

次世代の海水処理用分離膜の開発

市村 重俊

神奈川工科大学応用バイオ科学部

概要 逆浸透(RO)膜を利用した海水淡水化やイオン交換膜を利用した製塩の他、精密ろ過(MF)膜および限外ろ過(UF)膜による前処理など、海水処理において分離膜は広く利用されている。しかし、RO法による海水淡水化は、省エネルギー化、低コスト化が進み、大幅な機能の向上は見込めなくなっている。次世代の分離膜、特に海水淡水化用分離膜には、高い塩除去率と高い透過流束の他、高い汚染(ファウリング)抑制能の全てが求められている。本研究では、タンパク質の吸着抑制に優れた2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリンポリマー(以下MPCポリマー)で多孔膜の表面を修飾することで、耐ファウリングを持たせるとともに、ポリマー鎖による分画性の制御および高い水透過性を維持した新規分離膜を開発することを目的とした。

実験は、シリコンウェハおよびシラス多孔質ガラス膜(以下SPG膜)を基材として利用した。重合は、ポリマー鎖長およびポリマー鎖密度の制御が可能な表面開始原子移動ラジカル重合法(SI-ATRP法)を利用した。表面は、水接触角、SPM観察、エリブソメータにより分析した。

その結果、シリコンウェハ上に構造が制御されたMPCポリマーブラシを作製できた。孔径50nmのSPG膜の表面改質に適用した結果、タンパク質吸着による透過流束の低下が抑制できた。ポリマー鎖を利用した分画性の制御とともに透水性の維持が可能になることも示唆された。また、過剰の還元剤を加えたARGET(Activator Regenerated by Electron Transfer)SI-ATRP法についても検討し、比較的容易に厚いポリマー層を得ることができた。ただし、純水透過流束の著しい低下が見られた。ポリマー鎖による細孔内部の構造制御が今後の課題である。

1. 研究目的

海水処理において、逆浸透(RO)膜を利用した海水淡水化やイオン交換膜を利用した製塩、さらには、精密ろ過(MF)膜および限外ろ過(UF)膜による前処理など、膜を利用した分離法は広く利用されている。RO法ではポリアミド系膜が主に用いられているが、今後の大幅な機能の向上は見込めなくなっており、水透過性が高いとされるアクアポリンやグラフェンなどの新素材が注目されている。しかしこれらには、従来以上のファウリング対策が必要と考えられるなど課題も多い。一方、前処理において求められる水質が向上すれば、利用する膜の孔径は小さくなり処理コストの増大につながる。

我々の研究グループは、2011年度から3年間の理工学プロジェクトにおいて、海水の前処理を課題とした研究に

取り組んできた。その過程において、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)ポリマーによる多孔膜の表面処理がファウリング対策として有効なこと、また、ポリマー鎖が溶質の阻止性を向上させるとともに高い水透過性を示すという興味深い特長を持つことを見出してきた¹⁾。次世代の海水処理、特に海水淡水化用の分離膜には、高い塩除去率、高い透過流束、高いファウリング抑制能という従来の課題をすべて克服するような機能が求められている。MPCポリマーの優れた吸着抑制能は溶質周囲の水和殻が固液界面で安定なことに起因するとされている。ポリマー鎖の透過抵抗の小ささは水との親和性を反映したものと推測される。このようなMPCポリマーの特性を積極的に利用できれば、海水の前処理や脱塩に対して有効な新規分離膜の開発が可能になると考えられる。

本研究では、ポリマー鎖の長さを制御できる表面開始原子移動ラジカル重合法(以下 SI-ATRP 法)を利用して多孔膜表面および内部に MPC ポリマーを修飾することで、表面物性および細孔構造を変化させ、ファウリング耐性ととも透水性の維持と分画性の制御が可能な新規分離膜を開発することを目的とした。

2. 研究方法

2.1 使用した表面処理ポリマーと基材

リン脂質基を持つ双性イオン性分子をモノマーとする MPC ポリマー (Fig. 1) は、親水性と抗タンパク質吸着の特性を持つことが広く知られている^{1,2)}。本研究では、ポリマーブラシと呼ばれる緻密な層の形成が可能な表面開始原子移動ラジカル重合法(以下 SI-ATRP 法)を利用して基材の表面処理を行った。この手法ではポリマー鎖の長さ及び密度の制御が可能になる。

基材には、表面が平滑なシリコンウェハ及びシラス多孔質ガラス膜(以下 SPG 膜)を利用した。ここでは SPG 膜として孔径 50 nm の管状膜または孔径 400 nm の平膜を利用した。孔径 50 nm の SPG 膜の表面 FE-SEM 写真を Fig. 2 に示す。SPG 膜は複雑な三次元構造を持つ無機多孔膜であるため、主にシリコンウェハにより反応条件の影響を検討し、その結果を元に SPG 膜の処理を行った。MPC ポリマーにより修飾したシリコンウェハ表面と膜細孔に対するイメージを Fig. 3 に示す。

2.2 MPC ポリマーブラシの作製

MPC ポリマーブラシの作製手順を Fig. 4 に示す。ここで、A はアミノ化、B は開始剤化、C は重合反応である。

2.2.1 アミノ化及び開始剤化処理

5% NaOH で 5 min 処理したシリコンウェハおよび SPG 膜を基材とした。これを 3-Aminopropyltriethoxysilane (以下 APTES) のトルエン溶液を用いて 72 °C、24 h の条件でアミノ化した²⁾。これをトルエン、メタノールでリンスし真空

乾燥した後、 α -Bromoisobutyryl Bromide (以下 BiBB, 0.21 mol/L) と TEA (0.30 mol/L) の THF 溶液を用いて 5 °C、18 h の条件で開始剤化を行った³⁾。得られたサンプルは、THF、メタノールで洗浄し真空乾燥した。

2.2.2 重合反応

開始剤化した基材とメタノールを同時に 5 分間窒素バブリング行ってからシュレンク管にいれ凍結脱気させた。その後、1.6 mol/L の MPC モノマー、0.011 mol/L Cu(I)Br, 0.022 mol/L 2,2'-bipyridine (以下 bpy), 0.011 mol/L ethyl 2-bromoisobutyrate (以下 EBIB) をシュレンク管に加えて凍結脱気し、20 °C、24 時間で重合した³⁾。ここでは、MPC モノマー濃度と EBIB 濃度の比 ($[MPC]/[EBIB]$) によりポリマー鎖長の制御を試みた。

また、ポリマー鎖長の大きな変化にも対応できるものとして、SI-ARGET (activators regenerated by electron

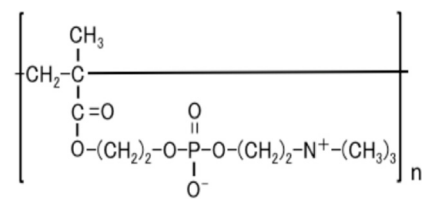


Fig. 1. Chemical structure of MPC polymer

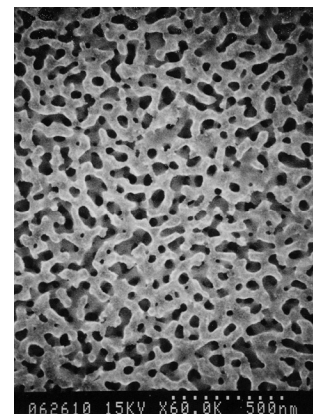


Fig. 2. FE-SEM image of SPG membrane

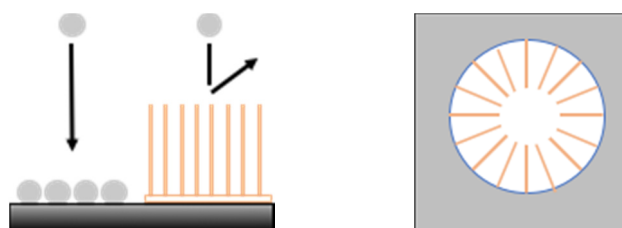


Fig. 3. Surface modification of flat and porous substrate with MPC polymer

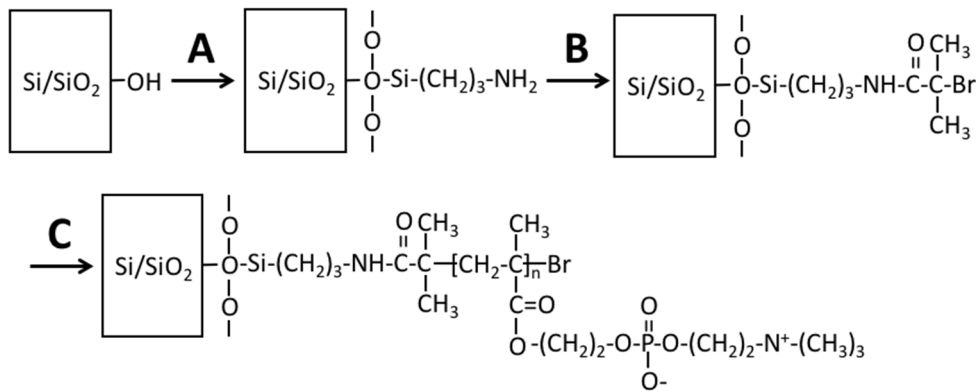


Fig. 4. Preparation scheme of MPC polymer brush

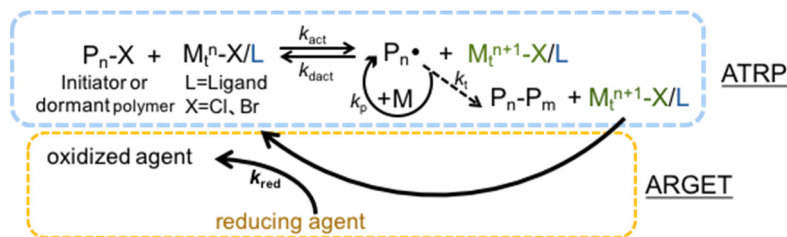


Fig. 5. Mechanism of SI-ARGET ATRP method

transfer) ATRP 法(以下 ARGET 法)による重合も試みた。上記 SI-ATRP 法で利用した Cu(I)は酸化されやすい不安定な金属触媒であるため、厳密な脱酸素を必要とする。これに対し、過剰の還元剤を加え Cu(II)を Cu(I)種に還元する ARGET 法では、酸素による失活を大幅に低減できる (Fig. 5)。また、重合後の膜の洗浄においてもメリットがあると考えられる。ここでは、1.8 mol/L の MPC モノマー、0.9 mmol/L の Cu(II)Br₂、9 mmol/L の bpy、90 mmol/L の L-Ascorbic acid の条件で行った。これらのメタノール溶液と純水の混合溶液をスクリー管に入れ、セプタムで閉めてから混合した。その後、各基材の入ったスクリー管に分注し、20°Cで所定時間の重合を行った⁴⁾。

2. 3 キャラクターゼーション

2. 3. 1 表面物性および構造の評価

MPC ポリマー層の厚さはエリブソメータを利用して測定した。また、走査型プローブ顕微鏡(以下 SPM)を利用して、表面形状および吸着力を測定した。表面の凹凸は R_q 値(高さの平均二乗平方根)により評価した。吸着力の評価には、直径 2 μm の球状 SiO₂ が先端に固定されたカンチ

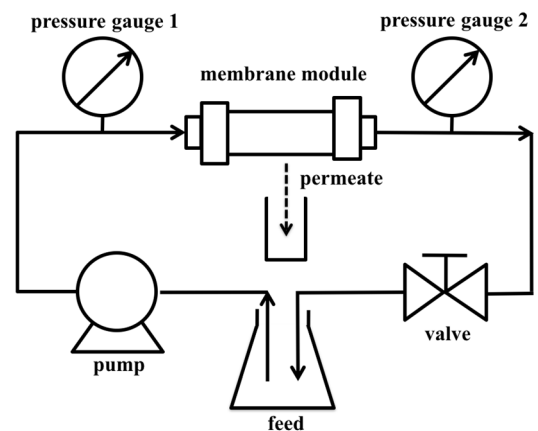


Fig. 6. Apparatus for filtration experiments

レバーを利用した。親疎水性の変化は、サンプルに純水 3 μL を滴下して評価した。

2. 3. 2 膜の性能評価

得られた膜の性能は、透過流束 J_v および見かけの阻止率 R_{obs} により評価した。使用したクロスフローろ過装置を Fig. 6 に示す。分画性の評価には、平均分子量が 7 万のデキストラン T70 と 25 万の T250 を利用した。濃度は 50 mg/L とした。また、ファウリング試験には、濃度 1,000 mg/L

の牛血清アルブミン(以下 BSA) 溶液を利用した。いずれの溶質の場合も透過液濃度は全有機体炭素計により測定した。なお、上記のろ過試験を行うにあたり、十分な洗浄を行った。

3. 研究結果

3.1 MPC ポリマーブラシの作製

重合時間を 24 h, [MPC]/[EBiB] を 50, 100, 200 としてシリコンウェハ上に MPC ポリマー層を作製した。表面に水滴を滴下してその形状により親疎水性の変化を確認した結果を Fig. 7 に示す。水滴の形状の変化から, [MPC]/[EBiB] の値の増大ともによりシリコンウェハがより親水的な状態に変化したことが確認された。ポリマー層の構造を評価した結果を Table 1 に示す。[MPC]/[EBiB] によりポリマー層の厚みが制御できること (Fig. 8 参照), 厚みの増加ともにより親水的になることが分かった。また, SPM による吸着力の測定では, SiO₂ プローブ粒子に対する吸着力が, 重合前の未処理のシリコンウェハの場合に比べ 10 分の 1 まで低下した。

一方, Table 2 は, ARGET 法により作製したポリマー層の構造評価の結果である。サンプル A のみフリーの開始剤 EBiB を利用しており [MPC]/[EBiB] = 1,000 とした。厚みに対する [MPC]/[EBiB] の影響を整理した結果を Fig. 8 に示す。24 h の SI-ATRP 法により [MPC]/[EBiB] に比例する厚

みが得られたのに対し, 直線関係から外れたより厚いポリマー層が得られた。EBiB を利用せずに作製したサンプル B では 15 h の処理でより厚い 170 nm のポリマー層の作製が確認できた。重合時間が長いサンプル C ではエリプソメータによる測定が出来なかった。サンプル A 及び B の表面状態を SPM で観察した結果を Fig. 9 に示す。鎖長の増加とともにブラシの均一性が減少し流動性が増加している様子が確認された。このことがサンプル C における測定ができなかった理由と考えられる。

3.2 MPC ポリマー修飾膜の性能評価

孔径 50 nm の SPG 膜に MPC ポリマーを重合した膜を

Table 1 Characterization of poly MPC layer

[MPC]/[BiBB]	thickness [nm]	Rq [nm]
50	3.6	0.24
100	11.7	0.24
200	14.5	0.24

Table 2 Structural parameters of PMPC layer with ARGET ATRP

sample	time [h]	thickness [nm]	Rq [nm]
A	36	98	0.38
B	15	170	0.53
C	18	not measured	3.05

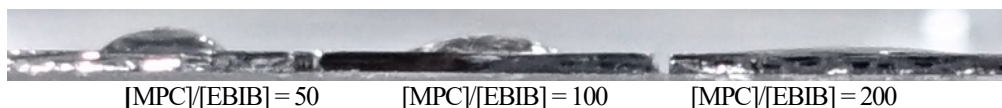


Fig. 7. Water contact angle images of grafted Si wafer

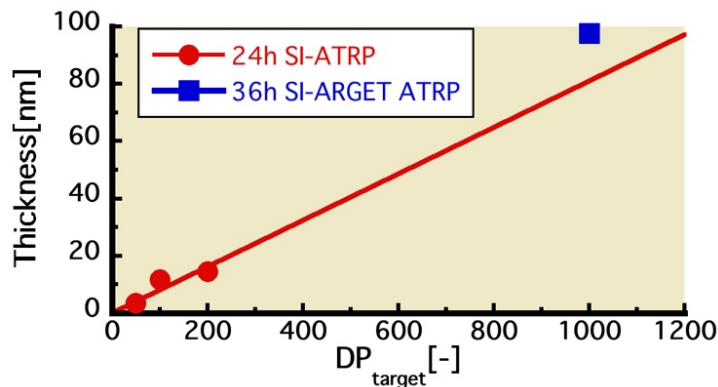


Fig. 8. Effect of [MPC]/[BiBB] on thickness of poly MPC layer

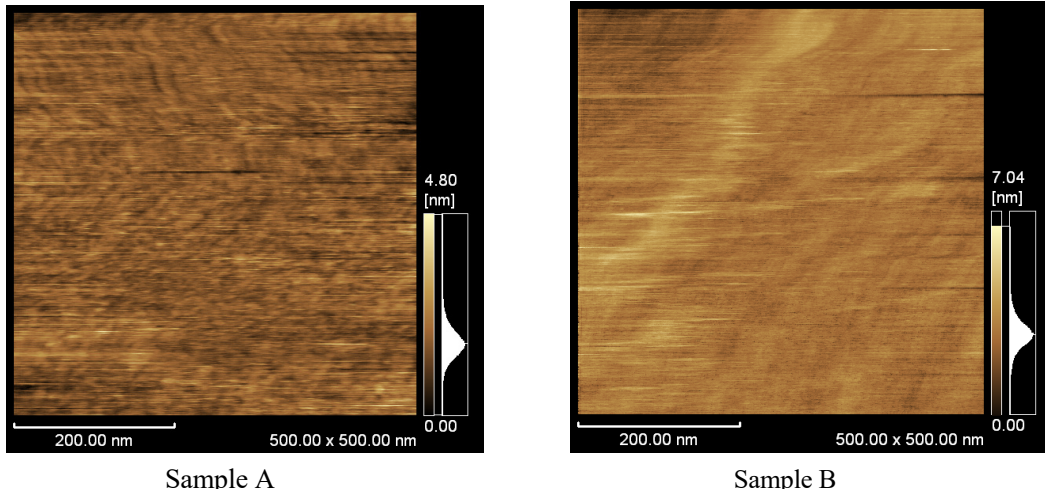


Fig. 9. SPM images of surface of poly MPC layer

利用して性能を評価した。APTES 濃度を変化させた膜の透水試験の結果を Fig. 10 に示す。低濃度でアミノ化した処理膜は、透水性が基材と同程度であったのに対し、高濃度では透水性が低下する傾向を示した。[MPC]/[EBiB] の比を変えてポリマー鎖長の影響を確認した結果、いずれも透水性の低下が確認された。以上の結果から、MPC ポリマー層は透過抵抗になりにくいものの、アミノ化により形成した APTES 層が透水性の低下に寄与しているものと推測された。低濃度の条件でアミノ化した膜を利用してデキストランに対する見かけの阻止率 R_{obs} を測定した結果を Fig. 11 に示す。処理膜は基材に比べ阻止率が上昇したことから、MPC ポリマー層によって細孔構造が変化したと考える。BSA 水溶液を利用したファウリング試験の結果を Fig. 12 に示す。未処理膜に比べ高い性能が維持されたが、徐々に低下する傾向を示した。以上の結果から、低濃度でアミノ化することで、透水性を維持したまま分画性を制御可能であることが示唆された。分画性の厳密な制御および耐ファウリング性の向上が今後の課題である。

また、孔径 400 nm の SPG 平膜を利用し、厚さ 170 nm のポリマー層厚みが確認された条件により ARGET 法で重合を行った。しかし、この場合は未処理膜に比べ純水透過流束が大幅に低下した。これは、膜が複雑な三次元構造からなり、これをベースに重合したポリマー鎖が細孔内で密集したため、透過流束の低下を招いたものと推測している。

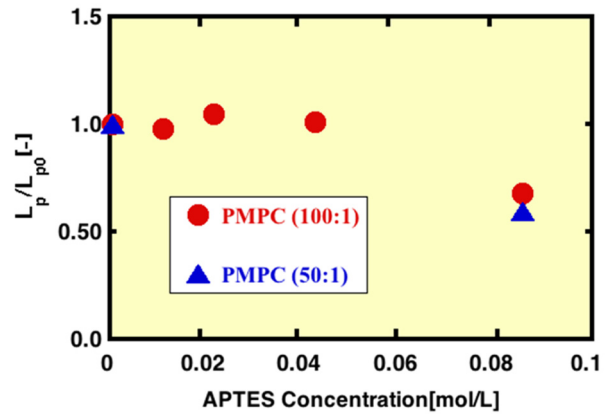


Fig. 10. Effect of APTES concentration on water permeability

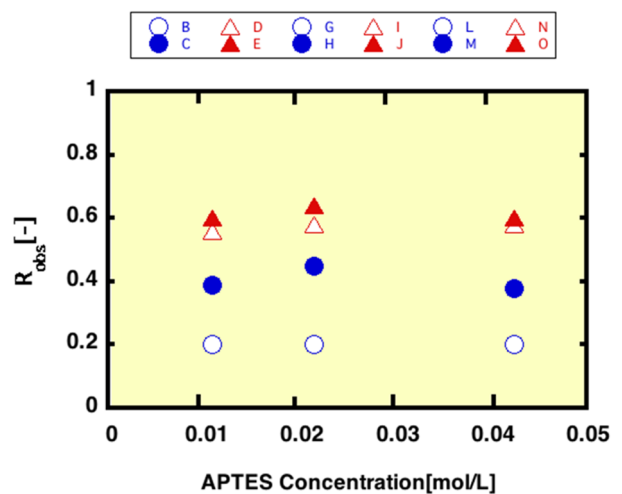


Fig. 11. Effect of APTES concentration on observed rejection

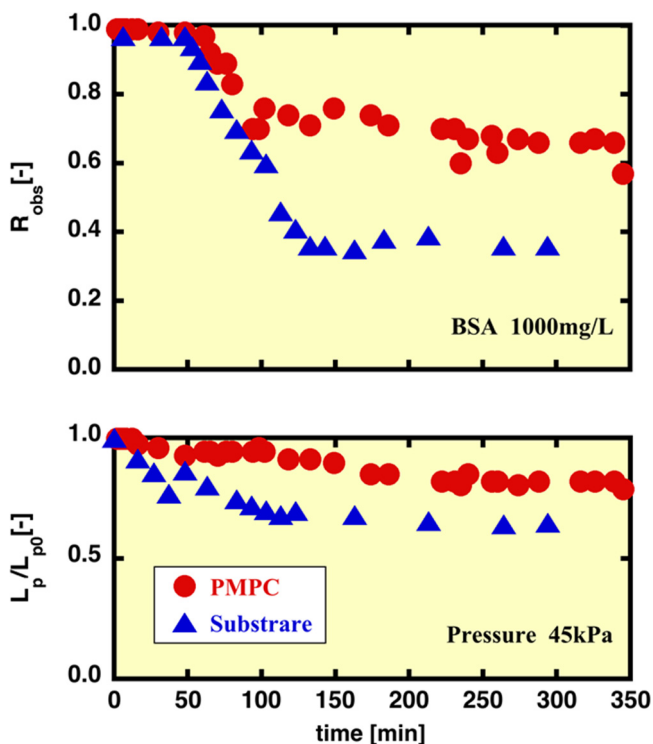


Fig. 12. Result of fouling test

4. 考察

MPC ポリマーの優れた吸着抑制能は、溶質周囲の水和殻が固液界面で安定なことに起因するとされている。一方、ポリマー鎖の透過抵抗の小ささは、水との親和性を反映したものと推測される。これらの特性を積極的に利用す

ることで海水の前処理や脱塩に対して有効な新規分離膜の開発が可能になると考え研究を進めた。膜の表面修飾の方法には表面物性と構造の制御が可能な SI-ATRP 法を利用した。ポリマー鎖による膜の分画性制御には、[MPC]/[EBiB] による鎖長の制御が有効であった。ポリマー鎖の高い透水性は SI-ATRP 法においても確認できた。ただし、表面の MPC の重合により、リン脂質ポリマーブラシに含まれる水分子の運動性の増加やブラシの立体構造による弾性的な反発力による影響が考えられた。

5. 今後の課題

多孔膜への適用に際し、ポリマー鎖を伸ばすことと同時に、水と溶質の透過性に影響を及ぼすと予想されるポリマー鎖の間隔(ポリマー鎖密度)の制御が重要となる。また、界面においてホスホリルコリン基の配向性も検討課題である。

6. 文献

- 1) K. Ishihara *et al.*, *Biomaterials*, **21**, pp. 5980-5987 (2005)
- 2) F. Wei *et al.*, *Biomaterials*, **27**, pp. 847-855 (2006)
- 3) A. J. Morse *et al.*, *Soft Matter*, **6**, pp. 1571-1579(2010)
- 4) M. Krzysztof *et al.*, *Langmuir* **23**, pp. 4528-4531(2007)

Development of Next-Generation Membrane for Seawater Treatment

Shigetoshi Ichimura

Kanagawa Institute of Technology, Faculty of Applied Bioscience, Department of Applied Bioscience

Summary

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 microfiltration (MF) membrane was modified with PMPC brushes in order to develop the next-generation membrane for seawater treatment. The PMPC brush was prepared by using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) method. Structural parameters of the polymer layers on silicon wafer were characterized by ellipsometry and scanning probe microscopy (SPM). The thickness and surface roughness of the PMPC brushes can be controlled with polymerization conditions. The performances of the porous ceramic membranes with nominal pore size of 50 nm and 400 nm modified under various polymerization conditions were also evaluated by filtering tests. As a result, effectiveness of the modification method for development of the next-generation membrane were suggested.