

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 29 日現在

機関番号：32714

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14209

研究課題名(和文)リン脂質ポリマーを利用した新規分離膜の開発

研究課題名(英文)Development of novel membranes with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer

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・教授

研究者番号：20333156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：新規ろ過膜の開発を目的として2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマーによる膜の表面修飾を行った。ここではポリマー層の構造制御が可能な表面開始原子移動ラジカル重合(SI-ATRP)法を利用した。その結果、耐汚染性ととも高い透水性と高い溶質阻止性を持たせた膜を開発できた。ポリマー層の構造を最適化することで、より高機能な膜の開発が可能になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Membrane fouling caused by adsorption of organic foulants onto membrane surfaces is a difficult problem in various applications. Surface modification of porous membranes with poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (PMPC) that is a well-known artificial biomaterial has a high potential for preparing anti-fouling surface. In this study, surface of ceramic microfiltration membranes was modified with PMPC brushes in order to develop the novel membranes with high antifouling property and high water permeability. Rejection property of the membrane can be also controlled with length of polymer chains. The PMPC brush was prepared by using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) method. The performances of the ceramic membranes modified under various polymerization conditions were evaluated by filtering tests. As a result, effectiveness of the modification method for development of the novel membranes were suggested.

研究分野：化学工学

キーワード：ろ過膜 ファウリング 表面修飾 SI-ATRP法 SPG膜 MPC

1. 研究開始当初の背景

(1) ろ過膜のファウリングは、膜汚染物質(ファウラント)の膜表面への堆積や吸着によって生じる。特に吸着は、不可逆的ファウリングの主要因となるため、吸着抑制に有効な膜の表面修飾法の確立が課題である。タンパク質に対して高い吸着抑制効果を示す2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(以下MPC)は、水との親和性が高く、ろ過膜の耐ファウリング性付与に有効と期待されている。

(2) MPC ポリマーの吸着抑制効果は、ポリマーと水との高い親和性に由来するとされている。ろ過膜の表面をMPCポリマーで修飾することで、耐ファウリング性だけでなく、高い透水性を維持したままポリマー鎖長で溶質に対する阻止率を制御できる新規膜の開発が可能と考えられる。

2. 研究の目的

(1) MPC ポリマーを利用した新規膜開発のコンセプトを図1に示す。一般に、ポリマーによる多孔膜の表面修飾では、細孔が緻密化し、それにより透過性の低下と阻止率の上昇が見られる。MPC ポリマーの特異な性質を利用することができれば、耐ファウリング性の付与とともに、透水性を維持した状態で分画性が制御できる画期的な膜が実現可能と考えられる。本研究では、新規膜のコンセプトを検証することを目的の一つとしている。

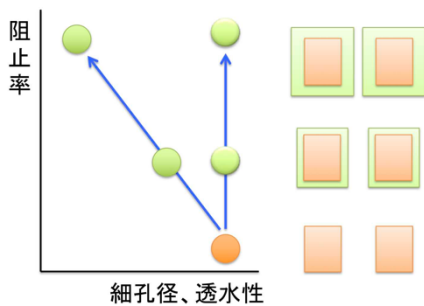


図1 新規膜の開発コンセプト

(2) ポリマー鎖を固定した基材の表面物性は、ポリマーの長さや密度によって変化する。本研究では、複雑な三次元構造を持つ多孔質なる過膜の性能を制御するため、それらを任意に制御する技術が不可欠である。そこで本研究では、均一なポリマーブラシの構築が可能な表面開始原子移動ラジカル重合法(surface-initiated atom transfer radical polymerization、以下SI-ATRP法)を膜の表面修飾に用いる。ポリマー層構造の制御技術を確立するとともに、表面修飾条件が膜性能に及ぼす影響を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 平滑なシリコンウェハと多孔質なる過膜を基材とし、以下(2)の方法により表面修飾を行った。シリコンウェハでは、作製条件によるポリマー層の構造および表面物性の変化を検討し、ろ過膜の表面修飾に対する知見を得た。ろ過膜には、孔径50nmの管状膜および孔径400nmの平膜の二種類のシラス多孔質ガラス膜(以下SPG膜)を基材として利用した。

(2) 基材の表面修飾は、APTESによるアミノ化、BiBBによる開始剤化、MPC重合の三段階で行った。アミノ化では、APTESのトルエン溶液に基材を浸漬し加熱する溶液法と、APTES溶液を減圧し基材に蒸着させその後アニールさせる蒸着法を用いた。重合法には、SI-ATRP法(他、還元剤を利用するSI-ARGET ATRP法(activators regenerated by electron transfer ATRP)を用いた。SI-ATRP法では、メタノール溶液に開始剤化した基材を入れ、窒素バブリング、凍結脱気させた後、目標とする重合度DPに応じ、MPCモノマー、Cu(I)Br、2,2'-bipyridine、EBIBを加え、所定温度、時間で重合を行った。SI-ARGET ATRP法でも基本的に同様の操作であるが、溶液にはメタノールと純水の混合溶液を利用し、これにMPCモノマー、Cu(II)Br<sub>2</sub>、2,2'-bipyridine、L-Ascorbic acidを入れ所定の温度および時間で重合を行った。いずれの場合もフリーの開始剤として適宜EBIBを添加した。

APTES: (3-Aminopropyl) triethoxysilane  
BiBB: α-bromoisobutyryl bromide  
EBIB: ethyl 2-bromoisobutyrate

(3) 表面修飾の前後における表面状態の分析は、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)により行った。SPMでは、観察の他、ダイナミックモードによる凹凸の評価、コンタクトモードによる吸着力の測定を行った。吸着力の測定では、シリカ粒子をプローブとするカンチレバーを利用した。MPCポリマー層の厚さはエリブソメータにより測定した。シリコンウェハの親疎水性の変化は、純水滴下時の接触角で評価した。

(4) 膜の性能は、純水、デキストラン水溶液、牛血清アルブミン(BSA)水溶液をろ過した際の透過流束と見かけの阻止率により評価した。管状膜ではクロスフローろ過法を、平膜ではデッドエンドろ過法を利用した。デキストランには、平均分子量約25万のT250と約7万のT70を利用した。供給液濃度は、デキストランでは50 mg/L、BSAでは1000 mg/Lとし、透過液濃度は全有機体炭素計(TOC)により測定した。

4. 研究成果

(1) シリコンウェハ上にMPCポリマー層を作製し、ポリマー層の構造と表面物性に対する

る作製条件の影響を検討した。FT-IR 分析により MPC ポリマーの重合が確認できた。また、表面の水接触角の測定により、重合時間の増加とともに表面が親水化されることも確認できた。MPC ポリマー層が形成されたシリコンウェハの表面を利用して吸着力を測定した結果、未修飾の表面に比べ吸着力が約 1/10 に低下した。なお、多孔膜に対しても FT-IR により MPC ポリマーの重合が確認できた。

(2) フリーの開始剤として EBIB を利用してシリコンウェハ上にポリマー層を作製した。重合度  $DP(=[MPC]/[EBIB])$  によりポリマー層の厚さを制御した結果を図 2 に示す。SI-ATRP 法では、数十 nm 程度の厚さのポリマー層が作製できた。また、ポリマー層の厚さは重合度 DP に比例して増加する傾向が見られた。ポリマー層の厚さは重合時間によっても制御できた。(1) で得られた親水性の変化は、ポリマー層厚さの影響と考えられる。一方、還元剤を利用した SI-ARGET ATRP 法では、SI-ATRP 法よりも厚いポリマー層が形成された。これは、SI-ARGET ATRP 法では、重合時の酸素の影響を受けにくく、長い鎖長の作製に適していることを示唆している。最大 170 nm のポリマー層が得られた。なお、鎖長の増加とともに表面の平滑性は低下し、流動性が増加する傾向が見られた。

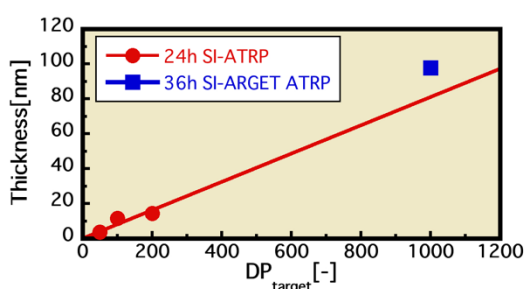


図 2 重合度 DP によるポリマー層厚さの制御

(3) (2) の成果を元にもろ過膜の表面修飾を行った。SI-ATRP 法で孔径 50nm の SPG 管状膜への重合を試みた。設定重合度 DP が低くポリマー鎖長が短い場合でも透水性の低下が確認された。これはアミノ化によって形成した APTES 層が原因となり透過抵抗が増加したためと推測された。そこで APTES 濃度を変化させて表面修飾を行ったところ、低濃度のアミノ化処理により基材と同程度の透水性を示す膜が得られた。クロスフローろ過法で Dextran 水溶液による性能評価を行ったところ、基材と同程度の透水性を示し、かつ高い阻止率を持つ膜を作製することができた。

(4) (3) の成果を元に、孔径 50nm の SPG 管状膜の性能に対するポリマー鎖長の影響を検討した。その結果、ポリマー鎖の長さに応じてデキストランに対する阻止率が変化した。一方、ポリマー鎖が長い場合、透水性は大きく低下した。同様の結果は、孔径 400nm

の SPG 平膜を利用し、シリコンウェハ上に厚さ 170nm のポリマー層を形成させた条件で重合を行った修飾膜でも確認された。この場合は、透水時間に応じて透水性が徐々に回復し最終的に修飾前の半分程度で安定した。以上の原因として、鎖長の増加にともなう細孔内ポリマーの構造の変化が考えられる。つまり、基材膜の複雑な三次元構造上に作製したポリマー層では、重合の進行によりポリマー鎖の密集が起こりやすく、MPC の親水基が表面に出られなくなることも、また、ポリマー鎖の伸張とともに細孔内での密度が上昇し水分子の透過が妨げられることが原因と推測された。ポリマー鎖密度の影響を推察するため、膜性能に対するポリマー層構造の影響をモデル化し考察した。

(6) 孔径 400nm の SPG 平膜に MPC ポリマーを修飾し耐ファウリング性を検討した。ここでは BSA を利用したファウリング試験により BSA の吸着量を評価した。MPC ポリマー修飾膜は未修飾膜に比べ吸着量が低下し、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。一方、十分な吸着抑制には至らず、細孔内部への吸着の影響も確認された。このことから、細孔内部への修飾方法が新たな課題となった。

(7) MPC ポリマー鎖の影響を透水性、阻止率、耐ファウリング性により評価した。MPC ポリマー鎖の効果は確認されたものの、新規膜の開発コンセプトの妥当性を明確に実証することはできなかった。今後、多孔膜に適した表面修飾条件を見出すことで新規膜のコンセプトの実現が可能と考えている。

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 9 件)

- ① 陳佳泉、市村重俊、石原一彦、リン脂質ポリマーブラシを利用した多孔膜の表面改質、第 4 回 海水・生活・化学連携シンポジウム、2017. 10. 27、宮古市文化会館(岩手県・宮古市)
- ② 市村重俊、高萩侑希、古澤菜由子、ナノ粒子の膜透過性に対する表面相互作用の影響、分離技術会 2017 年度年会、2017. 5. 27、明治大学生田校舎(神奈川県・川崎市)
- ③ 橋本なつみ、陳佳泉、市村重俊、石原一彦、表面開始原始移動ラジカル重合法による耐ファウリング性新規分離膜の開発、日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会、2017. 3. 2、海峡メッセ下関(山口県・下関市)
- ④ 佐野未織、入島来夢、市村重俊、石原一

彦、MPC ポリマーによる表面処理条件がセラミック多孔膜のタンパク質吸着におよぼす影響、日本海水学会若手会第 8 回学生研究発表会、2017. 3. 2、海峡メッセ下関（山口県・下関市）

- ⑤ 橋本なつみ、陳佳泉、市村重俊、石原一彦、耐ファウリング性新規分離膜の開発を目指したリン脂質ポリマーブラシの作製とキャラクターゼーション、第 3 回 海水・生活・化学連携シンポジウム、2016. 10. 13、日大工学部（福島県・郡山市）
- ⑥ 佐野未織、入島来夢、市村重俊、石原一彦、MPC ポリマー処理膜の耐ファウリング性及びゼータ電位に対するろ過条件の影響、第 3 回 海水・生活・化学連携シンポジウム、2016. 10. 13、日大工学部（福島県・郡山市）
- ⑦ 市村重俊、佐野未織、入島来夢、石原一彦：ろ過条件および液性状が表面処理膜の性能に及ぼす影響、化学工学会第 48 回秋季大会、2016. 9. 6、徳島大学（徳島県・徳島市）
- ⑧ S. Ichimura, N. Uchida, K. Fukazawa, K. Ishihara, Effect of surface modification with 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine polymer on membrane performances, The 10<sup>th</sup> conference of Aseanian Membrane Society, 2016. 7. 28、奈良春日野国際フォーラム 麓（奈良県・奈良市）
- ⑨ 後野達哉、奥浜弘基、市村重俊、深澤今日子、石原一彦、新規分離膜の開発を目指したリン脂質ポリマーブラシの作製、第 2 回 海水・生活・化学連携シンポジウム、2015. 10. 23、石巻専修大学（宮城県・石巻市）

〔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

<http://ichi.biokait.jp>

○依頼講演（計 2 件）

- ① 市村重俊、海水資源回収プロセスにおける膜の利用、海水資源・環境シンポジウム 2015 -海水総合利用への展開と展望-、2016. 3. 29、千葉工大（千葉県・習志野市）
- ② 市村重俊、ろ過膜のファウリングと対策 -リン脂質ポリマーによる表面処理の効果-、第 45 回荷電膜コロキウム、

2015. 12. 10、財団法人塩事業センター海水総合研究所（神奈川県・小田原市）

## 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・教授

研究者番号：20333156