

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月 29日現在

機関番号：32613

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2012

課題番号：23760725

研究課題名（和文） 界面の水のミクロ構造に着目した水処理用ファウリング抑制膜の開発

研究課題名（英文） Development of low-fouling membranes for wastewater treatment from the viewpoint of microscopic water structures at the interface

研究代表者

赤松 憲樹 (AKAMATSU KAZUKI)

工学院大学・工学部・助教

研究者番号：50451795

研究成果の概要（和文）：「水のミクロ構造」に着目した新規なファウリング抑制膜開発手法を提案し、水処理用精密ろ過(MF)膜/限外ろ過(UF)膜の開発を行った。ファウリング抑制能を有する可能性をもつ表面改質ポリマーの水和状態を評価したところ、低温結晶化を示す水を有するなどの極めて特異的な特徴を有することが明らかとなった。このような特徴を有するポリマーでMF/UFの表面改質を行った膜を作製したところ、タンパク質に対して極めて優れたファウリング抑制能を発現することが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：In this study, we developed a novel method for preparing low-fouling membranes from the viewpoint of microscopic water structure, and demonstrated low fouling microfiltration (MF) and ultrafiltration (UF) membranes for wastewater treatment. We investigated the hydration structures of the polymers that will have a low-fouling property, and observed some unique common characteristics in their water structure, such as cold crystallization. We also carried out the surface modification of MF/UF membranes using the polymers, and demonstrated that these membranes showed excellent low-fouling properties against proteins.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：膜工学

科研費の分科・細目：プロセス工学，化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離，水処理，ファウリング，表面改質，ダイナミック膜，プラズマグラフト重合

1. 研究開始当初の背景

有機物の膜へのファウリングは、表面への有機物の吸着現象である。この吸着現象を界面、すなわち膜表面で、分子レベルのミクロな観点から捉えると、水分子を介した現象であることが分かる。一般にマテリアル表面の水は、マテリアル表面から強く影響を受けて運動性が低下している結合水、やや影響を受けている中間水、バルク水のように全く影響を受けていない自由水の3種類に分類され、これらはラマン分光法や DSC

法で議論される。本研究ではこれを「水のミクロ構造」と呼ぶ。Parkらは、タンパク質のポリマー表面への吸着現象は、タンパク質の持つ結合水とポリマー表面の結合水の交換、あるいは共有化が重要な役割を果たしていることを報告している。ここから、水処理膜においても膜表面に結合水がなければ、タンパク質や有機物にとっては交換する水分子が存在しないことになり、そのため表面へ吸着しないという着想に至った。分野は全く異なるが、血漿タンパク質などの吸

着を抑える血液適合性バイオマテリアル表面は結合水量が非常に少なく自由水量が非常に多いことが明らかになりつつある。この知見も本研究のコンセプトの妥当性を強く支持している。

従来行われてきたファウリング抑制膜の開発は、国内国外を問わず、主に膜素材の親水性/疎水性といった視点から進められてきた。具体的には、親水性ポリマーによる膜表面のコーティングという手法がしばしば採用されてきた。数年ほど前から、バイオマテリアルとして有望視されているポリマーによる膜面コーティングにより水処理におけるファウリング抑制を図った研究がわずかながら報告されているが、「水のマイクロ構造」という観点はもたず、親水性ポリマーによるコーティング研究の一環であった。

2. 研究の目的

本研究は上述のような既往のファウリング抑制膜の研究とは一線を画し、膜表面の水構造という分子レベルのミクロな視点からファウリング抑制 MF/UF 膜の設計開発を行うことを目的とした。より具体的には、ファウリング抑制を実現する表面改質ポリマーとして、カルボキシベタイン系ポリマー(以下 CMB ポリマー)を選定し、CMB ポリマーの水和状態を低温 DSC 測定により評価し、既にバイオマテリアルとして高く評価され水和状態も明らかとなっているノニオン系のポリ 2 メトキシエチルアクリレート(以下 MEA ポリマー)やホスホベタイン系ポリマー(以下 MPC ポリマー)の水和状態と比較した。さらに CMB ポリマーや MEA ポリマーで MF/UF 膜の表面を修飾し、水処理での主要ファウラントの 1 つとされているタンパク質を含む水溶液の透過試験を行い、ファウリング抑制能を評価した。

3. 研究の方法

(1) CMB ポリマーの水和状態評価

CMB ポリマーをラジカル重合にて合成し、透析・凍結乾燥を行った。CMB ポリマーの含水率を様々に変化させ、低温 DSC 測定を行った。

(2) CMB 系ポリマーを用いた UF 膜の表面改質

ラジカル重合で合成した CMB ポリマーを用い、所定濃度の水溶液を調製した。これを UF 膜でクロスフロー過し、膜面に CMB ポリマーを物理的に固定するダイナミック膜法により膜の表面改質を行った。この膜を用いて、BSA 水溶液、およびミオグロビン水溶液のクロスフロー過試験を行い、ファウリング特性を評価した。

(3) MEA ポリマーを用いた MF 膜の表面改質

プラズマグラフト重合法を用いて、MEA ポリマーを MF 膜表面および細孔壁へ化学的に固定した。この膜を用いて、BSA 水溶液のクロスフロー過試験を行い、ファウリング特性を評価した。

4. 研究成果

(1) CMB ポリマーの水和状態評価

含水 CMB ポリマーは、含水率が 0.5~0.9 g-water/g-polymer の領域で、低温結晶化 (Cold Crystallization, 以下 CC) を示す水を有することが明らかとなった。CC はバイオマテリアルとして血漿付着性が極めて低い MEA ポリマーや MPC ポリマーなどでも認められており、CMB ポリマーにおいても CC の存在が確認されたことは極めて興味深い。また CC が発現する含水率領域は、同じくベタイン系ポリマーである MPC ポリマーの CC 発現含水率領域とほぼ同じであった。さらに不凍水割合においても CMB ポリマーと MPC ポリマーは極めて類似しており、水和状態での共通点が多く見られた。

(2) CMB ポリマーを用いた UF 膜の表面改質

分画分子量 10000 の UF 膜に対して、1000ppm の CMB ポリマー水溶液を用いてダイナミック膜法により表面改質を行った膜を用いて BSA 水溶液クロスフロー過試験を行ったところ、未処理の膜と比較してほとんどファウリング抑制効果が見られなかった。これは CMB ポリマー自体が膜面に物理的に付着しづらく表面改質が効率よく行われなかったためと考えた。そこで、水に不溶な n-ブチルメタクリレート(以下 BMA)との共重合ポリマー(以下 CMB-BMA ポリマー)を用いることにした。

CMB と BMA を仕込み比 50 : 50 [mol : mol] でラジカル重合にて合成したポリマーを用いて、UF 膜に同様にダイナミック膜法により表面改質を行った。この膜を用いて BSA 水溶液クロスフロー過試験を行ったところ、図 1 に示すように、未処理の膜と比較して極めて優れたファウリング抑制効果が認められた。またこの膜は疎水性なタンパクであるミオグロビンに対しても高いファウリング抑制効果を発現することが明らかとなった。さらに CMB : BMA ポリマーの仕込み時の組成を様々に変化させて同様の検討を行ったところ、50 : 50 [mol : mol] の系が最も優れたファウリング抑制効果を発現することが明らかとなった。これは CMB ユニットがタンパクに対するファウリング抑制能を、BMA ユニットが膜への物理的な付着能をそれぞれ有し、ポリマー中の CMB と BMA の適度なバランスがファウリング抑制能を最大化していると考えている。

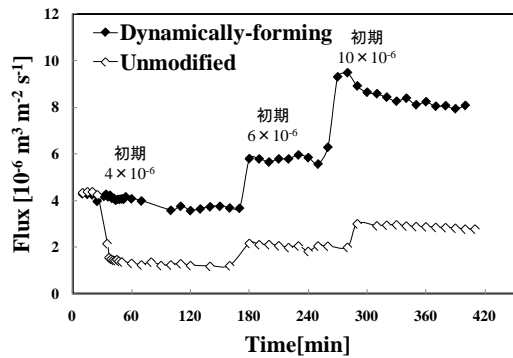


図1. CMB-BMA ポリマーでダイナミック膜法により表面改質した膜と未処理膜の、BSA に対するファウリング抑制能の違い

(3) MEA ポリマーを用いた MF 膜の表面改質
通常のプラズマグラフト重合では、モノマーの溶媒として水を用いる場合が最もグラフト反応速度が速いことが知られている。しかし MEA 系の場合、水を溶媒として用いるよりも水：メタノール=1：1 の混合溶液を溶媒として用いた方が高いグラフト重合量を得ることができた。この特異な反応性の理由は現時点では明らかとなっていないが、反応時間によりグラフト重合量を制御することに成功した。

単位膜面積あたりのグラフト重合量が 0.075 mg/cm^2 、 0.257 mg/cm^2 となる MEA 修飾 MF 膜、および未処理の膜を用いて BSA 水溶液クロスフローろ過試験を行った。結果を図 2 に示す。重合量の増加とともに優れたファウリング抑制能が発現することが明らかとなった。

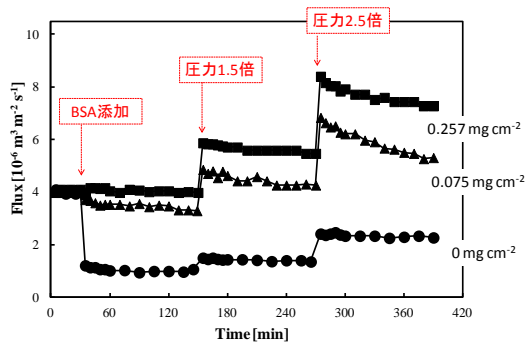


図2. MEA ポリマーでプラズマグラフト重合法により表面改質した MF 膜と未処理膜の、BSA に対するファウリング抑制能の違い

以上まとめると、CC を有するなど特異な共通点を有する CMB ポリマーや MEA ポリマーで MF/UF 膜を修飾することで、タンパク質に対して高いファウリング抑制能を発現させることができた。これは水のマイクロ構造に着目して低ファウリング膜の開発が可能である

ことを示すものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- (1) K. Akamatsu, T. Furue, F. Han, S. Nakao, Plasma graft polymerization to develop low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate), Sep. Purif. Technol., 査読有, Vol.102, 2013, pp.157-162
DOI: 10.1016/j.seppur.2012.10.013
- (2) K. Akamatsu, K. Mitsumori, F. Han, S. Nakao, Fouling-free membranes obtained by facile surface modification of commercially available membranes using the dynamic forming method, Ind. Eng. Chem. Res., 査読有, Vol.50, No.21, 2011, pp.12281-12284
DOI: 10.1021/ie201201f

[学会発表] (計 9 件)

- (1) 赤松憲樹, 奥山みゆき, 中尾真一, 膜に低ファウリング性を付与可能な改質ポリマーの水和状態の低温 DSC 測定, 膜シンポジウム 2012, 2012 年 11 月 6 日～7 日, 神戸大学
- (2) K. Akamatsu, M. Okuyama, K. Mitsumori, A. Yoshino, S. Nakao, Low-fouling membranes modified with carboxybetaine-based polymers with unique water structure, The 11th International Symposium on Advanced Technology, October 30, 2012, Tokyo, Japan
- (3) 赤松憲樹, 奥山みゆき, 中尾真一, カルボキシメチルベタイン系ポリマーの水和状態の低ファウリング性, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日～21 日, 東北大学
- (4) 赤松憲樹, 韓芳, 古江隆明, 中尾真一, プラズマグラフト重合法を用いて作製した poly(2-methoxyethylacrylate) 固定膜の低ファウリング性, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日～21 日, 東北大学
- (5) T. Furue, F. Han, K. Akamatsu, S. Nakao, Surface modification of microfiltration membranes with poly(2-methoxyethylacrylate) to obtain fouling-free membranes by the plasma graft polymerization method, The 7th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS 7), July 4-6,

2012, Busan, Korea

- (6) 三森啓太, 吉野彰洋, 赤松憲樹, 中尾真一, Zwitterionic polymer を用いた anti-fouling ダイナミック膜の開発, 日本膜学会第 34 年会, 2012 年 5 月 8 日~9 日, 早稲田大学国際会議場
- (7) 三森啓太, 吉野彰洋, 赤松憲樹, 中尾真一, Zwitterionic ポリマーを用いたファウリング抑制膜の開発, 日本海水学会若手会第 3 回学生研究発表会, 2012 年 3 月 5 日~6 日, 徳島大学工業会館
- (8) 古江隆明, 韓芳, 赤松憲樹, 中尾真一, Poly(2- methoxyethylacrylate) をプラズマグラフト重合法により固定化したファウリング抑制膜の開発, 日本海水学会若手会第 3 回学生研究発表会, 2012 年 3 月 5 日~6 日, 徳島大学工業会館
- (9) K. Akamatsu, K. Mitsumori, F. Han, S. Nakao, Development of fouling-suppression membranes from the viewpoint of the structure of water in the vicinity of membrane surfaces, International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM 2011), July 23-29, 2011, Amsterdam, Netherlands

[その他]

ホームページ等

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1051/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

赤松 憲樹 (AKAMATSU KAZUKI)

工学院大学・工学部・助教

研究者番号：5 0 4 5 1 7 9 5

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：