(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2011-143332
(P2011-143332A)
(43)公開日　平成23年7月28日(2011.7.28)

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| B01D 69/06 | (2006.01) | B01D | 69/06 | 4D006 |
| B01D 71/38 | (2006.01) | B01D | 71/38 | 4F071 |
| B01D 71/44 | (2006.01) | B01D | 71/44 | 4J002 |
| B01D 71/40 | (2006.01) | B01D | 71/40 | |
| B01D 71/80 | (2006.01) | B01D | 71/80 | |

審査請求 未請求　請求項の数 16　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

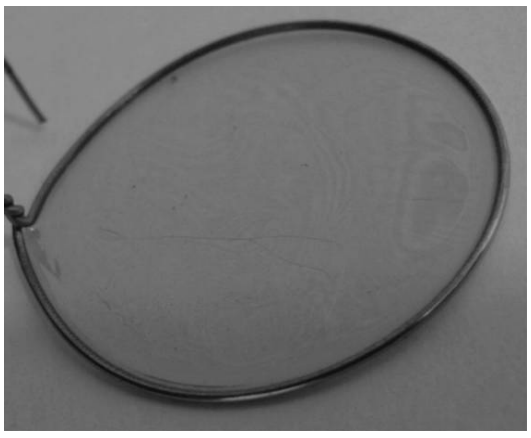
(21)出願番号　特願2010-4476 (P2010-4476)
(22)出願日　平成22年1月13日 (2010.1.13)

（出願人による申告）平成２１年度、科学技術振興機構、戦略的創造研究推進事業委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　一ノ瀬　泉
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　シンシェン　ペン
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　佐光　貞樹
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　ガライ　アシェス
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高分子自立膜及びそれを使用した分離膜

(57)【要約】　（修正有）
【課題】水処理膜やガス分離膜、浸透圧発電用の逆浸透膜、食品や化学品の製造用の膜など、幅広い応用が可能な、ナノメートル厚みで大面積のものを作製可能な薄膜を提供する。
【解決手段】枠に張られたポリビニルアルコール、ポリグルタミン酸、ゼラチンなどの界面活性高分子の水溶液の泡膜を乾燥させることで得られる高分子自立膜及びそれを使用した分離膜。
【選択図】図３



【特許請求の範囲】
【請求項１】
枠に張られた界面活性高分子の水溶液の泡膜を乾燥させてなる高分子自立膜。
【請求項２】
厚みが１０ｎｍから３μｍの範囲である請求項１に記載の高分子自立膜。
【請求項３】
面積が１ｍｍ$^2$から１００ｃｍ$^2$の範囲である請求項１または２に記載の高分子自立膜。
【請求項４】
前記界面活性高分子は界面活性を示す直鎖状の水溶性高分子である、請求項１から３の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項５】
前記界面活性高分子はポリビニルアルコール、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、または親水性部位と疎水性部位を有するブロックポリマーである、請求項１から４の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項６】
前記水溶液は気液界面に形成される前記界面活性高分子の薄膜に流動性を与える添加剤を含む、請求項１から５の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項７】
前記添加剤はトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミンまたはエチレングリコールである、請求項６に記載の高分子自立膜。
【請求項８】
前記界面活性高分子はタンパク質である、請求項１から４の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項９】
前記タンパク質はゼラチン、アルブミンまたはフィブリノーゲンである、請求項８に記載の高分子自立膜。
【請求項１０】
前記水溶液は前記界面活性高分子の架橋剤を含む、請求項１から５の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項１１】
前記泡膜の乾燥後に加熱処理を施すことにより、前記界面活性高分子の一部または全部を架橋せしめた、請求項１０に記載の高分子自立膜。
【請求項１２】
前記泡膜の乾燥後に前記界面活性高分子の架橋剤溶液に浸漬することにより、前記界面活性高分子の一部または全部を架橋せしめた、請求項１から９の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項１３】
前記架橋剤はマレイン酸、グルタルアルデヒド、トリメシン酸、乳酸、クエン酸、メラニン、またはメチロールメラニンである、請求項７から１２の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項１４】
面積が３ｃｍ$^2$以上である、請求項１から１３の何れかに記載の高分子自立膜。
【請求項１５】
前記水溶液の表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下である、請求項１４に記載の高分子自立膜。
【請求項１６】
請求項１から１５の何れかの高分子自立膜を使用した分離膜。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】

本発明は極薄の高分子自立膜とその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

ナノメートル厚みの薄膜には、水処理膜やガス分離膜、浸透圧発電用の逆浸透膜、食品や化学品の製造用の膜など、幅広い応用がある。液体やガスの透過速度は、一般に膜厚に反比例する。即ち、極薄の分離膜では高速透過が実現でき、分離に必要なエネルギーコストの大幅な低減が期待されている。本明細書では、少なくとも所定の面積において、他の支持体が存在しなくとも膜としての形状を保つことができる膜のことを「自立膜」と言う。極薄の自立膜の作製には、幾つかの方法が利用できる。例えば、数１０ｎｍの厚みの逆浸透膜は、液／液界面でのモノマーの重縮合により作製される。この方法は、大面積の自立膜を工業的に製造するための優れた方法であるが、多官能性モノマーの組み合わせにのみ有効であり、得られる高分子膜の種類が限られている。最近、表面を部分的に酸化した単層カーボンナノチューブを水分散し、これを濾過することで、ナノ繊維状の自立膜が製造されている（カーボンナノチューブの濾過による自立膜の製造を報告した論文である非特許文献１を参照）。類似の方法として、ナノストランドと呼ばれる金属水酸化物のファイバーに水中でタンパク質を吸着させてナノ複合ファイバーを形成させ、これを濾過することで、極薄のナノ多孔性の自立膜が製造されている。このようにして製造された極薄の膜では、従来の限外濾過膜の１０００倍以上の高透過性が確認されており、水処理膜としての幅広い応用が期待されている（ナノストランドとタンパク質の複合ファイバーから作製した自立膜が限外濾過膜となることを示した論文である非特許文献２を参照）。濾過法は、大面積の自立膜を製造するための優れた方法であるが、高いアスペクト比を有するナノ繊維状の物質を形成させる必要があり、また濾過のためにサブミクロン程度の細孔をもつ平滑な基板を用いる必要がある。

【０００３】

熱可塑性の高分子薄膜は、インフレーション法で製造できる。この方法は、溶融高分子を円形の穴からチューブ状に押し出しつつ圧縮空気を吹き込み膨らます方法であり、ラップや袋の製造に用いられる。インフレーション法は、チューブが円筒状に延伸されて強度が増し、ポリプロピレンなどのラップの大量生産に適した方法であるが、必ずしも厚み制御に優れているとは言えない。ＬＩＥＢＥＲらは、シリコンナノワイヤーやカーボンナノチューブを混ぜたエポキシ樹脂の分散液からバブルを形成させ、柔軟かつ導電性の高分子薄膜を製造している（ナノチューブやナノワイヤーを分散させた高分子シートがバブル形成により得られることを示した論文である非特許文献３を参照）。この場合、先のインフレーション法におけるポリプロピレンのような結晶化が起こらないため、高分子溶液を膨張させることで２００～５００ｎｍの薄さの高分子膜を製造することができる。

【０００４】

これに対して、本願発明者は、薄い自立膜の新しい作製法として泡膜に着目した。泡膜は、界面活性分子の水溶液からなる平滑な自立膜である。一般に知られているシャボン膜は、界面活性分子の一つである長鎖脂肪酸の塩の水溶液を用いて得られる泡膜である。泡膜は、界面活性分子の水溶液に細い針金などで作った枠を浸し、引き上げることで形成される。枠の内側には界面活性分子の水溶液の膜が形成されるが、この膜は、水溶液が重力で流れ落ちることで、瞬時に数マイクロメートル厚まで薄化する。さらに放置すると、時間とともにさらに薄化していき、最終的には、数ナノメートルの薄さとなる。泡膜は、２つの気液界面に界面活性分子の単分子の膜が形成され、その間に水溶液の層が形成されている。この水溶液の層の存在は、泡膜の安定性に非常に重要であるが、泡膜のサイズが数マイクロメートル程度であれば、水を完全に失っても膜が壊れない（界面活性分子の泡膜のサイズが小さい場合、高真空下で水を完全に失っても泡膜が存在することを初めて示した論文である非特許文献４、また本願発明者と発明者が一部共通する特許文献１を参照）。このような膜（乾燥泡膜）は、高真空下でも安定に存在するため、極薄の無機自立膜の製造などに利用されている（乾燥泡膜（水を失った泡膜）が無機材料を蒸着するための基板に成り得ることを示した論文である非特許文献５を参照）。

【０００５】
界面活性分子の水溶液にポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンのような親水性高分子を混入させると、インフレーション法により、高分子薄膜の形成が可能となる。このような水溶液を用いると、割れないシャボン玉を作製できることも知られている。しかしながら、上記のインフレーション法に用いられる高分子と界面活性分子の混合水溶液は、粘性が高いために、泡膜として薄化させることができない。物理化学的な研究のために、高分子電解質を溶解させた界面活性分子の水溶液から泡膜を形成させた報告がある（界面活性分子の水溶液に高分子電解質を溶解させ、泡膜の形成過程を観察した論文である非特許文献６を参照）。しかしながら、これらの泡膜は、乾燥に耐えることができない。特殊な例として、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールのブロックコポリマー（界面活性高分子）を用い、溶媒としてイオン性液体を利用することで、厚み約１０ｎｍ、サイズが数１００マイクロメートルの高真空下でも安定な泡膜が作製されている（水の代わりに蒸気圧が著しく低いイオン性液体を用いると、界面活性高分子の溶液から高真空下でも安定な泡膜が形成できることを示した論文である非特許文献７を参照）。この場合、蒸気圧が著しく小さいイオン性液体が常に泡膜の内部に存在するため、膜の構造を保つことができる。しかしながら、イオン性液体が高価であり、かつイオン性液体に溶解する界面活性高分子が限られているため、高分子自立膜の実用的な製造法とは成り得ていない。また、スメクチック液晶相を示す液状の有機分子から、泡膜に類似した薄い薄膜が形成されているが（スメクチック液晶相を示す液状の有機分子から、孔の開いたフレームの内部に自立膜を形成できることを示した論文である非特許文献８を参照）、高分子薄膜と比較して力学的強度が著しく小さく、分離膜としての実用化が困難であった。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
上述した背景技術の問題点を解消し、分離膜などとして利用できる大面積のナノメートル厚みを有する高分子自立膜を提供することが本発明の課題である。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本願発明者は、低粘性の高分子溶液から、圧力をかけて膨張させることなく、極薄の高分子膜を作製する手法の開発を行った。その結果、水への表面張力の低下を示す界面活性高分子であり、その高分子が気液界面で適度の柔軟性をもつならば、その水溶液から細い針金等の枠の内部に泡膜を形成させることができ、かつ泡膜を乾燥させることで極薄の高分子自立膜が得られることを見出した。
【０００８】
本発明の一側面によれば、枠に張られた界面活性高分子の水溶液の泡膜を乾燥させてなる高分子自立膜が与えられる。
【０００９】
上述の高分子自立膜は厚みが１０ｎｍから３μｍの範囲であってよい。
【００１０】
上述の高分子自立膜は面積が１ｍｍ$^2$から１００ｃｍ$^2$の範囲であってよい。
【００１１】
上述の界面活性高分子はまた、界面活性を示す直鎖状の水溶性高分子であってよい。
【００１２】
上述の界面活性高分子は更に具体的には、ポリビニルアルコール、ポリグルタミン酸、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、または親水性部位と疎水性部位を有するブロックポリマーであってよい。
【００１３】
上述の水溶液は気液界面に形成される上述の界面活性高分子の薄膜に流動性を与える添加剤を含んでよい。

【００１４】
上述の添加剤は具体的にはトリエタノールアミン、ジエタノールアミン、エタノールアミンまたはエチレングリコールであってよい。
【００１５】
上述の界面活性高分子はまたタンパク質であってよい。
【００１６】
上述のタンパク質は具体的には、ゼラチン、アルブミンまたはフィブリノーゲンであってよい。
【００１７】
上述の水溶液は上述の界面活性高分子の架橋剤を含んでよい。
【００１８】
上述の泡膜の乾燥後に加熱処理を施すことにより、上述の界面活性高分子の一部または全部を架橋せしめてよい。
【００１９】
上述の泡膜の乾燥後に前記界面活性高分子の架橋剤溶液に浸漬することにより、前記界面活性高分子の一部または全部を架橋せしめてもよい。
【００２０】
上述の架橋剤はマレイン酸、グルタルアルデヒド、トリメシン酸、乳酸、クエン酸、メラニン、またはメチロールメラニンであってよい。
【００２１】
上述の高分子自立膜の面積は３ｃｍ$^2$以上であってよい。
【００２２】
上述の水溶液の表面張力は５０ｍＮ／ｍ以下であってよい。
【００２３】
本発明のほかの側面によれば、上述の何れかの高分子自立膜を使用した分離膜が与えられる。
【発明の効果】
【００２４】
本発明によれば、厚さが数マイクロメートル以下で大面積の高分子薄膜を簡単な手順で安価に作製することができる。
【図面の簡単な説明】
【００２５】
【図１】ＰＶＡとＴＥＡの混合水溶液から作製された高分子自立膜の断面のＳＥＭ像。
【図２】ＰＶＡ、ＴＥＡ、ならびにＰＶＡとＴＥＡの混合水溶液から作製された高分子自立膜のＦＴ－ＩＲスペクトル。
【図３】ＰＶＡとＴＥＡの混合水溶液から作製された高分子自立膜にカーボンを蒸着して撮影した写真。
【図４】ＰＶＡとＴＥＡ、ＭＡの混合水溶液から作製された水に不溶な高分子自立膜のＳＥＭ像。
【図５】ＰＶＡとＴＥＡ、ＴＭＡの混合水溶液から作製された水に不溶な高分子自立膜のＳＥＭ像。
【図６】金ナノ粒子の水溶液の紫外可視吸収スペクトルならびに水に不溶なゼラチン膜を用いて濾過後の該水溶液の紫外可視吸収スペクトル。
【図７】ＰＶＡとＴＥＡ、ＤＹ－５０の混合水溶液から作製された高分子自立膜の写真。
【図８】ＰＶＡとＴＥＡ、Ｆ－１２７の混合水溶液から作製された高分子自立膜の表面のＳＥＭ像。
【発明を実施するための形態】
【００２６】
水への表面張力の低下を示す界面活性高分子としては、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）やポリグルタミン酸（ＰＧＡ）、ポリアクリル酸（ＰＡ）、ポリメタクリル酸（ＰＭＡ

）、ポリビニルピリジン（ＰＶＰｙ）、ポリビニルピロリドン（ＰＶＰ）ポリプロピレングリコール（ＰＰＧ）、ポリエチレングリコール（ＰＥＧ）などがある。また、ホモポリマーだけでなく、親水性部位と疎水性部位をもつ多くのブロックポリマーが水の表面張力の低下を示す界面活性高分子となることが知られている。これらの高分子の水溶液は、気液界面に高分子の薄膜が形成されるために、界面活性の特性を示す。気液界面に形成される高分子の薄膜は、通常、結晶化する傾向があり、流動性の低下は泡膜の不安定化をもたらす。これは、マランゴニーフローによる泡膜の安定化のメカニズムが失われるからである。しかしながら、適当な添加剤を加えて気液界面の高分子の薄膜に流動性を与えれば、泡膜を安定化することが可能となる。この添加剤には、トリエタノールアミンやジエタノールアミン、エタノールアミン、エチレングリコールなどを用いることができる。

【００２７】

一方、水への表面張力の低下を示す界面活性高分子の別の例として、タンパク質が利用できる。例えば、食品として用いられるゼラチンは、熱水に溶解し、このとき、気液界面に単分子膜を形成して表面張力を低下させる。ゼラチンのようなタンパク質では、気液界面の単分子膜が適度の柔軟性をもつために、特に添加剤を加える必要はない。

ポリビニルアルコールでは、水溶性が高く、かつ表面張力を十分に低下させるために、ケン化度が８０％程度のものが好適に用いられる。一方、ポリグルタミン酸では、表面張力を十分に低下させるためには、１０ｗｔ％以上の濃度が適当である。泡膜の安定性は、サイズ（面積）にも依存し、安定な泡膜からは、１００ｃｍ$^2$以下の面積の高分子自立膜が作製できる。３ｃｍ$^2$以上の面積の泡膜を安定化させるためには、濃度やｐＨにより表面張力を５０ｍＮ／ｍ以下に調製することが好ましい。一方、ゼラチンの場合、５ｗｔ％の水溶液（約７０℃）で表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下となるが、酸性になるほど表面張力を低下させる傾向が強くなるため、より低濃度の水溶液を用いることができる。本発明で形成される高分子自立膜の面積は、高分子の種類や濃度に依存するが、概ね１ｍｍ$^2$～１００ｃｍ$^2$の範囲にある。

【００２８】

本発明では、直径２ｃｍの円形の枠を用いた場合、通常数１０ｎｍから数マイクロメートルの範囲の厚みの高分子自立膜が形成される。これは、高分子の水溶液から枠の内部に泡膜が形成されるときに、水溶液の粘性が低いため、瞬時に数マイクロメートルから数１０マイクロメートルの薄さの薄膜となることに由来する。界面活性高分子の濃度が１０ｗｔ％である場合、乾燥により、数１００ｎｍから数マイクロメートルの範囲の厚みの自立膜となる。一方、界面活性高分子の濃度が１ｗｔ％である場合、乾燥により、数１０ｎｍから数１００ｎｍの厚みの自立膜となる。泡膜では、気液界面の界面活性高分子の単分子膜で挟まれた水溶液が、キャピラリー力により周辺部に移動するため、さらに薄い高分子自立膜の形成も可能であるが、界面活性高分子の場合、分子量の小さい界面活性分子と比較して周辺部に移動する速度が遅いため、１０ｎｍ以下の厚みの自立膜を得ることは困難である。

【００２９】

本発明における高分子自立膜は、構造上の特徴としては、表面が界面活性高分子の分子膜で覆われていることである。これは、泡膜を経由して製造されるため、必然的に表面が分子膜で覆われることになり、膜の表面が分子スケールで平滑になっている。より詳しくは、本発明の高分子自立膜は、組成として、合成高分子と流動性を与えるための添加剤からなるものと、界面活性のタンパク質からなるものに分けられ、厚みが１０マイクロメートル以下であり、かつ乾燥によって壊れることはないという特徴をもつ。

【００３０】

一方、本発明の高分子自立膜は、製造上の特徴として、界面活性高分子の水溶液から泡膜を形成させ、室温で、または加熱して乾燥させる工程によることが挙げられる。

【００３１】

さらに本発明では、上記のような高分子自立膜を架橋化することで、水に不溶な高分子自立膜を形成できる。架橋化の方法としては、泡膜を形成させる水溶液に２官能性または

３官能性の架橋化剤を加える方法が好適に用いられる。２官能性の架橋化剤としては、特に限定する訳ではないが、マレイン酸、グルタルアルデヒドなどが挙げられ、３官能性の架橋化剤としては、トリメシン酸、乳酸、クエン酸、メラニン、メチロールメラニンなどが挙げられる。架橋化の方法としては、これらの架橋化剤を含む高分子自立膜を加熱する方法が好適に用いられる。一方、本発明の方法によって作製させた高分子自立膜を架橋化剤の溶液に浸すことによっても、水に不溶な高分子自立膜を作製できる。

【００３２】

架橋化された高分子自立膜は、熱水等に不溶となり、水処理膜などへの応用が可能となる。高分子自立膜の架橋化は、必ずしも全ての高分子を架橋する必要はない。例えば、架橋化剤の濃度や反応時間を制御することで、高分子の一部を架橋すると、多くの細孔をもつ熱水等に不溶な高分子自立膜となる。また、表面近傍の高分子を架橋すると、濾過膜としての阻止性能を維持しながら、水の透過速度を向上させることも可能となる。もちろん、求められる特性に応じて全ての高分子を架橋しても良い。さらに本発明では、泡膜を形成させる水溶液に、界面活性高分子や流動性を与えるための添加剤以外の水溶性の有機分子を混入させることで、様々な有機分子を含む高分子自立膜を製造できる。

【００３３】

以下の実施例では、もちろんこれらに限定する意図は全くないが、界面活性高分子の例としてＰＶＡとＰＧＡを示した。ＰＶＡは中性の界面活性高分子の代表格であり、ＰＶＡで自立膜が形成されることは、適度な疎水性基をもつ親水性高分子であれば、自立膜が形成出来る可能性が高い。また、ＰＧＡはカルボキシル基をもつ界面活性高分子の代表格であり、適度な疎水性を示すカルボキシル基をもつ合成高分子に一般化できる。ここで重要なことは、安定な泡膜が形成するように、表面張力が低下する条件を捜すことである。

【００３４】

本発明では、ゼラチンから高分子自立膜が形成されたが、表面張力の低下を示すタンパク質は、数多く存在する。例えば、アルブミンやフィブリノーゲンは、それぞれ０．０１ｍｇ／ｍＬ、０．１ｍｇ／ｍＬ以上の濃度で、表面張力を５０ｍＮ／ｍ以下に低下させる。さらに、タンパク質では、表面にアミノ基とカルボキシル基が存在し、ｐＨを制御することで、界面活性高分子としての性質を幅広く調製できる。このため、ゼラチンに限らず、表面張力を低下させることができるタンパク質であれば、本件特許の技術的範囲に属する。

【００３５】

高分子自立膜が水に溶解するものである場合は医用面の応用が考えられるが、他の分野では高分子自立膜は水に溶解しないものの方がその用途が広い。

【００３６】

本発明の自立膜を透過膜として利用する場合には、阻止率の向上と水の透過速度の向上が重要であるが、この場合、タンパク質の架橋の方法が特に重要となる。架橋化の方法は多様なものが考えられるが、水の透過速度向上には、表面近傍のタンパク質のみを架橋する、あるいは架橋されていないタンパク質を残すことが有効である。

【実施例】

【００３７】

［実施例１］

実施例１では、ポリビニルアルコールを用いて高分子自立膜を作製した。

【００３８】

分子量８８０００のポリビニルアルコール（ＰＶＡ、ケン化率７８～８２％）が３～６ｗｔ％、添加剤としてのトリエチルアミン（ＴＥＡ）が４．５～３０ｗｔ％を含む水溶液を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温または７０℃で乾燥させることで高分子自立膜を作製した。ＴＥＡの代わりに、ジエタノールアミン（ＤＥＡ）を１０．５ｗｔ％含む水溶液、あるいはエタノールアミン（ＥＡ）を９．２ｗｔ％含む水溶液、あるいはエチレングリコール（ＥＧ）を１８ｗｔ％含む水溶液からも高分子自立膜の作製を行った。実

施した実験条件を表１に示す。

【００３９】

【表１】

ポリビニルアルコールと添加剤を含む水溶液からの高分子自立膜の作製

| 実験番号 | PVA (wt%) | 添加剤 (wt%) | 乾燥温度 | 膜厚 |
|---|---|---|---|---|
| F1-1 | 4 | 7.5 (TEA) | R.T. | 1 μm |
| F1-2 | 5 | 7.5 (TEA) | R.T. | 1.0-1.5μm |
| F1-3 | 6 | 7.5 (TEA) | R.T. | 1.0-1.5μm |
| F1-4 | 4 | 4.5 (TEA) | 70℃ | 750 nm |
| F1-5 | 5 | 4.5 (TEA) | 70℃ | 800 nm |
| F1-6 | 6 | 4.5 (TEA) | 70℃ | 830 nm |
| F1-7 | 4 | 6.0 (TEA) | 70℃ | 800 nm |
| F1-8 | 5 | 6.0 (TEA) | 70℃ | 850 nm |
| F1-9 | 6 | 6.0 (TEA) | 70℃ | 900 nm |
| F1-10 | 4 | 14.9 (TEA) | R.T. | 1.5 μm |
| F1-11 | 5 | 14.9 (TEA) | R.T. | 1.5-2.0 μm |
| F1-12 | 6 | 14.9 (TEA) | R.T. | 1.5-2.0 μm |
| F1-13 | 4 | 29.8 (TEA) | R.T. | 1.5 μm |
| F1-14 | 5 | 29.8 (TEA) | R.T. | 1.5-2.0 μm |
| F1-15 | 6 | 29.8 (TEA) | R.T. | 2 μm |
| F1-16 | 4 | 10.5 (DEA) | R.T. | 630 nm |
| F1-17 | 5 | 10.5 (DEA) | R.T. | 650 nm |
| F1-18 | 4 | 9.2 (EA) | R.T. | 500 nm |
| F1-19 | 5 | 9.2 (EA) | R.T. | 540 nm |
| F1-20 | 4 | 18 (EG) | R.T. | 150 nm |

【００４０】

表１において、Ｆ１－２０の実験は、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径４ｍｍのリングを用いて行った。また、Ｒ．Ｔ．（室温）は２０～２５℃を示す。

【００４１】

表１における膜厚は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）により計測した。０．０８ｗｔ％、０．８ｗｔ％、８ｗｔ％のＰＶＡ水溶液は、それぞれ４５．６ｍＮ／ｍ、４４．８ｍＮ／ｍ、４０．３ｍＮ／ｍの表面張力を示すことが確認された。即ち、表１の実験条件では、安定な泡膜が形成される条件（表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下）を満たしている。

【００４２】

図１には、Ｆ１－１３の条件で作製した試料の断面のＳＥＭ写真を示す。この像から、得られた高分子自立膜が極めて平滑であることがわかる。複数の箇所を観察することで、膜厚が１．５マイクロメートルであることが明らかとなった。図２には、ＰＶＡ、ＴＥＡ、ならびにＦ１－１３の条件で作製した試料のＦＴ－ＩＲを示す。ＰＶＡは、ケン化率が７８～８２％であるため、１７３６ｃｍ$^{-1}$にエステルの吸収を有する。ＴＥＡは、１０３３ｃｍ$^{-1}$と１０７０ｃｍ$^{-1}$に３級アミンのＣＮ伸縮振動のピークを示す。これらのピークが高分子自立膜でも観察されることから、２つの成分が含まれていることがわかる。自立膜に観察される１６００ｃｍ$^{-1}$のピークは、ＰＶＡのエステルの一部が加水分解され、酢酸がＴＥＡと塩を形成しているものと考えられる。図３には、Ｆ１－１３の条件で作製した試料の表面に７０ｎｍのカーボンを蒸着して撮影した写真を示す。本発明で得られる高分子自立膜は、乾燥によって壊れることはないという特徴をもつので、真空下でカーボンを蒸着することができる。また、Ｐｔ等の金属をスパッタリングによりコーティングすることも可能であった。

【００４３】

［実施例２］

実施例２では、ポリグルタミン酸を用いて高分子自立膜を作製した。

【００４４】

分子量分布が８０万～１００万のポリグルタミン酸（ＰＧＡ）が１２ｗｔ％、添加剤としてのＴＥＡが７．４５ｗｔ％を含む水溶液を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを７０℃で乾燥させることで高分子自立膜を作製した。ＴＥＡの代わりに、ＤＥＡを１０．５ｗｔ％含む水溶液、あるいはＥＡを９．１５ｗｔ％含む水溶液、あるいはＥＧを１８ｗｔ％含む水溶液からも高分子自立膜の作製を行った。実施した実験条件を表２に示す。

【００４５】

【表２】

ポリグルタミン酸と添加剤を含む水溶液からの高分子自立膜の作製

| 実験番号 | PGA (wt%) | 添加剤 (wt%) | 乾燥温度 | 膜厚 |
|---|---|---|---|---|
| F2-1 | 12 | 7.45 (TEA) | 70℃ | 0.5-1.5 μm |
| F2-2 | 12 | 10.5 (DEA) | 70℃ | 0.5-1.5 μm |
| F2-3 | 12 | 9.15 (EA) | 70℃ | 0.5-1.5 μm |
| F2-4 | 12 | 18 (EG) | 70℃ | 0.5 μm |

【００４６】

表２において、Ｆ２－４の実験は、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径４ｍｍのリングを用いて行った。

【００４７】

表２における膜厚は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）により計測した。０．８ｗｔ％、８ｗｔ％のＰＧＡ水溶液は、それぞれ６１．１ｍＮ／ｍ、５１．８ｍＮ／ｍの表面張力を示すことが確認された。このため、表２の実験条件では、表面張力が５０ｍＮ／ｍ以下となるように、１２ｗｔ％の水溶液を用いた。

【００４８】

添加剤としてＴＥＡ、ＤＥＡ、ＥＡを用いた場合、膜の厚みは０．５～１．５マイクロメートルであった。ＥＧでは、直径２ｃｍのリングを用いて確実に膜を作ることが困難であったが、直径４ｍｍのリングを用いると０．５マイクロメートルの厚みの高分子自立膜の作製が可能であった。ＰＧＡは、吸水性が高いために、７０℃で乾燥後、湿度が高い場所に放置すると、徐々に湿気を吸収し、膜が破れる。しかしながら、乾燥によって膜が壊れることはなかった。

【００４９】

［実施例３］

実施例３では、ＰＶＡと添加剤、架橋剤を含む水溶液から水に不溶な高分子自立膜を作製した。

【００５０】

分子量８８０００のＰＶＡ（ケン化率７８～８２％）が４ｗｔ％、添加剤としてのＴＥＡが７．５ｗｔ％、架橋剤としてマレイン酸（ＭＡ）を０．６～２ｗｔ％含む水溶液を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温で乾燥させることで高分子自立膜を作製した。さらに１６５～１７０℃で３時間加熱し、水に不溶な高分子自立膜を作製した。ＭＡの代わりに、トリメシン酸（ＴＭＡ）を２．１ｗｔ％含む水溶液からも水に不溶な高分子自立膜の作製を行った。実施した実験条件を表３に示す。

【００５１】

【表３】

PVAと添加剤、架橋剤を含む水溶液からの水に不溶な高分子自立膜の作製

| 実験番号 | PVA (wt%) | 添加剤 (wt%) | 架橋剤 (wt%) | 乾燥温度 | 加熱温度（時間） | 膜厚 | 炭素や白金の蒸着 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | カーボン | 白金 |
| F3-1 | 4 | 7.5 (TEA) | 2 (MA) | R.T. | 165℃ (3 h) | 1.2 μm | > 150 nm | > 50 nm |
| F3-2 | 4 | 7.5 (TEA) | 2 (MA) | R.T. | 170℃ (3 h) | 1.0 μm | > 150 nm | > 50 nm |
| F3-3 | 4 | 7.5 (TEA) | 1 (MA) | R.T. | 165℃ (3 h) | 500 nm | > 150 nm | > 50 nm |
| F3-4 | 4 | 7.5 (TEA) | 0.6 (MA) | R.T. | 165℃ (3 h) | 170±30 nm | > 150 nm | > 50 nm |
| F3-5 | 4 | 7.5 (TEA) | 2.1 (TMA) | R.T. | 165℃ (3 h) | 2.5μm | > 150 nm | > 50 nm |

【００５２】

表３において、Ｒ．Ｔ．（室温）は２０～２５℃を示す。

【００５３】

表３における膜厚は、走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）により計測した。加熱処理により、ＰＶＡが架橋化され、同時に過剰のＴＥＡが消失するが、ＭＡが過剰の場合は、ＴＥＡと塩を形成し、自立膜の内部に留まる。このため、Ｆ３－１やＦ３－２の条件では、１マイク

ロメートル程度の厚みの自立膜が形成される。一方、ＭＡが少ない場合、ＴＥＡが消失し、薄い自立膜が得られることが分かった。Ｆ３－４では、高分子自立膜の厚みは１７０ｎｍとなる。これらの自立膜は、水やエタノールに不溶であることが確認された。図４と図５には、それぞれＦ３－１とＦ３－５の条件で作製された高分子自立膜のＳＥＭ像を示す。表３に示した自立膜は、１５０ｎｍ以上の厚みのカーボン膜、５０ｎｍ以上の厚みの白金膜を蒸着しても、膜は破れることがなかった。Ｆ３－４の条件で作製された自立膜は、多孔性の基板に乗せ、水処理膜としての性能を評価した。その結果、直径５ｎｍの金ナノ粒子の水溶液を９０ｋＰａの圧力差で透過させた場合、ナノ粒子が完全に除去できることが明らかとなった。ＰＶＡは結晶性の高分子であるが、水の透過速度は５．８Ｌ／ｍ$^2$ｈであった。

【００５４】

［実施例４］

実施例４では、ＰＧＡと添加剤、架橋剤を含む水溶液から水に不溶な高分子自立膜を作製した。

【００５５】

分子量分布が８０万～１００万のＰＧＡが１２ｗｔ％、添加剤としてのＴＥＡが７．５ｗｔ％、架橋剤としてマレイン酸（ＭＡ）を２ｗｔ％、架橋剤としてエチレンジアミンを９ｗｔ％、架橋剤として１，３，５－トリヒドロキシベンゼンを６ｗｔ％含む水溶液を調製し、調製後直ぐに、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを７０℃で乾燥させることで高分子自立膜を作製した。さらに１８０℃で３時間加熱し、水に不溶な高分子自立膜を作製した。このフィルムはエタノールにも不溶であることが確認された。

【００５６】

［実施例５］

実施例５では、ゼラチンの水溶液から高分子自立膜を作製した。

【００５７】

豚表皮由来のゼラチンを１０ｗｔ％含む水溶液（７０℃）を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温で１時間乾燥させ、さらに７０℃で１時間乾燥させた。このような方法により厚みが５００ｎｍの高分子自立膜を作製できることが確認された。

【００５８】

［実施例６］

実施例６では、ゼラチンの水溶液から水に不溶な高分子自立膜を作製した。

【００５９】

豚表皮由来のゼラチンを１０ｗｔ％含む水溶液（７０℃）を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温で１時間乾燥させ、さらに７０℃で１時間乾燥させた。この自立膜を１０ｗｔ％のグルタルアルデヒドの水溶液に１時間浸し、水で洗浄した。このようにして作製された架橋ゼラチン膜は、水にも熱水（８０℃）にも不溶であることが確認された。

【００６０】

［実施例７］

実施例７では、水に不溶なゼラチン膜の濾過膜としての特性を評価した。

【００６１】

豚表皮由来のゼラチンを５ｗｔ％含む水溶液（７０℃）を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温で１時間乾燥させ、さらに７０℃で１時間乾燥させた。この自立膜を１０ｗｔ％のグルタルアルデヒドの水溶液に３０分間浸し、水で洗浄した。このようにして作製された架橋ゼラチン膜を多孔性の基板に乗せ、水処理膜としての性能を評価した。その結果、直径５ｎｍの金ナノ粒子の水溶液を８０ｋＰａの圧力差で透過させた場合、ナノ粒子が完全に除去できることが明らかとなった。水の透過速度は８．０Ｌ／ｍ$^2$ｈであった

。図６には、ゼラチン膜を用いて濾過する前後の金ナノ粒子の紫外可視吸収スペクトルを示す（吸光度が高く波打っている線が濾過前の、また吸光度が低くしかもほぼ一定の線が濾過後のスペクトルである）。これにより、濾過された水溶液には、金ナノ粒子に基づく５２０ｎｍ付近の吸収が完全に失われていることは明らかである。

【００６２】

［実施例８］

実施例８では、水に不溶なゼラチン膜のナノ濾過膜としての特性を評価した。

豚表皮由来のゼラチンを３ｗｔ％含む水溶液（７０℃）を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製した。これを室温で１時間乾燥させた。この自立膜を１０ｗｔ％のグルタルアルデヒドのエタノール溶液に３０分間浸し、水で洗浄し、７０℃で１時間乾燥した。このようにして作製された架橋ゼラチン膜を多孔性の基板に乗せ、水処理膜としての性能を評価した。その結果、８０ｋＰａの圧力差で透過した場合、幅１．２ｎｍの色素分子（ダイレクトイエロー）やアニオンのサイズが０．９ｎｍであるフェリシアン化カリウムが完全に除去できることが明らかとなった。水の透過速度は、１１．０Ｌ／ｍ$^2$ｈであった。

【００６３】

［実施例９］

実施例９では、様々な有機分子を含む高分子自立膜を作製した。

【００６４】

分子量８８０００のＰＶＡ（ケン化率７８～８２％）が６ｗｔ％、添加剤としてのＴＥＡが７．５ｗｔ％、有機分子として銅フタロシアニン４スルホン酸ナトリウム（ＣｕＰＣ）を０．３ｗｔ％含む水溶液を調製し、太さが０．４５ｍｍの銅線で作った直径２．０ｃｍのリングを水溶液に浸し、引き上げることで泡膜を作製し、室温で乾燥させることで高分子自立膜を作製した。ＣｕＰＣの代わりに、スルホローダミンＢ（ＳＲＡＢ）、ダイレクトイエロー５０（ＤＹ－５０）、フェリチン、プルロニックＦ１２７（Ｆ－１２７）を含む水溶液からも高分子自立膜の作製を行った。実施した実験条件を表４に示す。

【００６５】

【表４】

PVA と添加剤、有機分子を含む水溶液からの高分子自立膜の作製

| 実験番号 | PVA (wt%) | 添加剤 (wt%) | 有機分子(wt%) | 乾燥温度 |
|---|---|---|---|---|
| F4-1 | 6 | 7.5 (TEA) | 0.3 (CuPC) | R.T. |
| F4-2 | 6 | 7.5 (TEA) | 0.58 (SRAB) | R.T. |
| F4-3 | 6 | 7.5 (TEA) | 0.48 (DY-50) | R.T. |
| F4-4 | 6 | 7.5 (TEA) | 0.38 (フェリチン) | R.T. |
| F4-5 | 6 | 7.5 (TEA) | 2.0 (F-127) | R.T. |

【００６６】

表４において、Ｒ．Ｔ．（室温）は２０～２５℃を示す。

【００６７】

表４に示すような条件では、高分子自立膜の内部に添加剤とは異なる有機分子（色素、タンパク質、界面活性分子）を含有させることが可能であった。図７には、Ｆ４－３の条件でＤＹ－５０を含有させた高分子自立膜の写真を示す。これより、有機色素が均一に分布しており、高分子自立膜が平滑であることが明らかである。Ｆ４－４の条件でフェリチンを含有させた場合にも、平滑なフィルムが得られた。

【００６８】

図８には、Ｆ４－５の条件でＦ－１２７を含有させた場合の高分子自立膜の表面のＳＥＭ像を示す。Ｆ－１２７はトリブロック高分子であり、ＰＶＡと同じような界面活性を示す。図８より、２つの界面活性高分子が共存する場合、必ずしも平滑な自立膜を得られないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【００６９】

以上詳細に説明したように、本発明によれば、たとえば各種のガスや液体の透過／濾過などに使用することのできるナノメートルスケールの厚さの膜を容易に提供することがで

きるので、産業上大いに有用である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【００７０】

【特許文献１】特開２００６－９２９号

【非特許文献】

【００７１】

【非特許文献１】Ｗｕ，ｅｔ ａｌ．，Ｓｃｉｅｎｃｅ，３０５巻，１２７３－１２７６ページ，２００４年．“Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｔ，ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｅ ｃａｒｂｏｎ ｎａｎｏｔｕｂｅ ｆｉｌｍｓ”

【非特許文献２】Ｐｅｎｇ，ｅｔ ａｌ．，Ｎａｔｕｒｅ Ｎａｎｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，６巻，３５３－３５７ページ，２００９年“Ｕｌｔｒａｆａｓｔ Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ ｏｆ Ｗａｔｅｒ ｔｈｒｏｕｇｈ Ｐｒｏｔｅｉｎ－Ｂａｓｅｄ Ｍｅｍｂｒａｎｅｓ”

【非特許文献３】Ｙｕ，ｅｔ ａｌ．，Ｎａｔｕｒｅ Ｎａｎｏｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ，２巻，３７２－３７７ページ，２００７年“Ｌａｒｇｅ－ａｒｅａ ｂｌｏｗｎ ｂｕｂｂｌｅ ｆｉｌｍｓ ｏｆ ａｌｉｇｎｅｄ ｎａｎｏｗｉｒｅｓ ａｎｄ ｃａｒｂｏｎ ｎａｎｏｔｕｂｅｓ”

【非特許文献４】Ｊｉｎ，ｅｔ ａｌ．，Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ Ｃｈｅｍｉｅ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｅｄｉｔｉｏｎ，４４巻，４５３２－４５３５ページ，２００５年“Ｄｒｉｅｄ Ｆｏａｍ Ｆｉｌｍｓ：Ｓｅｌｆ－Ｓｔａｎｄｉｎｇ，Ｗａｔｅｒ－Ｆｒｅｅ，Ｒｅｖｅｒｓｅｄ Ｂｉｌａｙｅｒｓ ｏｆ Ａｍｐｈｉｐｈｉｌｉｃ Ｃｏｍｐｏｕｎｄｓ”

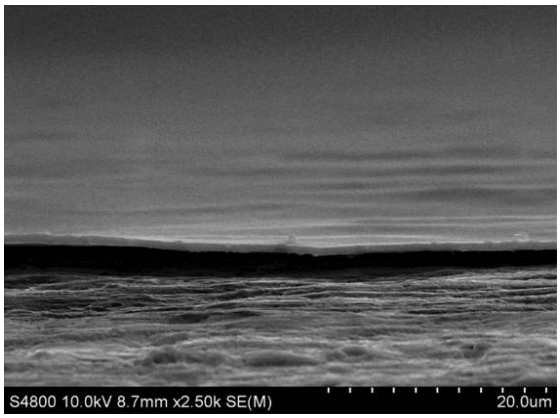
【非特許文献５】Ｊｉｎ，ｅｔ ａｌ．，Ｎａｔｕｒｅ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，６巻，６８６－６９１ページ，２００７年“Ｓｕｒｆａｃｔａｎｔ ａｓｓｉｓｔｅｄ ｆａｂｒｉｃａｔｉｏｎ ｏｆ ｆｒｅｅ－ｓｔａｎｄｉｎｇ ｉｎｏｒｇａｎｉｃ ｓｈｅｅｔｓ ｃｏｖｅｒｉｎｇ ａｎ ａｒｒａｙ ｏｆ ｍｉｃｒｏｍｅｔｒｅ－ｓｉｚｅｄ ｈｏｌｅｓ”

【非特許文献６】Ｍｏｎｔｅｕｘ，ｅｔ ａｌ．，Ｌａｎｇｍｕｉｒ，２０巻，５３５８－５３６６ページ，２００４年“Ｉｎｔｅｒｆａｃｉａｌ Ｍｉｃｒｏｇｅｌｓ Ｆｏｒｍｅｄ ｂｙ Ｏｐｐｏｓｉｔｅｌｙ Ｃｈａｒｇｅｄ Ｐｏｌｙｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅｓ ａｎｄ Ｓｕｒｆａｃｔａｎｔｓ．１．Ｉｎｆｌｕｅｎｃｅ ｏｆ Ｐｏｌｙｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｍｏｌｅｃｕｌａｒ Ｗｅｉｇｈｔ”

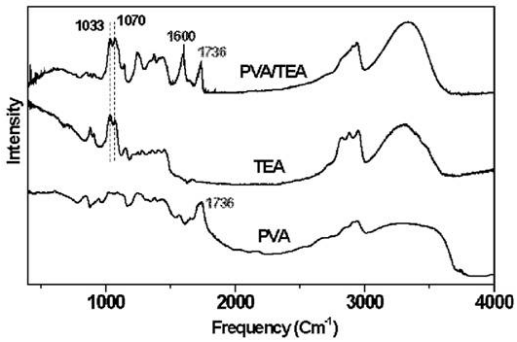
【非特許文献７】Ｂｕ，ｅｔ ａｌ．，Ａｎｇｅｗａｎｄｔｅ Ｃｈｅｍｉｅ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｅｄｉｔｉｏｎ，４７巻，９０２－９０５ページ，２００８年“Ｆｏａｍ Ｆｉｌｍｓ Ｏｂｔａｉｎｅｄ ｗｉｔｈ Ｉｏｎｉｃ Ｌｉｑｕｉｄ”

【非特許文献８】Ｇｅｍｉｎａｒｄ，ｅｔ ａｌ．，Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｒｅｖｉｅｗ Ｌｅｔｔｅｒｓ，７８巻，１９２４－１９２７ページ，１９９７年“Ｍｅｎｉｓｃｕｓ ａｎｄ Ｄｉｓｌｏｃａｔｉｏｎｓ ｉｎ Ｆｒｅｅ－Ｓｔａｎｄｉｎｇ Ｆｉｌｍｓ ｏｆ Ｓｍｅｃｔｉｃ－Ａ Ｌｉｑｕｉｄ Ｃｒｙｓｔａｌｓ”

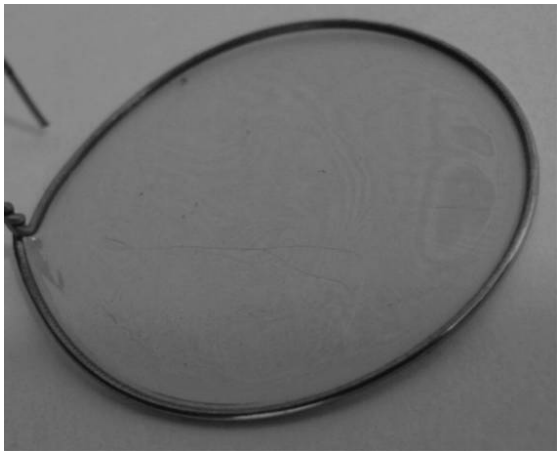
【図１】


S4800 10.0kV 8.7mm x2.50k SE(M)
20.0um

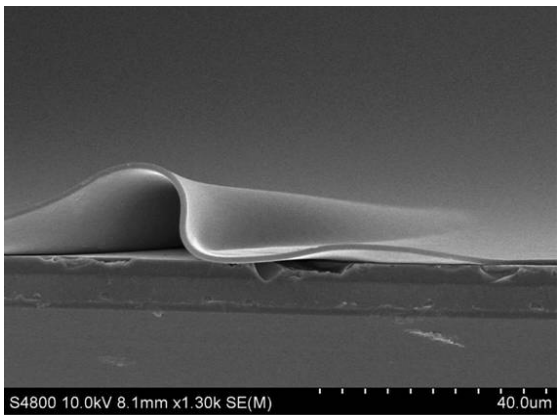
【図２】


1033
1070
1600
1736
PVA/TEA
TEA
1736
PVA
Intensity
1000
2000
3000
4000
Frequency (Cm-1)

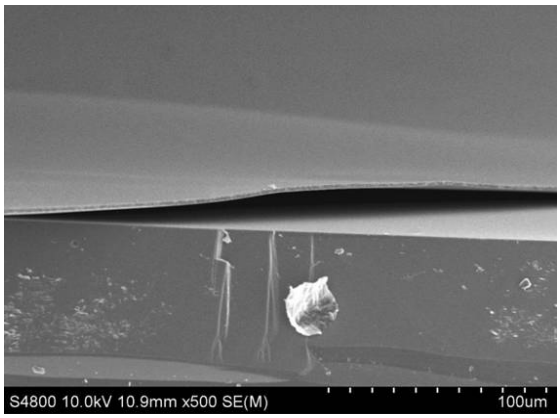
【図３】



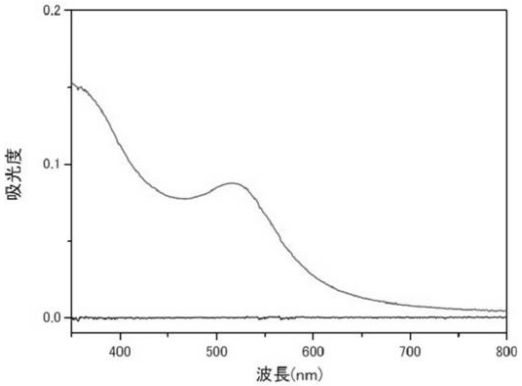
【図４】


S4800 10.0kV 8.1mm x1.30k SE(M)
40.0um

【図５】


S4800 10.0kV 10.9mm x500 SE(M)
100um

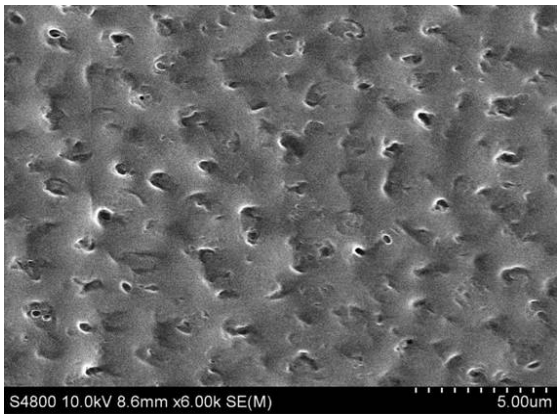
【図６】


0.2
0.1
0.0
吸光度
400
500
600
700
800
波長(nm)

【図７】



【図８】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. | | F I | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|
| *Ｂ０１Ｄ 71/74* | *(2006.01)* | Ｂ０１Ｄ 71/74 | | |
| *Ｃ０８Ｊ 5/18* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｊ 5/18 | ＣＥＲ | |
| *Ｃ０８Ｋ 5/17* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｊ 5/18 | ＣＥＺ | |
| *Ｃ０８Ｋ 5/053* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｋ 5/17 | | |
| *Ｃ０８Ｌ 101/00* | *(2006.01)* | Ｃ０８Ｋ 5/053 | | |
| | | Ｃ０８Ｌ 101/00 | | |

Ｆターム(参考) 4D006 GA02 GA03 GA41 MA03 MA31 MA40 MB01 MC32X MC33X MC36
MC40 MC45 MC69X MC81 MC85 MC86 MC89 NA03 NA12 NA41
NA44 PA01
4F071 AA29 AA32 AA37 AA51 AA54 AA70 AC05 AC07 AC09 AC12
AE02 AE04 AF07 AF09 AH02 BA02 BB13 BC01 BC10 BC12
4J002 AD001 AD011 BE021 BG011 BJ001 CH021 CL021 EC046 EE017 EF037
EF077 EN106 EU057 FD026 FD147 GD05