

# 最近の機能性高分子膜

## Recent Development of Polymer Membrane

清水 剛 夫\*  
Takeo Shimidzu

### 1. はじめに

膜の基本的機能は、物質（分子、イオン、電子）の分離あるいは輸送である。今日まで、膜は物質分離操作において、エネルギーならびに資源の問題に、直接的あるいは間接的に深くかかわり、また、工業的にも大きい役割を果たしてきている。すなわち、物質濃縮、海水の脱塩、イオン交換、透析、汚染物質除去などの多くの分野において、省エネルギー、低エントロピープロセスの提供に加えて、クリーンなプロセスとして、工業的のみならず、社会的にも直接かかわる面も包含して、発展してきた。

一方、生体を見るとき、その特異とまでいわれる生体内のあらゆる化学システムや物理システムは、生体膜によってみごとに維持され、生命現象そのものを支えている。表1に示すように、それらは単に物質分離のみならず、エネルギーの形態変換という機能をも支配しているのである。生体膜は、このように機能において現在の人工膜とは比較にならないほど多様にわた

っているが、その機能を人工膜として、化学あるいは物理の用語でもって説明することは不可能ではない。

自然に学び、自然を模倣し、その中から合目的な機能を人工の世界でより効率的に発揮させようとするのが、科学と技術である。いま、機能性高分子膜は、一つの転換期にあるといわれている。それは、高分子膜によって、エネルギーの形態変換や物質状態の大きい量的変換という機能を果たそうとする研究が、さかんになってきたことである。

### 2. 高分子膜の機能展開

高分子膜の新しい展開を表2に示す。従来の単なる物質の分離から、膜の機能の複合と膜の形態特性を活かして、膜を媒介にして、エネルギーの形態変換に拡大しようとするものである<sup>1)</sup>。エネルギーの形態とは、化学、電気、光、熱、機械であり、それらのエネルギー

表2 高分子膜の機能展開

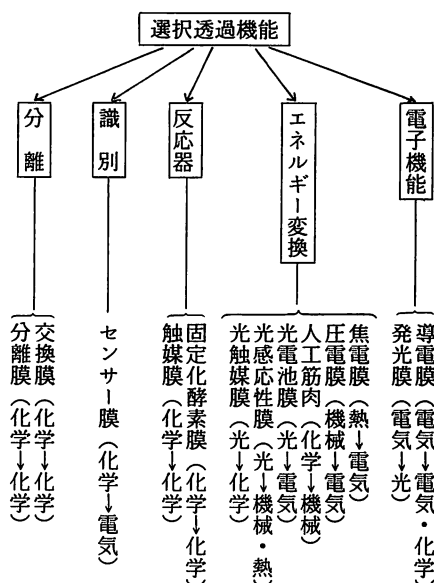


表1 生体におけるエネルギー変換

変換	変換方向	
	→	←
光 化学	光合成	生物発光
光 電気	光受容	発光クラゲ
光 機械	走光性	発光性ペン毛
化学 電気	嗅覚, 味覚	シナプス
	イオン能動輸送	記憶
化学 機械	ペン毛, 筋肉	
化学 熱	代謝	
熱 機械	走熱性	
化学 化学	生化学反応	
機械 機械	走触性	
電気 電気	神経, 発電体	

\* 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻助教授

〒606 京都市左京区吉田本町

( ) はエネルギー形態変換

一形態の量的ならびに質的変換に、高分子膜の機能が直接的あるいは間接的に利用されて展開する。表2に例示した各機能膜は、さらに種々の合目的性をもった末端材料として具体化されてゆくものである。これらの機能発現原理を次に述べる。

### 3. 高分子膜の機能原理

高分子膜の新しい機能発現とその展開は、以下に述べるように、膜の機能原理をいかに合目的な機能設計に結びつけてゆくかということにかかっている。

膜の機能発現原理は、二つの立場でとらえられる。一つは膜の構造ならびに構成であり、他の一つは、膜の透過性あるいは輸送性である。この両者は、互いに深い関連をもって、膜の機能を発揮させる。

#### 3.1 膜構造とその機能

高分子膜は、基本的には一次元線型ポリマーが重なり合って、大面積の二次元の形状をした膜を構成している。架橋構造の高分子膜も、本質的には一次元線型ポリマーからなっているとして差支えない。したがって、膜にはポリマー鎖間空隙があり、これが透過または輸送の選択性を支配している。したがって、透過物質は膜の分子表面と接触しながら透過する。この空隙は、はじめから孔として存在するものと、透過または輸送物質と相互作用（溶解現象）によって動的に生成消滅するものと、2つのタイプがあるが、分子論的には同レベルの問題である。RO膜（逆浸透圧膜）の構造観察から、透過と輸送の選択性を支配する膜層の厚みは、電子顕微鏡でも観測し得ない程の厚みで充分であり、極言すれば一分子層で充分ということになる。したがって、図-1に示すような、孔径の制御された完全な二次元高分子が出現すれば、選択性の完全な高分子膜ができることになる。しかし、現実の高分子膜で

は、空隙の構造は均一ではない。選択性は統計的に存在する小さい孔によって定まるので、一般に選択性の高いものほど透過能が小さい。また、透過物質が小さいものほど、透過物質間の差が小さくなるので、それを識別するための分子間相互作用の距離が小さくなり、透過において、より大きい力を必要とする。

これに対して、透過の選択性の向上をはかる方法として、透過物質と膜との相互作用に大きいバラエティと特異性を与えるために、透過物質と特異的可逆的相互作用をもつ担体（キャリアー）を積極的に高分子膜に導入することが試みられてきた。これには、二つの様式がある。すなわち、キャリアーが固定している固定膜と、キャリアーの膜内流動が可能な液膜（流動膜）である。図-2に、それらを模式的に示した。固定キャリアー膜では、物質の透過に際して透過物質は、ある

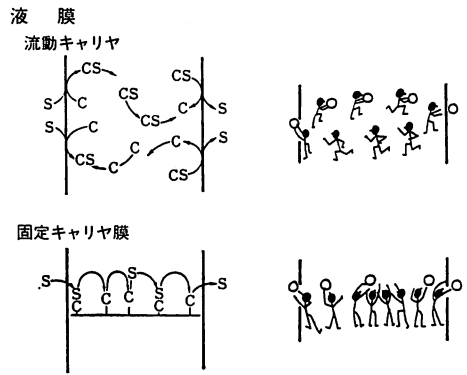
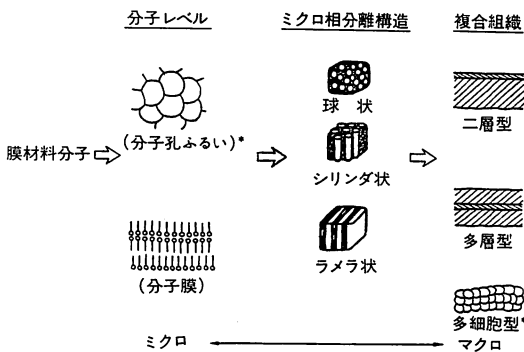


図-2 液膜と固定キャリアー膜

程度のポテンシャル障壁を越えねばならないが、選択性は、その都度の相互作用によって累乗的になる。これに対して、流動キャリアー膜では、物質移動は膜内拡散が支配的となるので、キャリアーが大きい分子でない限り、透過速度は比較的大きい。しかし、選択性は、ただ1回の相互作用で定まる。一方、キャリアーとしてのバラエティは、前者では溶出の必配がないので、後者に比較して一段と大きい。また、前者では、キャリアーをどのように膜内にクラスター化するかということが問題となる。

膜の本質的機能の1つは、物質移動に空間的ベクトル性を与えることであり、われわれは、それをもって特定の物質を合目的に利用することができるのである。この膜の機能を助長するのが異方性膜である。異方性膜では、キャリアー密度の高い方から低い方に透過の方向性が与えられる。

こうした高分子膜に対して、膜の動的変化によって



\*はまだ実現していない

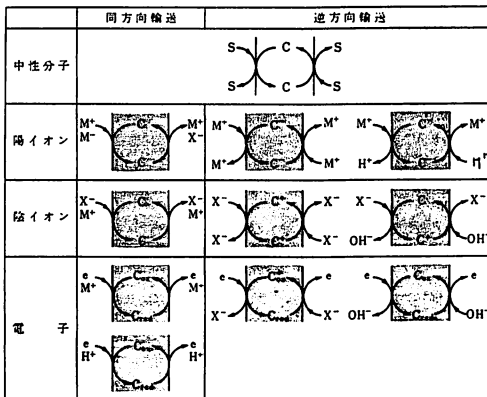
図-1 膜組織構造<sup>2)</sup>

単なる物質透過のみならず、分子転送を可能にさせる生体膜にみられる分子集合体膜と同様の構造の人工分子集合体膜の研究がさかんにようになってきた<sup>4)</sup>。これを機能材料として用いるためには固定化が必要である。これには、化学的方法と物理的方法がある。化学的方法としては、分子膜形成能をもつ重合性単量体を何らかの方法で重合させたものを分子膜のフレームとするもの<sup>5)</sup>、物理的方法としては、合成二分子膜をPVAなどの高分子ではさんだサンドイッチ膜<sup>6)</sup>、多孔性高分子保持体に固定化した含浸型のもの<sup>7)</sup>などがある。いずれも、今後に期待がもたれる。

3.2 キャリヤの輸送機能

物質の透過あるいは輸送には三つの型がある。それらは、透過物質の自由エネルギー勾配に応じた受動輸送、キャリヤによる透過物質のとり込み（溶解）と膜内移動を積極的に利用した促進輸送、さらに物質を濃縮させる能動輸送である。後二者は、キャリヤを用いる膜によって実現が可能となってくる。

物質の透過や輸送には、それを可能ならしめる何らかの形での駆動力が必要である。同時に、図-3に示すように、物質輸送の完結性も重要である。たとえば、透過物質がイオン性物質である場合には、そのイオンのバランスのため、他のイオン性物質の移動を伴う。この物質移動の方向によって、同方向輸送と逆方向輸送とに分類される。この随伴物質の移動の遅れが膜電位として観察されるのである。この随伴物質を、目的とする物質輸送に効率よく共役させることによって、物質輸送を任意にコントロールすることも可能である。



S: 中性分子, M<sup>+</sup>: 陽イオン, X<sup>-</sup>: 陰イオン, H<sup>+</sup>: プロトン, OH<sup>-</sup>: 水酸化物イオン, e: 電子, C: キャリヤ  
 添字の +, -, ox, red はそれぞれ正電荷, 負電荷, 酸化状態, 還元状態を示す

図-3 透過分子, イオン, 電子の輸送とキャリヤ

合成高分子膜による能動的輸送の成功例<sup>8, 9)</sup>もそれを利用したものである。すなわち、共役する随伴移動物質の移動を駆動力として、目的とする物質を濃縮させるものである。これらのうち、電子の透過の関与する系は、とくに、エネルギー形態変換膜において重要な要素となる。

こうした物質の輸送を選択的に行わせるキャリヤに何を運び、また、どのようなものを開発してゆくかが重要な問題となる。ここに示されている性質は一般的なものである。

新しい機能をもった高分子膜の展開は、これらの原理を中心に目的化されるもので、場合によっては複合膜というシステム化された膜として展開されている。

以下に、それらをかいつまんで紹介する。

4. 分離機能膜の発展

今日まで実用されてきた高分子膜のほとんどすべては分離機能膜である。分離機能膜は、膜素材そのものの研究が主流を占めてきたが、上述したようにキャリヤを利用する方法や、膜を積層したマルチコンポネント膜の構造からのアプローチもさかんになりつつある。

空気中の酸素含量を高める機能をもつ酸素富化膜は、個人用の酸素富化器が市販されるほど一般的になってきた。たとえばキャリヤとして、パーフルオロトリブチルアミンを用いて、液晶物質をブレンドしたブレンド膜の試みがなされている<sup>10)</sup>。これに対して、水素分離膜は、緻密性が要求されるので、マルチコンポネント膜の研究が、緻密材料の研究と並行してさかんである。1979年に発表された Monsanto 社のシリコンでコーティングしたポリスルホン多孔性膜（中空糸）を皮切りに、一酸化炭素や二酸化炭素の分離膜にも、この方法論にもとづく研究がさかんである<sup>11, 12)</sup>。凝縮性のガスの分離膜も、その溶解能をもつシリコンやポリエーテルスルホン膜などに加えて、ポリエチレングリコールを含浸したポリアクリレート膜などが研究されている<sup>13)</sup>。その他、第一銅イオンをキャリヤとした一酸化炭素の透過<sup>14)</sup>や第一鉄イオンをキャリヤとした一酸化窒素の透過<sup>15)</sup>が検討されている。また、銀イオンをキャリヤとして、炭化水素のうちオレフィンを選択的に透過させる膜（ポリプロピレンやポリ-P-フェニレンの支持膜）が、スタンダードオイル社でパイロットプラントまで作られたことは記憶に新しいところである。その他、逆浸透膜についても、複

合膜の考え方が最近さかんにようになってきており、複合膜の出現によって、分子量の分離範囲が50前後ときわめて低いものが実現してきている。イオン交換膜でも、カチオン交換膜とアニオン交換膜を複合させて電流効率を倍加させる研究も行われている<sup>16)</sup>。

光学分割機能を評価できる高分子膜は、今後の重要な研究課題である。これは、高分子膜機能に大きい影響を与える三次構造の問題と密接に関連する。三次構造による不斉規制は既に実施しつつあるので時間の問題であろう。最近、高分子膜の一部を不斉なマイクロドメインとする合成ポリペプチドのチャンネルをもった膜が構築された<sup>17)</sup>。

異種の膜を積層した複合膜の研究の端的な例は後述する膜センサーである。分離膜としては、陰イオン交換膜ウレアーゼ含有膜を積層して、尿素を促進的かつ分解させて放出する尿素排除膜が構築されている<sup>18)</sup>。また、ウレアーゼの尿素認識能を利用した尿素排出膜も検討されている<sup>19)</sup>。最近、化学反応を利用した薬物透過の研究がある。これは、インシュリンの透過速度を、グルコースの酸化による反応を付して生じる酸化型ニコチンアミドの電荷による膜膨潤をもって制御しようという複合膜である<sup>20)</sup>。すなわち、グルコース濃度の上昇にしたがって、インシュリンの透過速度が大きくなるものである。

こうした分離機能膜において、透過の選択性を支配する因子が、金属イオンの透過選択性<sup>21)</sup>やアルコール水溶液からの水の分離率<sup>22)</sup>に対して、高分子膜の極性に関連することが定量化されつつある。また、イオン性物質が共役して移動する他のイオン性物質の流れを駆動力として能動的に輸送できることは上述したが、このイオン輸送を熱に求めた研究もある<sup>23)</sup>。さらに、イオン輸送の駆動力を光に求めようとする研究もあるが<sup>24)</sup>、固相膜では、完全に成功していない。

## 5. 種々の機能膜へのアプローチ

機能膜の展開は、表2にみられるように、エネルギーの形態変換機能への拡大である。

### 5.1 センサー膜

エネルギー変換機能膜のうち、もっとも実用性の大きいものは、センサー膜である。センサー膜は、膜の物質透過の選択性と、場合によっては選択的相互作用や選択的反応を利用して、それをイオン電極と組み合わせ、その機能が発揮されているものである。この場合、物質透過の選択性を膜素材そのものに求めて、

たとえば、テフロン膜の酸素透過性を利用して、それを電極と組み合わせて、電極の内部電解電流として測定系に導いて、酸素センサーとなる。この物質透過の選択性を、物質と相互作用のあるいわゆるキャリアーを含有した膜を用いる方法が、センサー膜の展開において嬉しい可能性を与えている。一つの例をとれば、抗原あるいは抗体を含有する膜を用いて、これと相互作用する抗体あるいは抗原量を電極電位の変化量として求めて免疫センサーがある。

こうしたセンサー膜としては、酵素含有膜、抗原または抗体含有膜、オルガネラ固定膜、微生物固定膜など、種々の機能膜が開発されている。それらは、膜を透過してくる電気的活物質の電極による検出ということがいえよう。これらについては、この方面の研究の第一人者による優れた成書があるので<sup>25)</sup>、それを見ていただきたい。

### 5.2 光エネルギー変換膜

光エネルギーの変換は、無尽蔵といわれる太陽エネルギーの利用に直接関与した重要な研究課題である。

#### (1) 光一電気機能変換膜

光一電気機能変換膜は光起電力効果を機能化したいいわゆる太陽電池である。すなわち、光励起によって生じる異方的ポテンシャル差を利用した電子の移動を電流として取り出すものである。高分子膜は、大面積のものを安価に製造できる可能性をもつものであるが、現段階では成功していない。現在行われている研究は、次のように大別できる。それらは、

光起電力効果をもつ微小素子を高分子膜上に分散し、それを半電池成分とした湿式フィルム電池。

導電性有機高分子膜の光起電力効果を他の膜と複合させた乾式フィルム電池。

の2つである。光起電力効果をもつ微小素子に関する研究は、きわめて多く、これを導電性のある高分子膜上に異方的に(逆反応の防止)レイアウトすれば、前者の電池が得られる<sup>26)</sup>。このレイアウトの方法としては、単なる塗布によるものから、ラングミュアプロジェクト膜法によるものまで、種々の方法がある。これに対して、後者の方法は、導電性高分子の出現によって可能になりつつある。例えば、ポリアセチレン膜と半導体薄膜のショットキー障壁型接合による電池の構築や、ポリピロール酸化膜の対イオンに光電機能をもつ分子を用いたものなどがある。この後者の型のは今後の機能性高分子膜の一つの方向を示すものである。

## (2) 光—化学機能変換膜

光—化学機能変換膜は、光—電気機能変換膜とその原理は同じであるが、この場合、目的とする化学反応を行わずだけの酸化還元電位が光によって誘起されなければならない。光—化学機能変換の典型的な例は、水の光分解であろう。すなわち、光によってできる電子供与性ならびに電子受容性の大きい二面性をもつ光励起分子の励起状態から、膜を介しての効率のよい電子移動（電荷分離とそれにひきつづいておこる一連の電子移動反応）によって行われる。これが円滑に進行するためのトポケミカルな場を与えるのが膜である。分子集合体膜やビシクルを用いた多くの研究があるが<sup>27, 28)</sup>、高分子膜でもってこの場をいかにして具現してゆくかが大きい問題である。既に、修飾電極に関する研究は多く<sup>29-32)</sup>、この電極を導電性高分子に置換することによって、光—化学機能変換膜が得られることになり、この種の研究は既に開始されつつある。

## (3) 光波長変換膜

有機物質の非線形光学特性を膜に活かして、非線形光学効果をもつ高分子膜の研究がはじまっている<sup>33,34)</sup>、すなわち、分極による複屈折を利用して、第2高調波発生を捕えようとするものであり、けい光を利用する光の波長変換（色素薄膜レーザーともいえる）と対照的な機能ともいえよう。

## (4) 機械エネルギー変換膜

圧電高分子膜は、可撓性の大面積の膜が得られる点で、高分子の特長を発揮する。フィルム型マイクロホン、スピーカーから超音波用デバイスとその応用の可能性をひろげつつある。

## (5) その他

この他、表2に示したように、機能性高分子膜の可能性は、近年ますます広がりつつある。

## 6. おわりに

機能は、分子集合体のバルクの表面から、分子そのものの表面まで含めて、表面物性によって発現する。膜は、バルクにおいて、大きい面積をもち、機能発現には最適の形状を有している。この点で、機能性物質は、膜という二次元にひろがった形をかりて、その単独あるいは担体と複合された形で、機能性高分子膜とし、その機能の具体化に寄与する。機能性物質については、今日まで多くの蓄積がある。一方、膜材料そのものの研究も数多く蓄積されつつある。この両者が結合されて、多くの有用な機能性高分子膜への研究が進

められている。機能性高分子膜は、一つの機能システムとして、表2に示した範囲にとどまらず、今後、ますます機能発現の範囲を拓げてゆくものであり、大きい期待が寄せられている。本稿では、最近の機能性高分子膜について、紙面の都合上、その大略を述べさせていただき、今日の方角性を、その機能発現の原理とともに概括した。この方面の研究に関しては、きわめて多くのすぐれた総説や成書もある。また、拙著<sup>2)</sup>を含めて、それらをもって、本稿の不足を満たしていただければ幸いである。

## 参 考 文 献

- 1) 清水剛夫; エネルギー変換膜, 人工膜 (化学増刊92) (1981)
- 2) 清水剛夫, 齊藤省吾, 仲川 勤; 新しい機能膜 (1984), 講談社サイエンティフィック
- 3) 清水剛夫; 生体膜に進む合成膜, 化学と工業, 33巻 (1980) 758~760.
- 4) 国武豊喜; 合成二分子膜, 生物物理, 21, (1981) 289~295.
- 5) H. Ringsdorf, K. Dorn, 人工細胞へのアプローチ (化学増刊98) (1983) 153~162.
- 6) M. Shimomura, T. Kunitake; Polymer J., 16 187 (1984)
- 7) Y. Okahata, J. Amer. Chem. Soc., 105 4855 (1983); J. Membrane Sci., 19, 237 (1984)
- 8) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu; Macromolecules, 14, 170 (1981), T. Shimidzu M. Yoshikawa, K. Kawakatsu; Polymer, J., 12, 363 (1980) など
- 9) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujimura, J. Appl. Polym. Sci., 25, 1419 (1980)
- 10) T. Kajiyama, J. Membrane Sci., 11, 39 (1982)
- 11) 白田利勝; 膜利用技術 (学会出版センター) (1982) 192~201.
- 12) A. B. Coady, J. A. Davis, C. E. P., 78, 44 (1982)
- 13) D. Kuehne, Ind. Eng. Process Des. Develop. 19, 609, 616 (1980)
- 14) D. R. Smith, AIChEJ, 26, 112 (1980)
- 15) idem., 25, 197 (1979)
- 16) K. Nagasubramanian, F. P. Chlanda, K. Jenliu, J. Membrane Sci., 2, 109 (1977)
- 17) M. Maeda, J. Amer. Chem. Soc., 106, 250 (1984)
- 18) G. B. Tanny, O. Kedem, Z. Bohak, J. Membrane Sci., 4, 363 (1979)
- 19) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, 投稿準備中.
- 20) K. Ishihara, I. Shinohara, Makromol. Chem., Rapid. Comm., 4, 327 (1983)
- 21) 清水剛夫, 吉川正和; 日本化学会誌 958 (1983)
- 22) M. Yoshikawa, H. Yokoi, K. Sanui, N. Ogata, T. Shimidzu, Polymer J., 印刷中.
- 23) H. Oaki, M. Ishida, 膜, 5, 371 (1980)

- 24) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, J. Membrane Sei., **13**, 1 (1984)
- 25) 鈴木周一編; バイオセンサー (1984) 講談社サイエンスフィク.
- 26) たとえば, T. Shimidzu, T. Iyoda, A. Ohtani, Polymer J., 印刷中.
- 27) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, Nature, **274**, 507 (1978); Proc. Natl. Acad. Sci., U.S., **76** 3590 (1979)
- 28) T. Matsuo, K. Ito, K. Takuma, K. Hashimoto, T. Nagamura, Chem. Lett., **1980**, 1009.
- 29) R. W. Murray, Acc. Chem. Res., **13**, 135 (1980)
- 30) A. Heller, ibid., **14**, 154 (1981)
- 31) A. J. Bard., J. Phys. Chem., **86**, 172 (1982)
- 32) L. R. Faulkner, Chem. Eng. News. (Feb. 27) 28 (1984)
- 33) A. Berraud, C. Rosilio, A. Ruauadel, Thin Solid Films, **68**, 99 (1980)
- 34) M. J. Bowden, J. Electrochem. Soc., **128** 195 (1981)

## 話の泉

### 高レベル廃棄物, 動燃で陸上処分を研究

原子力委員会(委員長岩動科学技術庁長官)放射性廃棄物対策専門部会は, 高レベル放射性廃棄物に関する第二段階研究計画の中間報告をまとめた。実際の研究は動力炉・核燃料開発事業団(吉田登理事長)が担当, 技術的実証を西暦2000年までに終了させるとの今後の対策と方針を初めて具体化しようというものである。

高レベル放射性廃棄物は, 使用済み核燃料を再処理すると発生するものだが, 放射能が非常に強く, 長期間保管する必要がある。そのためガラス原料と混ぜてガラス状に固化, 貯蔵した後, 放射能が一定値以下になったのを確認して, 地下500~1,000mに埋め立て処分することが想定されていた。

今回の報告は深部地下埋め立て処分に必要な研究開発と長期貯蔵の方法の実証などを従来は「2000年以降できる限り早い時期」としていた点を

「2000年」とすることで実質的に15~20年早めるとともに, 動燃事業団をその研究主体に決定した

またプルトニウムなど半減期の非常に長い超ウラン元素を含む廃棄物(TRU廃棄物)の処理, 処分についても, 高レベル廃棄物ほどではないが, 中層地下埋め立て処分とすることを決めるなど, 未確定部分を具体化している。

動燃事業団は同報告をもとに今後高レベル廃棄物の処理, 処分技術の研究開発を進めることになるが, これまで第一段階研究として北海道・下川鉱山などで模擬燃料を使った研究などを実施しており, 昭和60年から10カ年計画で第二段階計画を実施する予定。そのための施設として「工学センター計画」をまとめ, 北海道・幌延町に立地を働きかけており, 今回の報告で国レベルでもこの計画が認知されることになる。(K)