

高機能分離膜

——限外ろ過膜，フッ素系アニオン交換膜，モザイク荷電膜——

松	下	駿
大	野	省太郎
宮	木	義行
清	田	徹
秋	元	明

High Performance Membranes——Ultrafiltration Membrane, Anion-exchange Membrane, and Charge-mosaic Membrane

Susumu MATSUSHITA
Shotaro OHNO
Yoshiyuki MIYAKI
Tohru SEITA
Akira AKIMOTO

In the industrial fields such as pharmaceutical, fermentation, foodstuff, and chemicals which require the mass processing of liquid products, various separation membranes are increasingly used for the separation, purification, and concentration of products. The main feature of ultrafiltration membrane is a sharp molecular weight cut-off; molecular weights of solutes to be fractionated range from 1×10^4 to 3×10^6 . Systems equipped with the membrane are widely used in new biotechnology fields being reflected high evaluations by the users. The perfluorocarbon anion-exchange membrane shows excellent resistances to solvents, acids, alkalis and heat actions. The products are regarded as ideal for electrodialysis high temperatures and waste liquid recovery in chemical industry. The charge-mosaic membrane has a lamellar structure in which cation- and anion-exchange zones are separated by neutral zones. This membrane is said to have a specific separation ability based on the local circulating current effect and promises its future use for the desalination of low molecular weight biomaterials.

1. はじめに

最近5年間の膜による分離技術，特に限外ろ過法，逆浸透法，電気透析法，などの発展はめざましく，今では実験室，ことにバイオテクノロジーや電子材料関連の研究には欠かすことのできない基本技術として定着しつつあり，同時にスケールアップ可能なシステム技術の要請が高まっている。

これらの技術は主に分子サイズの大小による分離や高分子物質の濃縮，脱塩に利用されている。当社では3年前より開始した実験室用小型限外ろ過システムの販売実

績を踏まえて，昨年より中小規模生産用システムの販売を行っており，特にニューバイオのユーザーに好評を博している。

フッ素系アニオン交換膜は，相模中央研究所との共同研究で開発されたもので，従来の炭化水素系アニオン交換膜では得られなかった耐薬品性（酸，アルカリ，有機溶剤）にすぐれており，かつ電気化学的特性は炭化水素系アニオン交換膜と同等以上の結果が得られている。

一方，モザイク荷電膜は，長岡技術科学大学との共同研究で開発されたもので，世界に類を見ないユニークな構造と特性を持っている。フッ素系アニオン交換膜とモ

ザイク荷電膜については、現在ニーズの探索を行なっており、システム込みでの販売を計画している。

2. 限外ろ過膜

〔1〕 限外ろ過 (UF) 膜技術

限外ろ過 (UF) 膜は、電子顕微鏡によっても見ることのできない数 10Å から数 μm の細孔があいている半透膜であり、高分子 (タンパク質、酵素、多糖、ウイルス、パイロジェンなど) を阻止して低分子 (ペプチド、アミノ酸、無機イオンなど) を透過する性質をもっている。

このUF膜はシステムに組み込むと種々のプロセスに用いることができ、しかも消費エネルギーの少ない、きわめて有用な分離、濃縮および精製的手段となる。既存の分離法である蒸留、減圧濃縮、超遠心、浮選、凝集沈殿、分別結晶、吸着、透析などを次第に駆逐し、工程の合理化、コストの低減などに威力を発揮しようとしている。すでに自動車工業、家電工業などの電着塗装ライン、電子産業、医薬品の超純水設備には、ほとんど例外なくUF膜装置が組み込まれている。今後さらに食品工業や医薬業¹⁾における有用成分の回収、ビル中水の再利用、排水の清浄化などニーズ²⁾に適したモジュールやシステムの開発が望まれている。

〔2〕 UF 膜および装置の特長

東洋曹達では、3年前にシャープな分画性能をもち、しかも広範囲の分画分子量をカバーした7種のポリスルホン製UF膜の開発³⁾に成功し、これらの膜を装着した実験室レベルの小型システム (SC-60型)⁴⁾の販売を開始した。すでに工業化学薬品、医薬品、生化学、食品、排水処理などの分野で数多くの実績をもつに至っている。特に他社品にない大孔径UF膜 (分画分子量・100

万と300万の2種)は菌体⁵⁾やウイルスの精製、濃縮に極めて有用で従来のマイクロフィルターや超遠心法をはるかに凌ぐ好結果が得られている。さらに小型システムの評価結果がそのままスケールアップできる0.2~5㎡の膜モジュールを搭載した中型システムの販売も昨年より開始し、特にバイオテクノロジー分野における中小規模生産を可能とした。

また血清タンパク99.9%を以上カットし、薬物に対して吸着しない膜を装着した3種のディスポーザブルキット⁶⁾の開発に成功しており、近々、臨床分析、医薬品の開発、理化学実験向け⁷⁾の展開を図ろうとしている。一方、すでに東洋曹達は高速液体クロマトグラフィーの応用技術の一貫として分取スケールの販売を開始しているが、前処理工程における大量試料の分画濃縮やクロマト分離後の脱塩工程でUF膜装置を組み込む考え方は相互の短所を補い合うトータルシステムとして有望であり、シリーズ商品として販売を進めていく計画である。

表2 TSK-UF 膜の種類と純水透水速度

膜の種類	分画分子量 (たんぱく質)	透水速度 (ℓ/㎡・hr・kg/cm ²)
TS-10	1×10 ⁴	120
TS-30	3×10 ⁴	280
TS-50	5×10 ⁴	330
TS-100	1×10 ⁴	530
TS-300	3×10 ⁴	650
TS-1000	1×10 ⁴	830
TS-3000	推定3×10 ⁴	1050

* 条件によって分離結果を再現できないことがあるので、要注意。
* 実試料の場合には透過速度は減少するのが普通。
* 室温で測定。

表1 代表的な限外ろ過の用途

分野	用 途
医薬・醗酵	<ul style="list-style-type: none"> ● 高分子物質 (酵素・蛋白・多糖・コロイド) の濃縮・脱塩・バッファー交換 ● 除高分子 ● 菌体濃縮 ● 蛋白質・多糖等の生体高分子混合液の分画 ● ウイルス精製 ● 酵素回収 ● 蛋白質とコロイドとの分離
食 品	<ul style="list-style-type: none"> ● 果汁の精製 ● ホエー蛋白質の濃縮 ● 沈降性高分子の除去 (おり防止)
化 学	<ul style="list-style-type: none"> ● 無機コロイドの濃縮 ● エマルジョンの濃縮 ● 合成高分子溶液の脱塩・濃縮
そ の 他	<ul style="list-style-type: none"> ● 食品工場廃液の脱 BOD ● 塗料廃液よりの塗料回収 ● パルプ廃液の脱 COD ● 純水製造の前処理および後処理

3. フッ素系アニオン交換膜

〔1〕 フッ素系アニオン交換膜技術

わが国におけるイオン交換膜食塩電解技術は従来の水銀法、隔膜法の代替プロセスとして転換が進んでいる。特に低抵抗、一価イオンの選択性の向上⁸⁾などの膜性能向上および電槽技術のレベルアップは著しいものがあり、従来技術に比べて30%以上のエネルギー原単位の向上が達成された⁹⁾。

食塩電解ではナトリウムイオンを選択的に通過させるカチオン交換膜が使用され、耐久性の面からフッ素系カチオン膜が採用されている。

一方、アニオン通過させるアニオン交換膜は、拡散透析、電気透析、電気分解など幅広いニーズがあり、これまで炭化水素系の膜が使用されてきたが、耐久性に乏しい点が常に指摘されてきた。

現在、省資源、省エネルギー化の動きに関連して、エネルギーをほとんど必要としない拡散透析法による、硝酸、弗酸、硫酸、塩酸などの無機酸の回収についてのニーズが高まっている。さらに省エネルギーをめざした高温電気透析、有機物の電解還元、酸化プロセス、燃料電池、分析用センサーなど、耐久性にすぐれた新しいアニオン交換膜の登場が今やおそしと期待されている。

東洋曹達ではこれまで一連の膜技術の開発を行ってきたが、今回のフッ素系アニオン交換膜は相模中研との共同開発によるもので¹¹⁾、従来の炭化水素系のアニオン交換膜に比べて耐溶剤性、耐熱性、耐酸化性などにすぐれ、しかも電気特性は同等以上という画期的な性能をもっている¹²⁾。このため現在市販されている炭化水素系のアニオン交換膜では不可能とされていた全く新しいプロセスの道が開かれようとしている。

〔2〕 東洋曹達製アニオン交換膜の特長

表に示すように、5種類以上のアニオン交換膜を保有しており、使用目的に応じた適切な膜を自由に選択することができる。

なお表に示した電気抵抗は25℃、0.5規定食塩中で測定したもので Ωcm^2 単位。強度は kg/cm^2 、厚さは μm 単位である。

まず耐ハロゲン性であるMA及びTA膜は、60℃の飽和塩素中に漬けて電気抵抗の経時変化を調べると、120日経過しても変化しない。

また、EA膜は100℃の沸騰水に耐え、MA及びTA膜は80℃の6規定硝酸中に120日浸漬しておいても電気抵抗、形状、化学組成が変わらないほどの耐熱性、耐酸性、耐酸化性をもつ。特にEA膜はほとんどの有機溶剤に耐える。

さらに40℃のカ性ソーダ中に浸漬していても変化しない膜も保有している。

提供されるフッ素系アニオン交換膜は、 $40 \times 120\text{cm}^2$ の平膜のほかに中空糸膜があり、乾燥状態での取り扱いに問題はない。

4. モザイク荷電膜

〔1〕 モザイク荷電膜技術

近年バイオテクノロジー関連産業の急成長が見込まれており、様々な生化学薬品の開発研究にしのぎが削られている。その中で特に生成物の脱塩操作法に膜分離技術の応用が注目されている。蛋白質や酵素など分子量の高い物質は限外ろ過膜や逆浸透膜が適用されているが、分子量5000以下の低分子量物質の脱塩操作はこれといった手法がない。

長岡技術科学大学との共同研究で開発したモザイク荷電膜¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾は、水中でイオン化する物質を選択的に通過させる機能を保有しており、例えば砂糖と食塩の混合溶液からモザイク荷電膜を介して食塩だけを除去することが可能となった。この理由は、非イオン化物質である砂糖がモザイク荷電膜を通過できず、イオン化している食塩だけが膜を通過できるためである¹⁶⁾¹⁷⁾。モザイク膜はきわめてユニークな膜であるため、今後も基礎的な検討を行ない、付加価値の高い商品に育てる計画である。現

表 3

膜グレード	電気抵抗	強度	厚さ	補強材	特 色
MA-17	3.0~4.0	10	170	無	・耐ハロゲン性 ・耐酸性
MA-45	7.8~8.5	50	150	有	
TA-17	1.0~2.0	7	170	無	・耐酸化性 ・耐熱性 ・耐溶媒性
TA-45	3.0~4.5	45	150	有	
EA-17	3.5	10	170	無	・耐アルカリ性 ・耐熱性(100℃) ・乾燥状態の取り扱い問題ない ・耐溶媒性

段階では大量の水を必要とすることやフラックスが低いなどの問題点があるため、当面は実験レベルの小型システムの商品化を志向中である。

今後モザイク荷電膜の代表的な用途として挙げられるのは、特にオリゴペプチド、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ホルモン、抗生物質、補酵素、ビタミン、糖、オリゴ糖など多くの生理活性物質の脱塩であり、バイオ分野を考えている。

〔2〕モザイク荷電膜の特長

モザイク荷電膜は、ISIAI型ブロック共重合体膜と称し、図1に示すように中性層(I)、カチオン交換基層(S)、アニオン交換基層(A)の繰り返し単位で配列したラメラ構造となっている。

それぞれの層は、厚さが約150Åであり、膜の上下に貫通している。

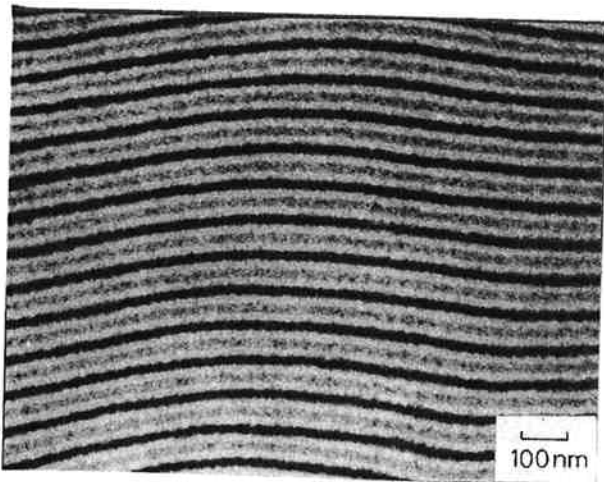


写真1 透過型電子顕微鏡で観察したモザイク荷電膜のマイクロ構造

黒い部分は陽イオン交換領域、灰色部分は陰イオン交換領域、白い部分は中性領域。ただし、膜は酢酸鉛水溶液とオスミウム酸蒸気で染色した。

このような構造の膜では、膜の両面間にイオンの濃度差や圧力差を与えたとき、カチオンとアニオン領域に起電力が生じると同時に、多数の回路が発生する。そして、その起電力によって膜を通してのカチオンとアニオンの流れが、ちょうど回路に流れる循環電流となって起る。

代表的な物質の透過速度を表1に示す⁹⁾。

なお透析液は水とし、圧力差は与えず測定した。

表1 物質の透過速度

物質	pH	原液濃度 (mol/l)	透過速度 (mol/m ² .hr)
塩化ナトリウム		0.1	2.4
塩化カリウム		0.1	3.2
塩酸		0.1	6.0
塩化マグネシウム		0.1	0.93
リン酸3ナトリウム	12.3	0.1	0.68
グルコース		0.1	0.026
サッカロース		0.1	0.013
ベンゼンスルホン酸		0.1	1.7
エチルアミン	7.3	0.1	1.4
酢酸	8.0	0.1	1.7
フェニルアラニン	6.0	0.1	0.19
フェニルアラニン	10.0	0.1	0.81
AMP	7.0	0.02	0.13
ATP	7.9	0.02	0.026
β-NAD	11.0	0.02	0.0065

文献

- 1) U. S. PAT p33870
- 2) 大野省太郎, 高分子加工, **32**, 34 (1983)
- 3) 特開昭56-91814
- 4) 大野省太郎, 小山憲治, 松岡享, 福田三寿, 木原啓一, 東曹研究報告, **25**, 67 (1982)
- 5) 大野省太郎, 小山憲治, 村山敬一, 醗酵工学, **60**, 189 (1984)
- 6) 特許申請中
- 7) S. Matushita, Anal. Chim. Acta 投稿中
- 8) 水谷幸雄ほか特公昭46-23607, 三原一彦ほか特公昭47-3081, T. Sata, J. Colloid Intertace Sci. **44**, 393 (1973)
三原一彦ほか特公昭45-30693, 郡島友紀ら特公昭48-34999, 佐田俊勝ら特公昭56-8049
- 9) 小淵康利化学装置, **6**, 31~39 (1982)
- 10) 佐田俊勝機能材料, **6**, 1~1984
- 11) 松井清英, 菊地祥之, 檜山為次郎 60-8309, 飛田悦子特公報昭, 清田徹, 秋元明, 松井清英, 飛田悦子, 近藤聖, 特公報昭60-1234
- 12) 清田ほか, 1984年電気化学会回大会要旨集 p.256
庫内ほか, 1995年電気化学会52回大会要旨集p.352
- 13) 宮木義行, 藤本輝雄, 膜, **8**, 212 (1983)
- 14) T. Fujimoto, K. Ohkoshi, Y. Miyaki, M. Nagasawa, Science, **224**, p.74-76 (1984)
- 15) T. Fujimoto, K. Ohkoshi, Y. Miyaki, M. Nagasawa, J. Membr. Sci., **20**, 313 (1984)
- 16) K. Sollner, Biochem. Z., **244**, 370 (1932)
- 17) J. N. Weinstein and S. R. Caplan, Science. **161**, 70 (1968); *ibid*, **169**, 296 (1970)
- 18) 第61回ファインケミカルエクスポジウム, 技術資料集, ダイレクトリー-85, p.242 (1985)