

親水性限外濾過膜の研究

高橋 洋介
清田 徹

Study of Hydrophilic Ultrafiltration Membrane

Yousuke TAKAHASHI
Toru SEITA

Ultrafiltration membrane, featured by anti-pollution, anti-bacterial degradation, high water permeability and sharpness of separation, has been prepared by using a commercial polyvinyl formal of about 750 polymerization units. The obtained membrane has promising uses for protein recovery and water/oil separation.

1. はじめに

バイオテクノロジーの進歩に伴う生体試料の無損傷大量処理プロセスの開発や、高分子、コロイドなど各種の水溶液系の省エネルギー分離プロセスの開発などともなっており、分離膜に対する期待は非常に大きいものがある¹⁾。

これらは具体的には、製薬・醗酵プロセスにおけるタンパク質の分離・濃縮、食品加工プロセスにおけるタンパク質回収などに例を見ることができる^{2), 3), 4)}。

また近年では、各種廃水の清浄化プロセスにも分離膜技術が応用されており、油水混合廃水からの油分分離、タンパク処理廃水からのタンパク分離など、主として廃水中の COD の低下をねらったものから、活性汚泥廃水プロセスにおける菌体（活性汚泥）/処理水分離プロセスなどがあげられる⁵⁾。

現在、市販されている限外濾過膜の代表的な素材としてポリスルホンがある。この素材は耐バクテリア性は高いが疎水性が高く、上記の目的分離物質が吸着しやすく、そのため短時間で膜が汚染されてしまうという問題点が指摘されている。反面、親水性の素材としてセルロースがあるが、これはカビなどの微生物に侵されやすく、特にセルラーゼ分泌バクテリアなどによって短時間で分解されてしまう。

そこで耐バクテリア性と耐汚染性を兼ね備えた膜の開発を目的として新規限外濾過膜の開発を試みた結果、ポリビニルホルマールを膜素材とすることによって、目的とする限外濾過膜が得られることを見出したので報告する。

2. 実験

〔1〕 ドープの調製

親水性限外濾過膜素材としてポリビニルホルマール（電気化学工業株，デンカホルマール#100）を用いて製膜用ドープを調製した。

製膜溶媒として、N-メチル-2-ピロリドン (NMP), N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) を溶媒としてとしてドープを調製した。

〔2〕 製膜

ポリエステル不織布をバックグシートとして、連続製膜により製膜を行なった。

凝固浴の貧溶媒として、15~45°C の純水を用いてポアサイズ調節を行なった。

〔3〕 膜性能の検討

(1) 純水透水性能測定

純水透水性能測定は、ガス加圧型限外濾過セル (ADVANTEC 株) 製限外濾過装置 UHP-43, 有効膜面積 11.5 cm²) に膜を装着した後、純水を満たし圧力 1.0

Table 1 Composition of estimate solution for cut-off ability

Protein	Molecular weight	Concentration (%)
γ -Globulin	160000	0.5
Albumin	68000	0.35
Myoglobin	18000	0.12
Vitamin B ₁₂	1300	0.01

This solution is prepared by phosphate buffer saline solution.

kg/cm² で加圧して測定した。

(2) 分画分子量の決定

Table 1 に示すタンパク質混合検定液の各種タンパク質に対する阻止率から分画分子量曲線を作製し、分画性能を判定した。

検定にはクロスフロー型限外濾過セル（東ソー^(株)製 UF-Labo システム、モジュール有効膜面積 65 cm²）を使用した。検定時の基本条件設定は以下のようにした。

- 1) ポンプによる純水循環量を 250~300 ml/min に調整する。
- 2) セルの循環液出口のチューブをピンチコックで絞り、純水の膜透速度 2~2.5 ml/min に調整する。
- 3) セル内の純水を排除した後検定液を循環し、限外濾過を開始する。濾過を開始してから20分後の循環液および40分後の透過液をサンプリングし、水系高速液体クロマトグラフィーにより濃度変化を定量して、各種タンパク質の阻止率を算出した。阻止率は次式によって定義される。

$$\text{阻止率(\%)} = (1 - \frac{\text{透過液中のタンパク濃度}}{\text{循環液中のタンパク濃度}}) \times 100$$

以上の要領で純水透水性能および分画性能を評価した。

3. 結果と考察

(1) 膜素材の検討

親水性膜素材であるセルロースが汚染、特に疎水性物質の吸着による膜汚染に強いことから、低吸着性の膜は膜素材を親水性化していくことを基本として進めた。親水性化のポイントとして、

- 1) 水と相溶性の高い構造を有する
- 2) ポリマー化が容易である

という2つの点より、ポリビニルアルコールをアセタール化し、水に不溶化したポリマーに着目した。構造式を Fig. 1 に示す。

膜素材の親水性度の評価は接触角を測定することで検討した。Table 2 に測定結果を示す。測定には FASE

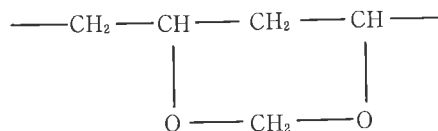


Fig. 1 Structure of Poly Vinyl formal

Table 2 Contact angle of membrane materials

Material	Contact angle (deg)
Poly sulfon	92
Poly acrylonitrile	45
Triacetylcellulose	58
Poly vinyl folmar	50~60→0

接触角計（協和界面科学^(株)製 CA-D 型）を用いて、純水を滴下して測定した。

ポリビニルホルマールは水滴滴下直後は50~60度の接触角を示したが、約1分程度で完全にぬれ広がり、この素材が高度に親水性であることを示していた。

この結果より、ポリビニルホルマールを親水性限外濾過膜用素材として決定した。

(2) 膜性能の制御

本研究で用いたポリビニルホルマールによって、最も一般的な市販の限外濾過膜の分画分子量1万~5万よりも大きな分画分子量を持つ限外濾過膜が比較的容易に得られた。

分画分子量が大きい限外濾過膜は高分子物質まで膜を透過させることが可能になり、従来の小分画分子量膜では不可能であった菌体の濃縮・洗浄⁶⁾、高分子物質の分子量分画⁷⁾などに適用することができる⁸⁾。本報では作製できた大分画分子量膜 (Table 3) について述べる。

ドープを調製する溶媒は、凝固浴に通常使用される水と相溶性の高い極性溶媒が使用される。溶媒系によるゲル化速度の違いを Fig 2 に示す。Fig. 2 に示した溶媒以外にもテストした結果、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどのアミン系の溶媒でゲル化速度が速く、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-

Table 3 Grades of Poly vinyl formal Ultrafiltration membrane series

Fractionated Molecular weight	Grade
3,000,000	UF-3000VF
1,000,000	UF-1000VF
300,000	UF-300VF
100,000	UF-100VF

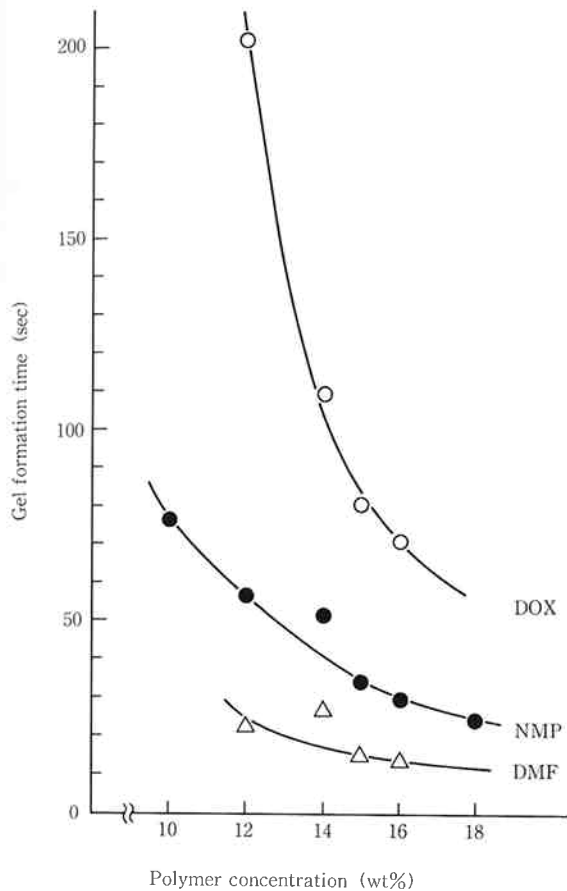


Fig. 2 The difference of gel formation speed by some solvent system (at Room temperature)
 DOX ; 1,4-dioxane
 NMP ; N-methyl-2-pyrrolidone
 DMF ; N,N-dimethyl formamide

ジオキソランなど、酸素原子を含む環状溶媒でゲル化速度が遅いことがわかった。

さらにポリマーの濃度によって膜構造のマトリックスの粗密が決定される。これらのことから、Table 3 に示したグレードの限外濾過膜を作成するためのドーブの組成を Table 4 のように決定した。

このようにして得られた限外濾過膜の分画分子量曲線と純水透水性を Fig. 3 および Table 5 に示す。

Fig. 3 に示された分画分子量曲線は非常に鋭く立ち上がっており、従来の限外濾過膜に比べて分画性能がシャープであることを示している。また、これらの膜の透水性能も従来の膜に比べて非常に高い値であり、効率的な濾過が可能であることを示唆している。

〔3〕 実処理液モデル系実験

得られたポリビニルホルマール製限外濾過膜を用いて、種々の処理液に対する濾過性能を、ポリスルホン製限外濾過膜と対比した。

Table 4 Composition of dope

Grade	PVF conc. (%)	Solvent
UF-3000VF	8	DMF
UF-1000VF	10	DMF
UF- 300VF	15	NMP
UF- 100VF	17	NMP

PVF ; Poly vinyl formal
 DMF ; N,N-dimethyl formamide
 NMP ; N-methyl-2-pyrrolidone

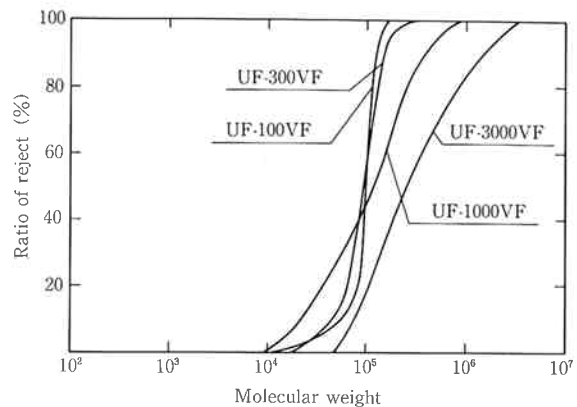


Fig. 3 Cut-off molecular weight curves

Table 5 Ability of pure water permeability

Grade	Pure water permeability*
UF-3000VF	3800
UF-1000VF	1600
UF- 300VF	960
UF- 100VF	700

* ; $l/m^2 \cdot hr \cdot kgf/cm^2$

(1) オイルエマルジョンの濾過

疎水性物質の吸着性の影響が、膜素材の違いによりどのようになるのか検討したものである。

油水混合懸濁処理水のモデルとして、試料に0.3%サラダオイルエマルジョンを用いた。この処理液には界面活性剤は添加していない。結果を Fig. 4 に示す。

膜素材の親水性度の差異が如実に反映されており、疎水性の強い処理液に対して親水性膜の使用が適していることが示唆されている。すなわち、食品加工、金属加工などのプロセスから排出される油状ミセルを高濃度に含ました廃水の脱 COD 化プロセスなどに適していると思われる。

(2) タンパク質水溶液濾過時の回収率

稀薄タンパク質水溶液の濾過における膜素材の影響を、その回収率によって評価した。この結果を Fig. 5

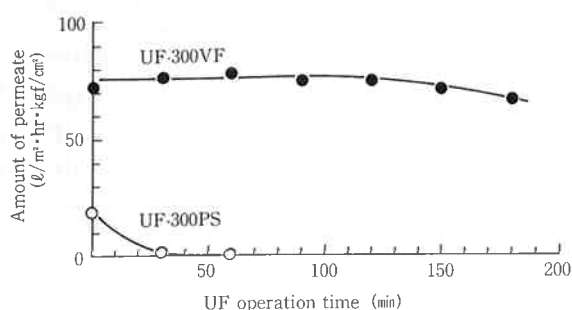


Fig. 4 Effect of membrane materials on ultrafiltration

Sample; 0.3% salad oil emulsion

に示すが、これもやはり吸着性の差異を反映していると考えられる。

試料として、5000 ppm の γ -グロブリン水溶液を用いた。親水性のポリビニルホルマール限外濾過膜では、20時間循環濾過を続けた後も正常な状態の γ -グロブリンが約50%回収された。これに対して疎水性ポリスルホン膜では、20時間後で回収率が0になってしまった。これは γ -グロブリンモノマーが膜面に吸着、凝集により変性したためと考えられる。

このように親水性ポリビニルホルマール膜は、タンパク質の吸着量も少なく、また長時間処理物と接触していても変性させにくい特徴を有している。この特徴から、醗酵、製薬その他のタンパク処理プロセスにも適用の可能性が示唆されている。

また、活性汚泥中に長時間浸漬しても膜が分解されず、着色もしないことを確認している。

以上のようにポリビニルホルマールによって得られた親水性外濾過膜は、疎水性物質の吸着が問題とされていた処理系に対して非常に効果的であると考えられる。

4. ま と め

以上の結果をまとめると次のようになる。

- 1) 親水性限外濾過膜用素材としてポリビニルホルマールを見出した。
- 2) ポリビニルホルマール限外濾過膜は耐汚染性、特に疎水性汚染に優れている。
- 3) 応用分野として次のようなものが可能である。
 - i) 脱 COD プロセス
 - ii) 活性汚泥処理などの菌体処理プロセス
 - iii) タンパク処理などのバイオ関連分野

本報で報告した限外濾過膜は、耐汚染性、耐バクテリア性など極めて優れた性能を有することを見出し

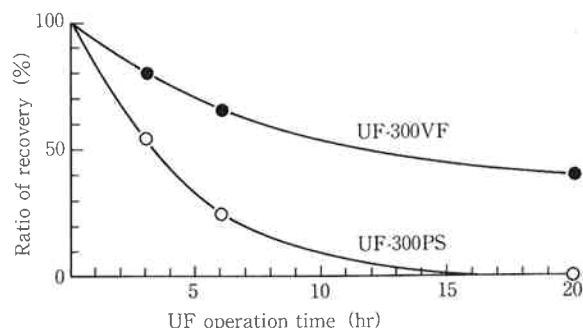


Fig. 5 Effect of membrane materials on protein recovery

Sample; 5000 ppm γ -Globulin

た。今後、実用化に向けて洗浄方法、メンテナンス方法など実用面での検討を重ねていく必要がある。

文 献

- 1) 大野省太郎; “化学経済”, 12, 68 (1981)
- 2) 小山憲治他; “東洋曹達研究所”, 25(2), 31(1981)
- 3) *ibid*, 27(2), 9 (1983)
- 4) *ibid*, 30(1), 9 (1986)
- 5) 小西功三; “ケミカル・エンジニアリング”, 7, 35 (1986)
- 6) 小山憲治他; “醗酵工学”, 61(6), 421 (1983)
- 7) 小山憲治他; “東洋曹達研究報告”, 26(1), 25 (1982)
TOSOH; “Membrane Separation Report”
- 8) 菅田 浩他; “東ソー研究報告”, 32(2), 169(1988)



著 者

氏名 高橋 洋介
Yousuke TAKAHASHI
入社 昭和61年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第三研究室



著 者

氏名 清田 徹
Toru SEITA
入社 昭和49年4月1日
所属 研究本部
新材料研究所
第三研究室
第三研究室長