

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 17 日現在

機関番号：32714

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560931

研究課題名(和文)理想的なファウリング対策の実現を目指したろ過膜の界面制御手法の開発

研究課題名(英文)Development of ideal membrane surface for fouling control

研究代表者

市村 重俊 (Ichimura, Shigetoshi)

神奈川工科大学・応用バイオ科学部・准教授

研究者番号：20333156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：近年、膜ろ過法による水処理技術が注目されているが、膜の汚染にともなう性能劣化(ファウリング現象)が課題である。本研究では、吸着抑制に優れた2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマーを利用した表面処理により、ファウリング対策に有効な界面制御に関する知見を得ることを目的とした。その結果、シランカップリング処理により、多孔質ガラス膜の耐ファウリング性を向上させるとともに、透水性の高いポリマー鎖のサイズ排除効果を利用する新規分離膜の開発指針が得られた。さらに、酸化ナノ粒子を利用した処理法も検討し、孔径制御法としての有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：Membrane fouling caused by adsorption of foulants onto membrane surfaces has been a difficult problem. In this study, effectiveness of the surface modification of ceramic microfiltration membrane with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer was examined. As a result high anti-fouling membranes were obtained. The membranes showed higher rejection than the non-modified membrane, although water permeability was the same. Based on these unique properties of MPC polymer, a novel membrane for ideal fouling control was proposed. Furthermore the effect of addition of metal oxide particles on pore size was also examined.

研究分野：プロセス工学

キーワード：ファウリング 膜ろ過法 リン脂質ポリマー 分画性 透水性 孔径制御

1. 研究開始当初の背景

(1) 膜ろ過法の課題

近年、国内外において膜ろ過法を利用した水処理技術が注目されている。膜ろ過法は、既存技術に比べ運転管理が容易とされるが、膜の汚染にともない性能が劣化（ファウリング）するため、洗浄や交換が必要となる。コスト増にもつながることから、効率的なファウリング対策が望まれる。一方、水質は場所や季節等のさまざまな要因によって変化するため、前処理法、膜の材質や孔径、ろ過条件を試行錯誤的に最適化しているのが現状である。

ファウリングは、細孔より大きな汚染物質が膜面に堆積する外部ファウリングと、小さな汚染物質が細孔内部に吸着する内部ファウリングに大別できる。外部ファウリングは、凝集沈殿などの前処理の他、操作圧力や膜面流速のようなろ過条件による対策が有効である。一方、吸着によって生じる内部ファウリングでは、膜の選択が課題となる。

(2) ろ過膜の表面処理

一般に、ポリビニルピロリドン（PVP）やポリエチレンオキサ이드（PEO）等の親水性ポリマーが膜の耐ファウリング性の向上には有効とされているが、その効果は水質やろ過条件に依存するなど限定的である。我々は、精密ろ過膜の表面を温度応答性ポリマーで処理した温度応答性膜によるファウリング対策に取り組んできた[1]。これは、吸着したファウリング物質と膜間の相互作用を水温によって変化させファウリング膜の洗浄を行うものであり、未処理膜に比べ高い洗浄性が確認できている。このことは、機能性物質による膜の表面処理（界面制御）が内部ファウリングに対して有効であることを示唆している。理想的なファウリング対策の実現には、多様なファウリング物質に対してできるだけ汎用性が高い機能性物質による表面処理が望ましい。

PVP や PEO に比べ水への親和性が高いポリマーとして、リン脂質極性基であるホスホリルコリン基を側鎖に持つ 2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーがある。開発者である東京大学の石原らのグループによりタンパク質の吸着抑制能が著しく優れていることが実証されており、バイオマテリアルとしてさまざまな用途への適用が検討されている。MPC ポリマーは MPC ユニット（図 1 左側）とメタクリレートユニット（図 1 右側）から構成されるため、反応

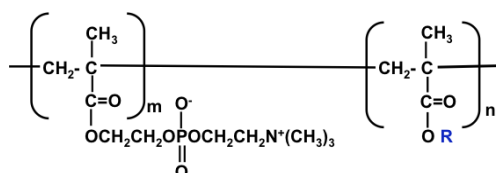


図 1 MPC ポリマーの構造

性のアルキル基（-R）を変えることで任意の MPC ポリマーが合成可能な点も表面処理に適した特徴ととらえられる。

我々は、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランとの共重合体である PMSi91 を用いた多孔質ガラス膜の表面処理を行ってきた。その結果として、タンパク質に対する耐ファウリング性が確認された。また、MPC ポリマーによるステンレスの表面処理が、バイオフィームの形成抑制に高い効果を示すことも報告されている。このことから海水淡水化と膜分離活性汚泥法による廃水処理で問題となっているバイオフィウリング対策にも有効と考えられる。

以上のことから、MPC ポリマーは表面処理に適した機能を持つ最適な物質と判断でき、これにより理想的なファウリング対策が実現できると考えている。また、ファウリングは、洗浄の難易度によって可逆的なものと不可逆的なものに分けられるが、不可逆的なものは内部ファウリングに起因することが多く洗浄性の改善効果も期待される。

2. 研究の目的

本研究は、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーを利用した表面処理により、多孔膜の耐ファウリング性を向上させること、さらに、ファウリング対策に適した界面制御法に関する知見を見出すことを目的とする。最終的には、現状の試行錯誤的な膜ファウリング対策からの脱却を目指しており、本研究の成果は、将来的な新規膜材料の開発を含め理想的なファウリング対策の実現に不可欠なものと考えている。

3. 研究の方法

(1) MPC ポリマーによるセラミック多孔膜の表面処理条件の検討

MPC ポリマーとして、3-メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシランとの共重合体である PMSi91 を用いセラミック製管状膜（公称孔径 50nm）の表面処理を行った。この処理法は、膜表面のシラノール基とのシランカップリング反応を利用するため、濃度、時間、触媒の影響について検討した。処理膜の性能は、透水試験および分子量分布が狭い多糖類（プルラン）を溶質とした透過試験により評価した。また、酸化ナノ粒子を添加する手法およびポリマー鎖の数密度や長さを制御できる表面開始リビングラジカル重合法（SI-ATRP 法）によるあらたな孔径制御法についても検討した。

(2) ファウリング試験

モデル物質としてタンパク質（パepsin）とポリスチレンラテックスを用いたファウリング試験を実施した。処理条件によって表面状態および性能が変化することが予想されたため、上記（1）で作製した複数の膜を

利用した。また、バイオフィウリングのモデル細菌には緑膿菌を用いた。孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の処理膜と未処理膜を菌液にそれぞれ入れ 24 時間振とう培養した。その後、2.5 % グルタルアルデヒドにより細菌を定着させ、バイオフィームと細菌の核酸をそれぞれ FITC 複合コンカナバリンとエチジウムブロマイドにより染色し共焦点レーザー顕微鏡 (CLSM) により観察した。

(3) 表面のキャラクタリゼーション

表面状態はフーリエ変換型赤外分光法 (FT-IR)、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、走査型プローブ顕微鏡 (SPM) により確認した。また、XPS による組成分析も行った。なお、これらの分析では表面処理による細孔構造の変化を定量的に評価できなかったため、実際の膜性能を透過理論により解析し細孔構造を評価した [2]。

4. 研究成果

(1) 表面処理条件が膜の透水性能および阻止性能に及ぼす影響

ポリマー濃度および処理時間が膜の透水性能に及ぼす影響を検討した結果を図 2 に示す。濃度が高い 0.5wt% 溶液を利用した場合は処理時間とともに透水性能の低下が大きかったのに対し、0.2wt% では長時間処理でも透水性能の低下は小さかった。

平均分子量 20 万の溶質を用いて見かけの阻止率 (R_{obs}) を測定した結果を図 3 に示す。より希薄な 0.02wt% の溶液で処理した場合は基材と同程度の性能であったのに対し、0.2wt% では阻止性能が向上する結果となった。図 2 において透水性能が低下した膜もこれと同程度であった。

(2) 処理膜の耐ファウリング性

タンパク質溶液を用いた耐ファウリング性試験の結果を図 4 に示す。いずれの処理膜も未処理膜に比べ経時的な性能の低下が抑制されたことから、耐ファウリング性の向上に有効であることが確認できた。ポリマー鎖による吸着抑制の他にサイズ排除効果により細孔内の閉塞が抑制されたためと考えられる。ただし、ろ過時間の経過とともにタンパク質の凝集体の影響により緩やかに性能が低下した。これは、ファウリング対策としての界面制御の限界を意味しており、ろ過条件の最適化とともに今後の課題である。

ポリスチレンラテックスでは、処理の有無に関わらずファウリングは見られなかった。しかし、基材膜では添加した電解質の濃度によって阻止率が変化したのに対し、処理膜ではいずれも粒子は透過せず、ポリマー鎖によるサイズ排除の影響が確認された。また、緑膿菌を利用したバイオフィーム形成試験の結果から、処理膜のバイオフィウリング耐性が確認できた。

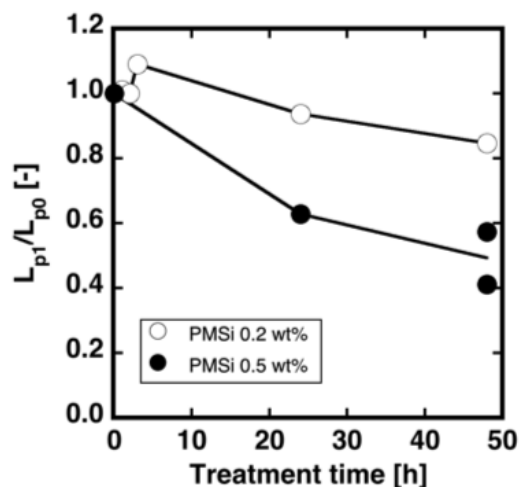


図 2 透水性に対する処理条件の影響

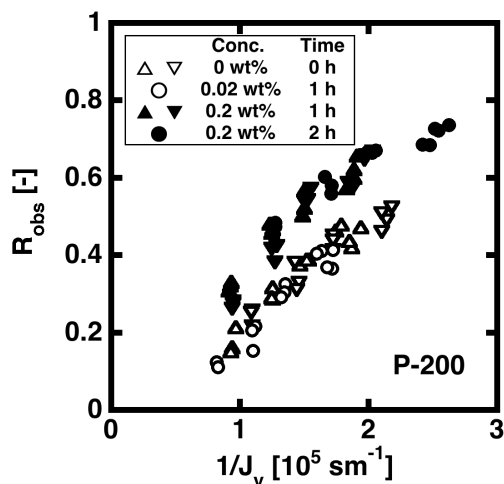


図 3 阻止性に対する処理条件の影響

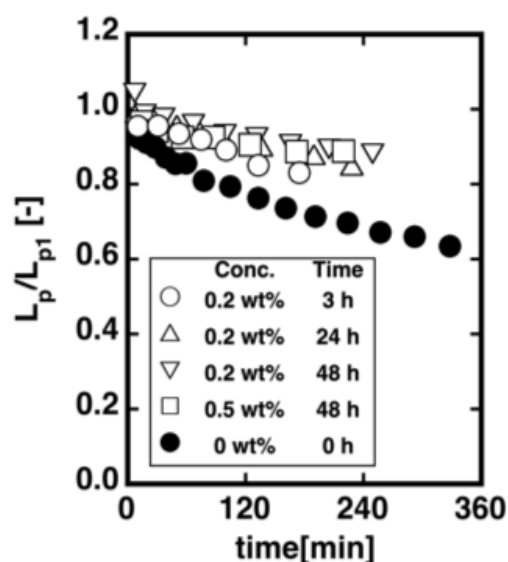


図 4 ファウリング性に対する処理条件の影響

(3) 表面処理による細孔構造の変化

SPM を用いた表面観察より、MPC ポリマーによる処理で膜表面が平滑化されることが確認された。

分子量の異なる3種類の溶質(プルラン)に対し、得られた見かけの阻止率(R_{obs})を濃度分極モデルにより補正して真の阻止率(R)とし、さらに細孔モデルにより細孔構造の変化を見積もった。 R の透過流束依存性から、利用した膜は表面層が内部層に比べ細孔が大きな二層構造と仮定できた。解析の結果、MPC ポリマー処理により、表面層で10 nm、内部層で5 nmの細孔の縮小が生じたことが分かった。

(4) 新規分離膜の提案と新たな孔径制御法の検討

膜の表面処理に利用するポリマーの性質に応じて、膜の透水性と阻止率は図5のように変化すると考えられる。透水性の低いポリマー(図5中(2))では、ポリマー鎖の長さに応じて透水性と阻止率が変化するのに対し、MPC ポリマー(図5(3))では、透水性を維持したまま阻止率を向上させることが可能となる。ポリマー鎖による細孔構造の制御が可能となれば、画期的な新規分離膜となりうる。

そこで、酸化ナノ粒子を添加する手法およびSI-ATRP法による表面処理を検討した。前者では、粒子の添加によって透過抵抗は増

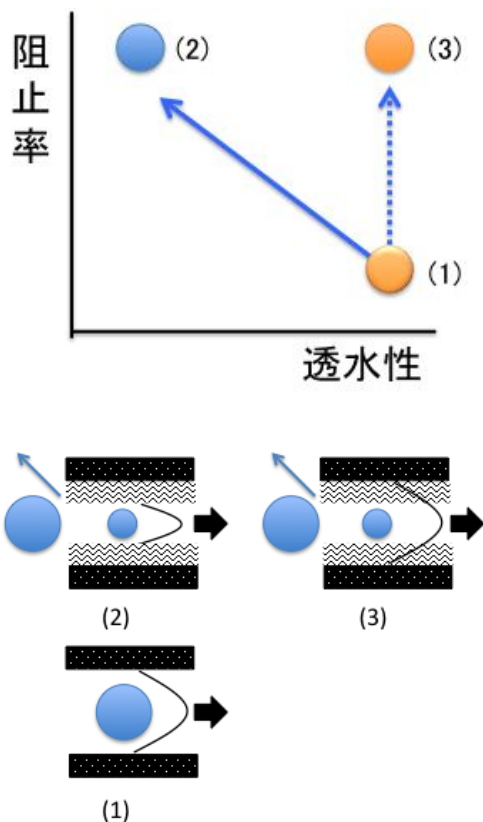


図5 新規分離膜の提案

加するものの、市販の限外ろ過膜と同レベルの阻止性能を示すことが確認された。一方、後者については、細孔構造の制御には至らなかった。

<引用文献>

市村ら、膜の劣化とファウリング対策、第6章、エヌティーエス、2008

S. Ichimura et al., Analysis of Linear Macromolecule Transport through Aluminum Anodic Oxide Membranes by Pore Model, J. Chem. Eng. Japan, 33, 2000, 141-151

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

市村重俊、内田典子、石原一彦、リン脂質ポリマーによる表面処理が膜の耐ファウリング性、透水性、分画性に及ぼす影響、日本海水学会誌、査読有、388、2014、316-322

[学会発表](計 13 件)

石井智也、迫田龍、市村重俊、表面開始原子移動ラジカル重合法を用いたリン脂質ポリマー修飾膜の作製と性能評価、日本海水学会若手会第6回学生研究発表会、2015.3.10、北海道・登別市

上妻利真、市村重俊、走査型プローブ顕微鏡による液相中粒子-膜間相互作用の評価、日本海水学会若手会第6回学生研究発表会、2015.3.10、北海道・登別市

上妻利真、市村重俊、初期の膜ファウリングに及ぼす膜-粒子間相互作用の影響、海水・生活・化学連携シンポジウム、2014.9.29、岩手県・一関市

市村重俊、石井泰佑、内田典子、石原一彦、高い耐ファウリング性と分画性を兼ね備えた新規ろ過膜の開発、日本海水学会第65年会、2014.6.20、沖縄県・那覇市

市村重俊、内田典子、石井泰佑、石原一彦、MPCポリマー処理膜の性能に対する表面処理条件の影響、化学工学会第79年会、2014.3.20、岐阜県・岐阜市

石井泰佑、内田典子、市村重俊、石原一彦、MPCポリマーを利用したろ過膜の分画性能の制御、日本海水学会若手会第5回学生研究発表会、2014.3.6、長野県・軽井沢町

市村重俊、内田典子、石原一彦、膜の分画および耐ファウリング性能に対する表面処理の効果、日本海水学会第64年会0-15、2013.6.7、山梨県・甲府市

市村重俊、内田典子、石原一彦：ナノ粒子の膜透過性とMPCポリマーによる表面処理の影響、日本膜学会第35回年会、2013.5.21、東京都・新宿区

市村重俊、内田典子、鶴田純平、石原一

彦、MPC ポリマーによる表面処理が膜の分画性能および耐ファウリング性能に及ぼす影響、化学工学会第 78 年会、2013.3.19、大阪府・豊中市
鶴田純平、南悠平、内田典子、市村重俊、石原一彦、MPC ポリマー処理膜の海水淡水化前処理プロセスへの応用、日本海水学会若手会第 4 回学生研究発表会、2013.3.7、神奈川県・横浜市
市村重俊、大野正昭、石川卓也、石原一彦、MPC ポリマー処理セラミック膜の耐ファウリング性評価、化学工学会第 44 回秋季大会、2012.9.20、宮城県・仙台市
市村重俊、宮本菜々子、村上真哉、大野正昭、石原一彦、多糖類および微生物によるセラミック膜のファウリングと MPC ポリマー処理の効果、日本膜学会第 34 回年会、2012.5.8、東京都・新宿区
大野正昭、宮本菜々子、市村重俊、石原一彦、多糖類による膜ファウリングと MPC ポリマー処理の効果、日本海水学会第 63 年会、2012.6.7、千葉県・習志野市

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://ichi.biokait.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

市村 重俊 (ICHIMURA, Shigetoshi)

神奈川工科大学・応用バイオ科学部・准教授

研究者番号：20333156