

## 審査の結果の要旨

論文提出者氏名 市村重俊

本論文は、「細孔モデルに基づいた多孔膜の構造および性能評価に関する研究」と題し、限外濾過膜や精密濾過膜などの多孔性分離膜の細孔径、開孔比、膜厚などの構造因子と透過流束、溶質阻止性能などの性能とを関係付ける細孔モデルについて、モデルの妥当性を検討し、多孔膜の構造に基づく性能評価法を確立したもので、6章からなっている。

第1章は緒論で、多孔膜の構造評価法、膜性能評価法、両者を結びつける細孔モデルについて既往の研究をまとめ、本研究の背景、目的および論文の構成を述べている。

第2章では、まず20から30 $\mu\text{m}$ の均一な細孔径をもち、膜表面に垂直な直円筒状細孔となるアルミニウム陽極酸化膜をモデル膜として作製し、その構造因子をSEM写真や純水透過性能から測定している。溶質としては分子量1万から15万の水溶性高分子であるデキストランなどを用い、濾過実験および拡散実験を行い、透過流束、溶質阻止率、細孔中の溶質拡散係数を測定している。

両者は細孔モデルで関連づけられるが、従来細孔径として使用されてきた高分子溶質を剛体球と仮定するストークス径を用いる場合には、透過性能から細孔モデルで推算した構造因子は実際の構造因子と一致しないことを明らかにしている。かわりに高分子ランダムコイルが水を含み、その水が高分子内を通過できると考えて導かれる回転半径を用いると、細孔モデルによる推算構造因子が実際に測定した構造因子とよく一致することを明らかにしている。

第3章では、アルミニウム陽極酸化膜よりも構造が複雑な膜として、細孔断面はほぼ真円で、径も均一であるが、膜面に対し垂直な直円筒状ではなく曲がりくねっており、さらに細孔どうしの貫通も多数ある多孔質ガラス膜を対象に、その構造評価、透過実験を行い、やはりストークス径のかわりに回転半径を採用することで、実際の膜構造と性能との関係を細孔モデルでよく説明できることを明らかにしている。

多孔質ガラス膜は表面近傍の細孔径が内部より大きな2層構造になっていることが知られているが、この点も2層構造に拡張した細孔モデルを用いることでよく説明できている。

第4章では、多孔膜構造と透過性能との関係が細孔モデルによりどの程度大きな細孔-粒子系に対してまで適用可能かを検討することを目的として、精密濾過膜による粒子のデッドエンド濾過実験と粒子阻止性の解析を行っている。このような試みはこれまでに例がなかった。粒子の濾過ではこれまでは膜表面に粒子堆積層（ケーキ層）が形成され、細孔径よりも小さな粒子でも完全に阻止されてしまうとされてきた。実験事実もこのことを裏付けていた。本研究では、まず数 ppm という非常に低い濃度で数 100Pa という非常に低い圧力、すなわち非常に低い透過流束を採用することにより、細孔径と粒子径で決まる一定の阻止率がケーキ層が形成される以前に一定時間得られることを初めて明らかにしている。

得られた阻止率と膜構造因子の関係については、ほぼ電氣的に中性なポリメチルメタクリレート粒子を対象とした場合には細孔モデルでよく説明できることを明らかにしている。しかし、負に荷電しているポリスチレン粒子の場合には、両者の関係は細孔モデルでは説明できず、静電気力の影響を考慮に入れる必要があることを指摘している。

第5章では、64nm の小さな粒子を、細孔径 0.2 $\mu$ m の精密濾過膜でクロスフロー濾過し、粒子径が小さくなると分子を分離対象とする限外濾過法と同様、膜面で濃度分極が生じることを明らかにしている。このため、細孔モデルによる構造因子に基づく性能評価のためには、濃度分極の補正が必要となる。そこで限外濾過法と同様に流速変化法により膜近傍の粒子の物質移動係数を求め、流速の 1/3 乗に比例するという関係は成立するが、層流における分子の物質移動に関する相関式から推算される値のほぼ 100 倍になることを明らかにしている。この物質移動係数を用いることで細孔モデルに基づき粒子のクロスフロー精密濾過性能と細孔構造関係を明らかにできることも明らかにしている。

第6章は総括で、本論文の内容をまとめ、今後の課題を述べている。

以上要するに、本論文は、細孔モデルを用いることで、限外濾過膜-分子系、精密濾過膜-粒子系いずれにおいても多孔膜の実際の構造と透過性能とを関連づけることができることを初めて明らかにしたもので、膜分離工学および化学システム工学に大きな貢献をするものである。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。