

発表番号 1

温度応答性を有する多孔膜を利用した効率的な膜濾過技術の開発

助成研究者：(神奈川県立工科大学工学部) 市村重俊

共同研究者：(神奈川県立工科大学工学部) 辻川浩雄

共同研究者：(東京大学大学院工学系研究科) 山口猛央

1. 研究目的 膜濾過法を利用した水処理プロセスにおいて、細孔の目詰まりによって生じる膜性能の低下(ファウリング)は避けることができない現象である。そこで我々は、N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)を多孔膜の表面に導入した感温性膜を利用し、下限臨界溶解温度(LCST)を境にした水温変化でファウリング物質を取り除くことができる膜洗浄技術の開発を進めてきた。感温性膜の利用で可能となる濾過システムの概念図を **Fig. 1** に示す。図中方法1を用いたこれまでの研究では、水温変化がファウリング物質の除去に有効に作用することが確認されている。これに対し方法2では、膜表面が親水的な状態であるLCST以下の条件で濾過操作を行うことでファウリング抑制の効果が、さらに、洗浄にLCST以上の高温水を利用することで殺菌の効果も期待される。そこで本研究では、以上の二通りの方法の有効性について比較検討を行った。

2. 研究方法 プラズマグラフト重合法を利用して新たにPVDF中空糸膜(細孔径 $0.65\mu\text{m}$ 、内径/外径:1.05mm/1.90mm)を基材とするNIPAM重合膜を作製した。製膜条件としてNIPAMモノマー濃度及び重合時間の影響を主に検討した。NIPAM重合膜の感温性を評価するため透水実験を行った。さらに、パパインをモデルタンパク質として定圧クロスフロー濾過実験を行い、その後、温度を変化させた純水を所定の圧力で透過させた洗浄実験を行い膜性能の回復率を評価した。いずれの実験においても、LCST以上の水温は313K、LCST以下の水温は293Kに設定した。

3. 研究結果と考察 これまでの知見と同様にPVDF基材においても重合条件によって重合量が制御できた。また、透水実験によりNIPAM重合膜の感温性が確認された。LCST以下の水温で行った濾過実験では透過流束の低下が緩やかになりそのファウリング抑制効果が示唆された。重合量約 $0.15\text{mg}/\text{cm}^2$ のNIPAM重合膜を利用して得られた膜性能の回復率を **Fig. 2** に示す。いずれの方法においても洗浄時の透過流束が増加するにつれて回復率が上昇し、剪断速度がファウリング物質の除去に大きな影響を及ぼすことが示された。また、方法2で得られた回復率は方法1に比べ低い値であった。このことは、水温変化にともなう膜表面の親疎水性変化が、洗浄操作において方法1でより有効に作用するためと考えられる。今後は、濾過効率および洗浄効率の両面から、プロセスに適した感温性膜を設計し運転条件を最適化することが課題である。

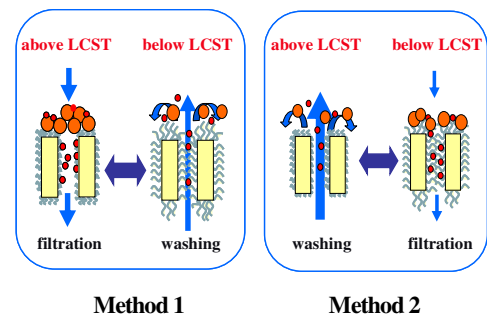


Fig.1 Concept of novel filtering systems

	Method 1	Method 2
substrate	▲	▼
NIPAM-g-PVDF memb.	●	■

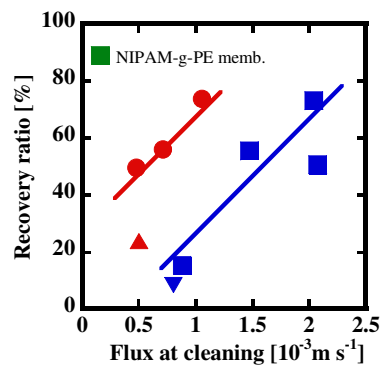


Fig.2 Effect of cleaning flux on flux recovery ratio.

2

助成番号 0402

温度応答性を有する多孔膜を利用した効率的な膜濾過技術の開発

助成研究者：市村重俊（神奈川県立工科大学工学部）

共同研究者：辻川浩雄（神奈川県立工科大学工学部）

共同研究者：山口猛央（東京大学大学院工学系研究科）

1. 研究目的

限外濾過や精密濾過等の膜濾過法は、浄水処理や廃水処理等において広く利用されている技術である。また、海水の淡水化で利用される逆浸透膜の汚染を防止するためには海水の前処理が重要であることが指摘されており、膜濾過法への期待は高い。しかしながら濁質を取り除く操作であるため、細孔の目詰まりによって生じる処理効率の低下（一般にファウリングと呼ばれる）は避けられず、頻繁な薬品洗浄や膜の交換が必要となる。そのため、汚染抑制に優れる膜素材や濾過装置の開発が進められている。

一方、我々は、温度応答性高分子である*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAM）を多孔膜の表面に導入した感温性膜を利用して、水温の変化で容易に膜汚染物質を取り除くことができる新規な膜洗浄方法の開発に取り組んでいる。NIPAMは下限臨界溶解温度（LCST）が約305 Kであり、LCSTを境にして水温をステップ的に変化させると、LCST以下の水温で高分子鎖が水を取り込んで膨潤し、逆にLCST以上の水温では水を放出し収縮するという性質を持つことが知られている。この可逆的な相転移現象を多孔膜の機能の一つとして利用できるのが感温性膜である（Fig. 1）。

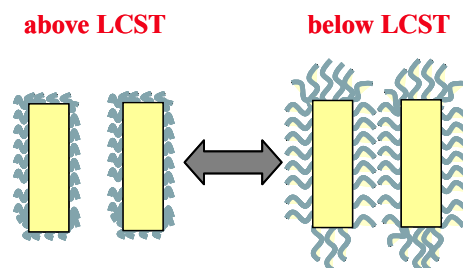


Fig. 1 Thermo-sensitive porous membrane

感温性膜を利用することで可能となる濾過システムをFig. 2に示す。方法 1(図中左)は、細孔が開いた状態であるLCSTの高温側で濾過を行うものである。ファウリングが進行した段階でLCSTより低温の純水を流すと、NIPAM鎖は親水化し膨潤する。この挙動をファウ

リング物質の除去、すなわち膜の洗浄に利用するものである。逆流洗浄（逆洗）法と組み合わせることで、より高い洗浄性を持つシステムの構築が可能と考えられる。ポリエチレン（PE）製中空糸を基材とする感温性膜を利用したこれまでの研究では、膜汚染モデル物質（非イオン性界面活性剤、タンパク質）に対して十分な洗浄効果を持つことが確認されている。これに対し方法 2（図中右）は、膜表面が親水的な状態であるLCST以下の水温で濾過操作を行うため、疎水性相互作用に起因するファウリングを抑制する効果が期待される。また、高温水を利用して膜を洗浄することができれば殺菌の効果も期待される。

本研究では、新たにポリビニリデンフルオライド（PVDF）膜を基材とする感温性中空糸濾過膜を作製し、上記二通りの操作方法が示す洗浄効果について主に検討した。

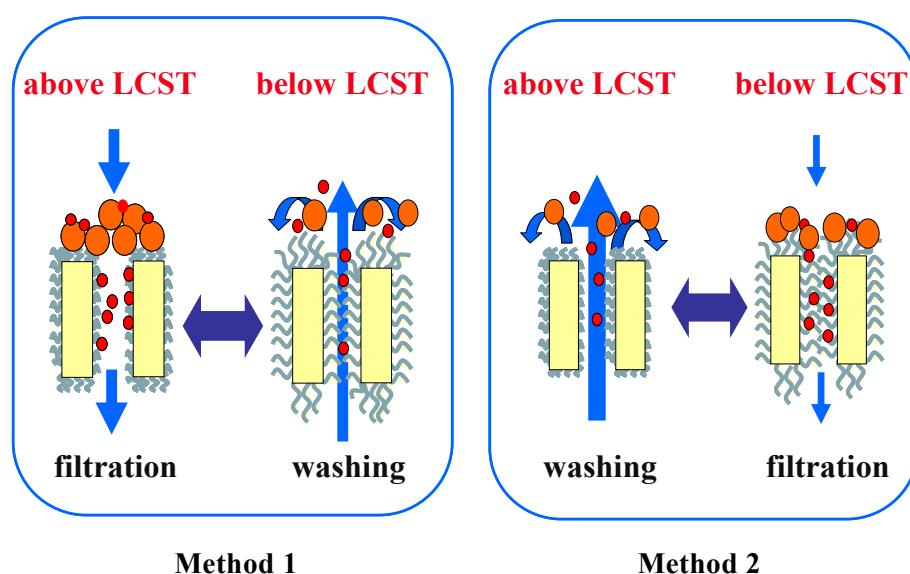


Fig. 2 Concept of filtering system with thermo-sensitive porous membrane

2. 研究方法

2.1 NIPAM 重合膜の作製と感温性評価

プラズマグラフト重合法を利用して市販の多孔膜に NIPAM を導入した。基材として PVDF 中空糸膜（公称孔径：0.65 μm 、内径/外径：1.05 mm/1.90 mm、膜厚：425 μm ）を用いた。比較のため、PE 中空糸膜（公称孔径：0.25 μm 、内径/外径：0.7 mm/1.2 mm、膜厚：250 μm ）も適宜利用した。

基材を十分に洗浄した後 Ar プラズマを照射し、反応開始点となるラジカルを生成させた。プラズマ照射条件は既往の研究¹⁾を参考に 30 W、1 分間とした。その後、冷凍脱気した NIPAM モノマー溶液を導入しグラフト重合を行った。重合条件を Table 1 に示す。なお、NIPAM（和光純薬工業（株））はあらかじめ精製してから使用した。

NIPAM 重合膜の感温性は、NIPAM の LCST の上下である 313 K および 293 K における純水透過流束（PWF）を測定して評価した。実験装置図を Fig. 3 に示す。平均操作圧力は

10 kPa とした。

Table 1 Conditions of graft-polymerization

substrate	monomer conc. [wt%]	solvent	Temp. [K]	Time [min]
PVDF	1, 5	water	303	1 - 40

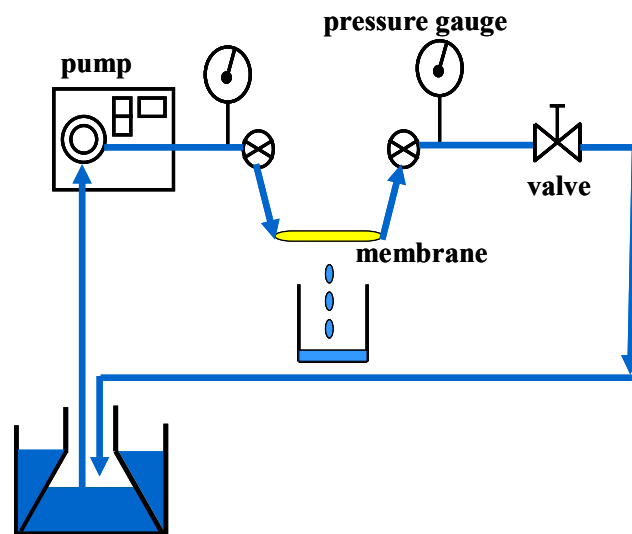


Fig. 3 Apparatus for filtration experiments

2.2 濾過および洗浄実験

本研究では、比較的耐熱性に優れるパピンをモデルタンパク質として利用した。実験は Fig. 3 と同様の装置を利用した。実験条件は、Fig. 2 に示した二通りの操作方法について検討するため Table 2 の条件とした。

まず、膜性能の基準とするため、温度 T_f の純水で PWF (J_0 とする) を測定した。続いて、温度 T_f に調節したパピ水溶液 (濃度 1,000 ppm) を利用して定圧条件 (ΔP_f) でクロスフロー濾過実験を行った。透過流束が所定の値 (J_1 とする) まで低下したところで、温度 T_c の純水を圧力 ΔP_c の条件で 20 分間透過させ洗浄操作とした。その後、温度 T_f の純水で PWF (J_2 とする) を測定した。PWF はいずれも 10 kPa の条件で測定した。ここで、得られた J_0 、 J_1 、 J_2 をそれぞれの操作圧力で除して純水透過係数 L_{p0} 、 L_{p1} 、 L_{p2} を算出した。さらに、水温変化による膜性能の回復率を、回復率 [%] = $(L_{p2} - L_{p1}) / (L_{p0} - L_{p1}) \times 100$ として求めた。

Table 2 Conditions of filtration and washing experiments

method	T_f [°C]	ΔP_f [kPa]	T_w [K]	ΔP_c [kPa]
1	313	10	293	40, 60, 80
2	293	10	313	40, 60, 80

3. 研究結果と考察

3.1 重合量に対する重合条件の影響

NIPAM 重合量に対する重合時間とモノマー濃度の影響を検討した結果を Fig. 4 に示す。いずれのモノマー濃度においても重合量は時間とともに増加する傾向を示した。また、重合速度はモノマー濃度によって変化した。これは PE 基材を用いたこれまでの研究と同様の結果であり、重合条件によって重合量の制御が可能であることを示している。

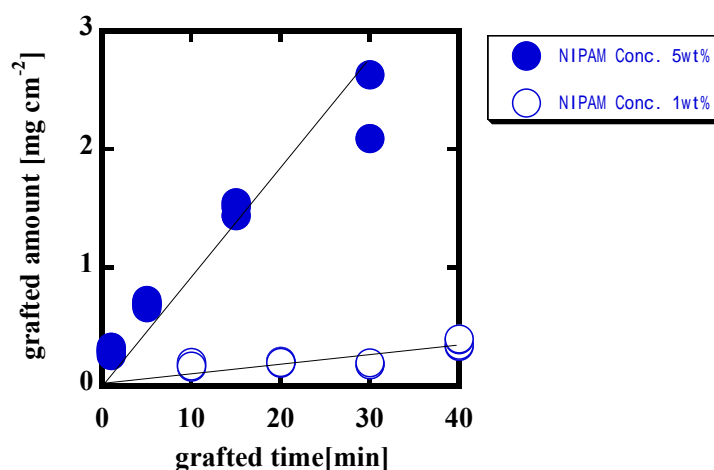


Fig. 4 Effect of reaction time and monomer concentration on grafted amount

3.3 NIPAM 重合膜の感温性評価

313 K と 293 K の純水を利用して測定した PWF を重合量に対して整理した結果を Fig. 5 に示す。NIPAM 重合膜の感温性はそれぞれの水温における透水性の変化として現れるため、ここでは、PWF を操作圧力で除した純水透過係数 L_p をそれぞれの水温における粘性率 η で補正した $(L_p \cdot \eta)_{313}$ と $(L_p \cdot \eta)_{293}$ の比を用いて評価した。

重合量が増加するとともに LCST の低温側 (293 K) における PWF は低下した。透水性の比 $(L_p \cdot \eta)_{313} / (L_p \cdot \eta)_{293}$ はいずれも 1 より大きく、また重合量とともに増加したことから、いずれの NIPAM 重合膜も感温性を有していることが確認された。なお、重合量が 0.6 mg/cm^2 を超えた膜では高温側 (313 K) の PWF が低下する傾向を示したが、これは、収縮した状態であっても重合したポリマーが透過抵抗となることを示している。

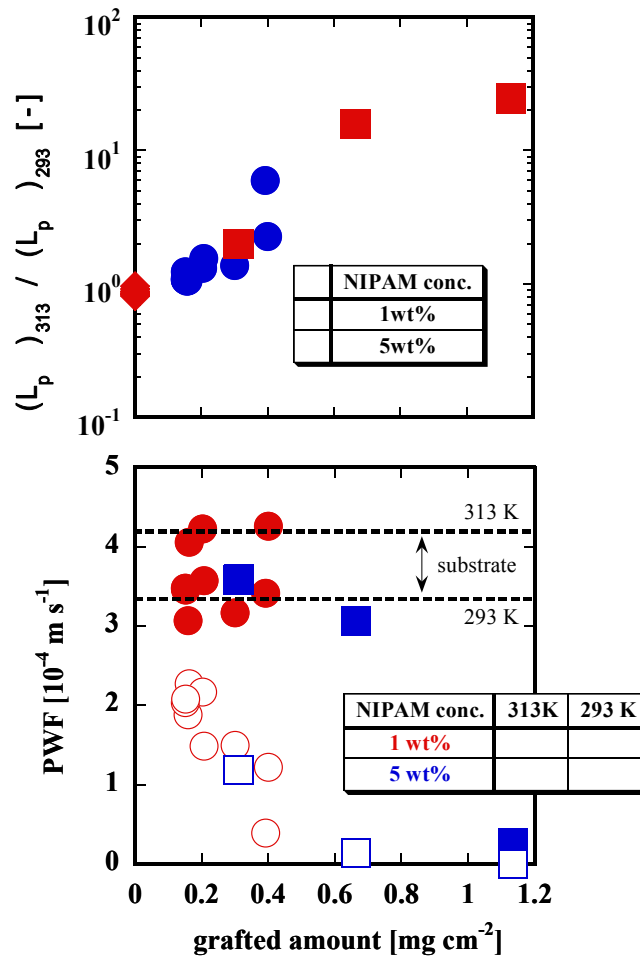


Fig. 5 Effect of grafted amount on pure water permeability and thermo-sensitivity

3.4 膜の性能回復率に及ぼす水温変化の効果

まず、重合量が 0.15 mg/cm^2 と 0.30 mg/cm^2 の重合膜を利用して膜の性能回復率に対する重合量の影響を比較した。その結果、重合量の少ない 0.15 mg/cm^2 の膜で高い回復率が得られた。そこで以下では、重合量が 0.15 mg/cm^2 程度の NIPAM 重合膜を利用した。

方法 1 と方法 2 のそれぞれについて重合膜と基材膜を利用して得られた結果を Fig. 6 と Fig. 7 に示す。いずれも洗浄時の圧力 (ΔP_c) は 40 kPa である。図中の波線は濾過実験前の透水性能 (L_{p0}) を示している。方法 1 では重合膜と基材でそれぞれ 24%、50% の回復率が得られた。また、方法 2 の回復率はそれぞれ 8% と 15% であり、いずれの方法においても NIPAM 重合膜が高い回復率を示した。また、方法 2 では透過流束の低下が方法 1 に比べ緩やかであったことから、LCST の低温側における濾過操作が膜のファウリング抑制に対して有効であることが示唆された。

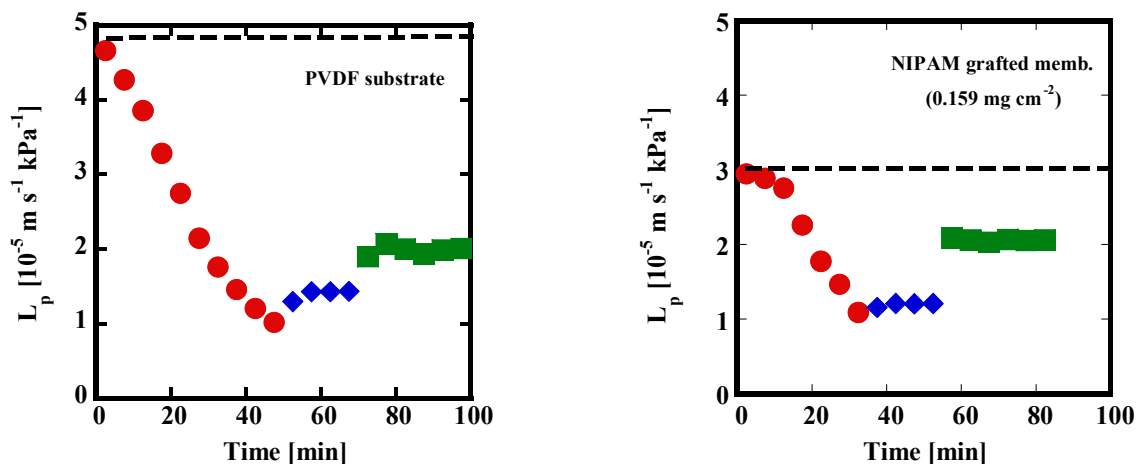


Fig. 6 Effect of temperature swing operation on flux recovery for method 1 at $\Delta P_c = 40$ kPa.

: filtration (313K), : cleaning (293K), : PWF measurement (313K)

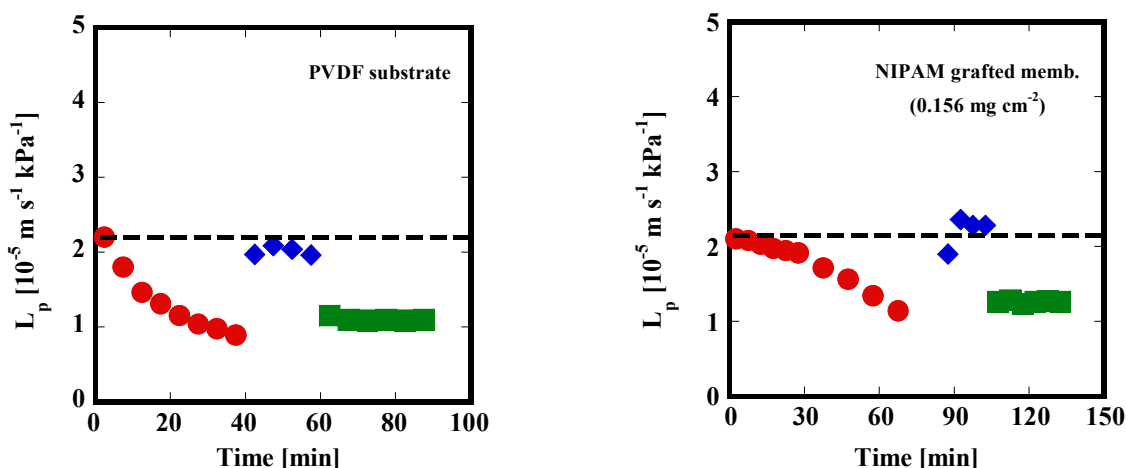


Fig.7 Effect of temperature swing operation on flux recovery for method 2 at $\Delta P_c = 40$ kPa.

: filtration (293K), : cleaning (313K), : PWF measurement (293K)

しかしながら、上記の条件で得られた回復率は、特に方法2において低いものであった。そこで、回復率に対する洗浄時の圧力の影響を検討した。得られた回復率を洗浄時の透過流束に対して整理した結果を Fig. 8 に示す。比較のため、PE 中空糸を基材とする感温性膜の結果をあわせて示す。

方法2に比べ方法1において高い回復率が得られた。また、回復率は、洗浄時の透過流束が増すにつれて上昇する傾向を示した。方法1では細孔が閉じた状態で洗浄を行うため、方法2と透過流束が等しい場合は細孔内の剪断速度に違いが生じる。回復率が洗浄時の透過流束に依存すること、孔径が小さいPE 中空糸を基材とする感温性膜ではより低い透過流束で高い回復率が得られていることから、二つの方法における回復率の違いは、剪断速

度によるタンパク質の脱着性の違いが原因と推測される。詳細は現時点では不明であるが、水温変化時の水とタンパク質の動的挙動、及び洗浄時のポリマー鎖の状態がその要因と考えられる。また、濾過時の表面状態がタンパク質の吸着性に、さらには水温変化時の脱着性に影響を及ぼすことも考えられる。この機構の解明は操作条件の最適化とともに今後の課題である。

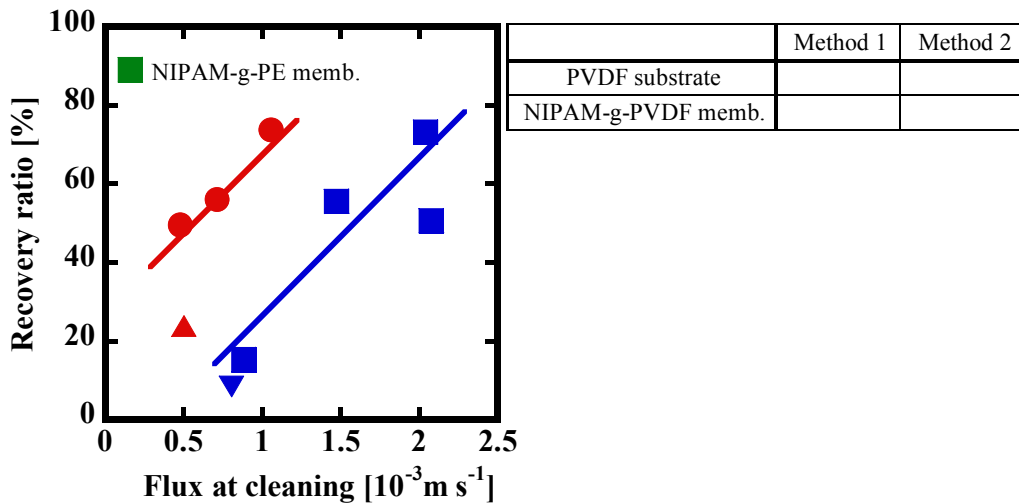


Fig. 8 Effect of cleaning flux on flux recovery ratio

4. 本研究の成果と今後の課題

PVDF 製中空糸膜を基材とする感温性膜を新たに作製し、温度スイング法を利用した二通りの操作方法で洗浄効果について検討した。その結果、以下の成果が得られた。

- (1) PVDF 膜を基材とした感温性中空糸膜を開発した。
- (2) ファウリング膜の性能回復に対して温度スイング法が有効であった。なお性能回復率は、洗浄時の透過流束に依存することを明らかにした。

濾過および洗浄の効率を考慮した感温性膜の設計と運転条件の最適化、洗浄機構の解明が今後の課題である。

参考文献

- 1) 崔龍鎮, 山口猛央, 中尾真一; 化学工学論文集, 26, pp.849-853 (2000)

Development of Novel Filtering System with Thermo-sensitive Porous Membrane

Shigetoshi Ichimura ¹, Hiroo Tsujikawa ¹ and Takeo Yamaguchi ²

¹ *Department of Applied Chemistry, Kanagawa Institute of Technology*
1030 Shimoogino, Atsugi, Kanagawa 2430292, Japan

² *Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo*
7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 1138656, Japan

Summary

We have proposed a novel filtering system that employs a thermo-sensitive membrane, which makes it possible to use the phase transition of *N*-isopropylacrylamide (NIPAM) for membrane cleaning. The NIPAM grafted membranes were prepared using the plasma-graft polymerization technique on a porous PVDF hollow-fiber substrate (pore size = 0.65 μm). The influences of the concentration of NIPAM monomer and grafting time on grafted amount were investigated. A thermo-sensitivity of the NIPAM grafted membranes was evaluated by measuring the pure water flux (PWF) with pure water at $T = 313 \text{ K}$ (above the LCST) and at $T = 293 \text{ K}$ (below the LCST). Then, the applicability of temperature-swing operations (method 1 and method 2) was studied. After the membrane was fouled by filtering the protein solution (at $T = 313 \text{ K}$ for method 1 or $T = 293 \text{ K}$ for method 2), pure water (at $T = 293 \text{ K}$ for method 1 or 313 K for method 2) was filtered to clean the membrane. The effect of temperature swing operation on the membrane performance was evaluated with the recovery ratio of PWF. The ratio obtained for the NIPAM grafted membrane was higher than that for the substrate. The result indicates that adsorbed protein can be removed by alternating the operating temperature above and below the LCST. In addition, the ratio obtained by the method 1 was higher than that obtained by the method 2 for the NIPAM grafted membrane. The influence of shear rate on removing the adsorbed protein was suggested because the values of recovery ratio depended on the water flux at cleaning.