

整理番号	H28-J-040	報告者氏名	清水 美智子
------	-----------	-------	--------

研究課題名	バイオナノファイバーを用いた高機能性水処理膜の開発		
<代表研究者>	機関名：清水 美智子	職名：助教	氏名：清水美智子
<共同研究者>	機関名：Research Institute of Sweden	職名：Project Manager	氏名：Álvarez-Asencio Rubén
	機関名：Research Institute of Sweden	職名：Project Manager	氏名：Niklas Nordgren
	機関名：筑波大学	職名：教授	氏名：上殿明良
	機関名：	職名：	氏名：
<研究内容・成果等の要約>	バイオナノファイバーを用いた高機能性水処理膜の開発		
	<p>本研究では、酢酸セルロース基材にセルロースナノファイバーを補強材として混合することで、高透水性かつ高強度を両立した新規水処理膜を作製することを目的としている。本年度はセルロースナノファイバーを混合した酢酸セルロース膜の作製条件について検討し、水処理膜の特性を評価した。膜強度と透水量の増加を両立させるためには、疎水性である酢酸セルロース中において親水性のセルロースナノファイバーが十分に分散することが必須である。そのため、まず酢酸セルロースとの親和性を向上させるため、疎水的なアルキル鎖を有する4級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行ったセルロースナノファイバーを作製した。有機溶媒中で分散したセルロースナノファイバー分散液を調製し、酢酸セルロース溶液と混合した。セルロースナノファイバーと酢酸セルロースの混合溶液から、キャスト浸漬法により複合平膜を作製した。得られた複合平膜は、卓上クロスフロー型平膜評価装置を用いて透水性能と分離性能について評価した。様々な塩やタンパク質粒子を用いて透水試験を行った結果、作製した混合膜の限外ろ過膜としての分離性能については大きな違いはみられないことが判明した。走査型電子顕微鏡を用いて複合平膜の断面を観察した結果、ナノファイバーの凝集は観察されなかった。また、平膜断面の多孔質構造はナノファイバーの添加により変化した。得られた平膜に対して引張試験を行ったところ、機械特性については引張強度、破断歪み、破壊仕事の項目において向上が認められた。このように、ナノファイバーが凝集せず酢酸セルロース中で均一に分散することから、膜性能を維持したまま強度の向上が見込めることが明らかとなった。</p>		

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

ポスター発表

“水処理膜への応用を目指した CNF/CA 複合膜の作製と特性解析”，清水美智子、Álvarez-Asencio Rubén, Nordgren Niklas, 上殿明良, セルロース学会第 25 回年次大会, 京都, 2018.7

<研究の目的、経過、結果、考察(5000字程度、中間報告は2000字程度)>

人口増加や経済成長に伴う水不足は、21世紀の世界的な問題の一つである。膜を利用した純水製造技術は蒸発法などと比較して省エネルギーで純水が得られることから、今後主要な水処理技術となると予想される。さらに近年、正浸透(FO)膜を用いた水処理方法に注目が集まっている。FO膜方式は、海水や工業廃水より高濃度の溶液を用いてそれらの浸透圧差から純水を得る仕組みである。除去しやすい溶質を用いることで、従来の膜処理方法よりも省エネルギーかつ効率的に水処理を行うことができる。

FO膜には2種類の溶液を送液できる中空糸膜が主に用いられ、その素材には芳香族ポリアミド系高分子と酢酸セルロース(CA)系の2種類が提案されている。これらの水処理膜は性能が低下すると交換される消耗品であるため、バイオマス由来のCAを用いたFO膜は、環境調和性のある素材で省エネルギーな水処理が可能という利点を有する。FO膜の実用化に向けては、透水量や膜強度の向上などの高機能化が求められている。

一方、高結晶性の天然セルロースからなるセルロースナノファイバー(CNF)は、木材などから得られるバイオマス由来の補強材として利用が期待されている。高強度かつ高アスペクト比、高比表面積を有するCNFは高分子基材に対する補強効果が極めて高く、少量で十分な効果を与えることが可能である。しかしCNFは多数の水酸基を有するため親水性であり、疎水性の高分子基材と混合すると凝集しやすく補強効果が十分に発揮されない。これまでCNFの疎水化には誘導体化などが検討されてきたが、これらの方法は調製に多量の有機溶媒を必要とするだけでなく、CNFの結晶性や分散性が著しく低下するという課題がある。

CNFの表面にカルボキシル基を有するTEMPO酸化CNF(CNF-T)は、幅3nm程度のナノファイバーとして孤立分散することが可能である。本申請者らは、CNF-Tの表面に存在するカルボキシル基の対イオンを4級アンモニウムイオンに交換することで、水だけでなくアミド系溶媒やアルコールなどの有機溶媒中にCNF-Tを孤立分散させることに成功した。この対イオン交換という手法は、簡便かつ効率的であるというだけでなく反応によりCNFの結晶性を損なうことがない。従って、この対イオンを交換した疎水的なCNF-Tを用いることで高分子基材中でもCNF-Tの孤立分散が可能となり、効率的な補強効果を発現させることが可能となる。

本研究では、CA基材にCNFを補強材として混合することで、高透水性かつ高強度を両立した新規水処理膜を作製することを目的とした。CNF-Tを混合したCA膜の作製条件について検討し、水処理膜の特性を評価した。膜強度と透水量の増加を両立させるためには、疎水性であるCA中において親水性のCNF-Tが十分に分散することが必須である。まずCAとの親和性を向上させるため、疎水的なアルキル鎖を有する4級アンモニウムイオンを用いて表面改質を行ったCNF-Tを調製した。有機溶媒中で分散したCNF-T分散液を調製し、CA溶液と混合した。CNF-TとCAの混合溶液から、キャスト浸漬法により複合平膜を作製した。得られた複合平膜は、卓上クロスフロー型平膜評価装置を用いて透水性能と分離性能について評価した。

作製した平膜について、様々な塩やタンパク質粒子を用いて透水試験を行った。その結果、CNF-Tを混合した膜の透水性能は向上し、分離性能はやや低下した。しかし、作製条件を検討することで混合膜の分画分子量は60000程度となり、アルブミン除去など限外ろ過膜としての性能は十分維持できることが示された。

走査型電子顕微鏡を用いて複合平膜の断面を観察した結果、膜内にCNF-Tの凝集は観察されなかった。また、CNFの添加により膜内の多孔質層が増加する傾向がみられた。

得られた膜に対して引張試験を行ったところ、多孔質層が増加したにも関わらず、混合膜の引張弾性率は変化せず、引張強度や破断歪み、破壊仕事は増加した。これは、CNF-T 表面を疎水化したため CA 中で凝集なく均一に分散させることに成功したため、膜性能を維持したまま膜強度が向上したものと考えられた。一方で、CNF-T の表面改質に用いた4級アンモニウムイオンのアルキル鎖長が短い場合には引張弾性率が減少した。

この膜内構造の観察から、CNF-T を CA 膜に添加することで多孔質層が増加したため透水性能が増加し、それに伴い分離性能が減少することが示唆された。そこで、より詳細な膜構造を解析するため、陽電子消滅法を用いて膜内の構造を評価した。その結果、陽電子寿命は CNF-T 添加により増加し、消滅強度は低下する結果となった。これは、CNF-T の添加により膜孔径が増加するとともに、空孔密度が減少することを意味した。つまり、CNF-T を添加することで膜孔径が増加し、その結果透水性能が向上するとともに分離性能が低下するという透水試験の結果を説明できることが明らかとなった。さらに、膜孔径は増加したものの、膜全体としての空孔密度が減少することで、膜強度が増加したといえる。従って、CNF-T 添加により膜構造が変化し、膜性能に大きな影響を与えることが判明した。

さらに、CNF-T 添加による影響を考察するため、原子間力顕微鏡(AFM)コロイドプローブ法を用いて表面修飾を行った CNF-T と CA 間の相互作用の評価を試みた。AFM コロイドプローブ法は、AFM 測定チップ先端に約 10  $\mu\text{m}$  のコロイド粒子を接着し、ポリマー表面へ接近・離脱動作中に働く力を原子間力レベルで測定することにより、2 成分間の親和性を評価できる手法である。今回は、カルボキシ基の対イオンとして、ナトリウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンを有する CNF-T を調製し、薄膜を作製した。この薄膜に対して、表面を CA 溶液でコーティングしたシリカコロイド粒子を接近させ、両者に働く接着力を測定した。その結果から、4 級アンモニウムイオンのアルキル鎖長が増加するにつれて、CA との接着力が増加する傾向が見出された。つまり、4 級アンモニウムイオンのアルキル鎖が長くなるにつれ CA との親和性が増加したといえる。この結果から、CNF-T を添加することで孔径が増加するなど CA 膜の完全性を損なう影響は観察されたが、一方で、CNF-T の表面構造を制御することにより CA との親和性が向上させることが可能であると示唆された。このアルキル鎖長の増加に伴う CA との親和性の向上により、孔径の増加は一定値で留まり、空孔密度が減少するなど膜性能の維持が可能となり、結果として透水性能の向上、限外ろ過膜としての分離性能の維持、機械強度の増加といった結果を導いたと言える。

本研究では、CA 基材に CNF-T を補強材として混合することで新規水処理膜を作製した。CNF-T の表面化学構造を、イオン交換法を用いて疎水的に改質することにより、基材である CA との親和性を向上させることに成功した。また CA との親和性の向上により、CA/CNF 複合膜の膜構造が変化するものの膜性能は変わらずに透水性能と機械特性が向上する結果が得られた。

以上の成果をまとめ、2018 年 7 月に行われたセルローズ学会にて発表を行った。さらに、国際学術誌への投稿を準備中である。

