

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：14303

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06912

研究課題名(和文) バイオマスを由来とする高透水性水処理膜の創製

研究課題名(英文) High performance membranes for water purification prepared from bio-based materials

研究代表者

清水 美智子 (Shimizu, Michiko)

京都工芸繊維大学・グローバルエクセレンス・助教

研究者番号：30759965

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酢酸セルロース基材にセルロースナノファイバーを補強材として混合することで、高透水性かつ高強度を両立した新規水処理膜を作製することを目的とした。膜強度と透水量の増加を両立させるためには、疎水性である酢酸セルロース基材中において親水性のセルロースナノファイバーが十分に分散することが必須である。そのため、セルロースナノファイバーの表面改質に着目し、膜性能との関係を検討することで複合膜作製の基盤技術の確立を目指した。これらの検討の結果、セルロースナノファイバーの表面構造を制御することで、優れた膜特性を有する複合膜を作製することができた。

研究成果の概要(英文)：Cellulose acetate (CA) membranes with surface-modified cellulose nanofibrils (CNFs) were designed for water purification systems. Surface-modified TEMPO-oxidized CNFs dispersed in organic solvents were added to cellulose acetate solutions. CA membranes with CNFs were prepared by phase inversion process. Pure water flux and solute permeability of the membranes were measured using a cross-flow filtration system. The water permeability, pore structures and mechanical properties of the membranes were changed by adding CNFs. These results indicate that the surface modification of CNFs have an important role for increasing the affinity between CA and CNFs.

研究分野：木質材料科学

キーワード：水処理膜 セルロースナノファイバー 酢酸セルロース 表面改質

1. 研究開始当初の背景

人口増加や経済成長に伴う水不足は、世界的な問題である。膜を利用した純水製造技術は、蒸発法などと比較して省エネルギーで純水が得られることから、今後主要な水処理技術となると予想される。水処理膜の有機系素材には、芳香族ポリアミド系高分子と酢酸セルロース(CA)系の2種類が主として用いられている。これらの水処理膜は性能が低下すると交換される消耗品であるため、バイオマス由来のCAを用いた水処理膜は、環境調和性のある素材で省エネルギーな水処理が可能という利点を有する。しかしCA膜はポリアミド系高分子膜と比較して透水量が低いという課題があるため、さらなる利用の促進には透水量や膜強度の向上が必要である。

一方、高結晶性の天然セルロースマイクロフィブリルからなるセルロースナノファイバー(CNF)は、バイオマス由来の補強材としての利用が期待されている。高強度かつ高アスペクト比、高比表面積を有するCNFは、高分子基材に対する補強効果が極めて高く、少量で十分な効果を与えることが可能である。しかしその反面、CNFは多数の水酸基を有するため親水性であり、疎水性の高分子基材と混合すると凝集しやすく補強効果が十分に発揮されなかった。これまでCNFの疎水化には誘導体化などが検討されてきたが、これらの方法は調製に多量の有機溶媒を必要とするだけでなく、CNFの結晶性や分散性を著しく低下させてしまうという課題がある。

本申請者はCNFの疎水化のため、これまでCNF表面にカルボキシ基を有するTEMPO酸化CNFに対してイオン交換を行い、その材料特性について詳細に検討してきた。例えば、カルボキシ基の対イオンを4級アンモニウムイオンに交換したCNFは、水だけでなくアミド系溶媒やアルコールなどの有機溶媒中でも孤立分散することが明らかとなった。この対イオン交換という手法は、簡便かつ効率的であるというだけでなく、反応によりCNFの結晶性を損なうことがない。そのため、CNFの補強効果を最大限に発揮できる表面改質法だといえる。

2. 研究の目的

本研究では、CA基材にCNFを補強材として混合することで、高透水性かつ高強度を両立した新規水処理膜を作製することを目的とした。手法として、4級アンモニウムイオンにより表面が修飾されたカルボキシ化CNFを用いた。この表面が疎水的であるCNFを用いることで、疎水性のCAと親水性のCNF間の相互作用が働き、優れた機械特性の発現が期待できる。さらに、CNFの表面構造と複合膜の性能や構造との関係について知見を得ることで、廃水処理から脱塩処理まで幅広い用途での利用に向けた、新規水処理膜の基盤技術を確立する。

3. 研究の方法

本研究では、表面を修飾したCNFを用いてCA膜との複合化を行った。CNFには、TEMPO(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン1オキシル)酸化CNFを用いて、カルボキシ基の対イオンを4級アンモニウムイオンに交換した。その後、有機溶媒中で分散させたCNFをCAと混合し、CA平膜(CNF-CA膜)を作製した。さらに、表面修飾方法の異なるCNFとCA間の相互作用について評価方法を検討した。得られた膜に対して、透水性や孔径などの膜性能や機械特性、抗菌性についても評価を行い、複合膜作製条件と膜特性との関係について考察を行った。以上の検討より、透水性能や機械特性などに優れたCNF-CA膜の作製を目指した。

(1) CNF-CA膜の作製

CNFを混合したCA膜の作製を行った。膜強度と透水量の増加を両立させるためには、疎水性であるCA基材中において親水性のCNFが十分に分散することが必須である。そこで、4級アンモニウムイオンを有するCNFの有機溶媒分散液を調製し、CA溶液と混合した。溶媒は、CAの良溶媒であるアセトンやジメチルアセトアミドなどを用いた。キャスト浸漬法により、CNF/CA混合溶液からCNF-CA平膜を作製した。これら表面疎水的なCNFを選択することで、CA基材中でCNFが凝集することなく分散し、効率的な補強効果が期待できる。

(2) CNF/CA界面における相互作用の評価

CNFの補強効果を最大限に得るためには、CNFとCAの親和性が重要となる。そのため、表面を修飾したCNFとCAの界面における相互作用を評価した。この評価は、コロイドプローブを備えたAFMを用いて行った。コロイドプローブに接着したセルロース微粒子間の相互作用を評価した既報を発展させ、表面修飾を行ったCNFとCAについて、同手法の応用可能性を検討した。CNFとCA間の相互作用を評価し、CA基材中におけるCNFの分散性との関係について実験的に明らかにした。

(3) CNF-CA膜の透水性、構造特性評価

クロスフロー型平膜評価装置を用いて、CNF-CA膜の純水透過性能を評価した。同時に、塩化ナトリウムや硫酸マグネシウムなどの価数やイオン半径の異なる塩、アルブミンなどのタンパク質などの溶質を実験に用いることで、膜分離性や孔径の評価を行った。さらに、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた表面・断面観察により膜構造を解析し、透水性能や分離性能との関係を明らかにした。これらの検討より、CA基材中でCNFが良好に分散し、高い透水性能を示すCNF-CA膜の作製条件を決定した。

(4) CNF-CA膜の機械特性評価

水処理膜を扱う上で重要視される機械特

性は、弾性率や引張強度である。これらの点を中心に、精密万能試験機などを用いて CNF-CA 膜の機械特性を評価した。また、CNF による補強効果について既存の CNF 複合材料と比較し、膜構造などのパラメータと関係づけた。

以上の検討結果より、CNF-CA 膜の膜性能と構造や機械特性との関係を体系的に明らかにし、CNF 複合化により高機能性を付与した新規水処理膜作製のための基盤技術の確立を目指した。

4. 研究成果

(1) CNF-CA 膜の作製条件について検討し、水処理膜の特性を評価した。膜強度と透水量の増加を両立させるためには、疎水性である CA 中において親水性の CNF が十分に分散することが必須である。そのため、まず CA との親和性を向上させるため、疎水的なアルキル鎖を有する 4 級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行った CNF を調製した。水処理膜の作製には様々な溶媒を用いた結果があるが、本研究ではジメチルホルムアミド (DMF) /アセトン/iPA の混合溶媒系を用いた。DMF 中で分散した CNF 分散液を調製し、CA 溶液と混合、攪拌を行った後静置した。その後、超音波により CA と CNF の混合溶液の脱泡処理を行い、キャスト浸漬法により複合平膜を作製した。得られた複合平膜は、卓上クロスフロー型平膜評価装置を用いて透水性能と分離性能について評価した。

様々な塩やタンパク質粒子を用いて透水試験を行った結果、作製した混合膜の限外ろ過膜としての分離性能については、CNF 混合による大きな違いはみられないことが判明した。また、純水の透水性能は CNF 添加により増加した。さらに、キャスト浸漬法において乾燥時間を設けない方が、良い透水性能や分離性能を示すことが明らかとなった。SEM を用いて複合平膜の表面と断面を観察した結果、CNF の凝集は観察されなかった。さらに陽電子消滅法測定により膜の全体構造を評価したところ、CNF 混合により膜孔径は増加することが判明した。従って、透水性能の増加と塩化ナトリウムの分離性能の低下は膜孔径の増加によるものと推察された。複合膜に対して引張試験を行ったところ、引張強度や引張歪み、破壊仕事の項目において向上が認められた。つまり、膜の孔径が増加し疎な膜構造により膜強度が低下する可能性があるにも関わらず、引張弾性率・引張強度が低下しなかったといえる。これは、ナノファイバーが凝集せず酢酸セルロース中で均一に分散しているため、効果的な補強効果が発現したためだと考えられる。従って、CNF の表面改質を行うことにより、CA 膜の透水・分離性能を維持したまま強度の向上が見込めることが明らかとなった。

(2) CNF を用いた複合材料作製において、CNF の補強効果を最大限に得るためには CNF の表面改質が重要である。これまで様々な CNF の表面改質方法が提唱されてきているが、効率的に CNF の分散性を向上させるためには、CNF の表面改質方法の選択において CNF と基材との親和性を実験的に評価できる手法が必要となる。そこで、CNF と CA 間の親和性の評価方法について検討した。手法として、2 成分間の接着力を原子間力レベルで測定可能なコロイドプローブ AFM 法による測定を行い、本研究内容に適用し得るかを検討した。まず、疎水的なアルキル鎖を有する 4 級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行った CNF の薄膜フィルムを作製した。次に、AFM カンチレバーにシリカ粒子とポリスチレン粒子を接着させ、この CNF フィルムに接近させた。カンチレバーの接近・離脱時において働く両成分間の接着力を測定することで、CNF の表面改質法による違いを評価した。その結果、異なる表面構造を有する CNF 薄膜フィルムは、粒子との間で異なる接着力を発現することが明らかとなった。従って、表面改質に用いる 4 級アンモニウムイオンの種類によって酢酸セルロースとの親和性が異なることで、作製した複合膜の透水性能や分離性能といった膜性能、構造特性、機械特性が異なる可能性が示唆された。

(3) 以上の結果より、本研究では CNF の表面構造をイオン交換という手法により制御し、CA 複合膜作製に必要な CNF の表面改質方法を選択することができた。さらにこの CNF を用いて作製した CNF-CA 複合膜は、CA 単独膜と比較して純水性能や膜分離性能が増加し、また機械強度も向上することが明らかとなった。この要因として、CNF の表面改質に用いた 4 級アンモニウムイオンと CA との親和性に着目し、コロイドプローブ AFM 法を用いた測定を行った。その結果、4 級アンモニウムイオンの種類により CA との親和性が異なる可能性が明らかとなった。今後は、CNF の表面改質に用いるイオンと CA との親和性を実験的に評価することで、さらなる CNF-CA 複合膜の膜特性の向上に寄与することが出来ると考えられる。また、CNF を用いた複合材料の作製には CNF と CA の親和性が最も重要な課題となるが、これまで CNF と高分子基材との親和性を直接的に評価した例は極めて少ない。従って、コロイドプローブ AFM 法による相互作用と複合材料特性との関係を体系的に示すことは、今後 CNF を用いた複合材料の研究開発を促進する上で新たな評価指標を提示することが可能となり、学術的に有意義なものだといえる。

<引用文献>

(1) Shimizu M., Saito T., Isogai A., Bulky quaternary alkylammonium counterions enhance the nanodispersibility of

2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl-oxidized cellulose in diverse solvents, Biomacromolecules, 15, 2014, 1904-1909

(2) Olszewska A., Valle-Delgado J. J., Nikinmaa, M., Laine J., Osterberg M., Direct measurements of non-ionic attraction and nanoscaled lubrication in biomimetic composites from nanofibrillated cellulose and modified carboxymethylated cellulose, Nanoscale, 5, 2013, 11837-11844

(3) Ye S. H., Watanabe J., Iwasaki Y., Ishihara K., Novel cellulose acetate membrane blended with phospholipid polymer for hemocompatible filtration system, Journal of Membrane Science, 210, 2002, 411-421

(4) Fujisawa S., Saito T., Kimura S., Iwata T., Isogai A., Comparison of mechanical reinforcement effects of surface-modified cellulose nanofibrils and carbon nanotubes in PLLA composites, Composites Science and Technology, 90, 2014, 96-101

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)

〔学会発表〕(計2件)

(1) 清水美智子、Álvarez-Asencio Rubén、Nordgren Niklas、上殿明良、水処理膜への応用を目指した CNF/CA 複合膜の作製と特性解析、セルロース学会第 25 回年次大会、京都、2018 年

(2) 清水美智子、Álvarez-Asencio Rubén、Nordgren Niklas、上殿明良、CNF/CA 複合水処理膜の作製と膜特性解析、化学工学会第 50 回秋季大会、鹿児島、2018 年

〔図書〕(計2件)

(1) 清水美智子、複合材料化に向けたナノセルロースの幅評価と表面改質、Cellulose Communications, セルロース学会, pp58-61, 2017 年

(2) 清水美智子、イオン交換法を用いた CNF の親水性・疎水性制御、機能紙最前線、機能紙研究会、2017 年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

清水 美智子 (SHIMIZU, Michiko)
京都工芸繊維大学・グローバルエクセレンス・助教
研究者番号：30759965

(2) 研究協力者

Álvarez-Asencio Rubén

Nordgren Niklas

上殿 明良 (UEDONO, Akira)