

平成 28 年 5 月 21 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420812

研究課題名(和文) 塩濃度やpHに依らず優れた低ファウリング性を発現する膜の開発

研究課題名(英文) Development of low-fouling membranes under various salt/pH conditions

研究代表者

赤松 憲樹 (AKAMATSU, Kazuki)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号：50451795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)： 水処理プロセスやバイオセパレーションに膜を用いる場合、膜面および膜細孔内が除去対象の有機物により汚れ、膜性能が低下するファウリングが問題となっている。本研究は、塩濃度やpHが異なる多様な水源に対し、ファウリングを抑制できる膜の開発を行った。開発のポイントは、環境中の塩濃度やpHが変化しても膜面の水和構造が変化しない膜を作製することであり、カルボキシベタイン系ポリマーやある種のノニオン系ポリマーは上記のような性質をもつことを明らかにした。また実際に作製した膜を用いて塩濃度やpHを変化させて有機物を含んだ水溶液をろ過し、優れたファウリング抑制能を有することを実証した。

研究成果の概要(英文)： Fouling is a critical issue when membranes are used in wastewater treatment processes and in bioseparation processes because it drastically decreases membrane performances. This study aimed to develop membranes whose low-fouling properties were maintained under various salt/pH conditions. The most important points for this development was the choice of the polymers that don't change their hydration structures under different salt/pH conditions, and one carboxybetaine polymer and one nonionic polymer were demonstrated to have such a characteristics. Furthermore the membranes modified with these polymers were successfully demonstrated to have excellent low-fouling properties by conducting filtration tests of aqueous solution containing organic materials under different salt/pH conditions.

研究分野：化学工学

キーワード：膜 ファウリング 水処理 改質 DSC

### 1. 研究開始当初の背景

膜を用いた水処理プロセスは、水中に含まれる有機物を膜により阻止し、透過液として清澄な水を得るものであるため、膜面および膜細孔内が除去対象の有機物により汚れ、膜性能が低下するファウリングが問題となっている。また、膜を用いて有用タンパク質等の分画 / 濃縮を行うバイオセパレーション技術に関する研究も近年再び注目を集めている。本技術においても分画 / 濃縮対象の有機物によるファウリングが問題とされている。

膜の親疎水性はファウリングに影響を与える最も重要な因子の1つと指摘され、低ファウリング膜の研究開発は行われてきた。すなわち「疎水性膜面は、疎水性相互作用によりタンパクなどの有機物が非特異的に吸着するため、ファウリングしやすい」というコンセプトの下、膜面を親水化することが低ファウリング膜開発の最大の戦略であった。実際、親水性ポリマーで膜面を修飾することでファウリングが低減する、といった報告は多い。しかもこの手法は、精密ろ過膜から逆浸透膜まで、膜の種類に依らず一定の成果を収めてきた。しかし親疎水性は物理化学的に極めて曖昧な概念で、これを定量的に評価するのは難しい。そのため「なぜ低ファウリング性を獲得できるのか」という学術的課題に答えることができず、「より低ファウリング性を示す膜を開発するにはどうしたらよいか」という設計へのフィードバックをかけることもできない。

膜研究とは分野が全く異なるが、透析膜や人工血管といった医療用材料にとって、血漿タンパク質などの吸着を抑制する性質(血液適合性)を有していることは重要である。Poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) (以下 MPC ポリマー)や poly(2-methoxyethylacrylate) (以下 MEA ポリマー)などは、これを満足するバイオ材料の例である。血液は、言い方を換えればタンパク質水溶液であり、血液適合性は、言い方を換えれば低ファウリング性である。ここに analogy を見出し、特にバイオ材料として有望視されている、MPC ポリマーに代表される zwitterionic 系ポリマーにより膜面および細孔内部を修飾することで低ファウリング性を獲得しようとする膜研究がここ数年注目を集めている。しかし、「これらのポリマーが低ファウリング性を示す理由」に対して学術的に定量的な解は得られていない。さらに、バイオ材料は血液に対して低ファウリング性を示せば良く、その低ファウリング性は短時間のみ発揮されれば良い(例えば透析膜であれば数時間で良い)。一方で膜として用いる場合、対象となる水源は多様であり、「幅広い塩濃度 / pH 条件下で、しかも長時間低ファウリング性を示す」ことが工学的観点から求められる。

### 2. 研究の目的

研究実施者は、本研究に先立ち、MPC ポリマーと比べて安価な zwitterionic ポリマーであるカルボキシベタイン系の poly(1-carboxy-N,N-dimethyl-N-(2-methacryloylethyl) methanaminium inner salt) (以下 CMB ポリマー) や MEA ポリマーを市販膜の膜表面 / 細孔表面に修飾することで、優れた低ファウリング性を有する膜の開発に成功している。さらに、有機物の膜へのファウリングは水分子を介した現象であることに着目し、CMB ポリマーと MEA ポリマーの水和状態を低温 DSC 法により評価した。水への可溶性が全く異なるものの (CMB ポリマーは水に可溶だが MEA ポリマーは水に不溶)、優れた低ファウリング性を発現するこれらの表面改質ポリマーの水和構造にいくつかの共通点があることを見出し、これらの共通点を定量的に議論・評価した。しかし、この特徴的な水和構造とポリマー分子構造の関係については知見が得られていなかった。そのため、より優れた低ファウリング膜の開発に向けてポリマーの分子設計へフィードバックをかけることもできなかった。そこで「水和状態」という分子レベルの視点から、もう1段ミクロな階層の「電子状態」にも着目し、すなわち「ポリマー分子構造が電子状態を決定し、電子状態が水和状態を決定し、水和状態が低ファウリング性を決定する」という新しい仮説の下、CMB、MPC、MEA ポリマーが低ファウリング性を示す理由を、「分子構造 電子状態 水和状態」の3者の関係に着目して定量的に整理し、膜ファウリング現象を理解することを目的とした。また塩濃度 / pH 環境と低ファウリング性の関係を明らかにすることを目的とした。具体的には、塩濃度 / pH が変化したときポリマーの水和状態がどのように変化するかを低温 DSC 法により明らかにし、さらに膜としての低ファウリング性を、透過試験により明らかにすることを目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 量子化学計算による低ファウリングポリマーの電子状態の評価

Zwitterionic 系ポリマーである MPC ポリマー、CMB ポリマー、ノニオン系 MEA ポリマー、低ファウリング性を示さない *n*-butylmethacrylate (以下 BMA ポリマー)、さらに CMB ポリマーの場合、4 級アンモニウムを形成する N 原子とカルボキシル基を構成する C 原子の間にメチレン基が1個挿入されているが、これを2個、3個と増やしたもの、あるいは CMB のメタクリレート骨格をアクリレート骨格とし、側鎖は全く CMB と同じものについて、Gaussian を用いて量子化学計算を行い、電子状態を評価した。

(2)低ファウリングポリマーの水和状態に塩や pH が与える影響の評価

CMB ポリマーと MEA ポリマーについて、NaCl 水溶液(濃度 0.10 ~ 3.0%)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液(濃度 0.10 ~ 3.0%)、pH4 の酸水溶液、pH10 のアルカリ水溶液を含水溶媒とし、含水率  $W_c = 0.10 \sim 5.0$  g-water/g-dry polymer のサンプルを調製した。この低温 DSC 測定を行い、-100 から 20 までの昇温過程での吸熱発熱カーブから、不凍水・束縛水・低温結晶化水・自由水を分類した。また、含水溶媒を純水として測定した結果と比較した。使用した DSC はパーキンエルマー製 DSC8500 である。

(3)低ファウリング膜の作製と評価

プラズマグラフト重合により多孔ポリエチレン製膜に対し、CMB ポリマーと MEA ポリマーの膜面修飾を行った。

製膜した低ファウリング性膜は、MBR の活性汚泥によるろ過試験、あるいは塩や pH 条件を変化させたタンパク水溶液によるろ過試験に供し、その低ファウリング性を評価した。

プラズマグラフト重合装置、ろ過試験装置は研究実施者による自作である。

#### 4. 研究成果

(1)量子化学計算による低ファウリングポリマーの電子状態の評価

全てのポリマーの電子状態を計算したが、低ファウリングポリマーとそれ以外のポリマーの電子状態を比較しても、特徴の有意な違いを結論づけるまでには至らなかった。今後、より多くのポリマーについて計算を行い、より統計的・定量的に、電子状態の特徴を議論することで、低ファウリングポリマーの開発に繋げることができると考えられる。

(2)低ファウリングポリマーの水和状態に塩や pH が与える影響の評価

一例として、CMB ポリマーの含水溶媒として純水、pH4 の HCl 水溶液、pH10 の NaOH 水溶液を用いた場合の、昇温過程の DSC カーブを Figure 1 に示す。いずれのサンプルも含水率は 0.69 ~ 0.71 g/g に調製している。いずれの場合も、-50 付近に非常にブロードな低温結晶化水に由来するピーク、-30 ~ 5 付近に束縛水に由来する 2 つのピーク、0 付近に自由水に由来するピークが見られる。また仕込み含水溶媒量と、自由水・束縛水のピークから計算される不凍水量を算出すると、これらのサンプルはいずれも不凍水を有することも分かった。

特筆すべき現象として、低ファウリングポリマーに特異的な低温結晶化ピークが、pH を変化させても観察できる点が挙げられる (Figure 1 において 印で示した部分)。さらに自由水・束縛水・低温結晶化水・不透水の

割合も、pH にほとんど依存しないことが分かった。すなわち、CMB ポリマーの含水状態は、溶媒の pH の影響をほとんど受けないと考えられる。

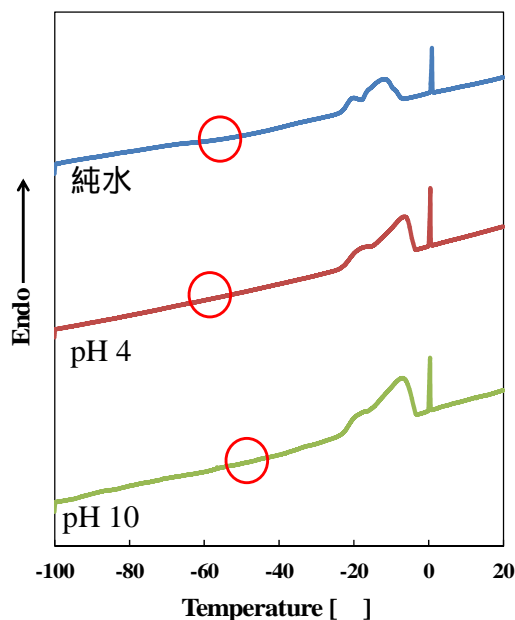


Figure 1. DSC curves of hydrated polyCMB with pure water, HCl aq (pH4), or NaOH aq (pH10).

Table 1. Characteristics of the water structure of polyCMB and polyMEA under different salt/pH conditions

\*CC : Cold Crystallization

	polyCMB	polyMEA
Pure water	Clear CC* $W_{nf} = 0.5$	Clear CC*
NaCl aq. (0.10 ~ 3.0%)	Similar as polyCMB - water	Similar as polyMEA - water
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> aq. (0.10 ~ 3.0%)		
Acid & base (pH 4 ~ 10)		

一連の結果を Table 1 に纏めて示す。CMB ポリマー、MEA ポリマーいずれの場合も純水系では明確な低温結晶化(CC)が見られ、CMB ポリマーではサンプルの含水率に依らず不凍水量が 0.5 g/g 程度であった。この値は MPC ポリマーと同等である。また CMB ポリマー、MEA ポリマーいずれの場合も、その水和構造は塩の種類や濃度、pH によらず、純水の系とほとんど同じであった。すなわち、これらのポリマーの水和構造は塩や pH に影響を受けず、よって低ファウリング性も塩や pH によって失われない可能性が示された。

(3)低ファウリング膜の作製と評価

一例として、CMB ポリマーで修飾した膜の BSA 水溶液に対する低ファウリング性に pH(5.2) が与える影響を評価した結果を

Figure 2 に示す通り、ろ過初期は純水のみを透過させ、未処理膜と CMB 修飾膜いずれの場合もフラックスが  $4.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  となるように圧力を設定している。その後、濃度が 1000ppm となるように BSA を添加してフラックスの挙動を追跡したところ、未処理膜ではファウリングによりフラックスの低下が見られたが、CMB で修飾した低ファウリング膜ではファウリングによるフラックスの低下が認められなかった。このように低ファウリング膜は塩や pH に影響を受けず、高いファウリング抑制能を発現する可能性が示された。

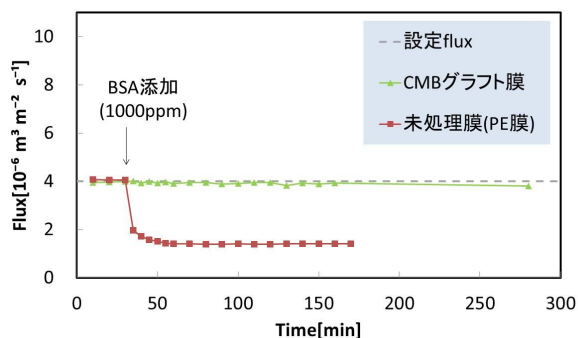


Figure 2. Time courses of flux when 1000ppm BSA solution was filtered with unmodified or modified membranes.

## 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)

Kazuki Akamatsu, Miyuki Okuyama, Keita Mitsumori, Akihiro Yoshino, Aiko Nakao, Shin-ichi Nakao, Effect of the composition of the copolymer of carboxybetaine and n-butylmethacrylate on low-fouling property of dynamically formed membrane, Sep. Purif. Technol., 118, 463-469 (2013) DOI: 10.1016/j.seppur.2013.07.034

### 〔学会発表〕(計 10 件)

Kazuki Akamatsu, Shin-ichi Nakao, Integrated Intelligent Satellite System (IISS) for Regional Water Resources Utilization, World Engineering Conference and Convention 2015, November 29 - December 2, 2015, Kyoto, Japan (INVITED)

Kazuki Akamatsu, Takaaki Furue, Fang Han, Shin-ichi Nakao, Development of low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate) by plasma graft polymerization method, 2015 North American Membrane Society Meeting, June 1-3, 2015, Boston, United States

赤松憲樹、中尾真一、水和構造に着目したフ

ァウリング防止膜の開発, 第 63 回高分子討論会, 2014 年 9 月 24 日 ~ 26 日 長崎大学

Kazuki Akamatsu, Keita Mitsumori, Akihiro Yoshino, Miyuki Okuyama, Keiko Yonemura, Shin-ichi Nakao, A Facile Surface Modification Method for Obtaining Low-Fouling Properties Using Carboxybetaine-Based Polymers, The 10th International Congress on Membranes and Membrane Processes, July 20-25, 2014, Suzhou, China

Kazuki Akamatsu, Development of Low-Fouling Membranes; A novel Strategies Focused on Hydration Structures, Cutting-Edge Technologies of Wastewater Treatment and Water Reuse for Water Environment in Indonesia, June 5, 2014, Jakarta, Indonesia (INVITED)

赤松憲樹, 水和構造に着目した低ファウリング膜の開発, 第 30 回ニューメンブレテクノロジーシンポジウム 2013, 2013 年 11 月 29 日 三田 NN ホール (INVITED)

赤松憲樹、米村恵子、中尾真一、低ファウリング性付与を実現する膜面改質ポリマーの水和構造, 膜シンポジウム 2013, 2013 年 11 月 7 日 ~ 8 日 京都府立医科大学

赤松憲樹、米村恵子、中尾真一、カルボキシメチルベタインポリマーの水和状態に塩が与える影響, 化学工学会第 45 回秋季大会, 2013 年 9 月 16 日 ~ 18 日 岡山大学

Kazuki Akamatsu, Miyuki Okuyama, Keita Mitsumori, Akihiro Yoshino, Shin-ichi Nakao, Surface modification of ultrafiltration membranes with carboxybetaine-based polymers by dynamic forming method for obtaining low-fouling properties, The 7th IWA Specialized Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse, August 25-29, 2013, Toronto, Canada

Kazuki Akamatsu, Keita Mitsumori, Akihiro Yoshino, Shin-ichi Nakao, Low-fouling membranes modified with copolymers of carboxybetaine and n-butylmethacrylate using dynamic forming method, The 8th Conference of Aseanian Membrane Society (AMS 8), July 16-19, 2013, Xi'an, China

### 〔図書〕(計 1 件)

赤松憲樹, 第 4 章第 2 節 水のミクロ構造の理解に基づくファウリング抑制膜の開発 ファウリングの原因と対策・抑制技術, S&T

出版、188-195 (2016)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔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・先進工学部・准教授  
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：