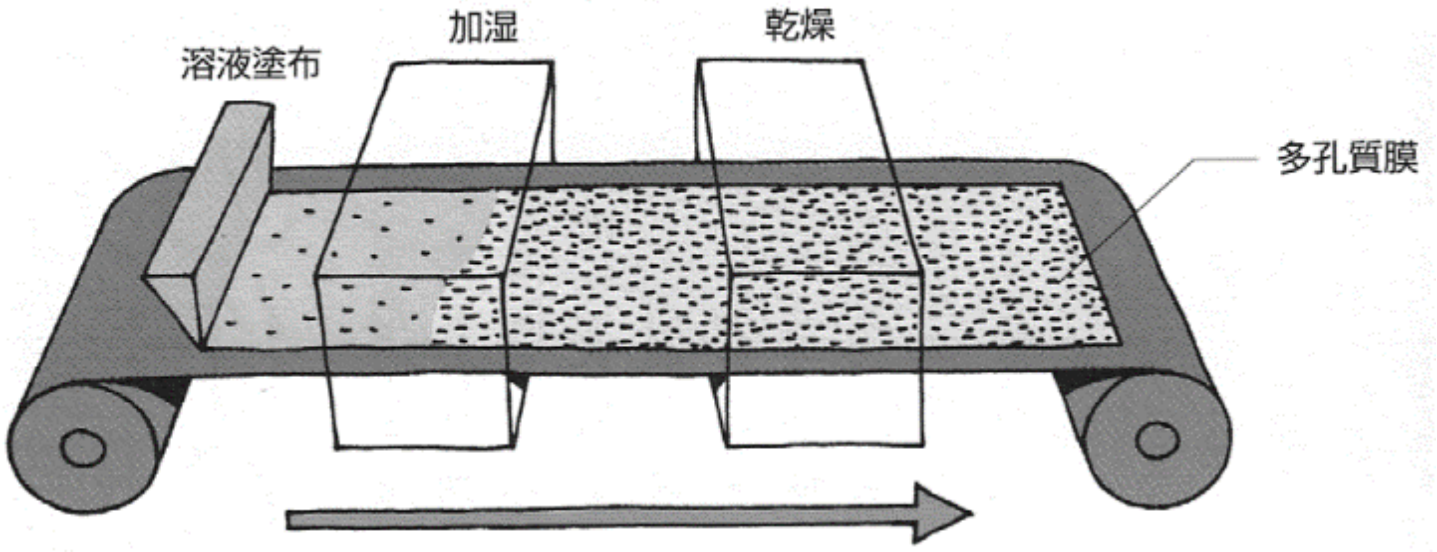


画像は三菱レイヨンのwebページより

・相分離法

(a) 水蒸気吸収法

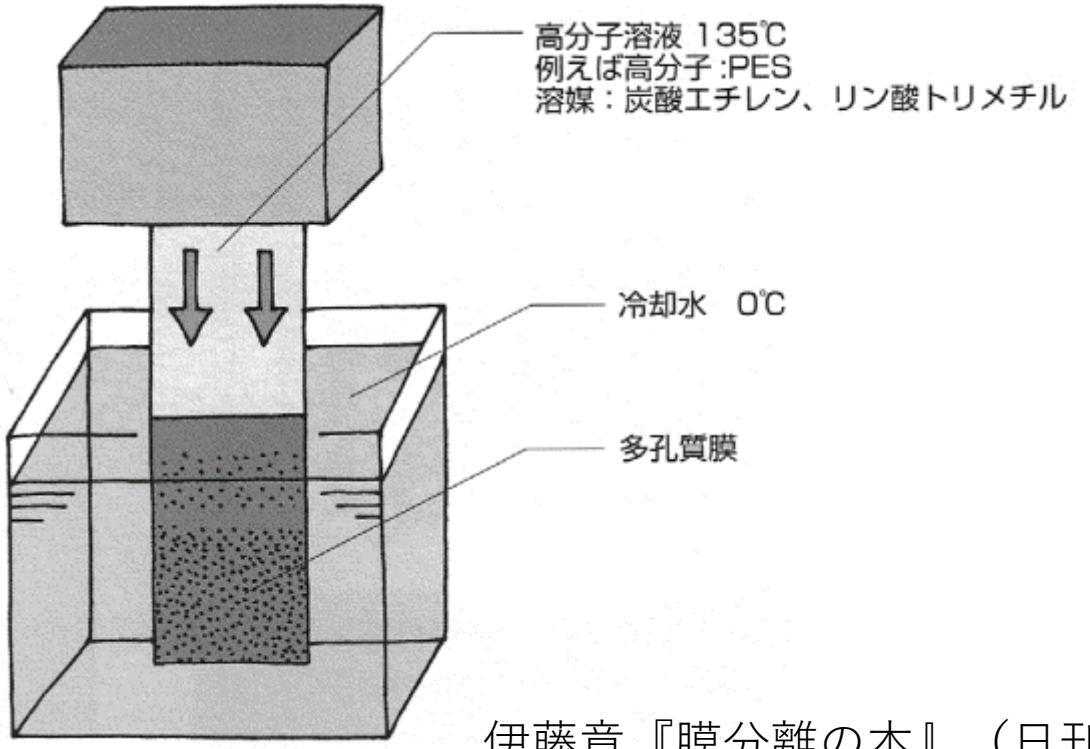
溶媒に高分子を溶かし，網に塗布．これを水蒸気に晒すと，溶媒が蒸発しつつ水に置き換わっていく．高分子は水には溶けないので，溶媒が無くなり溶けきれなくなった高分子があちこちで析出し，隙間に水を抱え込んだ多孔質構造が得られる．



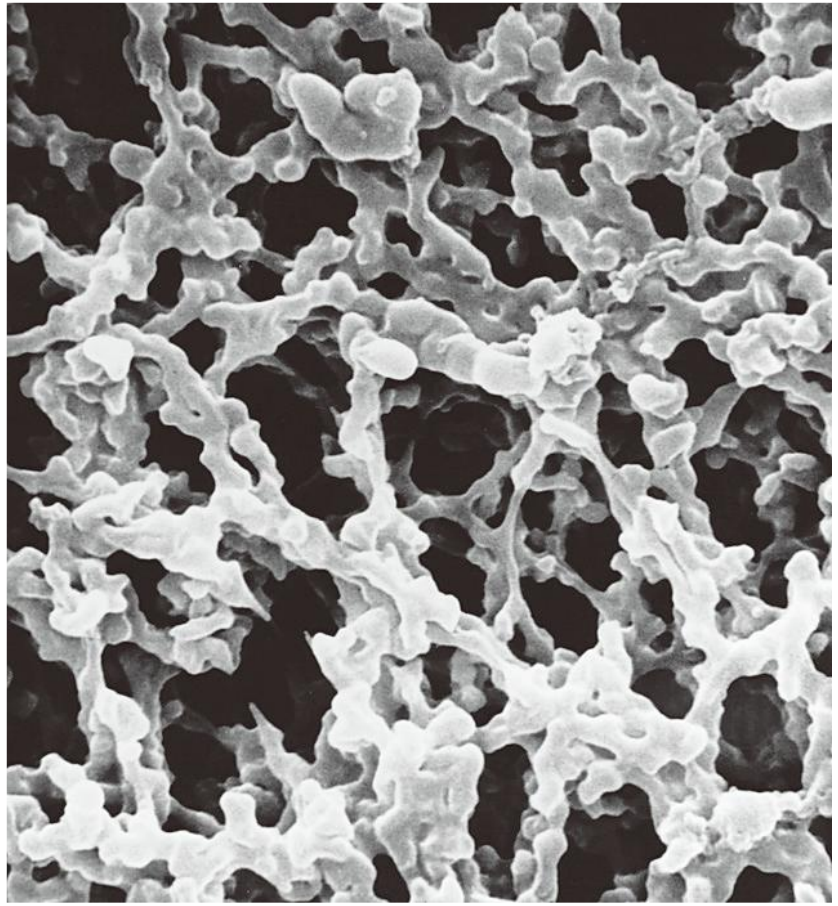
伊藤章『膜分離の本』（日刊工業新聞社）より

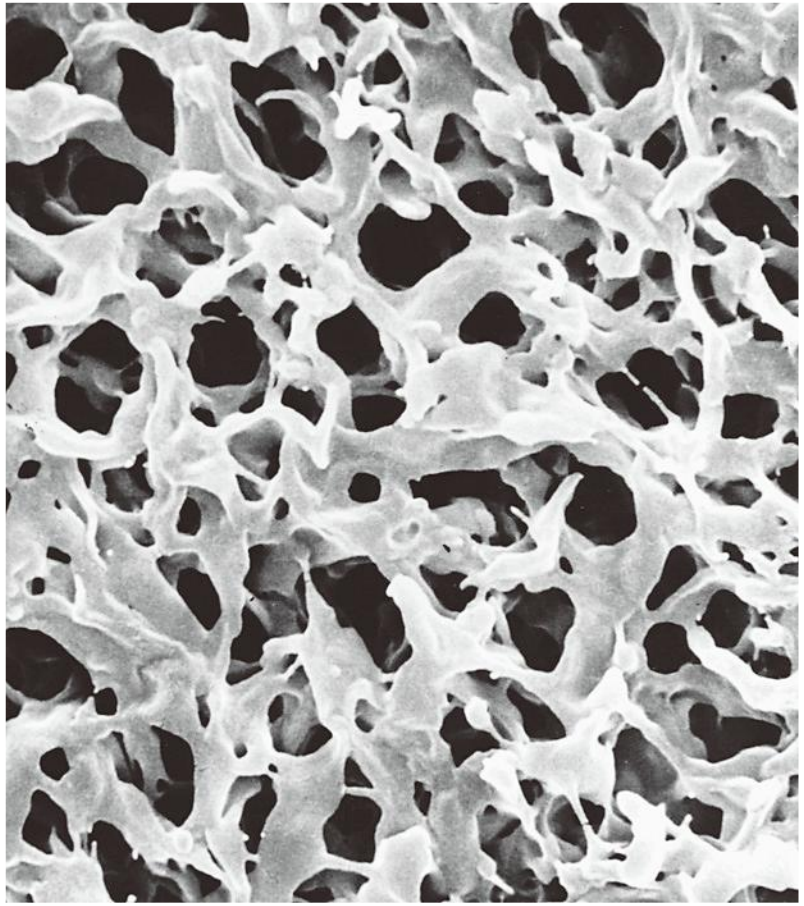
(b) 熱誘起相分離法（最近実用化）

高分子を高沸点の可塑剤に高温で溶かし，フィルム状に押出す．これを水などで急冷すると，溶液中から高分子が一気に＆ランダムに析出し，多孔質状になる．溶媒に溶けにくい物質であってもOK（高温で無理矢理溶かす）という点が長所.



伊藤章『膜分離の本』（日刊工業新聞社）より

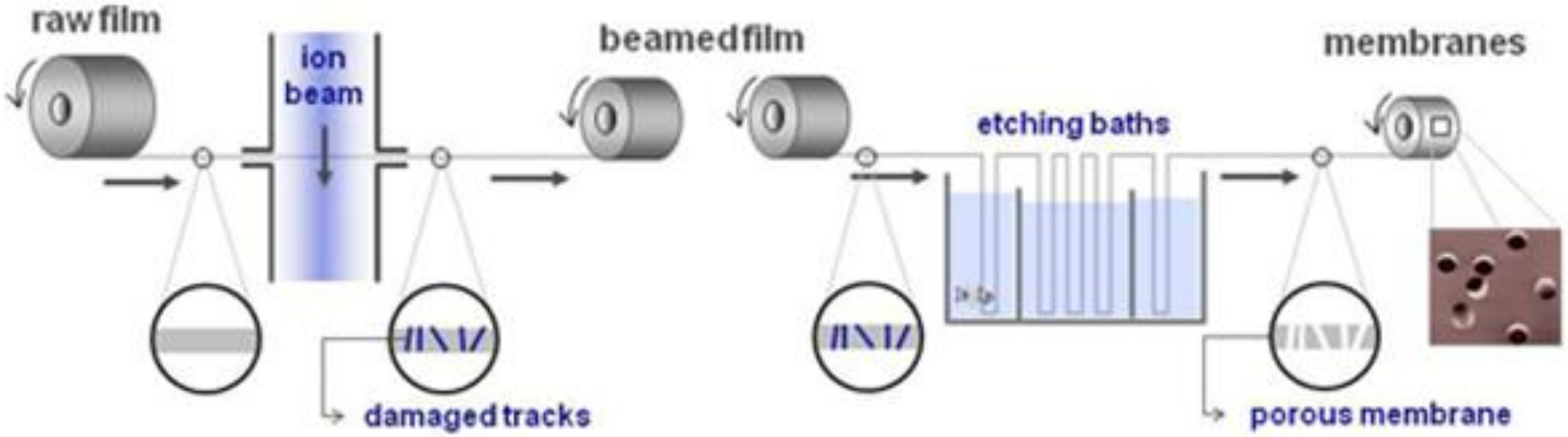




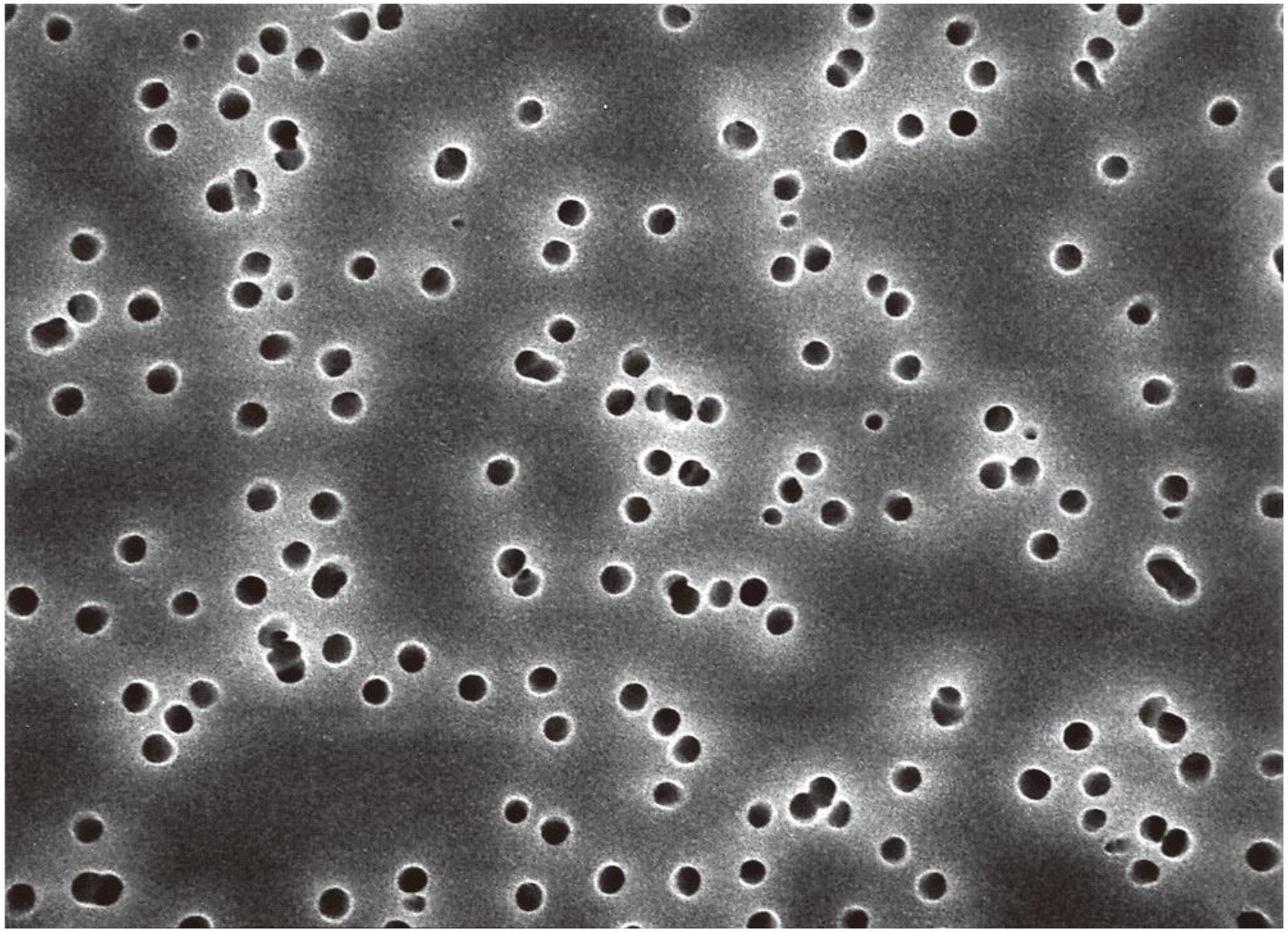
実物の写真（Milliporeのカタログより）
材質や条件により，穴のサイズや分布は違ってくる．

・トラックエッチング法

フィルムに重イオンビームやα線などを当てると，高速の荷電粒子が突き抜けた部分（Track = 航跡）で各種結合が切れる．そしてこの部分は反応を起こしやすくなる．
その後化学反応により削ると，trackの部分が一番弱く，そこから徐々に分解が進行し，直線状の穴があく．



http://www.it4ip.be/en_US/technology/process.htmlより



実物の写真（Milliporeのカタログより）

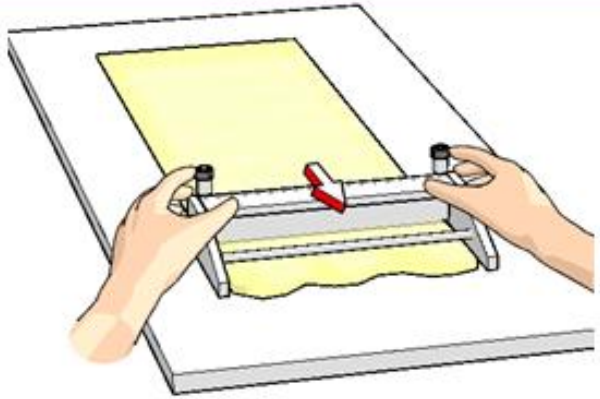
2. 限外濾過膜（2～100 nm程度）
ナノ濾過膜＆逆浸透膜（2 nm以下）
※ナノ濾過膜・逆浸透膜では，現在は以下とは別の製法が主流

これらの膜では穴径が非常に小さいため，膜厚を相当薄くしないと十分な流量が稼げない（＝濾過に時間がかかりすぎて実用的ではない）．

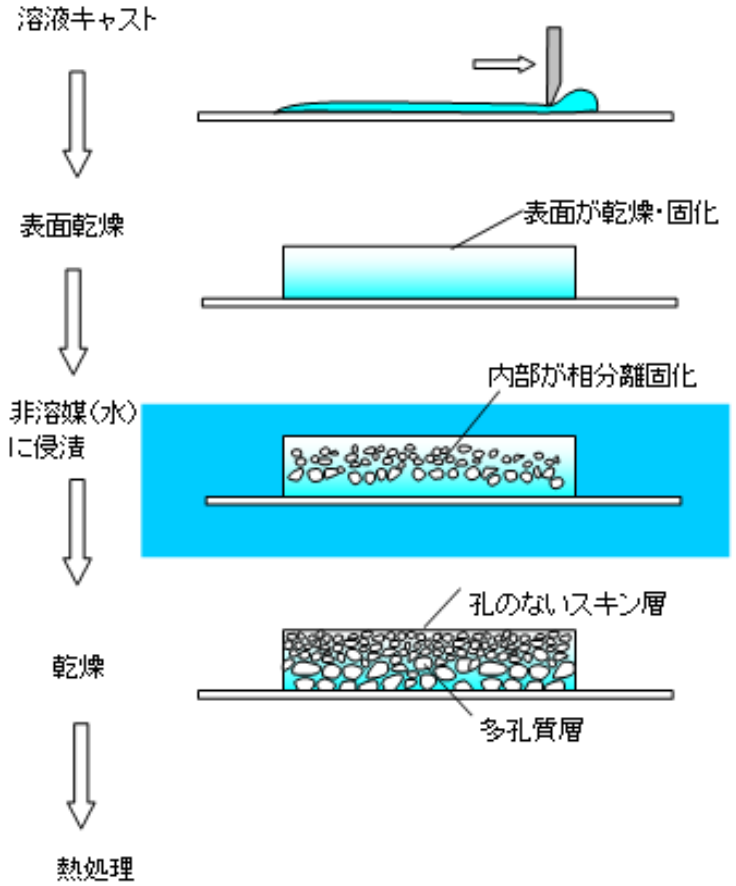
その一方で，膜厚が薄いと膜自体の強度が低くなったり，一部が貫通してしまい濾過機能が損なわれてしまうことが多発してしまう．

この問題を（偶然）解決したのが，1960年にカリフォルニア大学にいたロブとスリラーヤンである．ロブ-スリラーヤン法の開発をきっかけとして，品質の安定したナノ濾過膜および半透膜の製造が可能となった．

非対称多孔質膜の製法 (ロブ-スリラーヤン法)

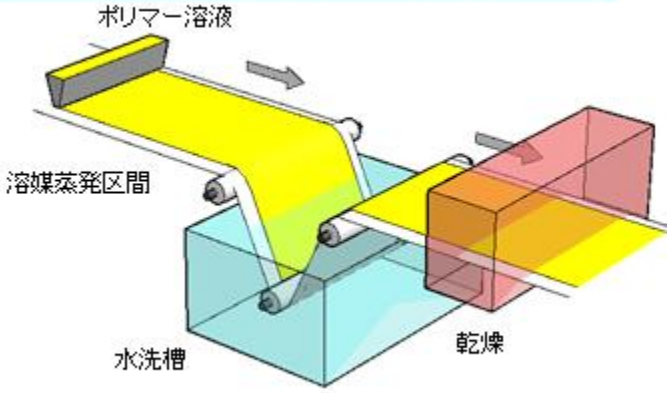


キャスティングナイフによるポリマー溶液のキャスト



http://chemeng.in.coocan.jp/memb/m_mb2.htmlより

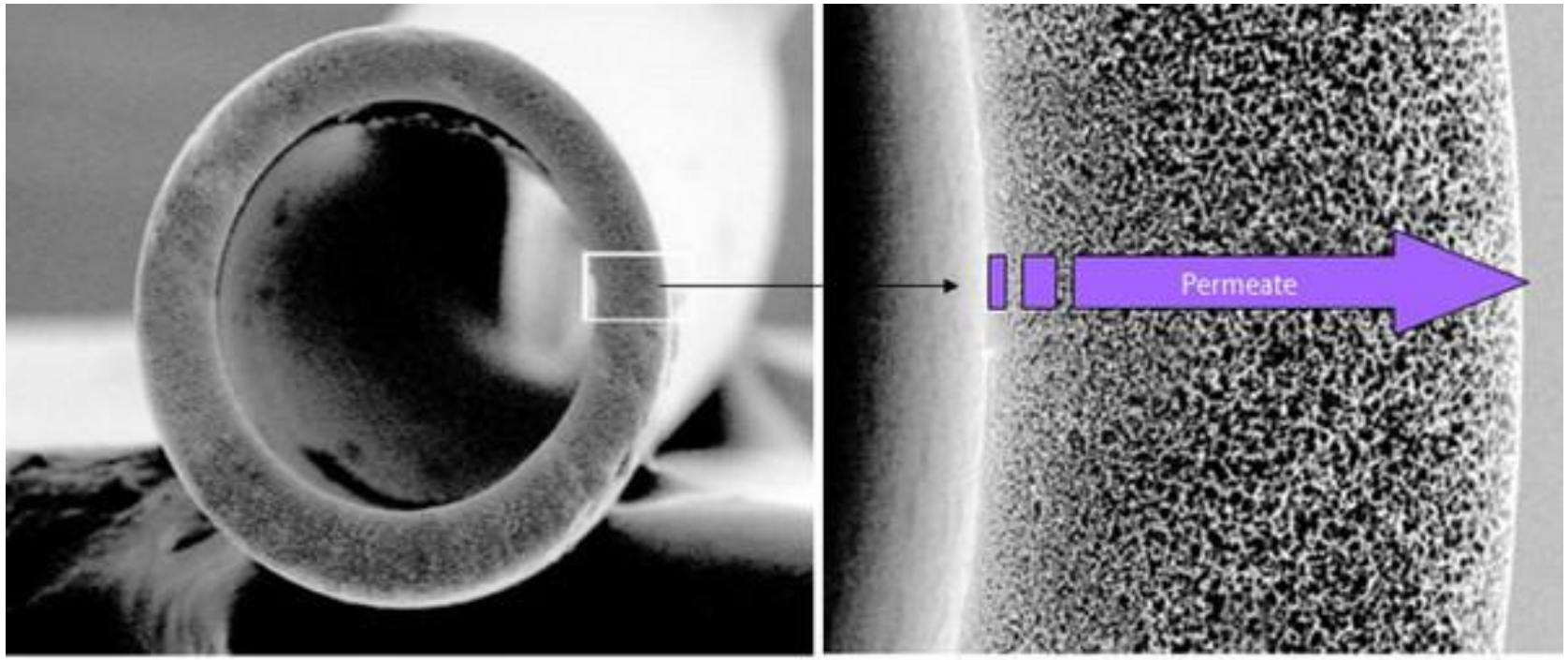
非対称多孔質膜の連続製法



非対称膜(平膜)の連続製法

『非対称多孔質膜』
分離は表面の稠密＆薄い膜が担い,
その下の多孔質部分が構造を支える.

なお，精密濾過膜と同様にリング状のノズルから射出し，
表面が乾いて薄い緻密層ができたあたりで凝固液に突っ込む
ように調節すると，限外濾過膜の中空糸膜となる．

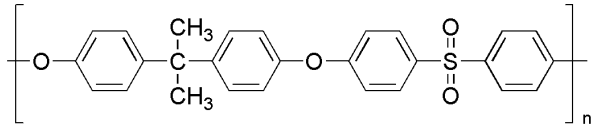


UF Membrane | SEM Cross section

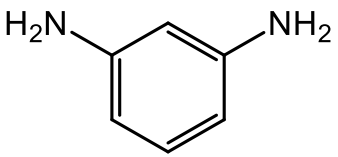
sartorius社のカタログより

3. ナノ濾過膜＆逆浸透膜（2 nm以下）
※最近主流の作成法である界面重合法

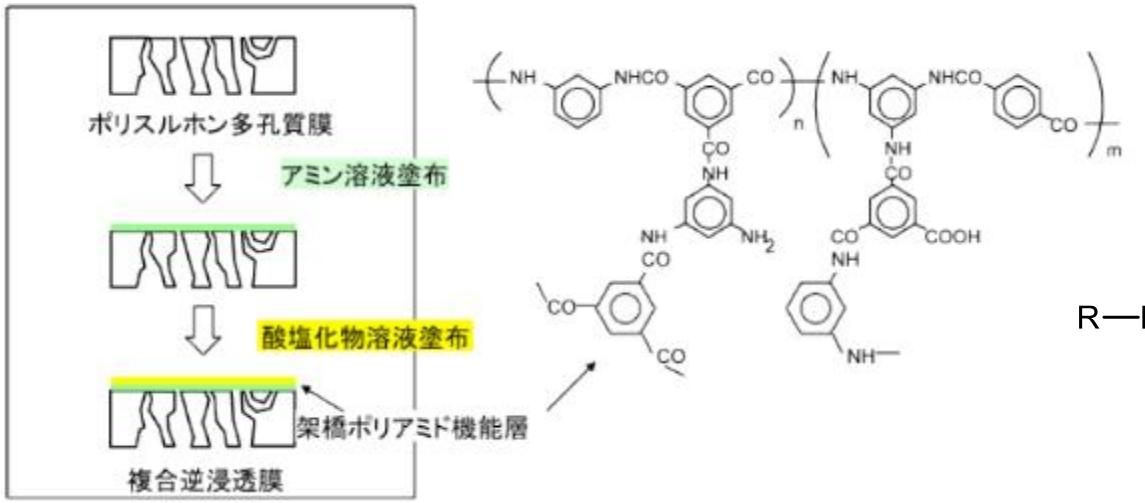
まず，ポリスルホン等で多孔性膜を作る

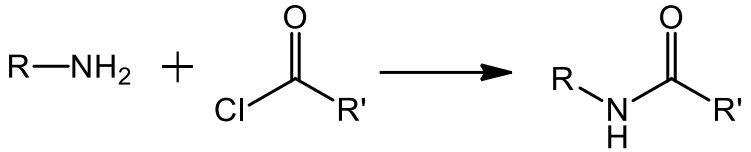


その膜にジアミンを塗る（ちょっと染みこむ）



トリカルボン酸の無水物や塩化物を塗布 → ジアミンと重合
→ 表面だけで重合反応が起こり，薄い膜ができる
（膜ができるとそれ以上アミンが供給されず，反応停止）



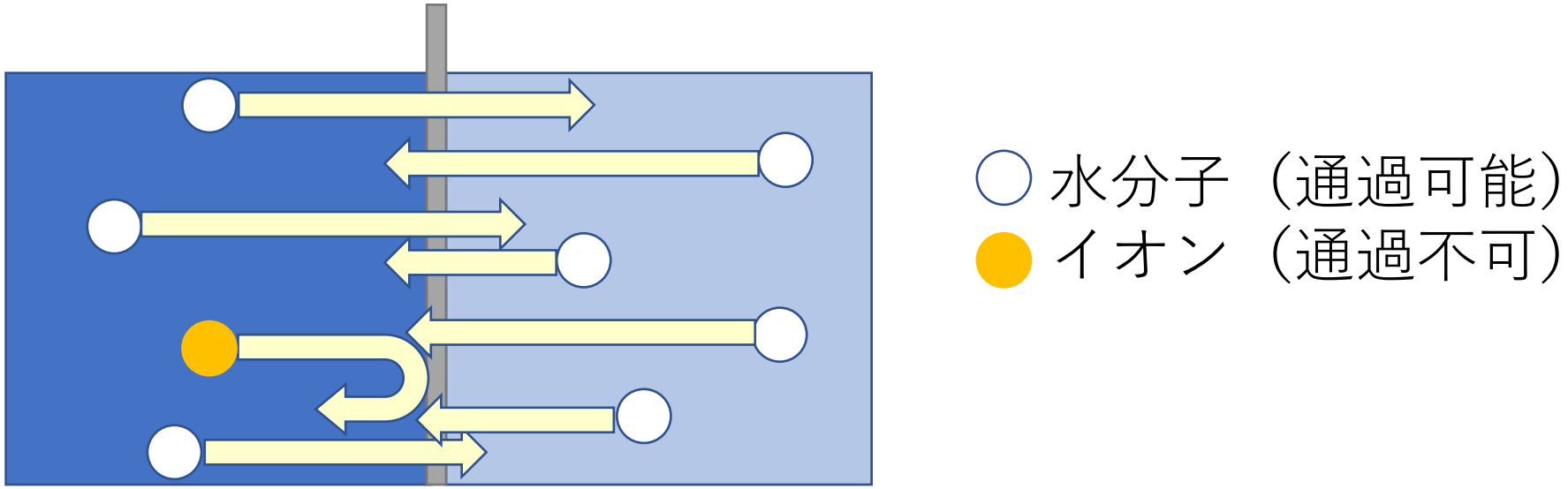


東レによる講演「ポリアミド複合逆浸透膜および逆浸透膜システムの開発」より

2. 逆浸透膜

逆浸透膜と浸透圧

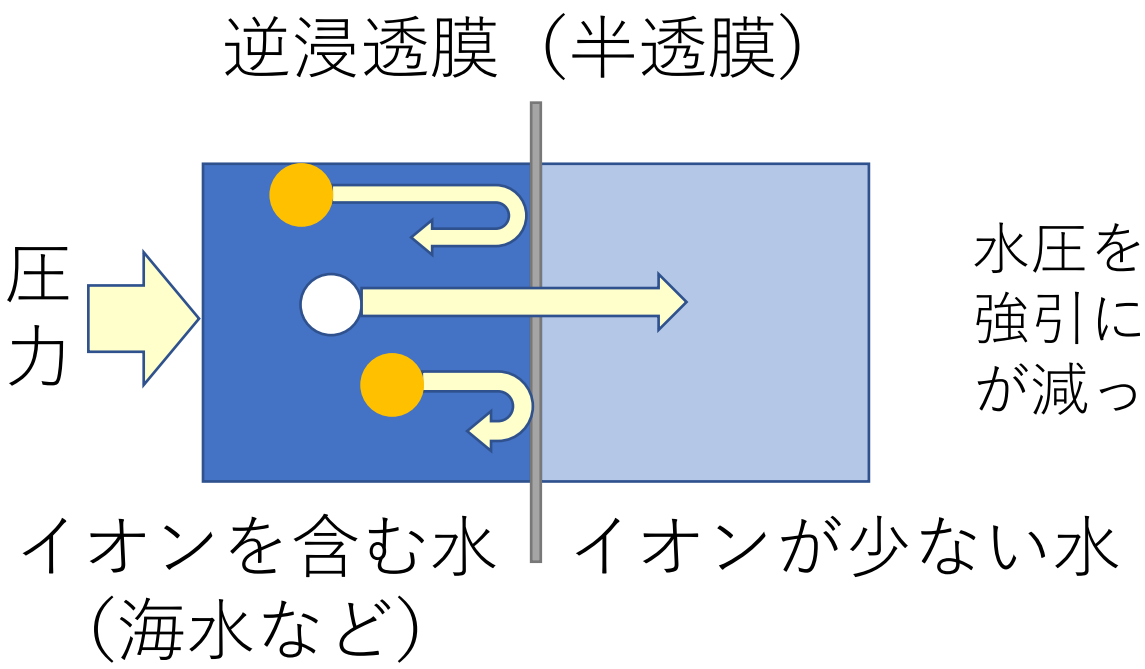
「水は通すが溶質は通さない」という膜があった場合，水は薄い溶液から濃い溶液へと移動しようとする．



濃い溶液＝水分子の濃度はちょっと下がる
＝膜に当たって出て行く水分子の数が少ない
＝入ってくる水分子の方が多い

これは，水には薄い方から濃い方へと移動しようとする力（＝浸透圧）が加わっていると見なすことができる．

逆浸透膜：水は通すが，イオン類はほとんど通さない膜



水圧を上げ，浸透圧に逆らって強引に水を移動させると，イオンが減った水が得られる．

阻止率（どのぐらいのイオンを除けたか）

逆浸透膜：99～99.95％

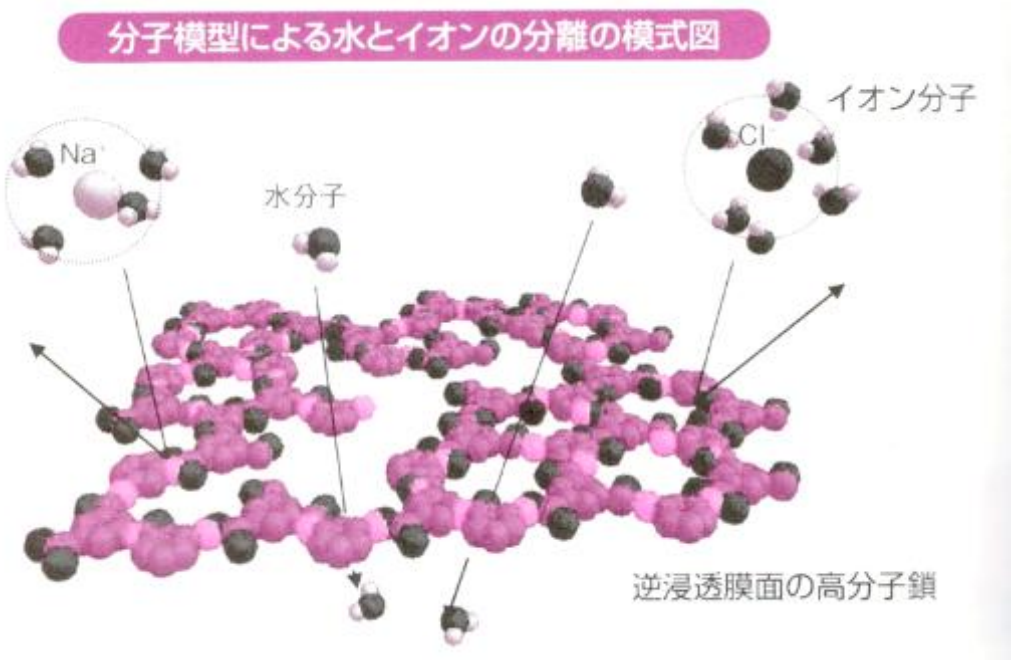
ナノ濾過膜：60～70％以下程度

※多価イオンはもっと効率的に除かれる

逆浸透膜はどんな構造をしているのか？
どうして水だけを通すのか？

完全な結論は出ていないが，以下のようなものだと考えられている．
※異説もいくつか存在する．高分子の種類に依存する可能性も．

・高分子でできた膜には，分子・原子レベルの隙間がある



伊藤章『膜分離の本』（日刊工業新聞社）より

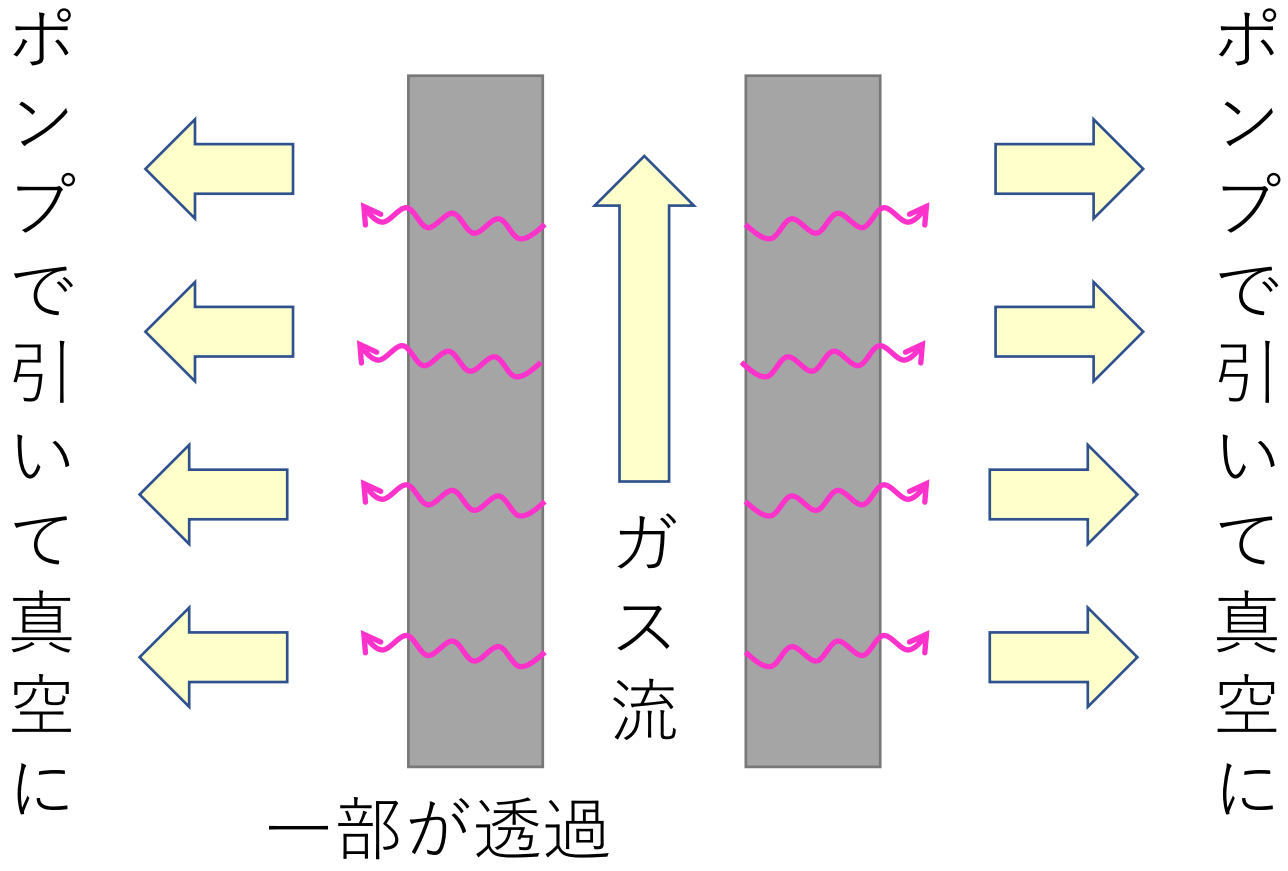
・水分子は小さい
→ この隙間を通れる

・イオンは水和している
→ 実効的なサイズが大
　→ 通り抜けられない

この逆浸透膜の「隙間」が，固定された穴なのか，それとも
高分子鎖がゆらゆらと動くことで動的に現れるものなのか，
などに関してはよくわかっていない．

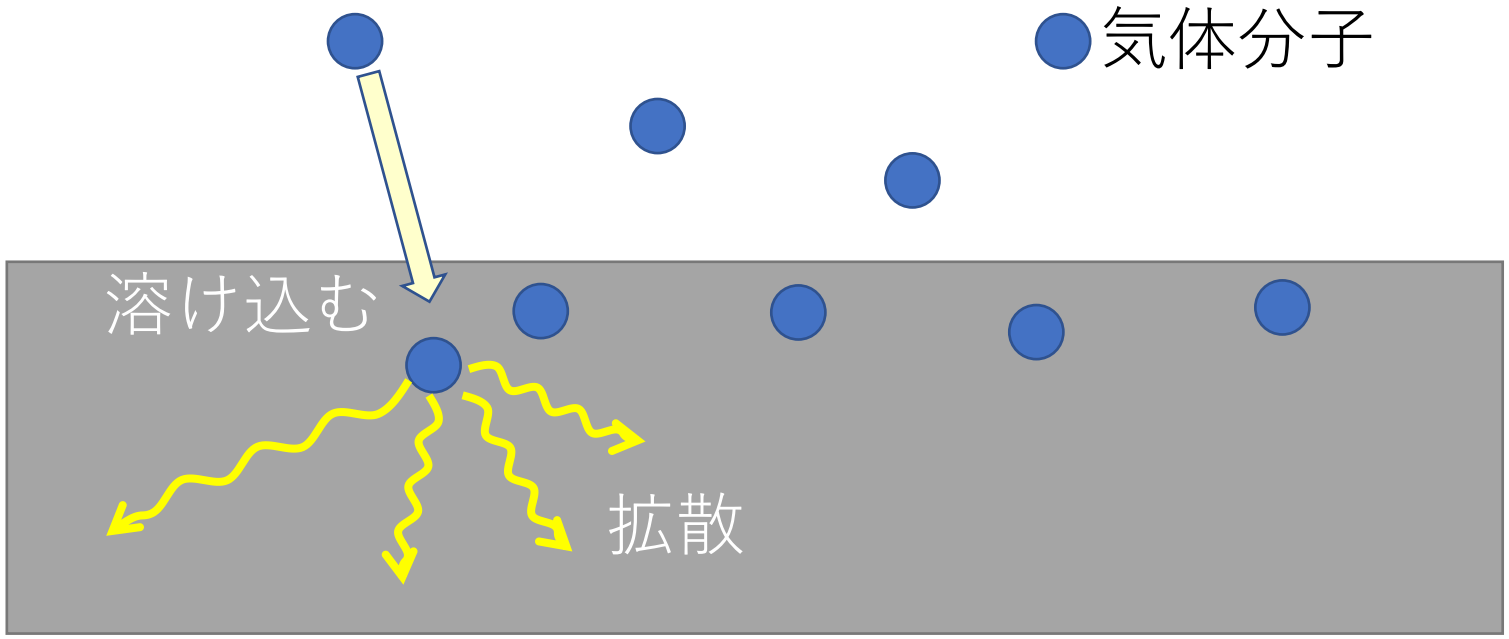
3. ガス分離膜

高分子を使った分離膜には，「気体を分離する」という機能をもったガス分離膜も存在する．
ガス分離膜においては，穴を通るというよりも，「高分子材料にガスが溶け込む＆拡散する速度が，気体の種類によって違う」という効果を利用したものである．



ガスはどうやって分離されるのか？

高分子へのガスの侵入 ≒ 液体へのガスの溶解と拡散
∴ガスの透過速度は,
「高分子へのガスの溶け込みやすさ」
×
「高分子中でのガスの拡散の速さ」
という積で近似できる.



「溶け込みやすさ」

ガスの分子が大きい方が速い
∵大きな分子同士には強い分子間力が働く
→ 少し溶け込むと，次の分子を呼び込む力になる

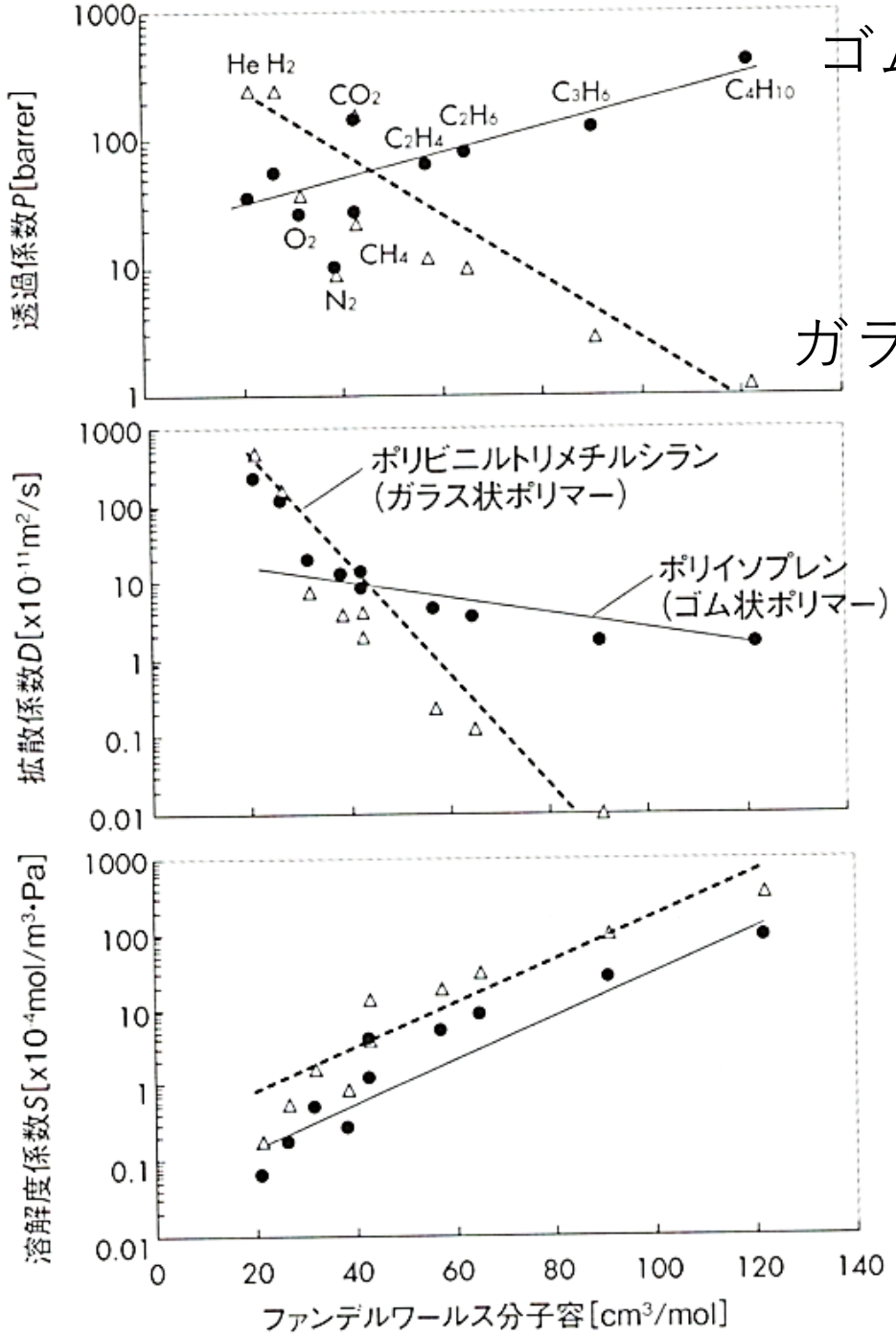
「拡散の速さ」

・高分子がゴム的な場合（内部で高分子が自由に動く）
分子のサイズにあまり依存しない
（多少分子が大きくても，高分子が動いて隙間を作る）

・高分子がガラス状な場合（きっちり固まっている）
分子のサイズが大きいと隙間を通り抜けるのが大変
→ 小さな気体分子ほど，拡散がかなり速い

ガスの通りやすさ

溶け込みやすさ 拡散しやすさ



ゴム系の場合

ガラス状の場合

気体の透過率は
気体の種類でかなり違う
↓
分離が可能

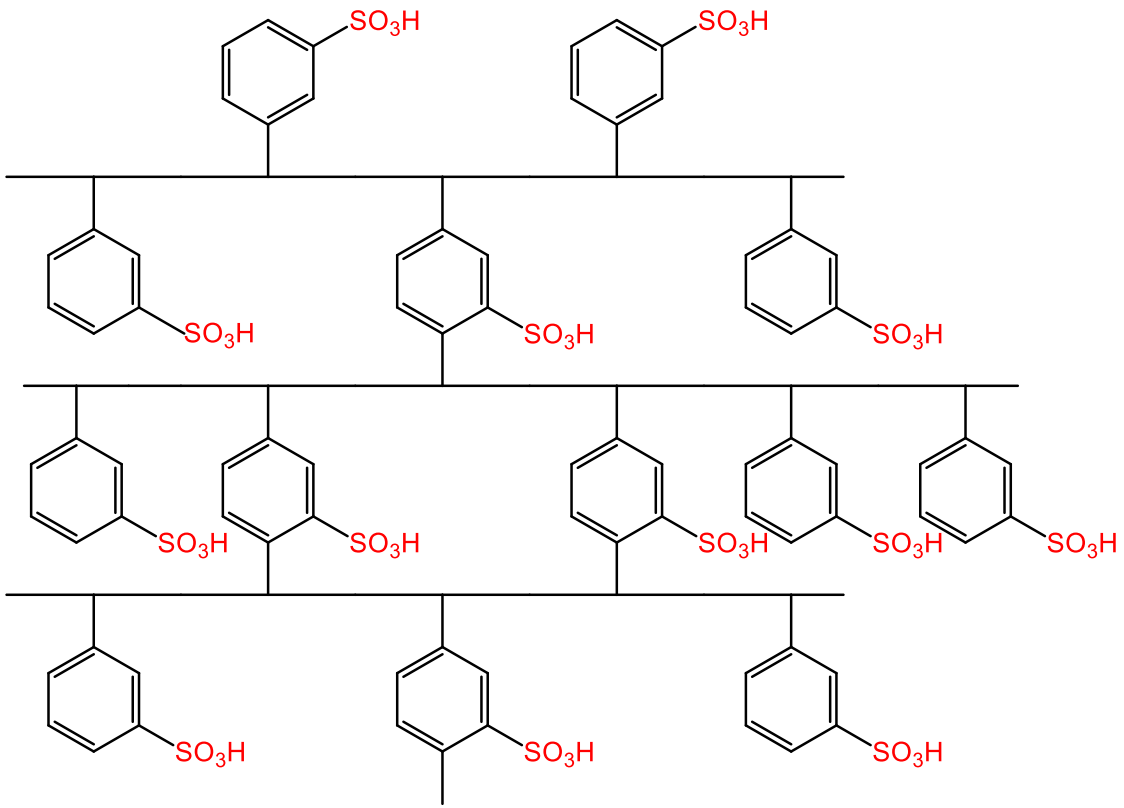
※高分子と気体の間に
相互作用がある場合は,
話はもうちょっと複雑.

4. イオン交換樹脂（イオン交換膜）

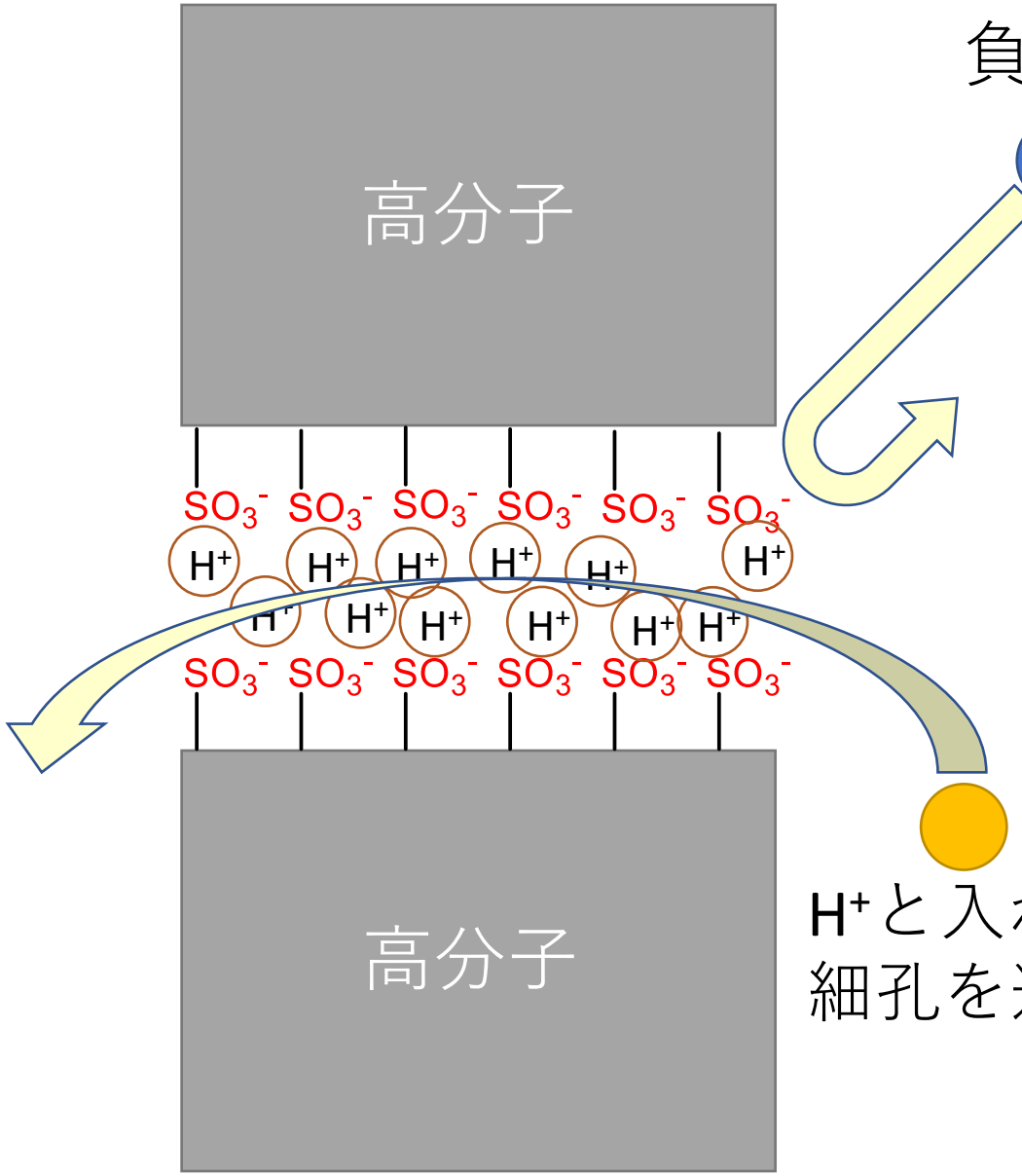
イオン交換膜は，液中で電離できる置換基を多数持った高分子でできている．

例：陽イオン交換樹脂の場合

-COOHや-SO_3Hなどの酸性の置換基が多数存在



陽イオン交換膜



負イオン

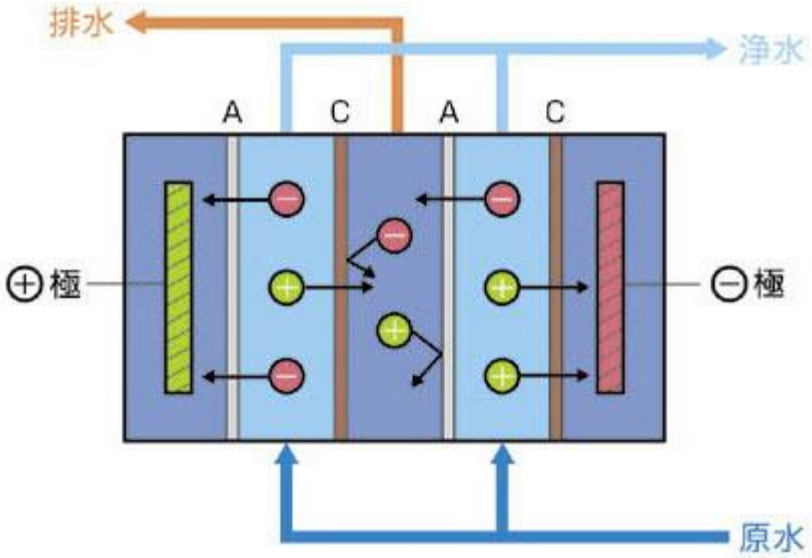
細孔内の陰イオンと反発するので，穴を通り抜けられない．

陽イオン

H^+と入れ替わりながら移動し，細孔を通り抜けられる．

陰イオン交換樹脂の場合も同様に，R-$NMe_3^+(OH)^-$などの置換基が多数存在し，陰イオンは通すが陽イオンは反発で通れない，という細孔が無数に存在する．

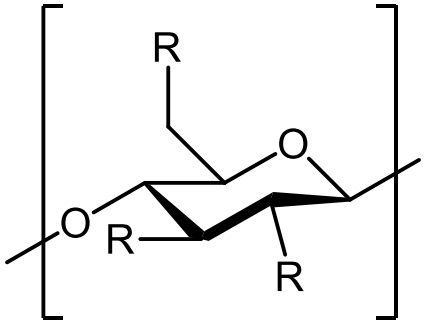
これを使い，海水から電気的にイオンを除く，という手法も存在する．ただ，海水の淡水化にはRO膜を用いた方が簡便＆エネルギーが得であるので，それほど利用されてはいない（主に海洋深層水の脱塩に利用）．



A:陰イオン交換膜
（陽イオンは通れない）
C:陽イオン交換膜
（陰イオンは通れない）

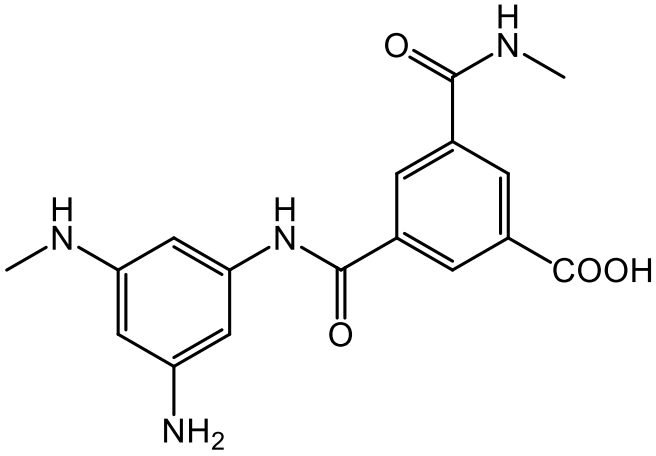
5. 分離膜として用いられる高分子

酢酸セルロース



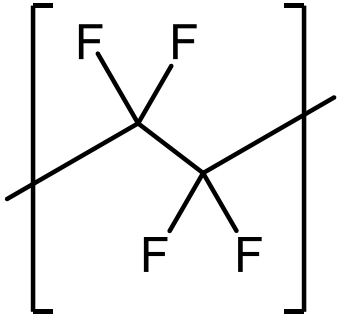
天然のセルロース（R＝OH）のRのおよそ5/6をアセチル化（R＝$OCOCH_3$）したもの．高親水性．溶媒によって溶解度が大きく変わる．
（析出を使った非対称膜構造が作りやすい）
生分解性がある（長所でもあり，短所でもある）

芳香族ポリアミド



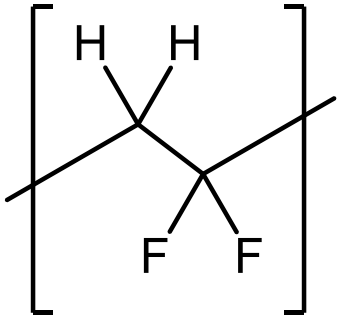
稠密な膜が作りやすく，水を含む．
（水素結合も作りやすい）
半透膜に向いているが，化学的には反応しやすく，溶媒や溶質によっては不適．
原料の選び方により，カルボキシル基やアミノ基や多く残し親水性樹脂も作れる．

PTFE（polytetrafluoroethylene）

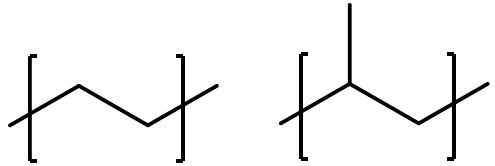


いわゆるテフロン．化学的にほぼ無反応で，酸・塩基・各種溶媒・酸化剤・還元剤のほとんどに対し安定．他の樹脂が劣化するような条件下でよく使われる．かなり撥水性．ただし溶媒には溶けないので，成形が大変．あと値段が高い．

PVDF（Poly(vinylidene fluoride））



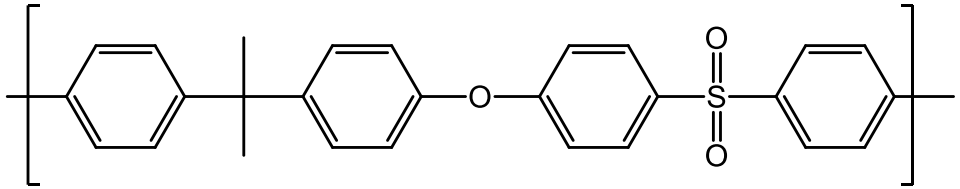
半分Hを残した．化学的にはそこそこ安定．溶媒に溶けるのでキャスト膜などもできる．成形も多少は楽．多少は親水性もあり，膜面が汚れに強くなっている（洗い流される）．
その一方で，耐薬品性はPTFEより若干落ちるので，あまり極端な条件では使えない．

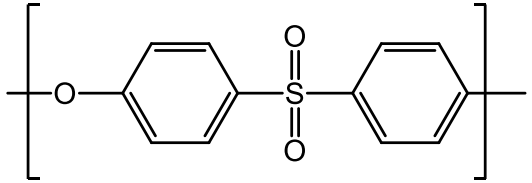


PE，PP（ポリエチレン，ポリプロピレン）

いわゆるポリ袋などと同じ素材．量産されているので安い．よく伸びるので，延伸法で精密濾過膜を作る際の素材としてよく使われる．

疎水性．化学的にかなり強い．





ポリスルホン（上），ポリエーテルスルホン(下)

強度があり耐熱性も高い．酸・塩基に強い．

ポリエーテルスルホンは親水性．

多孔質材料がきれいに作製できるため，非対称構造膜（限外濾過膜，逆浸透膜）の支持層としてよく使われる．

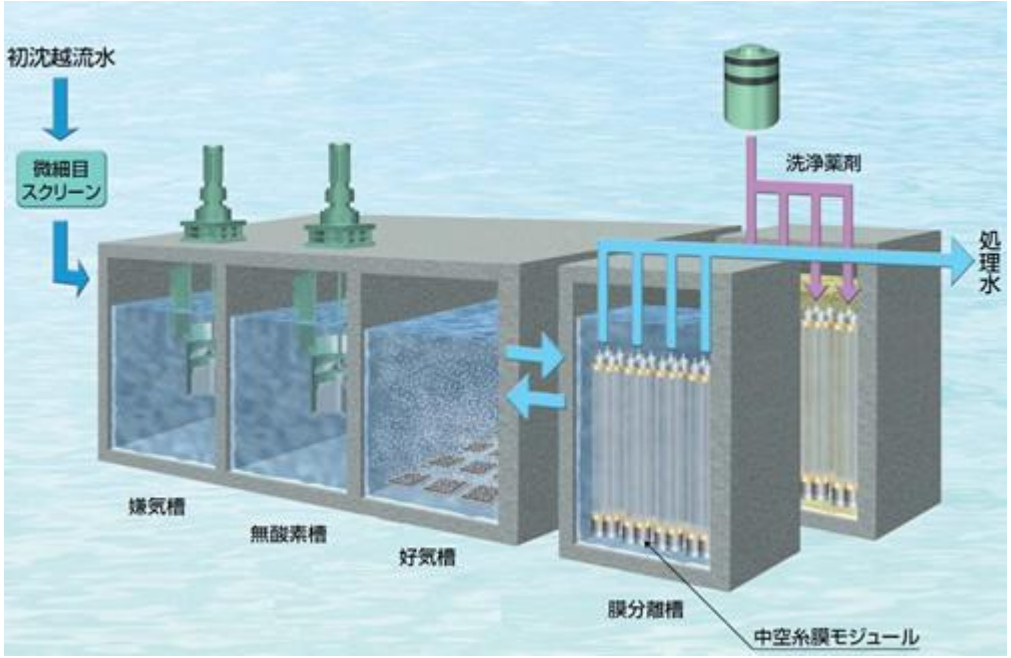
分離膜の材料としてよく使われるのはこれらの高分子であるが，実際の製品の製造としてはこれらを混合したり，共重合により特性を調節したり，置換基の導入によって各種調整を行ったり（分離能の向上，多孔質構造ができやすくする，溶媒に溶けやすく/溶けにくくする，耐熱性を上げる，耐久性を上げる，等）といった事が行われる．

6. 分離膜の用途

分離膜は，現代の産業に不可欠である．
以下では，実際の用途（の一部）を紹介しよう．

精密濾過膜：細かなゴミ，細菌類，コロイドの除去

三菱レイヨンの浄水器



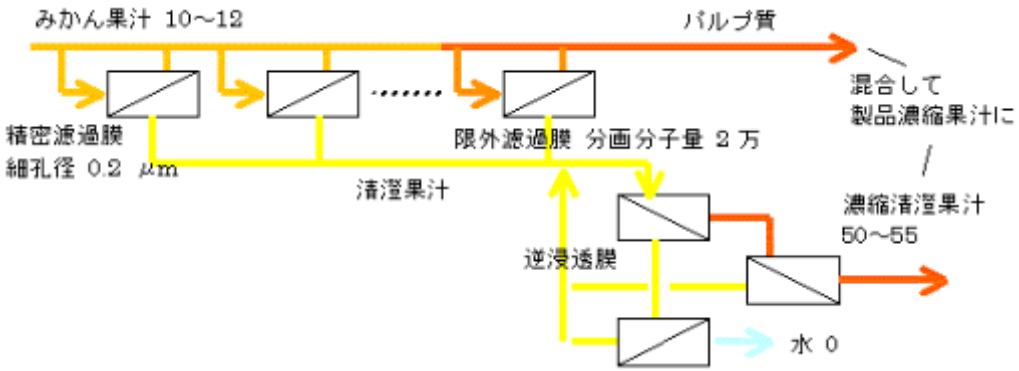
日立造船による小規模下水処理プラント

精密濾過膜による各種飲料の無菌化や濃縮

日本酒の「生酒（なまざけ）」
火入れによる風味の変化が無い

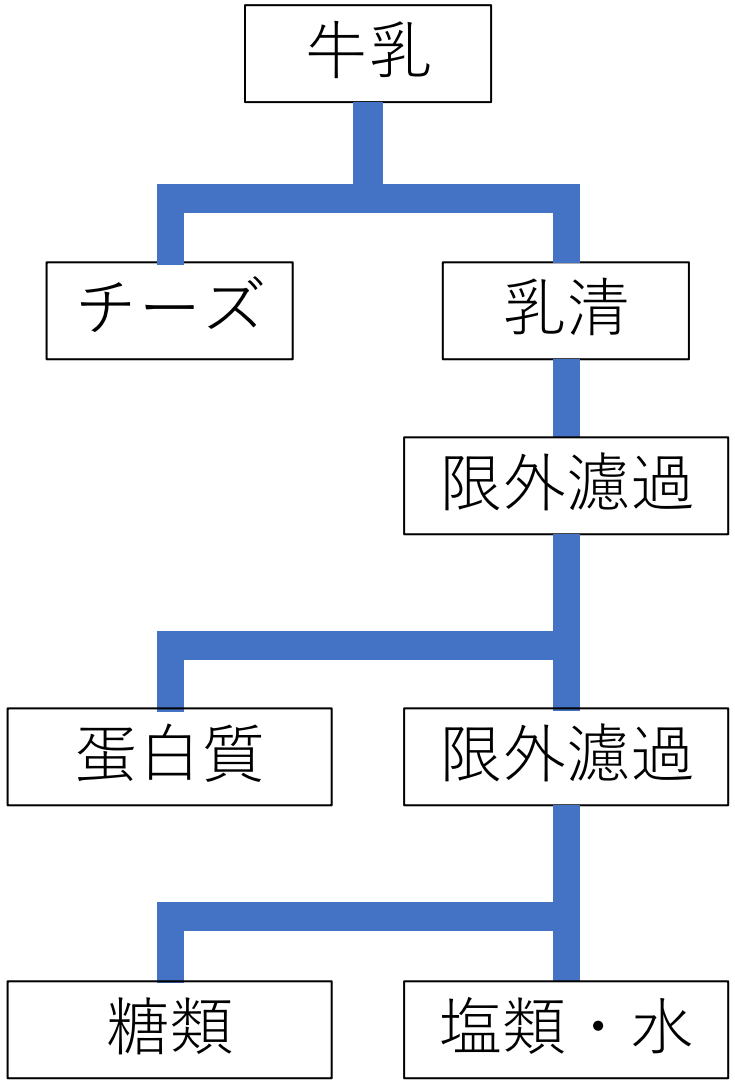
濾過による細菌の除去
（月桂冠のwebページより）
※図は限外濾過で，酵素も除く．

果汁の濃縮
いわゆる「濃縮還元」の濃縮

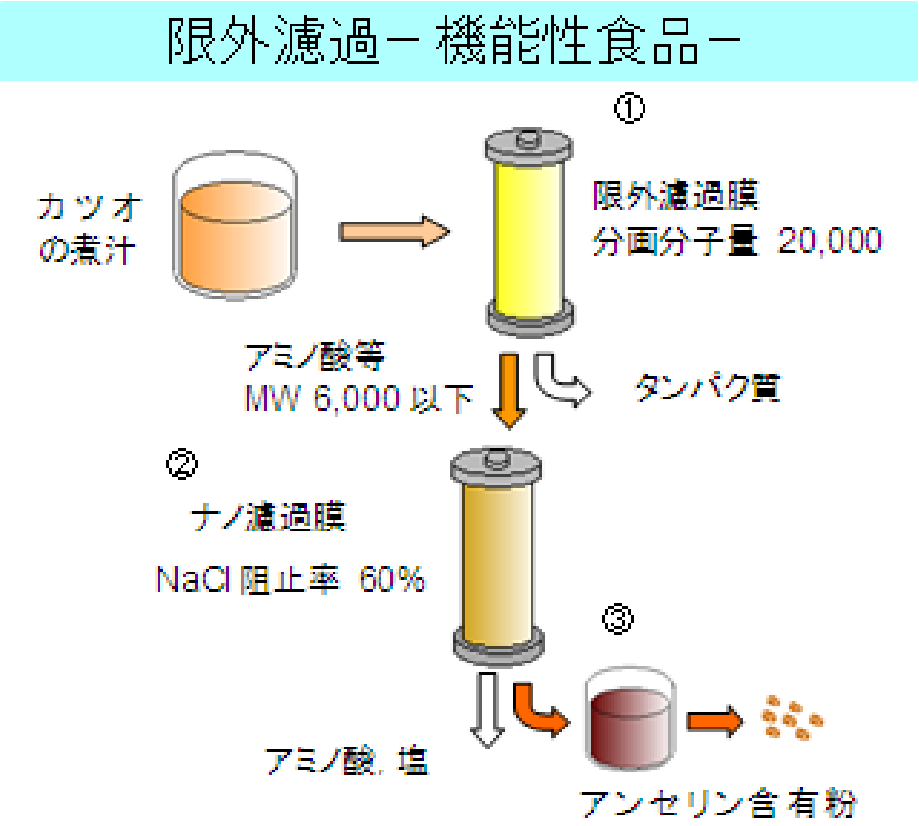


http://chemeng.in.coocan.jpより

限外濾過膜：巨大分子の分離



廃水の浄化＆成分の有効活用



膜分離法による機能性食品(アンセリン)の製法

http://chemeng.in.coocan.jpより

他にも，酵素の分離やウィルスも含めた無菌化（精密濾過ではウィルスが残る），血液中の成分の分離，生物由来の各種有効蛋白質の分離や，逆浸透膜などの前処理（細かなものの濾過の前に大きな不純物をあらかじめ除き，目が詰まるのを阻止），電着塗装後の廃液から塗料を回収するなど，さまざまな用途で使用されている．

ナノ濾過膜・逆浸透膜

人工透析（限外濾過～逆浸透膜までの
各種膜を，場合に応じて使用）

北陸中央病院のwebページより

血液中の主要成分はそのままに，低分子量
の廃棄物やイオンをある程度除く．
腎臓機能の一部を代替．

超純水の製造
（実験や工業分野で多用）

MilliporeのMilliQ
（実験分野のスタンダード）

海水淡水化
（MF膜でゴミを除去 → RO膜で塩類を除去）

トリニダード・トバゴにある東レのRO膜を使った海水淡水化プラント

http://mono-ch.nikkan.co.jp/m/enterprise/2011/01/post-333.htmlより

加熱して水を蒸発させる旧来の手法に比べ，大幅に省エネルギーで淡水を得ることができる．小規模なプラントにも適している．

海水淡水化においては，加熱による手法とほぼ半々程度のシェアであるが，近年の燃料費の高騰および膜技術の進歩に伴って，RO膜を用いた手法が伸びてきている．

膜技術は日本勢もかなり技術を持っており，今後のさらなる伸びが期待される分野である．

(2)1. 水ビジネスにおける主要プレーヤーの市場占有率

● 素材、水処理機器市場は欧米企業と日本企業による寡占市場となっている。一方、エンジニアリングや事業運営市場は地場企業が多数参入する市場構造であり、水メジャーが確保する市場シェアは比較的低い。エンジニアリングではHyflux(シンガポール)やDoosan(韓国)といった新興水メジャー企業がシェアを拡大、事業運営も手掛けつつある。日本企業は水処理機器、素材市場では高いシェアを確保しているが、事業運営やエンジニアリング市場では低シェアにとどまる。

区分	製品・サービス	シェア*												
事業運営	給水	Veolia (フランス)	Suez (フランス)	FCC (スペイン)	その他 (小規模な民間事業者が多い:詳細次頁)									
エンジニアリング	海水淡水化プラント・装置	Sidem (フランス)	Besesa (スペイン)	Hyflux (シンガポール)	Doosan (韓国)	Aqua tech (米国)	その他							
水処理機器	オゾン発生装置	Ozonia (スイス)	Xylem(米国) /Wedeco(ドイツ)	メタウォーター	三菱電機	その他								
	MBR用膜ユニット	General Electric (米国)	クボタ	三菱レイヨン	Siemens (ドイツ)	その他								
素材	MF膜/UF膜	General Electric (米国)	Siemens (ドイツ)	旭化成ケミカルズ/Pall(米国)	三菱レイヨン	クボタ	その他							
	RO膜/NF膜	Dow Chemical (米国)	日東電工/Hydranautics (米国)	東レ	Woongjin Chemical (韓国)	東洋紡	その他							

水メジャー　グローバル・コングロマリット　新興国企業　日本企業

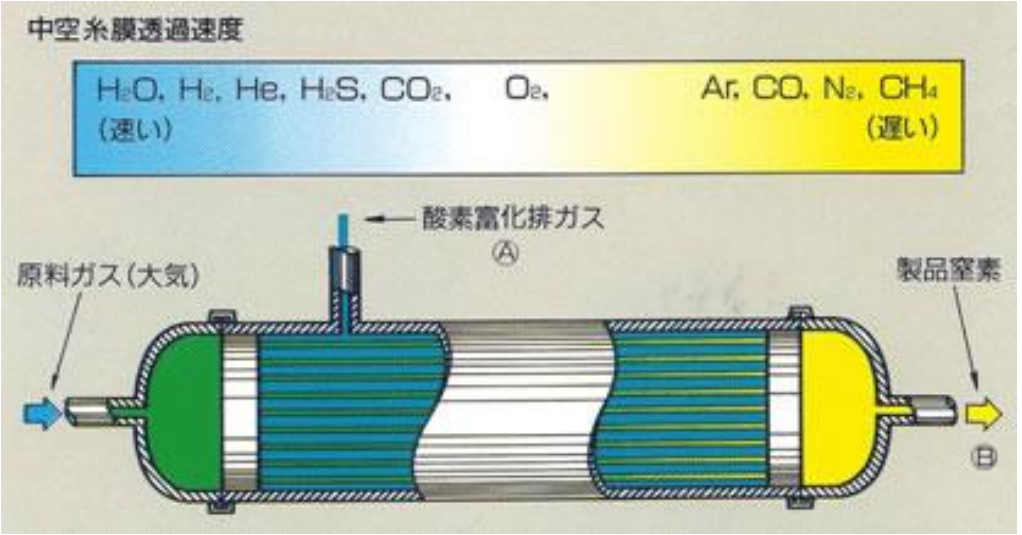
* 事業運営は民営化市場における給水人口のシェア、それ以外は当該製品の市場規模をベースに各企業のシェアを試算

出所:2012年版水資源市場の現状と将来展望(富士経済)、Water Year Book 2013(Pinsent Masons)を基に日本総研作成

Copyright (C) 2014 The Japan Research Institute, Limited. All Rights Reserved.

ガス分離膜

小規模な窒素発生器（膜分離式）



神鋼エアーテック（神戸製鋼系）の窒素ガス発生装置

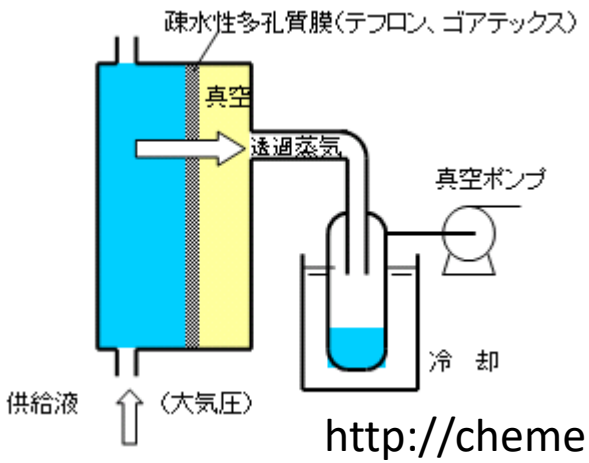
- 製造ラインを不活性ガス（窒素）で満たすための供給源
- 液体窒素製造器の前段部分（ただし，より高純度な窒素が得られる吸着式の窒素発生装置を使うことがほとんど）

石油化学プラントでの水素の回収などにもガス分離膜が使われる．

分離膜の変わった用途として,

・膜蒸留での分離
・溶液からの水（or 有機溶媒）の除去

などもある.



http://chemeng.in.coocan.jp/memb/et.htmlより

・水を通さない膜を通して真空に引くと，目的物だけが抜けてくる.
　→共沸を超える濃度の実現や，非加熱での蒸留など.
・疎水性の穴のある中空糸を通すと，水以外だけが抜けてくる.

等々，さまざまな利用法がある.