

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：14501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24860042

研究課題名(和文) マイクロ流路を用いた高次形状を有する中空糸膜の作製方法の開発

研究課題名(英文) Fabrication of highly structural hollow fiber membranes using a microfluidic device

研究代表者

佐伯 大輔 (Saeki, Daisuke)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：70633832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：中空糸膜はその優れた空間効率から、水処理技術の一つとして広く用いられている。本研究では、マイクロ流路を用いて、形状が精密に制御された中空糸膜を作製する方法について検討した。マイクロ流路内で非溶媒相中に膜材料のポリマー溶液を注入し、管状層流状態を形成させ、非溶媒誘起相分離法によりポリマーを固化させることで、膜材料である疎水性ポリマーのマイクロファイバーを形成することができた。また、ポリマー溶液の内部にさらにポリマーを含まない内部液を注入し、内部液、ポリマー溶液、非溶媒相の三相からなる管状層流を形成させることで、中空ファイバーを形成させることにも成功した。

研究成果の概要(英文)：Hollow fiber membranes have attracted attention to water treatment processes due to their good space efficiency. In this study, microfluidic techniques have been developed to fabricate hollow fiber membranes finely controlled their structure in micrometer scale. Using a cross-shaped microchannel structure, a tubular laminar flow of good solvent containing with hydrophobic polymers, used for membrane materials, was formed in a laminar flow of poor solvent, and was successfully transformed to solid, hydrophobic microfibers. Furthermore, a microfluidic device with two cross-shaped microchannel structures was applicable to fabrication of hollow microfibers.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：膜分離 中空糸膜 マイクロ・ナノデバイス マイクロ多相流

1. 研究開始当初の背景

中空系膜は空間効率が優れており、地球温暖化や人口増加から世界中で問題となっている水不足を解決するための水処理技術の一つとして着目されている。中空系膜は直径が小さいほど単位体積当たりの膜表面積が向上するため、直径の微小化により、より高い空間効率が見込まれる。しかしながら、中空系膜の微小化はほとんど報告例が無く、実用化している物は数百 μm オーダーの直径である(Gabelman and Hwang, *J. Membr. Sci.*, 1999)。また、膜を用いた水処理においては、有機物や微生物が膜の細孔を閉塞するファウリングが問題となっている。中空系膜の形状の制御は、ファウリング抑制に効果的であることが報告されている(Çulfaz et al., *J. Membr. Sci.*, 2011)。このように、中空系膜の形状を微細かつ精密に制御することは、中空系膜の性能向上において非常に効果的である。

中空系膜は一般的には二重管型の口金を用いて内部液、ポリマー溶液を凝固相中に注入し、熱や非溶媒によりポリマーの相分離を誘起させ、凝固させることで作製されている。既存のマクロな作製手法では、中空系膜の直径は口金径により制限されるが、口金は二重管型の微細な構造であり、加工技術に限界がある。また、微小空間における流体制御も困難である。このような理由から、既存の中空系膜の作製方法では、上記のような精密な制御は難しい。

一方、近年、微小空間で流体を精密に制御することが可能なマイクロ流路を用いて、マイクロメートルオーダーの微小な液滴や粒子を作製する研究が盛んにされている(Christopher and Anna, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2007)。粒子だけでなく、ハイドロゲルのファイバーの作成も報告されている(Yamada et al., *Soft Matter*, 2012)。しかしながら、中空系膜の様な、水相に不溶な疎水性ポリマーのファイバーについてはほとんど報告が無い。マイクロ流路を中空系膜の作製に応用できれば、作製条件、及び中空系膜形状・構造の精密な制御が可能になり、従来のノウハウに依存した経験的な検討だけでなく、より理論的な検討を行うことが可能になると考えられる。このように、マイクロ・ナノ加工技術の利用は、高度に形状・構造が制御された次世代の中空系膜作製技術の開発につながると期待される。

2. 研究の目的

以上を背景とし、本研究では、マイクロ流路を中空系膜の作製へ適用することを試みた。マイクロ流路内で疎水性ポリマーのマイ

クロファイバーを形成させ、既存のマクロな作製技術では困難な、微小な形状を有する中空系膜の作製を目指した。

3. 研究の方法

(1) ファイバーを形成させるためのマイクロ流路構造に関する基礎的検討

疎水性ポリマーのファイバー形成には、非溶媒誘起相分離(NIPS)法を用いた。NIPS法とは、良溶媒に溶解したポリマー溶液を非溶媒に接触させることでポリマーの相分離を誘起し、ポリマーを凝固させ、多孔性の構造体を得る手法であり、水処理膜の作製に広く用いられている。ポリマーには水処理膜の基材としてよく用いられるポリフッ化ビニリデン(PVDF)またはポリエーテルスルホン(PES)、ポリマーに対する溶媒にはジメチルアセトアミド(DMAc)、非溶媒には milli-Q 水を用いた。

マイクロ流路はソフトリソグラフィーによりポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いて作製した。マイクロ流路内でファイバーを形成させるためには、凝固液(非溶媒相)中にポリマー溶液を管状層流状態を維持したまま流入させ、凝固させる必要があると考えた。そこで、流路構造として、ポリマー溶液と凝固液の水中油型の管状層流を形成させるための十字構造のマイクロ流路を設計した。各流体の送液にはシリンジポンプを用い、マイクロ流路内で凝固液中にポリマー溶液を注入して管状層流を形成させた後、非溶媒によりポリマーを凝固させることで、疎水性ポリマーのマイクロファイバーの形成を試みた。ファイバーの形成挙動は、倒立型顕微鏡を用いてリアルタイムに観察した。

(2) 中空ファイバーの形成に関する検討

上記のマイクロ流路の上流部に、ポリマー溶液中に内部液を注入するための十字構造をさらにもう一つ導入したマイクロ流路を作製した。上記の検討と同様、各流体をシリンジポンプで注入し、中空ファイバーの形成を試みた。各流体を注入するための十字構造の形状や、各流体の溶媒組成、流量条件などについて検討した。

4. 研究成果

(1) 疎水性ポリマーファイバーの形成に関する検討

はじめに、マイクロ流路内でポリマーに対する良溶媒である DMAc と非溶媒である milli-Q 水の水中油型管状層流の形成を試みた。流路表面を親水化した十字状の合流部を持つ流路構造を用いることで、安定な水中油

型の管状層流が形成できることを確認した。DMAc相の径は流量条件により制御できることもわかった。

次に、同一のマイクロ流路を用いて、マイクロファイバーの形成を試みた。凝固液に milli-Q 水のみを用いた場合、ポリマー溶液と凝固液の合流部においてポリマーが瞬時に凝固してしまい、流路がすぐに閉塞してしまうという問題が生じた。凝固液に DMAc を添加することで、ポリマーの凝固を遅らせ、安定にファイバーを形成させることができた。凝固液に DMAc を添加した場合は、流路の親水化処理を行わなくてもポリマー溶液と凝固液からなるの管状層流の形成、ファイバーの形成を安定に行うことができた。流路基材である PDMS に対する凝固液の濡れ性が向上したためであると考えられる。顕微鏡を用いた観察により、上流部ではポリマーの凝固が進んでおらず、下流部へ流れるにつれて、すなわち時間とともにポリマー溶液中に非溶媒が拡散し、ポリマーが凝固していく様子が確認できた(図1)。形成されたファイバーを回収したところ、100 μm 以下の直径を有するファイバーを得ることができた(図2)。また、流量条件によるファイバー径の制御や、長時間のファイバー形成、並列的なファイバー形成、非対称構造を有するファイバー形成が可能であることを確認した。

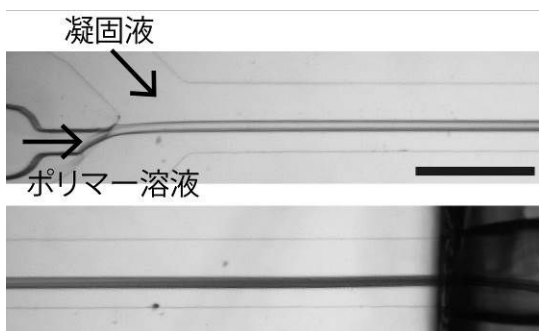


図1．マイクロ流路を用いたポリマーファイバーの形成。(上)ポリマー溶液と凝固液の管状層流を形成させるための十字構造部。(下)下流部。スケールバー：0.5 mm

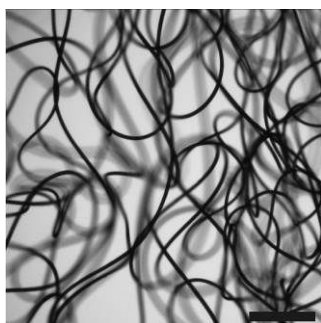


図2．形成されたポリマーファイバーの一例。スケールバー：0.5 mm

以上の結果から、本手法は、疎水性ポリマーのマイクロファイバーを作製する手法として有用であると考えられる。

(2) 中空ファイバーの形成に関する検討

内部液とポリマー溶液、凝固液の各流体を管状層流状態で流入させるため、二つの十字構造を有するマイクロ流路を設計した。各流体が安定な管状層流を形成していない場合、例えば低流量であったり、二つの十字構造間の距離が近すぎる場合、内部液と凝固液が合一してしまい、非中空のファイバーが形成されてしまった。流路構造や流量を適切な条件に設定し、各流体を安定な管状層流に保つことで、中空ファイバーを得ることができた(図3)。図1の非中空ファイバーの場合と同様、下流部ほどポリマーの凝固が進んでいる様子が観察できた。

本研究の成果により、マイクロ流路を用いた疎水性ポリマーのマイクロファイバー、および微小な形状を有する中空糸膜の作製に関する重要な知見が得られた。今後、従来の手法で作製した中空糸膜との構造や分離膜としての性能の比較評価を行う予定である。

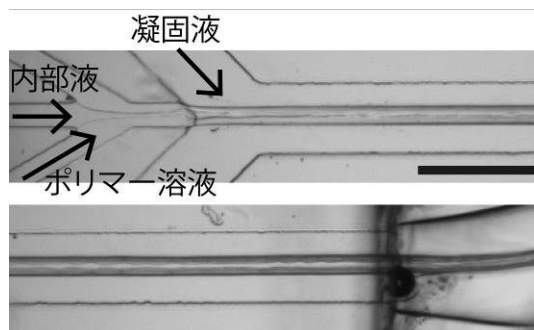


図3．中空ファイバーの形成。(上)内部液とポリマー溶液、凝固液の管状層流を形成させるための十字構造部。(下)下流部。スケールバー：0.5 mm

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 1件)

D. Saeki, T. Tanimoto, H. Matsuyama, Prevention of bacterial adhesion on polyamide reverse osmosis membranes via electrostatic interactions using a cationic phosphorylcholine polymer coating, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 査読有, 443, 2014, pp. 171-176

DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.11.007

6 . 研究組織

(1)研究代表者

佐伯 大輔 (SAEKI, Daisuke)

神戸大学・大学院工学研究科・特命助教

研究者番号：70633832