

## 水和構造に着目した低ファウリング性ナノろ過／逆浸透膜の開発

研究代表者 工学院大学先進工学部環境化学科 准教授 赤松 憲樹

### 1. 緒言

ナノろ過膜や逆浸透膜は、工業用水の脱塩、下排水処理などで広く使用されており、今後も市場規模の拡大が予想されている。しかしこれらの水処理膜は、膜が汚れ性能が低下する「ファウリング」が問題となる。ファウリング防止に関する研究は、膜の研究開発の黎明期から行われており、その多くは親水的なポリマーを用いて膜を作製したり、市販膜の膜表面を修飾する「膜面親水化」を行うものであった。膜面親水化によるファウリング防止は一定の成果を上げ、今日でも主流の方法である。しかし研究代表者は水に不溶なポリマーで膜面を修飾した低ファウリング膜の開発に成功するなど、低ファウリング性を獲得するためには必ずしも親水化を必要とするわけではなく、低ファウリング性発現のメカニズムは未だ明らかとなっていない。研究代表者は、「中間水」と呼ばれる水分子の存在が、低ファウリング性付与に大きな役割を果たしていると考えている。材料界面の水は大きく3種類に分類することができる。第1に材料表面に強く束縛された不凍水、第2にバルク水と同様に材料表面に運動を制御されない自由水、そして第3に材料表面に緩く束縛された中間水である。中間水を有するポリマーは多くはないが、中間水が界面に存在するようなポリマーで膜面修飾を行うと膜に低ファウリング性を付与できることを、計算化学的手法を用いて予測し、実験により実証することに成功している。ただしこれらの成果は、細孔径の大きな精密ろ過膜や限外ろ過膜に対してのみ実証されており、細孔径の小さなナノろ過膜や逆浸透膜の開発には至っていない。

本研究では、図1に示すように、精密ろ過膜の表面および細孔内部を低ファウリングポリマーで修飾することで、膜面に低ファウリング性を付与すると同時に細孔径を縮小制御し、より細孔径が小さなナノろ過膜や逆浸透膜を作製する手法を開発する。膜面に低ファウリング性を付与可能なポリマーは、ポリマーの水和構造に着目してカルボキシベタインポリマー(CMBポリマー)を選定した<sup>[1-3]</sup>。このポリマー修飾を細孔内部でも行うことで、基材となる精密ろ過膜の細孔径を縮小することができ、ナノろ過膜や逆浸

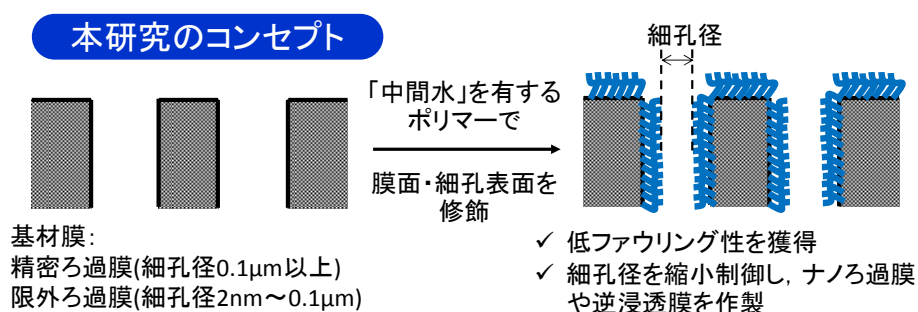


図1 本研究のコンセプト

透膜として使用できると考えた。

## 2. 実験方法

### 2. 1. プラズマグラフト重合法を用いた基材精密ろ過膜への CMB ポリマー修飾

基材としてポリエチレン製精密ろ過膜(細孔径 60 nm, 膜厚 30 μm, 空隙率 41%)を用いた. CMB ポリマー修飾の反応スキームを図 2 に示す. プラズマグラフト重合法は, プラズマ処理により有機物を活性化し, この活性点を足がかりにビニル基をもつモノマーを重合する手法である<sup>[4]</sup>. 基材となる精密ろ過膜に対し, アルゴン 10 Pa 雰囲気下でプラズマ照射を行い, 活性点を生成した. その後, 空気に接触させ, 活性点をパーオキシド基に変換した. 直ちに凍結脱気を繰り返した所定濃度の CMB モノマー溶液を添加すると同時に 80°C の水浴中に保持することで, パーオキシド基の開裂を促し, グラフト反応を進行させた. モノマー溶液の溶媒は純水, 50%メタノール水溶液の 2 種類を用いた. プラズマ照射条件は 30 W, 60 秒, グラフト反応条件は 80°C とし重合時間は変化させた. この膜をエタノールおよび純水を用いて繰り返し洗浄し, 真空乾燥後, 重量変化分析, FT-IR 分析, FE-SEM 分析, クライオ SEM 分析<sup>[5]</sup>を行い, 膜のキャラクタリゼーションとした.

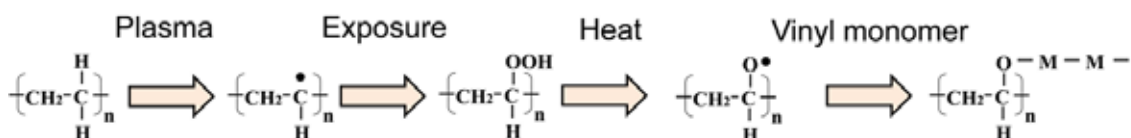


図 2 プラズマグラフト重合法による膜面および細孔内部修飾スキーム

### 2. 2. 透過試験による膜評価

図 3 に示す流通型のセルに膜をセットし, (i)純水, (ii)牛血清アルブミン(BSA)水溶液, (iii)塩化ナトリウム, 硫酸ナトリウム, 塩化マグネシウム, 硫酸マグネシウム水溶液の透過試験を行った. 原液に(i)純水を用いる場合は, 純水フラックスの圧力依存性を評価し, 市販のナノろ過膜や逆浸透膜の純水透過性と比較した. (ii)BSA 水溶液を用いる場合は, 定常フラックスを測定することで, CMB ポリマー修飾膜の低ファウリング性を評価した. (iii)4 種類の塩水溶液を用いる場合は, 阻止率を測定することで膜の脱塩性能を評価した. なお, 見かけの阻

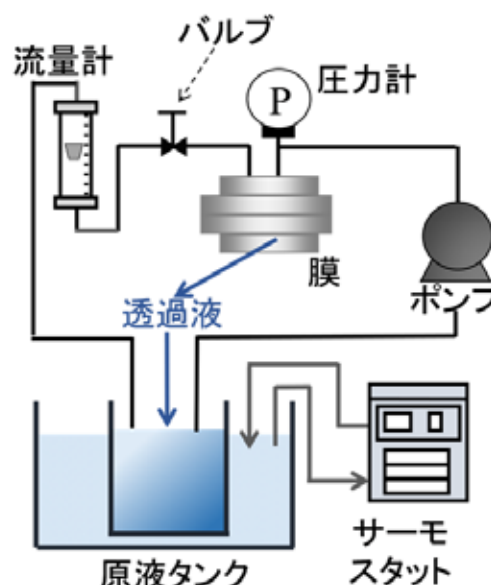


図 3 膜評価用透過試験装置概略図

止率は次式で与えられる.

$$R_{obs} = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100$$

ここで,  $C_f$  は原液濃度,  $C_p$  は透過液濃度であり, 電気伝導度計を用いて測定した. また透過試験では, 透過液も原液に戻すことで  $C_f$  を一定に保持した.

### 3. 結果および考察

#### 3. 1. 製膜結果

CMB 溶液の溶媒に純水を用いた場合は, プラズマグラフト重合時間を長くしても膜重量は変化しなかったが, 50%メタノール水溶液を用いた場合には, グラフト CMB 量が増加する様子が認められた. プラズマグラフト重合では, モノマー溶液の溶媒に有機溶媒が用いられると, グラフト重合速度が非常に小さくなるため, 純水を用いることが一般的である<sup>[6]</sup>. しかし CMB モノマーを用いた場合は, 逆の結果となった. この理由については, 現時点では不明である. また CMB モノマー濃度を 1 ~ 5% の範囲で変化させたところ, モノマー濃度が大きいほど, グラフト CMB 量が増加することが分かった. これは一般的なプラズマグラフト重合の傾向と一致している.

未処理膜, および重合量 0.147, 0.316 mg cm<sup>-2</sup> グラフト膜の FT-IR スペクトルを図 4 に示す. ここで重合量は, 重合 CMB ポリマー量を膜外表面積で割った値として定義した. 1472, 1462 および 1376 cm<sup>-1</sup> に見られるピークは基材のポリエチレン精密ろ過膜に起因し, 1726, 1630 cm<sup>-1</sup> に見られるピーク, および 1388 cm<sup>-1</sup> に見られるシオルダーピークは CMB に起因

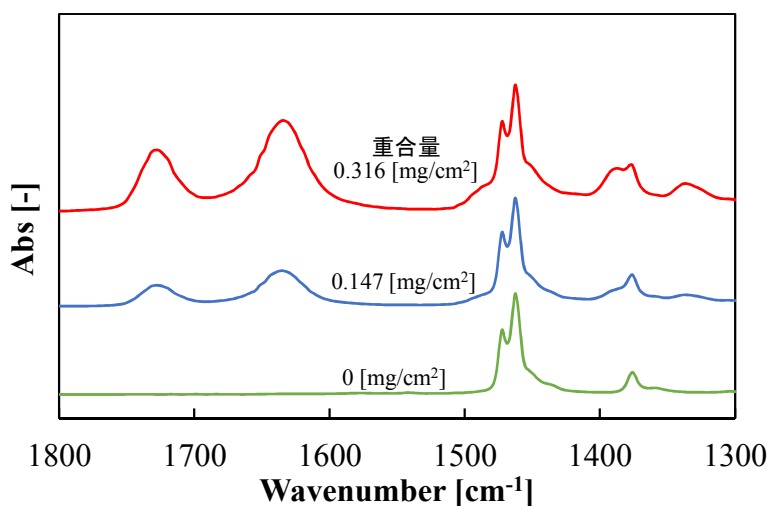


図 4 未処理膜および重合量が 0.147, 0.316 mg cm<sup>-2</sup> の CMB グラフト膜の FT-IR スペクトル

する. また CMB に起因するピークは, 重合量の増加とともに大きくなった.

(a)未処理膜, (b)重合量 0.203 mg cm<sup>-2</sup> グラフト膜の FE-SEM 画像(倍率×50,000), (c)重合量 0.203 mg cm<sup>-2</sup> グラフト膜の FE-SEM 画像(ドライ, 倍率×5,000), (d)含水

した重合量  $0.203 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の cryo-SEM 画像(ウェット, 倍率 $\times 5,000$ )を図 5 に示す. (a)と(b)を比較すると, CMB のグラフト固定により, 細孔径が縮小し細孔表面がスムーズになっている様子が分かる. ただし重合量  $0.203 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜でも, 膜表面には  $10 \text{ nm}$  を超える細孔も確認される. しかし(c)と(d)を比較すると, 含水状態ではほぼ細孔を観察することはできない. これは膜を使用する含水状態では, グラフトした CMB ポリマーが膨潤するためと考えられる. よって, 基材となる精密ろ過膜の細孔径を縮小することができ, 作製したグラフト膜はナノろ過膜や逆浸透膜として使用できる可能性が高いと考え, その後の膜評価に供した.

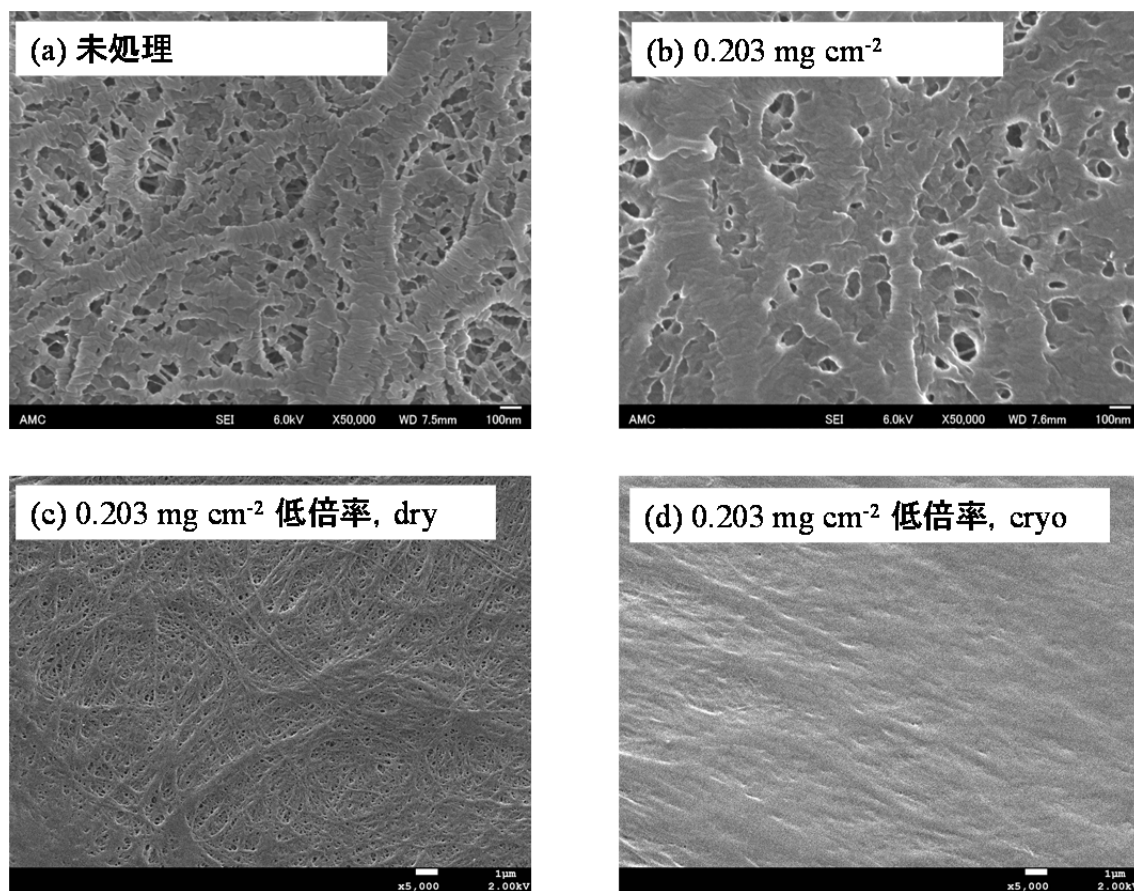


図 5 膜面 SEM 画像:(a)未処理膜, (b)重合量  $0.203 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の FE-SEM 画像(倍率 $\times 50,000$ ), (c)重合量  $0.203 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の FE-SEM 画像(ドライ, 倍率 $\times 5,000$ ), (d) 含水した重合量  $0.203 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の cryo-SEM 画像(ウェット, 倍率 $\times 5,000$ )

### 3. 2. 純水透過性能

重合量  $0.257 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の純水透過試験を, 圧力が  $1 \sim 6 \text{ MPa}$  の範囲で行った. 結果を図 6 に示す. 図 6(a) はフラックスの経時変化を示しているが, 圧力が  $1 \sim 3 \text{ MPa}$  の範囲では, それぞれの圧力条件の試験中に純水フラックスは変化して

いない。しかし圧力が 4 ~ 6 MPa の範囲では、時間の増加とともに純水フラックスが上昇する、特異な傾向が認められた。図 6(b) に、圧力を変更する直前のフラックスを、圧力に対してプロットした。圧力が 1 ~ 3 MPa の範囲では、フラックスが圧力に比例する関係がみられるが、4 MPa 以上の条件では、この直線関係を上回る高いフラックスが得られていることが分かる。このような特異な傾向が見られた理由は、現時点では明らかになっていないが、これは圧力の上昇とともに透過抵抗が小さくなっていることを意味する結果である。よって、圧力の上昇とともに、細孔内部に片末端のみ固定されたグラフト鎖が透過液側へ配向し、有効細孔断面積が圧力の上昇とともに大きくなった可能性がある。

また 3 MPa までの純水フラックスと圧力の比例関係から、本グラフト膜の純水透過係数を算出したところ、 $1.6 \times 10^{-12} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であった。これは市販のナノろ過膜や逆浸透膜と比較して、やや小さな値である。この理由として、グラフト重合量が大きすぎたこと、膜厚方向に均一にグラフトポリマーが固定されているため透過抵抗が大きくなったことが考えられる。よって、細孔内部のグラフトポリマー長さは短くして膜面近傍のグラフトポリマーのみを長くし細孔を小さくするような膜構造が望ましいと考えられ、今後の検討課題である。

### 3. 3. ファウリング防止性能

未処理膜と重合量が  $0.121 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜に対し、最初の 30 分はフラックスが  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  となるように純水を供給し、その後に 1,000ppm の BSA 水溶液を供給したときの、フラックスの経時変化を 図 7 に示す。未処理膜は BSA 添加後にすぐにフラックスが大幅に減少している。これは未処理膜が BSA によりファウリング

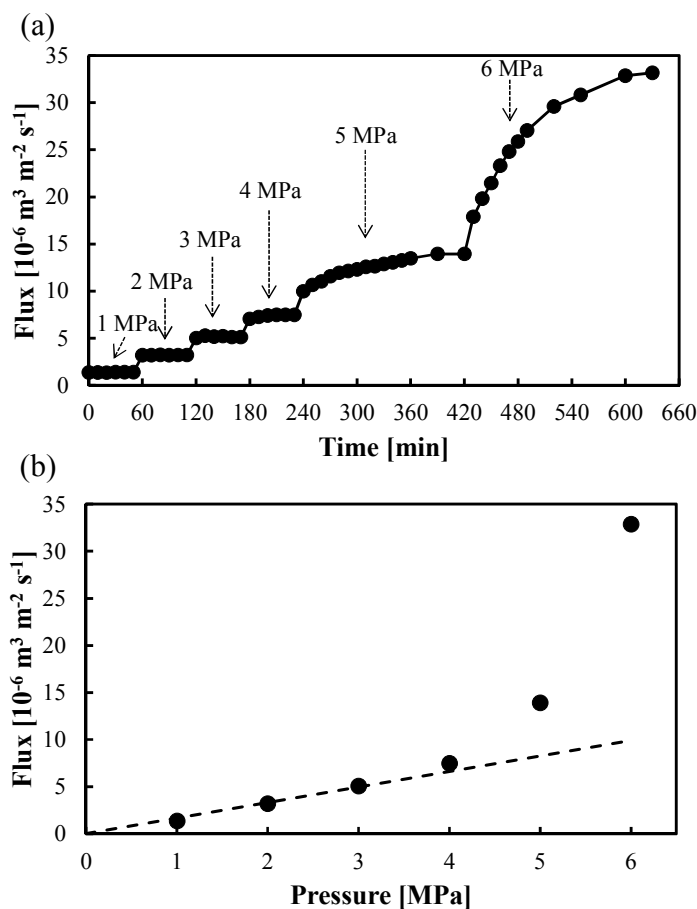


図 6 (a)重合量  $0.257 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜を用いた純水透過試験における純水フラックスの経時変化 (b)純水フラックスと圧力の関係

していることを示すものである。一方で CMB グラフト膜は BSA 添加後もほとんどフラックスが変化しておらず、純水透過時と同程度のフラックスを維持している。これは CMB ポリマーによる膜面修飾により、優れたファウリング防止性能を付与されたことを示すものである。

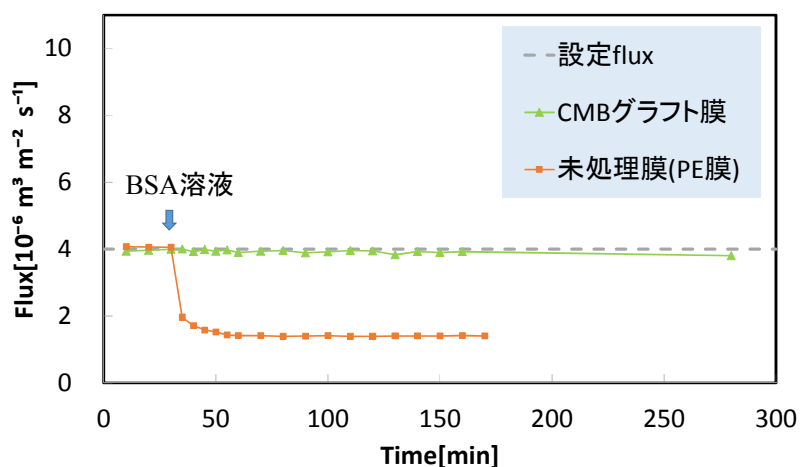


図7 未処理膜と重合量  $0.121 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜を用いた BSA 透過試験におけるフラックスの経時変化

### 3. 4. 塩阻止性能

重合量  $0.0895 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜に対し、フラックスが  $4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  となる際の塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウムの見かけの阻止率を測定した。それぞれの塩の阻止率を表 1 に示す。

表 1  $0.0895 \text{ mg cm}^{-2}$  グラフト膜の塩阻止率

塩	見かけの阻止率 [%]
塩化ナトリウム(NaCl)	18
硫酸ナトリウム(Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	48
塩化マグネシウム(MgCl <sub>2</sub> )	20
硫酸マグネシウム(MgSO <sub>4</sub> )	21

4つの塩では硫酸ナトリウムの阻止率が 48% と最も高く、負荷電膜のもつ阻止率傾向を示していると言える。ただしグラフトしている CMB ポリマーは zwitterionic ポリマーである。

これらの阻止率は市販のナノろ過膜や逆浸透膜と比較して、小さな値である。本グラフト膜と比べて、市販膜は荷電密度が非常に高いためと考えられる。しかし基材となるポリエチレン製精密ろ過膜はこれらの塩阻止性能を示さないことから、プラズマグラフト重合によって膜面および細孔内部にグラフト固定した CMB ポリマーが、これらの塩阻止性能を発現したと結論づけることができ、本研究の製膜コンセプトは正しく示されたと言える。

#### 4. まとめ

「精密ろ過膜の表面および細孔内部を低ファウリングポリマーで修飾することで、膜面に低ファウリング性を付与すると同時に細孔径を縮小制御し、より細孔径が小さなナノろ過膜や逆浸透膜を作製する」というコンセプトに基づいて、低ファウリング性を有するナノろ過／逆浸透膜を、プラズマグラフト重合法を用いて開発した。低ファウリング性を付与すると同時に細孔径を縮小する役割を果たす固定ポリマーは、中間水という特徴的な水和構造を有するカルボキシベタインポリマー(CMBポリマー)を採用した。CMBポリマーの固定量は、重合時間とモノマー濃度で制御でき、FT-IR や FE-SEM を用いてグラフト固定を確認した。開発したグラフト膜の純水透過係数や塩阻止率は、市販膜と比較して小さな値にとどまったが、優れたファウリング抑制能を示すなど、新しいナノろ過／逆浸透膜の作製法として有効であることが実証された。

実用化に向けた今後の課題としては、更なる精緻な膜構造の制御が挙げられる。具体的には、細孔内部のグラフトポリマーの長さは短くして膜面近傍のグラフトポリマーのみを長くし細孔を小さくするような非対称構造が望ましいと考えられる。これを達成するためには、プラズマグラフト条件の変更(たとえばプラズマ照射強度を小さくするなど)が有効と考えられる。

#### 謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の 2016 年度技術研究助成(地球環境・地球温暖化防止技術研究)を受けて実施しました。

#### 引用文献

- [1] K. Akamatsu, M. Okuyama, K. Mitsumori, A. Yoshino, A. Nakao, S. 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)
- [2] R. Nagumo, K. Akamatsu, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, A. Miyamoto, “Assessment of the antifouling properties of polyzwitterions from free energy calculations by molecular dynamics simulations”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 4458-4462 (2012)
- [3] R. Nagumo, T. Ito, K. Akamatsu, R. Miura, A. Suzuki, H. Tsuboi, N. Hatakeyama, H. Takaba, A. Miyamoto, “Molecular dynamics simulations for microscopic behavior of water molecules in the vicinity of zwitterionic self-assembled monolayers”, *Polym. J.*, **44**, 1149-1153 (2012)
- [4] K. Akamatsu, T. Furue, F. Han, S. Nakao, “Plasma graft polymerization to

develop low-fouling membranes grafted with poly(2-methoxyethylacrylate)”, *Sep. Purif. Technol.*, **102**, 157-162 (2013)

[5] N. Natori, M. Kuwata, T. Suzuki, T. Toda, “A novel fracturing device to observe the gut contents of copepod nauplii using a scanning electron microscope”, *Limnology and Oceanography: Methods*, **15**, 567-571 (2017)

[6] T. Yamaguchi, S. Nakao, S. Kimura, “Plasma-Graft Filling Polymerization: Preparation of a New Type of Pervaporation Membrane for organic liquid Mixtures”, *Macromolecules* **24**, 5522 (1991)