

分離機能性高分子の動向について

江川 博明

熊本大学工学部教授
工学博士

1. はじめに

「分離機能性高分子」という言葉は初めて聞かれる方もおられるかと思う。現在多量に生産され使用されているフィルム(ポリエチレン, サラン), 合成繊維, プラスチックなどを「汎用高分子」と呼ぶのに対し, 高分子に選択的, 特異的な仕事をする能力を付与したものを「機能性高分子」と呼んでいる。例えば, 圧力, 熱, 光, 電気などの刺激に対し鋭敏に対応したり, 物質を認知, 識別する能力を有する高分子(圧電・焦電性高分子, 導電性高分子, 感光性高分子, 選択吸着性高分子, 高分子分離膜など)を指す。

ここで紹介する分離機能性高分子は, 物質(分子)を選択的に認知分離する機能を持つ高分子のことである。化学工業ではその生産工程及び廃棄物処理工程において, 混合物の中からある特定物質を分離(精製)する操作は極めて重要な基本技術である。従来の分離技術として使用されてきた蒸留, 抽出, 再結晶, 沈殿, 凝集, 浮上などの分離操作は大量のエネルギーを必要とするため, 省資源, 省エネルギーという観点から, 特定の物質のみを選択的に高効率で分離し, しかも大量のエネルギーを必要としない分離技術の開発が最近大きな注目を浴びている。昭和56年, 通産省が取り上げた「次世代産業基盤技術研究開発」のテーマの中にも「高効率高分子分離膜材料」がみられる。ここでは代表的な分離機能性高分子である選択吸着性樹脂(キレート樹脂), 高分子分離膜及びゲル沪過材について現状と将来の動向を述べる。

2. 選択吸着性樹脂(キレート樹脂)

選択吸着性樹脂とは広義には特定の化合物及び特定のイオンを選択的に捕集する機能性高分子を指すことになるが, 今回は無機金属イオン間に

選択吸着性を有する樹脂について解説する。

イオン交換樹脂の発展に伴って多種類のイオンが存在している溶液より、ある特定のイオンを吸着するような樹脂(すなわち選択吸着性樹脂)の出現が望まれるようになり、そのような選択吸着性樹脂合成の1つとして、特定の金属イオンに配位する傾向の強い配位基を不溶性高分子に保持させ、その配位基と金属イオン間との錯体生成によって、高分子に金属イオンを吸着させることが考えられた。1つの金属イオンに2つ以上の配位基を含む多座配位子が結合して生成する化合物をキレートといい、一座配位子による金属錯体と比べて非常に安定である。キレートとはギリシャ語でカニのはさみを意味する言葉で、2つ以上の配位基が中心金属イオンをはさみこんだ形が、カニが獲物をはさみこんだ姿を思わせるところから名付けられている。配位基をもった分子を配位子と呼び、また配位基のことをキレート生成基ともいう。このようなキレート生成基を含む不溶性高分子、すなわち金属イオンとキレートを作る高分子をキレート樹脂と呼ぶ。

近年、キレート樹脂は廃水中の重金属イオンを極微量の濃度にまで処理(吸着法)できる樹脂として注目され、廃水対策を中心に工業的に使用されるようになった。一方、資源の少ないわが国にとって、各種の産業廃水に含まれる重金属や海水中に含まれている有用金属を回収する技術を確立することは非常に重要な課題であり、その中で特に最近世界各国において、海水からのウラン採取技術の開発が注目されている。海水からウラン、リチウムなどの微量溶存元素を採取するためには、それらに対する選択的な吸着剤を開発すること

が最大の要点である。

2. 1 キレート樹脂の合成

キレート樹脂の合成方法としては、1)キレート生成基(配位基)を有する低分子化合物の重合(縮合重合、付加重合など)または共重合による方法、2)不溶性高分子母体(天然高分子、合成高分子、無機高分子など)に化学反応によりキレート生成基を導入する方法に大別できる。金属とキレートを生成する配位子は、そのほとんどが酸素(O)、窒素(N)、イオウ(S)を含む化合物である。代表的な配位基(キレート生成基)を表1に示す。

表1 配位基

ドナリ子	おもな配位基
O	-OH, -COOH, >C=O, -O-, -COOR, -CONH ₂ , -NO, -NO ₂ , >N→O, SO ₃ H, -PHO(OH), -PO(OH) ₂ , -AsO(OH) ₂
N	-NH ₂ , >NH, >N, -N=N-, >C=N-, -CONH ₂ , >C=N-OH, >C=NH
S	-SH, -S-, >C=S, -COSH, -CSSH, -CSNH ₂ , -SCN

金属とキレートを生成する配位子は大部分酸素、窒素、イオウを含む化合物である。

特定の金属イオンを選択的に吸着する良好なキレート樹脂を合成するには、1)目的とする金属イオンに対し有効なキレート生成基を導入すること、2)樹脂内にキレートを生成するのに十分な立体空間をもたせることが必要である。また工業的利用からは、吸着容量、吸着速度が大きく、選択吸着性、耐久性に優れた球状樹脂であることが望ましい。キレート樹脂の吸着容量、吸着速度はその内部構造に大きく影響される。現在までキレート樹脂の合成と応用について数多くの研究報告がみられるが、実用化されているキレート樹脂の種類は数少ない。

2. 2 キレート樹脂の応用

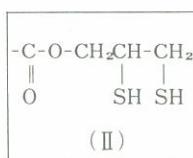
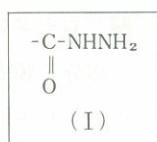
1) 分析化学的応用

従来のキレート樹脂は、その分離機能を利用した、①金属イオンの定量的分離、②痕跡金属イオンの濃縮分離、③金属や有機化合物の精製など分析化学的応用に用いられている。

2) 重金属含有廃水の処理

近年、キレート樹脂を重金属含有廃水に対する高度処理（三次処理）を利用する技術が発達し、有害物質処理技術として大きな位置を占めるようになっている。その中で最も代表的なものは廃水中の水銀除去である。水銀電解ソーダ工場の塩水や洗水を処理することを行われた研究及び技術は、水銀専用吸着樹脂の開発につながり、更に研究所、大学、病院、ゴミ焼却場などの重金属含有廃水処理へと広く用いられるようになっている。これはキレート樹脂による吸着法が、水質汚濁防止法で定められた水銀濃度（5ppb）まで処理できる最も効果的な方法であるからである。

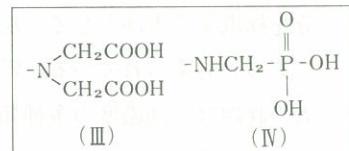
硫酸中にはその製造工程から水銀の混入はまぬがれず、微量の水銀が含まれているが、各方面から水銀の完全な除去技術の開発が望まれている。我々が開発した酸ヒドラジド基(I)を有するMR型キレート樹脂はこの目的のために利用できる。また、この樹脂はクロム（3価）の除去、回収にも有效地に利用できる。その他有害金属除去の分野では、地熱発電に利用した熱湧水を他目的に利用するために地熱水中のヒ素の除去に大きな関心が向けられている。この目的のために



耐熱水性、耐酸化性のヒ素吸着性樹脂の出現が望まれている。最近我々は耐熱水性、耐酸化性のヒ素吸着性樹脂(II)を開発した。本樹脂は大岳発電所において実際の地熱水（約90°C、ヒ素濃度2.1mg/l）を空間速度60h⁻¹で通過した場合、ヒ素の漏出濃度は0.05mg/l以下であり、地熱水中のヒ素に対して非常に良好な吸着性を示し、前記目的に利用できる。

3) 食塩水中硬度成分の除去

イオン交換膜法電解ソーダ工業において膜の寿命を延ばすため、塩水中のカルシウム、マグネシウムなどを極力除去（0.2ppm程度）する必要がある。この目的のためにはキレート樹脂が最も適当であり、従来イミノ二酢酸型のキレート樹脂(III)が検討され



てきたが、

最近アミノアルキルホスホン酸型のキレート樹脂(IV)が注目されている。本樹脂はイミノ二酢酸型のものよりカルシウムの選択性が高く、カルシウムを0.1ppm以下に除去することができる。

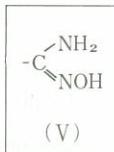
4) 各種産業廃水及び海水から有用金属の回収

キレート樹脂を使用する産業廃水から金属の回収については、エッティング工場廃水から銅の回収、メッキ工場廃水から銅、ニッケル、亜鉛、カドミウム及びクロムの回収、ビニロン工場廃水からの亜鉛の回収、アルミカラーリング水洗水からのニッケル及びセレンの回収、電気集塵捕集灰（カーボンダスト）からのニッケルの回収、高炉排水からの亜鉛の回収などがみられる。

一方、将来のウラン資源の枯渇に備えるた

め、近年世界各国において海水からのウラン採取技術の開発研究が行われている。海水中のウランは約 0.003mg/l と極めて低濃度であるが、総量で42億トン存在すると計算され、日本近海を流れる黒潮本流だけでも1年間に運ばれているウラン量は約530万トンと推定される。これは現在推定されている地上ウラン埋蔵量500万トンに匹敵する量である。海水中のウランは前述したように低濃度で、安定な錯陰イオン $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ として存在しており、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、塩素、臭素など、はるかに濃度の高いイオンと共に存しているので、その採取は非常に困難である。海水ウランのような微量成分を採取する方法として、現在吸着法が最適であると考えられている。吸着法における最大の課題は、高濃度の多種類のイオンとともに極微量存在するウランを選択的に吸着する吸着剤の開発である。従来無機系の含水酸化チタン系吸着剤の研究が主として行われてきたが、我々は良好なウラン選択吸着性樹脂の開発をして研究を行い、先にアミドキシム基を有する巨大網状構造(MR型)キレート樹脂(V)が海水中のウランに対し選択吸着性を示すことを報告した。その後、アミドキシム型吸着剤を用いた海水からウラン採取の実用化試験が日本その他、西独、アメリカ、スエーデンなど各国で行われている。アミドキシム型吸着剤は球状、纖維状、布状など種々の型に容易に製造できる特徴を有するので、海水との接触に種々の方法が適用できる利点を有している。

また我々は動力炉・核燃料開発事業団人形峠事業所のダム排水中に含まれているウラン



を除去・回収することを目的として研究を行い、前述のアミドキシム型キレート樹脂を利用した回収方法を確立した。昨年4月回収プラントが完成した。

現在わが国では、海水ウラン採取用有機系吸着剤の開発研究が京都大学、宮崎医科大学、京都生産科学研究所、岡山理大、四国工試及び熊本大学などで行われている。海水ウラン採取の工業化については、今後まだ解決すべき問題点は多いが、ウラン採取に成功すれば、その他リチウム、バナジウム、モリブデン、銀、金などの有用元素の採取も夢ではなくなる。

3. 高分子分離膜

膜による物質分離の現象は古くから知られていたが、限られた材料のため長い間進展はなかった。1950年以降高分子合成化学の進歩とイオン交換膜の研究を契機に、各種の高分子膜が開発され、膜利用技術は近年急速な発展を遂げている。高分子膜による物質分離は、すでに海水から食塩の製造(濃縮)、海水やかん水の淡水化(脱塩)、人工腎臓(溶質分離)、酸素富化(気体分離)など工業プロセスとして用いられている。現在実用化されている膜分離プロセスの種類と特色を表2に示す。

高分子膜を用いる膜分離法は、分離に要するエネルギーが他のプロセスと比較して少ないため、省エネルギー分離技術として、各種の産業分野で物質の分離、濃縮、精製に広く活用されるようになり、その応用分野も医用にまで及んでいる。膜による物質輸送は、ボテンシャルの高い方から低い方へ濃度差、電位差、圧力差、温度差などを駆動力として物質の輸送を行う受動輸送、透過物質と選択

表2 膜分離プロセスの種類と特色

プロセス	膜の種類	働きと駆動力	特 色	対象溶質
電気透析	イオン交換膜	膜のイオン選択透過性と電位差	電解質の脱塩、濃縮	無機イオン
拡散透析	透析膜	膜の選択透過性と濃度差	無機酸と塩類、低分子と高分子の分離	無機酸、アルカリ、無機塩
マイクロ沪過	微細高分子膜	膜の孔径と溶質分子径 圧力差($\sim 1 \text{ kg/cm}^2$)	懸濁質、コロイド粒子、バクテリアの除去	懸濁質、コロイド粒子、超高分子
限外沪過	限外沪過膜	膜の孔径による分子サイズでの篩分け 圧力差($1 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$)	溶質分子の大きさによる分画、分別、精製	高分子及び中分子 (分子量30万~500)
逆浸透	逆浸透膜	水の選択的膜透過 圧力差($20 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$)	水の透過と溶質の濃縮	低分子及び無機イオン
ガス分離	ガス分離膜	特定ガスの選択的透過 圧力差(数10~150kg/cm ²)	ガス分離、濃縮、精製	ガス

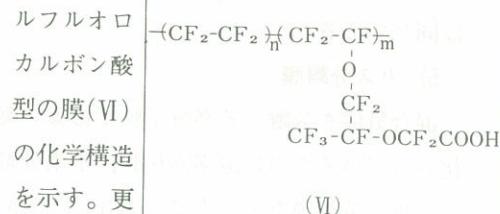
的に特異な相互作用をする担体(キャリヤ)を膜中に存在させ、担体を介して膜透過を促進させる促進輸送、更に輸送を濃度勾配に逆らって行わせることのできる能動輸送に分けられる。前述した、現在実用化されている膜分離プロセスは、何らかの駆動力を用いる受動輸送が主力となっている。一方、生体膜は特定物質を濃度勾配に逆らって輸送する能動輸送機能を有している。また高分子分離膜を組織構造からみると、緻密な構造を有する膜(透析膜、逆浸透膜、ガス分離膜など)、多孔性構造を有する膜(マイクロ沪過膜、限外沪過膜)、緻密な構造をもった表面層とスポンジ層とからなる異方性構造をもった膜の3種類がある。最近では薄膜化技術の進歩によって、2次元的に大きな広がりを有し、厚さが 100 \AA 以下の超薄膜状の高分子膜の製造も可能となり、更に高能率、高選択性の機能を付与して応用分野の拡大を計るため、高効率高分子分離膜の開発が進められている。更に、生体膜をモデルとして、膜構造組織の精密化と機能の複合化度の増大を目指した膜の研究

も進められている。

3.1 高分子分離膜の応用

1) イオン交換膜

分離膜として最も早くから研究され、企業化された膜である。すでに電気透析による海水濃縮、塩水の脱塩に利用されてきたが、近年公害問題に端を発した水銀法に代わるカセイソーダ、塩素の新製法として食塩水電解用機能膜としての応用が、フッ素系イオン交換膜の開発によって可能になった。この製法は、今や画期的な省エネルギー技術として世界的に評価されるようになっている。わが国で開発されたペ



交換基を結合した高分子膜として、逆浸透、限外沪過、圧透析、有機溶媒分離などを目指した研究も行われている。

2) 逆浸透膜

水をイオン・溶質と分離する機能を有する膜が逆浸透膜で、沪過機能をもつ極めて薄い緻密層を有する膜である。すでに海水の淡水化、かん水の脱塩、超純水の製造、果汁やミルクの濃縮、排水処理などに利用されている。酢酸セルロース非対称膜及びポリアミド系の膜が用いられる。

3) 透析膜

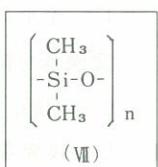
血液中の老廃物や低分子物質を水（溶媒）と共に沪過させる膜は人工腎臓（血液透析膜）として実用に供されている。一般に尿素などの低分子量物質の拡散透過性の優れたキュプロファン（セルロース膜）が広く用いられている。その他酢酸セルロース、ポリ（アクリロニトリル）、ポリ（メチルメタクリート）、コポリ（エチレン-ビニルアルコール）、ポリカーボネート膜などについて研究開発が行われている。

4) 限外沪過膜

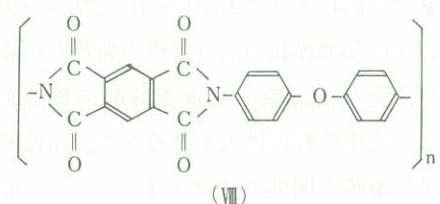
電子顕微鏡レベルで見ることのできる孔構造を有する膜で、溶液濃縮、コロイド分離、廃液処理などに用いられる血しょう分離膜は、血しょうタンパクの分画的な除去を目的としたもので、大小2種類の孔径をもつ膜での分離が考えられている。膜材料は透析膜とほぼ同じである。

5) ガス分離膜

混合気体を分離する高分子膜である。実用化されているものに酸素富化膜、水素分離膜、ヘリウム分離膜などがある。表3に代表的な合成高分子膜の気体透過性を示した。ポリジメチルシリコン膜（シリコーンゴム膜）（VII）はこれまで合成された高



分子膜の中では最も気体透過性が大きい。この種の膜が燃焼用酸素富化空気の製造、医療用酸素富化空気の製造、発酵系における酸素、二酸化炭素の濃度制御など酸素富化膜として利用される。呼吸疾患の患者には、40%の酸素富化空気が毎分4～8ℓの速度で出てくるマスクが必要であり、これには気体透過性が大きく、透過係数比(PO_2/PN_2)が約2.7以上の膜が必要である。これを目的とした酸素富化膜の開発研究が活発に行われている。酢酸セルロース膜は、膜を構成する高分子鎖間が狭く、分子径の小さい気体は容易に拡散するが、窒素、メタン、一酸化炭素のような分子径の大きな気体は拡散しにくく、透過係数比が大きい。これをを利用して、カナダでは天然ガス中の0.1%のヘリウムを3回膜を通すことによって約60%にまで濃縮している。微多孔質の膜（酢酸セルロースやポリスルホン膜）上に大きな透過性をもったポリジメチルシリコンを塗布すると、大きな透過速度で、しかもポリジメチルシリコン膜の欠点であった分離性の悪さも著しく改良された複合膜となる。このような膜を使用し、アンモニア工場排ガス（水素と窒素の混合物）中の水素（濃度約70%）を透過させて約93%に濃縮し、再利用している。また一酸化炭素と水素の混合ガス（合成ガス）中の水素濃度の制御や反応後の未反応の水素の回収に耐熱性のポリイミ



ド膜（VIII）の利用が考えられている。その他気体分離膜では、高分子膜への特定の気体の溶

表3 いろいろな高分子膜の気体透過性

おもなフィルム	温度 (°C)	気体透過係数, $P(\text{cm}(\text{STP}) \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}) \times 10^{-10}$					$P_{\text{O}_2}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{He}}/P_{\text{N}_2}$	$P_{\text{CO}_2}/P_{\text{N}_2}$
		窒素	酸素	二酸化炭素	水素	ヘリウム			
シリコーンゴム(ポリジメチルシロキサン)	20	181	352	1120	390	251	1.94	1.39	6.19
ポリ-4-メチルベンテン-1	30	—	32.3	92.6	—	—	—	—	—
天燃ゴム	25	8.05	23.3	131.0	49.2	31.2	2.89	3.88	16.3
酢酸セルロース	22	0.14	—	—	—	13.6	—	97.1	—
ポリエチレン	25	0.97	2.89	12.6	—	4.93	2.97	5.01	13.0
ポリスチレン	20	0.34	2.08	10.8	19.1	14.9	6.12	43.8	31.8
ポリ塩化ビニル	25	0.015	0.044	0.149	—	2.20	2.93	9.9	14.7
ポリテトラフルオロエチレン	20	0.41	1.18	3.37	3.43	12.0	2.88	29.3	8.2

代表的な合成高分子膜の気体透過性を示す。現段階では既製膜を改質、類似構造のものを合成したものにすぎないが、将来は高効率のものが出現するであろう。

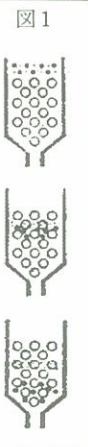
解性を改良し、分離性能を向上させた膜や高分子空間を何らかの形で制御することによって拡散性を変化させ、分離性を向上させた膜の開発が行われている。

その他実用化されていないが、現在活発に開発研究が行われ、出現が期待されている膜として、①有機液体混合物を分離する高分子膜、②特定のイオンを選択的に分離できる膜、③ある特定の溶質を濃度の低い方から高い方へ輸送させ、極めて低い濃度で存在する有用な物質を濃縮して取り出すことが可能な膜がある。①については分別蒸留が困難な液体混合物、例えば水-アルコール混合液、水-ジオキサン混合液、ベンゼン-シクロヘキサン混合物などの分離がポリ(フッ化ビニリデン)膜、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体膜、ポリジメチルシロキサン膜、ポリ(テトラフルオロエチレン)改質膜などで研究されている。②についてはリチウムやウラニルイオンなどを他のイオンから分離する膜、また③との関連で、これらイオンを低濃度溶液から濃縮できる能動輸送膜が注目される。

4. ゲル沪過材

固体吸着剤の粒子をつめた円筒(カラム)

に、気体、液体、溶液などの試料を通し、各成分を分離する方法をクロマトグラフィーというが、この際固定相である粒子が電荷をもたず、粒子内部の三次元網目構造によって、分子サイズの異なる分子の混合物を、分子の大きさにより、ふるい分けで分離するのがゲルクロマトグラフィーである。これに使用する固定相粒子をゲル沪過材(ゲル)という。一般に、ゲルは用いる溶媒に対して親和性の高い高分子からつくられる。それに橋かけをほどこして不溶化し、三次元の網目構造をつくる。このようにしてつくられたゲルは溶媒には溶けないで膨潤し、多量の溶媒を保持している。ゲルクロマトグラフィーでは、物質はその分子の大きさによって分離される。すなわち、大きな分子はゲル内の領域には入りにくいので、早く溶出され、小さな分子はゲル内には入ることができるのでおくれて溶出することになる(図1参照)。従来、有機溶媒中に溶解している物質を分離するのに適する有機溶媒に対して、親和性の高い



ゲルについては、物理的強度の大きいものが製造され、市販されていたが、親水性のゲルについては十分に満足できるものは得られていなかった。近年熊本大学工学部合成化学科本里研究室によってポリビニルアルコール及びセルロースを素材として、従来のものより物理的、化学的強度に優れ、真の球状をした親水性ゲル沪過材が開発された。これらのゲル沪過材はタンパク質、核酸、酵素など生体高分子物質に対する吸着がほとんど見られず、生化学領域における物質分離に理想的なゲル沪過材としての性質を有している。ゲルクロマトグラフィーの特徴は、①操作が簡単である、②溶離液の組成や温度の影響はほとんど受けない、③非常に温和な条件で操作できるので、不安定な化合物でもほとんど分解する危険がない、④材質が安定ならば何回でも繰返し使用できることである。今後ゲルクロマトグラフィーは、バイオテクノロジー分野で生産される化合物、分子集合体、蛋白質、細胞、菌体などの研究用及び工業用分離・精製に広く利用され発展していくと考えられる。

（文責）近藤満雄
九州産業大学工学部教授
工学博士

（著者略歴）近藤満雄　1942年福岡県生まれ。1967年福岡大学農学部農芸化学科卒業。同年九州産業大学工学部助手として勤務。1970年同講師。1973年同准教授。1978年同教授。専門は、細胞生物学、生物活性物質、蛋白質構造、蛋白質機能、細胞膜脂質、細胞膜蛋白質等。

水域の自浄作用 —従属栄養細菌の働き—

近藤 滿 雄

九州産業大学工学部教授
工学博士

水の自浄作用は、古くから人間の生活や文化の発展に大きな影響を与えてきた。古代では、水の汚染は疫病の原因とされ、水を清めることで疫病を防ぐことが行われた。しかし、その実質は、微生物による水の自浄作用によるものであり、その発見は19世紀後半のことである。この時代、微生物の研究が進み、細菌の存在が確認され、微生物による水の自浄作用が示された。その後、多くの研究者がこの現象を詳しく調べ、そのしくみが明らかになっていった。現在では、微生物による水の自浄作用は、環境保護や水資源の管理において重要な役割を果たしている。

（文責）近藤満雄

（著者略歴）近藤満雄　1942年福岡県生まれ。1967年福岡大学農学部農芸化学科卒業。同年九州産業大学工学部助手として勤務。1970年同講師。1973年同准教授。1978年同教授。専門は、細胞生物学、生物活性物質、蛋白質構造、蛋白質機能、細胞膜脂質、細胞膜蛋白質等。