



両親媒性共重合体を用いた親水性耐ファウリング膜に関する研究及び膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスの事業化

足田, 真悟

(Degree)

博士 (科学技術イノベーション)

(Date of Degree)

2021-03-25

(Date of Publication)

2022-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第8096号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1008096>

※ 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

(論文題目)

「両親媒性共重合体を用いた
親水性耐ファウリング膜に関する研究及び
膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスの
の事業化」

2021年1月

神戸大学大学院科学技術イノベーション研究科
氏 名 足田 真悟

目次

1. 序論	1
1.1 研究の背景	1
1.1.1 水不足の現状	1
1.1.2 排水処理に関する現状と課題	3
1.1.3 排水処理技術の歴史	6
1.1.4 膜分離活性汚泥法 (MBR) の歴史と技術概要	9
1.2 MBR におけるファウリング	12
1.2.1 膜の汚染 : ファウリング	12
1.2.2 ファウリングの抑止手段	15
1.2.3 膜の改質によるファウリングの防止	16
1.3 本研究の主眼	22
2. 耐ファウリング膜の調製と構造制御	24
2.1 緒言	24
2.2 実験	29
2.2.1 原料および両親媒性共重合体の合成方法	29
2.2.2 製膜方法	32
2.2.3 膜の構造及び組成解析	33
2.2.4 ポリマーの化学分析	34
2.3 結果および考察	35
2.3.1. PMMA-co-P(HEMA-co-MEA) の合成結果	35

2.3.2. 膜の組成及び構造観察	36
2.4 結言	47
3. 耐ファウリング膜の性能評価	48
3.1 緒言	48
3.2 実験	49
3.2.1 透水性の評価	49
3.2.2 親水性の評価	50
3.2.3 MBR 装置を用いたファウリング試験	52
3.3 結果と考察	53
3.3.1 透水性の評価結果	53
3.3.2 膜の親水性評価結果	56
3.3.3 ファウリング試験の結果	60
3.4 結論	61
4. 耐ファウリング膜の事業化に関する検討	62
4.1 緒言	62
4.2. MBR 業界全体の外部環境：PEST 分析	63
4.2.1 政治的要因	64
4.2.2 経済的要因	65
4.2.3 社会的要因	67
4.2.4 技術的要因	70

4.2.5 PEST 分析まとめ	75
4.3. MBR 膜メーカーを取り巻く外部環境分析 : 5Forces 分析	76
4.4 耐ファウリング膜を用いたビジネスの方向性	84
4.5 結論	89
5. 結言	91
投稿論文	95
国際会議発表	95
参考文献	96
謝辞	105

1. 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 水不足の現状

我々が住む地球は、水の惑星と呼ばれるほど水資源が豊富に存在し、地球の表面積の70%は海で覆われ、陸地においても河川、湖沼、地下水槽など至る所に水が存在しているため水はふんだんにあると考えられてきた。しかしながら、身近に存在している容易に活用できる地表水は、全淡水量の1%に満たない程度であり、地球上の海水を含めた水の0.02%に過ぎない¹。そのような水環境の中で、近年世界各国で人口増加による給水量の増大、経済発展等に伴う環境汚染など、深刻な水供給・処理の問題が社会課題として挙げられている。Fig.1- 1 に示したように、2025年には、中東や中国のみならず、先進国であるアメリカやヨーロッパでも深刻な水不足になることが予想されている²。ヨーロッパやアメリカなどの先進国の水不足は、水の使用量が年々増えていることも一因ではあるが、排出する水の量と降雨などによって淡水として水が供給されるバランスが崩れてきているため深刻化している。また、農作地に散布した農薬などにより水資源が汚染され、環境破壊と共に利用できる水資源が減少している。

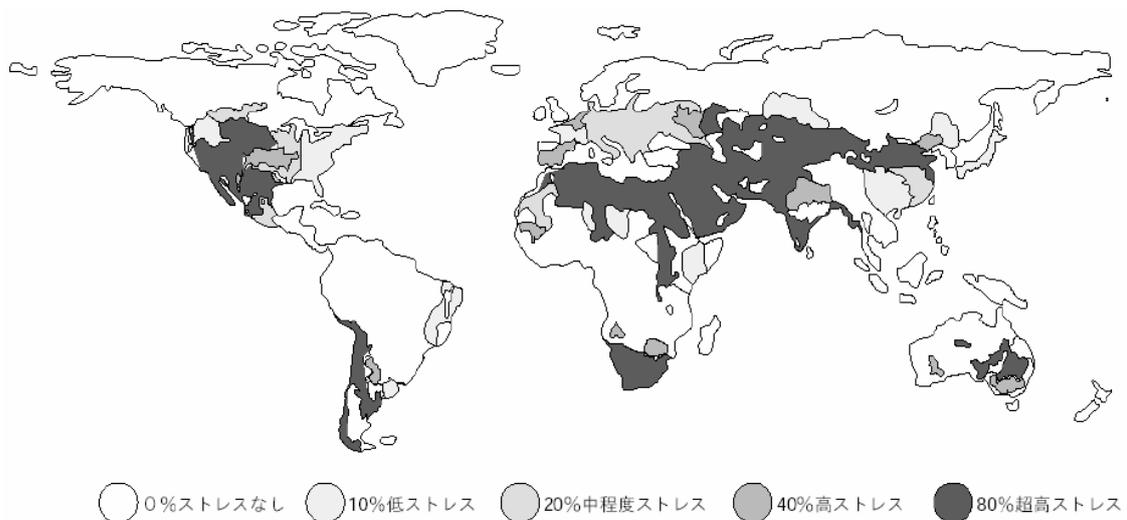


Fig.1- 1 2023年における水の供給不足の割合²

この現状を踏まえ、2015年9月の国連サミットで採択された持続可能な開発目標（Social Development Goals : SDGs）において重要な目標の一つとして水環境が設定されており、ゴール6において水へのアクセスに加え、水質・価格の改善が求められている。また、ゴール11では水関連災害などの災害による死者や被災者数を大幅に削減することが求められている³。ゴール6には「すべての人々の水と衛生の利用可能性と持続可能な管理を確保する」との大目標が掲げられており、水供給の問題、衛生面、水のリサイクルを持続可能な状態で幅広い人々に供給することが盛り込まれている。

将来の持続可能な社会を実現するためには、生命の営みに必要不可欠な水を供給及び処理する環境の改善が不可欠であり、人口増加・経済発展が見込まれる地球環境において、もはや解決しなくてはならない人類の喫緊の課題となっている。特に排水においては、そのまま垂れ流しにすることで環境破壊を起こすことから、限られた水資源として再利用できる仕組みを全世界的に普及することができれば、水不足の問題は大きく改善できると期待される。

1.1.2 排水処理に関する現状と課題

人類が活用できる淡水資源に限られる中、使用した水が汚染された状態で垂れ流されることによって水環境が悪化し、更に利用できる水が少なくなる悪循環が生じている。SDGs の前身である、国連ミレニアム開発目標（Millennium Development Goals : MDGs）では安全な飲料水の継続的利用については目標を達成した一方で、基礎的な衛生施設の継続的利用については目標達成が十分でないと言われている。現に、約 25 億人の人々が基礎的な衛生施設を継続的に利用できない状況にあり、水系感染症の原因の約 88%が安全でない水や衛生施設に起因し、毎年 180 万人の死因となっている^{4,5}。この原因として、し尿や生活排水の大半は未処理のまま水域へと放流されており、排水処理されていないことから水環境が悪化していることが挙げられる。世界全体で考えると、生活排水における処理設備の普及率は極めて低く、約 90%の生活排水がそのまま垂れ流しになっている。排水処理設備の普及率は、特にアジアやアフリカで低く、殆どそのまま垂れ流しの状態である。

また、衛生設備の不備により国の経済損失が生じている。Fig.1- 2 にアジアにおける衛生設備の不備による年間一人当たりの経済損失を示す⁴。衛生環境不備によるカンボジアにおける国民一人当たりの経済損失は、年間 GDP の 4%に相当することが示されている。具体的な内容は、水系感染症（下痢）や環境影響として美観の損失・汚臭、水源/地下水汚染、漁業生産量低下、観光産業への影響などが挙げられる。観光産業に影響があるということは、先進国の人々が、いわゆる「衛生環境の悪い国」に行きたがらないことを裏付けている。経済成長に伴い、様々な環境問題が起きていることは国の経済成長を促す足かせになっており、抜本的な解決が必須である。衛生設備の不備は、下水道の普及率と概ね連動していると考えられている。Fig.1- 3 に、諸外国の下水道の普及率を示す⁴。東南アジア、南アジア、アフリカ地域の下水道普及率は低い水準に留まっている。下水道普及は、都市部の発展とともに適切な規模とタイミングで行われるべきであるが、実際は後回しにされているという現状である。

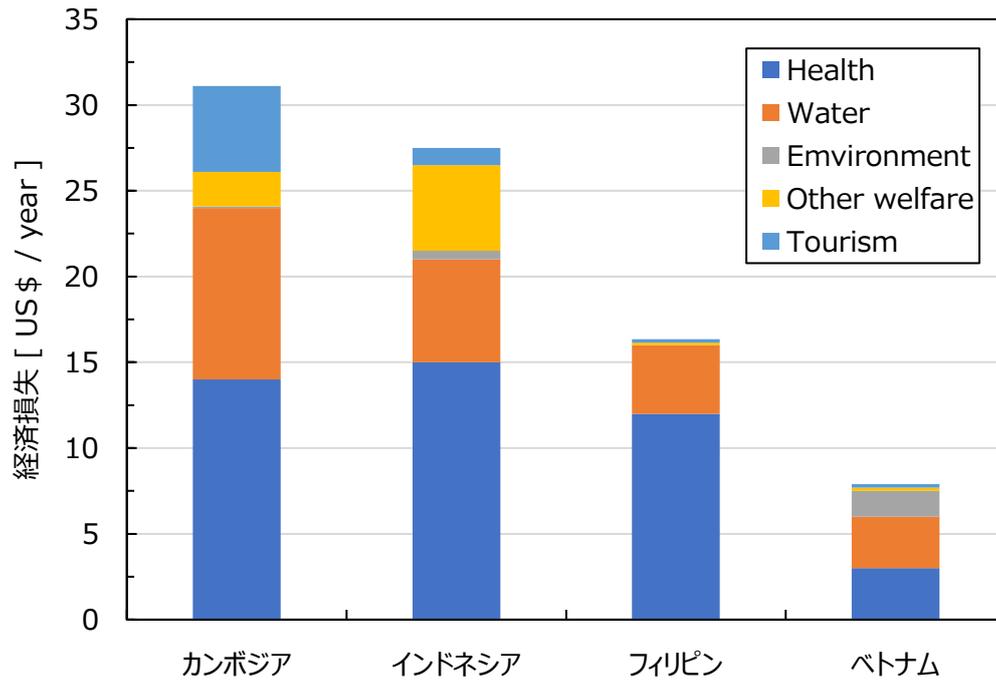


Fig.1- 2 アジアにおける衛生施設の不備による年間一人あたりの経済損失⁴

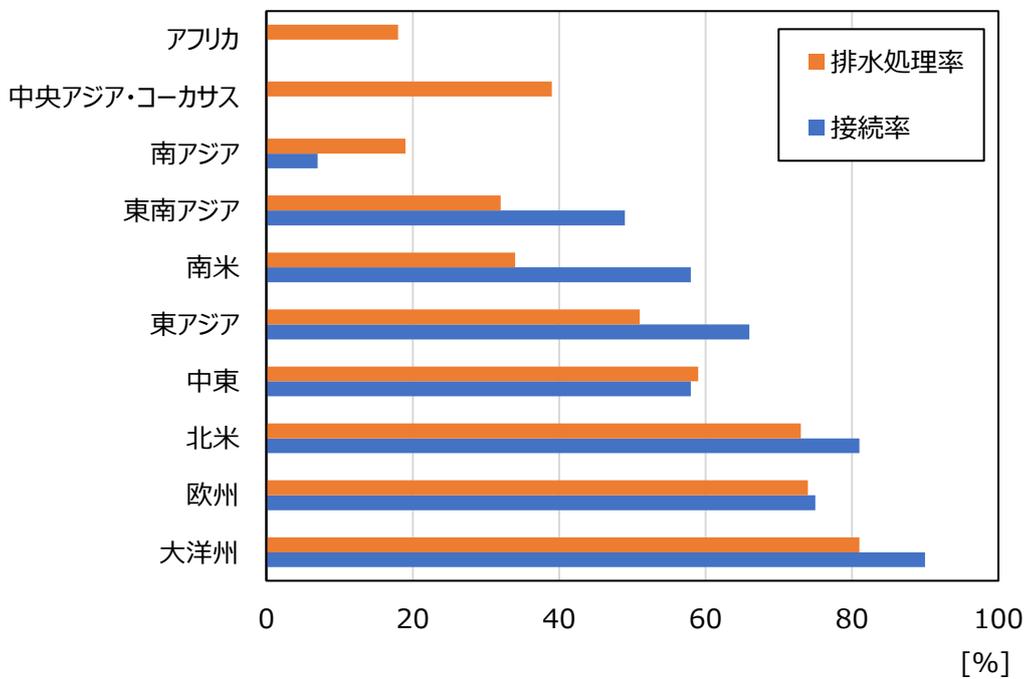


Fig.1- 3 諸外国の下水道普及率⁴

経済発展に伴う都市部への人口集中などによって排水の量が増大する中、十分な衛生施設・排水処理場が整備されず、下水道普及率が低いことで歴史的に様々な疫病が蔓延し、多くの人々が命を落としてきた。その後、適切なサイズの排水処理設備を設置することで、疫病の問題は最小化し、衛生環境の高い生活を送ることができると歴史的に証明されている。現状は、歴史に学んだ教訓は活かされておらず、様々な人々の健やかな生活を脅かす事態となっている。これらの課題を解決するために、早急な排水処理設備の整備が必要である。

1.1.3 排水処理技術の歴史

排水処理設備の設置が適切に行われていないと、衛生環境が悪化し、疫病が蔓延することで多くの人々が命を落としてきた。ここでは、簡単に排水処理技術の歴史を紹介し、排水処理設備設置の技術の変遷とその重要性を述べる。はじめに、Table 1-1 に下排水処理の歴史の概要を示す⁶。

Table 1-1 下排水処理の歴史の概要⁶

時代	年号	具体的な事象
古代	紀元前5000年頃	バビロン等で下水道ができる(メソポタミア文明)
	紀元前2000年頃	モヘンジョ・ダロの下水道ができる(インダス文明)
	紀元前600年頃	ローマで下水道(クロアカ・マキシマ)ができる
中世	1350年頃	ヨーロッパでペストが大流行する
	1370年	パリ(フランス)に下水道ができる
	1583年	大阪に太閤下水(背割下水)
近代	1740年頃	パリ(フランス)の環状下水道が完成する
	1810年	水洗トイレがイギリスの都市で使われ始める
	1848年	ハンブルグ(ドイツ)に下水道ができる
	1848年	ロンドン(イギリス)でコレラが大流行する
	1858年	シカゴ(アメリカ)に下水道ができる
	1863年	ロンドン(イギリス)に下水道ができる
	1914年	活性汚泥法(微生物を用いた下水の近代的処理方法)の最初の処理場がイギリスにできる
	1930年	愛知県名古屋市で、日本で初めての活性汚泥法による下水処理が始まる

古代では、代表的な人口密集地である4大文明を中心に下排水処理設備が普及したと言われている。モヘンジョ・ダロの下排水は下水渠(げすいきよ)の途中で効果的な沈殿が期待できる沈殿池が設けられていたことで、最初の下水処理設備であると言われている。また、ローマ最古の下水道遺跡であるクロアカ・マキシマは、有名なローマの水道橋より更に400年以上も古い施設であると言われている。古代より、排水設備は生活に不可欠な設備として考えられてきたことを裏付けている。

中世に入ると、ヨーロッパでペストが大流行した。ペストは都市部を中心に伝播したと言われている。これは、人口密集地における下排水処理設備が不十分であったことによる、衛生状態の悪化がペストの主な原因の一つであることを現わしている。ペストの対策として、ヨーロッパを中心に下水道が整備された。但し、中世では糞尿を堆肥として用いることもあったと考えられているが、多くの下排水はすべて河川へ垂れ流しの状態であり、現代の排水処理のレベルには到底及ばない設備であった。

近代に入り、ヨーロッパやアメリカを中心に下水道が整備されることで下水道普及率は上昇していった。この時期に、イギリスではコレラが発生する。コレラは、ペストと同様に衛生環境悪化によって感染が拡大した感染症である。ペストやコレラは 2020 年において、未だ途上国を中心に複数事例起きており、パンデミックが報告されている。19 世紀になり、イギリスで活性汚泥を用いて処理した「安全できれいな水」が河川に放流されるようになり、衛生環境の改善が飛躍的に高くなった。国内では、1930 年に名古屋市に活性汚泥処理による下水処理場が設置された。

以上より、19 世紀を境に活性汚泥処理による「きれいな水」を排水することにより、一気に衛生環境が改善された。特に先進国で普及が進み、現在ではペストやコレラのような大きなパンデミックが起きることがなく衛生環境は高いレベルで保たれている。このような歴史に裏付けられるように、下水道や排水処理設備の普及は疫病との戦いによって進んできた。この戦いから得た教訓は、適切な規模の排水処理設備を、適切な時期に設置することで疫病から人々を守り、人々の生活を安全で豊かなものにできるということである。これが、排水処理設備の普及が必要な理由である。19 世紀に普及した活性汚泥処理による排水処理技術は標準活性汚泥法と言われているものであるが、現在の排水処理は膜分離活性汚泥法 (**Membrane Bio-Reactor** : MBR) と呼ばれる膜を用いた排水処理技術が生まれている。MBR は膜を用いることで、より清浄な処理水を得ることが可能であり、中水程度であれば直接の再利用が可能である。また、逆浸透膜等や紫外線滅菌と組み合わせることで、飲料水レベルまで再

利用することが可能であるため、限られた水資源を有効活用する上で特に重要な技術になると期待される。

1.1.4 膜分離活性汚泥法(MBR)の歴史と技術概要

膜分離活性汚泥法(MBR)は、米国のDorr-Oliver社が船上の排水処理に用いたことが始まりと言われている。Table 1-2に、MBRの歴史の概要を示す⁷。国内ではKubota社が平膜で初めてMBRを導入している。MBRと中空糸の組み合わせは東京大学の山本らによって開発され、1993年には三菱ケミカル株式会社(以下、MCC)の前身である三菱レイヨン株式会社が中空糸膜であるステラポア[®]を用いたMBRでビジネスを開始しており、MCCはMBR業界の黎明期からMBR業界を牽引している。

Table 1-2 膜分離活性汚泥法(MBR)の歴史の概要⁷

年号	具体的な事象
1960後半	米Dorr-Oliver(DO社)社がUF膜と標準活性汚泥法(CAS)を組み合わせたプロセスを船上排水用途に適用(Bemberis, Hubbard, & Lconardet, 1971, Bailey, Bembris, & Presti, 1971)同時期に、この副産物として2つのタイプのMBRのベンチスケールサイズのシステムが開発される。この時、DO社はUFの平膜を使用していた。(造水量17LMH)
1990前半	DO社がMBRの理論を実証し、日本の産機エンジニアリングとライセンスしてマーケットインした
1980-1990	日本で水のリサイクルに関して東大 山本らがUFの中空糸を用いたMBRを開発。その同時期に平膜でクボタがMBR発表
1990	クボタが広島で25t/dayのパイロット開設(平膜)
1990前半	ZenonがZevoGeM(UF中空糸浸漬型)の特許を出願
1992	南アメリカのWeir Enving(Botha, Sanderson, & Buckley)が高濃度の生活排水に対してUFを適用したMBRを発表
1992	クボタが堺臨界地区で自社サイトを開設
1993	三菱レイヨンがステラポア膜を用いたSURモジュールでMBR
1993	ZenonがZW500モジュールを販売。145m ² の膜面積。150MLD
1996	クボタが60案件プラントインストール。国内の生活排水、工業排水など
1990後半	セラミック膜がMBRに使い始められる

MBRの誕生は、膜と活性汚泥法の組み合わせによって起きたイノベーションであると考えられる。MBRは精密ろ過膜(MF)や限外濾過膜(UF)が商品化されると、標準活性汚泥法との組み合わせが検討されるようになることで産まれた。MBRが開発された目的は、処理水の清浄化、処理設備の簡素化及び縮小などが挙げられる。更に、1985年から開始された下排

水処理の適用研究プロジェクトである「アクアルネッサンス」により研究開発が加速され、膜の浸漬と一体型装置が開発されたことで一気に実用化へと進んだ⁸。

次に、MBRの技術の概要について述べる。Fig.1-4に従来の標準活性汚泥法とMBRのフローを比較した模式図を示す。MBRは膜を用いることで従来の排水処理方法である標準活性汚泥法と比較して、小規模で大量の水を処理することが可能である。また、従来は最終沈殿池で分離された上澄み液を消毒してから放流する仕組みであった標準法に対し、処理水を得るために膜を使用することで、処理水が従来よりも清潔であるため、再利用する際に望ましい水質を得ることができる。加えて、MBRは膜の圧力管理や定期的な薬品洗浄が必要であるが、沈殿槽の管理が不要なため、従来の活性汚泥法に比べ維持管理が容易であるという長所がある。適応範囲は、生活排水、工業排水と排水に対して広く適用可能である。

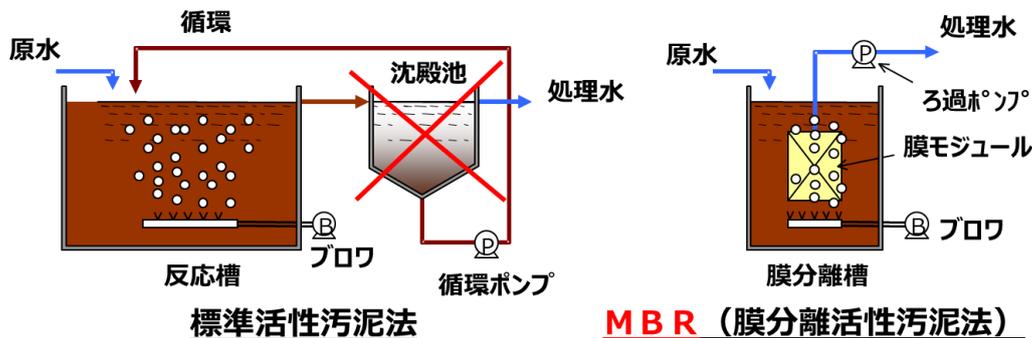


Fig.1-4 標準活性汚泥法と膜分離活性汚泥法の排水処理フロー

Fig.1-5にMBR処理前と後の水の外観を示したように、MBR普及の後押しは何よりも処理水質の良さである。原水では白濁していた水も、膜を通すことで透明な水となって処理されている。Table 1-3にMBRの平均的な処理水の水質を示す。処理水中には、殆ど有機物が観測されず、窒素やリンの含有量も極めて低い値である。更に、膜の孔径をコントロールすることで大腸菌を阻止できているため、中水程度の再利用であれば直接使用することが可能である。



Fig.1- 5 MBR 処理前と後の水の外観(左：原水，中央：MBR 槽内水，右:処理水)

Table 1- 3 MBR 処理前の水質と処理後の水質の比較

Parameters	Inlet	Outlet
BOD [mg/L]	233~393	1.2~1.8
CPD Mn [mg/L]	100~184	6.9~8.2
Suspended solid [mg/L]	204~298	0~1.0
Total nitrogen [mg/L]	59.6~61.6	3.6~15
Total phosphorus [mg/L]	10.8~11.5	0.12~1.0
Coliforms	No Data	Not Detectable

以上より、MBR の歴史と技術の概要を述べた。詳細は後述するが、MBR には技術的な課題は残されているものの、現代の水環境問題を解決する上で中核をなす技術であると期待できる。私は、本研究を通じて人々が直面する水処理の中でも排水処理に焦点を当て、水の再利用が簡便である MBR を普及することで、世界の地球環境問題解決へ貢献することを目指す。

1.2 MBR におけるファウリング

1.2.1 膜の汚染：ファウリング

MBR を運転するうえで、もっとも重要視される課題の一つにファウリングがあげられる。ファウリングとは、原水などの膜供給水中に存在する分離対象物質などが膜表面や細孔内に付着・堆積する現象であり、膜の汚染とほぼ同義である。膜の汚染が進むと、ろ過する際のエネルギー負荷が大きくなり、膜間差圧(Trans Membrane Pressure：TMP)が上昇することでろ過が不可能な状態に達する TPM ジャンプが発生する⁷。この問題は、主にろ過に使用するポンプが過負荷の状態になり、装置が停止することを意味している。Fig.1- 6 に MBR のパラメーターとファウリングの相互関係を示す。MBR の運転は、このファウリング以外にも複雑で様々な要素が関連することでトラブルが発生するが、装置が健全に機能している場合において管理すべき項目は膜のファウリングによる差圧変動が中心である。従って、いかにファウリングを起こさないようにするかが、MBR を様々な用途に普及させるにおいて大きな課題である。更に、ファウリングが起きにくい MBR システムは、運転管理といった顧客の持つ仕事を減らすための主要な顧客価値であると言える。

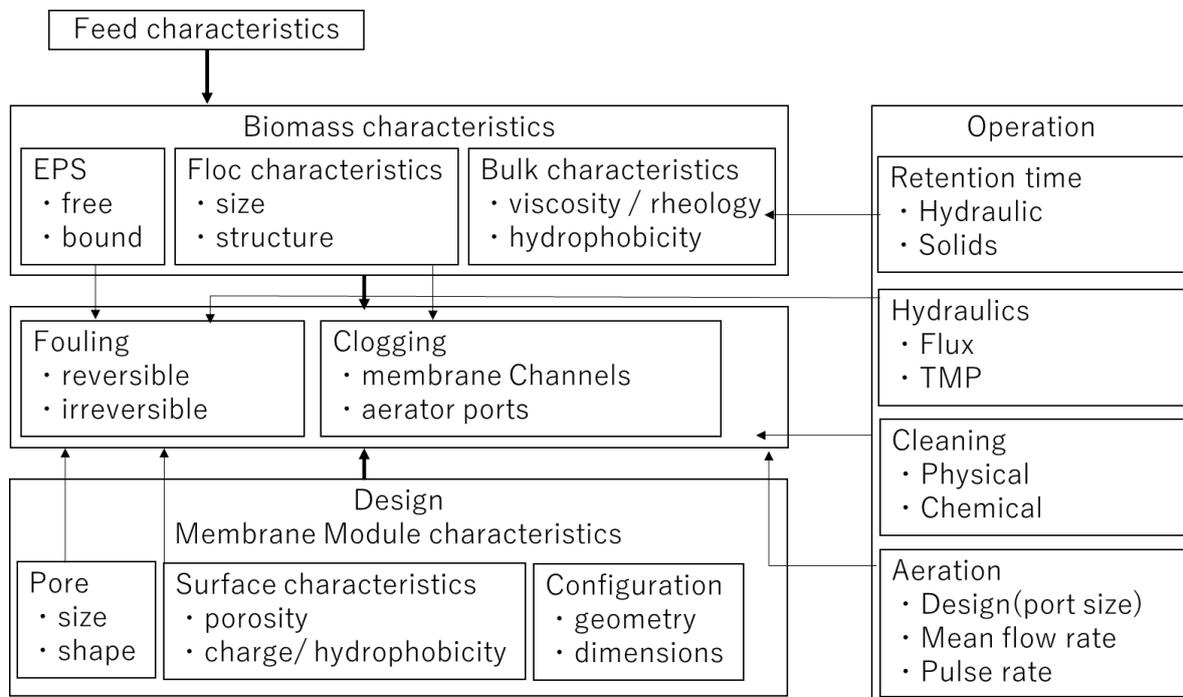


Fig.1- 6 MBR のパラメーターとファウリングの相互関係⁹

MBR 用の膜には、化学的・物理的耐性の高いポリフッ化ビニリデン(PVDF)膜を使用することが一般的であり、MBR 膜の約 7 割を占めている¹⁰。この理由として、MBR の運転ではファウリング物質を分解して除去するために、一般的に次亜塩素酸 Na 水溶液による洗浄を行う必要があり、耐酸化性の高い PVDF が選ばれている。MBR ほど汚染が進行にくい上水等では、ポリエチレン(PE)やポリエーテルスルホン(PES)の膜が用いられているが、MBR 膜では前記理由からほとんど使用されていない。

MBR におけるファウリングは、原水に含まれる様々な物質や活性汚泥が分泌するバイオポリマーと呼ばれる糖やたんぱく質によって膜の細孔が閉塞して造水量が減少してしまうことが主要因と報告されている^{11,12}。Fig.1- 7 に MBR で使用した後のポリエチレンと PVDF 膜におけるフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR)とプロトン核磁気共鳴分光法 (¹H-NMR)のピークを示す。MBR で使用し、ファウリングが進行した膜は、糖やたんぱく質に由来するピークが見られていることが判る。

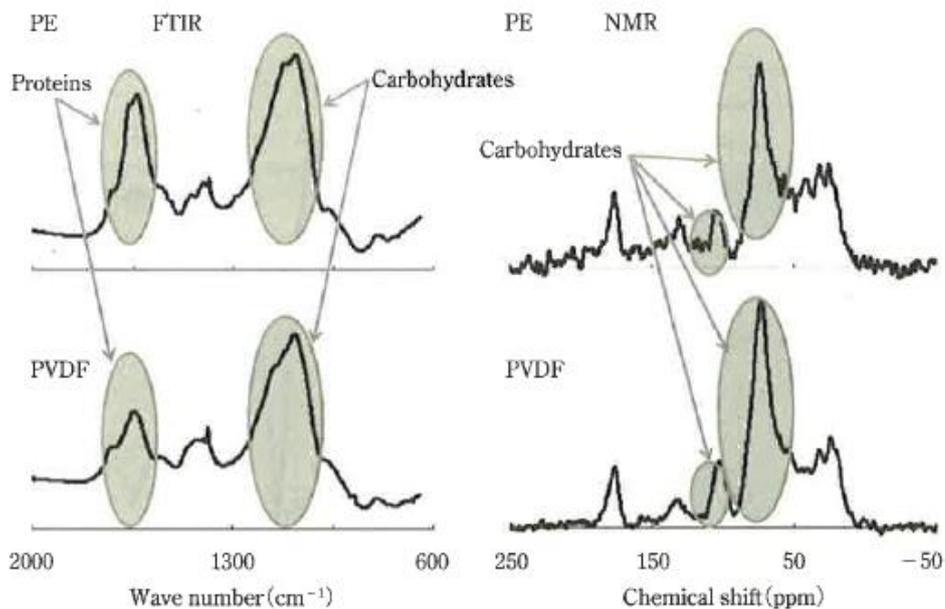


Fig.1- 7 NMR と FT-IR によるファウリング物質の解析結果 ¹²

一方で、糖やたんぱく質がファウリングの主要因であることは確かであるが、どのような糖やた

んぱく質がファウリング物質の主要因であるかを特定することは極めて困難である。理由は大きく分けて2つあり、1つ目に原水の組成が多岐にわたること、2つ目に菌叢の組成が一定でないことが挙げられる。例えば、台風の時期に大量に雨が降ると水質は変わり、それに応じて菌叢も変化する。また、季節によって菌叢の活性や種類が変わり、分泌されるバイオポリマーの種類や量が変わる。木村らは、MBRの運転においてファウリングした膜の糖とたんぱく質の種類を分析した結果を報告している¹³。この結果では、同じ膜でも運転時期によってファウリングした糖及びたんぱく質の種類が異なることを報告している。このように、ファウリング物質は糖及びたんぱく質の中でも様々な物質が関係している。

ファウリングの種類は、可逆ファウリングと不可逆ファウリングの2種類に分類される⁹。可逆ファウリングは、化学的洗浄や物理的洗浄で取り除くことが可能なレベルの膜汚染であり、不可逆ファウリングは化学洗浄や物理洗浄で洗い流しきれないファウリング物質が膜に堆積する現象である。この2種類のファウリングは、そもそも膜に糖やたんぱく質が吸着しにくければ可逆ファウリングの程度は押さえられ、更に不可逆ファウリングが起きにくくなると考えられる。膜を用いて水処理をしている以上、固液分離をしているため孔内に物質がたまり、閉塞する現象はどうしても避けられない。そのため、より閉塞が起きにくく、より洗いやすい膜設計や運転方法を行うことがファウリング防止に重要であると言える。

以上より、糖やたんぱく質をより吸着させない表面を膜に創生することが耐ファウリング性には重要であるが、MBRにおけるファウリング物質は多岐にわたるため、幅広い糖・たんぱく質に有効な膜表面を設計することが重要である。

1.2.2 ファウリングの抑止手段

ファウリングを抑止するために、一般的には物理的洗浄及び化学的洗浄の組み合わせによって膜表面に堆積しているファウリング物質を取り除くアプローチが取られている。

物理洗浄として最も広く用いられているのは、散気管によるエアレーションである。この散気管によるエアレーションは曝気（ばっき）と称される。曝気の物理的なエネルギーによって、膜表面に付着するファウリング物質を洗浄すると同時に、水を流動させることで上昇流と旋回流を生じさせ、活性汚泥を循環することで常に膜表面が更新される状態をつくっている。膜は生物が脱窒を行うために酸素が必要であるため、好気槽に浸漬されている。従って、この散気管による曝気は活性汚泥への酸素供給の役割も果たしている。物理洗浄を目的とした膜表面の更新を考えると、エアレーションで生じる気泡は大きい方が膜表面に流速を与えるエネルギーが高いため好適である。しかしながら、粗大気泡は酸素溶解効率という点では表面積が小さく不利である。そのため、省エネルギーが求められる近年は、散気管とは別に補助散気管によるエアレーションを行い、酸素供給と物理洗浄を役割分担することで MBR 運転に係る電力エネルギーを最小化する工夫がなされている。

次に、化学的な洗浄について説明する。物理的な洗浄を続けていても、PVDF 膜に非特異的に吸着してしまったファウラントを引きはがすことはできないため、様々な薬品を用いて化学的洗浄を行う。この手法は各社異なるが、水を吸引していない時間帯に、定期的に低濃度の次亜塩素酸 Na 水溶液を中空糸膜内に侵入させる手法を用いている。また、大型の定修を行う場合は、MBR の槽内からモジュールを取り出し、高濃度の次亜塩素酸 Na 水溶液にモジュールや膜エレメントを浸漬して洗浄を行う。一般的に有機物を除去する場合は次亜塩素酸 Na、無機物を除去する場合には有機酸水溶液、脂を取り除く場合は界面活性剤（一部、水酸化ナトリウムを用いる場合もある）で洗浄する手法が用いられる。浸漬作業は、いくつかのモジュールを槽の外に出すために大型のクレーンなどの重機が必要であり、顧客の主要な手間となっている。このように、化学的及び物理的洗浄を組み合わせた MBR 運転により、膜表面を更新することで膜間差圧を下げて運転している。

1.2.3 膜の改質によるファウリングの防止

ファウリングの原因は糖やたんぱく質の吸着によって起きることは前項でも述べたが、吸着する糖やたんぱく質が接着するドライビングフォースは疎水-疎水相互作用であるという見解が広く持たれている。これは、MBR 膜に用いられる素材が PVDF と疎水性であるために起きる現象である。PVDF は、高い化学的および物理的耐性と、高い耐熱特性から幅広い分野において水処理膜の構造材料として用いられているが、疎水性であることの性質が MBR 最大の課題であるファウリングを起こしてしまうというジレンマに苛まれている。そこで近年、膜を化学的に親水化する取り組みが研究されている。

膜の親水性の指標として、純水に対する接触角が広く用いられている。Fig.1- 8 に膜表面の純水に対する前進接触角とモデルファウリング物質を含んだ水をろ過した際の単位時間当たりの透水量の保持率を示す¹⁴。透水量の保持率が高い方が、膜に対する非特異的な吸着が阻害されることでファウリングが進行していないという事を示しており、膜表面の親水性が上がる（ここでは接触角が小さくなる）ほど、100%に近い値となっていることが報告されている。更に、Fig.1- 9 に示したように、藪野らは膜表面を親水性ポリマーでコーティングすることで、代表的な疎水性タンパク質であるウシ血清アルブミン(BSA)の付着量が減少することを報告している¹²。膜を親水化することで、膜とファウラントの疎水-疎水相互作用を抑制し、ファウリングの現象を抑えることができることが示唆されている。

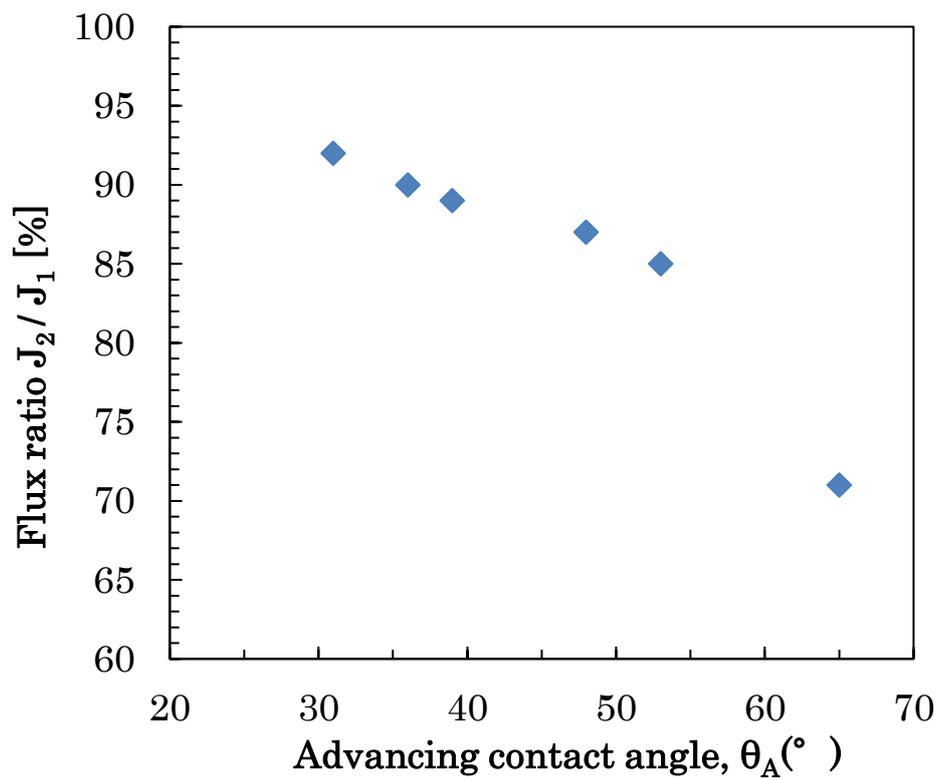


Fig.1- 8 膜の前進接触角と単位時間当たりの透水量の維持率¹⁴

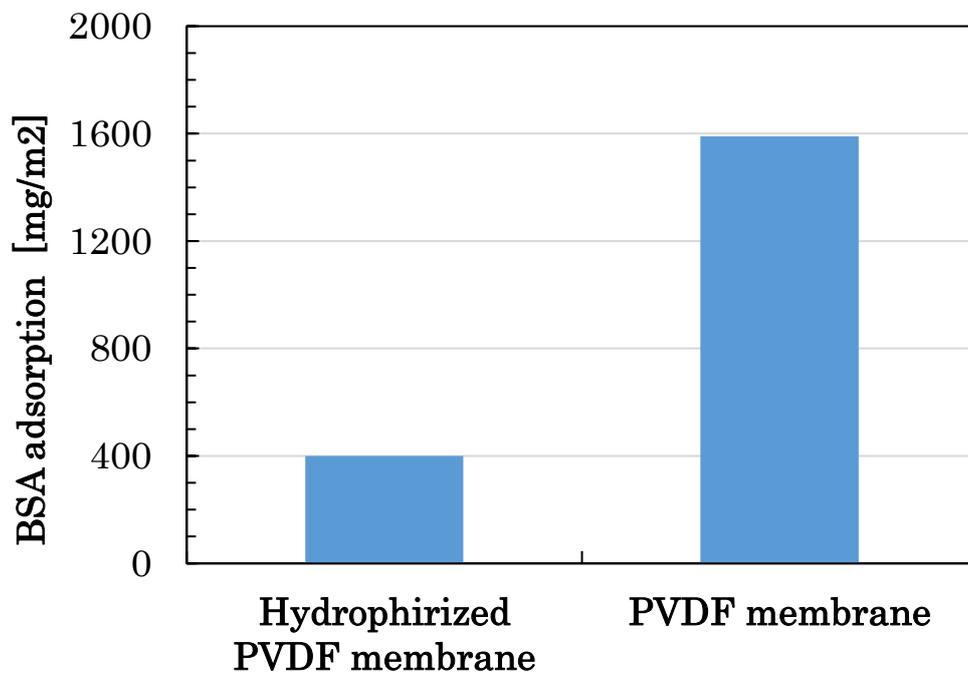


Fig.1- 9 親水化 PVDF と親水化なし PVDF のタンパク吸着量¹²

PVDF 膜を親水化する方法として、プラズマを用いて表面に官能基を修飾する表面グラフト重合¹⁵、紫外線を用いる方法¹⁶や表面開始基を膜表面に修飾して原子移動ラジカル重合(ATRP)などの制御ラジカル重合を用いる方法¹⁷などがある。この方法は、表面に選択的に目的の官能基を修飾する点で優位であるが、高エネルギー線によって PVDF 分子が切断して力学特性を損なう懸念があることに加え UV やプラズマを発生させる特別な設備が必要であり大型の投資を要するなどのデメリットがある。

また、膜の表面を改質する方法に、耐ファウリング性を有する物質を溶剤に溶解し、PVDF 表面にコーティングする方法がある¹⁸。この方法では、親水性の材料は使用環境下で溶出してしまふ恐れがあるため、疎水性の材料と共重合してコーティングする取り組みがなされている。たとえば、PVDF に高い親水性と耐ファウリング性で知られる双性イオンを有する 2-メタクイロイルオキシエチルホスホリルコリン(MPC)と疎水性のブチルメタクリレート(BMA)をラジカル重合して得られたランダム共重合体である P(MPC-co-BMA)を膜表面にコーティングした膜が高い耐ファウリング性を有することを松山らが報告している^{19,20}。この方法は、工業的に機能性のポリマーをディップする設備が必要であることで工程が煩雑化することや、高度な処理が必要な場合に用いられる細孔が小さい膜では、コーティングすると孔をポリマーが埋めてしまうことで開孔率が落ちることや、透水性が低下する懸念がある。

そこで、予め膜を調製する製膜原液に耐ファウリング性を有する両親媒性共重合体を溶解するブレンド法が多く研究されている。ブレンド法は特別な設備が必要でなく、両親媒性共重合体さえ得られれば膜を機能化できるメリットがあるが、膜のマトリックス樹脂に両親媒性共重合体をブレンドするため、効果的な機能を発現するためには両親媒性共重合体を大量にブレンドする必要があり、膜の物性を損なってしまうことや、コストが高くなるデメリットがある。ブレンド法は、Mayes らがメタクリル酸メチル(MMA)とメトキシポリエチレングリコールメタクリレート(POEM)の共重合体である P(MMA-co-POEM)と PVDF をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解し、非溶媒誘起相分離法(NIPS)を用いて得られた親水性の PVDF 膜を報告している²¹。この親水性 PVDF 膜は、疎水性のたんぱく質である BSA の吸着を抑止したと報告している。NIPS

法は、工業的に幅広く用いられている製膜手法の一つである。NIPS 方を用いた POEM を中空糸に用いた研究は Fu Liu らも検討しており、耐ファウリング性の付与が確認されている²²。その他にも、種々のアクリル系両親媒性共重合体を PVDF にブレンドした膜の耐ファウリング性を Anupam Bera らが報告している²³。全て PVDF に親水性を付与することで、膜に耐ファウリング性を付与できることが示されている。このように、PVDF を機能化する報告は様々であるが手法によって長短がある。

これら手法の中で、特に研究が盛んであり複数の報告がされている手法は両親媒性共重合体をブレンドする手法である。理由は、両親媒性共重合体を合成するにあたり、主にアクリル材料が用いられおり、その最も代表的なモノマーである MMA のポリマーであるポリメタクリル酸メチル(PMMA)が PVDF に一部相溶であることが挙げられる。PVDF 膜を親水化しても、ポリマーが水中に溶出してしまう現象を抑えることができないと、短期間で膜が疎水化してしまい、耐ファウリング性の効果が得られなくなる。PMMA を用いることで、両親媒性共重合体の一部を PVDF 膜に相溶させ、アンカー効果を発現することができると期待できるため、半永久的に膜を親水化することが可能である。MBR に用いられる PVDF 膜の交換期間は 5～10 年であり、短期間で使い捨てにする膜ではないため、恒久的な親水性が求められる。

更に、両親媒性共重合体をブレンドする手法が良く研究されている理由として、前記ブレンド量による物性の低下やコストの増加が必ずしも問題にならないケースがあることが挙げられる。MBR で最もよく使用される製膜法である NIPS 法及び TIPS(熱誘起相分離)法は、製膜原液を最終的に水または水と有機溶媒の混合液に浸漬し、凝固させる手法をとる。この際に、両親媒性共重合体は PVDF と凝固浴である水の界面における自由エネルギーを最小化するために、膜の最表面に偏在化することが報告されている。そのため、両親媒性共重合体は添加量以上に親水化に寄与し、前記の添加量の問題を解消できる場合がある。Fig. 1-10 に NIPS で製膜した両親媒性共重合体を有する膜の表面における X 線光電分光法(XPS)測定において、膜の断面深さと両親媒性共重合体の存在比を示した²⁴。5nm 程

度の深さでは 43%であるのに対し、10nm では 40%を下回っており、より表面近傍に偏在化している。

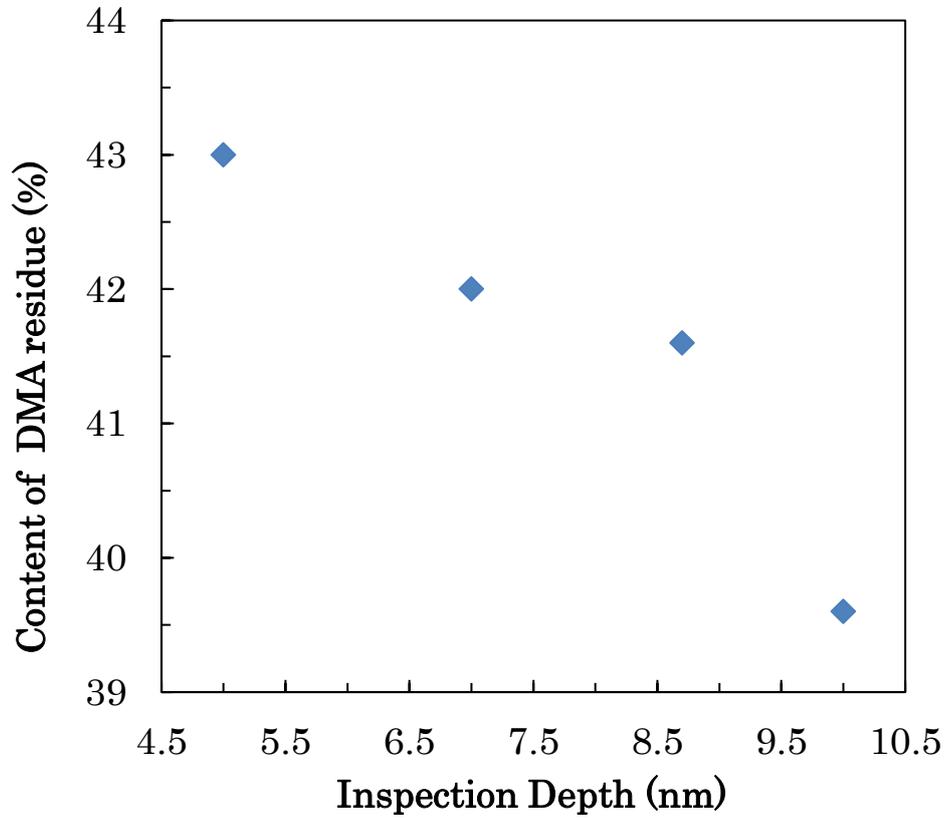


Fig.1- 10 膜断面深さあたりの共重合体の含有量²⁴

以上の理由から、両親媒性共重合体を用いた研究は種々行われており、様々な先行研究がなされている。しかしながら、両親媒性共重合体を用いた恒久親水性膜は未だ MBR 業界に上市されておらず、工業的に製造するには高いハードルがあることが判る。これらのハードルのうち、いくつか代表的な課題を挙げる。

- ・両親媒性共重合体を安定して製造するためには、高度なラジカル重合の技術が必要
- ・両親媒性共重合体を大量に製造するためには、大規模で高度な重合設備が必要
- ・最も効果的に機能付与化可能な構造であるブロック・グラフト共重合体を合成するためには、制御ラジカル重合を用いる必要があるが、制御ラジカル重合を行うための試薬が高価であるため、コストが高くなってしまふ
- ・親水性を発現するために設計された両親媒性共重合体を製膜原液に添加して高性能な膜を製造するためには、高分子設計技術と多孔質膜の製膜技術の双方の基盤技術が必要であり、それぞれ制御が難しい
- ・糖やたんぱく質が付きにくい耐ファウリング膜を製造できたとしても、実際の MBR 運転の知識が乏しいと、MBR 運転自体が上手くいかず、膜本来の機能を最大化できないため効果の検証が難しい

以上の課題を主として、膜業界ではベンチャーレベルで開発した膜が学会等で発表されるものの、実際に工業化レベルまで至ったケースは未だ報告されていない。MCC は、重合技術及び製膜技術双方を有する唯一の MBR 膜メーカーであるため、前記課題に直面したが、著者が自社内で試行錯誤を繰り返すことで世界初の耐ファウリング膜を工業化ベースで開発することができた。

本研究では、この耐ファウリング膜を武器に MBR 業界に新たな顧客価値を提供し、MCC が他社との差異化を図るために、筆者が耐ファウリング膜の開発において研究した成果を述べた後、筆者が考える耐ファウリング膜の事業化に関する考察を述べる。

1.3 本研究の主眼

本研究の最終目標は、世界の経済発展に伴い深刻化する環境問題の中でも、排水処理に焦点を当て、全世界の都市排水処理設備及び地方排水設備において、膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスを提供することで、現状の環境問題改善と将来の安全・安心な人々の生活を担う排水処理システムの創造を達成することである。この目標を達成するために、各章では以下に主眼を置いて検討を行った。

<1章>

序論として、水環境問題及び排水処理問題及び、MBRの課題であるファウリングについて総論を述べるとともに、本研究の背景と目的について述べた。

<2章>

1章で述べた目的を達成するために、耐ファウリング膜の調製と構造制御を行った。耐ファウリング性が高いことが期待できるポリ 2-メトキシエチルアクリレート(PMEA)と親水性が高いポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート(PHEMA)をポリメタクリル酸メチル(PMMA)マクロモノマーに共重合した両親媒性共重合体である PMMA-co-P(HEMA-co-MEA)を機能性添加剤とし製膜原液を調製し、非溶媒誘起相分離法(NIPS)法を用いて耐ファウリング膜を調製した。添加する PMMA-co-P(HEMA-co-MEA)中の HEMA と MEA の共重合比を変えると、膜のモルフォロジーが変化し、膜の孔径に差が出るのが分かった。このモルフォロジー変化を、PMMA-co-P(HEMA-co-MEA)の添加量、組成、分子量に着目し、考察を行った。

<3章>

2章で調製した耐ファウリング膜について、実使用を見越した性能評価を行った。具体的には、得られた耐ファウリング膜の親水性について濡れ性や接触角などの分析を行い、詳細に検討した。また、開発した耐ファウリング膜の MBR 試験を行い、技術の妥当性を検証した。

< 4 章 >

MBR 業界を俯瞰的に分析することで、事業実施の観点から耐ファウリング膜を用いたビジネスについて戦略の概要を示し、社会実装の可能性を考察した。

< 5 章 >

全ての章の総括として、得られた耐ファウリング膜を調製するにあたって両親媒性コポリマーを用いた機能化と構造制御のトレードオフ関係および事業化における考察をまとめた。

2. 耐ファウリング膜の調製と構造制御

2.1 緒言

1章で述べたように、MBR最大の課題はファウリングと呼ばれる膜汚染である。この問題は、従来の様々な取り組みによって軽減されているものの、膜自身の化学的な性質に起因するため、抜本的な解決に至っていない。ファウリングが起きることでMBRを運転する際に生じるメンテナンスの手間、各種薬剤の費用がかかるだけでなく、最悪の場合は運転トラブルに達して排水処理ができない事態に陥るリスクがある。この問題を解決することが、持続可能な社会を実現するために重要な課題であり、世界中の排水処理を行う顧客のウォンツであると考えた。

近年、耐ファウリング膜の調製は、膜に両親媒性共重合体を製膜原液にブレンドして機能を付与する手法が多く用いられ、両親媒性共重合体には一次構造の制御されたブロック・グラフト共重合体が多く用いられている。この理由としては、ランダム共重合体ではポリマー1分子中の組成が平均化してしまい、目的の機能を付与するに共重合体の添加量を増やさなくてはいけないことが挙げられる。一方、ブロック・グラフト共重合体であればそれぞれのユニットに別々の機能を持たせることで添加量を減らせることや、より高い機能を発揮できるなどのメリットが挙げられる。但し、ブロック・グラフト共重合体の合成には、Fig. 2-1に示したような制御（リビング）ラジカル重合などの一次構造を制御する技術が必要であり、制御するためのリガンドが高価というデメリットがあった。

その中、触媒的連鎖移動重合(catalytic chain transfer polymerization : CCTP)は、メタクリレート末端に反応性の二重結合をもつマクロモノマーを高収率で得ることが可能であり、そのマクロモノマーから各種メタ・アクリレートを共重合することで、安価で容易にブロック・グラフト共重合体が合成可能である^{25,26}。この重合では、コバルトを中心とした有機金属錯体を触媒として用いることで、マクロモノマーを得る²⁷。MCCでは、特にメタクリル酸メチル(MMA)を用いたマクロモノマーについて、旧三菱レイヨンの時代から積極的に研究開発を行ってきた。触媒設計、重合制御等の技術はここで詳細に述べないが、MCCオリジナルの技術として多角化しており、コスト面においても高い優位性を有している。このマクロモノマーの材料と

しては、前述したように PVDF と相溶性の高い MMA を用いた PMMA マクロモノマー (PMMA-MM) を使用する。

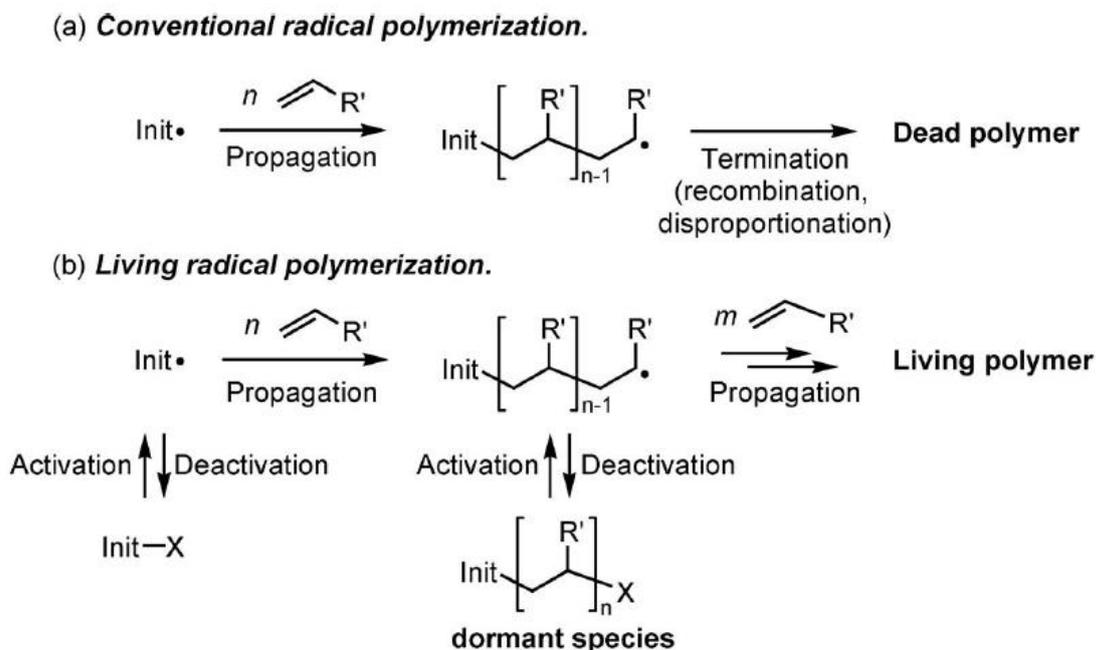


Fig.2- 1 既存のラジカル重合とリビングラジカル重合の反応機構²⁸

次に、親水性モノマー選定について述べる。この親水性モノマーの性能が、最終的な膜の耐ファウリング性能を決めるため、どのモノマーを用いるかは極めて重要である。この設計をするにあたり、糖やたんぱく質が最も吸着しにくい表面を創生するために、著者は血管の表面を参考にした。血液中には高濃度の糖やたんぱく質が含まれているが、それらは血管表面で固化することなく流れている。また、血小板は異物に触れると凝固するが、血管表面では凝固しない。つまり、糖やたんぱく質を特異的に表面に吸着させない性能を血管表面は有しており、表面を認識させない Bio-inert (生物不活性) な状態を創生していると言える。

この着想のもと、着目したモノマーは 2-メトキシエチルアクリレート (MEA) である。主に、血液中のタンパク質の付着に関する研究で PMEA を用いた研究が報告されており、人工腎臓などの内部コーティング剤として既の実績がある。化学的根拠として、田中らは Fig.2- 2 に示した

ように PMEA の表面には、不凍水と自由水に加え、その中間的な組成である中間水を形成することでタンパク質が単層吸着レベルに抑えられていることを報告している²⁹。親水性モノマーである 2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）は高い親水性を有するが、血小板が非特異的に吸着することを報告しており、タンパク質などの吸着は単純に親水性だけでなく、中間水の存在が重要であることを提言している^{30,31,32}。

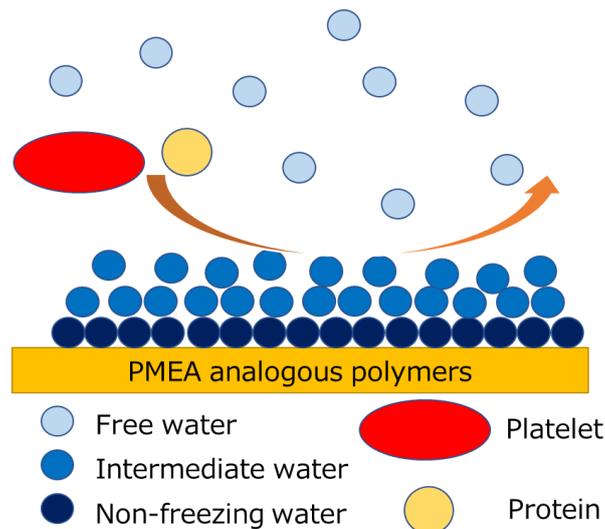


Fig.2- 2 PMEA 表面における水の状態と血小板及びたんぱく質の吸着挙動²⁹

従って、親水性モノマーは種々存在するが、耐ファウリング性を付与するには親水性だけではなく、中間水を有する親水性モノマーを使うことが最も効果的であると考えた。事実、Fig.2- 3 に示したように、親水性のモノマーであり生体親和性が高く、ソフトコンタクトレンズの材料としても用いられる HEMA と MEA をコーティングした表面では、血小板の吸着特性が異なることが報告されている³¹。PMEA は中間水を有するため、ファウリング物質である糖やたんぱく質の吸着を幅広く抑える効果が期待できる。

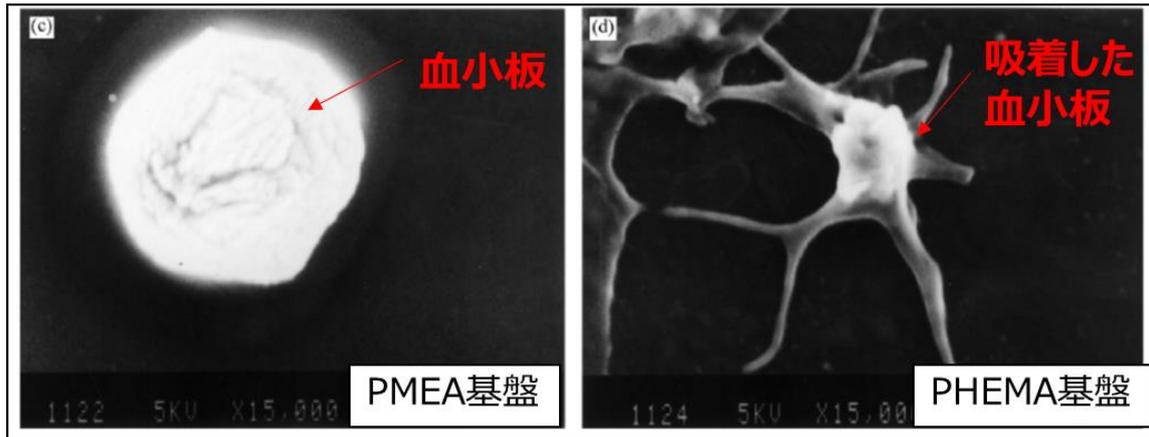


Fig.2- 3 PMEA(左図)と PHEMA(右図)表面における血小板の状態³¹

MEA と PMMA マクロモノマーの技術を複合し、非溶媒誘起相分離法 (NIPS)を用いることで、膜表面に両親媒性共重合体を偏在化させ、効果的に膜を親水化・耐ファウリング性の付与が可能であると考え、詳細な分子設計を行った。Fig.2- 4 に両親媒性共重合体が孔に偏在化している状態と共重合体の分子構造のイメージを示す。前述したように、PMMA-co-P(MEA-co-HEMA)は細孔の最表面に偏在化し、PMMA が PVDF に一部溶解してアンカー効果を発揮しているため、長期に効果的な耐ファウリング性が発揮できると考えている。

一方で、耐ファウリング膜を調製するために、親水性ポリマーや両親媒性ポリマーを製膜原液に添加して膜を製造する場合、親水性ポリマーを添加すると製膜原液が不安定になり、理想的な膜構造が形成しにくくなるという報告がある³³。PHEMA のような親水性が極めて高いポリマーと PVDF をジメチルアセトアミド(DMAc)に溶かした製膜原液から得られる膜は、相分離しやすく、連通性が低い膜になる³⁴。連通性低い膜は透水性が低く、高い水量を得るために高い圧力が必要となる。従って透水性が低い膜は、工業的に使用するためにはエネルギーコストが高くなってしまいうまくない。つまり、親水性のポリマーを添加して膜に耐ファウリング性及び高い親水性を付与することが、理想的な膜構造を損なってしまう場合があり、親水性と構造制御を両立させることが産業的に利用価値の高い膜を設計するうえで極めて重要な

課題である。本研究で用いる両親媒性共重合体にも同じ課題が生じると考え、両親媒性共重合体を添加した際の構造と透水性の関係性を明らかにすることが重要であると考えた。

以上の設計思想を踏まえて両親媒性共重合体を設計し、耐ファウリング性および親水性付与を目指し、種々の組成の両親媒性共重合体を膜に付与することで膜の構造がどのように変化するか詳細に検討した。

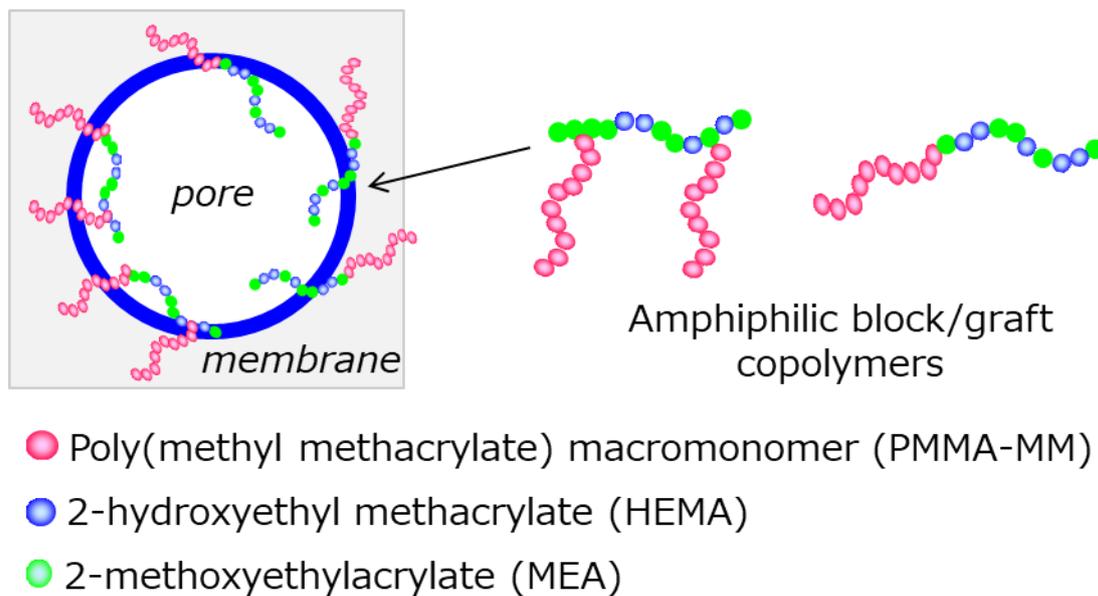


Fig.2- 4 膜の細孔表面の両親媒性共重合体の存在状態イメージ

2.2 実験

2.2.1 原料および両親媒性共重合体の合成方法

両親媒性共重合体の合成をするうえで、原料の一つである PMMA マクロモノマーを合成する必要がある。はじめに、PMMA マクロモノマーを合成するために CCTP に用いる触媒であるコバルト連鎖移動剤を合成した。次に、マクロモノマーの重合は、ポリマービーズとして回収しやすい懸濁重合法を用いるため、MMA を水に液滴として分散するための分散剤を合成した。得られたコバルト錯体と、分散剤を用いた MMA の懸濁重合で PMMA マクロモノマーを得た。最後に、両親媒性共重合体の原料である PMMA、HEA 及び HEMA を DMAc に溶解し、溶液重合を用いることで PMMA-co-P(MEMA-co-MEA)を得た。

2.2.1.1 コバルト連鎖移動剤の合成

攪拌装置を備えた反応装置中に、窒素雰囲気下で、酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物(富士フィルム和光純薬(株)製、和光特級)を 1.00g、ジフェニルグリオキシム(東京化成(株)製、EP グレード)を 1.93g、30 分以上窒素で置換し、脱酸素を行ったジエチルエーテル(関東化学(株)製、特級)80mL に投入し、室温で 30 分間攪拌することで混合物を得た。混合物に三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体(東京化成(株)製、EP グレード)10mL を加え、6 時間攪拌し、反応物を得た。反応物をろ過し、固体をジエチルエーテル(関東化学(株)製、特級)で洗浄し、15 時間真空乾燥して、赤褐色固体であるコバルト連鎖移動剤 CoBF-1 を 2.12g 得た。

2.2.1.2 分散剤の合成

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた反応装置中に、17%水酸化カリウム水溶液を 61.6g、メタクリル酸メチル(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)M)を 19.1g、脱イオン水を 19.3g 仕込んだ。反応装置内の液を室温にて攪拌し、発熱ピークを確認した後、4 時間攪拌し、反応液を得た。この後、反応液を室温まで冷却してメタクリル酸カリウム水溶

液を得た。

攪拌機、冷却管及び温度計を備えた重合装置中に、脱イオン水を 900g、42%メタクリル酸 2 スルホエチル Na 水溶液(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)SEM-Na)を 70g、合成したメタクリル酸カリウム水溶液を 16g 及びメタクリル酸メチル(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)M)を 7g 入れて攪拌し、重合装置内を窒素置換しながら、50℃に昇温した。その中に、重合開始剤として 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩(富士フィルム和光純薬(株)製、V-50)を 0.053g 添加し、60℃に昇温した。重合開始剤を投入した後、15 分毎にメタクリル酸メチル(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)M)を 1.4g 計 5 回分割添加した。この後、重合装置内の液を攪拌しながら 60℃で 6 時間保持した後、室温に冷却して、透明な水溶液である固形分 8%の分散剤 1 を得た。

2.2.1.3 PMMA マクロモノマーの合成

冷却管付フラスコに、メタクリル酸メチル(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)M)を 1000g、脱イオン水を 1500g、硫酸 Na を 13.9g、分散剤 1 を 15.3g、CoBF-1 を 0.0045g 仕込んだ。フラスコ内の液を 70℃に加温した状態で窒素バブリングを行い、内部を窒素置換した。重合開始剤として 1,1,3,3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサネート(日油(株)製、パーオクタ(登録商標)O)を 1.2g 加えた後、内温を 70℃に保った状態で、6 時間保持して重合を完結させ、重合反応物を得た。この後、重合反応物を室温まで冷却し、ろ過して重合体を回収した。得られた重合体を水洗した後、50℃で一晩真空乾燥することによってマクロモノマーを得た。マクロモノマーの Mn は 45,000 であり、Mw/Mn は 2.3 であった。¹H-NMR から算出したマクロモノマーの末端二重結合の導入率は、ほぼ 100%であった。使用したマクロモノマーの分子量を Mn=45,000 とした理由は、PVDF 分子鎖と十分に絡み合うことができる分子量であれば、アンカー効果が期待できる。そのため、PMMA のガラス転移温度が 100℃へ完全に安定している領域であればよく、Mn=45,000 は十分である。

2.2.1.4 PMMA-co-P(MEMA-co-MEA)の合成

冷却管付フラスコに、アクリル酸 2-メトキシエチル(MEA)(富士フィルム和光純薬(株)製、和光一級)とメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル(HEMA)(三菱ケミカル(株)製、アクリエステル(登録商標)HO)及びマクロモノマーを Table 2- 1 の割合で DMAc(富士フィルム和光純薬(株)製、試薬特級)150g に溶解し、窒素バブリングにより内部を窒素置換した。その後、モノマー組成物を加熱して 55℃ に保った状態で、2,2'-アゾビス(2,4'-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬(株)製、商品名：V-65)を 0.1g 組成物に加えた後、5 時間保持した。70℃ に昇温し、V-65 を 0.15g 組成物に追添加した後、60 分間保持して重合を完結させた。この重合液を室温まで冷却し、共重合体を 40% 含む DMAc 溶液を得た。

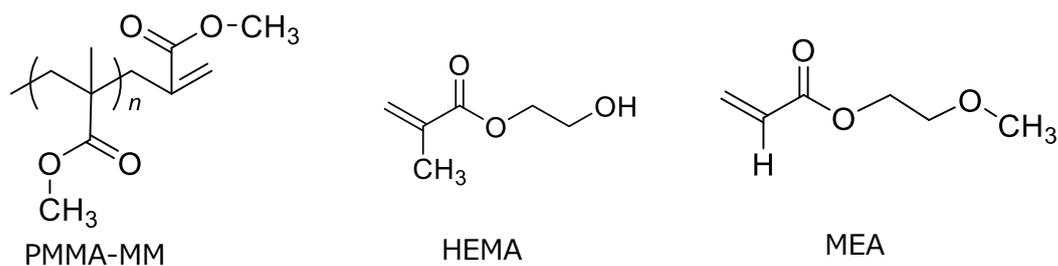


Fig.2- 5 各モノマーの化学構造

2.2.2 製膜方法

膜の構造材料として PVDF(アルケマ製(株)、Kynar 761A)、膜の開孔助剤としてポリビニルピロリドン (PVP) ((株)日本触媒製、K80)、合成した両親媒性共重合体溶液及び DMAc を Table 2- 2 の割合で混合して溶解することで製膜原液を得た。次に、Fig.2- 6 に示す装置を用い、ポリエステル繊維を丸編みしたマルチフィラメントを支持体として、ノズルから製膜原液を支持体に塗布して中空糸膜を調製した。支持体に製膜原液を塗布した後、空気中で走行させ 77℃の凝固浴槽中の凝固液(DMAc の 40wt%水溶液)に浸漬し、製膜原液を凝固させることによって、多孔質前駆体層を得た。中空糸膜前駆体を熱水で洗浄することで PVP をほぼすべて除去し、最後に乾燥機で乾燥することで中空糸膜を得た。

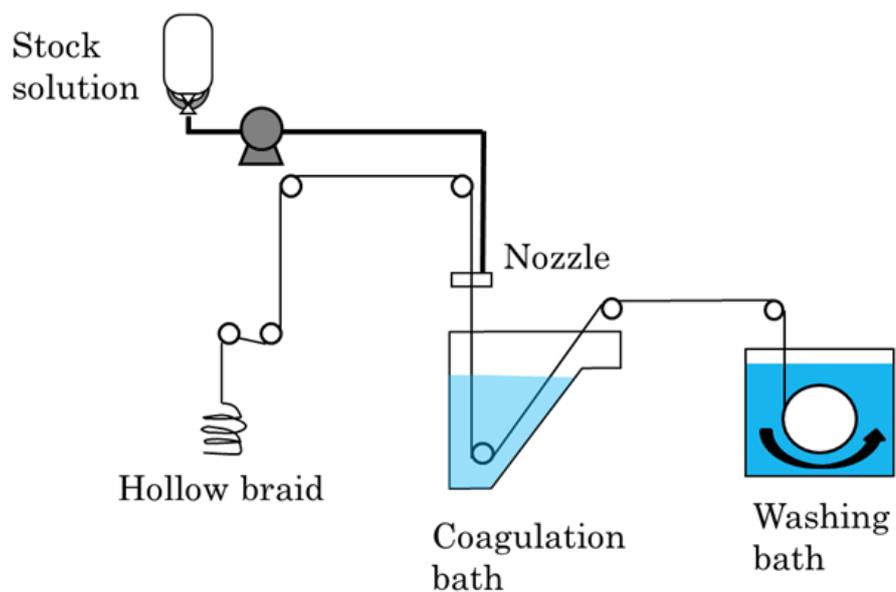


Fig.2- 6 製膜装置の概略

2.2.3 膜の構造及び組成解析

走査型電子顕微鏡 (SEM) HITACHI SU-1500 にて、表面は×30,000、断面は×5,000 または×10,000 で構造観察を実施した。膜の表面及び断面構造を観察した箇所は、Fig.2- 7 に示した①～④を観察した。

膜断面の連続 SEM 写真、孔径の画像解析は以下の手順で行った。膜を液体窒素で凍結切断し、膜断面を SEM にて外表面から 10,000 倍で連続的に中空部が画像内に入るまで撮影した。撮影した写真を重ね合わせることで、断面の連続写真を作成した。得られた SEM 画像について、一番外表面側である 1 枚と、内表面近傍である 14 枚目以降は、切断による構造の崩れや孔径が小さすぎて十分画像解析できなかったためにデータから除外し、それ以外の 2~13 枚目について「Image Pro Plus ver.4.0」を使用して画像を二値化処理して平均孔径を算出した。平均孔径は、画像解析は、孔の面積から孔を円とみなし、平均直径として算出した。

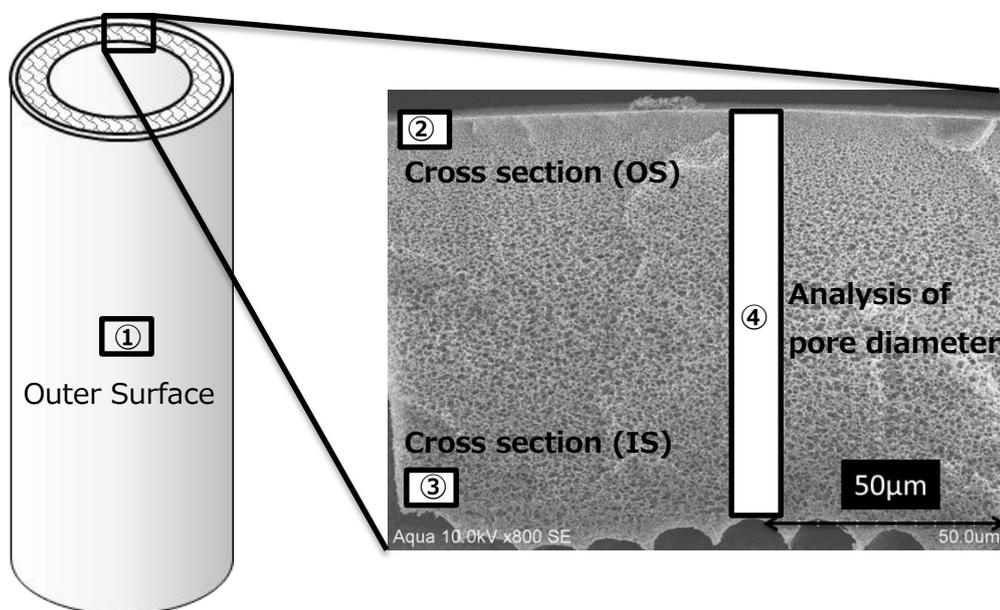


Fig.2- 7 中空糸膜の模式図(左)とSEM写真を撮影した箇所

2.2.4 ポリマーの化学分析

2.2.4.1 ポリマーの構造解析

重溶媒として DMSO-d₆ 99%(0.05vol%TMS 含有) 富士フィルム和光純薬株式会社を使用し、¹H-NMR (日本電子(株)製、製品名：JNM-EX270)によりマクロモノマー末端の二重結合導入率及びモノマーの転化率を解析した。

2.2.4.2 ポリマーの分子量測定

共重合体の数平均分子量(Mn)および質量平均分子量(Mw)は、GPC 装置(東ソー(株)製、HLC-8020)を用いて下記の条件で求めた。

- ・カラム：TSK Guard Column α(7.8mm×40mm)と3本のTSK-Gel α-M(7.8×300mm)とを直列に接続したもの、
- ・溶離液：臭化リチウムの DMF 溶液(臭化リチウムの濃度：20mM)、
- ・測定温度：40℃、
- ・流速：0.1mL / min

2.2.4.3 膜中の共重合体と PVDF の含有量測定

60℃で3時間乾燥した膜を Varian 製 600UMA 型 FT-IR Microscope を用いて ATR 法(積算回数 256 回)で測定を行った。また、PVDF と両親媒性共重合体を任意の割合で混合したフィルムを作成し、上記の方法と同一の測定で得られた結果から、PVDF に由来する 880cm⁻¹ ピーク高さ I⁸⁸⁰ と両親媒性共重合体のアクリルに由来する 1730cm⁻¹ ピーク高さ I¹⁷³⁰ の比 I⁸⁸⁰/I¹⁷³⁰ より作成した検量線を用いて、PVDF に対する共重合体の含有量を算出した。

2.3 結果および考察

2.3.1. PMMA-co-P(HEMA-co-MEA)の合成結果

Table 2- 1 に両親媒性共重合体の合成に用いた各種モノマーの仕込み比および得られたポリマーの分子量を示す。PMMA マクロモノマーは連鎖移動剤として働くため、メタクリレートとの反応ではマクロモノマーの再延長反応が起きる場合があり、分子量が上がりにくい傾向がある。一方、2級ラジカルをもつアクリレートの反応では比較的分子量を上げやすい傾向がある。本合成結果もこの傾向を反映しており、HEMA の量が多い系では分子量が若干低くなる傾向があった。得られたマクロモノマーの末端二重結合導入率は、ほぼ 100%であり残存しているマクロモノマーはほとんど存在していなかった。

Table 2- 1 共重合体の合成に用いた仕込み比および得られた共重合体の分子量

Copolymer	Composition of monomer solution [g]					Copolymer molecular weight [g / mol]	
	PMMA-MM	HEMA	MEA	DMAc	V-65	Mn	Mw
HEMA ₃₀ -MEA ₃₀	40	30	30	150	0.25	52000	212000
HEMA ₂₄ -MEA ₃₆	40	24	36	150	0.25	52000	209000
HEMA ₁₈ -MEA ₄₂	40	18	42	150	0.25	80000	252000
HEMA ₉ -MEA ₅₁	40	9	51	150	0.25	88000	283000
HEMA ₁ -MEA ₅₉	40	1	59	150	0.25	96000	276000

2.3.2. 膜の組成及び構造観察

次に、得られた膜中のコポリマー含有量を確認するために、FT-IR 測定を行った。結果を Fig.2- 8 に示す。PVDF に両親媒性共重合体を添加した膜は、両親媒性共重合体由来する 1730cm^{-1} のエステルカーボンピーク、 1675cm^{-1} PVP のエステル由来するピーク、 1400cm^{-1} に PVDF の CH_2 変角振動に由来するピーク、 880cm^{-1} に PVDF の CH_2 の挟み角に由来するピーク、 840cm^{-1} に PVDF の β 晶に由来するピークを確認した。また、PVDF と両親媒性共重合体のブレンドフィルムより作成した検量線を Fig.2- 9 に示す。PVDF に対して 20wt% 程度までは概ね直線性を示し、本検量線から膜中の両親媒性共重合体の含有量を求めることの妥当性が確認できた。

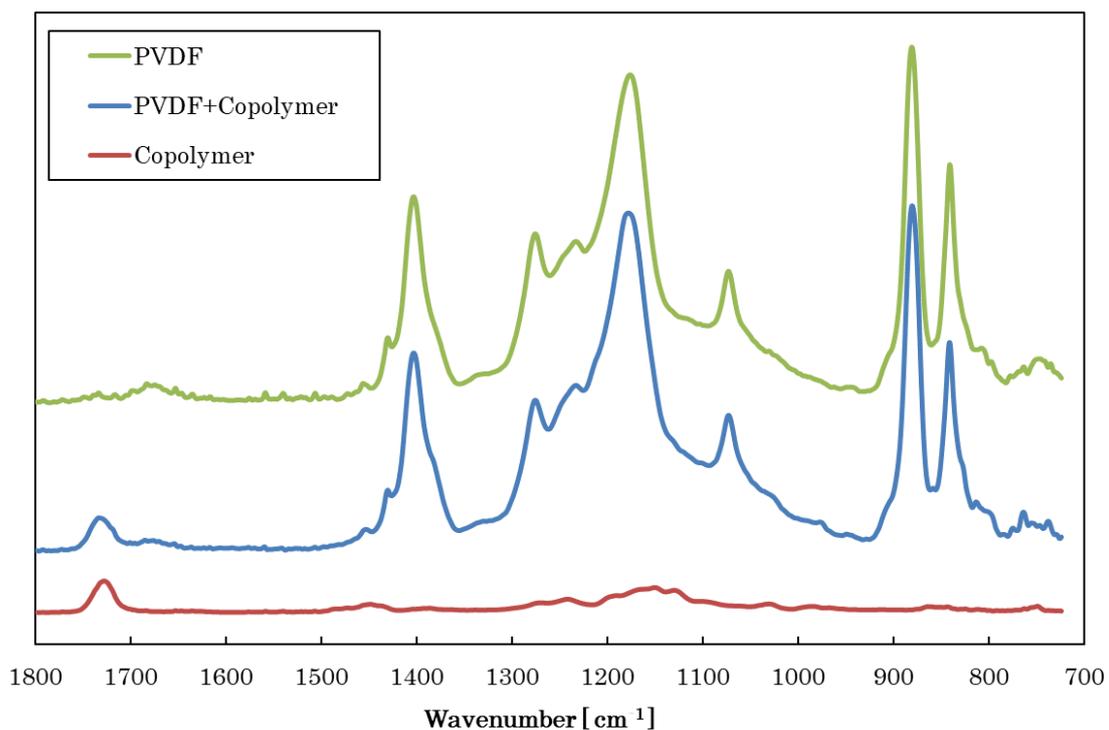


Fig.2- 8 PVDF、PVDF + Copolymer および Copolymer の ATR スペクトル

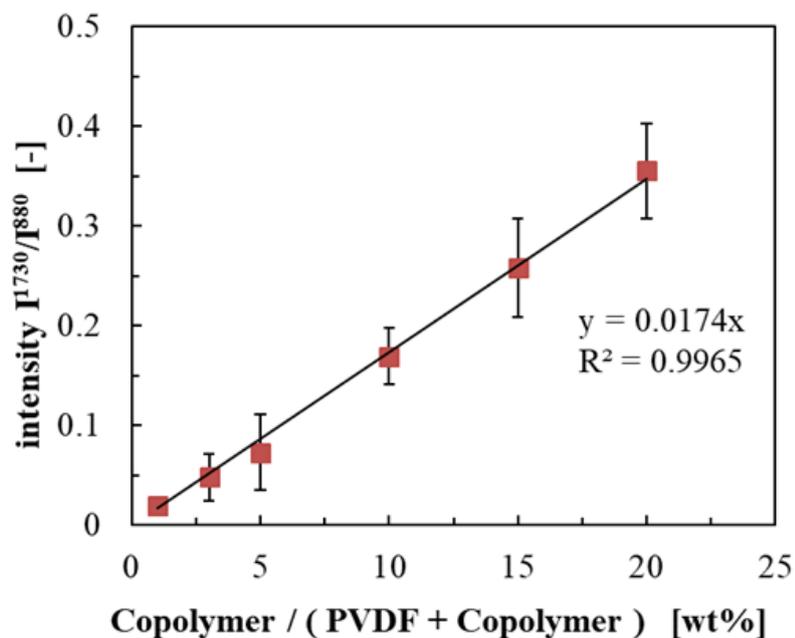


Fig.2- 9 PVDF に対するコポリマーの含有比率とピーク高さ及び検量線

次に、調製した共重合体を用いて調製した製膜原液組成と、そこから得られた膜の膜厚および ATR から求めた膜中の共重合体の組成比を Table 2- 2 に示す。

Table 2- 2 膜の仕込み量、得られた膜の膜厚および膜中に含まれる CP の重量

No.	Copolymer	Composition of stock solution				Membrane thickness [μm]	CP / (PVDF + CP) [wt%]
		PVDF [kg]	PVP [kg]	CP [kg]	DMAc [kg]		
M1	HEMA ₃₀ -MEA ₃₀	1.20	0.72	0.15	5.01	104	2.7
M2	HEMA ₂₄ -MEA ₃₆	1.20	0.72	0.15	5.01	109	2.8
M3	HEMA ₁₈ -MEA ₄₂	1.20	0.72	0.15	5.01	101	3.2
M4	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.15	5.01	110	3.2
M5	HEMA ₁ -MEA ₅₉	1.20	0.72	0.15	5.01	122	3.5
M6	-	1.20	0.72	0.00	5.10	101	0.0
M7	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.08	5.06	108	2.4
M8	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.19	4.99	113	4.4
M9	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.23	4.97	111	4.1
M10	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.30	4.92	118	5.6

膜中に含まれる両親媒性共重合体の量は、HEMAの共重合比が高いほうが、やや低くなる傾向がみられた。これは、HEMAの共重合比が高い両親媒性共重合体は親水性が高いため、凝固の際またはPVPを洗浄する際に両親媒性共重合体が系外に溶出しているためと考えられる。共重合体の添加量を増やすと、膜中に含まれる共重合体の量が増える傾向があり、両親媒性共重合体が効率的に膜に取り込まれていることが確認できた。膜厚に関しては、凡そ100~125 μm の範囲であった。目標を110 μm に置いたため、目標の範囲の膜が得られているが確認できた。

次に、膜の表面および断面構造をSEMで観察した。Fig.2- 10に代表的な外表面としてM1の外表面SEM画像を示す。以降のSEMでは構造の差異を見るために拡大した写真で比較するが、広い範囲において均一な孔が空いていることが判った。次に、Fig.2- 11にM1、M4及びM6の表面及び断面のSEM画像を示す。膜表面の孔径や開孔状態には大きな変化がなく、膜の外表面近傍である断面上部(Top)の構造も大きな変化は見られなかった。一方で、膜内表面近傍(Bottom)の構造はM1ではM4、M6と比較して構造が小さくなっていることが分かった。同様に、Fig.2- 12にM3~M5の断面SEM画像の比較を示す。全体を比較しやすくするために $\times 5,000$ で撮影した。添加している両親媒性共重合体のHEAとHEMAの組成差が小さいため、構造的な差異は見にくい。M5よりもM3の方が膜の内表面近傍の構造が閉じた構造になる傾向であった。完全な独立気泡とは言い難いが、相分離が進んでいる状態で凝固し、固定化されたと考えた。加えて、Fig.2- 13に両親媒性共重合体の種類は同じであるが、添加量を変えているM7~M9の断面SEM写真の比較を示す。両親媒性共重合体の種類を変えた場合よりも、差は軽微であり、SEM画像の比較のみで構造の大きな差は観測されなかった。

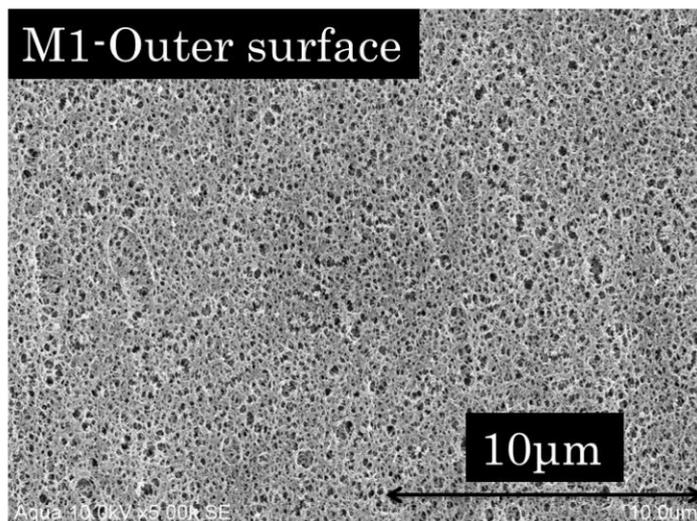


Fig.2- 10 代表的な膜(M1)外表面の SEM 画像

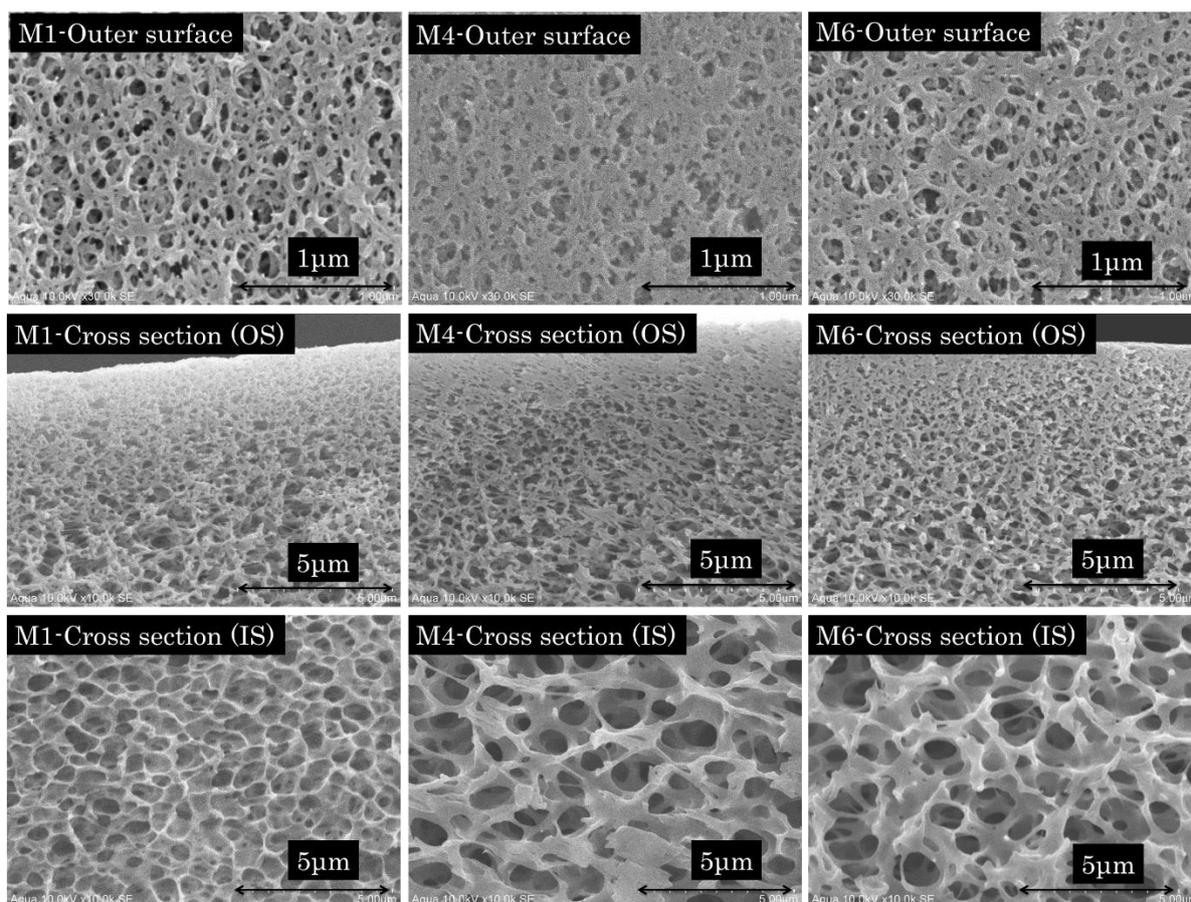


Fig.2- 11 M1、M4、M6 の表面及び断面 (Top, Bottom)の SEM 画像

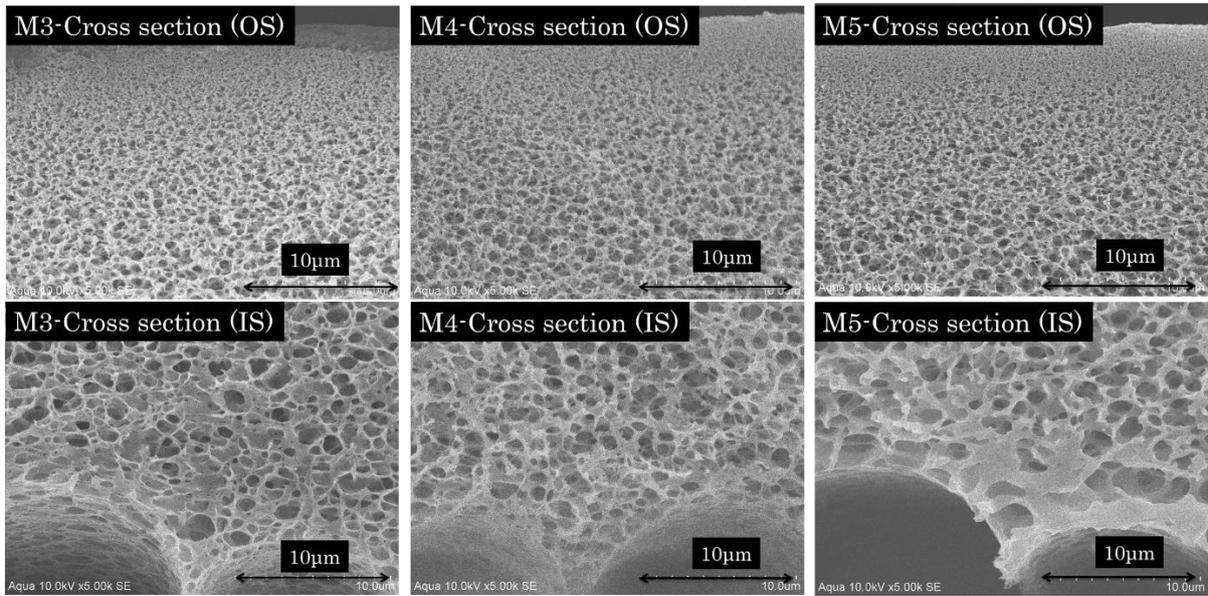


Fig.2- 12 M3、M4、M5 断面(Top, Bottom)の SEM 画像

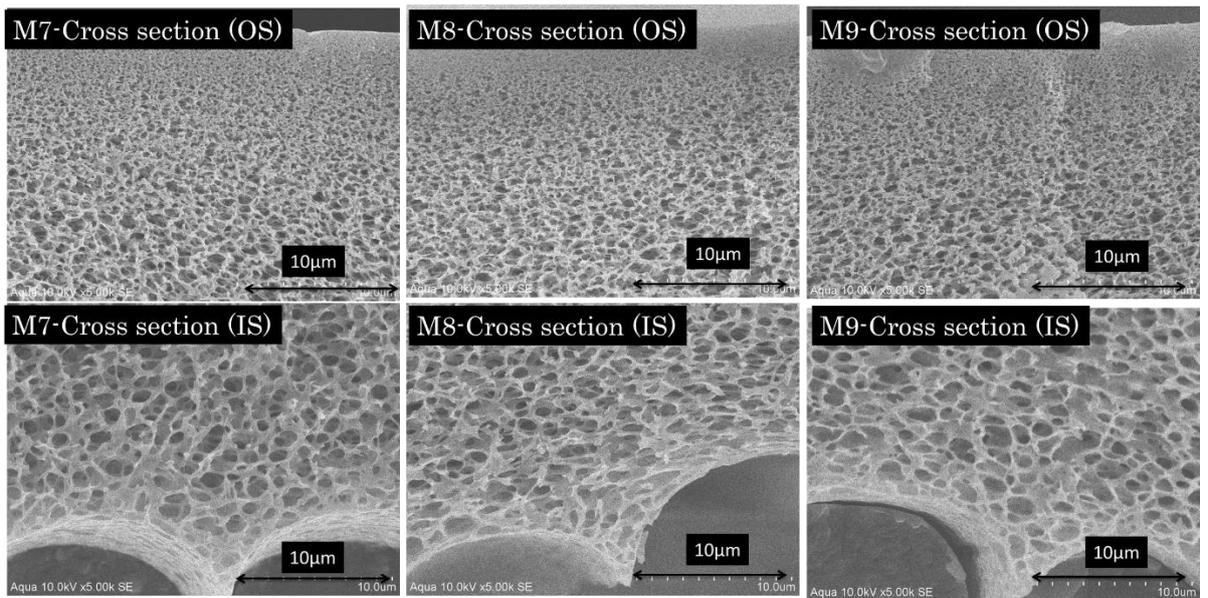


Fig.2- 13 M7、M8、M9 の断面(Top, Bottom)の SEM 画像

次に、どの程度 HEMA を両親媒性共重合体に共重合させると膜内表面近傍 (Bottom)の構造が大きく変わるかを SEM 画像から比較した。Fig.2- 14 に M1~M4 の断面 (Bottom)の SEM 画像を示す。M1 と M2 は殆ど構造の差が無く、孔同士の連結性が低い閉じた構造になっていることが判った。M4 ではほとんどすべての孔が連結した共連続構造を有しているが、M3 では M1 及び M2 のような閉じた構造と、M4 のような連結している構造が混在しているように見られ、中間的な構造となっていた。従って、本研究で行った範囲では、M3 で見られたように HEMA の共重合比が両親媒性共重合体中の全モノマーの 18wt%以上共重合したものを使用すると構造が大きく変化し、連結性が低下する構造となることが判った。

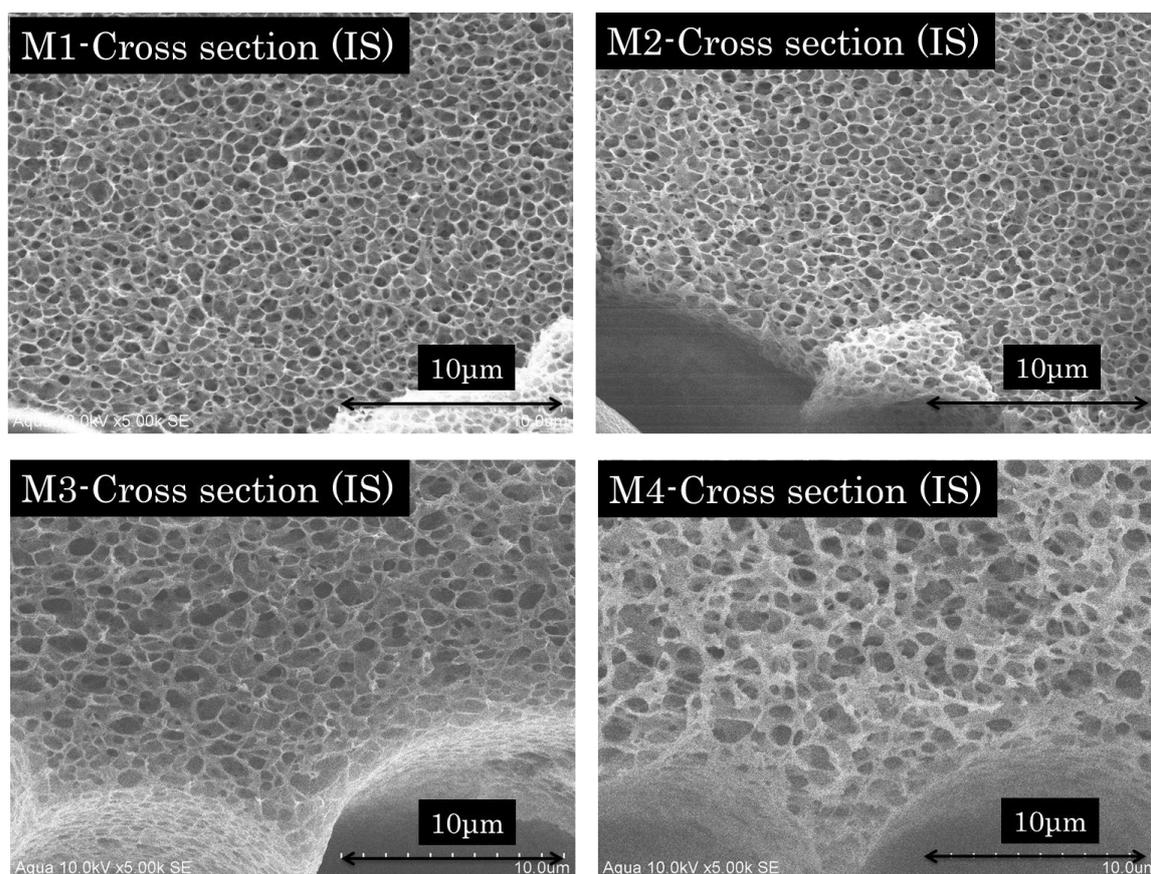


Fig.2- 14 M1、M2、M3 及び M4 の断面 (Bottom)の SEM 画像

以上の結果から、両親媒性共重合体の組成における親水性の高い HEMA 含有量が高いほど、製膜原液の相分離速度を速めている可能性があると考えられる。Fig.2- 15 に Spinodal 分解における相分離機構における動的パーコレーション・クラスター転移を観察した一例を示す³⁵。ここで、動的パーコレーションとは共連続構造（相互侵入構造）を示し、クラスターとは液滴（海島）構造を示している。この結果は、本実験の相分離過程を理解する上で類似する現象を表していると考えられる。相分離が開始すると、一方の相（本実験では PVDF）と他方の相（PVP と DMAc）が互いに連結している共連続構造を形成しているが（Fig.2- 15 I の状態）、相分離が進行するほどネットワークが寸断されて局所的なネットワークが残る転移領域を経て（Fig.2- 15 II の状態）、最終的には島の構造は表面積を最小化した液滴構造に発展する（Fig.2- 15 III の状態）。従って、相分離が進みすぎると、膜の構造は孔にあたる PVP 相が球状構造となり、孔同士の連結性が低下することを示している。Fig.2- 14 で観察された M1 及び M2 の構造は、完全な液滴構造ではなく、転移領域であると考えられる。Fig.2- 15 II の状態から III の状態に成長するためには、液滴の表面エネルギーを下げるように液滴同士が合一してドメインサイズが大きくなるが、観察された構造は殆どサイズの差がない。これは、PVDF 及び PVP の分子量が高い為に、ポリマー同士が合一するための相互拡散速度が遅く、相分離の成長速度が遅いためと考えられる。

また、Fig.2- 16 には、相分離開始から時間発展に伴う膜の厚み方向の溶媒交換のモデルを示した³⁶。製膜原液が凝固浴に浸漬され凝固が開始するメカニズムは、凝固浴の溶媒拡散 J_1 と塗布した製膜原液の溶媒拡散 J_2 によって溶媒交換が起きることで相分離が生じ、ポリマーが DMAc から析出して固化する濃度に達した際に $X(t)$ の位置で膜構造が固定化される。膜の支持体に近い x の位置では、溶媒と水の相互拡散が生じてから固化するまでの時間 t が長い為に、相分離の進行がより起きると考えられる。本実験の凝固方法は、膜の最外表面一方から溶媒を浸透させる NIPS 法を用いているため、膜の内表面に近い部分ほど非溶媒の浸透は遅く、また溶媒交換速度が遅いため、同様のモデルが適用できる。従って、断面方向に対して細孔が大きくなる非対称傾斜網目構造が観察されている。この現象は、

平膜における相分離のシミュレーションと得られる膜の構造を比較した Cervellere らの報告ともよく一致した³⁷。また、Júniórran らが報告している相分離における PVDF/DMS/水の3成分系のシミュレーション結果ともよく一致している³⁸。言い換えれば、膜の内表面近傍に近い部分の方が相分離は発展しやすく、相分離しやすい製膜原液を用いた場合には球状構造（液滴構造）になりやすい傾向にあると考えられ、Fig.2- 14 の SEM 観察の結果とよく一致した。相分離のしやすさという現象を裏付ける結果として、M6 の製膜原液は透明であるが、M1 の製膜原液は若干白濁していたことがあげられる。これは、両親媒性共重合体添加によって製膜原液が不安定化し、凝固浴に浸漬せずとも自発的相分離を生じていると考えられる。この不安定化は、HEMA の含有量が高い方が起きやすく、PVDF 中のフッ素と水素結合を生じやすい HEMA 中の OH が PVDF と DMAc の溶媒和構造を壊していると考えられる。または、両親媒性共重合体が PVDF または PVP の界面活性剤として働き、相溶するよりも相分離してミセル化するほうが、安定化するためと考えられる。

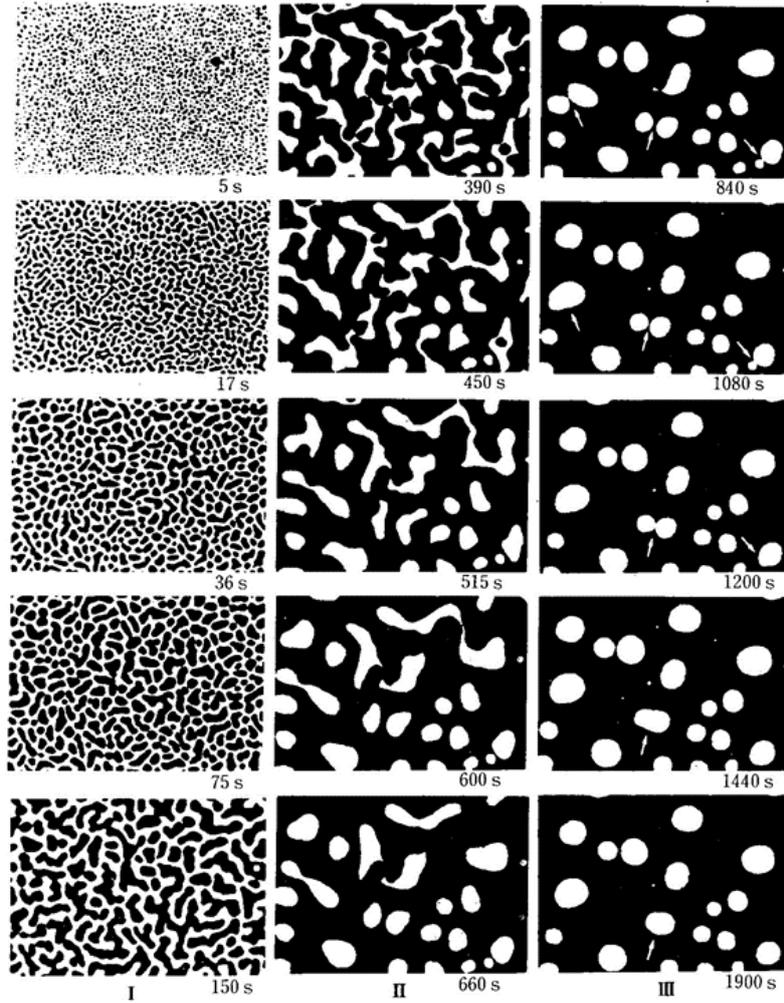


Fig.2- 15 相分離過程に見られる動的パーコレーション-クラスター転移の例

I :パーコレーション領域, II :転移領域, III :クラスター領域

(s は相分離時間を示しており単位は秒)³⁵

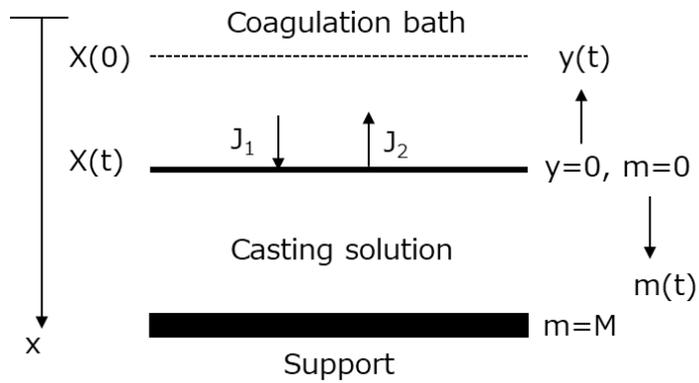
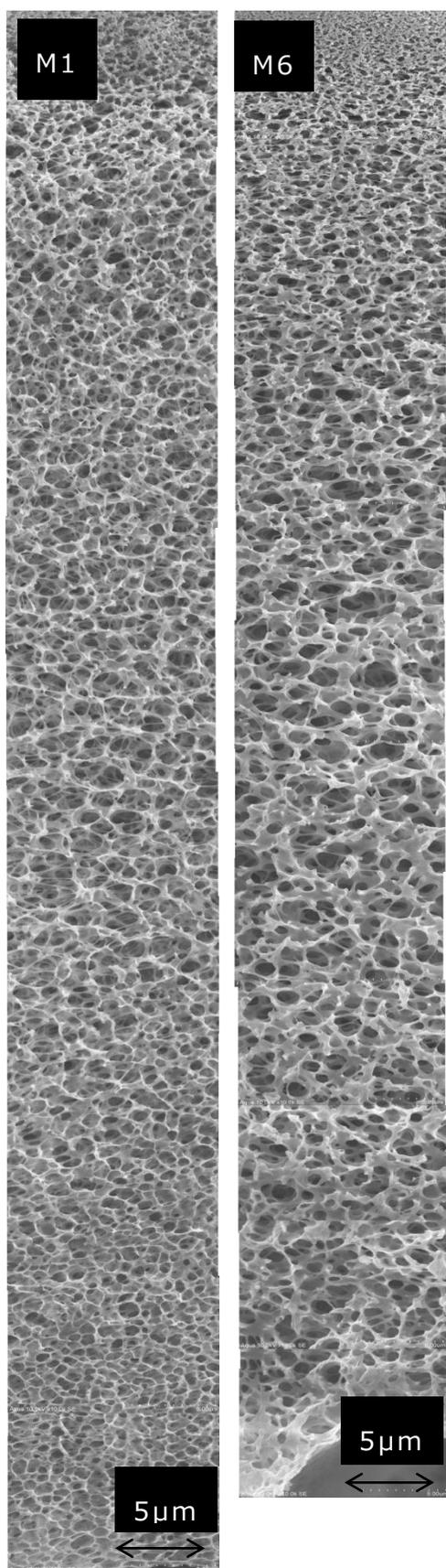


Fig.2- 16 膜の厚み方向の溶媒交換モデル³⁶



次に、Fig.2- 17 に M1 及び M6 の断面における連続写真を示す。M6 は表層から深さ方向に対して、概ねに孔径が拡大し続けていた。対して、M1 では内部の構造がある領域から孔径が小さくなる傾向があった。構造が小さくなる領域が存在していることは、より圧力損失をより与える膜構造となっていると考えられる。また前述したように、相分離が進むことで球状構造に近い構造となることで孔同士の連結性が低下していると考えられる。膜の構造を数値化するために、SEM 画像を画像解析して孔径を算出した。結果を、Fig.2- 18 に示す。HEMA の含有量が多い共重合体を用いた M1 では、深さ 80 μm 程度で孔径が約 1.0 μm と最大になり、深さ 80 μm から深くなるにつれて構造が小さくなり、60 μm 程度まで減少することが分かった。一方 M6 では構造が概ね大きくなり続ける傾向がみられ、断面方向全体に傾斜網目構造を有していることを裏付けた。この理由は、前述の通り共重合体中の HEMA の割合が高いと HEMA の含有する水酸基が PVDF の DMAc に対する溶解性を低下させることで、相分離しやすい製膜原液になったと考える。以上より、共重合体中の HEMA の濃度を高くすると内部の構造が小さくなり、連通性が低下することで、透水性が低下する懸念がある。

Fig.2- 17 M1 及び M6 の断面における SEM の連続写真

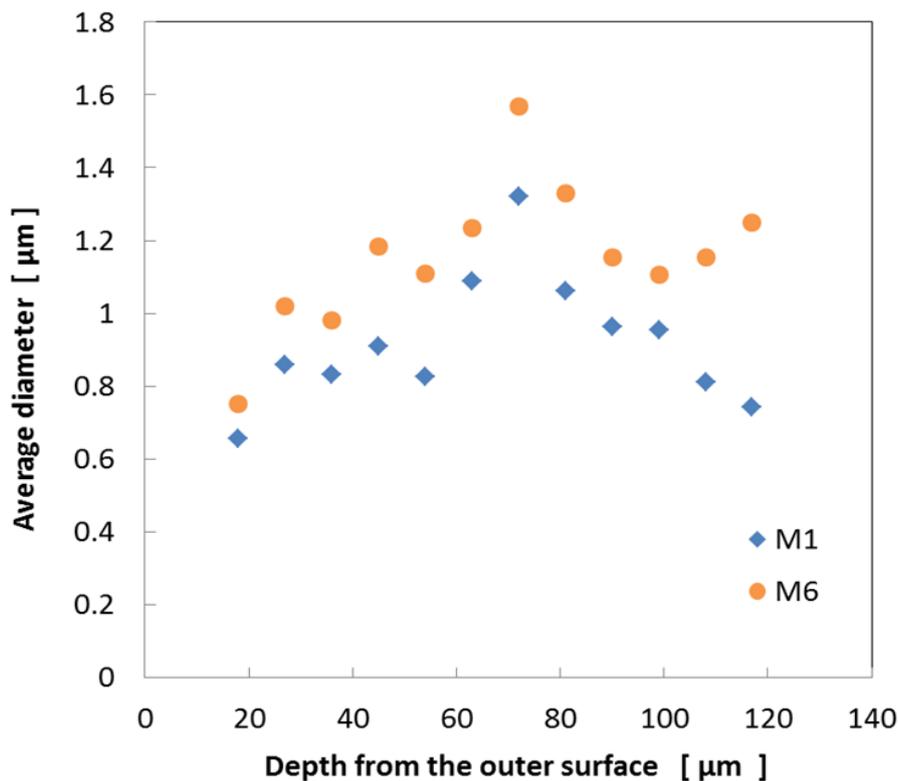


Fig.2- 18 画像解析より得られた膜の断面平均孔径

以上より、膜に耐ファウリング性及び親水性を付与するために、親水性の高いポリマーを添加すると、膜の構造は共連続構造から球状構造になってしまい、透水性が低下する懸念があることが判った。そのため、理想的な膜構造を形成しつつ親水性を付与するためには、適度なバランスを持つ両親媒性共重合体を適量入れることが好ましいと考える。今回実施した実験系では、HEMA の仕込み比 18wt%までは共連続性が維持されていると考えられるため、許容される範囲であると考え。親水性の程度としては MBR の実使用を考えると、膜を運搬する状態では膜が乾燥している方が輸送コスト等から好ましい為、膜が乾燥している状態から現地で膜をインストールする程度の低圧で水が濡れ広がり、膜の透水性がほぼ 100%発現するレベルの親水性であることが好ましい。

2.4 結言

触媒的連鎖移動重合から得られた PMMA マクロモノマーを用いた両親媒性共重合体の合成は、使用するモノマーのメタクリレートの仕込み比が高い条件下では分子量が低下する傾向にあった。また、両親媒性共重合体中の HEMA 含有量が高い方が、膜中に取り込まれる共重合体量が少ない傾向にあり、凝固浴中に両親媒性共重合体が溶出しやすくなっていると考えた。両親媒性共重合体中の HEMA 含有量が高いと、得られる膜の表面構造には大きな差はなかったが、断面構造に差が見られた。具体的には、断面における内表面側で構造が小さくなっている領域が存在しており、相分離が進むことで球状構造に近い構造となっていることが分かった。この理由は、共重合体中の HEMA の割合が高いと HEMA の含有する水酸基が PVDF の DMAc に対する溶解性を低下させることで、相分離しやすい製膜原液になったためと考えた。従って、膜に耐ファウリング性及び親水性を付与するために、親水性の高いポリマーを添加すると、膜の構造は共連続構造から球状構造になってしまい、透水性が低下する懸念がある。そのため、適度なバランスを持つ両親媒性共重合体を適量入れることが好ましい。この適量とは、親水性機能を発現するレベルであり、実使用を考えると、乾燥状態から水を通水することができるレベルであることが好ましい。

3. 耐ファウリング膜の性能評価

3.1 緒言

2章で示したように、親水性ポリマーや両親媒性共重合体を製膜原液に添加して膜を製造する場合、親水性ポリマーを多く添加すると製膜原液が不安定になり共連続構造が形成しにくくなる。このような膜は、膜の機能付与という観点では目的を達成しているが、構造制御については大きく改善されていない²¹。更に、PHEMAのような親水性が極めて高いポリマーとPVDFをDMAcに溶かした製膜原液から得られる膜は、相分離しやすく、連通性が低い膜になる²⁰。この現象は普遍的であり、本研究で開発した耐ファウリング膜も同様の問題が生じている。連通性低い膜は、目的の水量を得るために高い圧力が必要となり、言い換えると透水性能が低い膜となる。透水性能が低い膜は、工業的に使用するためにはエネルギーコストがデメリットとなるため好ましくない。この現象を十分理解したうえで、親水性と構造制御を両立させることが産業的に利用価値の高い膜を設計するうえで極めて重要な要素であるといえる。

本章では、耐ファウリング性が高いことが期待できるPMEAと親水性が高いPHEMAをPMMAのマクロモノマーに共重合した両親媒性のポリマーであるPMMA-co-P(HEMA-co-MEA)を機能性添加剤とし、膜の材料としてPVDF、開孔助剤としてPVPを溶剤であるDMAcに溶解した製膜原液を調製し、NIPS法を用いて多孔質膜を調製した。PMMA-co-P(HEMA-co-MEA)中のHEMAとMEAの共重合比を変えると、膜のモルフォロジーが変化することで、膜の透水性能がどの程度悪影響を受けるのか傾向を調べた。また、得られる膜の親水性がどの程度上げられるかについて詳細に検討し、最適な両親媒性共重合体の添加量と組成について検討した。

最後に、得られた膜の耐ファウリング性を比較するために、実際のMBRと同様の環境下において、加速的にろ過に係る負荷を上げる耐ファウリング試験を行うことで、開発した耐ファウリング膜の優位性を確認した。

3.2 実験

3.2.1 透水性の評価

3.2.1.1 透過係数(透水性)測定試験

中空糸を各種測定圧において、純水に対する流量を測定し、測定圧力及び膜の有効膜面積から単位時間当たりの純水透過係数(Pure water permeability : PWP)を以下の式(1)にて計算した。PWPの測定は、Fig.3- 1 に示す装置を用いた。

$$PWP \text{ [LMH/bar]} = V / (S \times P \times t) \quad (1)$$

V : permeate volume [l], S : effective membrane area [m²], P : applied pressure [bar], t : measurement time [h]

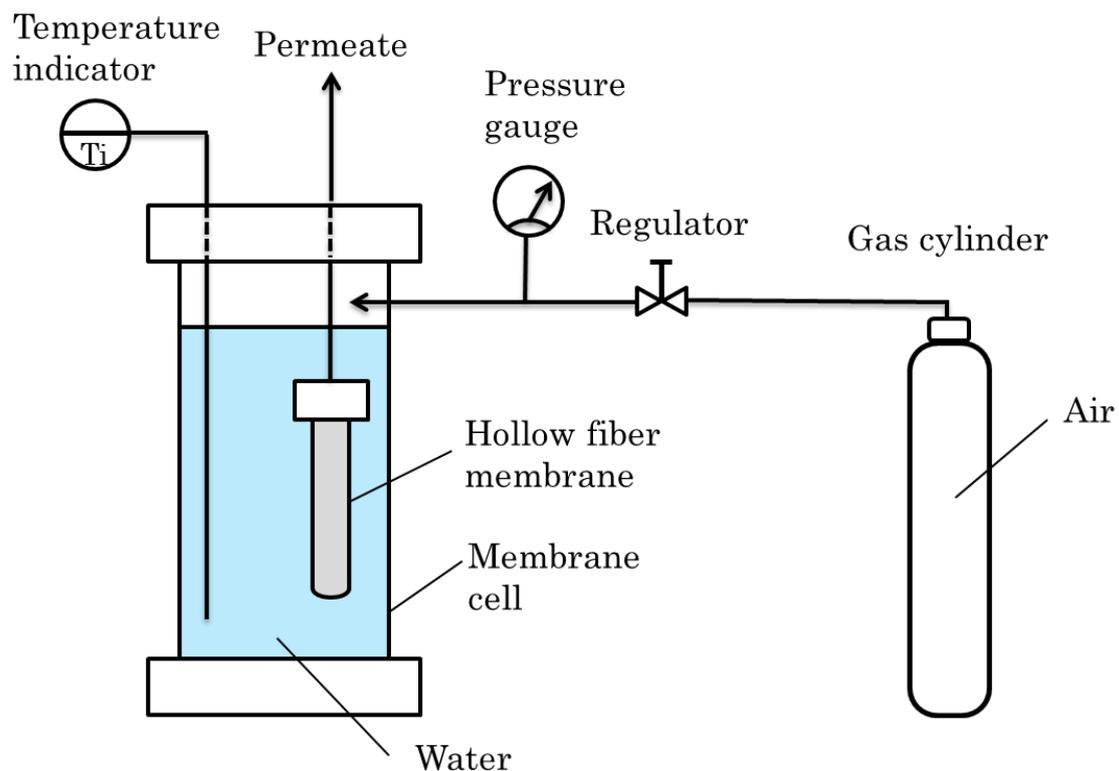


Fig.3- 1 測定装置

3.2.1.2 親水化膜の透水性試験

減圧下においてエタノールに膜を浸漬して脱泡しながらエタノールを完全に膨潤させることで親水化した。親水化した膜は、超純水で十分洗浄した後、測定圧力 1bar にて1分間通水した透水量から(1)の式を用いて透水性を算出した。

3.2.2 親水性の評価

3.2.2.1 圧力変化試験

はじめに、乾燥したモジュールを1barで1分間通水して残存するPVPを流去した。続いて、モジュールを60℃で2時間乾燥した膜を乾燥膜とした。乾燥膜をそのまま装置にセットし、0.1barから順番に0.2bar、0.3bar、0.5bar、1barと昇圧し、各測定圧力にて安定化1分間、続いて測定1分間の合計2分間の保持を行い、得られた測定1分間の透水量から(1)の式より透水性を算出した。

3.2.2.2 濡れ性試験

3.2.2.1で調製した乾燥膜を、0.1bar下で30分間通水し続け、5分ごとに流量を計測し(1)の式より透水性を算出した。透水性が測定時間に対して増加していく挙動を、濡れ広がり性として評価した。

3.2.2.3 接触角測定

3.2.2.1 で調製した乾燥膜を、中空部の片端をエポキシ樹脂で完全に封止させ、エポキシで封止した側から 5mm/min の速度で純水中に浸漬していった。浸漬から 30 秒後には進行方向を反転させ、水から引き抜いて行った。この浸漬・引き抜き過程における膜にかかった荷重を測定し、Fig.3- 2 のフォースカーブを得た。これらから、浸漬長 0mm の荷重 FA_0 を得ることで、ウィルヘルミーの式(2)を用い前進接触角を算出した。

$$\gamma = F / (L \times \cos\theta) \quad (2)$$

γ : surface tension [mN/m], F : force acting on the probe [mN], L : circumference of the probe [m], θ : contact angle between the probe and liquid [-]

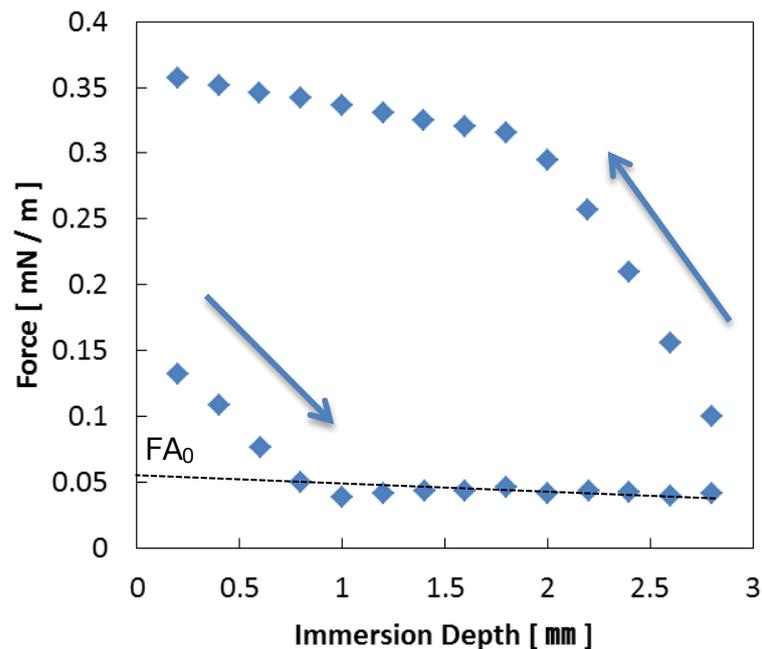


Fig.3- 2 接触角測定における浸漬深さと測定荷重の関係

3.2.3 MBR 装置を用いたファウリング試験

開発した耐ファウリング膜と膜構造をほぼ同一とした PVDF のみの膜をモジュールに組み込み Fig.3- 3 示す装置にて MBR 試験を行った。原水としては、MCC の愛知事業所社員住宅の生活排水をそのまま使用した。運転環境について詳細は記すことができないが、実 MBR 運転と比較して、より過酷な環境下において、段階的に透過流速を上げていくことで、加速的にファウリングを進行させて膜間差圧（TMP）を観察することでファウリングの進行度合いを観察した。膜モジュールは極力クロッキングしないような形状のものとし、化学的な薬品洗浄は行わず、散気管から生じるエアレーションによる物理洗浄のみ行った。

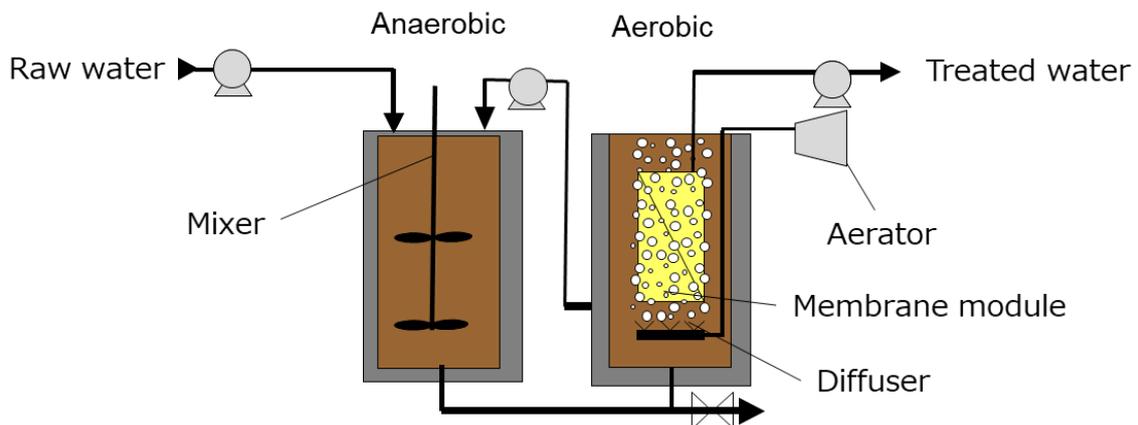


Fig.3- 3 MBR 試験装置の概要

3.3 結果と考察

3.3.1 透水性の評価結果

得られた膜の構造と透水性の関係性を調べるために、純水に対する透水性を評価した。結果を Table 3- 1、Fig.3- 4 および Fig.3- 5 にそれぞれ示す。添加する共重合体中の HEMA の共重合比が低いと、得られる膜の透水性が高くなる傾向であった。また、同種の共重合体を多く添加したほうが、膜の透水性は低下する傾向であった。透水性が低下する現象は、一定の圧力に対して圧損を与える膜構造となっていると考えられ、全てのサンプルの膜厚が凡そ同じであるため、2章で述べた膜内部の構造の違いによって生じていると考えられる。構造変化が大きかった M1~M4 において、M4 と M1~M3 で透水性に大きな差が出る結果であった。2章の Fig.2- 11 に示した SEM 写真からは、M3 と M2 では構造差が確認でき、M3 では M4 と M2 の中間的な構造と考察したため、M4 と M2 の中間程度の透水性を有していると予想したが、実際は M2 と同程度であった。従って、透水性から考えられる M3 の構造は M4 程の連結性を有しておらず、殆ど孔が閉じた独立気泡に近い構造になっていると考えられる。

一方、M6 と比較して両親媒性共重合体を加えた M5 及び M7 の方が、透水性が高い。この理由については、共重合体の量が少量または製膜原液を不安定化しにくいポリマーを少量加えたほうが、M6 の製膜原液は相分離速度が遅延されるように働くと考えられる。これは、添加する両親媒性共重合体の相溶性が製膜原液に対して比較的高い為、PVDF または PVP と同様の働きをしたこと考える。つまり、製膜原液の固形分が増えているため、製膜原液の緩和時間が長くなり、固形分が多くなることで生じる空隙率の低下以上に、膜内部の構造が大きくなり、圧損を与えにくい構造となったと考える。

Table 3- 1 膜の仕込み量、得られた膜の膜厚および純水の透水性

No.	Copolymer	Composition of stock solution				PWP [LMH / bar]
		PVDF [kg]	PVP [kg]	CP [kg]	DMAc [kg]	
M1	HEMA ₃₀ -MEA ₃₀	1.20	0.72	0.15	5.01	950
M2	HEMA ₂₄ -MEA ₃₆	1.20	0.72	0.15	5.01	1080
M3	HEMA ₁₈ -MEA ₄₂	1.20	0.72	0.15	5.01	1010
M4	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.15	5.01	3340
M5	HEMA ₁ -MEA ₅₉	1.20	0.72	0.15	5.01	3950
M6	-	1.20	0.72	0.00	5.10	3100
M7	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.08	5.06	4480
M8	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.19	4.99	3110
M9	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.23	4.97	2960
M10	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.30	4.92	2720

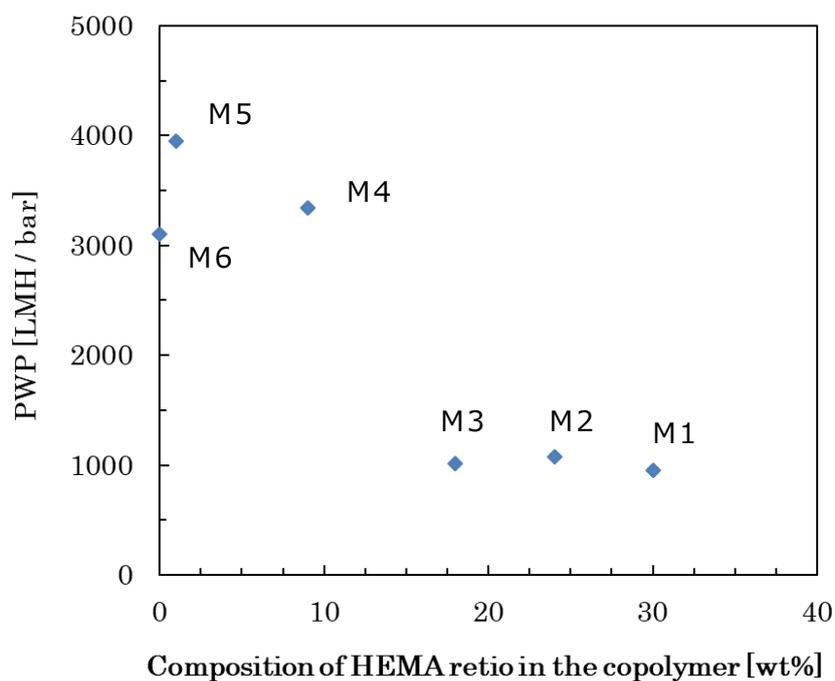


Fig.3- 4 HEMA の共重合比の異なる共重合体を用いて製膜した膜の CP 添加量と膜の透水性の関係

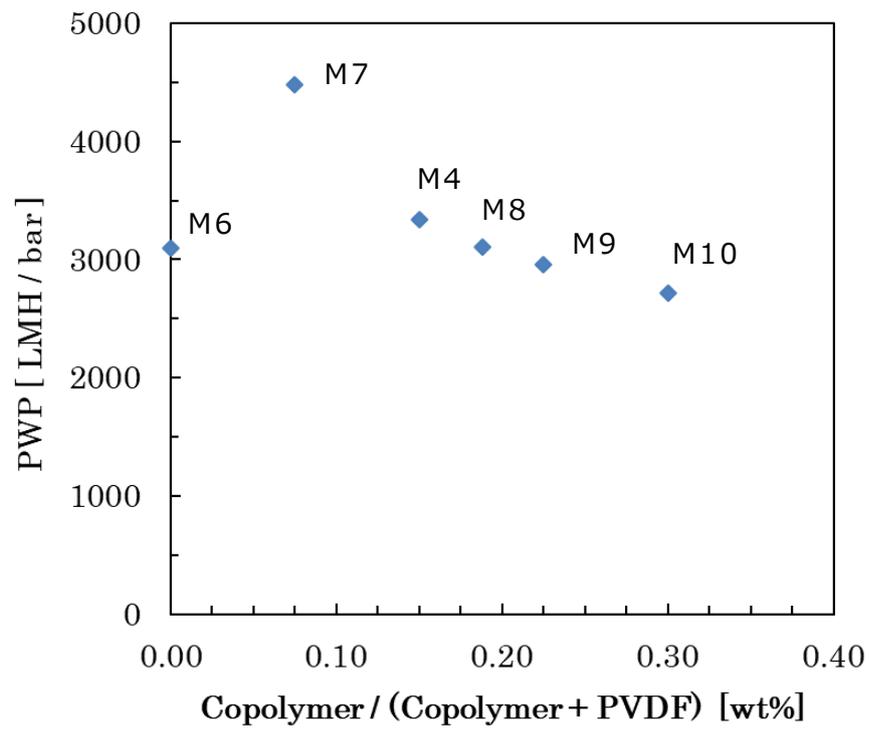


Fig.3- 5 HEMA₉-MEA₅₁ の添加量と膜の透水性の関係

3.3.2 膜の親水性評価結果

膜の親水性を調べるために、エタノールで親水化した膜の透水性と乾燥状態で圧力を変動させて測定した膜の透水性の比を比較した。結果を Fig.3- 6 に示す。共重合体を全く入れていない M6 では、0.5bar までは全く水が出なかった。更に昇圧し、1bar にした際に通水を確認したが、通水率は 10%程度であった。この理由は、洗浄工程で取り除ききれなかった PVP が残存しており、膜が PVDF のみの状態よりも若干親水性が付与されていたためと考える。両親媒性共重合体を付与した膜については、HEMA の共重合比が低い M5 では親水性が低く、0.1bar における通水率は低かった。親水性が高いと考えられる M1 及び M2 は 0.1bar における透水性は 50~60%程度であり、濡れ広がる速度が速かった。M4 は更に濡れ広がる速度が速いが、表面の親水基の量は M1 ほど多くないため矛盾が生じる。0.1bar のデータは水の透過量が少なく、採取水量が安定しないためばらつきを生じていると考える。M6 以外のすべての膜は、0.2bar を超えると約 70%以上の透水性を発現しており、高い親水性が付与できた。

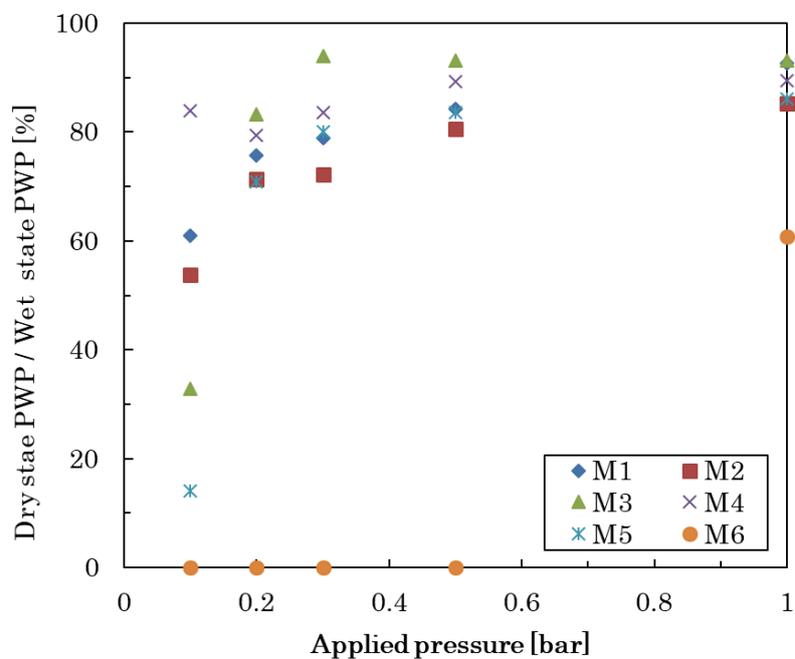


Fig.3- 6 M1~M6 のアルコールで親水化した透水性に対する乾燥状態における各圧力の透水性 ($\Delta P = 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0$ bar)

次に、乾燥状態の膜に対し、低圧で圧力を保持しながら透水性の変化を観察することで、膜の濡れ性を評価した。結果を Fig.3- 7 に示す。共重合体を添加していない M6 は親水性が低いため、30 分後の通水率が 10%未満であった。一方、使用した両親媒性共重合体の HEMA の共重合比が高いほど早い時間で高い通水率を発現しており、使用する共重合体中の HEMA の割合が高いと濡れ広がる速度が速いことが分かった。具体的には、最も HEMA の共重合比が低い共重合体を用いた M5 以外は、5 分の時点で約 80%程度と高い通水率を確認した。

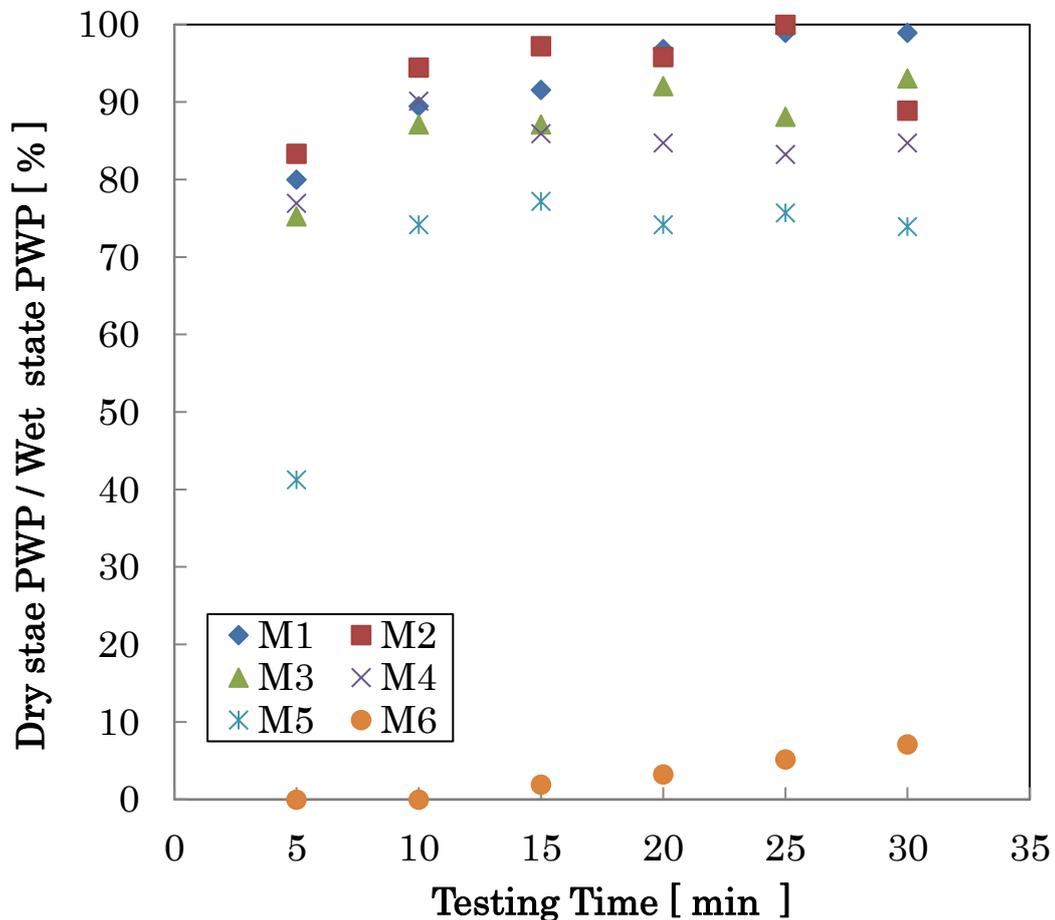


Fig.3- 7 乾燥状態で通水し続けた膜の濡れ広がり性試験結果 ($\Delta P = 0.2 \text{ bar}$)

この濡れ広がるという現象について、膜の表面官能基が再編成していると考えられる。

Fig.3- 8 に PVDF のみの膜と両親媒性共重合体を添加した膜の空気中と水中における孔の最表面における官能基の状態をイメージ化した。空気中では、共重合体は表面エネルギーを最小化するため疎水性成分が表面を覆っているが、水中では逆に親水性の官能基が表層を覆う再編成が起きることが報告されている^{39,40}。本研究においても、空気中では疎水性である PMMA や HEMA などが有するメチル基等の疎水性成分が表面を覆っているが、水中では HEMA 由来の水酸基が最表面に再編成することで偏析し、濡れ広がっているものと考えている。両親媒性共重合体中の HEMA の割合が多い方が、相対的に単位面積当たりの水酸基の量が高くなるため、親水性が高く濡れ広がる速度が速いと考察した。

それぞれの膜の親水性の度合いを数値で比較するため、動的接触角測定で得られた各膜の前進接触角の一覧を Table 3- 2 に示す。膜が水と接触した際に得られる前進接触角の値は、M1~M5 で大きな差は観測できず、今回添加した量における共重合体種の違いは観測できなかった。M1~M5 は共重合体未添加である M6 と比較すると差があったことから、膜表面が親水化されていることが判った。膜が水に触れた瞬間の親水性は共重合体種に依らないという事は、空気中に膜表面がさらされている場合は水酸基等の親水性の高い官能基は最表面に偏析していないが、水中では表面の再編成が起こり、親水性の官能基が最表面に多く存在し、素早く水が濡れ広がるに十分な量存在していると考えられる。M4 および M7~M10 を比較すると、量による傾向は最も共重合体の量が少ない M7 で接触角の値が高くなったが、その他のサンプルでは傾向が見られなかった。共重合体の量が 0.15 を超えると、Fig.3- 6 および Fig.3- 7 の結果から低圧でも膜に水が濡れ広がる傾向が確認できているため、親水性の性能は大きく差が無いと考えられる。

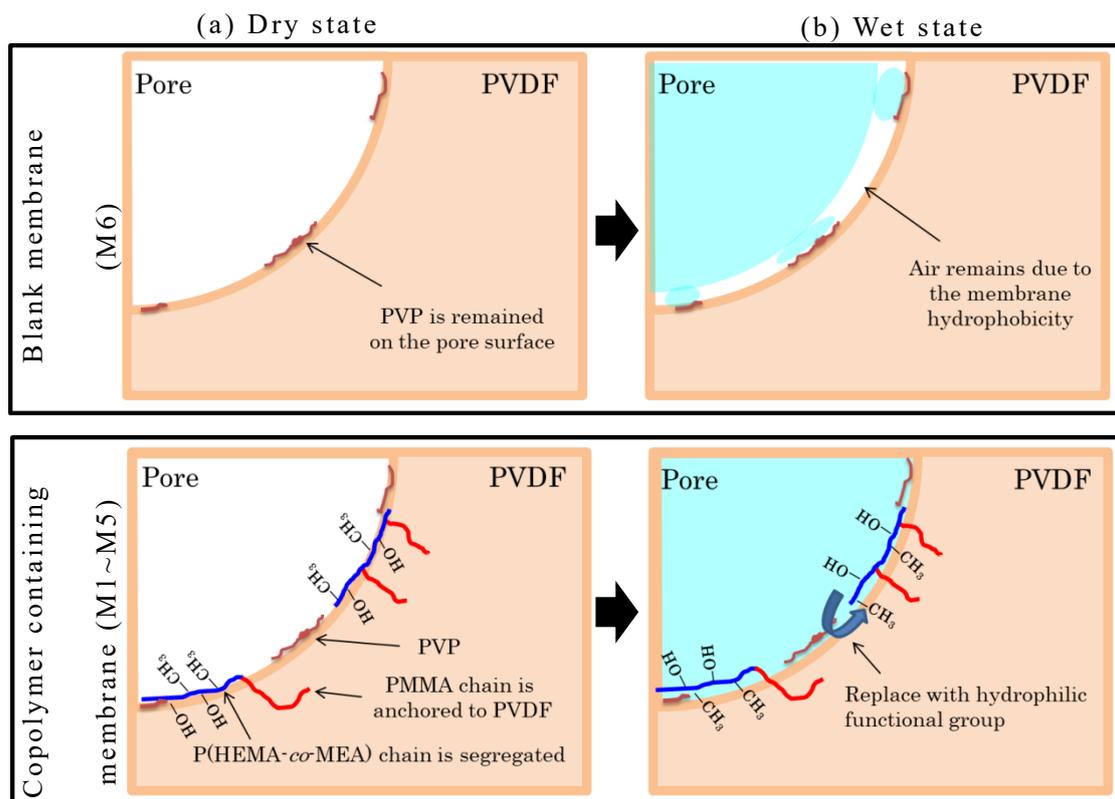


Fig.3- 8 乾燥状態及び湿潤状態における両親媒性共重合体含有膜と、未添加膜の表面官能基の存在状態イメージ

Table 3- 2 動的接触角測定における測定荷重および算出した動的前進接触角

No.	Copolymer	Composition of stock solution				Load FA ₀ [mN]	Advanced contact angle [°]
		PVDF [kg]	PVP [kg]	CP [kg]	DMAc [kg]		
M1	HEMA ₃₀ -MEA ₃₀	1.20	0.72	0.15	5.01	0.091	75.5
M2	HEMA ₂₄ -MEA ₃₆	1.20	0.72	0.15	5.01	0.091	76.1
M3	HEMA ₁₈ -MEA ₄₂	1.20	0.72	0.15	5.01	0.081	77.7
M4	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.15	5.01	0.121	71.3
M5	HEMA ₁ -MEA ₅₉	1.20	0.72	0.15	5.01	0.089	76.4
M6	-	1.20	0.72	0.00	5.10	0.044	83.3
M7	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.08	5.06	0.064	80.2
M8	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.19	4.99	0.093	75.8
M9	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.23	4.97	0.087	76.7
M10	HEMA ₉ -MEA ₅₁	1.20	0.72	0.30	4.92	0.129	70.0

3.3.3 ファウリング試験の結果

MBR を用いたファウリング試験の結果を、Fig.3- 9 に示す。加速的にファウリングを生じさせるために、段階的にろ過 Flux を上昇させていった結果、PVDF のみの膜は膜間差圧が上昇し、物理的な洗浄では取り除けないレベルのファウリングが進行していると考えられる。対して、両親媒性共重合体を添加した耐ファウリング膜は殆ど差圧に変化がなく、表層のファウラントを物理的な洗浄で取り除くことでファウリングを防止できていると考えられる。

以上より、コンセプト通り膜に両親媒性共重合体を付与することで耐ファウリング性が向上した。更に、開発した膜は親水性が高く、膜構造が良好であり透水性の高い膜を得ることができたため、MBR を行う上で省エネルギー、イーザーメンテナンスに貢献できる理想的な膜として期待できる。

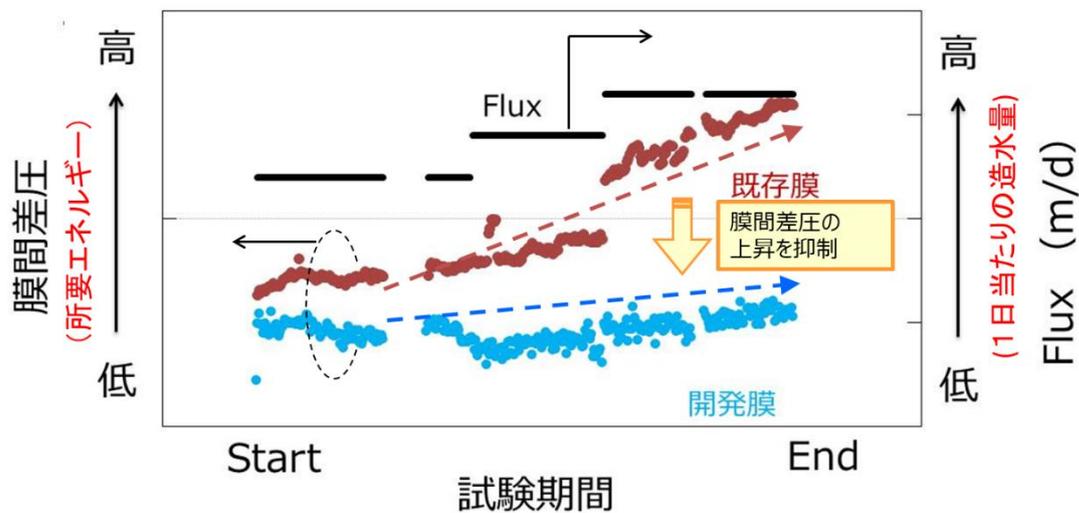


Fig.3- 9 PVDF のみ(既存膜)および耐ファウリング膜(開発膜)を用いた MBR 試験

3.4 結論

HEMA 及び MEA の共重合比を変えた様々な共重合体を使用することで、様々な構造・親水性を有する膜を得ることができた。膜の透水性は使用する共重合体の HEMA 共重合比が低いほど、添加量が低いほど透水性が高い膜を得ることができることが分かった。膜の表面親水性は使用する共重合体中の HEMA の割合が高いほど付与できる傾向にあった。これは、水中において両親媒性共重合体の水酸基が表面自由エネルギーを最小化するため再編成し、親水性の官能基が表面に出てくることによって起きていると考えられ、両親媒性共重合体中の HEMA 含有量が高い方がより親水化しやすいと考えられる。しかしながら、HEMA 含有量が高いほど膜の透水性が低下するため、親水性付与と高い透水性を有する構造の関係はトレードオフの関係があることが分かった。従って、共重合する HEMA 含有量は高すぎない方が良く、数パーセント共重合すれば十分であると考えられる。最後に、加速 MBR 試験の結果、両親媒性共重合体を付与した膜は PVDF のみの膜よりも良好な耐ファウリング性を示した。従って、両親媒性共重合体に MEA と HEMA を適度なバランスで組み込むことで、コンセプト通り膜表面に親水性と耐ファウリング性の双方を付与できると結論付ける。

4. 耐ファウリング膜の事業化に関する検討

4.1 緒言

2章及び3章で得られた結果を元に、親水性および透水性を両立した耐ファウリング膜を開発し、事業化を見据えた検討を行った。本章では、事業化に際して開発した耐ファウリング膜を用いた膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスを提供することで、世界の環境問題改善と将来の安全・安心な人々の生活を担う排水処理システムの創造を実現するための事業戦略について検討した。耐ファウリング膜を用いることでMBRの運転に際する省エネ・イージーメンテナンスに寄与できると期待しているが、顧客価値を提案するためにどのような事業とすべきか考察するため、MBR業界全体の環境を分析した。

はじめに、MBR市場を取り巻くマクロ環境を外部環境分析により把握した。MBR市場の成長を後押しする要因、経済価値、そして顧客価値について考察した。次に、MBR膜メーカーであるMCCを取り巻く環境を分析することで、膜メーカーが置かれるMBR業界のポジションを分析した。

以上を踏まえた具体的な耐ファウリング膜を用いた事業戦略の内容については、非公開とした別紙「イノベーション・ストラテジー成果報告書」に記載した。戦略の詳細については情報機密上述べられないが、その戦略に至るまでの外部環境分析を中心に述べ、耐ファウリング膜を上市することで得られる社会的価値について考察を述べる。

4.2. MBR 業界全体の外部環境：PEST 分析

MBR 業界全体の外部環境を分析するために、PEST 分析を用い、MBR 市場がおかれているマクロ環境を網羅的に分析した。PEST 分析とは、ノースウェスタン大学ケロッグビジネススクールの教授、フィリップ・コトラー氏が提唱した環境分析手法である。PEST 分析はそれぞれ、政治的要因 (Political:P) : 市場競争の前提となる「市場競争のルール」そのものを変化させる、経済的要因 (Economical:E) : 売上やコストなど利益に直結する「価値連鎖」に影響を与える、社会的要因 (Sociological:S) : 売上の元となる生活者の需要構造に影響を与える、技術的要因 (Techological:T) : 市場競争の Key Success Force を担う・変えてしまうといった性質を有している、といった4つの視点で分析を行う⁴¹。各分析において、全世界的なマクロ環境と、特に成長市場である中国におけるマクロ環境を分けて記載した。分析対象とする業界は、以下の通りである。

業界：排水処理市場、主に MBR を用いた排水処理

市場：先進国については大型案件がほとんどであるため、大型案件のみ。途上国については、
現在 MBR 市場として最も成長著しい中国のマーケットを中心に行った。中国市場では、都市部に多くみられる大型排水と、農村部で成長している中～小型の排水を対象とした

4.2.1 政治的要因

全世界的に環境に対する法規制が強化され、各国で排水の基準が厳格化されている。中でも成長市場である中国における水環境関連の法制度について Table 4- 1 に示す。水 10 条を皮切りに、水污染防治法、そして 2018 年初頭に発令された環境保護税の影響で、排水を出すことに関する排出量規制、罰則の厳格化、監視体制の強化、課税が年々強化されている傾向である^{42,43}。このような背景から、法規制が強化される一方で、社会的なインフラ整備が整っていないために、年々法的に処罰される件数が増加しており、犯罪立案案件さえ出ている⁴²。犯罪立案とならないケースであっても排水するだけで税金がかかるため、排水の減量、水質の清浄化、モニタリングの強化など排水市場の成長を後押しする施策は年々強化・増加の見込みであり、より排水処理に対する社会的要求が高まっていくと考えられる。加えて、中国に限らず、先進国・途上国共に環境関連法は強化されていく見込みである。

Table 4- 1 中国における環境関連法制度の一覧^{42,43}

制度名	施行日	内容
水10条	2015年4月	項目には、 ①水質汚染物質排出の全面抑制 ②経済構造の転換促進（再生水の積極的な利用など） ⑥法の執行・監督管理の強化（警告制度による法的執行力の強化など）、 ⑦水環境管理の強化（目標評価設定）など
水污染防治法 改正案	2017年6月	水質汚染に関する地方政府の責任を明確にしたほか、河長制14、市・県政府の水污染防治目標と計画、総量規制制度、汚染排出許可制度を新規増加した。 重点水汚染物排出総量規制指標を上回る、水環境品質改善目標を完成しなかった地区に対し、上級監督部署による行政指導、新規水汚染環境評価報告書の批准を停止するなどの措置を取る等処罰を強化した。
環境保護税法	2018年1月	課税項目と税額基準について具体的に定められている。環境保護税法の課税項目は、大気汚染物、水汚染物、固形汚染物、騒音の4種類に分けられ、種類ごとに税額基準が定められている。 <ul style="list-style-type: none"> • 大気汚染物：1.2～12元/当量数 • 水汚染物：1.4～14元/当量数 • 固形汚染物：5～1,000元/トン、細分類によって異なる • 産業騒音：350～1万1,200元/月、騒音基準（デジベル） の超過分に基づく累進税額基準

4.2.2 経済的要因

MBR 市場の経済的要因として、世界の水供給不足が挙げられる。国土交通省が発表した報告を参照すると、「経済協力開発機構（OECD）の「OECD Environmental Outlook to 2050（2012）」によれば、2000年時点の世界の水需要は約 3,600km³ であり、このうち灌漑用水が約 2/3 を占めています。水需要は 2000 年から 2050 年の間に、主に製造業の工業用水（+400%）、発電（+140%）、生活用水（+30%）の増加により、全体で 55%の増加が見込まれています。2050 年には、深刻な水不足に見舞われる河川流域の人口は、39 億人（世界人口の 40%以上）となる可能性もあると予想されています。水ストレスの程度（水需給が逼迫している状態の程度）を表す指標として、「人口一人当たりの最大利用可能水資源量」がよく用いられます。この指標では、生活、農業、工業、エネルギー及び環境に要する水資源量は年間一人当たり 1,700 m³ が最低基準とされており、これを下回る場合は「水ストレス下にある」状態、1,000 m³ を下回る場合は「水不足」の状態、500 m³ を下回る場合は「絶対的な水不足」の状態を表すとされています⁴⁴と報告されており、Fig.1- 1 でも示したが、中国・中東を中心として深刻な水不足が懸念されている。

特に、排水処理分野は都市開発がなされ、人口が集中して大量の排水が発生することや新設の工場が建設されることで新たな工業排水が出るため、成長が見込まれている分野である。世界の MBR 市場は、Fig.4- 1 にまとめたように、2016 年から 2020 年に向けて年率 8%の成長が見込まれており、2020 年時点で約 460 億円に成長すると分析されている。その中でも、中国の排水処理の普及はこれからであり、膜面積ベースで 52%、金額で 36%と規模も大きいことから魅力的なマーケットである⁴⁵。この背景には、中国の城鎮化（都市化計画）が挙げられる。城鎮化とは、習近平政権の目玉であり 2013 年末の改革開放以降はじめての中央城鎮化工作会議を開催し 2014 年 3 月に「新型都市化計画（2014～2020 年）」が発表されている。この政策は、都市部・農村部の都市との協調、都市と農村の統合、産業の相互作用、保全、調和のとれた開発の基本的な特徴を備えた都市化など

を含む指針であり、中国の経済成長を促進させるための政策である。この計画をもとに、都市部だけでなく農村部も発展していることから、排水の量自体が増えている。このような背景から中国 MBR 市場が成長することを支持するデータは複数みられている^{10,46,47}。中国における市場成長性は最も高く、経済成長性と人口の多さ及び国土の広大さも排水処理の問題を加速させている一因である。

このような背景から、中国では環境産業会社の成長率が高く、MBR メーカーとしても名高い北京碧水源科技股份有限公司（北京碧水源, Origin Water）はその代表例である。市場が成長する中で、財政的な問題から PFI（プライベート・ファイナンス・イニシアティブ）や PPP（パブリック・プライベート・パートナーシップ：公民連携）といった官民提携手法の採用案件が増加している。PFI とは、公共施設等の設計・建設・維持管理及び運営に、民間の資金とノウハウを活用し、公共サービスの提供を民間主導で行うことで効率的かつ効果的なサービスの提供を行う考え方である。公民が連携して公共サービスの提供を行うスキームを PPP と呼ぶ。これは、政府の資金だけでは運用が難しく、また利益を出すためには民間と協業で排水処理を進めることが効果的であると考えられているために普及した仕組みである。従って、国営事業を行う官需の事業を行う会社が有利に案件を採用しやすい傾向にある。

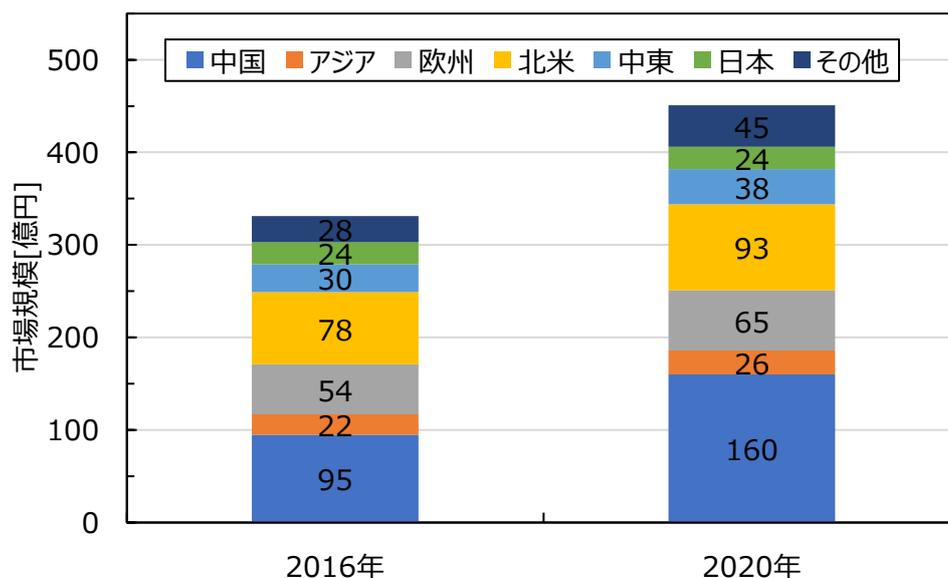


Fig.4- 1 世界の MBR 市場の成長率⁴⁵

4.2.3 社会的要因

世界で注目が集まっている社会的要因の一つに、持続可能な開発目標（Sustainable Development Goals : SDGs）が挙げられる。2015年9月の国連サミットで採択されたSDGsにおいて、水分野は主要な目標として設定されており、ゴール6で水へのアクセスに加え水質・価格の改善が求められている他、ゴール11では水関連災害などの災害による死者や被災者数を大幅に削減することが求められている⁴⁸。「誰一人取り残さない」持続可能で多様性と包摂性のある社会の実現のため、2030年を年限とする目標であり、全世界的な目標であると言える。SDGsの達成に向けた取組は、政府によって実施されるだけでなく、企業の長期的な成長につながるものとして投資家・金融機関・民間企業もSDGsに対する取組を活発化している。従って、SDGsはCSRとしての活動のみならず、企業の本業においても重要な取組となっており注目を集めている。

Table 4-2 に示したように、ゴール6では水供給の問題、衛生面、水のリサイクルを持続可能な状態で幅広い人々に供給することが強く求められている⁴⁹。序論で述べたが、排水処理は、常に経済発展と人間生活における公衆衛生整備の狭間で発展してきた。例えば、中世ヨーロッパでは、都市の発展に伴い人口密集地化は進んだが、下排水設備は不十分な状態であり、糞尿をすべて河川に垂れ流していた。結果、衛生状態の悪化が起これコレラによって大量の命が失われた歴史がある。コレラのような衛生環境悪化によって引き起こされる疫病は、排水処理設備を都市のサイズに合わせて適切に配置することで解決できることが歴史的に証明されている。世界各国で起きる水問題において、社会的にも強い関心が寄せられており、MBR市場成長の後押しをしていることを支持している。また、2020に発生した新型コロナウイルス(COVID-19)によるパンデミックにより、ウイルス除去に関する急激な関心の高まりから、排水・再利用水に混入するウイルスに注目が集まり、膜法によるろ過について関心が集まっている。排水処理膜で直接全てのウイルスを除去するまで至らなくとも、システム全体でウイルスが混入しない健全な水を生み出すことが公衆衛生のレベルを底上げし、パンデミックに対する備えとして見直されていると考えられる。

Table 4- 2 SDGs 目標 6「安全な水とトイレを世界中に」 8 つのターゲット⁴⁹

項目	概要
6.1	2030年までに、すべての人々の、安全で安価な飲料水の普遍的かつ衡平なアクセスを達成する。
6.2	2030年までに、すべての人々の、適切かつ平等な下水施設・衛生施設へのアクセスを達成し、野外での排泄をなくす。女性及び女兒、ならびに脆弱な立場にある人々のニーズに特に注意を払う。
6.3	2030年までに、汚染の減少、投棄の廃絶と有害な化学物・物質の放出の最小化、未処理の排水の割合半減及び再生利用と安全な再利用の世界的規模で大幅に増加させることにより、水質を改善する。
6.4	2030年までに、全セクターにおいて水利用の効率を大幅に改善し、淡水の持続可能な採取及び供給を確保し水不足に対処するとともに、水不足に悩む人々の数を大幅に減少させる。
6.5	2030年までに、国境を越えた適切な協力を含む、あらゆるレベルでの統合水資源管理を実施する。
6.6	2020年までに、山地、森林、湿地、河川、帯水層、湖沼を含む水に関連する生態系の保護・回復を行う。
6.a	2030年までに、集水、海水淡水化、水の効率的利用、排水処理、リサイクル・再利用技術を含む開発途上国における水と衛生分野での活動と計画を対象とした国際協力と能力構築支援を拡大する。
6.b	水と衛生の管理向上における地域コミュニティの参加を支援・強化する。

更に、循環型社会を目指したサーキュラー・エコノミーに対しても関心が高まっている。環境省によると「サーキュラー・エコノミー(CE)とは、持続可能な発展を志向し、より持続可能な手法を用いて一方的な資源の使用や廃棄といった直線的フローから脱却し、様々な分野での技術革新を通して資源の廃棄抑制をしつつ廃棄物を新しい資源として活用するといった資源の循環的フロー「資源のループ」の構築・転換を目指す考え方である。」と記されている⁵⁰。特に化石燃料を原料とするプラスチックに注目が浴びているが、CEを達成するうえでは排出される水の循環を達成することが求められる。最終的には、外部から水を供給することのない無排水化(ZLD: Zero Liquid Discharge)のシステムが達成されることで、排水処理としてのCEが達成できる。この中でも、低設置面積であり処理水の清浄度の高いMBRのシステムはZLDシステムの中に組み込みこむことで再利用するプロセスの負荷を下げるができる。

中国においては、城鎮化に伴う都市部の拡大、農村部の発展に伴い、人口密度が上がっており環境悪化によるPM2.5やSOxなどによる健康被害が深刻化する中で、排水をはじめとした水環境に対する社会的な関心が高まっている^{51,52}。人口密度の上昇は、中国国務院による城鎮化に伴う「一億人非戸籍人口の都市定住を推し進める方案通知」などの後押しにより、近年さらに加速している。都市化が進みライフスタイルが高度化することで、健康、

美容、生活用水の清潔度などに関心が深まっている。また、海外留学者や就労者を国に戻す場合、欧米諸国のライフスタイルの水準レベルまでインフラを整備しないと、母国に帰国したくないというようなメンタリティの部分を回避するために、これら政策が帰国を促すための誘引材料として敢えて表面化させていると考えられる。更に、都市化はグリーン、そして低炭素の都市化という新しい道を開くという文面もあり、先述のSDGsやCEを意識した施策が散見される。

4.2.4 技術的要因

技術的な要因についてはより詳細に、製膜方法、MBR マーケットの細分化（二極化）、IoT・ICTによる遠隔監視の3つの項目に分けて記載する。詳細を以下に示す。

<製膜方法>

MBR 膜の製膜方法は工業的な観点から大きく3種類に大別される。製膜原液を非溶媒に浸漬して相分離させる非溶媒誘起相分離法(NIPS)、熱で相分離を誘起する熱誘起相分離法(TIPS)である。更に相分離のメカニズムは NIPS であるが、多孔体の中心に中空状の繊維補強体を用いて力学強度を上げた Hybrid NIPS と分類される方法がある⁵³。

この中でも、最もバランスの良い方法が Hybrid NIPS であり、近年最も汎用的に用いられている。この Hybrid NIPS で最も使用されている膜素材がポリフッ化ビニリデン(PVDF)である。排水用途で考えると、セラミック膜も非常に良い素材ではあるものの、販売価格が非常に高いため、普及のレベルに至っていない。実際の MBR 膜に用いられている素材の構成比は、ほぼ PVDF で構成されており、凡そ 8 割である¹⁰。

これらの製膜技術・膜素材を用いているメーカーの分類を Table 4- 3 示す。MCC のポジションは Reinforced PVDF NIPS に位置づけられる(Hybrid NIPS と同義)。中国及び世界各国に競合が激しく状況であり、見方によれば用途によって使い分けることを前提として様々な膜メーカーが存在していると考えられる。技術はある程度細分化されているが、PVDF を用いた NIPS プロセスの製膜は MBR 膜を製造するうえでスタンダードな方法になっている。近年においては、セラミックスの膜を製造するメーカーが数社出現しているが、前述のとおり MBR 市場においては主流になっていない。更に、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と PVDF 以外の材料を用いている会社も存在するが、マイナーであり、素材の優位性を MBR 膜として十分発揮できていないというのが現状である。

Table 4- 3 各製膜方法及び素材を用いているメーカー一覧⁵³

膜材料	製膜方法	主要メーカー	中国メーカー
	NIPS	Dow, Evaqua	Memstar, Memsino
PVDF	Reinforced NIPS	Mitsubishi Chemical, Koch, Suez	Motimo, Origin Water, Creflux Hyperon
	TIPS	Toray, Asahi Kasei	Memstar, Scinor
PES		Pentair X-Flow, Inge	Canpure, Zhaojin Motian
PVC			Litree, Mohua
Ceramic		Liqtech, ItN, Nanovation, Pall	Jiuwu Hi-thech, Nanjing Tangent Fluid, Jiangsu Kaimi, Suntar

MBR 膜において中国メーカーの勃興は後を絶たない。MBR 用 PVDF 膜に限らず、浄水用の精密ろ過膜(MF)や限外濾過膜(UF)、海水淡水化用の逆浸透(RO)膜においてもプレイヤーは増え続け、様々な用途の膜を各社が複数保有するケースも出てきている。Table 4- 3 に中国における MF/UF のマーケットのプレイヤーを示す。数が多い為一例であるが、Motimo、Origin Water、Scinor、Hyperon、Canpure、Litree など国内案件受注を中心に新興メーカーが勃興している。Hyperon は、2018 年初頭に Morgan Stanley から 3000 万ドルの増資を確保し、年間 1500 万 m² の生産を達成するというプレスリリースがある。特に中国の市場においてはクリステンセンの呈する「破壊的イノベーション」⁵⁴が起きつつあり、ローエンド型の破壊の兆候が見えつつあると考えられる。これは、NIPS による製膜技術の設備投資が比較的安価となってきたことが主な理由である。例えば、Hybrid NIPS を行う際に必要なものは、製膜装置、膜材料、そして繊維補強支持体である。従来は、製膜装置の中でも特に紡糸ノズルの部材にノウハウが詰まっており、素人が自前で開発することは難しく、主に大手繊維メーカーが多大な研究費をかけて開発してきた。しかし現在は、中国の展示会などでノズル専用のメーカーが NIPS 用のノズルを販売している状況である。また、製膜装置に至っても、それぞれの部材が展示会で売られており、組み合わせるだけで NIPS の製膜装置を作ることが可能である。更に、繊維補強支持体を専用に供給するメーカーも出てきており、膜素材は原料メーカーから買えばよいだけであるため、展示会に 1 回参加するだけで MBR 膜のスタートアップに必要な設備、素材は手に入る状況である。つまり、従来はすべて自社開発・

必要な装置はすべて自前という形態が当たり前であったが、モジュール化が進み、安価に所望の規模で製膜メーカーを立ち上げることが可能な環境へ移り変わっている。但し、ノウハウをもっていない技術レベルが低いメーカーが殆どであるため、MBR 受注の域に至っておらず、起業と倒産を繰り返している。この新興企業間の競争が激化していることから、前述の Hyperon のように資金調達を受けるレベルのメーカーが少なからず産まれてきており、今後大型案件を受注できるレベルに成長する懸念がある。

<MBR マーケットの細分化（二極化）>

プレイヤーが増える中で、都市部と農村部では規模や運転技術レベルの違いから、排水処理における顧客のニーズが異なってきている。Table 4- 4 に MBR 導入案件の規模と求められる技術の違いについて示す。公共の都市排水、産業排水、農村集落排水は全て MBR 膜が採用される可能性が高いことが示されている。都市排水では、一つの排水処理場が処理する水量が、人口密度の高さから 10 万 t/day 以上といった大型の案件が少なくない。そのため、排水処理場に採用される機器や膜の水準が高く設定される傾向にある。例えば中国であっても、都市部の場合には大型案件の入札では、膜は輸入膜（つまり、中国国内産ではない）と指定があるケースが見られ、トラブルがなく安定して運転できる品質であることが重視される。対して農村集落排水に焦点を当てると、コンテナ MBR と記載がある。コンテナ MBR とは、大きなコンテナと呼ばれる繊維補強プラスチック(FRP)筒体の中に通常 MBR で使われる膜モジュールの中でも比較的小さいサイズのもので搭載されている。排水規模に応じて、MBR をよりコンパクトかつ簡素化した装置であり、地方分散化した農村排水向けに成長が見込まれる。

Table 4- 4 中国における排水処理膜のマーケット分類⁵³

分類	公共排水（大型）	工業廃水	農村排水（小型）
アプリケーション	排水処理と再利用	排水処理と再利用	排水処理
主に用いられる技術の分類	MBR	MBR	コンテナMBR
マーケットドライバー	<ul style="list-style-type: none"> ・13次五か年計画 ・水十条 	<ul style="list-style-type: none"> ・水十条 ・水の資源管理システムの厳重化 	<ul style="list-style-type: none"> ・13次五か年計画 ・排水処理の普及率不足
重要な市場の力学	PPPモデルを通じた地域政府との親密性構築(どれだけ政府と密接した関係性を維持しながら案件を受注できるか)	輸入膜を用いた費用対効果のよいビジネスモデルの構築。(膜を導入することで廃液処理にかかるコストに対してメリットが得られるシステム)	PPPモデルを通じた地域政府との親密性構築(どれだけ政府と密接した関係性を維持しながら案件を受注できるか)

中国で代表的なコンテナ MBR は、比較的新しい MBR エンジニアリングメーカーである Jiangxi JDL Environmental Protection のコンテナ MBR である F-MBR がある。この F-MBR は、嫌気・好気槽が一体となっておりプロセスが簡素化されている。これは、前述した都市排水とは対照的で、一集落単位で排水処理を行うために、よりコンパクトな排水処理施設が必要であるが、浄化槽や標準活性汚泥法のような設備では単位設備面積当たりの排水処理量が不十分であり設備が巨大化するなどの問題から、小さい筒体で高次処理可能なコンテナ MBR が採用される傾向にある。しかしながら、コンテナ MBR は設備が極端に簡素化されているため、原水の水質によっては窒素等の処理が不十分になることや、汚泥の濃度が高まることで膜が閉塞する危険性が高く、現地の運転レベルも低いことからトラブルが頻発するケースが多い。そのため、使用される膜は問題が起きても取り換えやすいような安価な膜が採用されるケースが増えてきていることから、前述したマーケットの二極化を助長しており、ローエンド型の破壊を進めている要因となっている。

<ICT、IoT による遠隔監視>

近年、MBR 市場において、ICT、IoT 利用によるサービスを提供するメーカーが増えてきた。IoT 利用の代表例として Kubota 社の水処理遠隔監視システムであるクボタスマートインフラストラクチャシステム（KSIS）が挙げられる。機器の健全性だけでなく、運転管理などを含めたトータルソリューションを手掛けるメーカーが出てきたことは、IoT 化の流れだけではなく、技術的

に安定運転・省エネ運転がニーズとして大きいことを支持している。これらは近年の特許出願動向からも支持される傾向がみられ、特にエンジニアリングメーカーで注力している傾向にある。また、IoT を利用することで省力化が進み、デジタルトランスフォーメーション(DX)を組み合わせることで、最終的にはすべて機械が排水処理を行ってくれるようなフルオートメーションになる可能性があり、世界のどんな場所でも安定した排水処理が可能になると期待されている。

以上より、MBR 膜は PVDF を NIPS で製膜する技術が主流で製造されており、市場の成長に伴い、技術はコモディティ化してきている。そのため、特に成長市場である中国で新興膜メーカーが勃興しており、MBR 膜を取り巻く競争は激化している。また、地方と都市部の排水では規模や求められる技術のレベルが異なることから、コンテナ MBR のような地方特化型の技術が産まれており、用途別のマーケットが産まれている。これは、それぞれのマーケットにおける顧客の Job や Wants⁵⁵が異なるという事実を示唆していると考えられる。都市部に代表される大型排水処理場は技術レベルが高いため、高性能で安定した MBR を求める傾向にあり、省エネなどが主なニーズである。従って、大型排水場で求められる膜は、高性能であり省エネなどのメリットが出せる膜が求められる。一方で、農村部に代表される中・小型はコンパクトであり、運転技術が比較的低いことから簡素化された MBR システムが求められている。ここで求められる膜は、問題が起きてもすぐに取り換えることができる安価な膜である。このことから、排水処理市場は二極化が進んでいると分析した。IoT 技術の進展、普及により遠隔監視が進むことで自動化が進み、より経済合理性の高い MBR システムが普及すると考えられる。従って、将来的には大型だけでなく中～小型案件共にトラブルが減り、膜の健全性はより高いレベルが求められると考える。

4.2.5 PEST 分析まとめ

PEST 分析により世界およびマーケットの中心である中国における MBR 市場の外部環境を Table 4- 5 にまとめた。政治的要因により環境関連法令が強化される背景に、経済的要因である経済の発展に伴う環境汚染と人口増加に伴う水不足がある。また、社会的要因から SDGs や CE といった指針やコンセプトに伴う環境への意識が高まり、社会全体として排水問題に取り組む姿勢が強まっている。これらの背景から MBR 市場は成長が期待される中、技術的要因である製膜技術のコモディティ化によって中国メーカーが勃興しており、MBR 膜を取り巻く競争は激化している。また、地方と都市の排水では規模や技術のレベルが異なることから、マーケットは二極化している。

Table 4- 5 世界及び中国排水市場の PEST 分析結果

PEST	対象国	主要因
Political	中国	<ul style="list-style-type: none"> ・2018/1/1より中国政府が環境保護税を施行したことによる環境税低減対策の活性化 ・2015年に発効した水10条による工業界における水再利用の必然化。2017年中国水質汚濁法改正に伴う自己モニタリング義務化、法責任の強化 ・中国 排水膜国家規格策定による、膜品質強化
	世界	<ul style="list-style-type: none"> ・環境規制関連法強化
Economical	中国	<ul style="list-style-type: none"> ・MBRの水再利用案件で堅調なマーケット成長 ・中国の経済発展に伴う環境汚染の進行 ・中国の環境産業市場の拡大とメーカー売上増 ・中国経済成長による中国国内需要成長。中国メーカーによる地産地消 ・世界の水ビジネス市場は2015年で84兆円、2020年で100兆円を超える見通し
	世界	<ul style="list-style-type: none"> ・世界的な給水サービス不足(2030年で約60%) ・海外における下水道事業の民営化に伴うコストダウン競争の激化 ・財政的な問題から、パブリック プライベート パートナーシップ(PPP)やプライベート ファイナンス イニシアティブ(PFI)などの官民提携手法の採用案件増加
Sociological	中国	<ul style="list-style-type: none"> ・健康意識の高まりによる、水への付加価値の意識向上（美容、飲食、生活用水等） ・新型城镇化（都市化）による農村部の発展、都市部の拡大、インフラ整備強化 ・城镇化が進むことにより、人口密集化に伴う環境被害・健康被害の深刻化 ・Sustainable Development Goals(SDGs)に代表される世界的なインフラ関連整備への後押しと協力体制の強化
	世界	<ul style="list-style-type: none"> ・ウイルス等のパンデミックによる衛生環境強化に関する意識の高まり ・サーキュラーエコノミーといった循環型社会の実現に向けた取り組みの活発化 ・地球環境維持、健康志向、全世界的な安全性および信頼性に対する意識の高まり
Technological	中国	<ul style="list-style-type: none"> ・中国膜メーカーの技術成長（性能向上・安価） ・農村部と都市部におけるMBR形態の変化。農村部はコンテナMBR技術の台頭 ・要求水質基準向上に伴う、濾過膜孔径の細孔化（MF膜→UF膜） ・AI・IoT活用によるモニタリング関連の市場形成および技術革新の加速
	世界	<ul style="list-style-type: none"> ・大型排水市場における長期安定性能を求められる案件の増加と各社付帯機器の開発促進（省エネ、メンテナンスコストdown） ・世界的メーカーのスケールメリットによるコスト競争力強化が進行

4.3. MBR 膜メーカーを取り巻く外部環境分析：5Forces 分析

5Forces 分析とは、ハーバード大学のマイケル・ポーター教授が「経営学の SCP(構造、遂行、パフォーマンス)理論」をもとに業界の競争要因を構造から 5 つに分解したフレームワークである⁵⁶。この 5 つの力は、既存企業同士の競争、買い手の交渉力、新規参入者の脅威、サプライヤーの交渉力、代替品やサービスの脅威に分けられる。この 5 つの競争要因は業界が直面する構造に焦点を当て、卓越した業績を達成するための基準を示すものであり、5 つの競争要因の影響が小さいほど収益性の高い業界であると言える。

まず、5Forces 分析を行う前に、MBR 業界における MCC のポディションを Fig.4- 2 にまとめたとめた。この中から、MBR 膜業界における 5 つの競争要因に該当するものは以下となる。

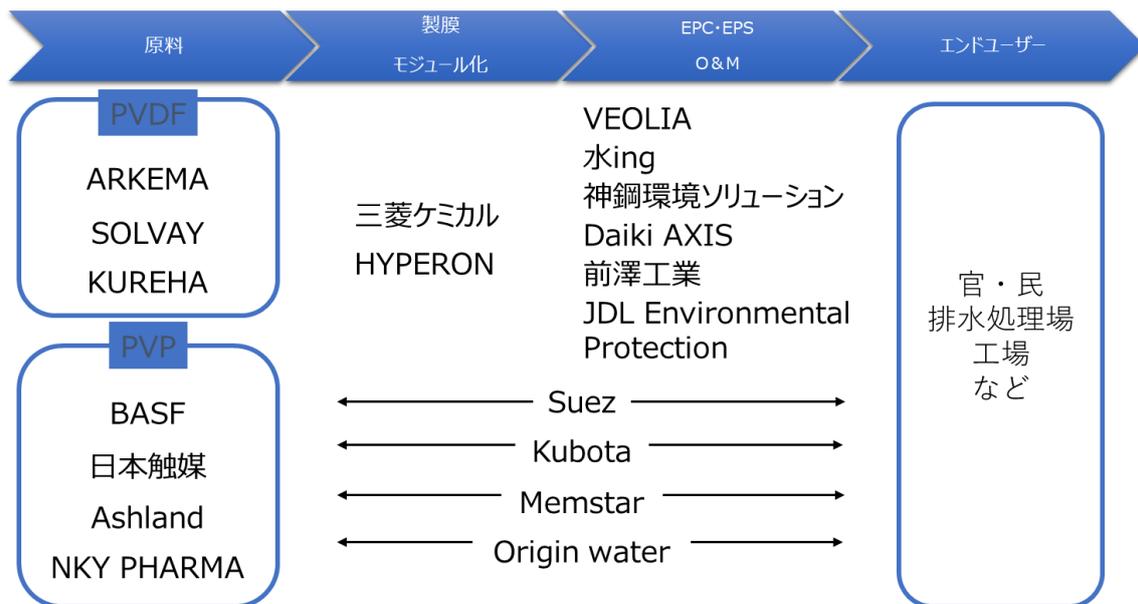


Fig.4- 2 MBR 業界における業界マップ

【5Forces 分析の 5 つの競争要因】

既存企業：MBR 膜・モジュールメーカー

サプライヤー：PVDF に代表される原料を供給する化学メーカー

新規参入者：中国等の途上国 MBR 膜メーカー

買い手 : EPC・EPS を担うエンジニアリングメーカー及び官民排水処理場

代替品 : 排水ピンチテクノロジーまたは排水処理で水の付加価値を上げる技術
(サーキュラーエコノミー、SDGs に貢献)

以降にこの5つの要因について、それぞれ詳細に示す。

(1) 既存企業同士の競争

Fig.4- 3 に2017年時点のMBR市場における膜のシェアを示す¹⁰。No.1のSuez(仏)を筆頭に、No.2~4である北京碧水源(中)、三菱ケミカル(日)、Kubota(日)の3社は調査資料によっては入れ替わることがあり、ほぼ同レベルといえる。この大手4社による競争は、年々激化しており大型MBRの入札に必ずこのうちの2社以上が入っている状況である。市場としては中国が大きく、農村部の中・小型の案件の成長が今後見込まれているものの、全世界の大型案件がMBR市場に占める割合が多い。但し、Hyperonのように中国新興メーカーにおいても大型案件の要求性能に近づくメーカーが出てきており、今後この競争はより激化すると考えられる。世界各国でMBRに使用できる膜を保有しているメーカーが存在し、それぞれのメーカーの成長次第ではより競争環境は激化することが予想される。但し、現状はこのTop 4メーカー同士の争いであり、均衡状態といえることから競争は中程度とした。

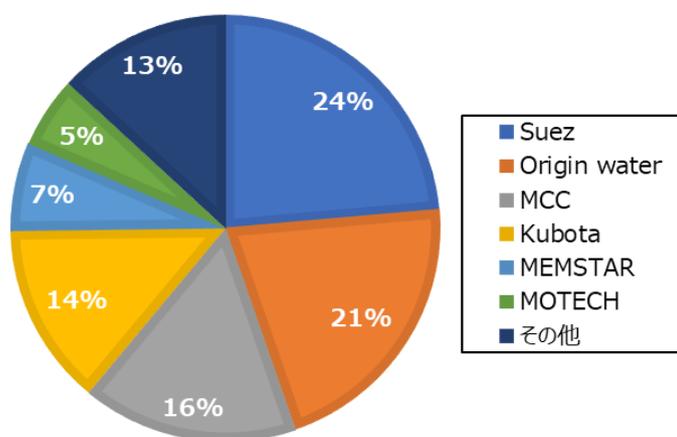


Fig.4- 3 世界のMBR膜売上シェア比率(2017)¹⁰

(2) サプライヤーの交渉力

膜メーカーから見たサプライヤーは、原料を販売する化学メーカーである。原料は品質がそれほど求められない膜を製造する場合は、材料の品質基準が問題視されない場合が多く、スイッチングコストは低い。しかしながら、実際に製膜に使用する材料は、大手化学メーカーの Top 企業の品質が直接膜の品質に影響するケースが多く、スイッチングコストは決して低いとは言えない状況である。特に、MBR 膜の原料は PVDF がメインであるため、Arkema(仏)、Solvay(白)、Kureha(日)が 3 大メジャーであり、高い品質の PVDF を提供している。また、PVP メーカーである日本触媒(日)、BASF(独)、Ashland(米)といった Top メーカーが高い品質を有した PVP を提供することで、膜製品の品質を維持している。しかしながら、これら Top 数社の品質差は膜メーカーの好みはあるものの、総合して軽微であるため、Top 数社の中で供給メーカーを変えることは比較的容易になっており、様々な交渉がしやすくなっていることから膜メーカーから見たサプライヤーの脅威は弱いと分析した。

(3) 新規参入者の脅威

新規参入者の脅威は、大型案件と中・小型案件で異なる。大型案件については、求められる品質のハードルが高い為新規参入が難しい。特に、スタートアップ企業が大量かつ高品質に安定して膜を生産することは困難である。品質を高めて利益を出すためには、規模の経済と経験値が必要であり、一朝一夕で手に入るものではない。規模の経済とは、生産規模が最適レベルから正負からどちらかの方向へ少しでもずれると、企業は非常に大きなコスト負担を被ることになる。最適レベルは、需要と供給のバランスと生産規模による固定費の低下等によって計算される規模の経済曲線の変曲点で示される⁵⁷。また、特に大型案件は保障の面も厳しく、何かトラブルがあった場合は膜メーカーが損害賠償を求められるケースがあり、中小規模のメーカーではこの要求に耐えることが難しいため、参入障壁となっている。加えて、保証は実績によって説得性を有するものであるため、Top4 社の地位は盤石である。

一方で、中～小型案件は農村集落排水に代表されるような地方分散型の市場であるため、ローカルのエンジニアリングメーカーが各々の自治体を管理しており、コンテナ MBR のような特殊な MBR の形態をとっている。地方自治体の MBR 運転技術、エンジニアリングメーカーの運転技術レベルが低いため、この市場に要求される膜の品質は決して高いものではない。そのため、中国では新興メーカーが参入しやすく、また Top4 社はスケールメリットが出しにくく、利益がとりにくいため意識的に参入しているメーカーは少ない。Kubota 社は平膜を用いていることからイージーメンテナンス性を謳ってこの農村集落排水に参入しており、年々増益傾向との現地ヒヤリングを得ている。中国で新興メーカーが勃興している状況は、現地展示会等で調査を行っているが、実際に多くの膜メーカーが確認できている。Table 4- 6 に 2019 年度に上海で開催された展示会に参加した際に、特に MBR 膜を扱うメーカーを調査したデータの一部を記載した。数だけでも約 20 程度あり、毎年新しいメーカーが展示会に参加している状況である。更に、事実は定かではないが公称している年間生産量が多く、大型案件採用を見越していると見ることが出来る。PEST 分析で述べたようにマーケットが成長していることから、ベンチャーレベルで新規参入が後を絶たない状況である。これは、技術のコモディティ化が起きていることを裏付けている。

以上より、新規参入者の脅威は、大型で弱く、中～小型で強い傾向にある。

Table 4- 6 2019 Aqua Thch 上海 独自調査による中国出典 MBR 膜メーカー抜粋

メーカー名 (中国語)	メーカー名 (英語)	膜種	用途	年生産量ヒヤリングベース (カタログ値)
北京海普润膜科技有限公司	Beijing Hyperon Membrane Technology Co., Ltd.	PVDF膜	MBR	(昨年は1000万m ² /y) 1500万m ² /y(2019年)
深圳市立昇净水科技有限公司	Shenzhen Litree Purifying Technology Co.Ltd	PVDF/PVC	MBR (31m2)/浄水	PVDFは400万m ² /y (ヒヤリング) (昨年は150万m ²) 300万m ² /y
济宁普悦环保科技有限公司	PUYUE HUANBAO	PVDF膜	MBR	
江苏碧洁环保科技有限公司	Jiangsu Bijie Environmental Protection Technology Co., Ltd.	PVDF膜	MBR	
天津海普尔膜科技有限公司	Tianjin Hipure Membrane Technology Co., Ltd.	PVDF	浄水、排水	
恩欧凯(无锡)水处理技术有限公司	NOK(Wuxi)Water Treatment Technology Co.,Ltd	PVDF膜	MBR	数十万m ² /y
Suez	suez	PVDF膜		
江苏大孚膜科技有限公司	Jiangsu DAFU Membrane Technology Co.,Ltd	PVDF平膜	MBR	
中山朗清膜並有限公司	ZHONGSHAN LONKEE MEMBRANE INDUSTRY CO.,Ltd	PVDF膜	MBR、浄水	
宁波水芭膜科技发展有限公司	NINGBO SHUIYI MEMBRANE TECHNOLOGY DEVELOPMENT CO.,LTD	PVDF膜	MBR	
浙江水芭环境科技有限公司		同上	同上	
上海膜芮环保科技有限公司	SHANGHAI MORUI ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY CO.,LTD	PVDF膜	MBR	
苏州苏净环保新材料有限公司	SUZHOU SUJING ENVIRONMENTAL PROTECTION NEW MATERIAL CO.,LTD	PVDF膜	MBR、浄水	
上海新纳普膜分离科技有限公司	Shanghai SINAP Membrane Tech CO.,LTD	PVDF平膜	MBR	
山东膜泰环保科技有限公司	Shandong Memtown Eco-technology CO.,Ltd	PVDF膜	MBR	500万m ² /y
上海蓝景膜技术工程有限公司	Shanghai MegaVision Membrane Engineering & Technology Co.,Ltd	PVDF膜+平膜	MBR	中空系： 3000~5000m ² /day 平膜：1万m ² /y
江苏龙微纳米科技有限公司	Jiangsu Dragon Micro-Nano Technology Do.,Ltd	PVDF膜	MBR	800万m ² /y
厦门世脉科技有限公司	Xiamen Smmem Technology Co.,Ltd	PVDF膜	MBR	100万m ² /y
海瑞膜科技南通有限公司	Harry Membrane Technology Nantong Co.,Ltd	PVDF膜	MBR	1500m ² /day
天津碧水源膜材料有限公司		PVDF膜	MBR	MF:800万m ² /y, UF:400万m ² /y (北京オリジンベース)

(4) 買い手の交渉力

膜メーカーからみた買い手は EPC(Engineering, Procurement, Construction & Commissioning)や EPS(Engineering, Procurement, Supply)を担うエンジニアリングメーカーである。国内以外は、代理店に販売したのちにエンジニアリングメーカーに販売するケースがあるが、交渉力を決めているのはエンジニアリングメーカーによるところが大きい。エンジニアリングメーカーは、エンドユーザーである浄水場やそれらを管理する行政とのコネクションが強く、膜メーカーへの交渉力を強めている。そのため、MCC 以外の 3 社はエンジニアリング機能を有する膜・エンジニアリング一体の会社であり、この交渉力を自社に取り込むことで最小化している。MCC はエンジニアリングメーカーを保有しているが、機器販売に限定しているため Suez 等の運転やメンテナンスなどを手掛けるメーカーとは MBR ビジネスにおいては同一視できない。エンジニアリングメーカーは、エンドユーザーの顧客情報の中でも、特に MBR 運転にかかわる情報を独占的に有しているため、設計能力が高く、自社の膜を使った低エネルギー、安定運転のシステムをパッケージ化して売ることができる。従って、Kubota 社のように遠隔監視などを容易に導入することができると考えられる。MBR 案件の入札のスペックなどをコントロールすることも比較的容易であり、膜メーカーへの交渉力は強いと分析した。

(5) 代替品やサービスの脅威

MBR の普及は、PEST 分析における Sociological の部分で述べたように、環境問題と循環型社会を達成するために Political の部分で述べた法的規制が厳しくなっていることが背景にある。この課題に対する MBR の代替技術は2つの観点からそれぞれ別の技術が考えられる。

1つ目は、排水そのものを少なくする、排水ピンチテクノロジーが考えられる。ピンチテクノロジーとは、工場の各ユースポイントの諸条件をもとに、物質・熱の最小必要量およびフローシートを策定する解析手法である。例えば、環境対策、排水放流費用の高騰、濁水対策などの理由により、用排水の節減が求められており、工場全体の最適な水利用ネットワークを提案するピンチテクノロジー解析により、節水計画をたてることができる。従って、主にプロセスの合理化の手法として用いられる。排水自体の容積が減れば、MBR に供される水量は減るため、MBR の市場拡大を抑制する可能性がある。しかし、現段階では排水を全く出さないという事は難しく、ZLD を見越した排水を回収利用するにも高次処理された水が得られる MBR を使用することが合理的であるため、複合する技術として位置付けられると考えられるため、大きな脅威とは言えない。

2つ目は、排水処理の価値に注目する。排水処理は、排水をそのまま垂れ流しにするのではなく、清浄化することで再利用できることや、環境汚染を最小化することで過ごしやすい社会を構築することであるため、「排水処理で水の付加価値を上げる技術」ととらえることができる。この観点で MBR を代替する排水処理技術は今のところ見られないため、脅威は小さいと考えられる。将来的には藻類などを用いた有価物回収などの可能性がある。例えば、米国ミズーリ州の Clearas Water Recovery 社が手掛ける排水で藻類を培養することで水を浄化し、更に増えた藻類を副産物として利用することを目的とした手法がある。この中で、藻類と水の分離には MF/UF が使用されており、MBR に使用されるような膜モジュールが使用されている。この方法は、MBR では分解処理の難しい窒素やリンを藻類に処理させ、炭素は藻類自身に固定化するというメリットがある。一方で、効率化するためにはフォトバイオリアクターのような高額

の反応器が必要であり、処理効率などに課題がある。そのため、MBRを完全に代替する技術とはならないまでも複合する技術としては興味深い分野であり、今後代替される可能性は少なからずあるが、当面は小さいと考える。

以上より、代替品やサービスの脅威は小さいと結論付けた。

以上の分析により、MBR膜業界の競争環境をTable 4-7にまとめた。原料のコモディティ化によりサプライヤーの交渉力が弱く、買い手であるエンジニアリングメーカーが入札の意思決定に強い影響を与えるため、膜メーカーへの交渉力が強い。その中で、製膜技術自体がコモディティ化してきているため新規参入のハードルが下がってきており、特に中・小型の案件では求められる膜のレベルが低いことで新規参入の脅威が高い。一方で、大型の案件は、品質が求められるため、大手膜メーカーが席卷しており新規参入の脅威は低い。代替品に関しては、MBRが比較的新しい技術であるため、考えられる技術は少なく脅威は弱い。この業界構造は、MBRだけでなく、浄水膜や逆浸透膜(RO膜)といった用途の異なる膜業界でも同様であると考えられ、膜メーカーのおかれる競争環境の一般例とも考えられる。

Table 4-7 MBR膜業界における5Forces分析まとめ

Forces	脅威の程度	分析内容まとめ
既存企業同士の競争	中	<ul style="list-style-type: none"> ・業界内の市場成長率は好調 ・大型案件が主流であり、主要各社による入札がメイン ・中～小型は地方メーカーが受注することがあるが、市場全体に与えるフォースは弱い
サプライヤーの交渉力	弱い	膜に必要な原料メーカーは複数種選ぶことが可能であり、スイッチングコスト低い
新規参入者の脅威	中～小型：強い 大型：弱い	<ul style="list-style-type: none"> ・中～小型：中国国内中空糸膜メーカーの台頭が著しい ・大型品：質レベルが一定にならないと業界入りできない
買い手の交渉力	強い	<ul style="list-style-type: none"> ・入札資料作成段階で政府とのコネクションが作りやすい ・膜メーカーを選ぶ立場 ・水処理トラブル=膜が悪いといいやすい。顧客情報を独占している
代替品やサービスの脅威	弱い	<ul style="list-style-type: none"> ・代替できる排水処理技術は当分ないとの見通し ・藻類やピンチテクノロジーなどあるが、膜またはMBRとの組み合わせが現実的

4.4 耐ファウリング膜を用いたビジネスの方向性

MBR 業界全体の外部環境分析から、MBR 市場は今後も成長が期待され、世界の水問題を解決する重要な手段として発展していくと期待できる。その中でも、製膜技術のコモディティ化によって中国メーカーが勃興しており、MBR 膜を取り巻く競争は激化している。また、地方と都市の排水では規模や技術のレベルが異なることから、マーケットは二極化していると分析した。また、MBR 業界における膜メーカーを取り巻く外部環境では、業界内の競争において大型案件が主であるために新規参入の影響は小さく、競争は大手膜メーカーで均衡状態にある。しかしながら、エンジメーカーはエンドユーザーに近く、また MBR の運転に関する情報・技術を有しているため膜メーカーへの交渉力が高く、MBR 業界全体の主導権を握る存在であると分析した。この分析結果から MBR 業界において、膜メーカーである MCC が耐ファウリング膜を用いて行うビジネスについて以下に考察する。

(1) 対象マーケットと提供価値

耐ファウリング膜は特に大型の MBR 市場で求められる省エネ・イージーメンテナンスに寄与できる性能を有していると考えられる。耐ファウリング膜は、MBR 最大の課題の一つであるファウリングを抜本的に解決した膜であり、膜の洗浄に関する費用やエネルギーを下げることが可能であることから、単位増水量あたりの動作エネルギーを下げることが可能と考えられる。3章で示した MBR の運転試験では、耐ファウリング膜はろ過流速(Flux)に対する膜間差圧の上昇が既存の PVDF のみの膜と比較して大幅に抑えられていることを証明したため、この確度は高いと期待する。耐ファウリング膜の有する機能と、マーケットのニーズである省エネ・イージーメンテナンスが十分一致していると考えられるのは大型の MBR 市場であり、二極化するマーケットのうちハイエンドの顧客が対象であると考えられる。この顧客に対して既存メーカーと耐ファウリング膜を用いることで差別化を図り、十分な利益が得られる価格で販売し、より高いコスト・エネルギーパフォーマンスの MBR を提供することが顧客価値であると考え。この顧客価値を満たす差別化を達成することができれば、MBR 市場における競争優位が達成できる。但し、MCC は膜

メーカーであり、膜売りがメインのビジネスである。耐ファウリング膜の能力を最大限活かすためには、膜の機能を活かした運転技術を組み合わせることで達成できると考える。この部分はエンジニア主体になるため、MCC がコントロールしにくい難点がある。顧客が求めるものは耐ファウリング膜そのものではなく、耐ファウリング膜が提供するソリューションとしての省エネ・イージーマンテナンスであり、これが提供価値である。従って、これらを達成するためには耐ファウリング膜が MBR 運転において担う要素を明確化し、必要な技術要素と組み合わせたパッケージとして売り出すことで、耐ファウリング膜の能力を最大化できると考えた。

(2) 膜の価値を最大化するための手段

耐ファウリング膜の能力を最大化し、顧客価値を最大化するために MBR の運転における各プロセスを細分化して分析する。Fig.4- 4 に MBR 運転における各プロセスの要素技術を示す。

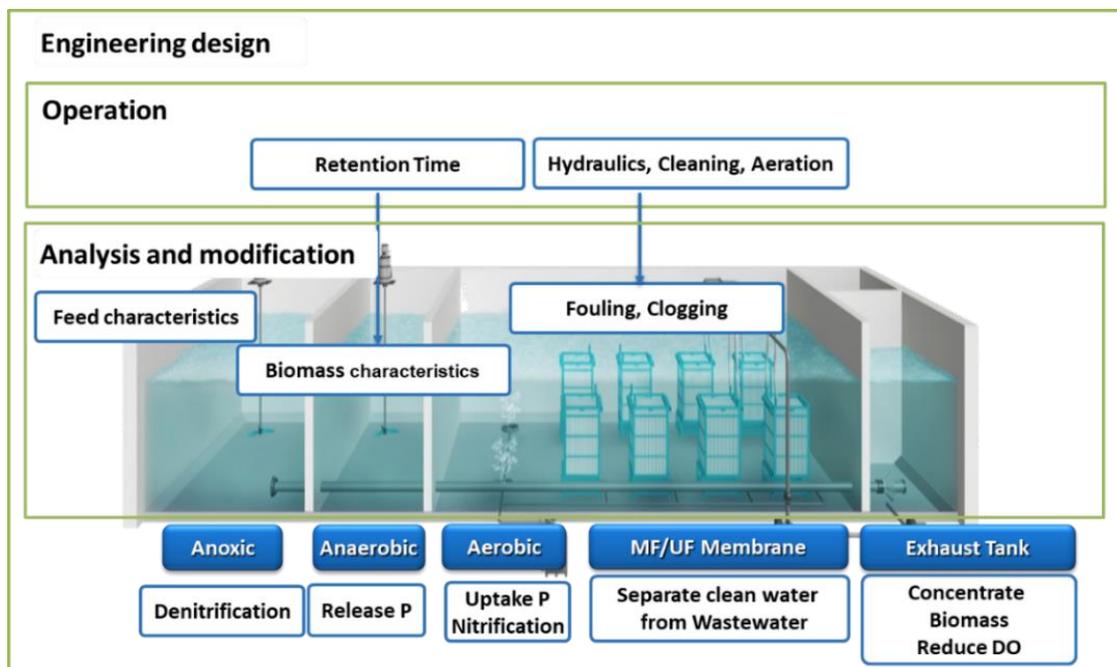


Fig.4- 4 MBR 運転における各プロセスの要素技術

全体を運営するエンジニアリングデザインの中に、MBR を運転するためのオペレーションに関する項目があり、このオペレーションは様々な分析結果や部材の改良技術によって条件が決められている。例えば、ある敷地面積である水量の排水を処理しようとした場合、施工業者によって MBR 設備の規模が決まる。原水の水質・水量によって処理槽の大きさ、設置する膜面積、前処理の方法などがデザインされる。ここに膜メーカーとエンジメーカーが入札によって決まり、運転方法と膜が決まる。水質、バイオマス、動作エネルギーなどの分析や膜の改質、散気管の改良、バイオ製剤による汚泥の改質などが行われ、最適な運転条件を設計し、オペレーションに反映させるという流れである。特にオペレーション条件は経時的に最適化され、分析結果や改良を繰り返すことで安定・省エネ運転を追求する形となる。この中で、耐ファウリング膜は Fig.4- 4 中の MF/UF Membrane に該当し、従来の膜を改良したものであると言える。この膜をファウリング、クロッキングさせない技術としてオペレーションにおける水力学的な槽内の設計や、洗浄方法及び散気方法を組み合わせている。つまり、耐ファウリング膜の能力を活かすためにはこれらの技術要素とパッケージ化することが効果的であり、省エネ・イージーメンテナンスというソリューションを提供するためには不可欠な要素であると考える。

(3) 具体的な提供価値と技術パッケージ

パッケージ化する技術を具体化するために、顧客価値として数値化された省エネに関する指標をもとに、この指標が変動する構成要素を技術的に分けることで、より省エネに寄与率の大きい技術を抽出した。MBR 運転の省エネを評価する指標に、SADp (Specific Aeration Demand per permeates volume : 1m^3 の排水を処理する際に必要な曝気風量)や SADm (Specific Aeration Demand per membrane are: 単位膜面積あたりの曝気量)がある。Fig.4- 5 に MBR 運転における電気コスト構成比率を示す。MBR 運転でもっともコストがかかっているのは電気代であり、A.Fenu らによると電力消費量の約 40%が散気管を用いた曝気に使用されている⁵⁸。SADp を下げる具体的なアプローチとし

て、造水量を上げる、曝気風量を下げる方法が挙げられる。また、全体の省エネルギー化には、曝気風量を下げるだけでなく、全体のエネルギー効率を上げるアプローチが不可欠である。

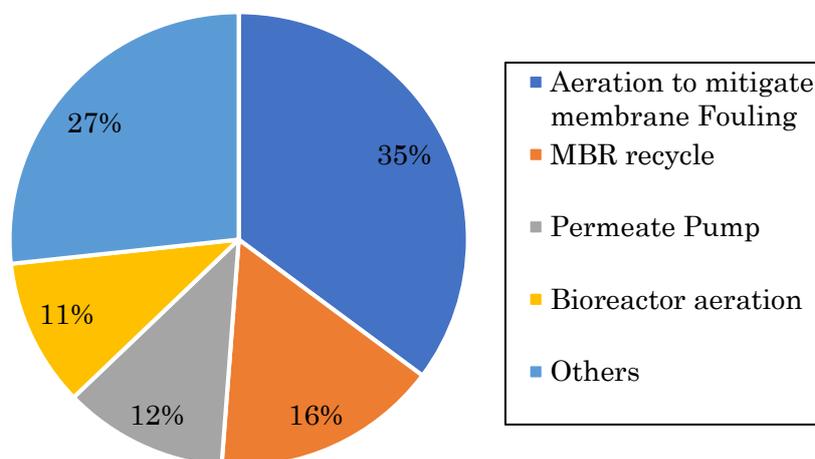


Fig.4- 5 MBR 運転における電気コスト構成比率⁵⁸

造水量を上げることで SADp が下がる理由は、SADp は 1m^3 の水を処理するために必要な曝気風量であるため、曝気風量が同じであれば運転する透水性が高ければ高いほど SADp は低い値となり、省エネルギー化できる。従って運転する透過流速 (Flux) が高ければ高いほど SADp は低くなる。Flux を高く設計する手段として、膜の集積度を上げることで単位設置面積当たりの膜面積をあげる方法などが挙げられるが、開発した膜は抜本的にファウリングしにくく汚れにくいいため、同一集積度においても運転方法を最適化することで曝気風量を変更しなくても高い Flux で運転できる可能性がある。

更に、膜や散気管を用いた MBR 全体のトータルエネルギーコストを下げる技術として、様々な工夫がある。例えば、運転に際してポンプの稼働時間を最適化することや、ポンプを使わずに位置エネルギーを用いた重力ろ過（サイフォンろ過ともいう）を用いる方法である。これは、例えば Kubota 社が特許出願を積極的に行っている。このように、エンジンメーカーの持つ運転技術や散気管などの機器と組み合わせることで、顧客価値である省エネ・イージーメンテナンスに寄

与可能なパッケージを形成可能であり、耐ファウリング膜の能力を最大化する上でも必須の技術になると考えられる。

(4) エンジメーカーの交渉力を下げる

膜メーカーが膜売りのビジネスをするうえで、業界内で高いプレゼンスを発揮しながら業界の価格や潮流をコントロールしながらビジネスを進めていきたいが、エンジメーカーの交渉力が高い為に、膜の販売価格を上げにくいことや、トラブルに対して本質的な原因を追究できないなどの不都合が多い。これは、そもそも MCC にエンジ機能が不足していることが課題であると考え。そのため、自社にエンジ機能を強化する必要がある。この手段については、別紙のイノベーション・ストラテジー成果書に記載した。

(5) 結論

耐ファウリング膜を用いた MBR ビジネスでは、マーケットの中心である大型排水にポートフォリオを置き、より差別化したビジネスの展開が競争優位性を確保する有効な手段であると考え。耐ファウリング膜を用いたビジネスの提供価値である、省エネ・イージーメンテナンスは膜のみならず様々な要素技術によって最大化できると考える。そのためには省エネ指標の一つである SADp を下げる散気管や運転の最適化技術と組み合わせることが必要であるため、膜単体のビジネスよりもこれらの技術をパッケージ化することでより顧客価値を最大化できると考察した。

4.5 結論

本章では、開発した耐ファウリング膜を用いた膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスを提供することで、現状の環境問題改善と将来の安全・安心な人々の生活を担う排水処理システムの創造を実現するための事業化について検討した。

PEST 分析により世界およびマーケットの中心である中国における MBR 市場の外部環境を分析した。政治的要因により環境関連法令が強化される背景に、経済的要因である経済の発展に伴う環境汚染と人口増加に伴う水不足がある。また、社会的要因から SDGs や CE といった指針やコンセプトに伴う環境への意識が高まり、社会全体として排水問題に取り組む姿勢が強まっている。これらの背景から MBR 市場は成長が期待される中、技術的要因である製膜技術のコモディティ化によって中国メーカーが勃興しており、MBR 膜を取り巻く競争は激化している。また、地方と都市の排水では規模や技術のレベルが異なることから、マーケットは二極化している。

更に、MBR 膜業界の競争環境を 5Forces 分析によって分析した。原料のコモディティ化によりサプライヤーの交渉力が弱く、買い手であるエンジニアリングメーカーが入札の意思決定に強い影響を与えるため、膜メーカーへの交渉力が強い。その中で、製膜技術自体がコモディティ化してきているため新規参入のハードルが下がってきており、特に中・小型の案件では求められる膜のレベルが低いことで新規参入の脅威が高い。一方で、大型の案件は、品質が求められるため、大手膜メーカーが席卷しており新規参入の脅威は低い。代替品に関しては、MBR が比較的新しい技術という事もあり、考えられる技術は少なく脅威は弱い。

従って、耐ファウリング膜を用いた MBR ビジネスでは、マーケットの中心である大型排水にポートフォリオを置き、より差別化したビジネスの展開が競争優位性を確保する有効な手段であると考え。この中で、耐ファウリング膜を用いたビジネスの提供価値である、省エネ・イージーマンテナンスは膜のみならず様々な要素技術によって最大化できると考える。そのためには、SADp を下げる散気管や運転の最適化技術と組み合わせることが必要であるため、膜単体

のビジネスよりもこれらの技術をパッケージ化することでより、顧客価値を最大化できると結論付ける。

5. 結言

世界の経済発展に伴い深刻化する環境問題の中でも、排水処理に焦点を当て、全世界の都市排水処理設備及び地方排水設備において、膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスを提供することで、現状の環境問題改善と将来の安全・安心な人々の生活を担う排水処理システムの創造を目指す。そのために、MBR最大の課題である、ファウリングと呼ばれる膜汚染を抑える耐ファウリング膜を開発した。この耐ファウリング膜を事業化し、企業としても成長し続けることを目指し、耐ファウリング膜の開発及び事業化について以下の結論を導いた。

<1章>序論

深刻化する排水処理問題の解決策として、処理水の再利用が簡便である点からMBRが注目されている。MBR最大の課題であるファウリングを抑止するためには、膜に両親媒性共重合体をブレンドすることで膜を親水化し、ファウリング現象を抜本的に解決することが重要である。但し、膜の親水化と工業レベルで実用可能なる過性能を有するほどの構造制御は両立が難しく、当社のような膜を扱う化学メーカーではない場合は達成が困難であると考えられる。

<2章>耐ファウリング膜の調製と構造制御

1章で述べたファウリング現象を抑止する事を目的に、ファウリング機能を膜に付与する両親媒性共重合体を合成し、製膜原液に両親媒性共重合体をブレンドすることで耐ファウリング膜を得た。触媒的連鎖移動重合(CCTP)から得られたポリメタクリル酸メチル(PMMA)マクロモノマーを用いた両親媒性共重合体の合成は、使用するモノマーのメタクリレートの仕込み比が大きい条件下では分子量が低下する傾向にあった。これはマクロモノマーがメタクリレートに対して連鎖移動剤として働くためである。得られた膜中の両親媒性共重合体の含有率は、両親媒性共重合体中の2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)含有量が高い方が、取り込まれる共重合体量が少ない傾向にあり、凝固浴中に両親媒性共重合体が溶出しやすく

なると考えた。両親媒性共重合体中の HEMA 含有量が高いと、得られる膜の表面構造には大きな差はなかったが、SEM を用いた断面構造観察で差が見られた。具体的には、添加した両親媒性共重合体の HEMA 含有量が高ければ高いほど、断面における内表近傍の孔の孔径が小さくなっている領域が存在しており、膜として固定化される際に孔が球状構造に近い構造となっていることが分かった。この理由は、共重合体中の HEMA の割合が高いと HEMA の含有する水酸基がポリフッ化ビニリデン(PVDF)のジメチルアセトアミド(DMAc)に対する溶解性を低下させることで、相分離しやすい製膜原液になったためと考えた。従って、膜に耐ファウリング性及び親水性を付与するために、より効果の高いと考えられるより親水性的なポリマーを添加すると、膜の構造は共連続構造から球状構造になってしまい、透水性が低下する懸念があることが分かった。

＜3章＞耐ファウリング膜の性能評価

2章で述べたように、HEMA と MEA の共重合比を変えた様々な共重合体を使用することで、様々な構造・親水性を有する膜を得ることができた。この膜の透水性は、使用する共重合体の HEMA 共重合比が低いほど、添加量が低いほど透水性が高い膜を得ることができる傾向にあった。これは2章の構造解析と一致する結果であった。膜の表面親水性は使用する共重合体中の HEMA の割合が高いほど付与できる傾向にあった。これは、空気中では両親媒性共重合体の疎水性の官能基が表面を覆っていたが、水に触れることで水酸基が表面自由エネルギーを最小化するため再編成し、親水性の官能基が表面に出てくることによって起きていると考えられ、両親媒性共重合体中の HEMA 含有量が高い方がより親水性が高い傾向にあった。しかしながら、HEMA 含有量が高いほど膜の透水性が低下するため、親水性付与と高い透水性を有する構造の関係はトレードオフの関係があることが分かった。最後に、加速 MBR 試験の結果、両親媒性共重合体を付与した膜は PVDF のみの膜よりも良好な耐ファウリング性を示した。従って、両親媒性共重合体に MEA と HEMA を適度なバランスで組み込むことで、コンセプト通り膜表面に親水性と耐ファウリング性の双方を付与できると結論

付ける。

＜4章＞耐ファウリング膜の事業化に関する検討

耐ファウリング膜を用いて事業を行うために、MBR 市場を取り巻く事業環境を分析し、最後に事業戦略について簡潔に考察した。PEST 分析により世界およびマーケットの中心である中国における MBR 市場の外部環境を分析した結果、政治的要因により環境関連法令が強化される背景に、経済的要因である経済の発展に伴う環境汚染と人口増加に伴う水不足がある。また、社会的要因から SDGs やサーキュラー・エコノミーといった指針やコンセプトに伴う環境への意識が高まり、社会全体として排水問題に取り組む姿勢が強まっている。これらの背景から MBR 市場は成長が期待される中、技術的要因である製膜技術のコモディティ化によって中国メーカーが勃興しており、MBR 膜を取り巻く競争は激化している。また、地方と都市の排水では規模や技術のレベルが異なることから、マーケットは二極化している。更に、MBR 膜業界の競争環境を 5Forces 分析によって分析した結果、原料のコモディティ化によりサプライヤーの交渉力が弱く、買い手であるエンジニアリングメーカーが入札の意思決定に強い影響を与えるため、膜メーカーへの交渉力が強い。その中で、製膜技術自体がコモディティ化してきているため新規参入のハードルが下がってきており、特に中・小型の案件では求められる膜のレベルが低いことで新規参入の脅威が高い。一方で、大型の案件は、品質が求められるため、大手膜メーカーが席卷しており新規参入の脅威は低い。代替品に関しては、MBR が比較的新しい技術という事もあり、考えられる技術は少なく脅威は弱い。従って、耐ファウリング膜を用いた MBR ビジネスでは、マーケットの中心である大型排水にポートフォリオを置き、より差別化したビジネスの展開が競争優位性を確保する有効な手段であると考ええる。

この中で、耐ファウリング膜を用いたビジネスの提供価値である、省エネ・イージーメンテナンスは膜のみならず様々な要素技術によって最大化できると考える。従って、MBR のエネルギー消費の指標である SADp を下げるために、耐ファウリング膜と散気管や運転の最適化技術と組み合わせることで、膜単体のビジネスよりもこれらの技術をパッケージ化することでより顧客価値

を最大化できると結論付けた。

<展望>

ファウリングの問題は排水処理のみならず、浄水やその他の固液分離の分野で起きている。開発した耐ファウリング膜は、これら共通の課題を抜本的に解決したものであると期待することから、様々な市場に適応可能であると考え。また、本論文で考察したビジネスモデルは、膜メーカー共通の課題であることから、既存ビジネスモデルの見直しについては様々な膜メーカーが近年直面すると課題と考えられる。世界の水処理問題を解決するために、日本の有力な膜メーカーが、世界の老舗・新興メーカーとどのように戦っていくかは、引き続き検討していく必要がある。別冊で作成したイノベーション・ストラテジー成果書には、この解決策の一案を記した。VUCAと言われる不透明な環境の中、世界の水処理問題解決のため、私は顧客価値に上手くフィットした新しいビジネスモデルを実現すべく、引き続き検討を行っていく。

投稿論文

Shingo Hikita, Takuji Shintani, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, Structure control of hydrophilized PVDF hollow-fiber membranes using amphiphilic copolymers: PMMA-co-P (HEMA-co-MEA), *Journal of Membrane Science* **612** (2020) 118421.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118421>.

国際会議発表

Shingo Hikita, Takuji Shintani, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, Structure control of hydrophilized PVDF hollow-fiber membranes using amphiphilic copolymers from HEMA, MEA and PMMA macromonomer, No.P2.116, International Congress on Membranes & Membrane Processes 2020 (ICOM2020), Online – Live and on-demand, 7-11 December 2020 GMT, (London, UK).

参考文献

- ¹ 岡崎稔 (2006), 「図解 よくわかる水処理膜」, 日刊工業社出版, p.7-10.
ISBN: 978-4526057373.
- ² 寶馨、山岡和純、虫明功臣, 地球規模水循環変動研究の最前線と社会への貢献, 内閣府 総合技術科学会議 水循環変動と水問題」より抜粋水循環変動と水問題(2006).https://www8.cao.go.jp/cstp/project/envpt/pub/H17water_report/1_3_1.pdf.
- ³ 外務省, 「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」. <https://www.mofa.go.jp/mofaj/files/000270588.pdf>.
- ⁴ 国土交通省, 「下水道分野の国際展開に関する現状分析と課題」.<https://www.mlit.go.jp/common/001037533.pdf>.
- ⁵ WHO, 「Burden of disease and cost-effectiveness estimates」. https://www.who.int/immunization/monitoring_surveillance/burden/estimates/en/.
- ⁶ 国土交通省 地域整理局 下水道部, 下水道の歴史.<https://www.mlit.go.jp/crd/city/sewerage/data/basic/rekisi.html>.
- ⁷ Simon Judd (2011), 「The MBR Book」, Elsevia 出版.ISBN:978-0-08-096682-3.
- ⁸ 国交省, 下水道膜処理技術ガイドライン 第1版(2020) をもとに作成.<https://www.mlit.go.jp/common/000033524.pdf>.
- ⁹ Fangang Menga, So-Ryong Chaeb, Anja Drewsc, Matthias Kraumec, Hang-Sik Shind, Fenglin Yanga, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water research* **43** (2009) 1489-1512. doi: 10.1016/j.watres.2008.12.044.

¹⁰ 「高機能分離膜/フィルター関連技術・市場の全貌と将来予測 2018」, 富士経済出版. ISBN:978-4-8349-2109-0.

¹¹ Fu Liu, N. Awanis Hashim, Yutie Liu, M.R. Moghareh Abed, K. Li, Progress in the production and modification of PVDF membranes, *Journal of Membrane Science* **375** (2011)1–27. doi: 10.1016/j.memsci.2011.03.014.

¹² 渡辺 義公, 山村 寛 (2017), 「ファウリングの原因と対策・抑制制術」, S&T 出版. ISBN:978-4-907002-52-7.

¹³ Katsuki Kimura, Taro Miyoshi, Takuro Naruse, Nobuhiro Yamato, Rie Ogyu, Yoshimasa Watanabe, The difference in characteristics of foulants in submerged MBRs caused by the difference in the membrane flux, *Desalination* **231** (2008) 268–275.

doi: 10.1016/j.desal.2007.10.030.

¹⁴ D. Rana, T. Matsuura, Surface modifications for antifouling membranes, *Chemical Reviews* **110** (2010) 2448–2471. doi: 10.1021/cr800208y.

¹⁵ Qian Li, Qiu-Yan Bi, Bo Zhou, Xiao-Lin Wang, Zwitterionic sulfobetaine-grafted poly(vinylidene fluoride) membrane surface with stably anti-protein-fouling performance via a two-step surface polymerization, *Applied Surface Science* **258** (2012) 4707–4717. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.01.064.

¹⁶ Ravindra Revanur, Bryan McCloskey, Kurt Breitenkamp, Benny D. Freeman, Todd Emrick, Reactive amphiphilic graft copolymer coatings applied to poly(vinylidene fluoride)ultrafiltration membranes, *Macro*

-
- molecules* **40** (2007) 3624–3630. doi: 10.1021/ma0701033.
- ¹⁷ Yan Sui, Zhining Wang, Xueli Gao, Congjie Gao, Antifouling PVDF ultrafiltration membranes incorporating PVDF-g-PHEMA additive via atom transfer radical graft polymerizations, *Journal of Membrane Science* **413-414** (2012) 38–47. doi: 10.1016/j.memsci.2012.03.055.
- ¹⁸ Jennifer R. Du, Sigrid Peldszus, Peter M. Huck, Xianshe Feng, Modification of poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with poly(vinyl alcohol) for fouling control in drinking water treatment, *Water research* **43** (18) (2009) 4559–4568. doi: 10.1016/j.watres.2009.08.008.
- ¹⁹ Wenzhong Ma, Saeid Rajabzadeh, Hideto Matsuyama, Preparation of antifouling poly(vinylidene fluoride) membranes via different coating methods using a zwitterionic copolymer, *Applied Surface Science* **357** (2015) 1388–1395. doi: 10.1016/j.apsusc.2015.10.007.
- ²⁰ Shu Nishigochi, Toru Ishigami, Tatsuo Maruyama, Yan Hao, Yoshikage Ohmukai, Yasuhiko Iwasaki and Hideto Matsuyama, Improvement of antifouling properties of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes by simple dip coating of phosphorylcholine copolymer via hydrophobic interactions, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **53** (2014) 2491–2497. doi: 10.1021/ie404094t.
- ²¹ J. F. Hester, P. Banerjee, and A. M. Mayes, Preparation of protein-resistant surfaces on poly(vinylidene fluoride) membranes via surface segregation, *Macromolecules* **32** (1999) 1643-1650. doi: 10.1021/ma980707u.
- ²² Fu Liu, You-Yi Xu, Bao-Ku Zhu, Fan Zhang, Li-Ping Zhu, Preparati

-
- on of hydrophilic and fouling resistant poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science* **345** (2009) 331–339. doi: 10.1016/j.memsci.2009.09.020.
- ²³ Anupam Bera, Chinta Uday Kumar, Partha Parui, Suresh K. Jewrajka, Stimuli responsive and low fouling ultrafiltration membranes from blends of polyvinylidene fluoride and designed library of amphiphilic poly(methyl methacrylate) containing copolymers, *Journal of Membrane Science* **481** (2015) 137–147. doi: 10.1016/j.memsci.2015.01.026.
- ²⁴ Yue CuiZhi-Kan, Yao Ke Zheng, Shi-Yuan Du, Bao-Ku Zhu, Li-Ping Zhu, Chun-Hui Du, Positively-charged nanofiltration membrane formed by quaternization and cross-linking of blend PVC/P(DMA-co-MMA) precursors, *Journal of Membrane Science* **492** (2015) 187–19. doi: 10.1016/j.memsci.2015.05.019.
- ²⁵ Alexei A. Gridnev, Steven D. Ittel, Catalytic chain transfer in free-radical polymerizations, *Chemical Reviews* **101** (2001) 3611–3659. doi: 10.1021/cr9901236.
- ²⁶ David M. Haddleton, Darren R. Maloney, Kevin G. Suddaby Adam Clarke, Stuart N. Richards, Radical-addition-fragmentation and copolymerization of methyl methacrylate macromonomers from catalytic chain transfer polymerization (CCTP), *Polymer* **38** (1997) 6207–818. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00180-8.
- ²⁷ Alexander H. Soeriyadi, Guang-Zhao Li, Stacy Slavin, Mathew W. Jones, Catherine M. Amos, C. Remzi Becer, Michael R. Whittaker, David M. Haddleton, Cyrille Boyer and Thomas P. Davis, Synthesis and

modification of thermoresponsive poly(oligo(ethylene glycol)methacrylate) via catalytic chain transfer polymerization and thiol-ene Michael addition, *Polymer Chemistry* **2** (2011) 815-822. doi: 10.1039/C0PY00372G.

²⁸ 山田 健史, 飯田 和則, 山子 茂, リビングラジカル重合—これまでの進展と今後への展望—, *高分子論文集* **64** (2007) 329-342. doi: 10.1295/koron.64.329.

²⁹ Kazuhiro Sato, Shingo Kobayashi, Miho Kusakari, Shogo Watahiki, Masahiko Oikawa, Takashi Hoshiba, Masaru Tanaka, The Relationship Between Water Structure and Blood Compatibility in Poly(2-methoxyethyl Acrylate) (PMEA) Analogues, *Macromolecular Bioscience* **15** (2015) 1296–1303. doi: 10.1002/mabi.201500078.

³⁰ Masaru Tanaka, Tadahiro Motomura, Miho Kawada, Takao Anzai, Yuyu Kasori, Toshifumi Shiroya, Kenichi Shimura, Makoto Onishi, Akira Mochizuki, Blood compatible aspects of poly(2-methoxyethylacrylate) (PMEA) relationship between protein adsorption and platelet adhesion on PMEA surface, *Biomaterials* **21** (2000) 1471-1481. doi: 10.1016/S0142-9612(00)00031-4.

³¹ Masaru Tanaka, Akira Mochizuki, Naoki Ishii, Tadahiro Motomura, Tatsuko Hatakeyama, Study of blood compatibility with poly(2-methoxyethyl acrylate). relationship between water structure and platelet compatibility in poly(2-methoxyethylacrylate-co-2-hydroxyethylmethacrylate), *Biomacromolecules* **3** (2002) 36-41. doi: 10.1021/bm010072y.

-
- ³² Makoto Ide, Takayuki Mori, Ken Ichikawa, Hiromi Kitano, Masaru Tanaka, Akira Mochizuki, Hiroaki Oshiyama, Wataru Mizuno, Structure of water sorbed into poly(MEA-co-HEMA) films as examined by ATR-IR spectroscopy, *Langmuir* **19** (2003) 429-435. doi: 10.1021/la020617p.
- ³³ Zhikan Yao, Yue Cui, Ke Zheng, Bao ku Zhu, Li ping Zhu, Composition and properties of porous blend membranes containing tertiary amine based amphiphilic copolymers with different sequence structures, *Journal of Colloid and Interface Science* **437** (2015) 124-131. doi: 10.1016/j.jcis.2014.09.030.
- ³⁴ Mimi Tao, Fu Liu, Lixin Xue, Hydrophilic poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membrane by in situ polymerisation of 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and micro-phase separation, *Journal of Materials Chemistry* **22** (2012) 9131-9137. doi: 10.1039/C2JM30695F.
- ³⁵ 高分子学会 (1991), 「高性能ポリマーアロイ」, p105-109, 丸善. ISBN4-621-03555-X.
- ³⁶ Gregory R. Guillen, Yinjin Pan, Minghua Li, and Eric M. V. Hoek, Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **50** (2011) 3798-3817. doi: 10.1021/ie101928r.
- ³⁷ M. Rosario Cervellere, Xianghong Qian, David M. Ford, Christina Carbrello, Sal Giglia, Paul C. Millett, Phase-field modeling of non-solvent induced phase separation (NIPS) for PES/NMP/Water with comparison to experiments, *Journal of Membrane Science* **619** (2021) 118779. doi: 10.1016/j.memsci.2020.118779

-
- ³⁸ Erlí José Padilha Júnior, Paula Bettio Staudt, Isabel Cristina Tessaro, Nilo Sérgio Medeiros Cardozo, A new approach to phase-field model for the phase separation dynamics in polymer membrane formation by immersion precipitation method, *Polymer* **186** (2020) 122054. doi: 10.1016/j.polymer.2019.122054.
- ³⁹ Kazuhisa Senshu, Shuzo Yamashita, Mitsunori Ito, Akira Hirao, Seichi Nakahama, Surface characterization of 2-hydroxyethyl methacrylate/styrene block copolymers by transmission electron microscopic observation and contact angle measurement, *Langmuir* **11** (1995) 2293–2300. doi: 10.1021/la00006a070.
- ⁴⁰ Toyoaki Hirata, Hisao Matsuno, Daisuke Kawaguchi, Norifumi L. Yamada, Masaru Tanaka and Keiji Tanaka, Effect of interfacial structure on bioinert properties of poly(2-methoxyethyl acrylate)/poly(methyl methacrylate) blend films in water, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17** (2015) 17399-17405. doi: 10.1039/c5cp01972a.
- ⁴¹ Tanya Sammut-Bonnici, David Galea (2015), 「PEST analysis」, John Wiley & Sons, Ltd.. doi: 10.1002/9781118785317.weom120113.
- ⁴² 日本貿易振興機構, 中国における環境規制と市場規模の最新動向調査(2018). https://www.jetro.go.jp/ext_images/_Reports/02/2018/c69f969c3c3cecc8/rpcn-kankyuu.pdf.
- ⁴³ 環境省, 中国における環境汚染の現状と対策、環境対策技術コース. https://www.env.go.jp/earth/coop/oemjc/china/j/china_j_1.pdf.
- ⁴⁴ 国土交通省, 水資源について. https://www.mlit.go.jp/mizukokudo/mizsei/mizukokudo_mizsei_tk2_000021.html.

-
- ⁴⁵ Global Water Intelligence 及び自社調査データから自社で作成.
- ⁴⁶ Ping Li, Li Liu, Jiaojiao Wu, Rong Cheng, Lei Shi, Xiang Zheng and Zhenxing Zhangc, Identify driving forces of MBR applications in China, *Science of The Total Environment* **647** (10) (2019) 627-638. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.07.412.
- ⁴⁷ Olusegun K. Abass, Xing Wu, Youzhi Guo and Kaisong Zhang, Membrane Bioreactor in China: A Critical Review, *International Journal of Membrane Science and Technology* **2** (2015) 29-47. doi: 10.15379/2410-1869.2015.02.02.04.
- ⁴⁸ 外務省, SDG とは. https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/sdgs_gaiyou_202009.pdf
- ⁴⁹ 外務省, 我々の世界を変革する: 持続可能な開発のための 2030 アジェンダ. <https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/pdf/000101402.pdf>.
- ⁵⁰ 環境省, 国際会議等による情報収集 (抜粋、平成 28 年度更新版), https://www.env.go.jp/policy/hozen/green/kokusai_platform/2016report/mat_03.pdf.
- ⁵¹ Haitao Wu, Zhiqiang Gai, Yunxia Guo, Yunwei Li, Yu Hao, Zhi-Nan Lu, Does environmental pollution inhibit urbanization in China? A new perspective through residents' medical and health costs, *Environmental Research* **182** (2020) 109128. doi: 10.1016/j.envres.2020.109128.
- ⁵² Rai S. Kookana, Pay Drechsel, Priyanka Jamwal, Joanne Vanderzalm, Urbanisation and emerging economies: Issues and potential solutions for water and food security, *Science of The Total Environment* **732** (2020) 139057. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.139057.

-
- ⁵³ Global Water Intelligence (2018) MAY, Media Analytics Ltd. ISSN: 1471-3322 より一部改変.
- ⁵⁴ クレイトン・クリステンセン (2001), 「イノベーションのジレンマ」, 株式会社翔泳社, p.6, p.74-76.ISBN: 978-4798100234.
- ⁵⁵ クレイトン・クリステンセン (2017), 「JOB 理論」, ハーパーコリンズ・ジャパン. ISBN:978-4596551221.
- ⁵⁶ ジョアン・マグレッダ (2017), 櫻井祐子訳, 「[エッセンシャル版]マイケル・ポーターの競争戦略論」第 11 版, 早川書店. ISBN: 978-4152093202.
- ⁵⁷ ジェイ・B・バーニー (2016), 岡田 正大訳, 「企業戦略論【上】基本編 競争優位の構築と持続」,21 版, ダイヤモンド社. ISBN: 978-4478374528.
- ⁵⁸ A. Fenu, J. Roels, T.wambecq, K. De Gussem, C. Thoeye, G. De G ueldre and B.Van De Steene, Energy audit of a full scale MBR system, *Desalination* **262** (2010) 121-128. doi: 10.1016/j.desal.2010.05.057.

謝辞

本研究の遂行にあたり、皆様のご助力・ご助言を賜りました。

2018年度より在籍させていただきました神戸大学 科学イノベーション研究科の吉岡朋久教授には、学会発表、論文執筆にあたり様々な面からご指導賜りました。また、吉田健一教授、新谷卓司特命教授、中川敬三准教授に多大なご指導を賜りましたこと、深く御礼申し上げます。科学イノベーション研究科創立初の博士課程として、新規事業の研究成果を如何にアカデミアでアピールするかといったジレンマなど悩みも多々ありましたが、先生方にいつも親身に相談に乗っていただき、無事に博士を修了することができました。また、工学研究科の松山秀人教授には、日本の水処理膜在り方、最新の研究を学ぶチャンスを沢山いただきました。大変お世話になりました。そして、共に学んだ科学イノベーション研究科の博士同期皆様、特に同研究室の藪野洋平氏とは企業の研究者同士話せないことも有りましたが、水処理膜に携わる企業の研究者として切磋琢磨させて頂きました。深く御礼申し上げます。

事業化の戦略については、内容の性質上博士論文に載せることができませんでしたが、戦略立案に際し、科学イノベーション研究科アントレプレナーシップ分野の山本一彦教授、幸田徹特命教授には多大なご指導を頂きました。お二人の膨大な経験と知識をご教授頂き、社会人として大きく成長することができました。また、島並良教授、尾崎弘之教授をはじめ、多くの先生・外部講師の方々にもご指導いただき、開発した膜を社会実装するための戦略を練ることができました。深く御礼申し上げます。

この博士論文は、私が三菱レイオン株式会社、三菱ケミカル株式会社で実施した実験データが基になっています。まずは社会人博士を推薦していただいた本社、研究所幹部の皆様にご感謝申し上げます。また、実験及びディスカッションを密にいただいた大竹研究所 機能材料グループの皆様、そして愛知研究所 アクア・ソリューション研究室の皆様、そして特にメンブレン技術 G の皆様につきましては、日々のお心遣いと正確な仕事のおかげでこの論文を完成することができました。深く御礼申し上げます。

最後に、仕事と学業を両立する上で心身ともに支えていただいた友人と家族に深く感謝したいと思います。ありがとうございました。

神戸大学博士論文「両親媒性共重合体を用いた親水性耐ファウリング膜に関する研究
及び膜分離活性汚泥法(MBR)による水処理サービスの事業化」全110頁

提出日 2021年1月27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。

© 疋田真悟

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。

本論文に基づく学位審査にあたっては、以下の参考論文とともに審査された。

Shingo Hikita, Takuji Shintani, Keizo Nakagawa, Hideto Matsuyama, Tomohisa Yoshioka, "Structure control of hydrophilized PVDF hollow-fiber membranes using amphiphilic copolymers: PMMA-co-P (HEMA-co-MEA)" *Journal of Membrane Science*, **612**, 118421 (2020)

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118421>