

水処理膜の 3D プリンティングに向けた光励起相分離反応制御法の開拓

中央大学 理工学部

山村 寛

1. はじめに

1.1 膜分離技術の拡大と課題

膜分離技術は、その高い分離性能、省エネルギー、省スペース性から、近年、水処理をはじめ、様々な分野でその用途を拡大している。具体的には、二酸化炭素の分離・回収、アンモニアの分離などの環境・エネルギー分野、細胞の分離やタンパクの精製濃縮などの医療分野、塩分濃度の調節や高純度の栄養の分離といった食品分野など、幅広い産業で利用されている。膜分離とは、特定の成分に対して選択的な透過性を持つ膜を利用して、期待や液体混合物から目的成分を分離・濃縮する操作を指す。膜表面の微細な孔径や膜への物質の溶解度の差を利用することで、液体や気体中に含まれる粒子状物質の除去や、溶液中の特定物質のろ過・濃縮など、多様な分離操作を実現できる。しかしながら、現状の膜分離技術には、分離膜の多くを市販品に依存しているという課題がある。そのため、特定の用途や分離対象に大的な分離性能を持つ膜を随時入手することが困難であり、特に研究開発段階における選択肢を制限している。

今後の膜分離技術のさらなる用途拡大に向けて、「いつでも・どこでも・誰でも」、要求する性能を満たす分離膜を自在に作製できる膜製造方法の確立は、膜分離技術の可能性を飛躍的に拡大するために必要不可欠である。本研究では、多岐にわたる膜分離技術の中でも、特に液体中から不純物を除去する水処理膜に着目する。

1.2 従来の膜製造方法と製造される膜の特徴

従来、分離膜の製造方法としては、熱誘起相分離 (Thermally-induced phase separation, TIPS) 法と非溶媒誘起相分離 (Nonsolvent-induced phase separation, NIPS) 法が広く用いられている。TIPS 法は、ポリマーと溶媒からなる均一な高温溶液を冷却することで相分離を誘起し、多孔質膜を形成する方法である。この方法はプロセスの制御が容易で再現性という特徴があり、主に PVDF や PE などの疎水性ポリマーを用いた多孔質膜の製造に応用されている。しかしながら、加熱および冷却を伴うため、エネルギー消費量が大きいという課題がある。また、冷却速度が膜構造に大きく影響を与えるため、精密な温度制御が要求される¹⁾。NIPS 法は、親溶媒に溶解したポリマー溶液を適当な支持層の上にキャストした後、非溶媒を含む凝固浴に浸漬する方法である。膜界面を介した溶媒と非溶媒の相互拡散によりポリマーが析出し、細孔が形成される²⁾。この方法は UF 膜や RO 膜など、幅広い種類の分離膜の製造に用いられている。しかしながら NIPS 法では、ポリマー溶液に加えて非溶媒の使用が必須であり、廃液処理など環境負荷への配慮が必要となる。さらに、非溶媒の拡散速度など、制御すべきパラメーターが多く、膜構造の精密な制御が難しい、という課題もある。

さらに、TIPS 法と NIPS 法に共通する課題として、製膜に長時間を要すること、各方法で作製可能な膜の性能や構造に限界があり、多様な原水への対応が困難であることなどが挙げられ

る。これらの課題は、必要な時に、必要な場所で、誰でも要求性能を満たす膜を迅速に作製することを困難にしており、膜分離技術の用途拡大に向けた大きな障壁となっている。

分離膜は、その断面構造によって対称膜と非対称膜に分類される。対称膜とは、膜断面全体が比較的均一な構造を有する膜を指す。一方、非対称膜は、膜断面付近に形成された薄膜の緻密層（スキン層、分離機能層）と、その下部に位置する多孔質支持層から構成される膜を指す³⁾。非対称膜では、ろ過抵抗が主にスキン層に限定されるため、高い高透水性を実現できる。一方、対称膜は膜全体が緻密な構造、または均一な多孔質構造を有するため、機械的強度に優れ、高い阻止率を示す。

TIPS 法による多孔質膜の形成においては、温度が低いほど、またポリマー濃度が高いほど形成される細孔径は小さくなる傾向がある。この特性を利用して、TIPS 法による非対称膜の作製が試みられている。例えば、松山ら⁴⁾は、高温のポリマー溶液を2枚のガラス板に挟んで融解後、上面のガラス板を外し、溶液上面から溶媒を所定時間蒸発させることで、膜厚方向にポリマー濃度勾配を形成させた。その後、この溶液をオイルバスに60秒間浸漬して相分離構造を形成し、直ちに氷水で冷却することで多孔質膜を得ている。上面からの溶媒蒸発が下面よりも活発に進行するため、上面と下面でポリマー濃度に差が生じ、結果として膜厚方向に細孔径の異なる非対称構造が形成される。このように、従来のTIPS法では、主に膜厚方向の濃度勾配を利用して、非対称膜が製膜されてきた。しかしながら、この方法では、対称膜に求められるような、機械的強度と阻止能力を両立させることは困難である。

1.3 光相分離法

前述した従来の製膜方法における課題を解決する新たな方法として、光硬化を利用した製膜技術（光誘起相分離法、(Photo-induced Phase Separation: PIPS)）が注目されている。PIPS法では、光硬化性樹脂を含む溶液を支持体上にキャストした後、紫外光（UV）などの光を照射することで、樹脂の重合と相分離を同時に誘起し、多孔質構造を形成する。その後、溶媒を除去することで、光硬化膜が得られる。

光硬化による製膜は、従来のTIPS法、NIPS法、LbL法と比較して、以下のような多くの利点を有する。まず、操作が簡便であり、特殊な装置や複雑なプロセスを必要としない。さらに光照射により数秒から数十秒で樹脂が硬化するため、製膜時間の大幅な短縮が可能であり、生産効率向上につながる。また、光照射装置は比較的コンパクトであるため、装置の省スペース化が実現できる。加えて、加熱や冷却、大量の非溶媒が不要であることから、省エネルギー化と環境負荷低減が期待できる。さらに、光硬化性樹脂の種類や光照射条件を調整することで、多様な材料を任意形状に整形できることも大きな利点であり、要求性能を満たす分離膜を自在に作製できる可能性を秘めている。

1.4 研究目的

以上の背景を踏まえ、膜分離の用途が拡大している昨今では、「必要なときに・必要な場所で・誰でも」、要求される分離性能を満たす分離膜を迅速かつ簡便に作製できる技術が強く求められている。本研究では、これらのニーズに応えるため、膜分離の中でも水処理用膜、特に限外ろ過膜に着目し、従来のTIPS法やNIPS法に代わる新たな製膜技術としてPIPS法に着目した。膜材料には、機械的強度と化学的安定性に優れ、柔軟性にも富むことから、多様な形状

への成形が容易であり、透過性と選択性に期待できるアクリル変性ウレタン樹脂を選定した。この材料を用い、PIPS 法により、孔径 10～100 nm 程度の UF 膜を作製した。さらに、作製した膜の微細構造を詳細に評価すると共に、排水処理への適用を想定した性能評価試験（透水性および阻止性能評価）を実施した。

2. 実験方法

本研究では、光誘起相分離（PIPS）法を用いて UF 膜を作製した。DMSO を溶媒とし、SHIKOU UV-6630B（ウレタンアクリレートオリゴマー）と 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（モノマー）を、溶媒：（ポリマー＋モノマー）＝70：30（質量比）、ポリマー：モノマー＝80：20（質量比）となるように混合した。この混合溶液を 50℃に加熱し、ポリマーとモノマーを溶媒に完全に溶解させた。次に、光重合開始剤（2-ベンジル-2-（ジメチルアミノ）-4'-モルホリノブチロフェノン）をポリマー＋モノマー：重合開始剤＝95：5（質量比）となるように添加し、溶解させて製膜用溶液を調整した。50℃に加熱したガラス板上に、厚さ 0.11 mm の不織布（支持体）を貼り付けた。この不織布上に、調整した製膜用溶液を適量滴下し、アプリケーターを用いて厚さ 250 μm の厚さでキャストした。キャスト直後、UV-LED 照射装置（CCS, HLDL-100U6-NWPSC）を用いて波長 365 nm の紫外光を片面から 80 mJ/cm^2 の照射量で、30 秒間照射し、膜を硬化させた。なお、紫外光の照射量は、波長 365 nm の LED ライト（CCS, 8332A-AC8365）を用いて事前に測定し、照射装置の設定値とした。これらの製膜条件は、既往研究⁵⁾を参考に決定した。光照射後、膜をイソプロピルアルコール（IPA、和光純薬（株） Mw:60.10）中に浸漬し、DMSO を抽出除去することで、UF 膜を得た。得られた膜は、使用時まで超純水（MQ 中）中に保存した。

STERLITECH 社製の CF016 型のセル（有効膜面積：20.6 cm^2 ）を用い、純水透水性能評価を行った。ダルシーの式に従うと、透水量は膜の抵抗に反比例する。膜の抵抗は膜の厚さに比例するため、作製した膜は市販されている UF 膜の膜厚の 10 倍あることから透水量は 1/10 になると予想される。ポンプ（Masterflex, model7518-10）を用いて流量を 425 mL/min に設定（目盛りでは 2 に設定）した。TMP を 100 kPa に設定したクロスフロー方式でろ過を行った。透水量（ mL/min ）は 5, 10, 15, 20, 25, 30 分時点で測定した。純水透水性は $\text{LMH}(\text{L}/\text{m}^2/\text{h}) = (\text{透水量}(\text{mL}/\text{min}) / \text{有効膜面積}(\text{m}^2)) \times 60(\text{min}/\text{h}) \times 10^{-3}(\text{L}/\text{mL})$ で求めた。

3. 結果と考察

3.1 膜の作製

作製した膜は図 3.1 のようになった。支持体が厚みがある不織布であることにより片方のみをピンセットで持って持ち上げてもしっかりと平膜の形状を保つことができていた。また膜厚は 200 μm であり、アプリケーターによる塗布時に設定した膜厚である 250 μm から 20% の収縮が認められた。

3.2 膜の物理的特性評価

表面の SEM 画像（図 3.2）から、作製した膜の表面の孔径は 0.21 μm ほどであり、断面の SEM 画像（図 3.7）から、断面の想定孔径は 0.26 μm ほどであることがわかった。また、直径 0.23 μm の均一粒径を持つ粒子からなる膜の構造は、断面方向に均一なスポンジ構造を形成し

ていることが確認された。均一な構造は内表面または外表面に緻密層を持つ非対称構造に比べて機械的強度と阻止率に優れているため、作製した膜は優れた膜の特徴の一つを持つと考えられる。この直径 $0.23\ \mu\text{m}$ の均一粒径を球状の堆積物であると仮定し、Kozeny-Carman の式を用いて想定孔径を算出したところ、 $34.5\ \text{nm}$ と推定された。



図 3.1 : MQ 中に保存していた未使用膜

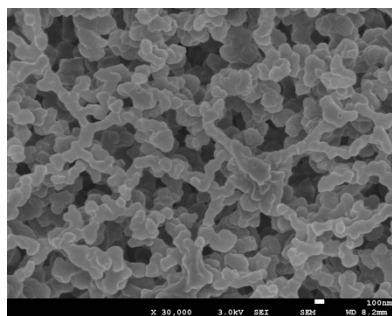


図 3.2 : 膜表面($\times 30\text{k}$)

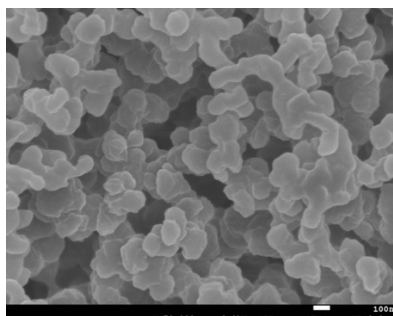


図 3.3 : 膜表面($\times 50\text{k}$)

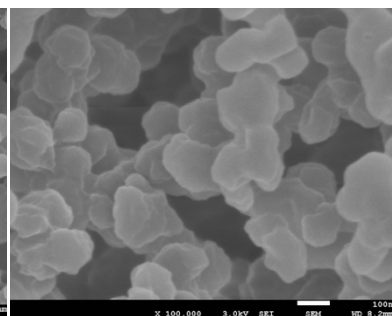


図 3.4 : 膜表面($\times 100\text{k}$)

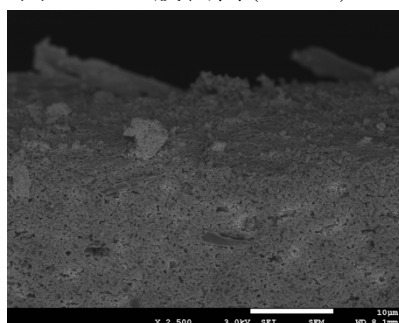


図 3.5 : 膜断面($\times 2.5\text{k}$)

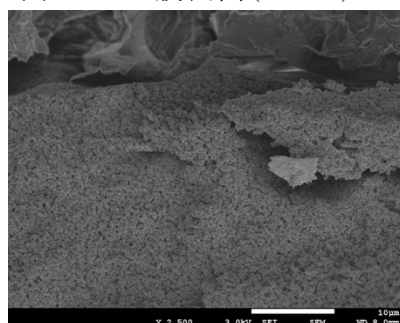


図 3.6 : 膜断面($\times 2.5\text{k}$)
膜の中間層

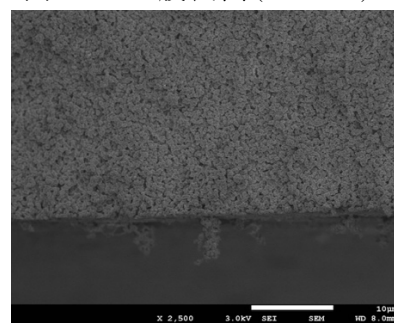


図 3.7 : 膜断面($\times 2.5\text{k}$)
膜の底面

3.3 ゼータ電位測定結果

結果は、pHが上がっていくにつれて固体表面のゼータ電位はマイナスに移動した(図 3.8)。電荷は、pH7 では-8.21 mVを示し、市販の PVDF (ポリフッ化ビニリデン) 膜と同程度の値となった。等電点は pH 5.5 付近であり、これはウレタン構造中のカルボキシ基は、水中で H^+ を離し酸性を示すため、膜の荷電特性に影響を及ぼしたことによるものと推察される。

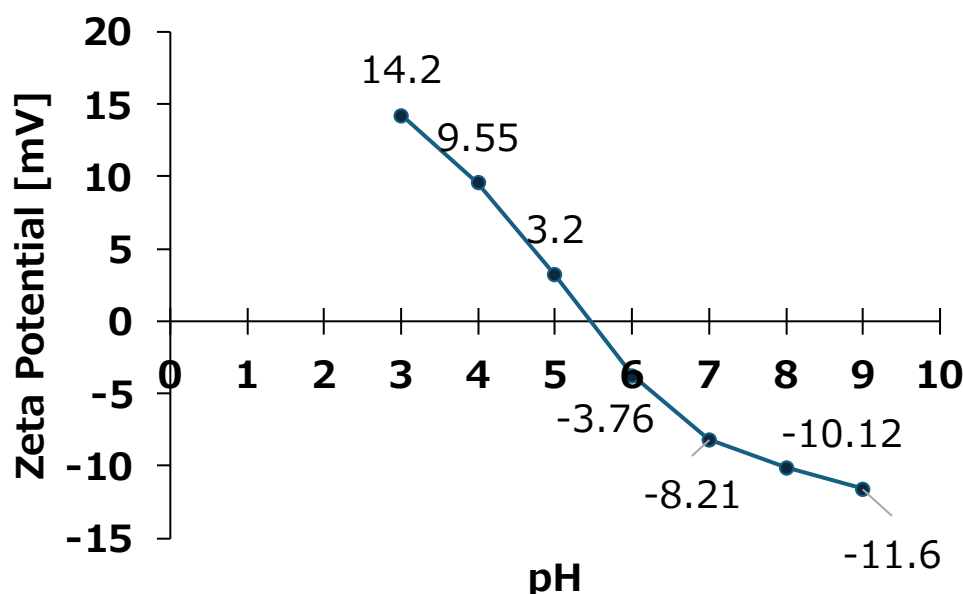


図 3.8：固体表面ゼータ電位測定結果

3.4 接触角測定

平均の接触角は 70.3° ($n=9$) であり、標準誤差は 4.9 であった。PVDF 樹脂を塗布した膜の接触角は 80° 程度であるため⁶⁾、作製した膜は市販の PVDF 膜と比較して親水性であるが、鋭角であることより一般的に考えると疎水性を示すことが確認された。

3.5 純水透水性能試験

透過流束はろ過開始 20 分後に $203.9 \text{ L/m}^2/\text{h}$ を示し、その後 $203.9 \text{ L/m}^2/\text{h}$ で安定して透水した。市販の UF 膜の透過流束は約 $1000 \text{ L/m}^2/\text{h}$ であること、作製した膜の厚さが市販品の 10 倍あることから、膜厚を考慮すると、作製した膜は極めて高い透水性を有していると考えられることができる。

3.6 標準粒子除去率評価

濃度はろ過前で 106.9 mg/L 、ろ過後で 0.824 mg/L であった。このことより、70 nm の粒子の除去率は 99.2% となった。篩い分けできる想定粒径が 34.5 nm 以上であったことから、想定孔径に合った結果となった。

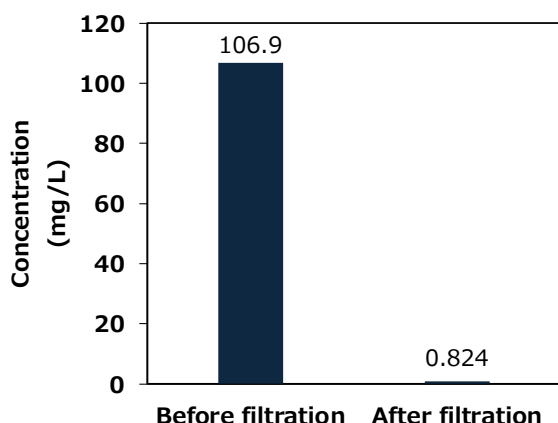


図 3.9：70 nm 粒子ろ過時の濃度変化

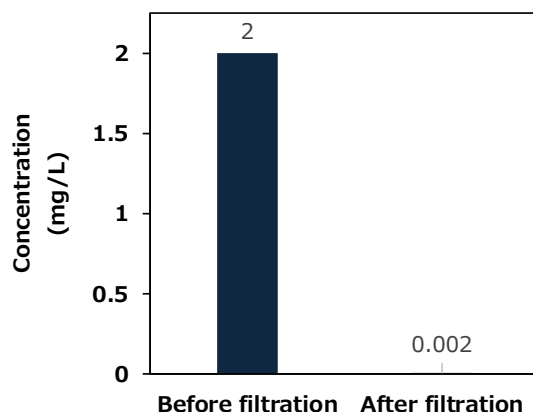


図 3.10：20 nm 銀粒子ろ過時の濃度変化

3.7 粒径 20 nm 銀粒子のろ過による除去率評価

濃度はろ過前で 2 mg/L、ろ過後で 0.002 mg/L であった。このことより、20 nm の粒子の除去率は 99.9% となった。篩い分けできる想定粒径が 34.5 nm 以上であったが、それよりも小さい粒径 20 nm の粒子も篩い分けられることが示された。この結果から、作製した膜は想定孔径である 34.5 nm よりも小さい 20 nm 以下の孔径を有していることが明らかになった。

3.8 排水処理性能評価

分光光度計を用いて除去率を求めた結果、ろ過時間ごとの除去率は概ね 20% となった。この結果から、作製した膜における排水処理性能は汚泥上澄水を約 20% 除去可能であることであると示された。また、三次元励起蛍光分光法（EEM）を用いて除去された成分を測定したところ、原水（図 3.11）から透過液でピークの減少が認められた。そのため、（原水のピーク）－（透過液のピーク）を計算し、膜で除去された成分の定性評価を行った（図 3.12）。ピーク位置から、除去された 20% はタンパク質である可能性が高いと考えられる。

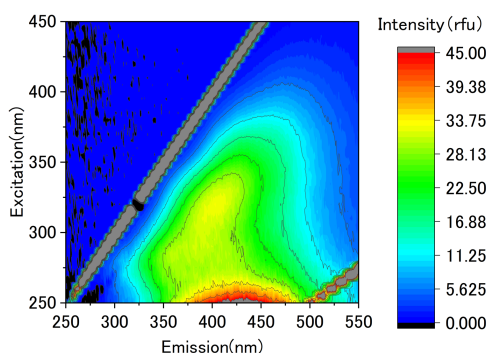


図 3.11：ろ過開始 20 分後の原水ピーク

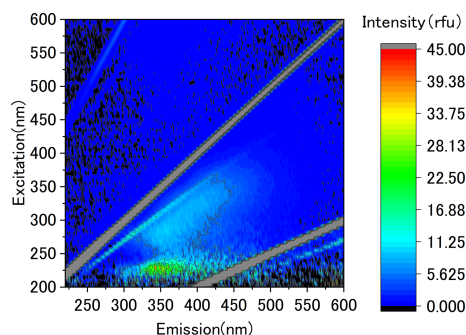


図 3.12：ろ過開始 20 分後の膜で阻止されたと考えられる物質のピーク

3.5.2 汚泥上澄サンプルの透水性評価

ろ過開始 5 分では約 452 mL/min ほどであった透水量は 60 分で約 175 mL/min まで減少し、約 60%の透水性の減少が見られた（図 3.13）。原水が汚泥上澄サンプルであったため、ろ過の過程で、汚泥上澄中の物質が膜の表面や細孔部分に蓄積し膜を閉塞させるファウリングが進行したことによって透水量が減少したと考えることができる。

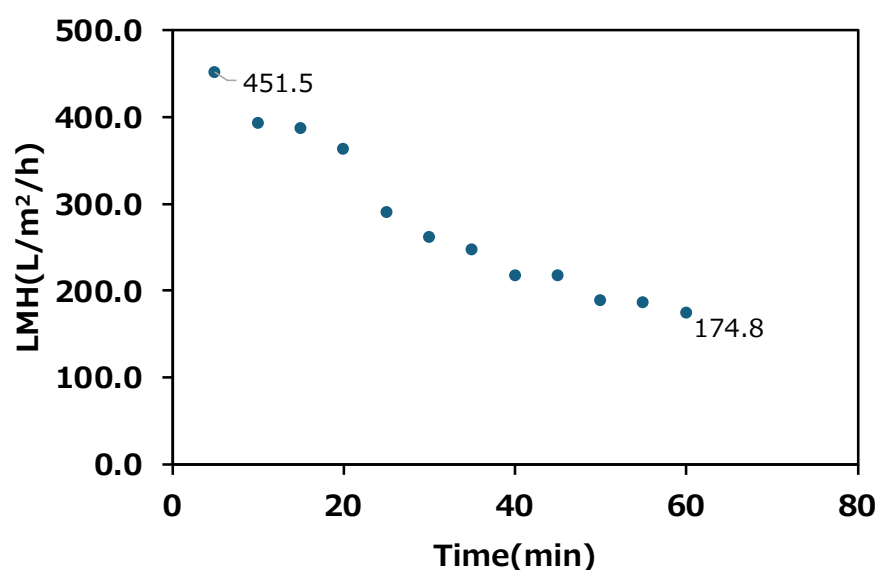


図 3.13：活性汚泥上澄水ろ過時の透水量の経時変化

4. まとめ

本研究では、UV 硬化を用いたウレタン製膜の作製とその排水処理性能評価を目的とした。膜原料のオリゴマー+モノマー30%うちウレタン樹脂を 80%含む膜は細孔構造を得ることができた。作製後の膜厚は 200 μm でブレード塗布時から 20%の収縮が確認された。

物理的特性評価として接触角測定を行った結果、 70.3° を示し、市販の PVDF 膜(約 80°)と比較してわずかに親水性が高いことが確認された。膜表面のゼータ電位は、pH7 において -8.21 mV であり、市販の PVDF 膜と同程度の値を示した。また、作製した膜の等電点は pH5.5 付近であり、これはウレタン構造中のカルボキシル基が膜の荷電特性に影響を及ぼしているためと推察される。想定孔径は表面で約 0.21 μm 、断面で約 0.26 μm であった。断面構造は均一な粒子が形成するスポンジ構造の対称膜であり、機械的強度と阻止率に優れていると言える。除去率は 20 nm の銀粒子を用いたろ過実験で 99.9%となり、UF 膜に相当する孔径であると考えることができる。

透水性能は 200 L/m²/h (100 kPa) であり、市販の UF 膜よりも高透水性を有していることが明らかになった。また、膜厚を最適化することで、さらなる高透水化が実現できる可能性が示唆された。汚泥上澄水をろ過した結果、原水中の溶存有機物を約 20%程度除去できることが明らかになった。しかしファウリングにより、ろ過開始 60 分後には透水量の約 60%の減少が認められた。

5. 今後の展望

本研究より、光相分離法によるウレタン製 UF 膜の排水処理への適用に向けた可能性を見出した。従来の製膜方法より簡便な光相分離法による任意の分離性能を持つ膜の作製は、今後の膜ろ過の分野、膜分離の分野において重要な役割を果たすこととなる。

特に膜ろ過の分野では、宇宙ステーションでの水の再利用に応用できる。宇宙空間での生活にも水は欠かせないが、地球からの送水料が高額であるため、現地での水の再生利用が必須とされている。その際に簡便な方法で任意の孔径に水処理膜を作製できれば、常時要求に沿ったレベルの水処理を行うことができる。

光相分離法によって必要な時に、必要な場所で、誰でも必要な分離性能を持つ分離膜を手に入れられるようになることで、分離膜市場のさらなる拡大が促される。

6. 謝辞

本研究の実施にあたりましては、公益財団法人天野工業技術研究所よりご支援を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

7. 参考文献

- 1) 飯塚ら. (2022). 熱誘起相分離を伴うゾル-ゲル反応を利用したシリカ多孔材料の合成. 埼玉県産業技術総合センター研究報告, 第 20 巻
- 2) Marcel Mulder. (1996). (吉川正和, 松浦剛, 仲川勤(監修・訳), 1997)). 膜技術第 2 版, アイピーシ
- 3) 水浄化フォーラム,” 分離膜－微細な生物・粒子の除去”
http://water-solutions.jp/commentary/separation_membrane/
(最終閲覧日：2025 年 1 月 16 日)
- 4) 高地ら. (2003). 熱誘起相分離法を用いた高分子濃度勾配に基づく非対称性膜の作製と構造成長のシミュレーション, 分離工学, 29 巻 5 号, 673-679
- 5) 加藤ななみ, 2022, 3D プリンターによる製膜を目指した光反応誘起相分離における膜孔径の制御因子の探索
- 6) 斎藤 博之 ら, はっ水性表面への湿雪の付着に関する一検討. 表面技術, 1997, vol 48 , No 2, 235-236.