

三層複合中空繊維膜 (MHF®) の開発

Development of a Multi-layered Composite Hollow-fiber Membrane, MHF®

加茂 純

1. はじめに

膜分離技術の中でも気体分離技術は水素濃縮、気・液ガス交換、液体系の給気・脱気分野などに応用されており、省エネかつコンパクトで連続運転可能なプロセスである点が着目され市場を拡大している。

膜法による気体分離の試みは古く、Weller や Brubaker らが 1950 年代に空気から酸素濃縮をおこなったのが始まりといわれている¹⁾。1965 年にはポリエチレン中空繊維でヘリウムの分離が試みられている。その後、水素分離用の中空繊維膜が 1979 年にプリズムセパレータの商品名で上市されている。

我々は、従来にないオリジナルな気体分離膜を目指して、気体透過性能に優れるポリマー材料を超薄膜に複合化する技術の開発に 1986 年より着手し、新規な三層構造の複合中空繊維膜を完成させ 1992 年に世界で初めて上市した。

2. 気体分離技術の概要

高分子膜中の気体の透過現象は「溶解・拡散」によって説明される。すなわち、気体分子の膜への収着と膜中での拡散によって透過性は制御され、透過速度 J は次式のように表せる。

$$J = S \times D \times (p_1 - p_2) / d \\ = P \times (p_1 - p_2) / d \quad (1)$$

ここで、S は溶解度係数、D は拡散係数、P は透過係数、 $(p_1 - p_2)$ は圧力勾配、d は膜厚である。

高分子膜がゴム状態にあるかガラス状態にあるかによって透過挙動は異なり、それぞれに対応したいくつかの気体透過モデルが提案されている。詳細は省略するが、ゴム状高分子膜の気体の透過は自由体積モデルが実験結果を良く説明し、ガラス状態高分子膜中の透過挙動はヘンリーモードとラングミュアモードの二元収着及び二元拡散モデルが有名である²⁾。

高分子材料の気体透過係数と選択分離係数との関係は広いスケール範囲で俯瞰すると、トレードオフの関係にあり透過係数が高い材料は分離係数が低くなる傾向にある³⁾。従って、実用性能である透過速度 J を向上させるには、(1) 式から明らかのように、分離係数の大きな膜材料を用いてその膜厚 d をでき得る限り薄くすることが極めて重要な技術要素であると理解される。これまでに、種々の薄膜化手法が検討され一部は実用化もされている。代表的な薄膜化技術をまとめると表 1 のようになる⁹⁾。しかしこのような従来方式の薄膜化技術では、いずれも分離機能層が表面に露出する構造であるため、膜の取扱い時や運転使用時に表面の薄い分離機能層がダメージを受けて、欠陥を発生する危険性が極めて高いものである。

表 1 薄膜化技術の事例⁹⁾

| | |
|---------|---|
| 複合薄膜化手法 | <ul style="list-style-type: none">・プラズマ重合法・水面延展法 (LB 法)・ポリマーコーティング法 |
| その他手法 | <ul style="list-style-type: none">・乾 / 湿式相転換法・表面改質法 |

3 . 三層複合中空纖維膜 (MHF®)

3 - 1 . 三層複合中空纖維膜 (MHF®) の構造の特徴

前述のように、従来からの薄膜化技術は多孔膜の表面に気体の選択透過性材料を塗布する方法が主体であるので、工業的に欠陥の無い薄膜を形成させるにはその厚みに限界があり、また使用時に表面薄膜に欠陥が発生する問題もあった。

このような状況に鑑み、従来方式の欠点を解消することを目的に我々が新規に開発した複合膜は、図1と図2に示すように非多孔質薄膜を両側の多孔質層で挟み込んだ三層構造に特徴があり、薄膜機能層が保護・補強されているため実使用時にダメージを受けることがなく極めて信頼性の高い膜となっている。薄膜機能層は極めて薄く制御することが可能であり、技術的には $0.3\mu\text{m}$ レベルの欠陥のない超薄膜化が可能である。気体透過性能と膜モジュールのコンパクト性を追究した結果、膜形態は中空繊維状としその内径は $200\mu\text{m}$ 、全体膜厚は $40\mu\text{m}$ 、また多孔質支持層中での気体分子の透過抵抗が無視できるように、この部分の空孔率は40%以上に設計されている^{4),5),7)・9)}。後述するように、この中空繊維膜は熔融法による一体複合化で賦形されるので、薄膜機能層の膜厚内の配置は任意の位置に制御することが可能である。

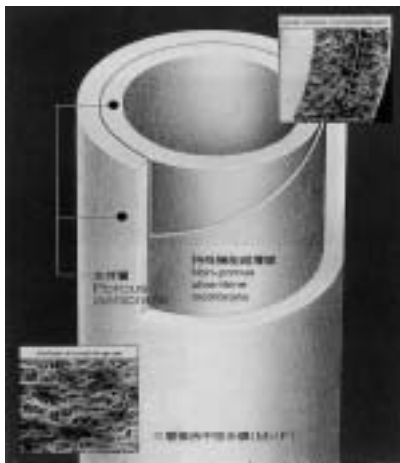


図1 MHF®の概観

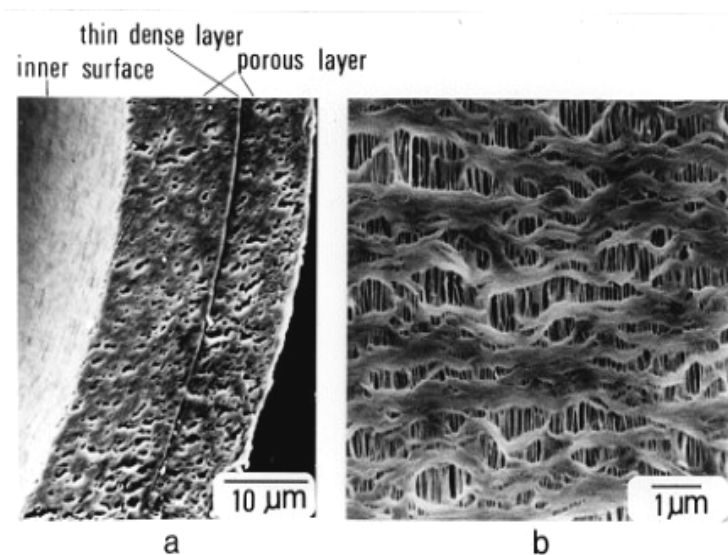


図2 MHF®の横断面 (a) と外表面 (b) の微細構造

表2に薄膜機能層が膜厚内の中間部に位置する代表的なMHF®の基本物性値をまとめる。薄膜機能層の素材は熱可塑性のポリウレタンであり、支持層となる多孔質層の素材は力学物性

に優れる高結晶性のポリエチレンから成る。

表 2 代表的なMHF®の基本物性

| | 単位 | MHF タイプM |
|-------------------------------------|---|----------------------|
| 支持層素材 | - | 高密度ポリエチレン |
| 薄膜機能層素材 | - | 熱可塑性ポリウレタン |
| 内径 | μm | 200 |
| 全体膜厚 | μm | 40 |
| 支持層空孔率 | % | 45 |
| 薄膜機能層厚み | μm | 0.5 |
| O ₂ フラックス | cm ³ cm ⁻² s ⁻¹ cmHg ⁻¹ | 2 × 10 ⁻⁵ |
| O ₂ /N ₂ 分離係数 | - | 2.7 |

3 - 2 . MHF®の複合賦形技術の特徴

MHF®は、熱可塑性のポリウレタンを高密度ポリエチレンで挟み込んで、溶融紡糸法により三層に一体複合化された未延伸中空繊維を成形した後に、適切な条件に設定された延伸工程を経ることにより得られる。未延伸中空繊維の段階では、高密度ポリエチレンから成る支持層部分は未だ非多孔質の均質な状態である。支持層のポリエチレン層が紡糸後に弾性回復性を示すように、ポリエチレンの吐出線速度と巻取り速度との比であるドラフト比及びポリエチレンの溶融糸状体の冷却条件を制御して、ポリエチレンを配向結晶化させることにより、その後の延伸工程においてこの支持層を形成するポリエチレン層が多孔質化する¹⁰⁾。一方、このポリエチレン層に挟まれた非晶性のウレタン系ポリマーは延伸工程で多孔化することなく伸長薄膜化する。最終工程で熱セットすることにより、目的とする三層複合構造の中空繊維膜が得られる。このように、MHF®の製造技術はシンプルかつ精緻な連続プロセスであり、極めて理にかなった複合賦形技術といえる。

また、溶融紡糸・延伸という溶剤を一切使用しない方式で製造されるので、環境負荷が極めて小さいプロセスであるという特徴を有する。更には、クリーンな環境下での製膜技術であるので、MHF®そのものは清澄度が高い膜でもある。

3 - 3 . MHF®の機能と性能及び応用分野について

MHF®は気体透過性能に優れるため、特に気 - 液系での気体移動システムにおいてその機能を発揮する。具体的には、長期に安定したガス交換性能が要求される次世代人工肺用途に適性があることが実証されている^{4) - 6)}。これまでの人工肺には多孔質の中空繊維膜が用いられてきた。このタイプの膜はガス交換性能に優れる反面、長期の使用においては、血液の成分である血漿が漏れ出る欠点が指摘されていた。とりわけ ECMO(extracorporeal membrane oxygenation)などのように数日間以上にわたり使用することになる長期の体外循環においては、血漿の漏れやそのことに起因するガス交換性能の低下は大きな課題であった。

MHF®には膜内に非多孔質の層が存在するため、長期の使用においても血漿成分がリークしないことが実証されている⁶⁾。気 - 液のガス交換系においては、気体の透過抵抗は膜そのものの抵抗と液側の境膜抵抗の直列抵抗で決定される。著者らは膜自身の抵抗が無視できる薄膜機能層の透過速度と多孔質支持層の空孔率との関係を明確にしてMHF®の膜構造と性能を設計しており^{4),5)}、山羊を検体とした長期の体外循環実験において、ガス交換性能は長期にわた

り初期性能が安定に維持されることが証明されている⁶⁾。

MHF®の用途分野の一つに、水中に溶存するガス（酸素や窒素）を除去する脱気がある。脱気とは、前述の人工肺におけるガス交換と基本的には同じ原理であり、液相とガス相とを膜を介して接触させ、ガス相を減圧することにより水中の溶存ガスをガス相側に移動除去するものである。脱気が要求される用途分野として、例えば半導体製造ラインでの超純水の脱気がある。水中の溶存酸素は基板のシリコンウエハーを酸化させ酸化皮膜を形成させる問題があり、これを回避するために溶存酸素濃度として ng/L オーダーまで下げることが求められている。超純水グレードの清浄度を保ったまま目標レベルの脱気性能を達成するためには、中空繊維膜を用いたコンパクトな脱気モジュールが最適である。MHF®はこのような脱気分野や検査機器で使用される検体液の脱気や脱泡においても、その気体透過性能の優秀性が認められており、各種の脱気分野において実用に供せられてきている。

MHF®の脱気性能の一例を図3に示す¹¹⁾。図では、横軸にMHF®モジュールに流す水の流量（L/min）を、縦軸にモジュール出口での水中の溶存酸素濃度（mg/L）を示す。図中の各数値（kPa単位）はガス相の減圧度である。酸素を飽和溶解している水がMHF®モジュールの中空繊維膜内に供給され中空内部を移動する間に、膜外側からの真空減圧により水中の溶存酸素が膜外部へ拡散移動し、溶存酸素濃度が低下することが理解される。供給水の溶存酸素濃度 8 mg/L がMHF®モジュールでの脱気により、ng/L オーダーまで低減されており、MHF®が高効率の脱気性能を有することが理解される。

MHF®は水系の脱気だけではなく、非水液体系の各種脱気分野にも実用に供せられている¹²⁾。

気 - 液系の気体移動システムには、脱気とは逆の用いられ方である給気がある。例えば、超純水の電気伝導度を調整するのに炭酸ガスを超純水中に供給溶解する手法があり、この用途分野においても膜式の給気法が用いられている。

炭酸ガスの給気システムの新商品への応用例として、三菱レイヨン・エンジニアリング社のオリジナル商品である人工炭酸泉装置がある¹³⁾。これは、MHF®モジュールを介して 40 程度の温水中にバブルレスで炭酸ガスを高濃度に溶解させる温浴療法用装置である。本方式では炭酸ガス濃度を 1000mg/L 以上の高濃度に高効率で溶解することが可能であり、血管拡張刺激による抹消血流量の改善や疼痛緩和などの効果が認められている。

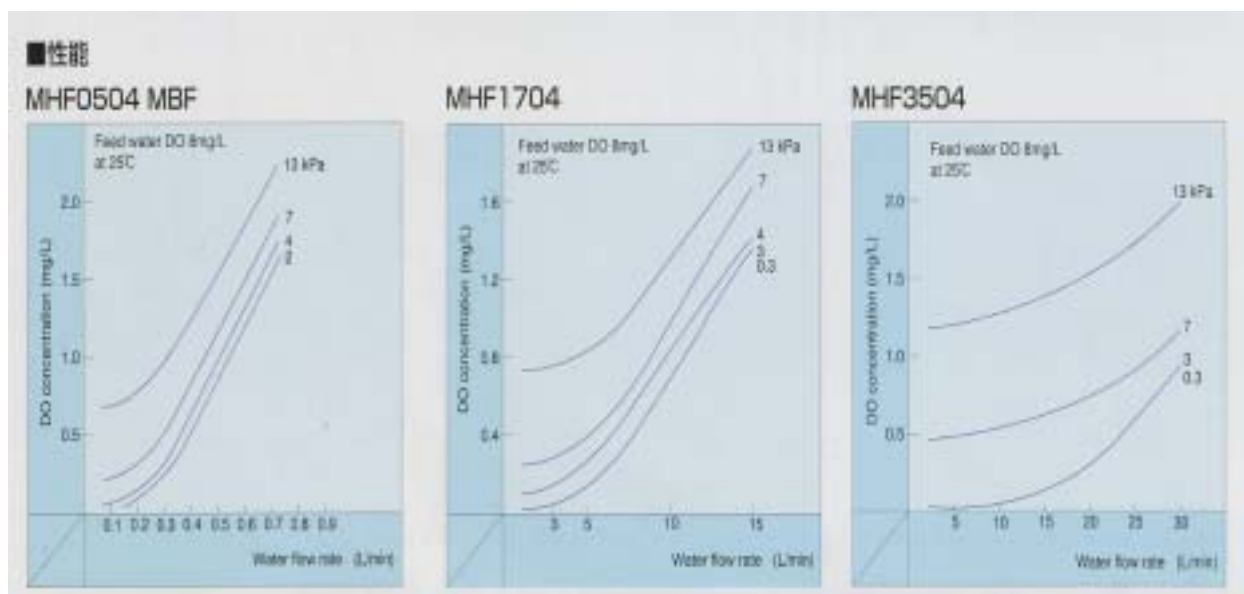


図3 MHF®モジュールの水中溶存酸素脱気性能¹¹⁾
(モジュールの膜面積は左から順に 0.6m², 15m², 34m²)

4. おわりに

本開発の複合中空繊維膜MHF®は、次世代の人工肺用膜としてガス交換性能に優れることが実証され、民生・工業用途においては、半導体製造ラインでの超純水からの溶存酸素除去や他の水系及び非水系液体からの各種脱気、脱泡分野で実用に供せられていることを紹介した。また、炭酸ガスの給気溶解膜モジュールとして、人工炭酸泉装置というユニークな商品にも採用されている。

機能層用ポリマー材料を適切に選択しまた新規開発することと、熔融紡糸による薄膜化技術を更に深耕させることにより、MHF®は本稿で紹介した気-液システムのみならず高性能の気-気システム(気体分離)へも新規応用展開が期待されるものである。

参考文献

- 1) 坂田二郎, 表面, **30**, 194(1992).
- 2) 例えば, D. R. Paul and W. J. Koros, *J. Polym. Sci. Polym. Phys., Ed.*, **14**, 69(1979).
- 3) 例えば, L. M. Robeson, *J. Membrane Sci.*, **62**, 165(1991).
- 4) 加茂 純, 鎌田健資, 武村 徹, *人工臓器*, **18**(No.2), 1013(1989).
- 5) J. Kamo, M. Uchida, T. Hirai, H. Yoshida, K. Kamada and T. Takemura, *Artificial Organs*, **14**(5), 369(1990).
- 6) 巽 英介, 妙中義之, 赤城治彦, 他, *人工臓器*, **20**(No.2), 371(1991).
- 7) M. Uchida, T. Hirai, J. Kamo, H. Yoshida and K. Kamada, 3rd SPSJ International Polymer Conference 42(1990) Preprint.
- 8) 加茂 純, 平井孝之, 内田 誠, 繊維学会予稿集, **2E07**, F-167(1992).
- 9) 加茂 純, ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム'93、セッション2, 2-3-1(1993).
- 10) 加茂 純, 繊維学会誌, **49**(No.7), P-201(1993).
- 11) 三菱レイヨン株のMHF®モジュールのカタログより
- 12) 上西理玄, 膜, **25**(No.3), 135(2000).
- 13) 内田 誠, 炭酸泉誌, **1**(No.1), 17(1998).