

# 高透水性と低ファウリング性を 併せ持つ PVDF 膜の開発

2021年12月2日

工学院大学 先進工学部 環境化学科

教授 赤松憲樹

# 新技術の概要

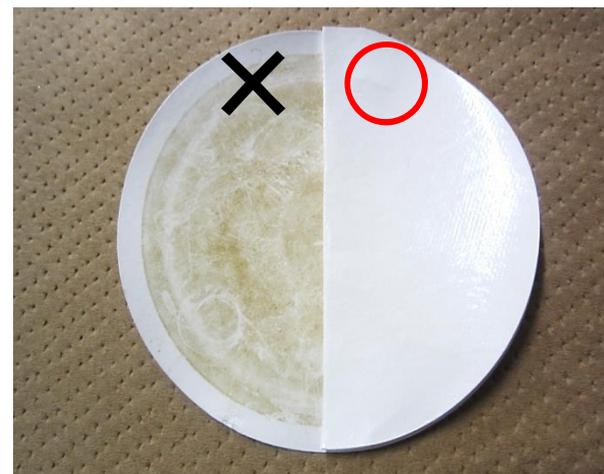
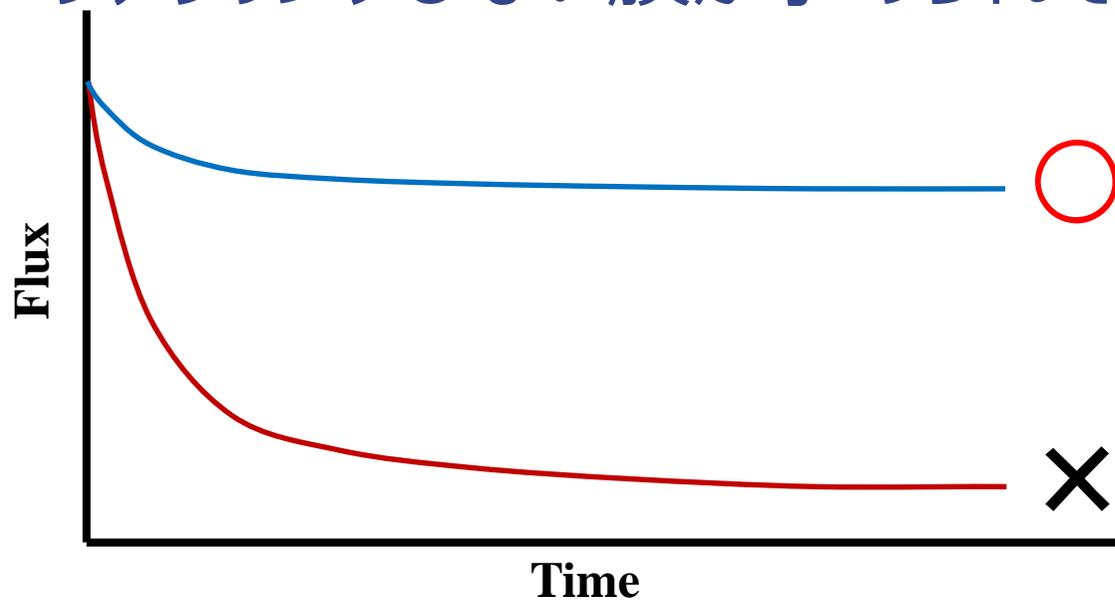
- **高い透水性を有する PVDF 膜を提供**  
同手法で作製する PVDF 膜と比較して、透水性が約 10 倍向上
- **優れたファウリング防止性を有する PVDF 膜を提供**  
有機物を含有する水溶液をろ過しても、ファウリングを大幅に抑制
- **簡便な膜作製手法を提供**  
従来の膜作製装置の改良は不要

# 背景：膜とファウリング（膜汚れ）

膜処理プロセスではファウリングが大きな問題



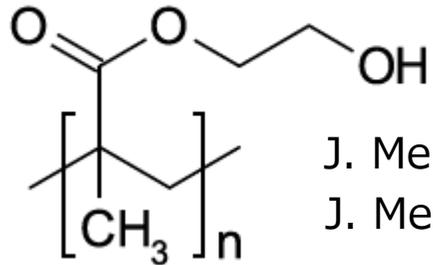
→ファウリングしない膜が求められている



# 背景：これまでのファウリング防止膜

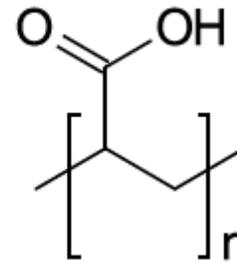
## 膜面親水化によるファウリング防止性獲得が主流

poly(2-hydroxyethyl methacrylate)



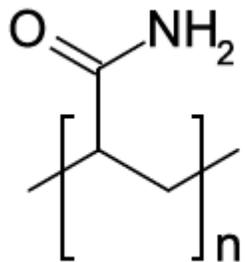
J. Membr. Sci. 190 (2001) 215-226  
J. Membr. Sci. 169 (2000) 269-276

poly(acrylic acid)



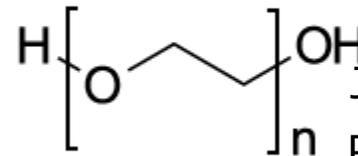
J. Membr. Sci. 355 (2010) 133-141  
J. Membr. Sci. 281 (2006) 658-665

poly(acrylamide)



Langmuir 19 (2003) 79-85

poly(ethylene glycol)

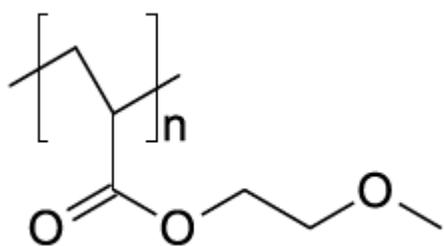


J. Membr. Sci. 195 (2002) 103-114  
Plasma Chemistry and  
Plasma Processing, 27  
(2007) 446-457

**膜面親水性(たとえば接触角)とファウリング防止性能の関係を  
定量的に議論した例はない**

# 背景：PMEA の低ファウリング性

生体適合材料として研究されてきた PMEA (九大 田中教授)



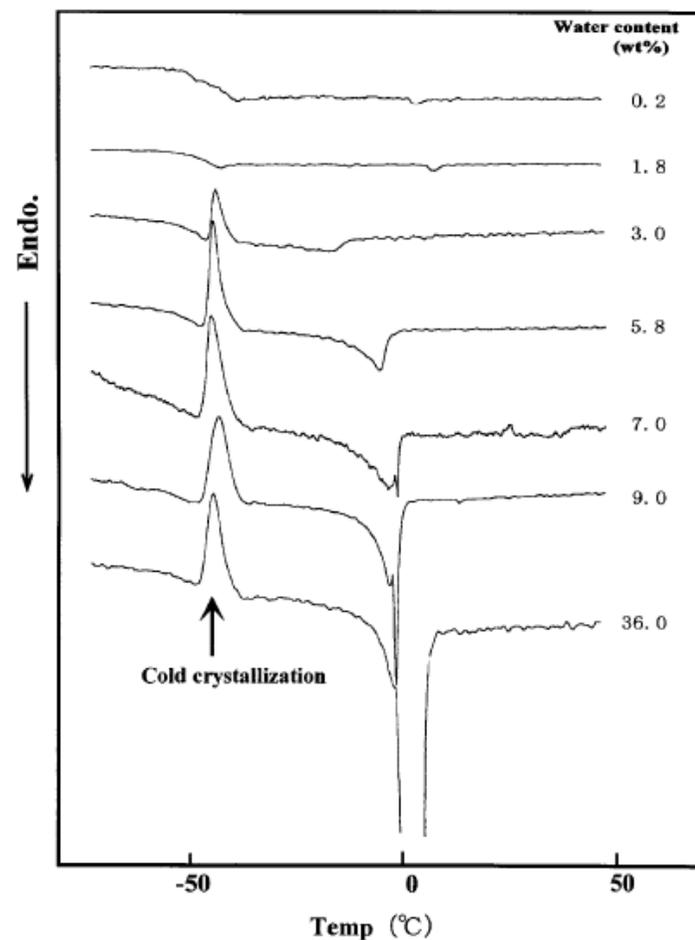
- 水に不溶
- バイオマテリアル
- Cold Crystallizationを示す

Poly(2-methoxyethylacrylate) (PMEA)



近年では、MD シミュレーション等により、PMEA の低ファウリング性発現の機構解明も進んでいる

J. Chem. Eng. Japan 45 (2012) 568-570  
Membrane J. 30 (2020) 205-212

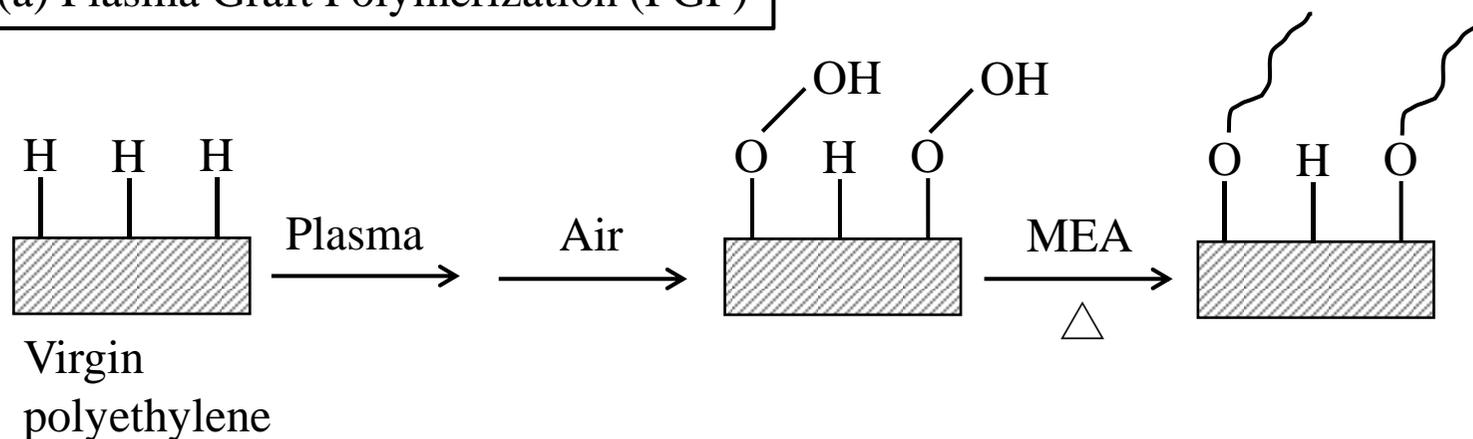


Biomacromolecules 3 (2002) 36-41  
Polym. Int. 49 (2000) 1709-1713

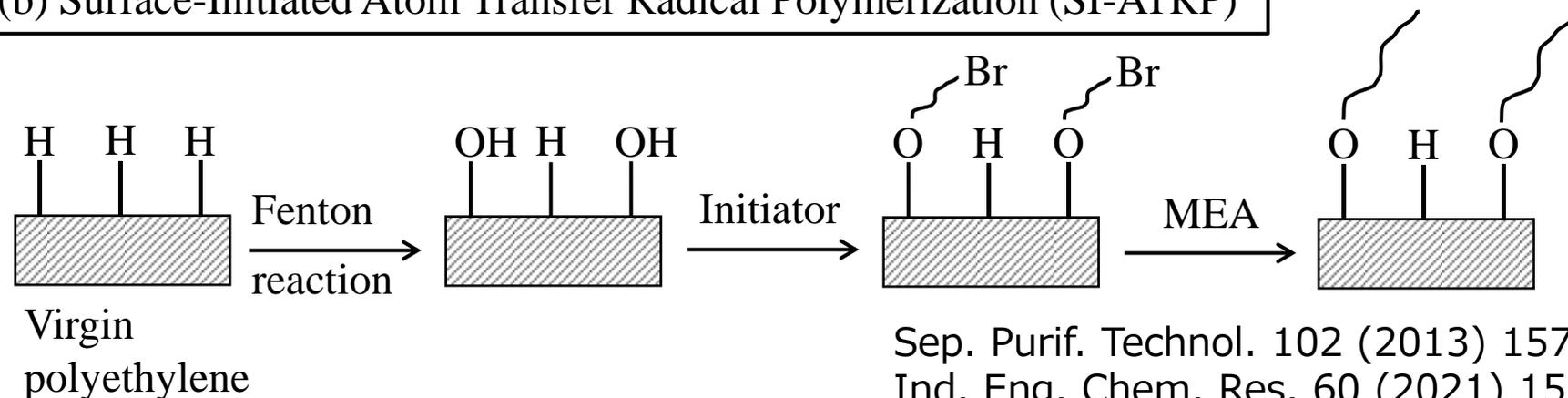
**分離膜素材 (特にファウリング防止性獲得の目的) として着目**

## 各種表面修飾が検討されてきた

(a) Plasma Graft Polymerization (PGP)



(b) Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)



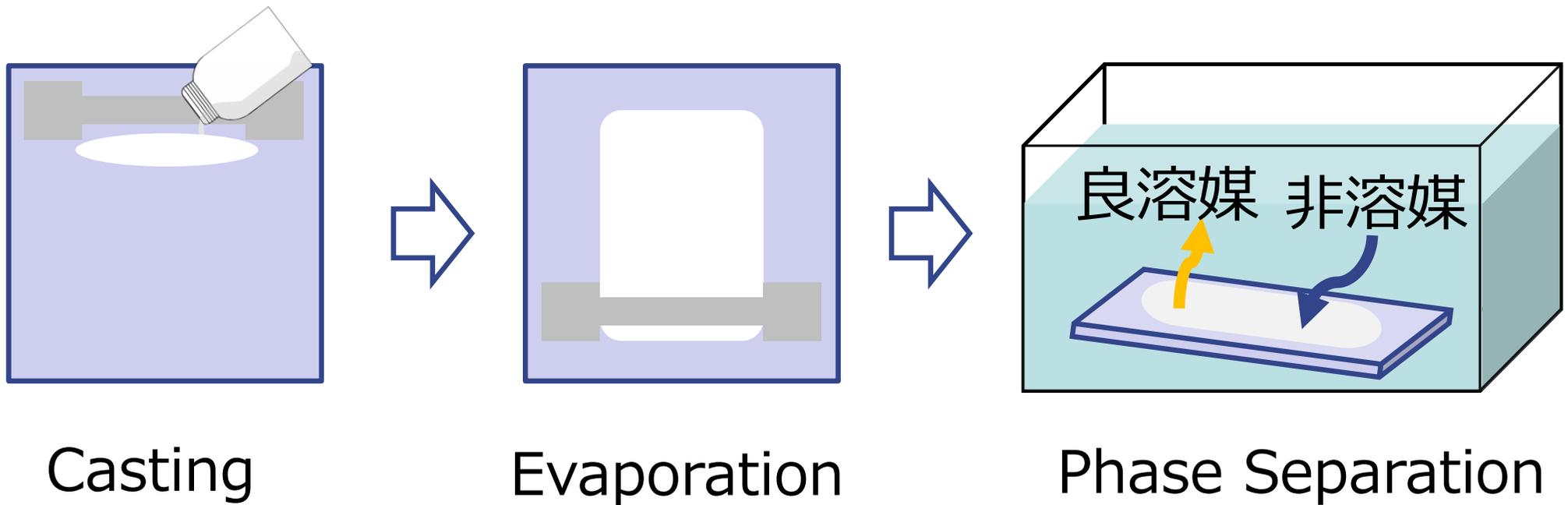
Sep. Purif. Technol. 102 (2013) 157-162  
Ind. Eng. Chem. Res. 60 (2021) 15248-15255

**課題：修飾層による透水性の低下，修飾法がマルチステップ**

# 問題解決のための技術開発

- 従来の膜作製装置を用い，膜母材の PVDF に PMEA をブレンドし，分離膜を作製する技術

高透水性と低ファウリング性の両立を実現



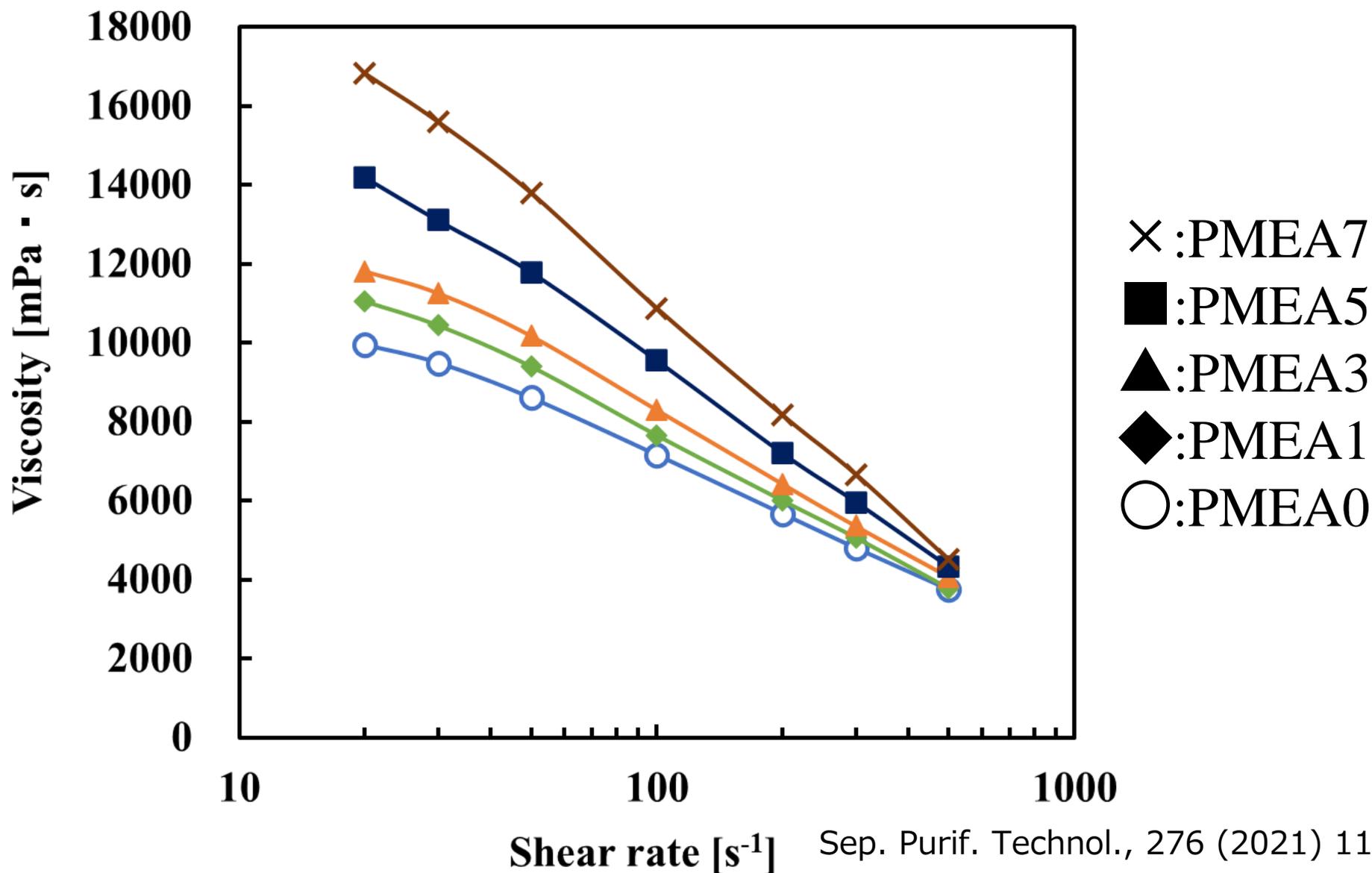
# 膜作製条件

Membrane	PVDF [wt%]	PMEA [wt%]	NMP [wt%]
PMEA0	15	0	85
PMEA1	15	1	84
PMEA3	15	3	82
PMEA5	15	5	80
PMEA7	15	7	78



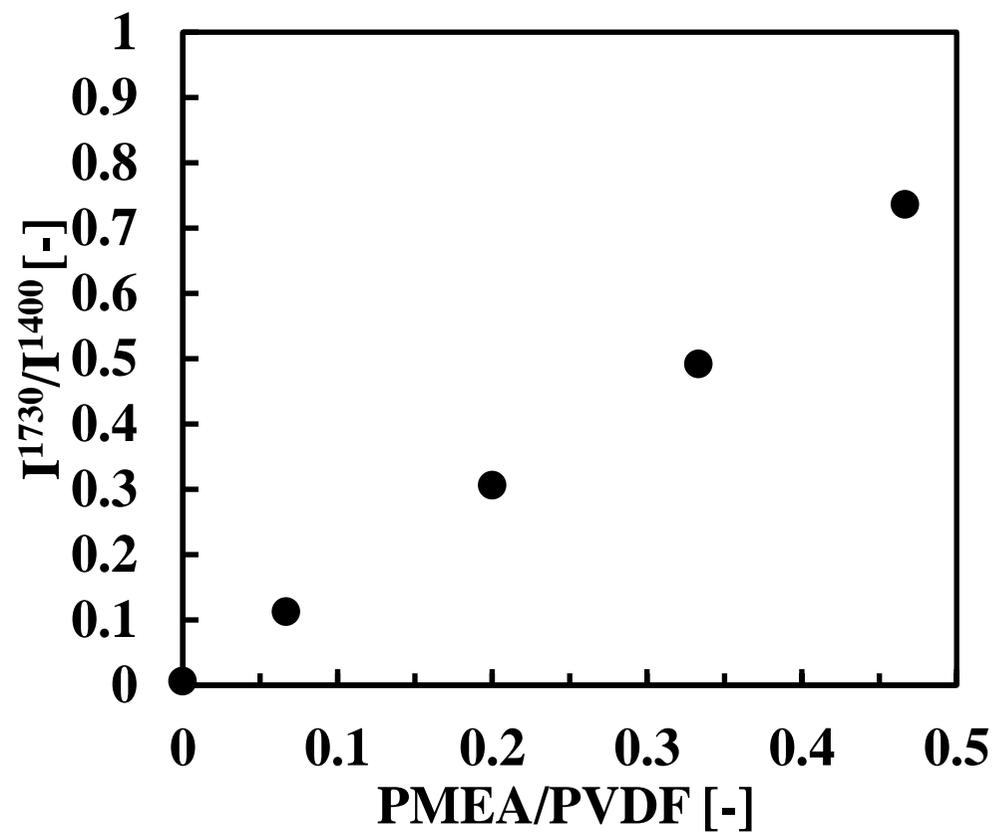
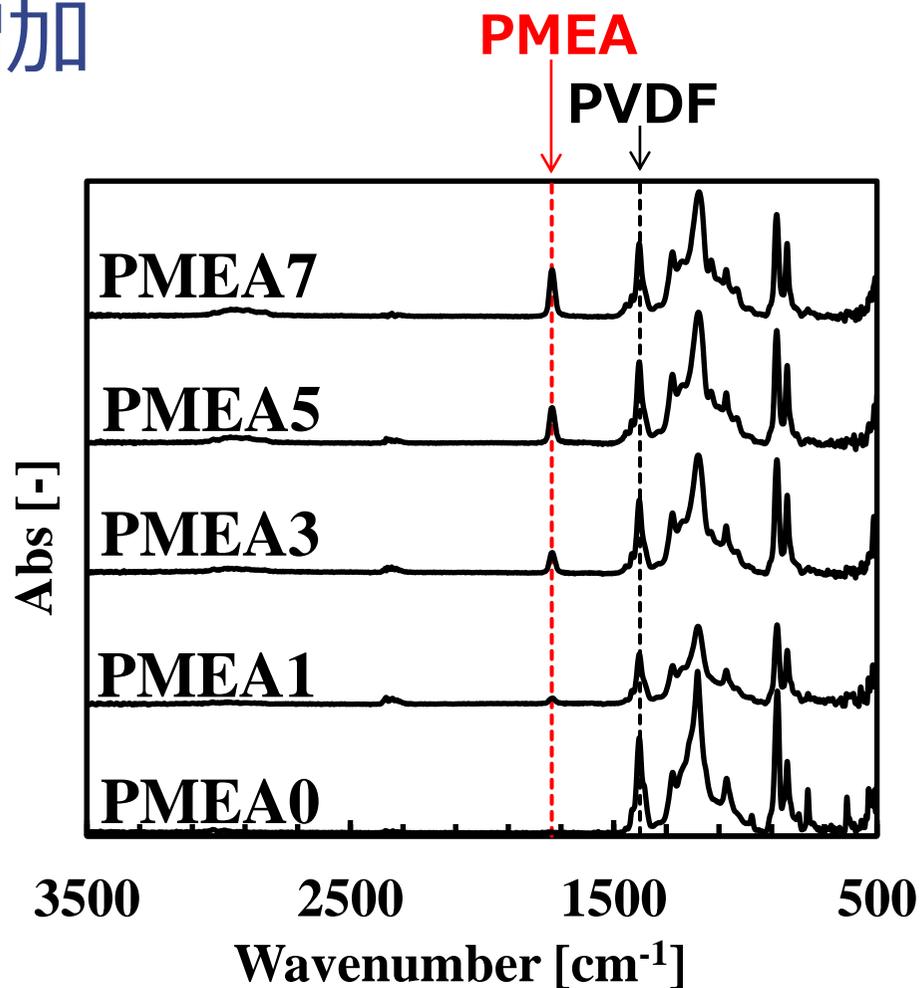
# ドープ液の粘度

PMEA をブレンドしても粘度の大幅上昇は見られない



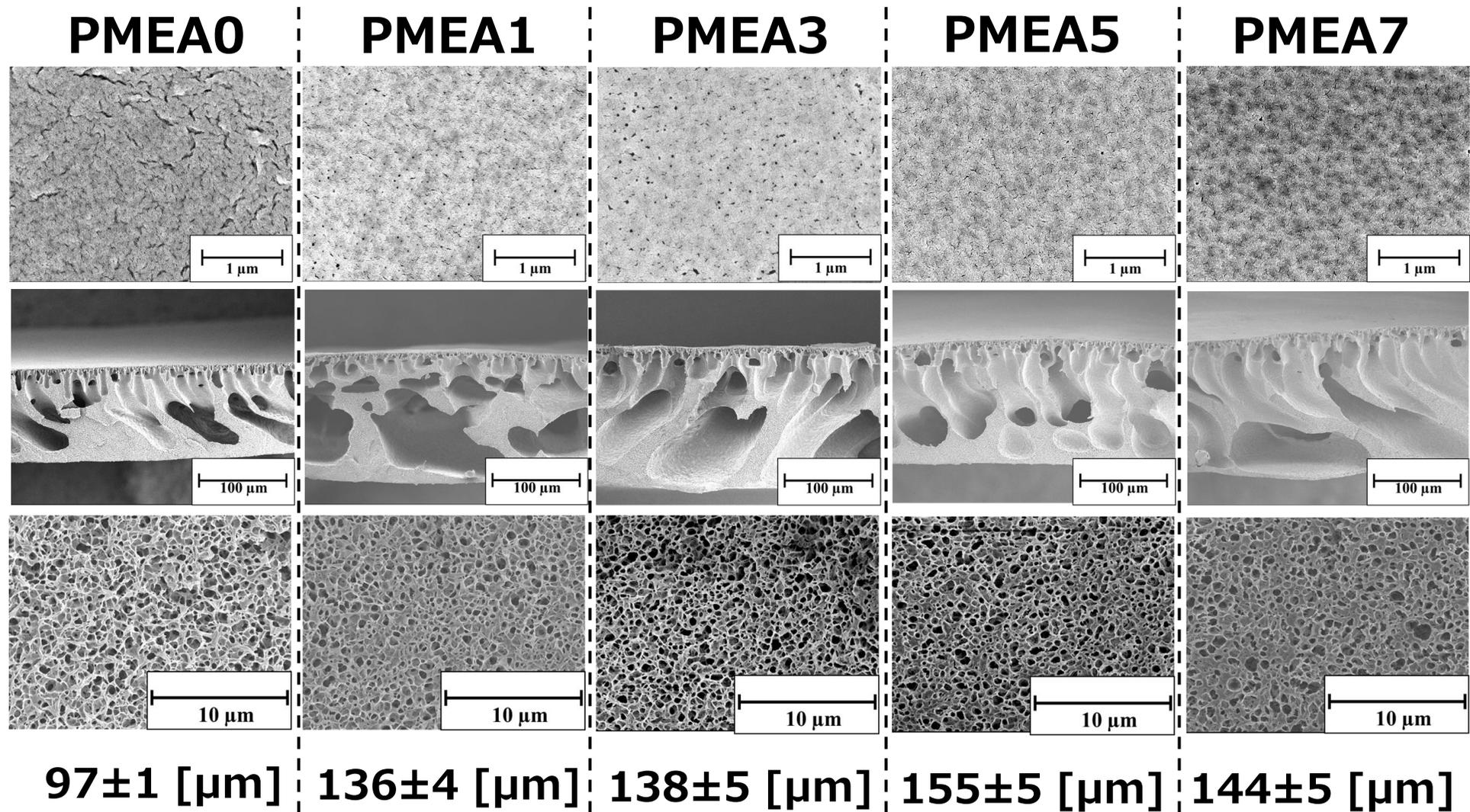
# 膜のキャラクタリゼーション(FT-IR)

PMEA ブレンド濃度の増加に伴い，膜面 PMEVA 存在割合が増加



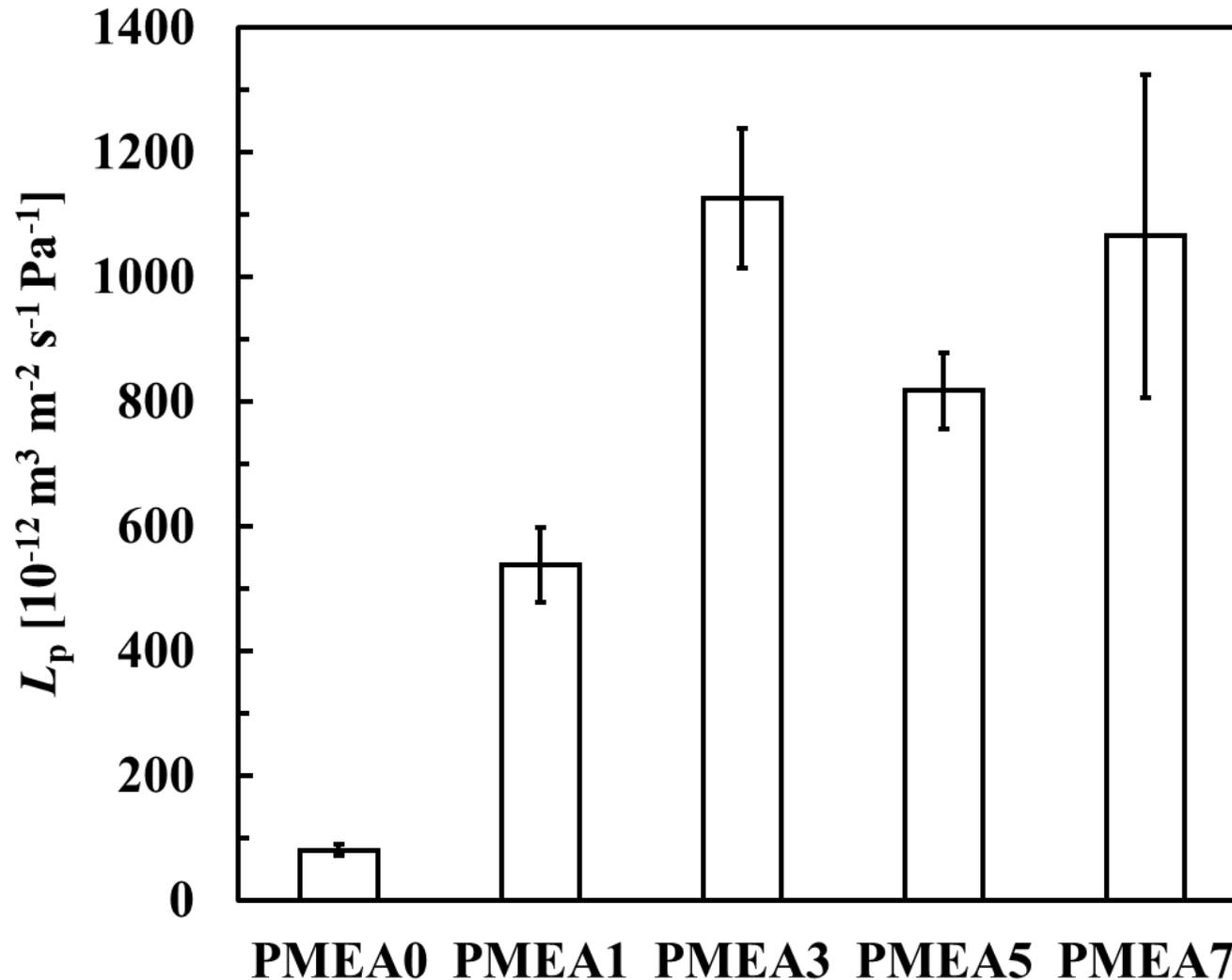
# 膜のキャラクタリゼーション(FE-SEM)

PMEA ブレンドにより，マクロポイドが大幅に発達



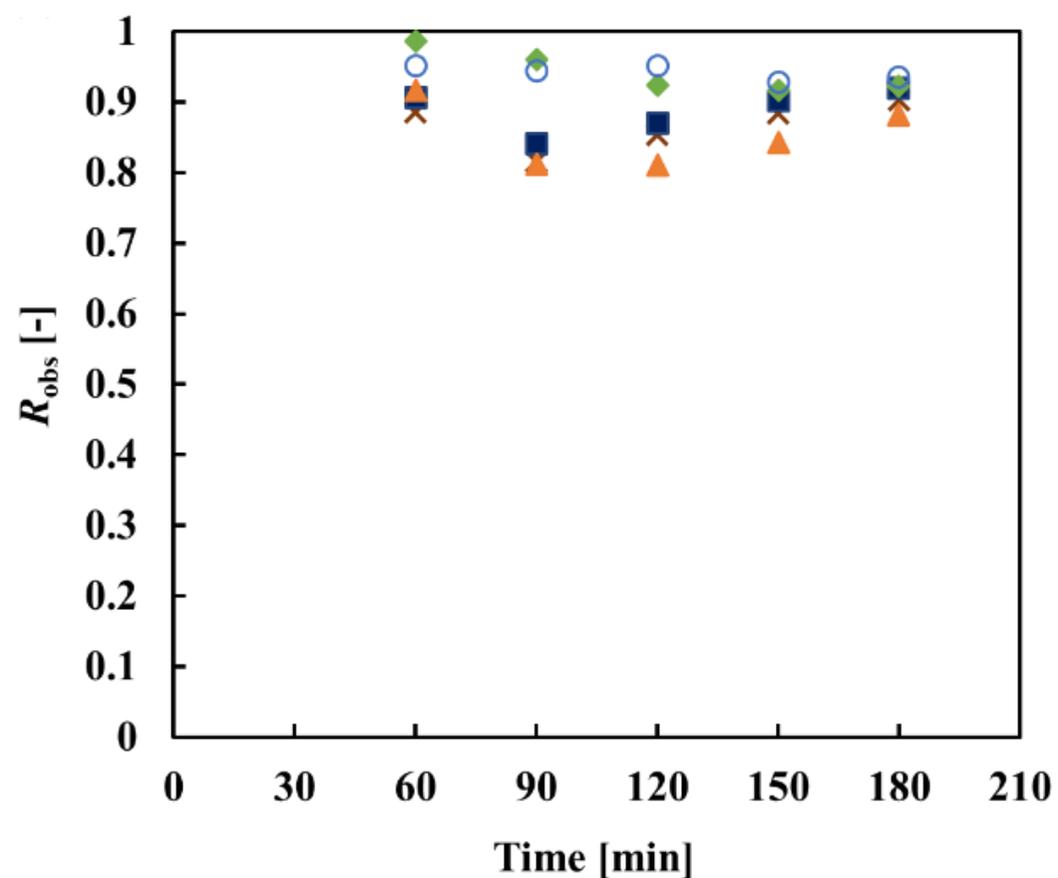
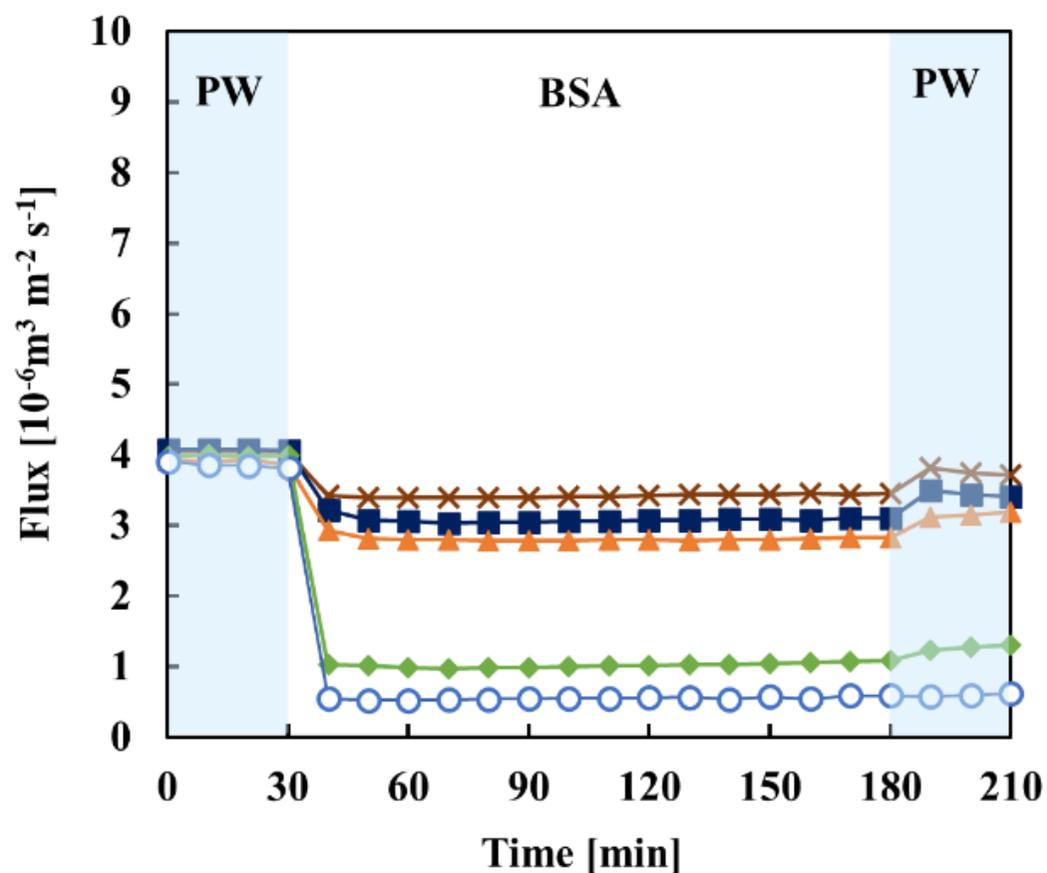
# 膜の透水性

PMEA ブレンドにより,  $L_p$ (純水透過係数)が約 10 倍増加



# 膜の低ファウリング性

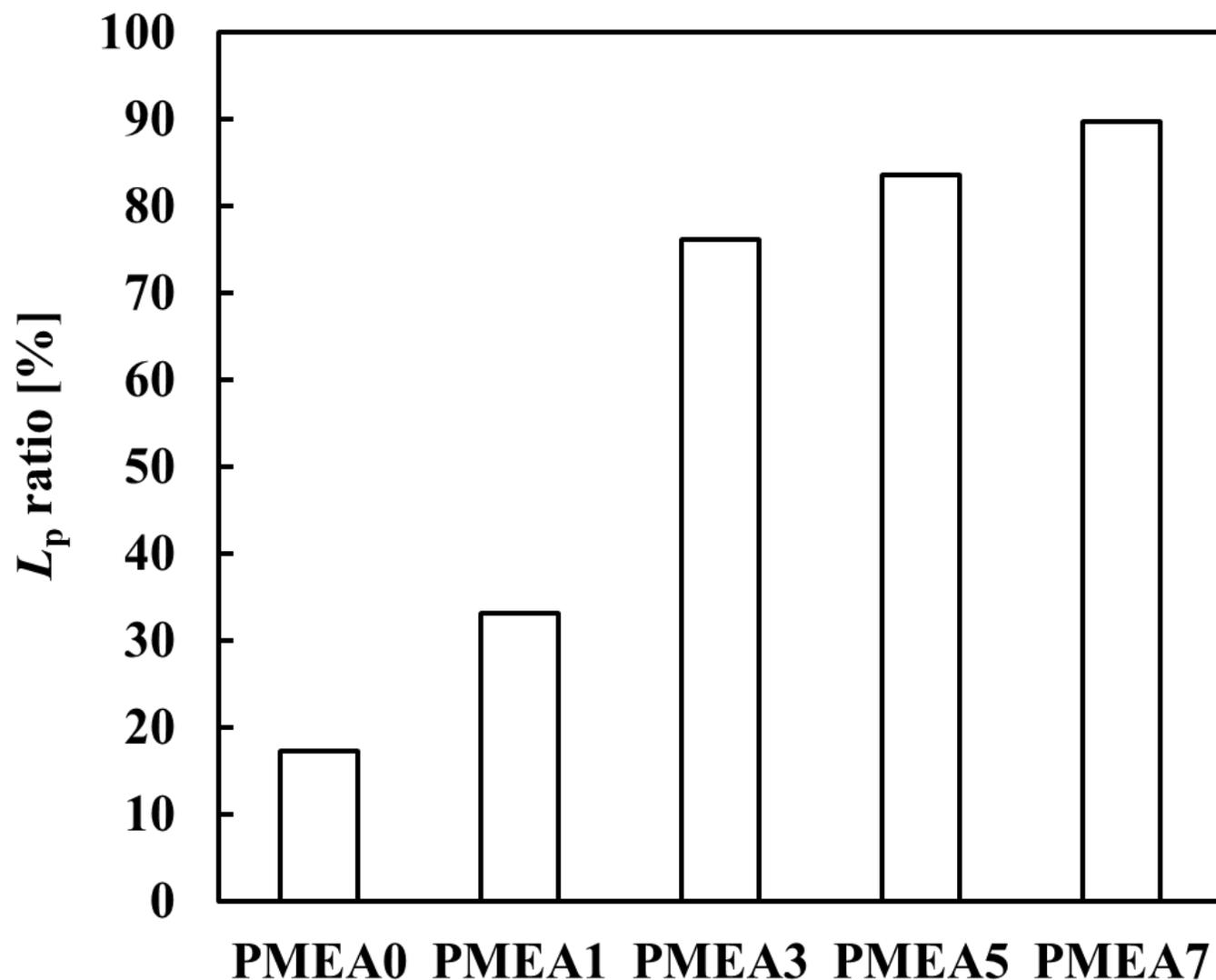
PMEA ブレンドにより, 1000ppm BSA 水溶液ろ過時の  
フラックス低下を大幅に抑制



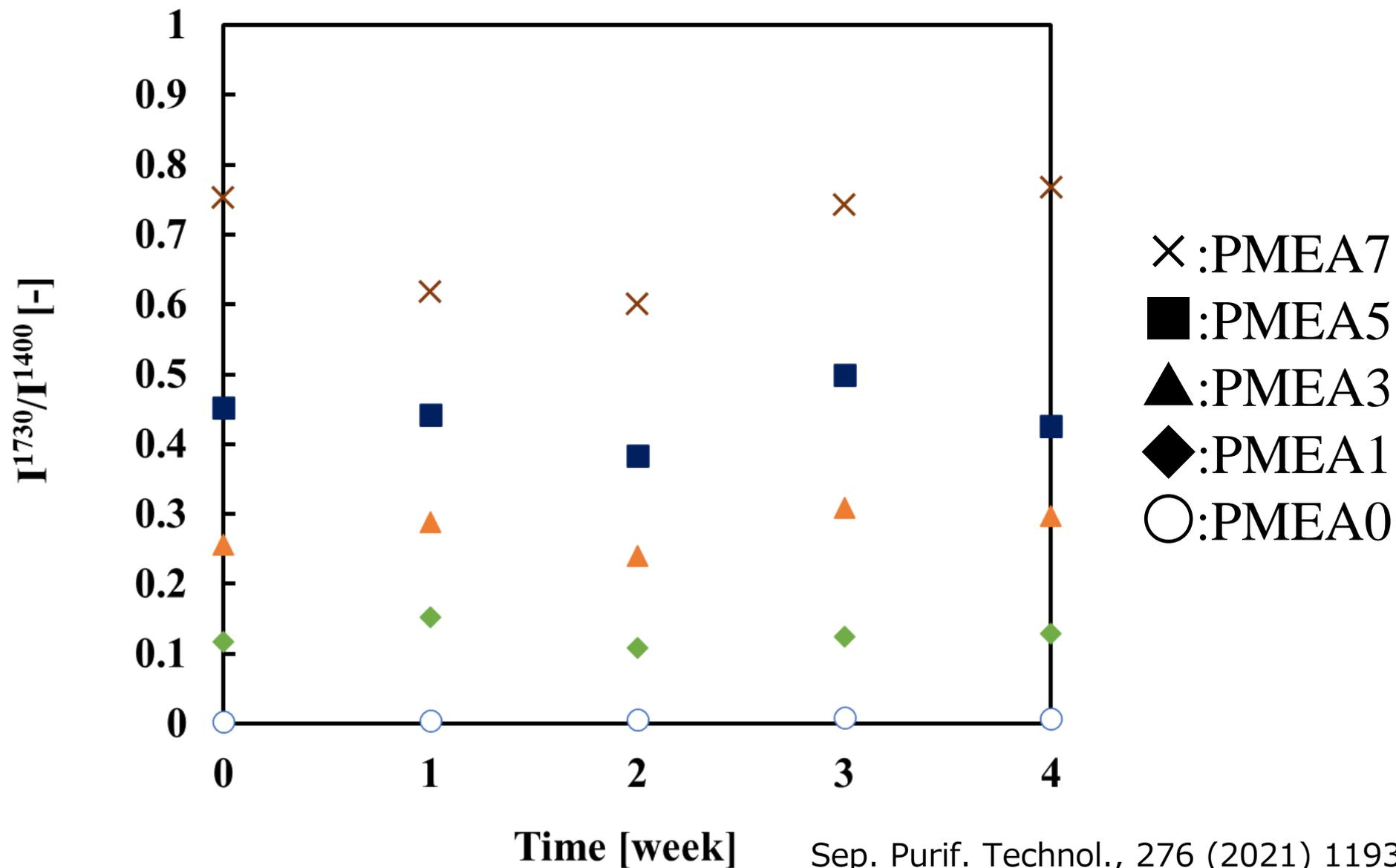
×:PMEA7 ■:PMEA5 ▲:PMEA3 ◆:PMEA1 ○:PMEA0

# ろ過試験後の膜の透水性

PMEA ブレンドにより, ファウリング起因の  $L_p$  の低下を大幅に抑制



純水中での PMEА のリーチングは見られない



# 従来技術・競合技術との比較

## ➤ 各種表面修飾法

化学的修飾法は一般的にマルチステップ

物理的修飾法は一般的に修飾層の安定性が低い

## ➤ 製膜法

通常のポリマーは一般的に PVDF とブレンドが困難

# 新技術の特徴

- **特殊な設備が不要な膜作製法**

PMEA を PVDF にブレンドするだけ

- **高透水性を有する膜作製が可能**

同手法で作製するブレンド無しの PVDF 膜と比較して透水性が約 10 倍向上

- **優れたファウリング防止性を有する膜作製が可能**

溶解性有機物（とくにタンパク）が吸着しにくい膜面を実現

# 想定される用途

- 浄水処理や下排水処理
- 生体試料やタンパク等を含む溶液の各種処理
- 食品や飲料の製造過程における各種処理

# 実用化に向けた課題

## ➤ 大面積製膜

現状はラボレベルで 100 cm<sup>2</sup> 程度までの製膜のみ

## ➤ 膜性能耐久性評価

現状は 4 週間の純水浸漬評価のみ

## ➤ 多様な被処理水に対するろ過性能評価

現状は数種類の有機物含有水溶液に対する評価のみ

# 企業への期待

- **大面積製膜実現のための共同研究**  
ラボレベルからのスケールアップ
- **各種用途における膜評価，および膜開発の共同研究**  
本発明を活用可能な系で膜評価を行い，  
必要に応じて膜開発へのフィードバックを与える

# 知的財産権

**名称** : 多孔質膜及びその製造方法

**出願人** : 学校法人工学院大学

**発明者** : 赤松 憲樹、中尾 真一、大野 誠弥

**出願番号** : 2020-159864

# お問い合わせ先

**工学院大学**

**総合企画部 産学連携室**

e-mail : [sangaku@sc.kogakuin.ac.jp](mailto:sangaku@sc.kogakuin.ac.jp)

T E L : 03-3340-0398(新宿)、042-628-4928(八王子)

F A X : 03-3342-5304(新宿)、042-626-6726(八王子)