

令和 3 年 5 月 10 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01770

研究課題名(和文)革新的な水処理用ファウリング防止膜の設計開発

研究課題名(英文)Development of novel anti-fouling membranes for water purification and wastewater treatment

研究代表者

中尾 真一 (Nakao, Shin-ichi)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：00155665

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：水処理分野において、従来より主要ファウリング(=汚れ)物質と考えられてきたタンパクに加え、近年になって多糖類やシリカ等の無機物質も主要ファウリング物質と指摘されている。本研究では、タンパクだけでなく、多糖類やシリカのファウリングも防止する膜の設計開発を行った。プラズマグラフト重合と表面開始ATRP法を用いて、poly(2-methoxyethylacrylate)を修飾した膜は、これらの物質に対し優れたファウリング抑制能を示し、革新的な水処理膜であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

膜ろ過を利用した水処理技術は、多様な水資源を活用した持続可能な水循環利用システムの構築に必要な不可欠であるが、ファウリングによる性能低下の問題が未だ解決されていない。本研究で開発した膜は、主要なファウリング物質に対し、徹底的にファウリングを抑制可能な膜面構造を有する。膜を用いた水処理技術の更なる普及を後押しする大きな成果と言える。

研究成果の概要(英文)：In addition to proteins, polysaccharides and inorganic substances such as silica have been considered as major fouling substances in the fields of water purification and wastewater treatment with using membranes. In this study, we developed low-fouling membranes against the proteins, polysaccharides and silica. Throughout the study in this project, we successfully developed that the membranes modified with poly(2-methoxyethylacrylate) via plasma graft polymerization and surface-initiated ATRP exhibited excellent low-fouling properties. This indicates that the membranes developed in this study will make a breakthrough in such fields.

研究分野：膜工学

キーワード：化学工学 膜 ファウリング 水処理

1. 研究開始当初の背景

膜ろ過を利用した水処理技術は、多様な水資源を活用した持続可能な水循環利用システムの構築に必要不可欠であるが、ファウリングによる性能低下の問題が未だ解決されていない。ファウリング防止膜の研究開発例は多いが、その大部分が「タンパク」にのみ着目している。近年では、タンパクだけでなく「多糖類」や「シリカなどの無機物質」も、膜性能を著しく低下させると報告されている。原水には通常、有機物も無機物質も多種含まれるが、「多糖類」や「シリカなどの無機物質」のファウリング防止に着目した膜の研究開発は極めて少ない。そもそも多糖類やシリカのファウリングを防止可能な表面の設計指針も存在しない。

これまでの研究で、表面に“緩く”束縛された「中間水」と呼ばれる水分子を有する高分子は生体適合性が高く、タンパクの吸着性が抑制できることが知られている。さらにこのような高分子で膜面を修飾すると、膜ろ過時にタンパクのファウリングを抑制できることが知られている(図1参照)。ただし、同じ高分子で修飾しても、表面修飾の状態の違いがファウリング抑制能に与える影響は明らかになっていない。また、水処理への適用を考えたときの、タンパク以外の溶質に対する知見は存在しない。

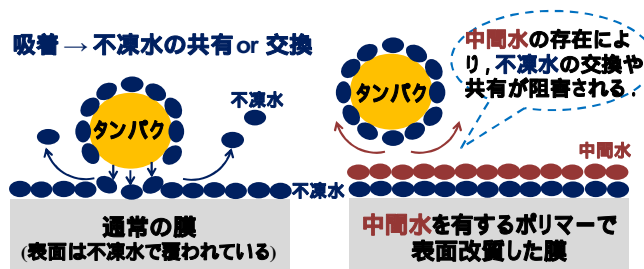


図1. 中間水が抑制するタンパクのファウリング

2. 研究の目的

本研究では、膜面修飾状態がファウリング抑制能に与える影響を解明することを第1の目的とした。「中間水」はタンパクのファウリングだけでなく、多糖類のファウリング抑制にも有効で、膜表面の $-OH$ 、 $-COO^-$ 、 $-NH_3^+$ などの官能基密度が小さいと無機ファウリングを抑制できるという仮説の下、上記要件を満たす高分子(たとえば poly(2-methoxyethylacrylate) (PMEA) など) グラフト鎖で膜面を修飾することで、有機物・無機物すべてのファウリングを防止する膜表面を実現することを、第2の目的とした。

3. 研究の方法

(1) プラズマグラフト重合法、および Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) 法による膜面修飾

低ファウリング性を付与するための表面修飾用高分子として、PMEA とカルボベタインポリマー (PCMB) を選定した。プラズマグラフト重合法と SI-ATRP 法を用いて、各種高分子膜にこれらのポリマーをグラフト固定した。表面修飾の状態は、FT-IR、FE-SEM を用いて評価し、さらに純水透過係数を測定しグラフトポリマーによる膜透過抵抗の増分を評価した。

(2) タンパクに対するファウリング防止性評価

(1)で開発した表面修飾膜に対し、タンパクのモデル物質として BSA を用い、ろ過試験を行いファウリング防止性を評価した。BSA の吸着のみに着目して、吸着がフラックス低下に与える影響も評価した。

(3) 多糖類に対するファウリング防止性評価

(1)で開発した表面修飾膜に対し、多糖類のモデル物質としてアルギン酸を用い、ろ過試験を行いファウリング防止性を評価した。

(4) シリカに対するファウリング防止性評価

(1)で開発した表面修飾膜に対し、シリカナノ粒子(粒径 5 nm)を用い、ろ過試験を行いファウリング防止性を評価した。

4. 研究成果

(1) プラズマグラフト重合法、および Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) 法による膜面修飾

図2に示すような反応スキームで、製膜条件を最適化し、ポリエチレン製の高分子膜

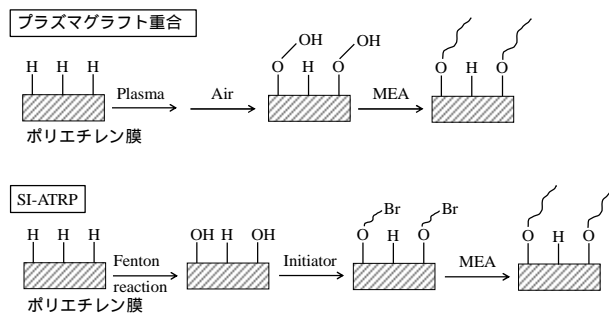


図2. 表面修飾法の反応スキーム

に PMEA や PCMB を修飾できることを、FT-IR により確認した。重合量を制御することで、精

密ろ過膜のような多孔膜の場合でも、孔構造を維持できることを、FE-SEMにより確認した。高分子膜はポリエチレンに限らず、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜に対しても、製膜条件を最適化することで、これらの修飾法を用いてPMEAやPCMBを修飾できることを確認した。

表面修飾した膜の純水透過係数を測定したところ(図3参照)、修飾法に依らず、重合量が大きくなると純水透過係数が小さくなることを示した。これは修飾ポリマー量が多くなると、透過抵抗になることを意味し、当然の結果である。ここで興味深いことに、単位膜面積当たりの重合ポリマー重量が同じ膜でも、プラズマグラフト重合を用いた場合に比べて、SI-ATRPを用いた場合の方が、純水透過係数が大きな値を取ることが明らかとなった。これは、SI-ATRPを用いた場合は、グラフトポリマー長さが短く、グラフト密度は大きくなるためと考えられる。この傾向は、修飾基材とグラフト高分子が異なるものの、いくつかの報告例を参考にすると、起こり得る現象と言える。プラズマグラフト重合とSI-ATRP法のグラフト固定の大きな特徴が表れた結果である。

(2)タンパクに対するファウリング防止性評価

一例として、ポリエチレン膜にSI-ATRP法でPMEAを固定した膜を用いて、1000ppmのBSA水溶液をろ過したときのフラックスの経時変化を図4に示す。この試験は最初の30分間は純水を流し、フラックスが $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となるように圧力を設定し、30分後に原液を1000ppmのBSA水溶液に変更している。定常フラックスを確認後、圧力を初期条件の1.5倍、2.5倍とし、膜がファウリングしていなければフラックスがそれぞれ 6×10^{-6} 、 $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる条件となっている。未処理膜ではBSAに変更後、直ちにフラックスが低下しており、ファウリングが起きていることが分かる。これに対し、修飾膜は高いフラックスを維持しており、しかも重合量が大きな膜の方がファウリング抑制能が高いことを表している。さらに、プラズマグラフト重合で表面修飾した膜とSI-ATRP法で表面修飾した膜で、重合量がほぼ同じものを選定し、同様の試験を行ったところ、SI-ATRP法で表面修飾した膜の方が、フラックス低下はやや小さかった。すなわちグラフトポリマー長さが短く、グラフト密度が大きな表面修飾の方が、タンパクに対するファウリング抑制能が大きいことが分かった。

ファウリングによるフラックス低下の原因は、細孔閉塞やゲル層形成などさまざまな可能性が考えられるが、事前に膜を原液中に浸漬しBSAの飽和吸着を達成した後、純水フラックスを測定し、上記のような通常のろ過試験のフラックスと比較したところ、BSA濃度と圧力が等しければ、ほぼ同じであることが分かった。これはBSAの吸着がフラックス低下に与える影響が主要因であることを示している。作製した膜を用いてBSAの吸着等温線も測定し、表面修飾法に依らず、重合量が大きくなるに従い、BSAの飽和吸着量が小さくなることも確認した。すなわち、タンパクに対するファウリング防止性は、吸着を抑制することが重要であることを示した。

(3)多糖類に対するファウリング防止性評価

一例として、ポリエチレン膜にSI-ATRP法でPMEAを固定した膜を用いて、1000ppmのアルギン酸水溶液に浸漬し、飽和吸着を達成した後、純水フラックスを測定した結果を図5に示す。圧力を調整し、膜に吸着が全く起きていなければ、フラックスがそれぞれ 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる条件としている。未処理膜ではフラックスが半減しているのに対し、SI-ATRP法でPMEAを固定した膜では、ほとんど純水フラックスの低下が見られず、ファウリングを完全に防止していることを示している。アルギン酸は分子量が大きいいため、グラフト密度の違いを受けにくいと思われるが、プラズマグラフト重合でPMEAを固定した膜でも、フラックス低下はほとんど見られなかった。

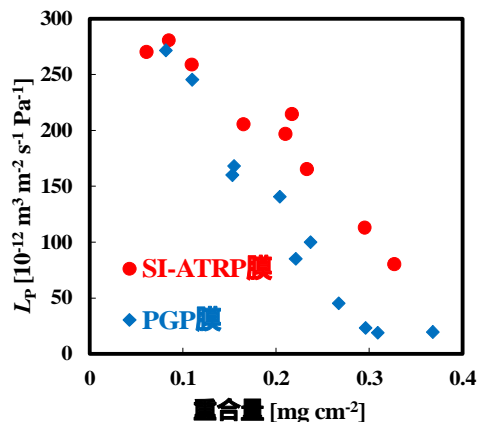


図3. 純水透過係数と重合量の関係 (ポリエチレン膜にPMEAを固定した場合)

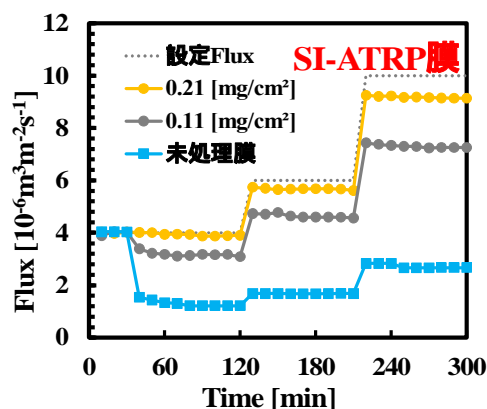


図4. BSA(1000ppm)に対するファウリング抑制能

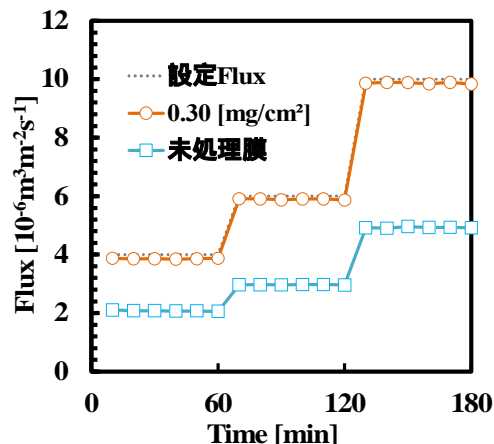


図5. アルギン酸(1000ppm)に対する吸着抑制能

(4) シリカに対するファウリング防止性評価

一例として、ポリエチレン膜にプラズマグラフト重合で PMEА を固定した膜を用いて、100ppm のシリカ粒子分散液をろ過したときのフラックスの経時変化を図 6 に示す。図 4 と同様に、最初の 30 分間は純水を流し、フラックスが $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となるように圧力を設定し、30 分後に原液をシリカ粒子分散液に変更している。定常フラックスを確認後、圧力を初期条件の 1.5 倍、2.5 倍とし、膜がファウリングしていなければフラックスがそれぞれ 6×10^{-6} 、 $1 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となる条件となっている。PMEА 固定膜の方がフラックスが少し高くなり、ファウリングを抑制している可能性がある。今後は、無機ファウリングの評価系としてより最適な系を探索し、評価する必要がある。

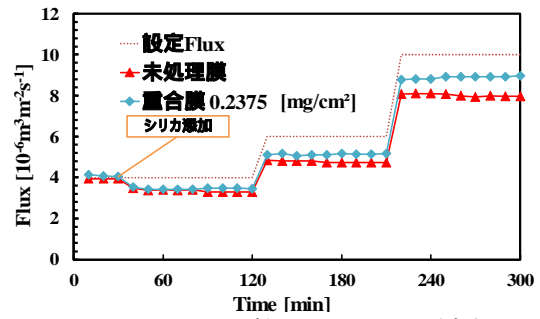


図 6. シリカナノ粒子(100ppm)に対するファウリング抑制能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Ryo Makabe, Kazuki Akamatsu, Rei Tatsumi, Osamu Koike, Shin-ichi Nakao | 4. 巻 621 |
| 2. 論文標題 Numerical simulations of lift force and drag force on a particle in cross-flow microfiltration of colloidal suspensions to understand limiting flux | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 J. Membrane Sci. | 6. 最初と最後の頁 118998 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2020.118998 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-----------------------|
| 1. 著者名 Kazuki Akamatsu, Ryo Nagumo, Shin-ichi Nakao | 4. 巻 30 |
| 2. 論文標題 Fouling Mechanism of Microfiltration/Ultrafiltration by Macromolecules and a Suppression Strategy from the Viewpoint of the Hydration Structure at the Membrane Surface | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Membrane Journal | 6. 最初と最後の頁 205-212 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2020.30.4.205 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|----------------------|
| 1. 著者名 Kazuki Akamatsu, You Kagami, Shin-ichi Nakao | 4. 巻 594 |
| 2. 論文標題 Effect of BSA and sodium alginate adsorption on decline of filtrate flux through polyethylene microfiltration membranes | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 J. Membrane Sci. | 6. 最初と最後の頁 117469 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.memsci.2019.117469 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 4件／うち国際学会 5件）

| |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名 赤松憲樹・中尾真一 |
| 2. 発表標題 マイクロ～メソスケールで捉えるファウリング |
| 3. 学会等名 日本水環境学会第23回シンポジウム |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuki Akamatsu, You Kagami, Hiroyuki Fukuzawa, Aiko Hara, Xiao-lin Wang, Shin-ichi Nakao |
| 2. 発表標題 Great impact of macromolecules adsorption on flux decline in cross-flow microfiltration |
| 3. 学会等名 The 12th International Congress on Membranes and Membrane Processes |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kazuki Akamatsu, Yo Kagami, Kento Morita, Yuki Iwasaki, Shin-ichi Nakao |
| 2. 発表標題 Impact of adsorption of proteins and polysaccharides on decreasing filtrate flux through microfiltration membranes |
| 3. 学会等名 The 12th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS 12) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Kazuki Akamatsu |
| 2. 発表標題 Understanding Fouling by Macromolecules and Proteins in Microfiltration and Ultrafiltration |
| 3. 学会等名 International Environmental Engineering Conference & Annual Meeting of the Korean Society of Environmental Engineers jointly with the 4th International Conference on Biological Waste as Resource 2019 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 赤松憲樹 |
| 2. 発表標題 粒子成分のファウリング抑制 |
| 3. 学会等名 第36回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム2019 (招待講演) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加々見燿、赤松憲樹、中尾真一 |
| 2. 発表標題 カルボキシペタインポリマーを用いた浄水処理用低ファウリング膜の開発 |
| 3. 学会等名 膜シンポジウム2019 |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加々見燿、赤松憲樹、Xaio-Lin Wang、中尾真一 |
| 2. 発表標題 カルボキシペタインポリマーをグラフトした低ファウリング膜の開発 |
| 3. 学会等名 化学工学会第85年会 |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 赤松憲樹、能登渉、福澤博之、中尾真一 |
| 2. 発表標題 水和構造に着目した低ファウリングナノろ過膜の開発 |
| 3. 学会等名 日本海水学会第69回年会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 K. Akamatsu, W. Noto, H. Fukuzawa, S. Nakao |
| 2. 発表標題 Plasma graft polymerization to prepare antifouling ultrafiltration membranes with tuning molecular weight cut-offs |
| 3. 学会等名 The 11th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS 11) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 加々見燿, 赤松憲樹, 中尾真一 |
| 2. 発表標題 ポリエチレン精密ろ過膜へのタンパク質、多糖類のファウリング特性 |
| 3. 学会等名 化学工学会室蘭大会2018 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Akamatsu |
| 2. 発表標題 Fouling by macromolecules and colloidal substances |
| 3. 学会等名 MIRAI short course for PhD - Sustainability (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 赤松憲樹, 能登涉, 福澤博之, 牛流礼智, 中尾真一 |
| 2. 発表標題 プラスマグラフト重合法を用いたカルボキシベタインポリマー修飾低ファウリング限外ろ過膜の開発 |
| 3. 学会等名 第28回日本MRS年次大会 |
| 4. 発表年 2018年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 K. Akamatsu |
| 2. 発表標題 How to tackle fouling by macromolecules and colloidal substances? |
| 3. 学会等名 Seminar at Sung Kyun Kwan University (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計1件

| | |
|--|-----------------|
| 1. 著者名 赤松憲樹(分担執筆) | 4. 発行年 2020年 |
| 2. 出版社 シーエムシー出版 | 5. 総ページ数 10 |
| 3. 書名 水処理用分離膜の開発最前線 第5章第3節 粒子成分・高分子成分のファウリングの考え方と防止技術 | |

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|--|-----------------------------------|----|
| 研究 分担者 | 赤松 憲樹 (Akamatsu Kazuki) (50451795) | 工学院大学・先進工学部・教授 (32613) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|