



逆浸透膜向けファウリング抑制高分子材料の開発

三好, 泰之

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2024-09-25

(Date of Publication)

2025-09-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第9039号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/0100492548>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

逆浸透膜向けファウリング抑制高分子材料の開発

2024年7月

神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科

三好 泰之

目次

1. 緒言	1
2. 背景	3
2-1. 序論	3
2-2. 水資源と水処理	3
2-3. 水不足問題とその対策	5
2-4. 水処理市場の俯瞰	8
2-5. 排水リサイクルにおける課題	10
2-6. まとめ	13
3. ファウリング抑制高分子材料の開発	14
3-1. 序論	14
3-2. 実験	23
3-3. 結果と考察	28
3-4. まとめ	45
4. ファウリング抑制高分子材料の社会実装に向けたイノベーション・ストラテジー	46
4-1. 序論	46
4-2. 事業戦略	49
4-3. 技術戦略	64
4-4. 知財戦略	64
4-5. 財務戦略	65
4-6. まとめ	67
5. 結言	69
参考文献	72
発表論文、学会発表一覧	84
謝辞	85

1. 緒言

近年では、世界的な人口増加や経済活動の拡大に伴い、世界的規模で水使用量が増えている。今後、現状の限られた水源からの取水のみでは、日常生活を営み、経済活動を行うために必要な水が確保できなくなり、世界中の各地域で深刻な水不足が起こることが懸念される。水不足問題に対処するための重要な方策の一つとして、産業排水リサイクル（以下、排水リサイクル）が挙げられる。排水リサイクルは、産業活動の過程で使用された水を処理し、再度使用することを指す。排水リサイクルを行うことで、限られた水源からの取水を減らすことができる。排水リサイクルを行うにあたり、その一工程である逆浸透膜システム（RO システム）の運転において、経済性の向上が強く求められている。RO システムは、非常に緻密な孔を持つ逆浸透膜（RO 膜）を用いた膜ろ過システムであり、排水リサイクルの最終工程で純度の高いリサイクル水を得るために使用される。RO システムの経済性向上を阻害している原因は、被処理水中に含まれる有機物や微生物による RO 膜の汚染（ファウリング）である。ファウリングによって、RO システムの運転圧力が経時的に上昇し、その結果、運転に掛かる電力費が増大する。また、ファウリングにより汚染された RO 膜を、定期的に洗浄薬剤を用いて洗浄するため、洗浄薬剤費が掛かる。排水リサイクルにおいては、特に有機物の一種であるたんぱく質に対して、有効なファウリング対策が望まれている。筆者は、たんぱく質によるファウリングへの対策を可能とするソリューションとして、筆者所属の化学メーカー（以下、当社）のケーパビリティを活用し「ファウリング抑制高分子材料」（AF

ポリマー)を開発した。AF ポリマーで RO 膜表面を修飾することにより、たんぱく質の RO 膜への付着を抑制することができ、ファウリングが発生しにくくなる。本論文では、AF ポリマーの研究開発成果、及び排水リサイクルが活発化しているエレクトロニクス分野において AF ポリマーを社会実装するためのイノベーション・ストラテジーを報告する。

2. 背景

2-1. 序論

本章では、本論文の背景を説明する。まず、地球上の水資源と、それを人類が使用する際に必須となる上水処理、下水処理、産業用水処理、産業排水処理など水処理について説明する。次に、世界的に懸念されている水不足問題と、それを解決する方策として注目されている海水淡水化、下水リサイクル、排水リサイクルなど新たな水処理について説明する。そして、これら水処理の業界全体を俯瞰し、排水リサイクルにおいて、RO システムの経済性向上に向けたファウリング（RO 膜の汚れ）対策という技術的な課題が存在していることを明らかにする。ファウリングの原因となる複数の汚染物質の中でも、特にたんぱく質によるファウリングへの対策が鍵となることを説明する。

2-2. 水資源と水処理

人類が日常生活を営み、経済活動を行う上で、水資源は欠かすことができない貴重な天然資源である。図 1 に示すように、地球上に存在する水の総量は約 14 億 km^3 であり、そのうち 97.5% が海水で、残り 2.5% が淡水である。淡水の大部分は、南極や北極地域などに氷や氷河として存在しているため、地下水や河川・湖沼などの水として存在する淡水の量は地球全体の水の 0.75% に過ぎない。さらに、この大部分は地下水であるため、河川や湖沼などの人類が利用しやすい状態で存在する水に限ると、その量は 0.01% でしかない。我々人類は、この地球上の 0.01% に相当する限られた水資源を日常生活や産業活動に使用してきた [1,

2]。

地球上の水の総量：約14億km³

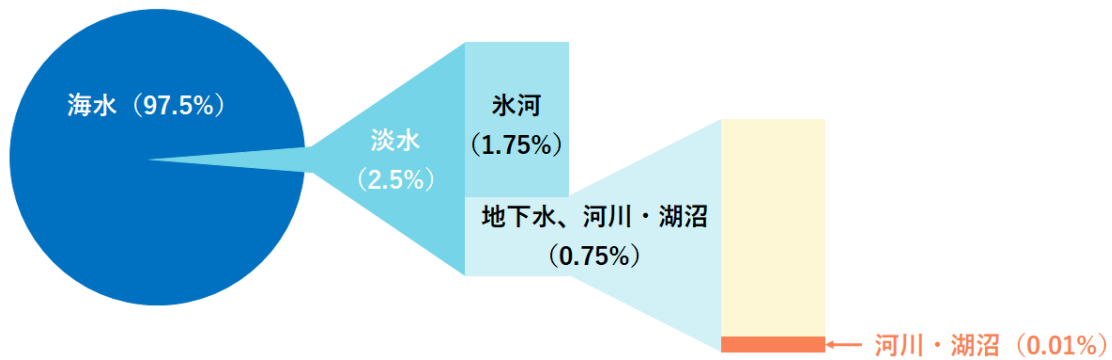


図 1. 地球上に存在する水
(出所) 国土交通省 HP [1], 書籍 [2]をもとに作成

水資源を日常生活や産業活動に使用するにあたり、河川や湖沼から取水した原水がそのまま使えるわけではない。日常生活で使用する上水や産業活動で使用する産業用水には、原水を適切に処理し、一定の水質レベルを確保した水が使用されている。上水は、浄水場にて原水に含まれる濁り成分を除去し、殺菌処理を行うことで、日常生活に使用できる水質レベルとなっている。また、産業用水については、工場にて原水に含まれる不純物成分を除去する処理が行われている。そして、日常生活や産業活動にて使用された水は、家庭や工場から排水として排出される。排水をそのまま環境中に放出すると、排水中に含まれる有害成分によって環境問題が引き起こされるため、事前に有害成分を分解するなどの排水処理が行われる。家庭からの排水である下水は、下水処理場にて処理され、工場からの排水である産業排水については、工場に設置された排水処理設備にて処理される。このように、人類が水資

源を使って日常生活を営み、産業活動を行うためには、河川や湖沼から取水した原水の処理や排水処理などの「水処理」を行う必要がある。それゆえ、これまでに上水、産業用水、下水、産業排水の水処理に関連する様々な技術が開発され、上水処理、産業用水処理、下水処理、産業排水処理などの水処理ビジネスが発展してきた。

2-3. 水不足問題とその対策

近年では、世界的な人口増加や経済活動の拡大に伴い、世界的規模で水使用量が増えており、図 2 に示すように河川や湖沼からの原水の取水量も増加している [3]。この傾向が続くと、河川や湖沼からの取水のみでは必要な水が確保できなくなり、世界中の各地域で深刻な水不足が起こることが懸念されている。

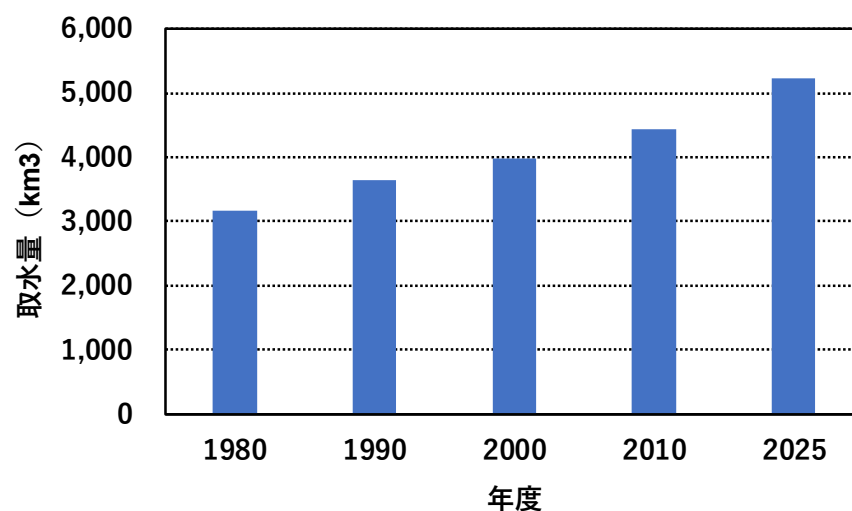


図 2. 世界の河川・湖沼からの取水量の推移
(出所) 早稲田国際経営研究レポート [3]をもとに作成

水不足の指標としては、一般的に「水ストレス」が用いられる。本指標は、各国での河川・湖沼からの年間の取水量を潜在的な河川・湖沼からの年間の供給可能量で除すことで求められ、この値が大きい程、水不足の深刻度が高くなる。図 3 に World Resources Institute から発表されている 2040 年度の水ストレスを予測したマップを示す [4]。水ストレス値が 10%未満の場合、水ストレスが低く、十分に水が確保できている。水ストレス値が 10-20%の場合、水ストレスは低～中程度となり、普通に日常生活や経済活動を行う限りは、問題なく水が確保できている。水ストレス値が 20-40%の場合、水ストレスは中～高程度となり、日常生活や経済活動を行う上で、一部、十分な水の確保が難しい状況である。水ストレス値が 40-80%の場合、水ストレスは高く、日常生活や経済活動を行う上で、十分な水の確保が難しい状況である。水ストレス値が 80%を超えた場合、水ストレスは非常に高く、深刻な水不足が起こっている状況である。図 3 から世界の多くの国々で水ストレスが高まり、水不足が問題化することが見て取れる。

Water Stress by Country: 2040

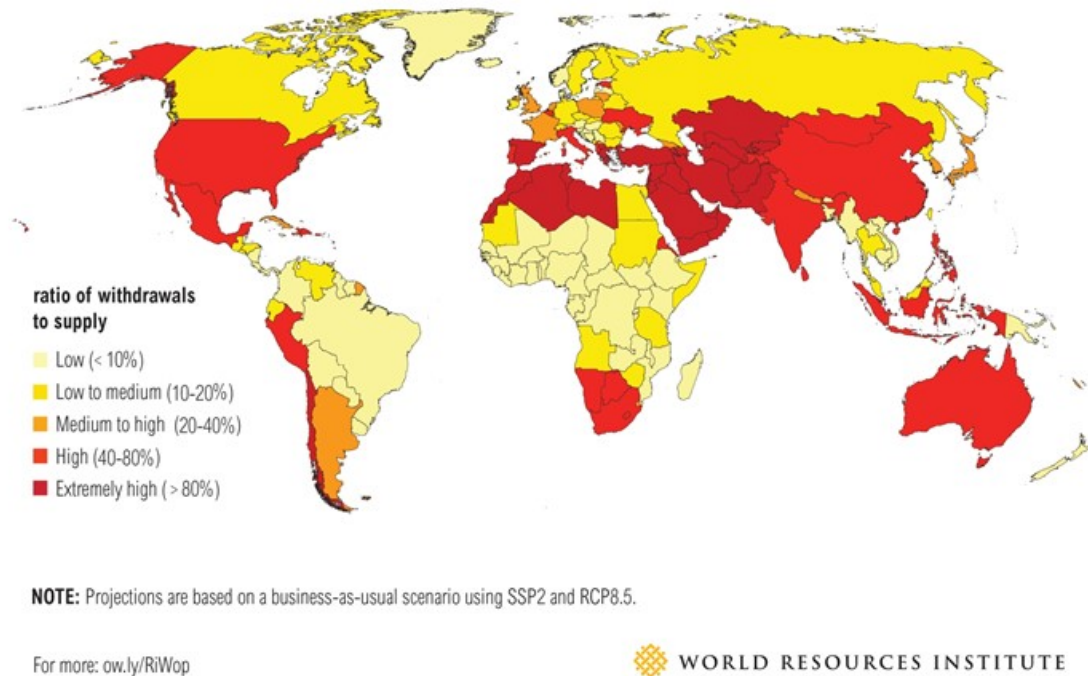


図 3. 水ストレス予測マップ
(出所) World Resources Institute 記事 [4]

水ストレスを軽減し、水不足問題に対処するためには、河川や湖沼からの取水量を減らさなければならない。そのための方策としては、河川や湖沼ではない水源の利用や、河川や湖沼から取水した水の 3R が行われている。この 3R とは、リデュース (Reduce: 水の消費量を減らす)・リユース (Reuse: 使用した水をそのまま再度使用する)・リサイクル (Recycle: 使用した水を処理して再度使用する) の総称である。河川・湖沼以外の水源の利用と河川・湖沼から取水した水の 3R、どちらの対策を行うかは、地域や水の用途に応じて、最適な選択が取られる。

河川や湖沼ではない水源の利用については、地球上に大量に存在している海水から淡水を得る海水淡水化が行われている。近年では、中東を中心として、大型の海水淡水化プラントが稼働しており、海水淡水化ビジネスが新たな水処理ビジネスの一分野として注目されている。水のリデュース・リユースについては、家庭や工場などにおいて、節水対策や使用した水の繰り返し又は別用途での使用などの努力がなされている。水のリサイクルについては、下水と産業排水のリサイクルが行われている。下水リサイクルは、シンガポールなどで活発に行われている。また、産業排水リサイクル（以下、排水リサイクル）は、産業界の一部において、取り組みが始まっている。そのままでは再利用が難しい水質の水を再度利用できる水質に戻すためには、高度な水処理技術が必要であり、海水淡水化と同じく、下水リサイクルや排水リサイクルに関連する水処理ビジネスも注目を浴びている。

2-4. 水処理市場の俯瞰

世界の水処理市場におけるセグメント別の市場規模を表 1 に示す [5, 6]。本市場規模は、令和 2 年度経済産業省レポート「水ビジネス海外展開施策の 10 年の振り返りと今後の展開の方向性に関する調査」、Global Market Insights 社 調査レポート「Wastewater Recovery Systems Market」を基に予測した 2025 年度の市場規模である。セグメントとしては、上水市場、下水市場、産業用水市場と産業排水市場を合わせた産業用排水市場、海水淡水化市場、下水リサイクルと排水リサイクルを合わせた下排水リサイクル市場がある。

表 1. 世界の水処理市場におけるセグメント別市場規模（2025 年度）
 （出所）経済産業省レポート [5], Global Market Insights 社レポート [6]をもとに作成

セグメント	市場規模 (2025年度)
上水	30.8 兆円
下水	38.9 兆円
産業用排水	22.4 兆円
海水淡水化	1.4 兆円
下排水リサイクル	2.1 兆円

水処理ビジネスのボリュームゾーンは、古くから存在していた上水市場（30.8 兆円）、下水市場（38.9 兆円）、産業用排水市場（22.4 兆円）であり、ビジネスとしては上下水道施設・管路の建設・運営・整備や工場の用水・排水処理設備の建設・運営・整備が行われる。これらのビジネスを支える水処理技術は、すでに課題が解決された成熟した技術である。海水淡水化市場（1.4 兆円）は、2000 年頃に逆浸透膜システム（RO システム）を使った海水の脱塩技術が普及したことを皮切りに、中東を中心として市場が拡大されてきた。RO システムは、孔径 1nm 以下の非常に小さな孔を持つ逆浸透膜（RO 膜）を使用した膜ろ過システムであり、被処理水中からあらゆる不純物を膜ろ過により除去することができる高度水処理システムである。海水淡水化の場合は、RO システムを使って海水から塩分などを除去し、淡水が得られる。RO システムを使った海水からの淡水製造コストは、例えば中東において 1m³ あたり 1\$を切るまで下がっており、技術面で成熟しつつある分野である。下排水リサイクル市場（2.1 兆円）も、海水淡水化市場と同じく、2000 年以降に拡大されてきた市場で

ある。下水リサイクルについては、2003 年のシンガポールでの RO システムを使った下水リサイクルプラントの稼働を皮切りに、シンガポール以外でも中東や中国内陸部など淡水資源の乏しい地域で下水リサイクルプラントが建設され、こちらも技術面で大きな課題が無くなりつつある。排水リサイクルについては、特定の産業分野や国にて市場が立ち上がっている。排水リサイクルにおいても、RO システムを使った水処理が行われている。今後、排水リサイクルが広い産業分野や国に普及していくためには、技術面で、RO システムの経費性向上などの課題を解決する必要があるものと考えられる。

このように、上水処理、下水処理、産業用排水処理、海水淡水化、下水リサイクルにおいては、技術面で課題が存在しない、または大きな課題が無くなりつつある。一方、排水リサイクルは、水不足問題に対処するための方策として重要であるが、未だ技術面で課題が存在している領域と考えられる。

2-5. 排水リサイクルにおける課題

排水リサイクルの工程は、前処理と RO システムによる処理から構成されている [7, 8]。前処理として、中和処理、生物処理、沈殿処理、加圧浮上処理、ろ過処理などを行った後、RO システムによる処理を行う。RO システムは、孔径 1nm 以下の RO 膜を使った膜ろ過システムであり、イオン成分や低分子成分の除去を目的として使用される。RO システムで処理された水は、純度の高いリサイクル水として回収される。排水リサイクルにおいて、前

処理工程に使われている技術はすでに成熟しており課題が存在しないが、RO システムに関しては、経済性の向上が強く望まれている。RO システムでは、高圧ポンプを使って被処理水を RO 膜へ送液するため、高圧ポンプの稼働による電力消費が大きく、電力費が掛かる。特に、経時的な運転圧力上昇に伴う高圧ポンプの電力消費が大きく、問題となっている。また、定期的に RO システムの運転を止めて RO 膜を洗浄薬剤で洗浄する操作を行うため、洗浄薬剤費が掛かる。RO システムの運転において経時的に運転圧力が上昇し、定期的な RO 膜洗浄が必要となる原因は「ファウリング」である。ファウリングとは、被処理水中に含まれる有機物・微生物などによる RO 膜の汚染である（図 4）。ファウリングが起こると、膜の細孔が目詰まりし、細孔内を水が通りにくくなる。膜の細孔内を水が通りにくくなった状態で、リサイクル水の製造効率（単位時間あたりのリサイクル水の製造量）を一定に保つためには、運転圧力を上げなければならない。そのため、ファウリングが進行するにつれて、経時的に運転圧力が上昇する。そして、膜に付着した有機物・微生物を取り除くために、定期的にシステムの運転を止めて、洗浄薬剤による膜洗浄操作を行う必要がある。RO システムの経済性を向上させるためには、ファウリングへの対策が重要である。

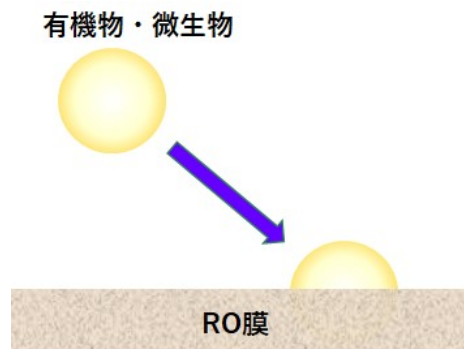


図 4. ファウリング

ファウリングの原因となる被処理水中の汚染物質は、界面活性剤、多糖類、たんぱく質などの有機物、微生物などである。有機物に対しては、日東電工株式会社が開発した RO 膜表面の電荷を制御する技術などによる対応がなされている [9]。表 2 に示すように、通常の RO 膜の表面は、マイナスに帯電している。この膜表面の電荷を中性付近に制御することにより、有機物の膜表面への付着が抑制され、ファウリングが発生しにくくなる。本技術をベースとした低ファウリング膜を使用することで、有機物によるファウリングへの対策が行われている。しかしながら、有機物によるファウリングへの対策は未だ十分とは言えず、特にたんぱく質への対策については、効果的な手法の開発が望まれている。

表 2. RO 膜表面の電荷制御技術
(出所) J-Stage 技術資料 [9]をもとに作成

RO膜	膜表面電荷	膜表面への有機物の付着	ファウリング
通常RO膜	マイナス	起こりやすい	発生しやすい
低ファウリングRO膜	中性	起こりにくい	発生しにくい

微生物に対しては、水処理メーカーで開発された結合塩素系殺菌剤による対応がなされている [7]。被処理水を RO システムで処理する前に、結合塩素系殺菌剤にて殺菌を行う技術である。汎用の塩素系殺菌剤は、殺菌力が強く、微生物の繁殖を防ぐことができるが、RO 膜を劣化させてしまうため、そのまま使用することができない。結合塩素系殺菌剤は、RO 膜の劣化を引き起こさないため、RO システムへの適用が可能である。

2-6. まとめ

我々人類は、河川や湖沼などの限られた水資源を日常生活や経済活動に使用してきたが、年々、河川や湖沼からの取水量が増えており、この傾向が続くと将来的に世界的な水不足が懸念される。水不足への対策として、海水淡水化や下水・排水リサイクルが注目されており、排水リサイクルにおいては、RO システムの経済性向上に向けたファウリング（RO 膜の汚れ）対策という技術的な課題が存在している。ファウリングの原因となる複数の汚染物質の中でも、特にたんぱく質によるファウリングへの対策を可能とする効果的な手法の開発が望まれている。

3. ファウリング抑制高分子材料の開発

3-1. 序論

3-1-1. 逆浸透膜システムの原理と逆浸透膜の構造

希薄水溶液と濃厚水溶液が半透膜によって隔てられている場合、希薄水溶液側の水分子が半透膜を透過して濃厚水溶液側へ移動する現象を「浸透」と呼ぶ（図 5a）。一方、濃厚水溶液側に水溶液間の浸透圧差以上の圧力を加えると、濃厚水溶液側の水分子が半透膜を透過し希薄水溶液側へ移動する（図 5b）。この現象は「逆浸透」と呼ばれている。

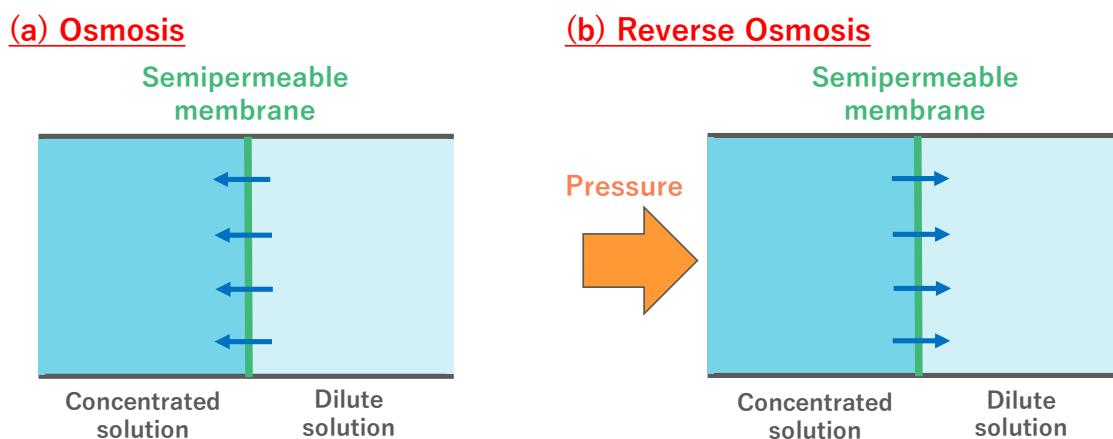


図 5. 浸透現象と逆浸透現象 (a) 浸透, (b) 逆浸透

逆浸透膜システム（RO システム）は、逆浸透の原理に基づいて開発されたシステムである。緻密な細孔構造を有し、水分子のみが透過し、イオンや水以外の分子は透過しない半透膜である逆浸透膜（RO 膜）を介して、被処理水側に圧力を掛けると、水分子のみが RO 膜を透過し、非常に純度の高い水を得ることができる（図 6） [10]。このような原理で駆動

する RO システムは、海水から塩分を除去して淡水を得る海水淡水化や下水・工業排水から不純物を除去して純水を得る下水・排水リサイクルなど様々な水処理に適用されている [11-15]。

RO system

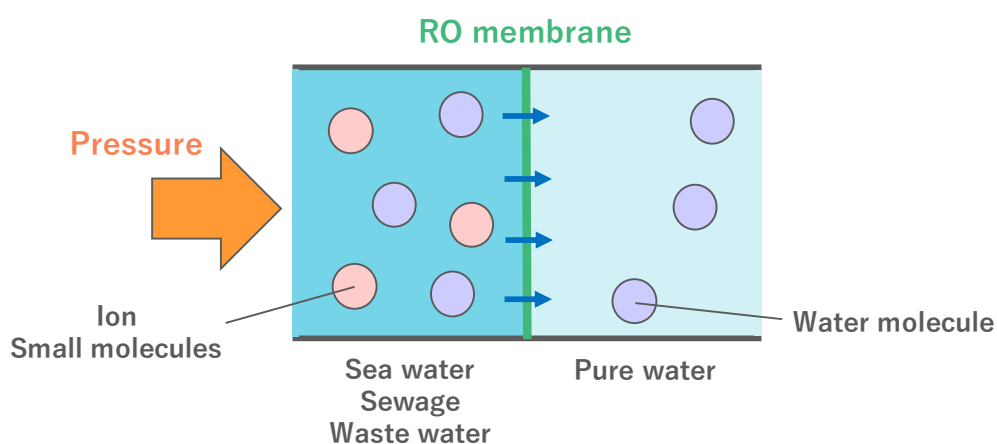


図 6. RO システム

RO システムを用いて水処理が行われる際、RO 膜の性能が水分子とその他成分の分離性や水の生産性に大きな影響を及ぼす。RO 膜は 1960 年代に Loeb、Sourirajan らによって酢酸セルロース非対称膜が開発されて以来、研究が盛んに進められてきた [16]。1970 年代には Cadotte らがポリアミドを分離機能層に利用した複合膜の開発を行い、RO 膜の性能が飛躍的に向上した [17]。現在は、ポリアミド RO 膜が主流となっている。図 7 に示すように、ポリアミド RO 膜は、ポリアミド分離機能層、ポリスルホン支持層、ポリエステル基材から構成されている [18]。ポリアミド分離機能層は、*m*-Phenylenediamine などのジア

ミンと Trimesoyl chloride などの酸クロライドの界面重縮合反応によって形成される（図

8) [18]。

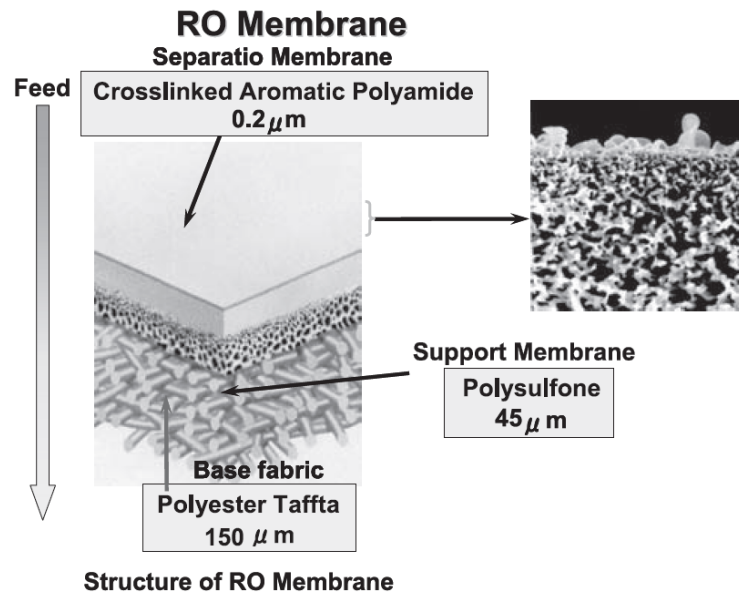


図 7. ポリアミド RO 膜の構造

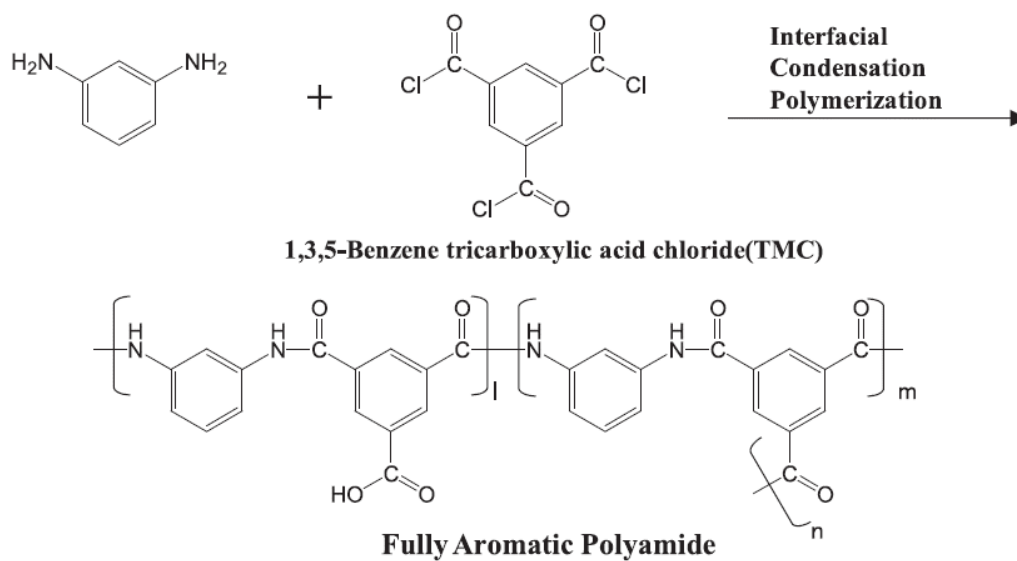


図 8. ジアミンと酸クロライドの界面重縮合反応

3-1-2. ファウリング

前章でも説明したが、ファウリングとは、被処理水中に含まれる有機物・微生物などによる RO 膜の汚染である [19-25]。RO システムの運転時に、膜表面へ界面活性剤・多糖類・たんぱく質など有機物が付着・堆積したり、微生物が付着・増殖したりすることで、膜細孔の目詰まりが起こり、水の透過性が悪化する（図 9）。排水リサイクルにおいては、特にたんぱく質によるファウリングへの対策が望まれている。

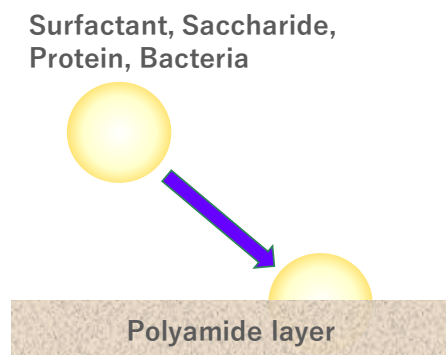


図 9. ファウリング

3-1-3. RO 膜の表面修飾技術

たんぱく質によるファウリングへの対策としては、RO 膜表面を各種親水性ポリマーで修飾し表面改質する研究例が報告されている [26-36]。RO 膜表面の疎水性ポリアミド層に親水性ポリマーを付着させることで、疎水-疎水相互作用を介したたんぱく質の吸着を抑制することができる（図 10）。

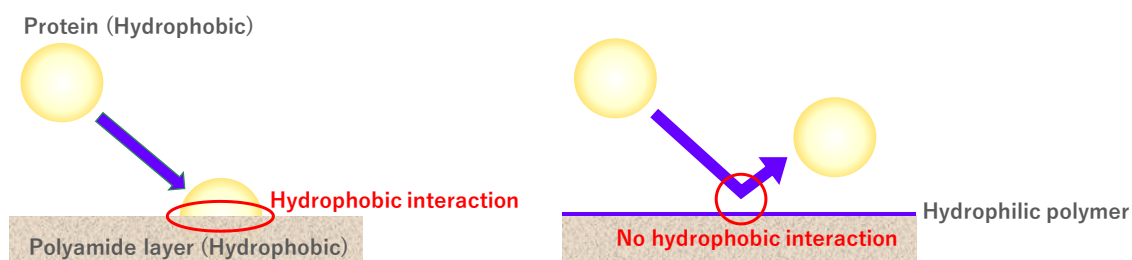


図 10. 親水性ポリマーによる膜表面修飾効果

これまでに親水性ポリマーで膜表面を親水化するために、化学的又は物理的な表面修飾方法が用いられてきた。図 11 に示すように、化学的な表面修飾方法の例としては、化学カップリング、フリーラジカルグラフト重合、原子移動ラジカル重合などがある。化学的な表面修飾方法では、親水性ポリマーを膜表面に共有結合で結合させるため、RO システムを長期間運転している間、膜表面にポリマーを安定に存在させ、表面修飾効果を持続させることができる。しかし、化学的な表面修飾方法では、複雑な修飾プロセスが必要となる。

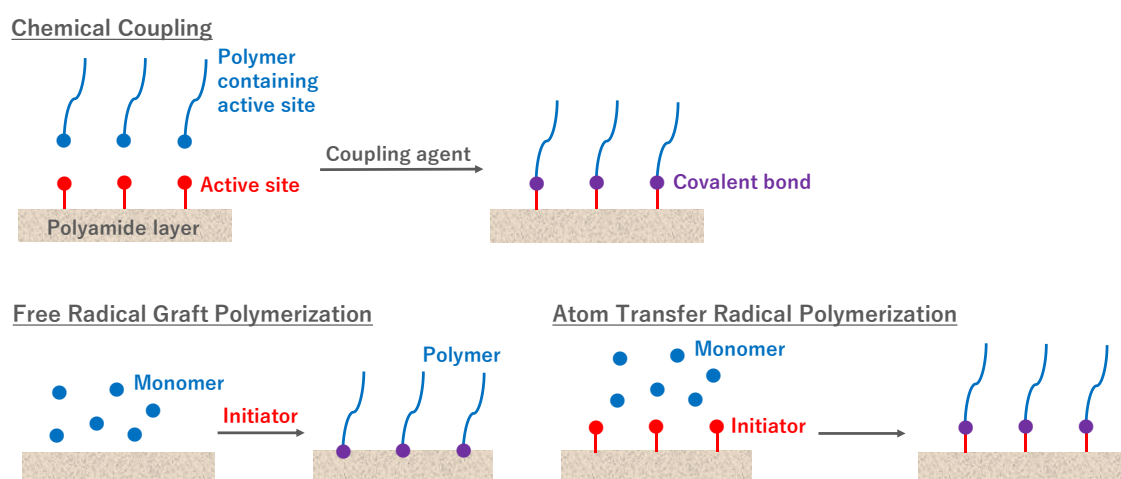


図 11. 化学的な膜表面修飾方法

図 12 に示すように、物理的な表面修飾方法の例としては、表面吸着や表面コーティングなどがある。物理的な表面修飾方法では、親水性ポリマーをファンデルワールス力、静電相互作用、水素結合などを介して膜表面に結合させる。これらの方法では、修飾プロセスは非常にシンプルであるものの、ポリマーと膜表面との相互作用が比較的弱く、RO システムを長期間運転した場合、膜表面でのポリマーの安定性や修飾効果の持続性が不十分である。したがって、RO システムを長期間運転した場合に、膜表面でのポリマーの安定性や修飾効果の持続性を十分に示す物理的な表面修飾方法を確立することが重要である。

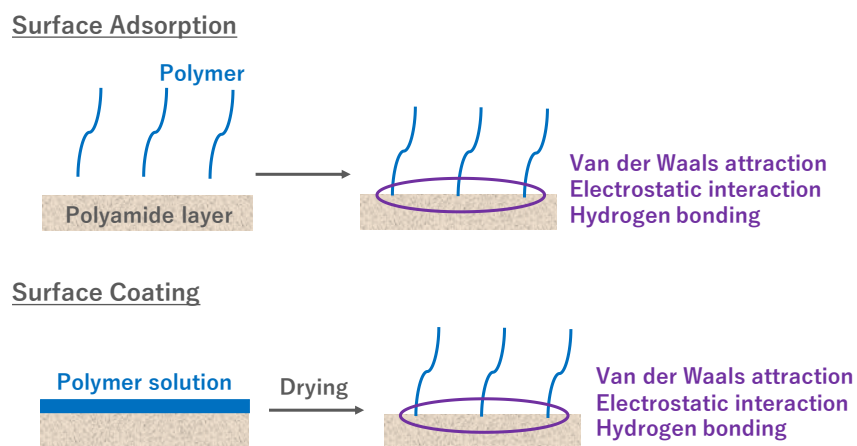


図 12. 物理的な膜表面修飾方法

3-1-4. 中間水

水処理以外の分野でも、基板表面への汚染物質の吸着を抑制する研究が盛んに行われている。特に、バイオマテリアル分野では、透析膜や人工血管、人工心臓、人工肺などの医療機器の表面へのたんぱく質の吸着を抑制する研究が活発に行われている [37-44]。血液と直

接接触する医療機器においては、その表面に血漿たんぱく質を吸着し、血液凝固系を活性化させて血栓を形成する可能性がある。ポリマーによる医療機器の表面修飾は、機器表面へのたんぱく質の吸着を防止するための有望な方法である。田中らは、ポリアクリル酸メトキシエチルが医療機器の表面修飾剤として有効であることを見出し、ポリマーが機器表面へのたんぱく質の吸着を抑制するメカニズムを解明した [45-49]。含水したポリマー表面の水和水は、ポリマー鎖と水との相互作用に応じて様々な構造をとり、熱測定に基づいて不凍水、中間水、自由水の 3 つに分類される（表 3）。不凍水はポリマーとの強い相互作用のため、100 °Cでも凍結しない水、中間水はポリマーと中程度の相互作用を持ち 0 °C未満で結晶化する水、自由水はポリマーとわずかに相互作用し 0 °Cで融解する水、と定義される。

表 3. 含水ポリマー表面の水和水の分類

Water classification	Interaction with water	Property
Non-freezing water	Strong	Non freeze at -100 °C
Intermediate water	Intermediate	Crystalize at 0 °C
Free water	Slight	Melt at 0 °C

図 13 に示すように、たんぱく質の吸着は、中間水を含むポリマー表面で特に抑制される。中間水はポリマーと中程度の相互作用を持つため、ポリマー表面に長時間留まることがで

き、たんぱく質とポリマーの直接的な接触を抑制する。一方、不凍水はたんぱく質の水和構造を攪乱し、たんぱく質の変性を引き起こすため、ポリマー表面へのたんぱく質の吸着を促進する。

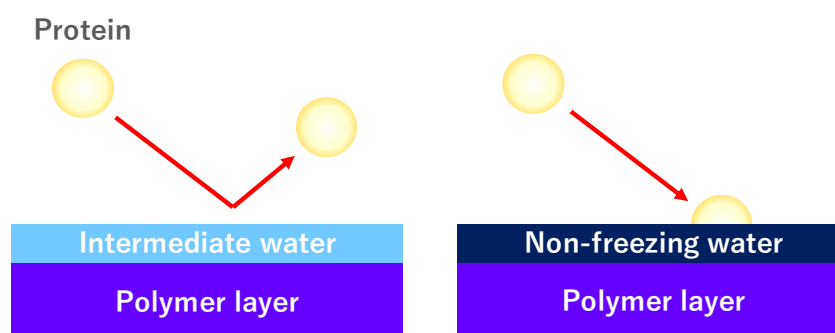


図 13. ポリマー表面の水和水がたんぱく質吸着に及ぼす影響

3-1-5. 本研究の概要

本研究では、物理的な表面修飾方法によって RO 膜表面を修飾することができ、かつたんぱく質によるファウリングを長期間、効率的に防止することができるポリマー（ファウリング抑制高分子材料, AF ポリマー）を開発した。設計したポリマーは、ファウリング抑制ユニットと膜吸着ユニットを有する（図 14）。ファウリング抑制ユニットは、RO 膜表面に高い親水性を与えることが期待される 2 つの水酸基を有する新規なグリセロールモノアクリレート骨格である。膜吸着ユニットは、RO 膜表面のポリアミド層と疎水的に相互作用し、膜へのポリマーの効率的な吸着を可能にするアクリル酸ブチル骨格である。RO 膜は、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体の水溶液に浸漬することによって修飾

された。そして、たんぱく質の 1 種であるウシ血清アルブミン (BSA) に対する修飾膜の耐ファウリング性能について、クロスフロー膜ろ過システムを用いて評価した。さらに、この共重合体のファウリング抑制メカニズムを解明するため、含水したポリマー中の水の構造を調査した。その結果、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体によるポリアミド層の表面修飾により、膜表面が親水化され、また膜を修飾しているポリマー表面に中間水層が形成され、RO システムを長期運転した場合に BSA によるファウリングを抑制できることが明らかとなった。

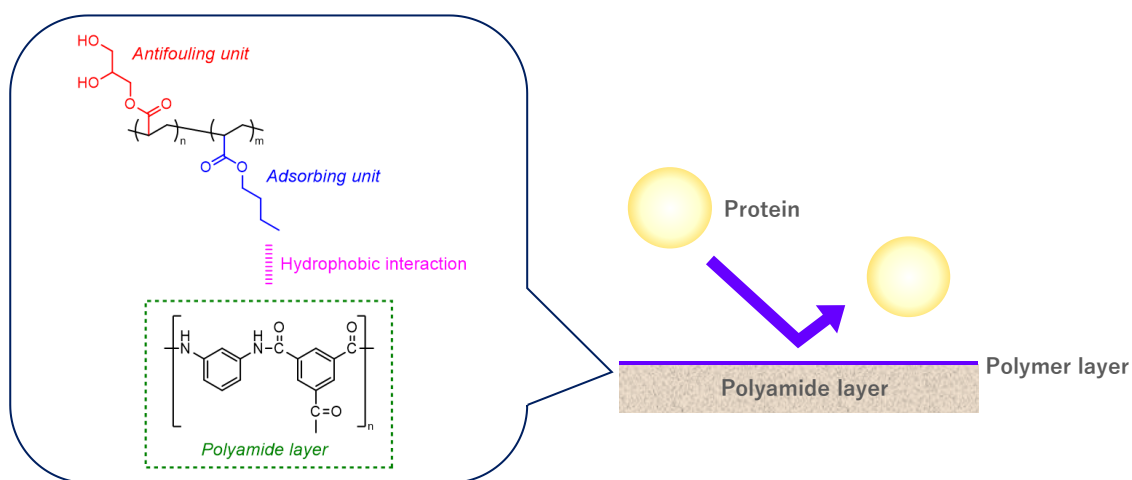


図 14. ファウリング抑制ユニット（グリセロールモノアクリレート骨格）と膜吸着ユニット（アクリル酸ブチル骨格）を有するポリマーによるポリアミド層の表面修飾

3-2. 実験

3-2-1. 材料

モノマー及びポリマーの合成に使用した試薬は、オルガノ株式会社から購入した Amberlyst 15J WET を除き、すべて富士フイルム和光純薬から購入した。ポリビニルピロリドン (PVP ; K-90) は、株式会社日本触媒によって製造されたものを使用した。RO 平膜 (ESPA2) は、日東電工株式会社から購入した。ウシ血清アルブミン (BSA) は Sigma-Aldrich 社から購入した。

3-2-2. グリセロールモノアクリレートの合成

攪拌機、ガス導入管、温度計、冷却管、留出液受器を備えた反応容器にアクリル酸メチル (230 g, 2.67 mol) と 2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-メタノール (70 g, 0.53 mol) を仕込んだ。ガス導入管から酸素/窒素混合ガス (7/93 v/v%) を供給しながら、反応溶液の攪拌を開始し、反応溶液をオイルバス (110 °C) 中で加熱した。留出液受器への水の留出が終わったことを確認した後、チタンテトライソプロポキシド (4.5 g, 16 mmol) を反応容器に添加してエステル交換反応を開始した。生成したメタノールをアクリル酸メチルとともに共沸蒸留により留去しながら、反応を 7 時間進めた。反応液を 25 °C に冷却し、イオン交換水 150 g と抽出溶媒として酢酸エチル 300 g を加え、10 分間攪拌した。触媒の加水分解により生成した酸化チタン沈殿物を吸引濾過により除去した。得られた濾液を分液漏斗に移し、有

機層と水層を分離した。有機層はイオン交換水で二度洗浄した後、ロータリーエバポレーターに移した。残留アクリル酸メチルと低沸点成分を留去して、アクリル酸イソプロピリデングリセリル (96 g, 0.52 mol, 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノールを基準とした収率 98.1 %) を得た。

攪拌機とガス導入管を備えたナスフラスコにイオン交換水 160 g とアクリル酸イソプロピリデングリセリル (80 g, 0.43 mol) を仕込んだ。フラスコに固体酸触媒として、水に浸漬した後風乾した Amberlyst 15J WET (35 g) を加えた。ガス導入管から酸素/窒素混合ガス (7/93 v/v%) を供給しながら反応溶液を攪拌し、25 °C で 4 時間、開環反応を行った。固体酸触媒を濾過し、濾液を *n*-ヘキサンで洗浄して未反応のアクリル酸イソプロピリデングリセリルを除去した。水層を減圧濃縮してグリセロールモノアクリレート (53 g, 0.36 mol, アクリル酸イソプロピリデングリセリルを基準とした収率 83.7 %) を得た。

3-2-3. ポリグリセロールモノアクリレート及びグリセロールモノアクリレート-アクリル

酸ブチル共重合体の合成

攪拌機、ガス導入管、温度計、冷却管を備えた反応容器にモノマーとしてグリセロールモノアクリレート (5.0 g)、溶媒としてメチルエチルケトン (5.0 g)、アゾ系ラジカル重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-メチルプロピオン酸) ジメチル (0.025 g) を仕込んだ。反応溶液を攪拌し、窒素ガス供給下で加熱した。3 時間、反応溶液の温度を 80 °C に保持する

ことで重合反応を行い、得られた溶液をアセトンで希釈し、攪拌しながら大量の *n*-ヘキサン中に加え、再沈殿させた。沈殿物を真空乾燥機に入れ、減圧下、80 °Cで3時間乾燥させ、ポリグリセロールモノアクリレートを得た。モノマーとしてグリセロールモノアクリレートとアクリル酸ブチルを用いる点以外は、同様にしてグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体を合成した。

3-2-4. RO 膜の修飾

直径 3 cm の ESPA2 を、各ポリマーの水溶液 25 g（ポリマー濃度 100ppm）に一晩浸漬させた。その後、ESPA2 を水溶液から取り出し、イオン交換水で洗浄した。

3-2-5. 分析

グリセロールモノアクリレートの構造は、プロトン核磁気共鳴分光法 ($^1\text{H NMR}$; VNMRs 600, Varian 社製) によって決定した。

ポリグリセロールモノアクリレート及びグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体の数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、及び M_w/M_n は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC; HLC-8320GPC, 東ソー株式会社製) によって測定した。

全ての膜試料は、分析前に少なくとも 12 時間、凍結乾燥した。膜表面の形態観察は、膜

表面をカーボンコートした上で、電界放射電子銃式走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; S-4800, 株式会社日立ハイテクノロジーズ製) を用いて実施した。膜表面の水接触角は、接触角計 (DropMaster 300, 協和界面科学株式会社製) を用いて測定した。膜表面の ATR-FTIR 分光分析は、赤外分光計 (NEXUS 670, Thermo Fisher Scientific 社製) を用いて実施した。膜表面の元素組成は、X 線光電子分光法 (XPS; AXIS-NOVA, 株式会社島津製作所製) により測定した。

水を含んだポリマー中の水の相転移挙動は、示差走査熱量測定 (DSC; DSC 3500, NETZSCH 社製) により確認した。水を含んだポリマーサンプルをアルミニウム製のパンに入れて密封し、窒素雰囲気下、サンプルを 0.5 °C/分の速度で -100 °C まで冷却し、-100 °C で 10 分間保持した後、0.5 °C/分の速度で 40 °C まで加熱した。ポリマー中の中間水及び不凍水の量は、既報の式 (1) ~ (3) を用いて計算した [48, 49]。

$$W_{\text{total}} = W_{\text{nf}} + W_{\text{im}} + W_{\text{f}} \quad (1)$$

$$W_{\text{im}} = \Delta H_{\text{cc}} / C_p, \quad (2)$$

$$W_{\text{f}} = (\Delta H_{\text{m}} / C_p) - W_{\text{im}}, \quad (3)$$

(W_{total} ; ポリマー中の水の総量, W_{nf} ; ポリマー中の不凍水の量, W_{im} ; ポリマー中の中間水の量, W_{f} ; ポリマー中の自由水の量, C_p ; 水の融解エンタルピー, ΔH_{cc} ; 中間水の低温結晶化時のエンタルピー変化, ΔH_{m} ; 氷の融解時のエンタルピー変化)

3-2-6. 膜の性能評価

膜性能は、既報のクロスフロー膜ろ過システム（図 15）を用いて評価した [50]。有効面積 4.5 cm^2 の ESPA2 をセル内にセットし、まずは脱イオン水を膜に通液し、初期透過係数 (A_{ini} , $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$) を求めた。供給液の流速は $10 \text{ mL}/\text{min}$ 、ろ過圧力は 7.5 bar に維持した。次に供給液を BSA 水溶液 (100 ppm) に置き換え、透過係数 (A , $\text{L}/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$) の経時変化を確認した。供給液の流速は $10 \text{ mL}/\text{min}$ 、ろ過圧力は 7.5 bar に維持した。規格化透過係数は、式 (4) を用いて計算した。

$$\text{規格化透過係数} = A/A_{\text{ini}} \quad (4)$$

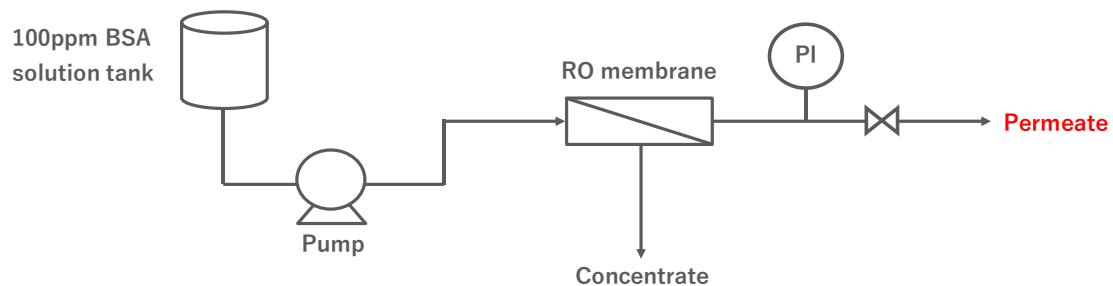


図 15. クロスフロー膜ろ過システム

3-3. 結果と考察

3-3-1. グリセロールモノアクリレートの合成、分析

グリセロールモノアクリレートの合成経路を図 16 に示す。まず、グリセロールモノアクリレートの前駆体として、アクリル酸イソプロピリデングリセリルを合成した。チタンテトライソプロポキシドを触媒として、アクリル酸メチルと 2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノールのエステル交換反応を行うことで、アクリル酸イソプロピリデングリセリルを得た。アクリル酸イソプロピリデングリセリルの収率は、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-4-メタノールを基準として、98.1 %であった。次に、アクリル酸イソプロピリデングリセリルの開環反応により、グリセロールモノアクリレートを得た。固体酸触媒 (Amberlyst 15J WET) をアクリル酸イソプロピリデングリセリルの水溶液に添加して、加水分解による開環反応を行い、グリセロールモノアクリレートを得た。グリセロールモノアクリレートの収率は、アクリル酸イソプロピリデングリセリルを基準として、83.7 %であった。グリセロールモノアクリレートの ^1H NMR スペクトルを図 17 に示す。グリセロールモノアクリレート構造中の各水素原子に帰属されるピークが確認された。

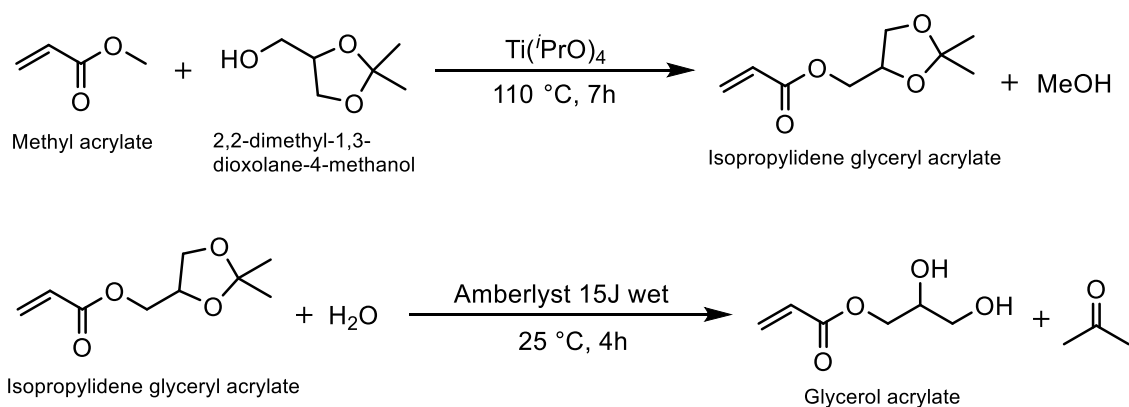


図 16. グリセロールモノアクリレートの合成経路

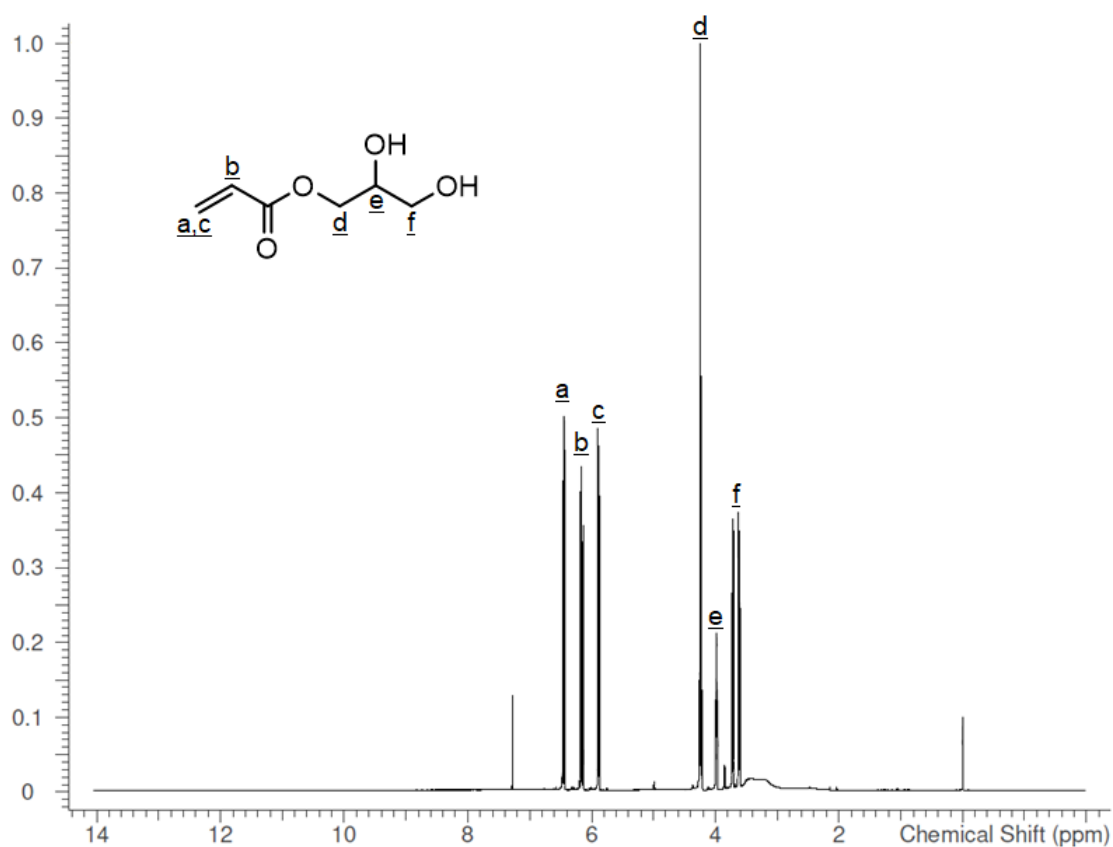


図 17. グリセロールモノアクリレートの ^1H NMR スペクトル (NMR=核磁気共鳴)

3-3-2. ポリグリセロールモノアクリレート、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸

ブチル共重合体の合成、分析

ポリグリセロールモノアクリレート及びグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体はラジカル重合法により合成した。ポリグリセロールモノアクリレート及びグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体の組成、Mn、Mw および Mw/Mn を表 4 に示す。

表 4. ポリグリセロールモノアクリレート、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体の組成, Mn, Mw, Mw/Mn (Mn=数平均分子量; Mw=重量平均分子量)

Polymer	Composition (wt%)	Mn	Mw	Mw/Mn
G10B0	Glycerol monoacrylate = 100	106,000	500,000	4.7
G9B1	Glycerol monoacrylate/Butyl acrylate = 90/10	36,000	150,000	4.2
G8B2	Glycerol monoacrylate/Butyl acrylate = 80/20	38,000	150,000	3.9
G5B5	Glycerol monoacrylate/Butyl acrylate = 50/50	41,000	150,000	3.7
G2B8	Glycerol monoacrylate/Butyl acrylate = 20/80	47,000	140,000	3.0

3-3-3. 膜の分析

ESPA2 を G10B0、G9B1、G8B2、及び PVP で修飾し、未修飾膜と修飾膜を FE-SEM、接触角計、ATR-FTIR、及び XPS で分析した。各ポリマーで修飾した膜を、G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA、及び PVP-PA と表記する。

膜表面を FE-SEM で形態観察した画像を図 18 に示す。全ての膜において、ポリアミド RO 膜に特徴的な「ridge-and-valley」構造が観察され、膜のファウリングと相関性の高いひだの形状・大きさや表面の粗さに差異は確認されなかった [51, 52]。本結果より、ポリマーによる膜修飾は、表面構造に悪影響を及ぼさないことが明らかとなった。

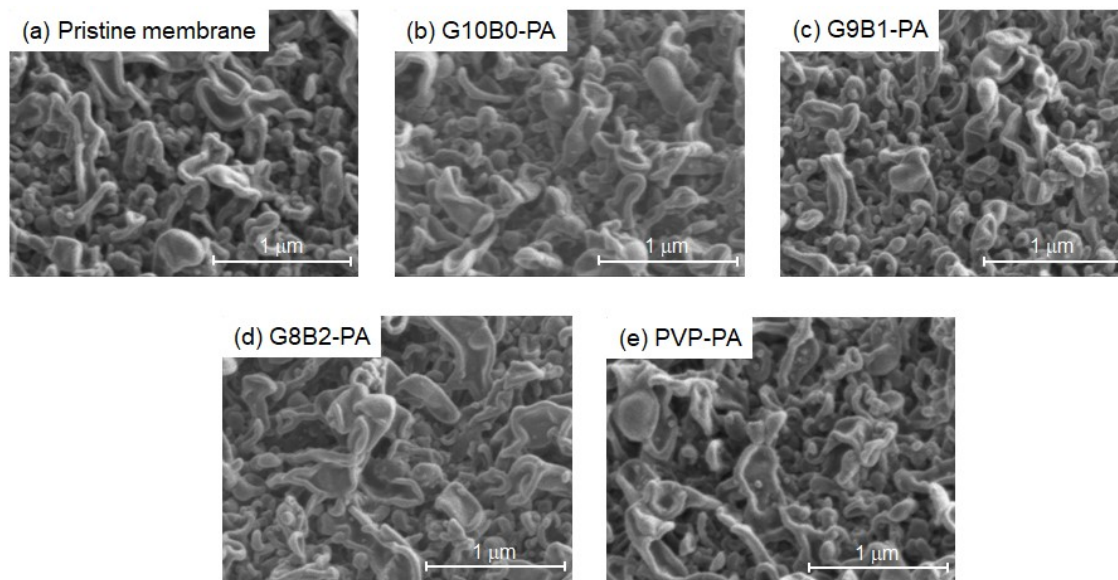


図 18. 膜表面の FE-SEM 画像 (a) 未修飾膜, (b) G10B0-PA, (c) G9B1-PA, (d) G8B2-PA, (e) PVP-PA (FE-SEM=電界放射電子銃式走査型電子顕微鏡)

図 19 に接触角計を用いて測定した膜表面の水接触角を示す。未処理膜、G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA、PVP-PA の接触角は、それぞれ 40.2° 、 21.4° 、 27.1° 、 32.7° 、 14.0° であった。修飾膜は、未修飾膜に比べて親水性が高く、ポリマーにより膜表面が修飾されていることが確認された。G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA の親水性は、修飾に用いたポリマー中の水酸基を 2 つ含む親水性グリセロールモノアクリレート骨格に起因すると考えられる。また、G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA の水接触角を比較すると、修飾に用いたポリマー中の疎水性アクリル酸ブチル骨格の割合が増加するにつれて、膜の疎水性が増加することが示された。PVP-PA の親水性は、既に報告されている PVP の高い親水性に起因するものと考えられる [53, 54]。

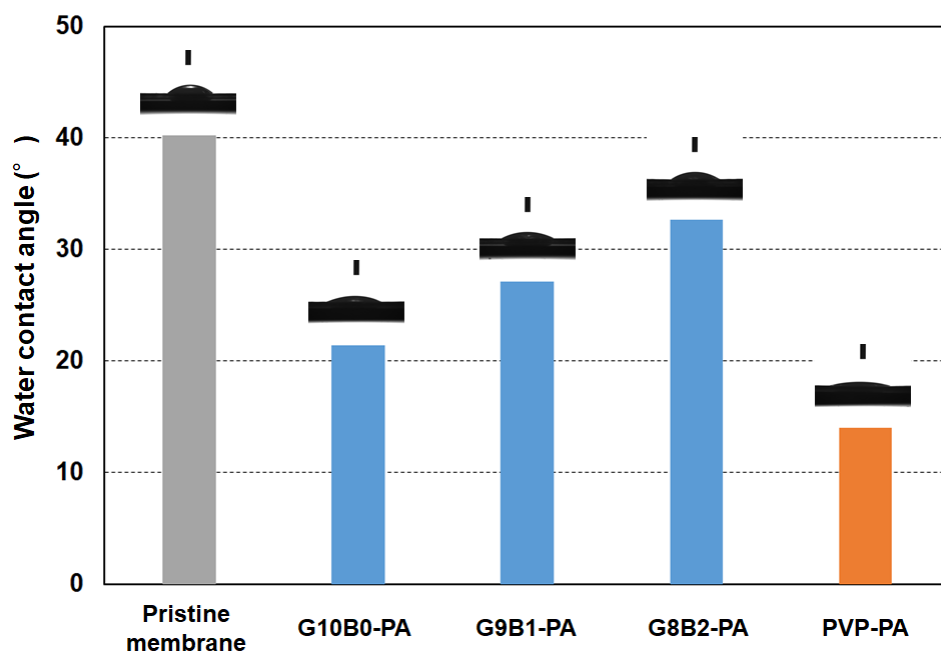


図 19. 未修飾膜，修飾膜表面の水接触角

未修飾膜、修飾膜表面の FTIR スペクトルを図 20 に示す。全ての膜表面のスペクトルにおいて、ポリアミドの N-H 変角振動 (1540 cm^{-1})、C=C 伸縮振動 (1610 cm^{-1})、C=O 伸縮振動 (1665 cm^{-1}) に帰属されるピークが確認された [55]。一方、G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA のスペクトルにおいて、修飾に用いたポリマー中のグリセロールモノアクリレート骨格及びアクリル酸ブチル骨格の C=O 伸縮振動 (約 1720 cm^{-1}) に帰属されるピークは確認されなかった [52]。また、PVP-PA のスペクトルにおいて、PVP の C=O 伸縮振動 ($1640\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$) に帰属されるピークは確認されなかった [56-58]。これらの結果から、修飾膜表面に存在するポリマーの量は、FTIR の検出限界以下であることが示唆された。

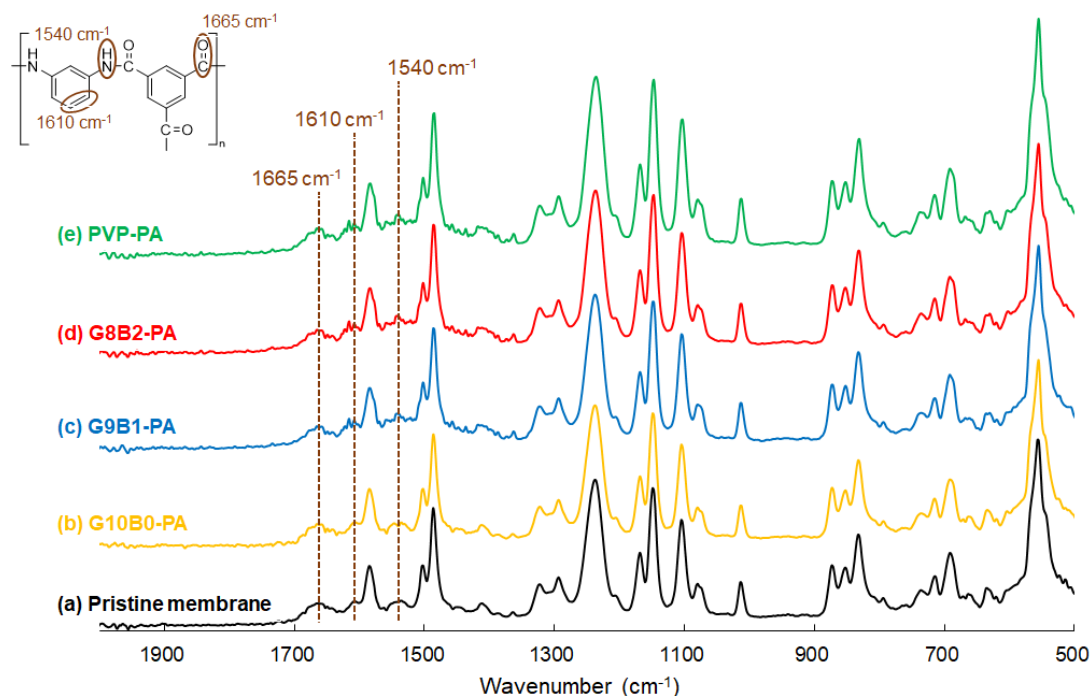


図 20. 未修飾膜、修飾膜表面の FTIR スペクトル
(FTIR=フーリエ変換赤外分光法)

XPS により測定した未修飾膜、修飾膜表面の元素組成を表 5 に示す。未修飾膜ではポリ
 アミド構造由来の O、N、C がそれぞれ 13.9%、11.9%、72.8%の割合で検出され、N/C 比
 は 0.163 であった。G10B0-PA、G9B1-PA、G8B2-PA 表面の N 割合と N/C 比は、未修飾
 膜よりも小さく、G10B0、G9B1、G8B2 が O、C、H のみから構成されていることを考慮
 すると、膜表面がそれぞれのポリマーで修飾されていると考えられる。また、アクリル酸ブ
 チルの含有量が多いポリマーで修飾した膜ほど、N 割合と N/C 比が小さい結果であった。
 この結果から、ポリマー中のアクリル酸ブチルの含有量が多くなるにつれて、膜表面に吸着
 するポリマーの量が多くなっていることが示唆された。PVP で修飾した膜は、未修飾膜と
 元素組成が類似していた。これは、PVP とポリアミドの元素組成がほぼ同じであるためと
 考えられる。

表 5. XPS による未修飾，修飾膜表面の元素組成分析結果（XPS=X 線光電子分光法）

Membrane	Elements (%)					Elemental ratio (-)
	O 1s	N 1s	C 1s	Cl 2p	S 2p	N/C
Pristine	13.9	11.9	72.8	1.1	0.3	0.163
G10B0-PA	16.5	10.3	72.1	0.9	0.2	0.143
G9B1-PA	18.1	9.7	71.1	0.9	0.2	0.136
G8B2-PA	20.5	8.0	70.6	0.7	0.2	0.113
PVP-PA	13.8	11.5	73.8	0.8	0.2	0.156

3-3-4. 膜の耐ファウリング性能評価

それぞれの膜の耐ファウリング性能について、クロスフロー膜ろ過システムを用いて評価した。図 21 に BSA 溶液 (100 ppm) をそれぞれの膜で 270 分間ろ過した際の規格化透過係数の経時変化を示す。未修飾膜については、規格化透過係数は 270 分後に 72 %まで低下した。G10B0-PA においても未修飾膜と同様の結果が得られ、G10B0-PA では耐ファウリング性能の向上は確認されなかった。一方、G9B1-PA と G8B2-PA については、270 分後の規格化透過係数がそれぞれ 81 %と 90 %であり、未修飾膜と比較して耐ファウリング性能の向上が確認された。修飾膜の耐ファウリング性能の序列は、G10B0-PA<G9B1-PA<G8B2-PA であった。一方、膜表面の親水性の高さの序列は、水接触角測定の結果から G10B0-PA>G9B1-PA>G8B2-PA であり、膜の耐ファウリング性能は膜表面の親水性が高くなるにつれて向上するという一般的な理論と矛盾している。ここで、膜表面に吸着したポリマー量に着目すると、その序列は XPS 分析の結果から、G10B0-PA<G9B1-PA<G8B2-PA であり、耐ファウリング性能の序列と一致していた。これらの結果は、ポリマー中のファウリング抑制ユニットであるグリセロールモノアクリレート骨格の親水性効果と膜吸着ユニットであるアクリル酸ブチル骨格の膜修飾効果の両方が膜の耐ファウリング性能の改善に寄与していることを示唆しており、該ポリマー設計の有効性が示された。PVP-PA の規格化透過係数は 270 分後に 84 %であり、PVP の高い親水性に起因する耐ファウリング性能の向上が確認された。

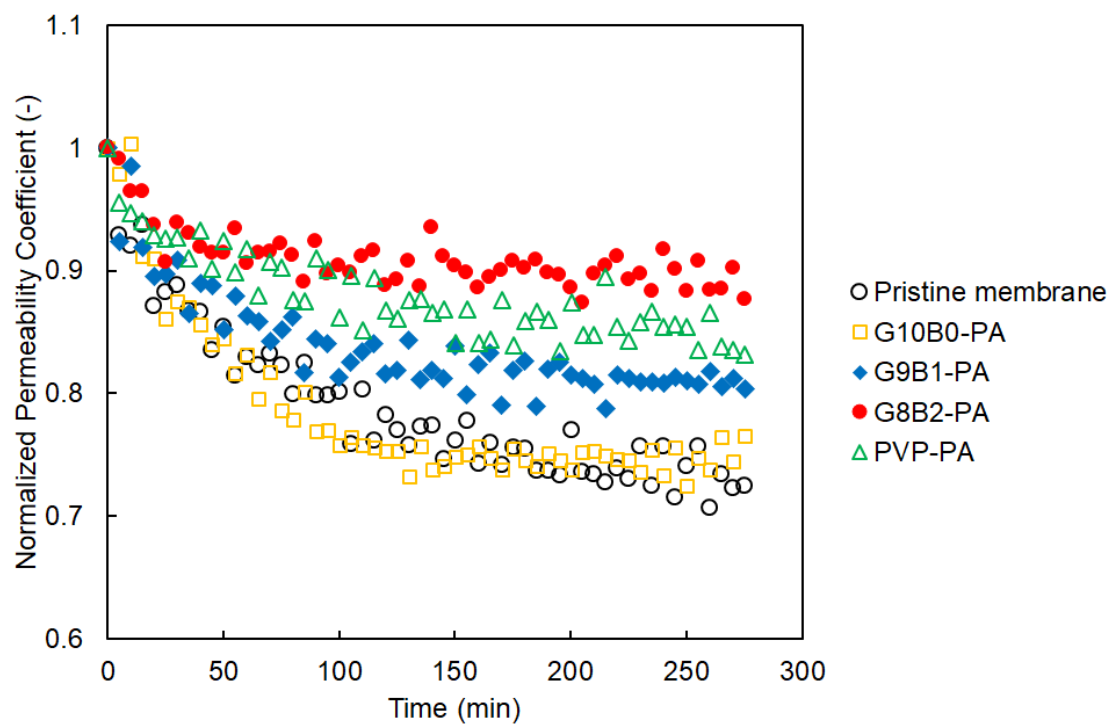


図 21. 未修飾膜, 修飾膜の規格化透過係数の経時変化 (270 分)

さらに、耐ファウリング性能が最も高かった G8B2-PA について長期試験を行った。図 22 に BSA 溶液 (100 ppm) を未修飾膜と G8B2-PA で 24 時間ろ過した際の規格化透過係数の経時変化を示す。24 時間後の規格化透過係数は、未修飾膜で 67 %、G8B2-PA で 84 % であり、G8B2 が長期運転中も安定に膜表面に吸着しファウリング抑制効果を発現していることが明らかとなった。

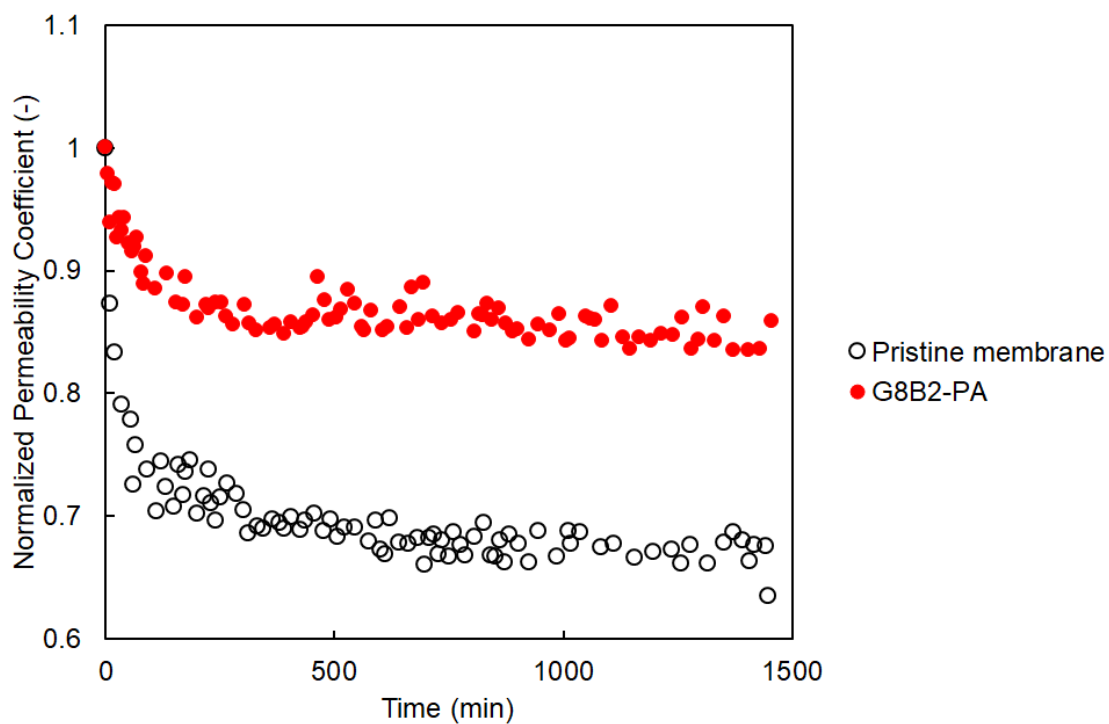


図 22. 未修飾膜, G8B2-PA の長期試験結果 (24 時間)

図 23 に G8B2-PA の繰り返し性能を評価した結果を示す。BSA 溶液 (100 ppm) を G8B2-PA を用いて 270 分間ろ過した後、G8B2-PA を純水で洗浄し、再び BSA 溶液 (100 ppm) を洗浄した G8B2-PA を用いて 270 分間ろ過した。純水で膜を洗浄することにより G8B2-PA の透水性が回復し、また洗浄後も膜の耐ファウリング性能が保持されていることが確認された。

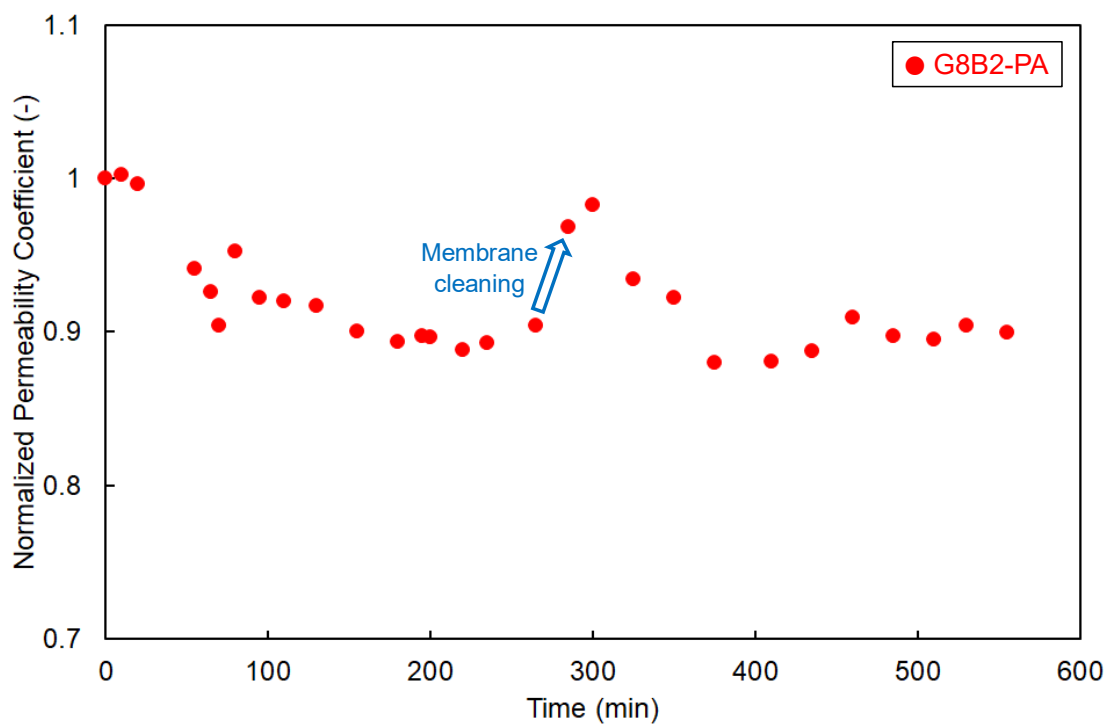


図 23. G8B2-PA の繰り返し性能評価結果

表 6 は、本研究の耐ファウリング性能評価の結果を、本分野の重要論文で報告されている結果と比較したものである [59-67]。重要論文中には、化学カップリング、フリーラジカルグラフト重合、原子移動ラジカル重合などの化学的方法や表面吸着、表面コーティングなどの物理的方法により親水性ポリマーで修飾された RO 膜について、耐ファウリング性能が評価されている。本研究と各論文の結果を正確に比較するために、まず各論文に示されている未修飾膜と修飾膜の規格化透過係数（主に試験開始から 24 時間後）を確認し、次に修飾膜と未修飾膜の規格化透過係数の比（透過率比、主に試験開始から 24 時間後）を算出した。本研究では、G8B2-PA の試験開始から 24 時間後の規格化透過係数と透過率比は、それぞれ 84 %と 1.25 であった。この結果は重要論文に示されている結果よりも優れているか、ほぼ同等であり、本研究で開発したポリマーを用いて修飾した膜が良好な耐ファウリング性能を示すことが実証された。

表 6. 本研究と既報重要論文における耐ファウリング性能評価の結果比較

Polymer	Modification method	NPC of pristine membrane at 24 h (%)	NPC of modified membrane at 24 h (%)	NPC of modified membrane/NPC of pristine membrane ratio at 24 h (-)
G8B2 (This work)	Physical (adsorption)	67	84	1.25
PVA ⁵⁹	Chemical (coupling)	72	82	1.14
P(NIPAM-AA) ⁶⁰	Chemical (graft)	69	88	1.28
PVA ⁶¹	Chemical (graft)	64	76	1.19
P(SBMA) ⁶²	Chemical (ATRP)	70 (3 h)	77 (3 h)	1.10 (3 h)
P(MMA-HPOEM) ⁶³	Physical (adsorption)	56 (144 h)	63 (144 h)	1.13 (144 h)
P(NIPAM-AA) ⁶⁴	Physical (adsorption)	67	77	1.15
P(NIPAM-AAm) ⁶⁵	Physical (adsorption)	66	75	1.14
Sericin ⁶⁶	Physical (coating)	76	91	1.20
Carboxylated-PEI ⁶⁷	Physical (coating)	79 (20 h)	84 (20 h)	1.06 (20 h)
P(HPOEM) ⁶⁷	Physical (coating)	79 (20 h)	81 (20 h)	1.03 (20 h)

NPC: Normalized permeability coefficient

PVA: Poly(vinyl alcohol), P(NIPAM-AA): Poly(*N*-isopropylacrylamide-acrylic acid), P(SBMA): Poly(sulfobetaine methacrylate), P(MMA-HPOEM): Poly(methyl methacrylate-hydroxy(polyoxyethylene)methacrylate), P(NIPAM-AAm): Poly(*N*-isopropylacrylamide-acrylamide), Carboxylated-PEI: Carboxylated-polyethyleneimine, P(HPOEM): Poly(hydroxy(polyoxyethylene)methacrylate).

3-3-5. ポリマー中の水の相転移挙動分析

興味深いことに、3-3-4 の耐ファウリング性能評価にて、G8B2-PA は PVP-PA よりも親水性がかなり低いにもかかわらず、高い性能を示した。この結果から、膜の耐ファウリング性能を支配する重要な因子が、ポリマーの親水性と膜吸着性以外にも存在するものと考えられた。そこで、含水させたポリマー G10B0、G5B5、G2B8 及び PVP の DSC 分析を行い、ポリマー表面の水和水の構造を調査した。代表的なグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体としては、G5B5 及び G2B8 を使用し、水和構造に及ぼすアクリル酸ブチルユニットの影響を調べた。含水ポリマーを室温から 0.5 °C/min で -100 °C まで冷却した後、0.5 °C/min で -100 °C から 40 °C まで加熱した。図 24 に加熱中の含水ポリマーの DSC プロファイルを示す。G10B0、G5B5、PVP では、特定の含水率において、-60 °C から -50 °C の範囲に中間水の低温結晶化に帰属される発熱ピークが観測された [68]。対照的に、G2B8 では、幅広い含水率において、-40 °C 付近に中間水の低温結晶化に帰属される発熱ピークが観測された。ポリアクリル酸メトキシエチルのような特定のポリマーでは、幅広い含水率における低温結晶化が報告されている [45]。また、全てのポリマーにおいて、0 °C 付近に氷の融解に帰属される吸熱ピークが観測された [45, 68]。これらの吸熱ピークは、以前に報告されているように、ポリマー中の含水率が増加するにつれて高温側にシフトしていた [45, 68]。

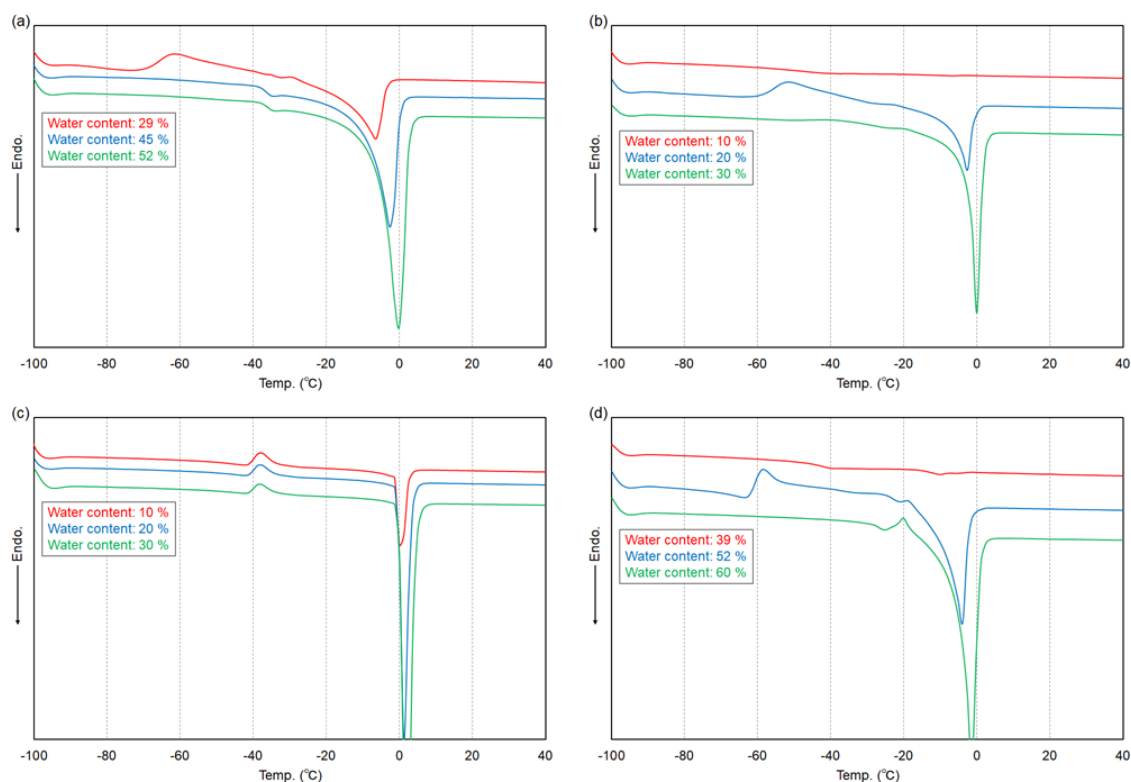


図 24. 含水ポリマーの加熱時における DSC プロファイル
(a) G10B0, (b) G5B5, (c) G2B8, (d) PVP (DSC=示差走査熱量測定)

G10B0 (含水率 29%)、G5B5 (含水率 20%)、G2B8 (含水率 20%)、PVP (含水率 52%) の DSC プロファイルを用いて、各ポリマー 1 mg 中に含まれる中間水量および不凍水量を算出した。図 25 は、G10B0、G5B5、G2B8 のデータを基に作成したポリマー中のアクリル酸ブチルユニットの割合に対する中間水量及び不凍水量の近似曲線である。この近似曲線を用いて、G9B1、G8B2 の中間水量及び不凍水量も算出した。各ポリマーの中間水量、不凍水量の算出結果を表 7 に示す。G10B0 とグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体では、アクリル酸ブチルユニットの割合が増加するにつれて中間水量及び不凍水量は減少し、中間水量/不凍水量の割合はほぼ同じ (0.7-0.8) であった。一方、PVP

では、中間水量及び不凍水量が多く、中間水量/不凍水量の割合は G10B0 やグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体よりも明らかに低かった。実際に膜修飾に用いたポリマーの中では、G8B2 が中間水量/不凍水量の割合が最も高く、不凍水量が最も少ない結果であった。

グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体のファウリング抑制効果の発現因子として、ポリマーの親水性や膜吸着性に加えて、中間水の存在が重要な要素と考えられる。これまでの RO 膜に関する研究では、親水性が耐ファウリング性能を検討する際に考慮される主な要素であった。しかし、バイオメディカル分野における最近の研究では、中間水の存在の重要性が広く認識されている。本研究の結果も、中間水の重要性を裏付けるものである。加えて、本研究の結果は、不凍水も耐ファウリング性能を検討する上で重要な因子となる可能性を示唆している。バイオマテリアル分野では中間水の量が支配的な因子と考えられてきたが、本研究の結果は、耐ファウリング性能が不凍水、中間水両方の量に依存することを示唆している。中間水量が不凍水量に対して相対的に多い場合（中間水量/不凍水量の割合が高い場合）、中間水の層がポリマー表面に存在する不凍水の層を覆い、不凍水とたんぱく質の接触を抑制している可能性が考えられる。

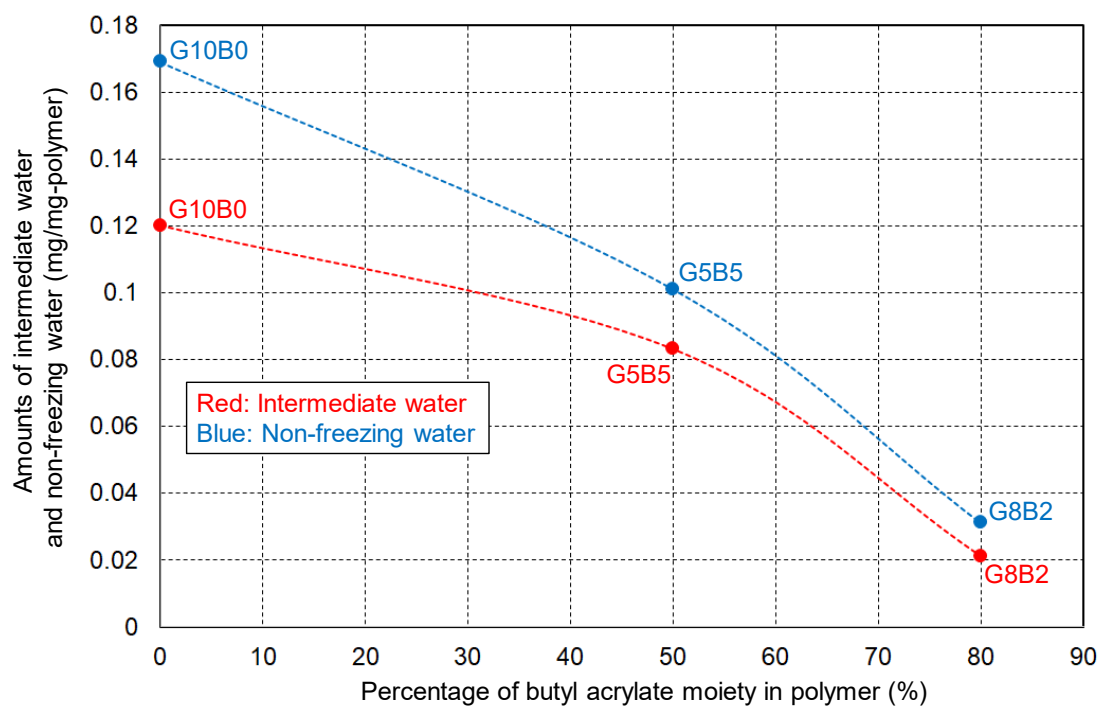


図 25. グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体中のアクリル酸ブチルユニットの割合に対する中間水量及び不凍水量の近似曲線

表 7. 各ポリマーの中間水量, 不凍水量, 及び中間水量/不凍水量の割合

Polymer	Intermediate water (mg/mg-polymer)	Nonfreezing water (mg/mg-polymer)	Intermediate/ nonfreezing water ratio (-)
G10B0 (Experimental)	0.120	0.169	0.71
G5B5 (Experimental)	0.083	0.101	0.82
G2B8 (Experimental)	0.021	0.031	0.68
G9B1 (Estimated)	0.113	0.156	0.72
G8B2 (Estimated)	0.107	0.143	0.75
PVP (Experimental)	0.307	0.678	0.45

3-4. まとめ

RO 膜の表面修飾剤としてグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体を合成した。本研究の目的は、膜のファウリングを長時間抑制するための物理的な表面修飾方法を開発することであった。RO 膜はグリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体の溶液に浸漬することによって簡便に修飾された。修飾膜は、FE-SEM、水接触角測定、ATR-FTIR、XPS により分析した。修飾膜の耐ファウリング性能は、たんぱく質の一種である BSA を用いたクロスフロー膜ろ過試験により評価した。グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体（G8B2：グリセロールモノアクリレート/アクリル酸ブチル=80/20 wt%）で修飾した RO 膜の規格化透過係数は、試験開始後から 24 時間後、未修飾膜の 67 %に対して、84 %であった。共重合体の親水性と膜吸着性により、修飾膜が長時間、高い耐ファウリング性能を示したものと考えられる。含水したポリマーの DSC 分析の結果、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体は中間水を含み、中間水量/不凍水量の割合が比較的高い（0.7–0.8）ことが判明した。この結果は、できるだけ不凍水が少ない状態での中間水の生成が、膜ろ過時の BSA によるファウリングの抑制に寄与することを示している。以上の検討により、膜の耐ファウリング性を改善するために提案した研究戦略（グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体によるポリアミド RO 膜の修飾）の有効性が実証された。

4. ファウリング抑制高分子材料の社会実装に向けたイノベーション・ストラテジー

4-1. 序論

本章では、まず、産業分野別の排水リサイクル動向を確認し、エレクトロニクス分野で排水リサイクルの動きが活発化していることを明らかにし、エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場について、国別の市場規模を示す。次に、当社がエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場にて AF ポリマーを社会実装するためのイノベーション・ストラテジー（事業戦略、技術戦略、知財戦略、財務戦略）について説明する。

4-1-1. 排水リサイクルの動向

産業分野別の排水リサイクルの動向を表 8 に示す [69-71]。本動向は、富士経済調査レポートの情報に基づいて独自に整理した。

エレクトロニクス分野では、環境貢献意識の向上に伴い、半導体・電子部品メーカーにて、製品製造時の淡水取水量を削減するために、工場排水をリサイクルする取り組みが行われている。化学・製薬分野では、排水リサイクルの動きは、中国やインドなど環境規制によって排水リサイクルを義務化している国のみに留まっている。輸送機器分野では、特に自動車業界で脱炭素や SDGs に対して先進的に取り組むメーカーもあり、一部のメーカーでは排水リサイクルを行っている。食品・飲料分野では、コカ・コーラやネスレなど脱炭素や SDGs

の取り組みに積極的なメーカーはあるものの、現状では、節水に対する取り組みが主力である。鉄鋼・非鉄分野、紙・パルプ分野、電力分野では、排水リサイクルを行う動きは確認されていない。

このように、産業分野別では、エレクトロニクス分野において、特定の国や一部のメーカーに留まらず業界全体として排水リサイクルが行われている。

表 8. 産業分野別の排水リサイクル動向
(出所) 富士経済調査レポート [69-71]をもとに作成

産業分野	排水リサイクルの動向
エレクトロニクス	環境貢献意識の向上に伴い、半導体・電子部品メーカーにて、製品製造時の淡水取水量を削減するために、工場排水をリサイクルする取り組みが行われている。
化学・製薬	中国・インドなど環境規制により義務化されている一部地域での実施に留まっている。
輸送機器	自動車業界で、脱炭素やSDGsに対して先進的に取り組むメーカーがあり、一部のメーカーでは排水リサイクルを行っている。
食品・飲料	脱炭素やSDGsの取り組みに積極的な企業はあるものの、現状では、節水に対する取り組みが主力である。
鉄鋼・非鉄	排水リサイクルの実施は確認できていない。
紙・パルプ	排水リサイクルの実施は確認できていない。
電力	排水リサイクルの実施は確認できていない。

4-1-2. エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場

エレクトロニクス分野における世界の排水リサイクル市場の規模を図 26 に示す [70, 72]。本市場規模は、富士経済調査レポート「2021 年版 水資源関連市場の現状と将来展望」、及び Global Water Intelligence 社 Water Data データベースを基に、筆者が推定した。2021

年度の市場規模は、2,270 億円であり、本市場は年 5% ずつ成長し、2030 年度の市場規模は、3,520 億円に達すると推定される。世界的にパーソナルコンピューターやデジタル家電などの需要が拡大する中、半導体やディスプレイ分野への投資が旺盛で、エレクトロニクス分野における排水リサイクル市場にとっては追い風となっている。国ごとの割合としては、米国 28%、韓国 20%、台湾 16%、中国 15%、日本 12%、その他 9% であり、米国とアジアが主な市場である。

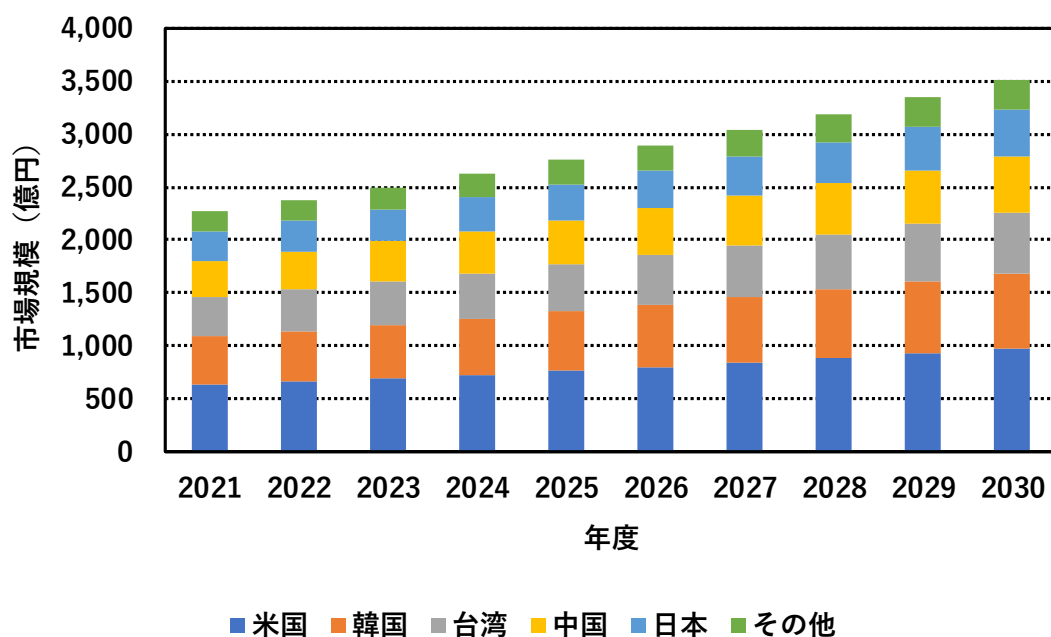


図 26. エレクトロニクス分野における世界の排水リサイクル市場規模
 (出所) 富士経済調査レポート [70], Water Data データベース [72]をもとに作成

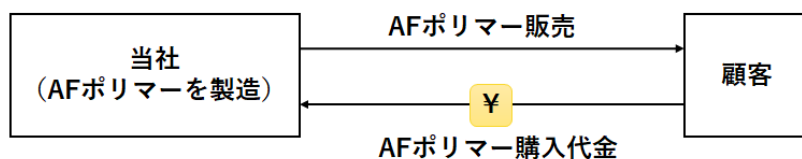
4-2. 事業戦略

本節では、当社が活発化しているエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場にて、AF ポリマーを社会実装し事業を行う際の事業モデル（顧客への材料売り）を説明する。次に、エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場について、国内と海外の市場構造を比較分析し、業界特性も踏まえた上で、市場参入戦略としては、AF ポリマーを国内市場に投入し、水処理メーカーへの材料売りを行うことを説明する。そして、国内市場について、水処理メーカーのビジネスモデルや市場環境を説明する。最後に、水処理メーカーとの連携方針を検討する。

4-2-1. 事業モデル

当社がエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場にて AF ポリマーを社会実装し、事業を行う際の事業モデルは、顧客への材料売りを想定している（図 27）。本事業モデルにおいては、2つのケースが想定される。1つ目は、当社で AF ポリマーを製造し、顧客に対して AF ポリマーを販売するケースである。2つ目は、AF ポリマーの製造を製造受託メーカーへ委託し、製造受託メーカーにて製造された AF ポリマーを当社で買い取り、買い取った AF ポリマーをそのまま顧客に販売するケースである。

当社でAFポリマーを製造するケース



AFポリマーの製造を委託するケース

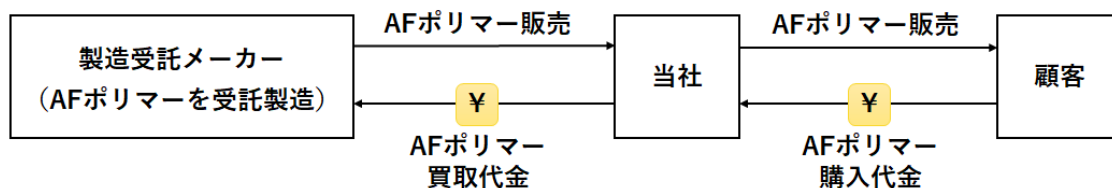


図 27. 事業モデル

水処理現場で AF ポリマーを使用する顧客は、ファウリングが抑えられると、RO システム稼働時のランニングコストが削減されるため、AF ポリマーの導入はメリットがある。削減されるランニングコストは、先述した電力費や洗浄薬剤費が挙げられる。また、ファウリングを抑えることにより、RO 膜の寿命が延びる場合には、膜の交換頻度が減るため、膜交換費も削減できる可能性がある。

4-2-2. 国内と海外の排水リサイクル市場比較

エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場への参入戦略を構築するにあたり、市場の構造や業界特性を把握し、適切な AF ポリマーの投入対象市場を選定することが重要である。

エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場の構造は、国内と海外で大きく異なる。国内では水処理メーカーが、顧客である半導体・電子部品メーカーの工場に自社の資産として排水リサイクルシステムを建設し、自社で製造した水処理薬剤を使いながら排水リサイクルを実施し、リサイクル水を顧客に従量販売するようなビジネスを展開している。その背景として、半導体・電子部品工場で雇用されている水処理技術者の減少が挙げられる。国内では、人件費削減などの目的から、半導体・電子部品工場で雇用されている水処理技術者の多くが定年退職を迎え、新規採用もあまりされていない。その結果、工場で雇用されている水処理技術者が減少している。そのような状況において、サービスビジネスとして、水処理メーカーがかつて工場所属の水処理技術者が担当していた業務を実施している。一方、海外では、プラントエンジニアリングメーカーが半導体・電子部品メーカーの工場に排水リサイクルシステムを建設し、半導体・電子部品メーカー自身が、水処理薬剤メーカーから購入した水処理薬剤を使いながらシステムの保守・運用管理（O&M）を行うケースが多い。なお、水処理薬剤メーカーとは、水処理の O&M に必要な水処理薬剤の開発・製造・販売を主な事業として行っているメーカーを指す。

エレクトロニクス分野の排水リサイクルにおいては、高い水質のリサイクル水を安定供給することが求められるため、実績が最も重視され、新規技術の参入障壁は高い。工場ドリサイクル水を使用する半導体・電子部品メーカーにとって、運転トラブルによるリサイクル水の水質低下や供給中断は、製品を製造する上で致命的であり、多少のコストが掛かっても

運転トラブルなく高い水質のリサイクル水を安定して入手することが重要視される。このような業界特性の中で、新規技術である AF ポリマーの投入対象市場を決定するために、国内と国外の市場を比較分析する。

国内市場に AF ポリマーを市場投入する際の流れを図 28 に示す。まず、当社にて AF ポリマーとして機能するポリマー構造を設計し、ポリマーサンプルをラボにて合成する。次に、水処理メーカーにて、合成したサンプルのラボ試験が行われ、性能が確認される。ラボ試験に合格すると、当社にてポリマーのパイロット試作を行う。パイロット試作は、ラボでの AF ポリマー合成処方を基に、実際に実機で製造する処方を確立させるために行う。また、水処理メーカーでの現場試験で必要な量の試作サンプルを取得する目的もある。パイロット試作で取得した試作サンプルは、水処理メーカーでの現場試験により性能の最終確認が行われ、ラボ試験と同様の結果が得られれば、採用となる。国内市場に AF ポリマーを市場投入する場合には、AF ポリマーの採用に関する意思決定者がシステムの O&M を行う水処理メーカーとなる。水処理メーカーは、半導体・電子部品メーカーに対してリサイクル水を従量販売しているため、AF ポリマーを使うことでリサイクル水の製造コストが下がれば利益率が向上する。従って、水処理メーカーにて AF ポリマーを使うメリットが確認されれば採用が決まり、AF ポリマーを円滑に市場投入することが可能となる。

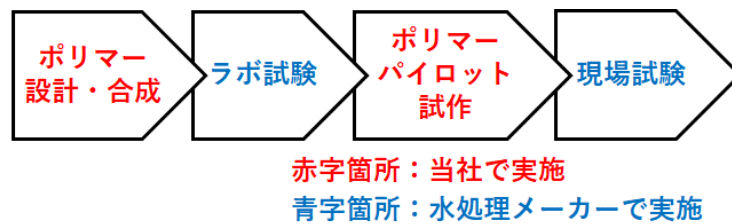


図 28. 国内の排水リサイクル市場への AF ポリマー市場投入の流れ

海外市場に AF ポリマーを市場投入する際の流れを図 29 に示す。国内市場と異なる点は、ラボ試験や現場試験を水処理薬剤メーカーが行うことである。水処理薬剤メーカーがラボ試験や現場試験を行い、AF ポリマーの効果が確認できれば、水処理薬剤メーカーから O&M を行う半導体・電子部品メーカーに対して AF ポリマーの使用が提案される。この場合、AF ポリマーに関する採用の意思決定者が半導体・電子部品メーカーとなる。半導体・電子部品メーカーは、先述した通り多少のコストが掛かっても運転トラブルなく高い水質のリサイクル水を安定して入手することを重要視するため、実績のない新規技術である AF ポリマーの採用を拒否する可能性が高い。

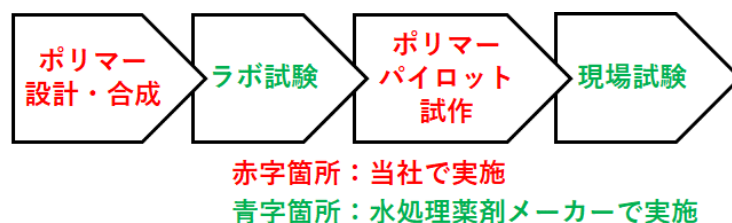


図 29. 海外の排水リサイクル市場への AF ポリマー市場投入の流れ

国内市場と海外市場における市場投入の流れを比較した結果、国内市場は AF ポリマーの採用に関する意思決定者が水処理メーカーであり、水処理メーカーにて AF ポリマーを使うメリットが確認されれば採用が決まるため、AF ポリマーを円滑に市場投入することができると考えられる。一方、海外市場は AF ポリマーに関する意思決定者が半導体・電子部品メーカーであり、AF ポリマー採用のハードルが高いと考えられる。従って、AF ポリマーの市場投入は、国内市場にて行うこととする。

4-2-3. 国内の排水リサイクル市場分析

前節で AF ポリマーの投入対象市場として選定したエレクトロニクス分野の国内排水リサイクル市場について分析する [70]。本市場は、国内大手水処理メーカー（A 社）の寡占市場である。前節で簡潔に説明したが、A 社は、顧客である半導体・電子部品メーカーの工場に自社の資産として排水リサイクルシステムを建設し、自社で製造した水処理薬剤を使いながら、排水リサイクルシステムの O&M を実施し、リサイクル水を顧客に従量販売する排水リサイクルサービスを展開している。従来のように排水リサイクルシステムを販売するのではなく、リサイクル水そのものを顧客に供給し、使用量に応じた料金を徴収するストック型ビジネスモデルである。A 社は、5 年～10 年の長期契約に基づき、排水リサイクルシステムの O&M を行い、その間リサイクル水の従量課金により、半導体・電子部品メーカーの工場に建設した排水リサイクルシステムの投資回収を行う。顧客側は、排水リサイクル

システムの初期投資を抑えられるほか、O&M の人的負担が無くなるというメリットがある。

エレクトロニクス分野で要求されるレベルのリサイクル水を安定供給するためには、技術力やノウハウが必要である。従って、既に実績のあるメーカー以外による排水リサイクルサービスの提供は現実的に困難である。A 社は、現在も新規顧客の取り込みや既存顧客の増設案件などで、実績を拡大させている。このように A 社は、排水リサイクルサービス事業の拡大に積極的であり、現在のシェアを今後も維持、拡大するものと予測されるため、当社のパートナーとして相応しい。

4-2-4. 国内の排水リサイクル市場への参入戦略

[A 社との連携枠組]

A 社との連携枠組について図 30 に示す。

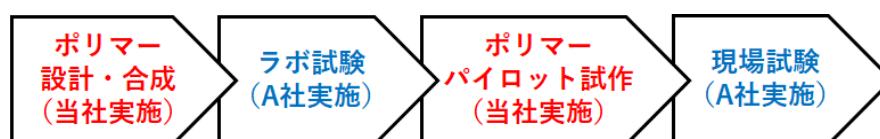


図 30. A 社との連携枠組

まず、当社にて AF ポリマーとして機能するポリマー構造を設計し、ポリマーサンプルを合成する。次に、合成されたサンプルは、A 社のラボ試験にて、性能確認が行われる。ここで確認される項目は、膜修飾条件とたんぱく質によるファウリングへの効果である。ラボ試

験に合格した後は、当社にてポリマーのパイロット試作を行い、A 社での現場試験用のサンプルを取得する。パイロット試作で取得されたサンプルは、A 社の現場試験にて最終的な性能確認が行われる。ラボ試験の結果を基に設定した膜修飾条件で、たんぱく質によるファウリングに対する効果を十分に出すことが可能か確認される。現場試験に合格すれば、採用が決定する。

採用が決まった後、A 社に販売するポリマーの製造を行う。ポリマーの製造は、自社製造と製造受託メーカーへの委託製造の選択肢があるが、今回は委託製造を選択する。当社で保有している製造設備は、比較的大規模な化学品生産に対応している。今回の製品は、比較的小規模な生産を予定しており、当社で設備投資して小規模設備を保有するのではなく、当社がコネクションを持っている製造受託メーカーを活用する。当社から提示する処方に基づいて製造受託メーカーで製造されたポリマーは、当社にて買い取り、当社より A 社に販売され、A 社は購入したポリマーを使って RO システムの O&M を行う。

[5forces 分析]

上述した連携枠組を進めることで事業を成立させることが可能か判断するため、外部環境分析として 5forces 分析を行う。**図 31** に分析結果を示す。当社が事業を行う AF ポリマーを水処理メーカーに対して販売する業界について、業界内の競争相手、売り手、新規参入業者、代替品、買い手の force を分析した。

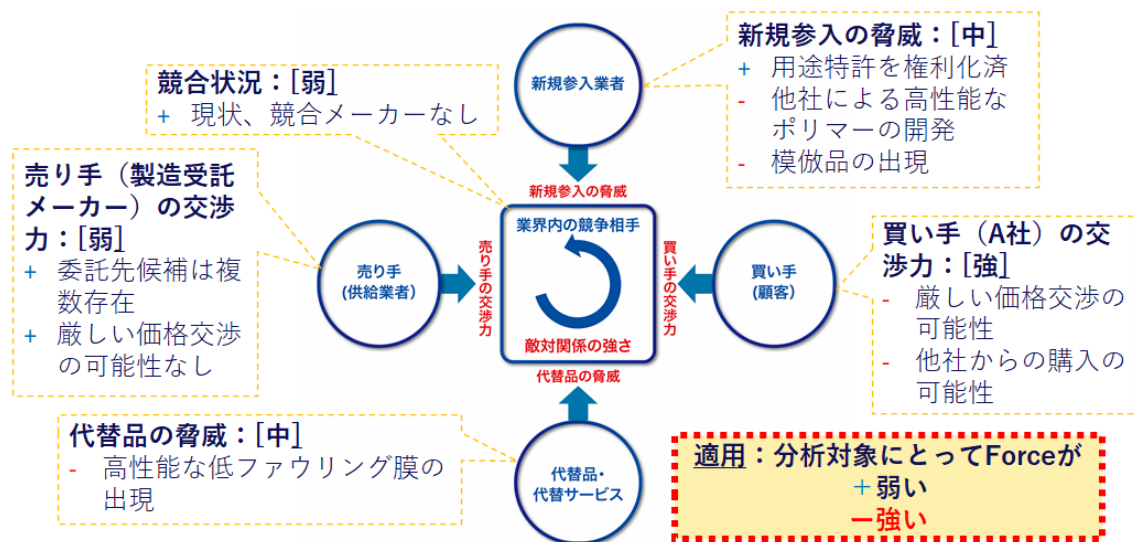


図 31. 5forces 分析結果

業界内の競争相手については、現状 AF ポリマーの実用化検討を進めている競合メーカーは確認されていない。従って、競合の force は弱い。売り手（製造受託メーカー）の交渉力については、委託先候補として複数のメーカーが存在しており、またこれまでの実績から厳しい価格交渉が必要となる可能性は極めて低い。従って、売り手の交渉力は弱い。新規参入の可能性については、防汚技術などに強みを持つメーカーによる高性能な AF ポリマーの開発可能性や模倣品の出現が懸念される。新規参入の脅威については、中程度と判断している。他社による高性能な AF ポリマーの開発については、スケールアップが容易で簡便な膜修飾プロセスを達成でき、当社の AF ポリマーと同等以上の性能を持つ特殊親水性ポリマーの出現に注意しなければならない。現状、公知情報や業界関係者へのヒアリングからは、このよ

うな材料を他社が開発している兆候はなく、当社が先行者として他社の追随を許さない材料開発を継続することで force を弱めることができる。また、模倣品の出現については、用途特許の権利確保により force を弱めている。代替品の脅威については、今後、高性能な低ファウリング膜の出現が懸念されるため、中程度と判断している。ただし、RO 膜メーカーは、高性能な低ファウリング膜を開発した場合、膜寿命が延びて膜交換頻度が減り、その結果、膜の売上が減る恐れがあるため、低ファウリング膜の開発については積極的ではない。当社としては、高性能な AF ポリマーの開発を継続することで本脅威に対抗する。

買い手（A 社）の交渉力については、厳しい価格交渉や当社以外のメーカーからの購入の可能性が考えられる。従って、買い手の交渉力は強い。この交渉力を如何にして弱くするかが競争優位を築く鍵となる。買い手の交渉力の脅威に対しては、A 社に AF ポリマーを選択する必要性を提示できるかが重要である。AF ポリマーの採用可否に関する A 社内の意思決定部門が AF ポリマーを選択する理由は、ファウリングを効果的に抑制し、RO システムの経済性向上を達成することである。A 社との連携を通じて、AF ポリマーの有効性、及び AF ポリマーのコストを考慮しても RO システムの経済性向上を達成できることを実証し、A 社の意思決定部門に AF ポリマーを選択する必要性を認識して頂く。

AF ポリマーは、A 社内の意思決定者に対して、RO システムの経済性向上という機能的価値を提供する。一方、水処理現場の作業員に対しては、作業負担の軽減という情緒的価値を提供する。膜洗浄作業は、危険性の高い洗浄薬剤を使った手間が掛かる作業であり、作業

員にとっては、身体的・精神的な負担が掛かる作業である。AF ポリマーによってファウリングを抑制し、膜洗浄作業の頻度を下げること、作業員の身体的・精神的な負担を軽減できるという価値を提供できる。作業員は、採用の意思決定者ではないが、作業員が採用後に AF ポリマーを使用し情緒的価値を継続して享受することで、AF ポリマーが水処理現場になくてはならない材料となり、顧客ロイヤリティが高まる。AF ポリマーの使用を止めることが難しい状況を築くことで、将来想定される厳しい価格交渉に対抗する。

これら価値の提供に加えて、用途特許について権利確保していることも、交渉する上で強みとなる。当社以外のメーカーから AF ポリマーを購入する可能性についても、用途特許の権利確保で対応している。また、当社以外の AF ポリマーを購入する際には、再度ラボ試験や現場試験を長期間かけて行わなければならない、スイッチングコストが大きい。

5foeces 分析の結果、本事業モデルにおいては、買い手の交渉力が強く、事業を成立させるためには、その交渉力への対応が重要であることが明らかとなった。当社は、A 社に AF ポリマーを選択する必要性を提示することで買い手の交渉力を弱める。また、用途特許の権利確保を行い、買い手の交渉力に対抗する。これら対応を行いながら、持続的な競争優位性のある事業の立ち上げを目指す。

[VRIO 分析]

続いて、当社の経営資源が、事業を成立させ、持続的な競争優位性を築くことが可能か確認するため、内部環境分析として VRIO 分析を行う。A 社との連携において、当社での検討事項は、ポリマー設計、ポリマー合成、ポリマーパイロット試作、ポリマー製造であり、それぞれの工程で活用される当社の経営資源について分析する。

ポリマー設計で活用される当社の経営資源は、社内で保有している防汚技術や材料間相互作用の制御技術、及びそれらを組み合わせて開発した高性能な AF ポリマーである。表 9 に VRIO 分析の結果を示す。

表 9. 当社の防汚技術、材料間相互作用の制御技術、AF ポリマーに関する VRIO 分析

経済価値 Value	+ ROシステムの経済性を向上させ、A社への売上を達成するための鍵である。
稀少性 Rarity	+ 現状、たんぱく質に対して十分なファウリング抑制効果を示し、かつ実用化可能な技術は、AFポリマーのみである。
模倣困難性 Inimitability	+ AFポリマーは当社で蓄積された数多くの知見を組み合わせた技術である。 + 用途特許で権利確保している。 - 今後、競合品として実用化可能な特殊親水性ポリマーや代替技術として高性能な低ファウリング膜の出現が懸念される。
組織 Organization	+ AFポリマーに関連する技術を保有している社内の全研究所から知見を得られる組織体制を構築している。

当社では水処理用途以外にも様々な用途で防汚材料を開発、販売しており、たんぱく質汚れの付着防止に関して知見が蓄積されている。また、材料間相互作用の制御についても、

様々な用途において基材の表面修飾を検討する過程で知見が蓄積されている。これらの技術、及びこれらを組み合わせて開発した AF ポリマーは、RO システムの経済性を向上させ、A 社への売上を達成するための鍵となるため、経済価値を産み出すことができる。稀少性については、現状、たんばく質に対して十分なファウリング抑制効果を示し、かつ実用化可能な技術は、AF ポリマーのみであるため、稀少性が高い。第 2 章で説明した通り、既存の低ファウリング膜では十分なファウリング抑制効果は得られていない。また、第 3 章で説明した既存の親水性ポリマーでの膜表面修飾技術では、実用化に必要な要素（十分なファウリング抑制効果、実現場に適用可能な簡便な膜修飾、親水性ポリマーのスケールアップ）を全て満たすことはできない。AF ポリマーは、実験データから、十分なファウリング抑制効果や実現場に適用可能な簡便な膜修飾が期待でき、また原料入手性や合成処方の観点から、スケールアップが可能である。模倣困難性については、AF ポリマーは当社で蓄積された数多くの知見を組み合わせた技術であり、また用途特許で権利確保しているため、模倣困難な経営資源である。ただし、5forces 分析でも言及したように、今後、競合品として実用化可能な特殊親水性ポリマーや代替技術として高性能な低ファウリング膜の出現に注意しなければならない。特殊親水性ポリマーについては、学術研究例はあるものの、どの研究例もポリマーのスケールアップや簡便な膜修飾プロセスの達成が難しく、実用化を検討できる技術水準には達していない。そして、現状では、他社が当社の AF ポリマーと同等以上の性能を持つ実用化可能な特殊親水性ポリマーを開発している兆候もない。従って、当社が先行者と

して他社の追従を許さない材料開発を継続する限りにおいては、将来的にも高い模倣困難性を持ち続けることができると考えられる。高性能な低ファウリング膜については、RO 膜メーカーは、膜寿命が延びて膜交換頻度が減った場合に、膜の売上が減る恐れがあるため、開発に積極的ではない。従って、当社が積極的に高性能な AF ポリマーの研究開発を継続することで、低ファウリング膜の技術レベルが AF ポリマーの水準に追いつくことを防ぎ、将来的にも高い模倣困難性を持ち続けることができると考えられる。組織については、AF ポリマーに関連する技術を保有している社内の全研究所から知見を得られる組織体制を構築している。以上の分析結果より、社内で保有している防汚技術や材料間相互作用の制御技術、及びそれらを組み合わせて開発した高性能な AF ポリマーは、経済価値を産み出すことができ、稀少かつ模倣困難で、それを活用できる組織体制も構築されていることから、持続的な競争優位性を築くことができる。

ポリマー合成においては、これまでに当社の水溶性ポリマー製品を上市した際に確立したラボスケールの合成処方が活用され、ポリマーパイロット試作においては、当社保有のパイロット設備やラボと同じ品質のポリマーを安全に試作するためのノウハウが活用される。そして、ポリマー製造においては、製造受託メーカーへのチャンネルが活用される。これらは、AF ポリマーを市場投入する過程において必須であり、経済価値を産み出すことができるが、稀少性や模倣困難性については、技術力を持つ化学メーカーであれば保有しており、持続的な競争優位性を築くことができる経営資源ではない。

VRIO 分析の結果、当社で保有している防汚技術や材料間相互作用の制御技術、それらを組み合わせて開発した高性能な AF ポリマーが持続的な競争優位性を築く源であることが分かった。これらの経営資源を活用し、A 社への AF ポリマー販売の達成を目指す。A 社にて AF ポリマーが使用されることにより、国内市場を寡占している A 社の排水リサイクルサービスにおけるコスト競争力が強化され、今後も成長が見込まれるエレクトロニクス分野における A 社のシェア拡大が見込まれる。それに伴い、AF ポリマーの売上も拡大することになる。

本節では、エレクトロニクス分野の排水リサイクル市場における市場参入戦略について説明した。AF ポリマーを市場投入し、事業を行う際の事業モデルは、顧客への材料売りである。この事業モデルで市場参入する場合には、国内市場にて水処理メーカーに AF ポリマーを販売するモデルが適切であると判断した。国内では、水処理メーカーが半導体・電子部品メーカーに対してリサイクル水の従量販売を行っており、水処理メーカーは AF ポリマーを使うことでリサイクル水の製造コスト削減というメリットを享受することができるためである。国内市場は、A 社が市場を寡占しており、将来的にもこの状況が続くと考えられることから、A 社との連携を進めるための戦略を構築した。

4-3. 技術戦略

4-2 にて、当社で保有している防汚技術や材料間相互作用の制御技術、それらを組み合わせて開発した高性能な AF ポリマーが持続的な競争優位性を築いていることを明らかにした。他社により高性能な AF ポリマーや低ファウリング膜が開発される可能性を考慮すると、他社の追随を許さない、より価値があり、希少かつ模倣困難な AF ポリマーの研究開発を継続することが重要である。第 3 章で報告した AF ポリマーの性能発現には、親水性、中間水、膜への吸着性が重要であるという知見を活用し、より価値があり、希少かつ模倣困難なポリマーの研究開発を継続していく。

4-4. 知財戦略

4-2 にて、当社の持続的な競争優位性はポリマー設計にあることを明らかにした。従って、ポリマー設計に関する視点での特許出願が重要である。ポリマー自体は公知化合物であるため、物質特許は取得できない。そこで、ファウリング抑制剤用途に関する用途特許を出願し、国内で権利化した。特許中では、ポリマーを含むファウリング抑制剤に加えて、ポリマーで処理された水処理膜もクレームした。膜メーカーによる AF ポリマーを膜表面に固定化した低ファウリング膜の開発、上市を防ぐためである。さらに、ポリマーで処理された水処理膜を薬剤洗浄して水処理膜に付着した汚染物質を除去する工程を含む汚染物質除去方法もクレームしている。本特許は、水処理メーカーの実施形態をカバーする特許となっており、

水処理メーカーの交渉力に対抗するための一つ的手段となり得る。本特許で、他社の模倣から当社事業を守り、水処理メーカーの交渉力に対抗することができると考えられるが、将来的には特許権の存続期間が満了する前に延命特許の出願を検討する。

他社特許侵害調査については、特許調査ツールである Derwent Innovation や Share Research を使用して実施し、現状、当社事業の障害となる特許が存在しないことを確認した。

4-5. 財務戦略

イノベーション・ストラテジー研究成果書において、4-2 で構築した事業戦略に基づいて事業を行った場合の財務シミュレーション（財務三表の作成）、及びディスカウントキャッシュフロー法（DCF 法）による事業価値の算出を行った。本節では、その概要について説明する。まず、AF ポリマーの顧客価値を定量化し、顧客価値に基づいた AF ポリマーの製品価格を設定した。AF ポリマーの顧客価値は、リサイクル水の製造コスト削減である。AF ポリマーを使用することによるリサイクル水の製造コスト削減額を算出した上で、その削減額から顧客が AF ポリマーを使用することで発生するコストに対して支払い可能な金額を見積もり、製品価格を設定した。次に、4-1 で記載した事業モデルにおける顧客への製品販売の前提を整理しながら、財務シミュレーションを行った。最後に DCF 法を用いて、事業価値を算出した。

4-5-1. ファウリング抑制高分子材料の顧客価値と価格設定

リサイクル水の製造コスト削減額を算出するにあたり、現状のリサイクル水の製造コスト、コスト構造を公知情報や有識者ヒアリングを基に把握した。また、現状 RO システムを稼働させた場合と AF ポリマーを使用した場合の運転モデルを学会情報や実験データを基に作成した。現状と AF ポリマー使用時の運転モデルを比較することで、電力費や洗浄薬剤費の削減効果を見積もることができる。現状のリサイクル水の製造コスト、コスト構造、電力費や洗浄薬剤費の削減効果から、AF ポリマーを使用することによるリサイクル水の製造コスト削減額を算出した。製品価格は、顧客が AF ポリマーの購入に対して支払可能な金額をリサイクル水の製造コスト削減額の一部と想定することで設定した。

4-5-2. 財務シミュレーション、事業価値算出

国内エレクトロニクス分野における A 社のリサイクル水製造量の今後の推移を調査レポートの情報から推定し、それに応じた A 社への AF ポリマーの販売数量を見積もり、損益計算書を作成した。4-5-1 で算出した製品価格を考慮して売上高を算出し、筆者所属企業の実績を基に、製品原価、販売費及び一般管理費を見積もり、営業利益、当期純利益を算出した。また、貸借対照表、キャッシュフロー計算書も作成し、現預金の推移についても確認した。詳細は、イノベーション・ストラテジー研究成果書中に記載されているが、筆者所属企業にとって十分な売上高、営業利益を見込むことができ、安定したキャッシュの

創出が可能であることが確認されている。さらに、DCF 法により事業価値算出を行い、事業価値が投資金額を上回り、投資回収が可能であることも確認されている。

4-6. まとめ

AF ポリマーを活発化しているエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場へ投入するにあたっては、国内市場をターゲットとする。国内市場では、水処理メーカーが半導体・電子部品メーカーの工場にて排水リサイクルシステムの O&M を行い、リサイクル水を半導体・電子部品メーカーに従量販売するようなビジネスが行われている。水処理メーカーへ AF ポリマーを供給することで、RO システムの経済性が向上し、リサイクル水の製造コストが削減されるため、水処理メーカーの利益率が向上する。水処理メーカーにて AF ポリマーを使うメリットが確認されれば採用が決まり、AF ポリマーを円滑に市場投入することが可能となる。一方、海外市場では、半導体・電子部品メーカー自身が、排水リサイクルシステムの O&M を行っており、半導体・電子部品メーカーは実績を最も重要視するため、AF ポリマーの実績がない現状においては、参入障壁が高い。

国内市場への参入においては、市場を寡占している A 社との連携が考えられる。A 社との連携においては、A 社の強い交渉力に対応しなければならない。筆者所属企業の知見を組み合わせた AF ポリマーの価値訴求や関連特許の活用により、A 社の強い交渉力に対応することで、AF ポリマーの販売を達成できると考えられる。AF ポリマー販売時の財務シミュ

レーション、事業価値算出を行った結果、事業を成立させることが可能であると判明した。

本章では、国内市場への参入戦略について説明したが、本市場に参入することで獲得する実績や知見を基に、最終的には海外市場にも進出し、事業拡大を目指していく。

5. 結言

排水リサイクルを行うにあたり、RO システムの経済性を向上させるためには、被処理水中に含まれるたんぱく質によるファウリングの抑制が重要である。本論文では、ファウリング対策を可能とするソリューションである AF ポリマーの研究開発成果、及び AF ポリマーを社会実装するためのイノベーション・ストラテジーについて説明した。

第 2 章では、本論文の背景を説明した。世界的に懸念されている水不足問題を解決する方策として、排水リサイクルが注目されており、排水リサイクルの一工程である RO システムの経済性向上を達成するために、ファウリングへの対策が重要であることを明らかにした。ファウリングの原因となる複数の汚染物質の中でも、特にたんぱく質によるファウリングへの対策が鍵となることを説明した。

第 3 章では、たんぱく質によるファウリングへの対策を可能とするソリューションである AF ポリマーの研究開発成果について説明した。グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体を合成し、RO 膜を本ポリマーの水溶液に浸漬することによって簡便に膜修飾を行った。修飾膜の分析は、FE-SEM、水接触角測定、ATR-FTIR、XPS により行い、修飾膜が未修飾膜と比較して親水化されていること、想定通り膜表面にポリマーが存在していること、が確認された。修飾膜の耐ファウリング性能は、たんぱく質の一種である BSA を用いたクロスフロー膜ろ過試験により評価し、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体で修飾した RO 膜の規格化透過係数は、未修飾膜と比較して高

い結果であった。これらの結果から、本ポリマーの親水性と膜吸着性により、修飾膜が長時間、高い耐ファウリング性能を示すことが実証された。さらに、含水したポリマーの DSC 分析の結果、グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体は中間水を含み、中間水量/不凍水量の割合が比較的高い（0.7-0.8）ことが判明した。この結果は、できるだけ不凍水が少ない状態での中間水の生成が、膜ろ過時の BSA によるファウリングの抑制に寄与することを示している。以上の検討により、膜の耐ファウリング性を改善するために提案した研究戦略（グリセロールモノアクリレート-アクリル酸ブチル共重合体によるポリアミド RO 膜の修飾）の有効性が実証された。

第 4 章では、当社がエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場にて AF ポリマーを社会実装するためのイノベーション・ストラテジー（事業戦略、技術戦略、知財戦略、財務戦略）について説明した。国内市場と海外市場を比較し、AF ポリマーをエレクトロニクス分野の排水リサイクル市場へ投入するにあたり、国内市場をターゲットと設定した。国内市場では、水処理メーカーが半導体・電子部品メーカーの工場でリサイクル水を製造・従量販売するようなビジネスが行われており、水処理メーカーへ AF ポリマーを供給することで、リサイクル水の製造コストが削減され、水処理メーカーの利益率が向上する。水処理メーカーにて AF ポリマーを使うメリットが確認されれば採用が決まり、AF ポリマーを円滑に市場投入することが可能となる。国内市場への参入においては、市場を寡占している A 社との連携が考えられる。A 社との連携においては、A 社の強い交渉力に対応しなければならない。当

社の知見を組み合わせた AF ポリマーの価値訴求や関連特許の活用により、A 社の強い交渉力に対応することで、AF ポリマーの販売を達成できると考えられる。また、AF ポリマー販売時の財務シミュレーション、事業価値算出を行った結果、事業を成立させることが可能と確認された。

今後、筆者は所属企業にて、AF ポリマーのさらなる高性能化に関する研究を継続しながら、作成したイノベーション・ストラテジーを基に AF ポリマーの社会実装を目指していく。

参考文献

[1] 国土交通省 HP

(https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000020.html)

[2] 和田洋六 (2013), 「よくわかる最新水処理技術の基本と仕組み」

[3] 長沢伸也・今村彰啓 (2014), 「水ビジネスの現状と課題」 早稲田大学 WBS 研究センター早稲田国際経営研究 No.45 (2014) p140

[4] World Resources Institute 記事

(<https://www.wri.org/insights/ranking-worlds-most-water-stressed-countries-2040>)

[5] 令和 2 年度経済産業省調査レポート「水ビジネス海外展開施策の 10 年の振り返りと今後の展開の方向性に関する調査」

[6] Global Market Insights 社調査レポート「Wastewater Recovery Systems Market」

[7] 川勝孝博, MEMBRANE, 35 (4), 182–187 (2010)

[8] 2021 年度神戸大学膜工学春季講演会資料

(<https://maftech-kobe.or.jp/home/wp-content/uploads/2022/03/kawakatsu.pdf>)

[9] J-Stage 技術資料

(https://www.jstage.jst.go.jp/article/scej/2003f/0/2003f_0_550/_pdf)

[10] Shenvi, S. S.; Isloor, A. M.; Ismail, A. F. A Review on RO Membrane Technology: Developments and Challenges. *Desalination* **2015**, *368*, 10–26. DOI:

10.1016/j.desal.2014.12.042

[11] Yang, J.; Monnot, M.; Ercolei, L.; Moulin, P. Membrane-Based Processes Used in Municipal Wastewater Treatment for Water Reuse: State-of-the-Art and Performance Analysis. *Membranes*. **2020**, *10*, 131. DOI: 10.3390/membranes10060131

[12] Greenlee, L. F.; Lawler, D. F.; Freeman, B. D.; Marrot, B.; Moulin, P. Reverse Osmosis Desalination: Water Sources, Technology, and Today's Challenges. *Water Res.* **2009**, *43*, 2317–2348. DOI: 10.1016/j.watres.2009.03.010

[13] Suárez, A.; Fernández, P.; Ramón Iglesias, J.; Iglesias, E.; Riera, F. A. Cost Assessment of Membrane Processes: A Practical Example in the Dairy Wastewater Reclamation by Reverse Osmosis. *J. Membr. Sci.* **2015**, *493*, 389–402. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.04.065

[14] Amy, G.; Ghaffour, N.; Li, Z.; Francis, L.; Linares, R. V.; Missimer, T.; Lattemann, S. Membrane-Based Seawater Desalination: Present and Future Prospects. *Desalination* **2017**, *401*, 16–21. DOI: 10.1016/j.desal.2016.10.002

[15] Misdan, N.; Lau, W. J.; Ismail, A. F. Seawater Reverse Osmosis (SWRO) Desalination by Thin-Film Composite Membrane-Current Development, Challenges and Future Prospects. *Desalination* **2012**, *287*, 228–237. DOI: 10.1016/j.desal.2011.11.001

[16] Elimelech, M.; Phillip, W. A. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment, *Science* **2011**, *333*, 712–717. DOI: 10.1126/science.1200488

- [17] Larson, R. E.; Cadotte, J. E.; Petersen, R. J. The FT-30 Seawater Reverse Osmosis Membrane--Element Test Results, *Desalination* **1981**, *38*, 473–483. DOI: 10.1016/S0011-9164(00)86092-0
- [18] Matsuyama, H. Development of New Reverse Osmosis Membrane with High Chlorine Resistance, *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.* **2010**, *64*, 256–262. DOI: 10.11457/swsj.64.256
- [19] Nthunya, L. N.; Bopape, M. F.; Mahlangu, O. T.; Mamba, B. B.; Van der Bruggen, B.; Quist-Jensen, C. A.; Richards, H. Fouling, Performance and Cost Analysis of Membrane-Based Water Desalination Technologies: A Critical Review. *J. Environ. Manage.* **2022**, *301*, 113922. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113922
- [20] Najid, N.; Hakizimana, J. N.; Kouzbou, S.; Gourich, B.; Ruiz-García, A.; Vial, C.; Stiriba, Y.; Semiat, R. Fouling Control and Modeling in Reverse Osmosis for Seawater Desalination: A Review. *Comput. Chem. Eng.* **2022**, *162*, 107794. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2022.107794
- [21] Hailemariam, R. H.; Woo, Y. C.; Damtie, M. M.; Kim, B. C.; Park, K. D.; Choi, J. S. Reverse Osmosis Membrane Fabrication and Modification Technologies and Future Trends: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2020**, *276*, 102100. DOI: 10.1016/j.cis.2019.102100
- [22] Matin, A.; Laoui, T.; Falath, W.; Farooque, M. Fouling Control in Reverse Osmosis for Water Desalination & Reuse: Current Practices & Emerging Environment-Friendly

Technologies. *Sci. Total Environ.* **2021**, *765*, 142721. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.142721

[23] Goh, P. S.; Lau, W. J.; Othman, M. H. D.; Ismail, A. F. Membrane Fouling in Desalination and Its Mitigation Strategies. *Desalination* **2018**, *425*, 130–155. DOI: 10.1016/j.desal.2017.10.018

[24] Jiang, S.; Li, Y.; Ladewig, B. P. A Review of Reverse Osmosis Membrane Fouling and Control Strategies. *Sci. Total Environ.* **2017**, *595*, 567–583. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.235

[25] Tong, X.; Cui, Y.; Wang, Y. H.; Bai, Y.; Yu, T.; Zhao, X. H.; Ikuno, N.; Luo, H. jia; Hu, H. Y.; Wu, Y. H. Fouling Properties of Reverse Osmosis Membranes along the Feed Channel in an Industrial-Scale System for Wastewater Reclamation. *Sci. Total Environ.* **2020**, *713*, 136673. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136673

[26] Marré Tirado, M. L.; Bass, M.; Piatkovsky, M.; Ulbricht, M.; Herzberg, M.; Freger, V. Assessing Biofouling Resistance of a Polyamide Reverse Osmosis Membrane Surface-Modified with a Zwitterionic Polymer. *J. Membr. Sci.* **2016**, *520*, 490–498. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.07.027

[27] Shan, X.; Li, S. L.; Fu, W.; Hu, Y.; Gong, G.; Hu, Y. Preparation of High Performance TFC RO Membranes by Surface Grafting of Small-Molecule Zwitterions. *J. Membr. Sci.* **2020**, *608*, 118209. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118209

- [28] Xu, J.; Wang, Z.; Wang, J.; Wang, S. Positively Charged Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membrane with High Anti-Fouling Property Prepared by Polyethylenimine Grafting. *Desalination* **2015**, *365*, 398–406. DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.026
- [29] Saeki, D.; Tanimoto, T.; Matsuyama, H. Prevention of Bacterial Adhesion on Polyamide Reverse Osmosis Membranes via Electrostatic Interactions Using a Cationic Phosphorylcholine Polymer Coating. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2014**, *443*, 171–176. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2013.11.007
- [30] Kang, G.; Liu, M.; Lin, B.; Cao, Y.; Yuan, Q. A Novel Method of Surface Modification on Thin-Film Composite Reverse Osmosis Membrane by Grafting Poly(Ethylene Glycol). *Polymer (Guildf)* **2007**, *48* (5), 1165–1170. DOI: 10.1016/j.polymer.2006.12.046
- [31] Meng, J.; Cao, Z.; Ni, L.; Zhang, Y.; Wang, X.; Zhang, X.; Liu, E. A Novel Salt-Responsive TFC RO Membrane Having Superior Antifouling and Easy-Cleaning Properties. *J. Membr. Sci.* **2014**, *461*, 123–129. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.03.017
- [32] Misdan, N.; Ismail, A. F.; Hilal, N. Recent Advances in the Development of (Bio)Fouling Resistant Thin Film Composite Membranes for Desalination. *Desalination* **2016**, *380*, 105–111. DOI: 10.1016/j.desal.2015.06.001
- [33] Wang, S. Y.; Fang, L. F.; Takagi, R.; Matsuyama, H. Development of Membranes with Well-Dispersed Polyampholytic Copolymer via a Composite Coagulation Process. *J. Membr.*

Sci. **2021**, *620*, 118848. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118848

[34] Wang, J.; Li, S. L.; Guan, Y.; Zhu, C.; Gong, G.; Hu, Y. Novel RO Membranes Fabricated by Grafting Sulfonamide Group: Improving Water Permeability, Fouling Resistance and Chlorine Resistant Performance. *J. Membr. Sci.* **2022**, *641*, 119919. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119919

[35] Ni, L.; Meng, J.; Li, X.; Zhang, Y. Surface Coating on the Polyamide TFC RO Membrane for Chlorine Resistance and Antifouling Performance Improvement. *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 205–215. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.040

[36] Asadollahi, M.; Bastani, D.; Musavi, S. A. Enhancement of Surface Properties and Performance of Reverse Osmosis Membranes after Surface Modification: A Review. *Desalination* **2017**, *420*, 330–383. DOI: 10.1016/j.desal.2017.05.027

[37] Chen, S.; Li, L.; Zhao, C.; Zheng, J. Surface Hydration: Principles and Applications toward Low-Fouling/Nonfouling Biomaterials. *Polymer* **2010**, *51*, 5283–5293. DOI: 10.1016/j.polymer.2010.08.022

[38] Kitano, H.; Tada, S.; Mori, T.; Takaha, K.; Gemmei-Ide, M.; Tanaka, M.; Fukuda, M.; Yokoyama, Y. Correlation between the Structure of Water in the Vicinity of Carboxybetaine Polymers and Their Blood-Compatibility. *Langmuir* **2005**, *21* (25), 11932–11940. DOI: 10.1021/la0515571

- [39] Wu, J.; Zhao, C.; Hu, R.; Lin, W.; Wang, Q.; Zhao, J.; Bilinovich, S. M.; Leeper, T. C.; Li, L.; Cheung, H. M.; Chen, S.; Zheng, J. Probing the Weak Interaction of Proteins with Neutral and Zwitterionic Antifouling Polymers. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (2), 751–760. DOI: 10.1016/j.actbio.2013.09.038
- [40] Hirata, T.; Matsuno, H.; Kawaguchi, D.; Hirai, T.; Yamada, N. L.; Tanaka, M.; Tanaka, K. Effect of Local Chain Dynamics on a Bioinert Interface. *Langmuir* **2015**, *31* (12), 3661–3667. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00258
- [41] Wang, F.; Zhang, H.; Yu, B.; Wang, S.; Shen, Y.; Cong, H. Review of the Research on Anti-Protein Fouling Coatings Materials. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *147*, 105860. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.105860
- [42] Jin, X.; Yuan, J.; Shen, J. Zwitterionic Polymer Brushes via Dopamine-Initiated ATRP from PET Sheets for Improving Hemocompatible and Antifouling Properties. *Colloids Surf. B* **2016**, *145*, 275–284. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2016.05.010
- [43] Sekine, T.; Tanaka, Y.; Sato, C.; Tanaka, M.; Hayashi, T. Evaluation of Factors To Determine Platelet Compatibility by Using Self-Assembled Monolayers with a Chemical Gradient. *Langmuir* **2015**, *31* (25), 7100–7105. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b01216
- [44] Liu, B.; Liu, X.; Shi, S.; Huang, R.; Su, R.; Qi, W.; He, Z. Design and Mechanisms of Antifouling Materials for Surface Plasmon Resonance Sensors. *Acta Biomater.* **2016**, *40*, 100–

118. DOI: 10.1016/j.actbio.2016.02.035

[45] Tanaka, M.; Motomura, T.; Ishii, N.; Shimura, K.; Onishi, M.; Mochizuki, A.; Hatakeyama, T. Cold Crystallization of Water in Hydrated Poly(2-Methoxyethyl Acrylate) (PMEA). *Polym. Int.* **2000**, *49* (12), 1709–1713. DOI: 10.1002/1097-0126(200012)49:12<1709::AID-PI601>3.0.CO;2-L

[46] Hirota, E.; Tanaka, M.; Mochizuki, A. Relationship between Blood Compatibility and Water Structure - Comparative Study between 2-Methoxyethylacrylate- and 2-Methoxyethylmethacrylate-Based Random Copolymers. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2007**, *81* (3), 710–719. DOI: 10.1002/jbm.a.31113

[47] Tanaka, M.; Mochizuki, A. Effect of Water Structure on Blood Compatibility - Thermal Analysis of Water in Poly(Meth)Acrylate. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2004**, *68* (4), 684–695. DOI: 10.1002/jbm.a.20088

[48] Tanaka, M.; Mochizuki, A.; Ishii, N.; Motomura, T.; Hatakeyama, T. Study of Blood Compatibility with Poly(2-Methoxyethyl Acrylate). Relationship between Water Structure and Platelet Compatibility in Poly(2-Methoxyethylacrylate-Co-2-Hydroxyethylmethacrylate). *Biomacromolecules* **2002**, *3* (1), 36–41. DOI: 10.1021/bm010072y

[49] Nishimura, S.; Tanaka, M. The Intermediate Water Concept for Pioneering Polymeric Biomaterials: A Review and Update. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 1052–1070. DOI:

10.1246/bcsj.20230168

[50] Ishigami, T.; Amano, K.; Fujii, A.; Ohmukai, Y.; Kamio, E.; Maruyama, T.; Matsuyama, H. Fouling Reduction of Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification via Layer-by-Layer Assembly. *Sep. Purif. Technol.* **2012**, *99*, 1–7. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.08.002

[51] Zou, H.; Jin, Y.; Yang, J.; Dai, H.; Yu, X.; Xu, J. Synthesis and Characterization of Thin Film Composite Reverse Osmosis Membranes via Novel Interfacial Polymerization Approach. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *72* (3), 256–262. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.01.019

[52] Saeki, D.; Yonamine, G.; Matsuyama, H. Effect of Hydrophilic Polymer Modification of Reverse Osmosis Membrane Surfaces on Organic Adsorption and Biofouling Behavior. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2021**, *609*, 125680. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125680

[53] Hayama, M.; Yamamoto, K. I.; Kohori, F.; Sakai, K. How Polysulfone Dialysis Membranes Containing Polyvinylpyrrolidone Achieve Excellent Biocompatibility? *J. Membr. Sci.* **2004**, *234* (1–2), 41–49. DOI: 10.1016/j.memsci.2004.01.020

[54] Abdelrasoul, A.; Shoker, A. Induced Hemocompatibility of Polyethersulfone (PES) Hemodialysis Membrane Using Polyvinylpyrrolidone: Investigation on Human Serum Fibrinogen Adsorption and Inflammatory Biomarkers Released. *Chem. Eng. Res. Des.* **2022**, *177*, 615–624. DOI: 10.1016/j.cherd.2021.11.027

- [55] Kwon, Y. N.; Leckie, J. O. Hypochlorite Degradation of Crosslinked Polyamide Membranes. II. Changes in Hydrogen Bonding Behavior and Performance. *J. Membr. Sci.* **2006**, *282* (1–2), 456–464. DOI: 10.1016/j.memsci.2006.06.004
- [56] Lewandowska, K. The Miscibility of Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(N-Vinylpyrrolidone) Blends Investigated in Dilute Solutions and Solids. *Eur. Polym. J.* **2005**, *41* (1), 55–64. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2004.08.016
- [57] Abdelghany, A. M.; Abdelrazek, E. M.; Rashad, D. S. Impact of in Situ Preparation of CdS Filled PVP Nano-Composite. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *130*, 302–308. DOI: 10.1016/j.saa.2014.04.049
- [58] Wang, H.; Qiao, X.; Chen, J.; Wang, X.; Ding, S. Mechanisms of PVP in the Preparation of Silver Nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2005**, *94*, 449–453. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2005.05.005
- [59] Hu, Y.; Lu, K.; Yan, F.; Shi, Y.; Yu, P.; Yu, S.; Li, S.; Gao, C. Enhancing the Performance of Aromatic Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Surface Modification via Covalent Attachment of Polyvinyl Alcohol (PVA). *J. Membr. Sci.* **2016**, *501*, 209–219. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.003
- [60] Cheng, Q.; Zheng, Y.; Yu, S.; Zhu, H.; Peng, X.; Liu, J.; Liu, J.; Liu, M.; Gao, C. Surface Modification of a Commercial Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membrane

through Graft Polymerization of N-Isopropylacrylamide Followed by Acrylic Acid. *J. Membr.*

Sci. **2013**, *447*, 236–245. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.07.025

[61] Liu, M.; Chen, Q.; Wang, L.; Yu, S.; Gao, C. Improving Fouling Resistance and Chlorine Stability of Aromatic Polyamide Thin-Film Composite RO Membrane by Surface Grafting of Polyvinyl Alcohol (PVA). *Desalination* **2015**, *367*, 11–20. DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.028

[62] Zhang, Y.; Wang, Z.; Lin, W.; Sun, H.; Wu, L.; Chen, S. A Facile Method for Polyamide Membrane Modification by Poly(Sulfobetaine Methacrylate) to Improve Fouling Resistance. *J. Membr. Sci.* **2013**, *446*, 164–170. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.06.013

[63] Choi, H.; Park, J.; Tak, T.; Kwon, Y. N. Surface Modification of Seawater Reverse Osmosis (SWRO) Membrane Using Methyl Methacrylate-Hydroxy Poly(Oxyethylene) Methacrylate (MMA-HPOEM) Comb-Polymer and Its Performance. *Desalination* **2012**, *291*, 1–7. DOI: 10.1016/j.desal.2012.01.018

[64] Yu, S.; Lü, Z.; Chen, Z.; Liu, X.; Liu, M.; Gao, C. Surface Modification of Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes by Coating N-Isopropylacrylamide-Co-Acrylic Acid Copolymers for Improved Membrane Properties. *J. Membr. Sci.* **2011**, *371* (1–2), 293–306. DOI: 10.1016/j.memsci.2011.01.059

[65] Yu, S.; Liu, X.; Liu, J.; Wu, D.; Liu, M.; Gao, C. Surface Modification of Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membranes with Thermo-Responsive Polymer

(TRP) for Improved Fouling Resistance and Cleaning Efficiency. *Sep. Purif. Technol.* **2011**, *76* (3), 283–291. DOI: 10.1016/j.seppur.2010.10.017

[66] Yu, S.; Yao, G.; Dong, B.; Zhu, H.; Peng, X.; Liu, J.; Liu, M.; Gao, C. Improving Fouling Resistance of Thin-Film Composite Polyamide Reverse Osmosis Membrane by Coating Natural Hydrophilic Polymer Sericin. *Sep. Purif. Technol.* **2013**, *118*, 285–293. DOI: 10.1016/j.seppur.2013.07.018

[67] Choi, H.; Jung, Y.; Han, S.; Tak, T.; Kwon, Y. N. Surface Modification of SWRO Membranes Using Hydroxyl Poly(Oxyethylene) Methacrylate and Zwitterionic Carboxylated Polyethyleneimine. *J. Membr. Sci.* **2015**, *486*, 97–105. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.03.040

[68] Hatakeyama, T.; Tanaka, M.; Hatakeyama, H. Studies on Bound Water Restrained by Poly(2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine): Comparison with Polysaccharide-Water Systems. *Acta Biomater.* **2010**, *6* (6), 2077–2082. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.12.018

[69] 富士経済調査レポート「水ビジネスに挑む注目企業の事業戦略動向 2020」

[70] 富士経済調査レポート「2021 年版 水資源関連市場の現状と将来展望」

[71] 富士経済調査レポート「国内民需排水処理市場の最新トレンドとユーザーニーズ実態調査」

[72] Global Water Intelligence 社 Water Data データベース

発表論文、学会発表一覧

[発表論文]

MIYOSHI Yasuyuki, NAKATA Yoshitomo, KITAGAWA Tooru, MATSUYAMA Hideto,

YOSHIOKA Tomohisa, NAKAGAWA Keizo: Effect of Surface Modification of Polyamide-

Based Reverse Osmosis Membranes by Glycerol Monoacrylate – Butyl Acrylate Copolymers

on Antifouling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 63 (9), 4124–4133, 2024

DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00153

[学会発表]

三好 泰之、中田 善知、北河 亨、松山 秀人、吉岡 朋久、中川敬三

中間水コンセプトに基づいた逆浸透膜向け新規ファウリング抑制剤の開発

化学工学会第 54 回秋季大会、福岡、2023 年 9 月 11 日

謝辞

本論文の執筆にあたり、多くの方々にご協力頂きました。

本研究の遂行、及び投稿論文の執筆にあたり、指導教官として終始多大なご指導を賜った、神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科准教授 中川敬三先生に深く感謝致します。

また、イノベーション・ストラテジー研究成果書の執筆にあたり、指導教官として終始丁寧にご指導を賜りました、同研究科准教授 福家信洋先生に深く感謝致します。

同研究科教授 吉岡朋久先生、同研究科特命教授 北河享先生には、本研究の遂行、及び投稿論文の執筆にあたり、また、同研究科教授 山本一彦先生、同研究科教授 尾崎 弘之先生、同研究科教授 蔭山 広明先生には、イノベーション・ストラテジー研究成果書の執筆にあたり、いつも丁寧なご指導と適切なご助言を賜りました。ここに深謝の意を表します。

また、本研究の遂行にあたり、筆者所属企業である株式会社日本触媒の関係各位には、多大なご協力を頂きました。有難うございました。

最後に、本論文を執筆するにあたり、協力して下さった全ての方に厚く御礼申し上げます。

神戸大学博士論文「逆浸透膜向けファウリング抑制高分子材料の開発」全 85 頁

提出日 2024 年 7 月 19 日

本博士論文が神戸大学機関リポジトリ Kernel にて掲載される場合、掲載登録日（公開日）はリポジトリの該当ページ上に掲載されます。

© 三好 泰之

本論文の内容の一部あるいは全部を無断で複製・転載・翻訳することを禁じます。