

令和 3 年 5 月 11 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04811

研究課題名(和文) ナノ相分離を利用した新規NF/RO膜の創生

研究課題名(英文) Research of new NF / RO membranes using nanophase separation

研究代表者

新谷 卓司 (Shintani, Takuji)

神戸大学・科学技術イノベーション研究科・特命教授

研究者番号：90607574

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：自己組織化材料であるブロックコポリマー(BCP)は新規分離膜として注目されている。BCPは、マイクロ相分離により規則的なシリンダー構造を形成することが知られており、シリンダー領域を水が透過するチャンネルとすることで、高い透水性および分離性能を両立する分離膜としての応用が期待される。そこで、新規膜材料として液晶性ブロックコポリマー(LCBCP)に注目してLCBCP膜を作製し、透水試験より膜性能を評価した。結果、透水性は $1.49 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ であり、水が透過することが確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

液晶性ブロックコポリマー(LCBCP)を水処理膜として利用した報告例はほぼ存在しない。そこで、本研究ではポリエチレンオキサイド(PEO)および側鎖に液晶(LC)メソゲンをもつポリメタクリレート(PMA)から構成されるPEO-b-PMA(LC)を水処理膜として検討した。LCBCPを用いて製膜および透水試験を行い膜性能を評価し、透水性に課題があることを明らかにし、高透水性のLCBCP膜を作製するための作製条件の検討を行った。本研究によって得られたLCBCP膜の知見は、水処理膜への応用へ貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Self-assembling block copolymer (BCP) is attracting attention as a novel separation membrane material. BCP is known to form a regular cylinder structure by microphase separation, and the self-assembly of BCP forms a cylindrical channel through which water permeates, making it possible for application as a separation membrane that can achieve both high water permeability and separation performance. In this study, we prepared a liquid crystal block copolymer (LCBCP) membrane and evaluated its water permeability performance. The LCBCP membrane prepared in this work resulted in a pure water permeability of $1.49 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$.

研究分野：膜分離

キーワード：液晶ブロックコポリマー 自己組織化 ミクロ相分離 六方晶 光架橋反応 多孔度 分離膜 透水性

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

世界の広範な地域での水不足(高い水ストレス)が報告されており、20世紀は「石油の時代」であったのに対し、21世紀は「水の時代」と言われている。Fig.1は2025年における世界水ストレスを予想したものである。赤道を中心とした国々および人口増加が見込まれる国々において水不足が懸念されている。そういった中2025年には、世界における水処理分野は**100兆円という巨大市場に発展**

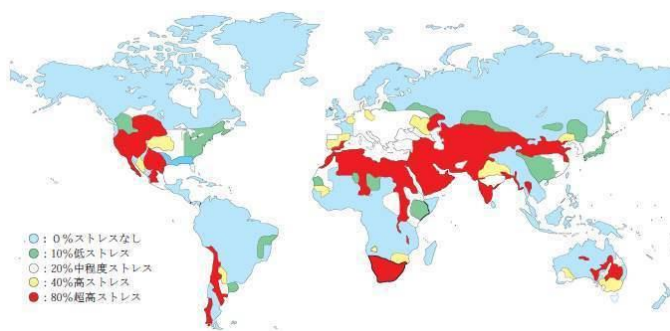


Fig.1 世界水ビジョンによる2025年の世界の水ストレス度

することが予測されている。水処理膜の市場において日本の膜生産は、現在世界の60%以上の高いシェアを占めているが、中国、韓国、シンガポール等の追い上げも厳しい。ここでこれらの国を引き離すため、新規素材の探索と創造的アプローチによる取り組みが必要不可欠となっている。

こういった中、現在海水淡水化に代表される脱塩において使用されている逆浸透(RO)複合膜(Fig.2)の活性(スキン)層の材質は界面重縮合によって得られるポリアミドが主流となっている。また、選択分離性を特徴とするナノフィルトレーション(NF)膜も同様の材料および手法で製膜され使用されている。しかし、素材の特徴や界面重縮合といった製膜方法から、酸化剤耐性や膜性能の制御が困難といった課題がある。そこで、ポリアミドスキン層に代わり**分離特性を高度に制御した新規スキン層の創生を世界に先駆けて日本において達成**しようとするものである。これまで打ち破るのが困難であった脱塩性と透水性の制御を、機能面から設計し創成することで、**膜分離におけるイノベーションをもたらす**こととなる。

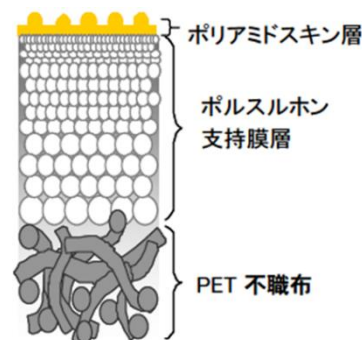


Fig.2 NF/RO 複合膜の構造

2. 研究の目的

本研究のコンセプトは従来達成が困難とされてきた**メゾスコピックサイズの空洞・チャネル**を持ち、物質循環の考えに基づいた新規多孔質構造体を複合高分子の物理化学的な自己組織化構造と、超分子化学の知見を融合させて実現する。このような観点から、細孔サイズの均一な多孔質膜の提供を可能とするブロック共重合体のナノ相分離膜を、より細孔径の大きな多孔質膜で支持した複合化膜が注目を集めている。この技術の中心は両親媒性ジブロックコポリマーである。従来の共重合体ナノ相分離膜とは大きく異なり、垂直配向シリンダー構造の親水性ポリエチレンオキシドがナノスケールリアクターとなり高分子液晶チャネル膜として機能するものである。親水性ポリエチレンオキシド

(PEO)と側鎖にアゾベンゼンメソゲンを持つ液晶性を示す疎水性ポリメタクリレート(PMA(Az))からなる両親媒性ジブロックコポリマーは、液晶相ドメインにPEOシリンダードメイン(直径2nm)が垂直配向することを見出している(Fig.3)。ここではシリンダー内壁への機能基(荷電基)導入や、シリンダーの非対称性化およびPEOに代わる新たな親水性ブロックの開発を行い、RO膜特性の評価(現有設備)と最適化を図る。

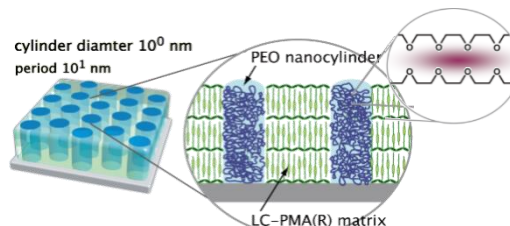


Fig.3 高分子液晶垂直配向チャネル膜

これらの共重合体はその凝集状態においては自己組織化して高度に規則的な相分離構造を与えることでよく知られている。また、それらが作り出す構造は、構成成分の分子量、組成比および結合様式といった分子パラメーターに応じて多様に変化するということも分子レベルにおいて詳細に調査されている。これを利用して、分子パラメーターの操作により多層構造の制御が自在にできるようになり**ナノポーラスな構造体**を得ることができる。従って、本研究において**世界で初めて分離膜としての検討**を行う。

3. 研究の方法

(1) ナノポーラス構造体の構築

親水性ポリエチレンオキシド (PEO) と側鎖にアズベンゼンメソゲンをもつ疎水性で液晶性を示すポリメタクリレート (PMA(Az)) からなる両親媒性の側鎖液晶型ジブロックコポリマー

(PEO-*b*-PMA(Az); 以下、液晶性を表す ℓ BC と記す) の構造を Fig.4 に示した。 ℓ BC は、片末端に水酸基をもつ PEO から誘導したマクロ開始剤から当該メタクリレートモノマーの原子移動ラジカル重合 (ATRP) によって得られる。この共重合体を支持膜 (例えば UF 膜) 上へキャストし製膜した厚さ数十 nm から数 μ m の薄膜を融点 (約 115°C) 以上で加熱処理すると、Smectic 液晶相を呈する PMA(Az) ドメインに、PEO シリンダードメインが六方格子に規則配列し、垂直一軸配向する極めて特異なナノ相分離構造を示す。共重合比や分子量およびナノ相分離条件を変化させることで、分離膜としての特性を制御する。

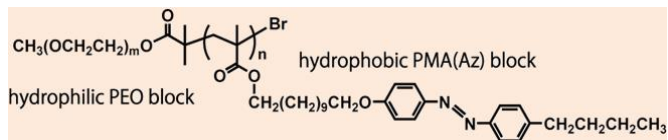


Fig.4 PEO-PMA(Az)共重合体の分子構造

(2) ナノポーラス構造体の内部構造観察

ℓ BC による製膜条件を検討することで、様々なサイズのナノ相分離構造を得ることができることなどが判明している (Fig.5)。これらの構造を詳細に分析することで、分離特性との相関を見極めて行き、膜のテーラーメイドの設計に反映させる。これらに対しては主として透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて観察する。

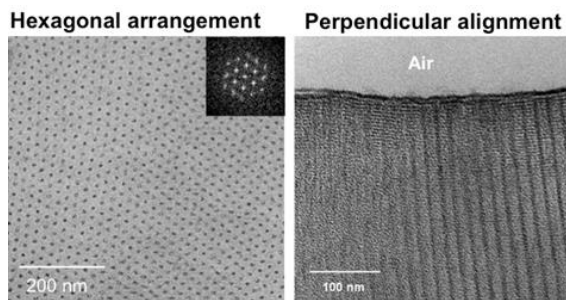


Fig.5 PEO-PMA(Az)薄膜の TEM 観察写真

(3) ナノポーラス構造体の表面・界面の観察

ℓ BC により製膜された膜の表面や界面は分離膜として非常に重要なファクターの一つである。これらを詳細に観察し、自在に設計・制御することで、膜のテーラーメイドの設計に反映させる。

これらに対しては、原子間力顕微鏡 (AFM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) を主な測定手段として薄膜・超薄膜の表面構造を追跡する。

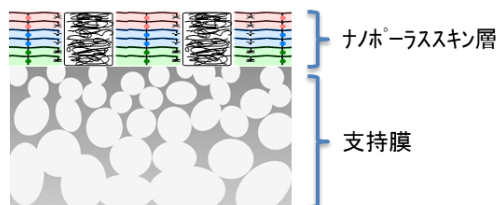


Fig.6 ナノポーラススキン層を備えた NF/RO 複合膜模式図

(4) ナノポーラス構造体の機能評価

ナノポーラス構造体 (Fig.6) に対して、透水性、各種物質阻止性等の機能評価を実施することで透過に関するメカニズム解明を行い、膜設計へフィードバックして行く。

4. 研究成果

(1) 光架橋がマイクロ相分離構造及び液晶構造に及ぼす影響

ブロックコポリマー (BCP: Block copolymer) 薄膜の強度向上を目的とした液晶部位の光架橋が、マイクロ相分離構造及び液晶構造に及ぼす影響を検討した。Fig.7 に示すように、Stb は 313nm の UV 照射により、炭素-炭素二重結合の [2+2] 光環化付加反応が進行し、シクロブタン構造を形成することが知られている^{1),2)}。そこで、作製した BCP 薄膜に紫外光を照射することで、PMA マトリックス中でスメクチック液晶相を形成している Stb を光架橋し、マイクロ相分離構造が固定化される効果を検討した³⁾。結果、5 分間の UV 照射で基盤から剥離可能な BCP 薄膜を得ることができた。

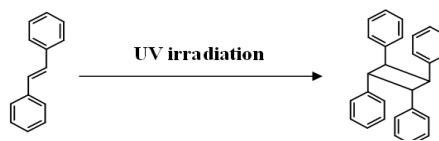


Fig.7 [2+2] photocycloaddition reaction of stilbene

(2) 膜厚がマイクロ相分離構造及び透過性能に及ぼす影響
キャスト法により製膜した BCP 薄膜

キャスト法によりガラス基板に張り付けた PET フィルム上に BCP 溶液を滴下しペーカーアプリーケーターにより製膜した。

まず、AFM により膜表面構造観察を行った。Fig.8 に PET フィルム上に製膜した BCP 薄膜の表面 AFM 位相像を示した。均一な細孔径を有する PEO シリンダー構造が確認された。

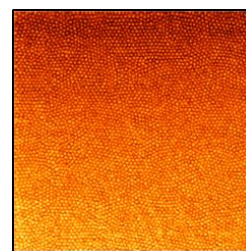


Fig.8 AFM phase image of BCP thin film on heat resistant PET film

次に、PET フィルム上に製膜した BCP 薄膜の超薄切片を作製し、断面 TEM 観察を実施した。Fig.9(a),(b)に膜断面の TEM 画像とその拡大図を示した。また、Fig.10 に Fig.9(b)の膜断面構造の模式図を示した。

膜表面から伸びた PEO シリンダーは、膜の内部で途切れていることが確認された。PEO シリンダーの長さは約 70 nm と推定され、これは膜厚の約 60 % に相当する。膜裏面の最下層は、PEO ブロックが覆っており、その後順に PMA ブロック、膜面と平行に配列した PEO シリンダー、PMA ブロックと繰り返していると考えられる。膜裏面まで膜面に対して垂直に配向したシリンダーが貫通しなかった要因としては、膜厚が約 120 nm と薄いため、空気界面からの垂直に配向したシリンダーの生長速度に対して、アニール後の BCP 膜全体の冷却速度が早く、膜裏面にシリンダーが

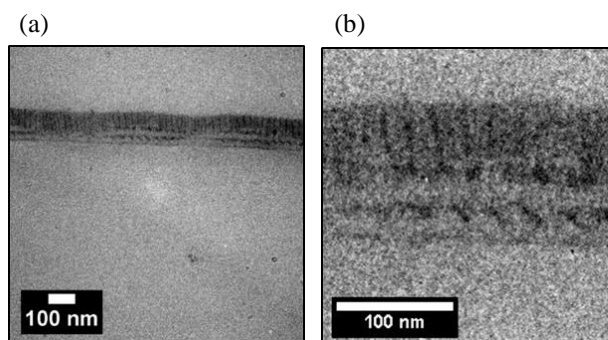


Fig.9 (a) Cross-sectional TEM image of BCP thin film. (b) Enlarged view of (a)

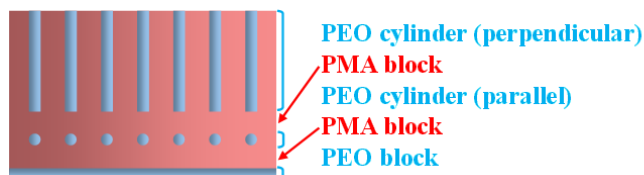


Fig.10 Schematic diagram of the membrane cross-sectional structure of Fig.10 (b)

到達する前にポリマーの運動性が低下した可能性が考えられる。また、膜の裏面の最下層を PEO ブロックが覆った要因としては、基板である PET 耐熱フィルムと BCP の界面における界面自由エネルギーが影響していると考えられる。膜の裏面付近において膜面に対して平行に配向したシリンダーが形成された要因としては、膜厚がシリンダーの周期の数倍程度と薄いため、自由エネルギーの観点から有利な平行なシリンダーを形成しやすい条件となっていた可能性が考えられる。実際に、BCP 薄膜の膜厚が約 120 nm、PEO の重合度が 226 量体の BCP のシリンダーの周期が約 40 nm であるため、膜厚がシリンダーの周期の約 3 倍となっている。

バーコード法により製膜した BCP 薄膜

膜厚を増加させるにあたり、本検討では BCP 溶液の濃度を増加させた。BCP 溶液濃度を 2, 5, 8 wt.% とし、バーコート法により BCP 薄膜を作製した。

まず、AFM により膜表面構造の観察を行った。Fig.11 に BCP 溶液濃度が 2, 5, 8 wt.% の BCP 薄膜の表面及び裏面の AFM 位相像を示す。いずれの濃度においても、表面ではシリンダー構造を確認できたが、裏面では数 nm の高低差の凹凸が見られ、シリンダー構造を形成していないことが確認された。

次に、SEM により膜断面構造の観察を行った。Fig.12 に BCP 溶液濃度が 2, 5, 8 wt.% の BCP 薄膜の断面 SEM 画像を示す。画像解析ソフト ImageJ を使い、膜厚を 1 枚の SEM 画像につき 5 箇所から算出した。2 wt.% の場合は約 90 nm、5 wt.% の場合は約 550 nm、8 wt.% の場合は約 1.63 μm と算出され、BCP 溶液の濃度の増加に伴い、膜厚が厚くなることを確認した。また、水面に浮かび上がった BCP 薄膜を支持膜で掬い取る際に、2 wt.% の BCP 薄膜と比較して 8 wt.% の方が、膜の強度が向上しており破損しにくいことが確認された。

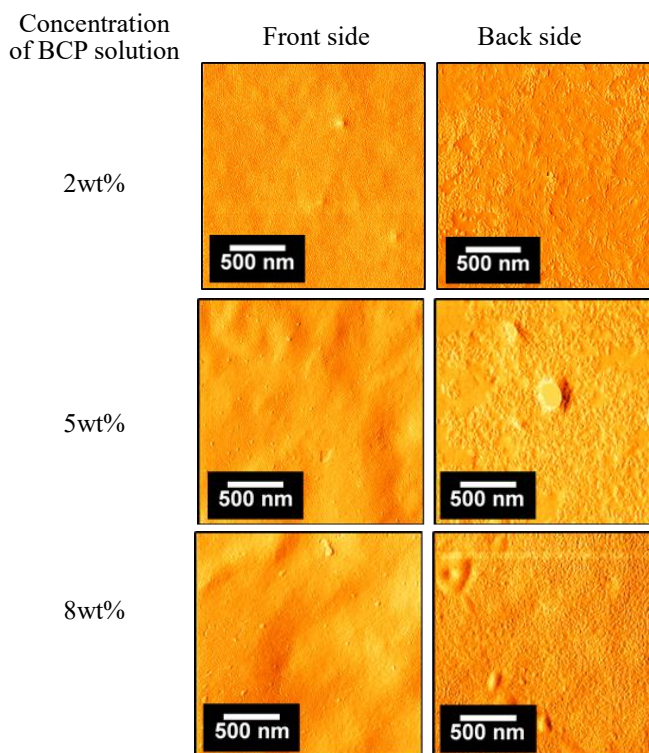


Fig.11 AFM phase images of BCP thin films fabricated by changing the concentration of BCP solution

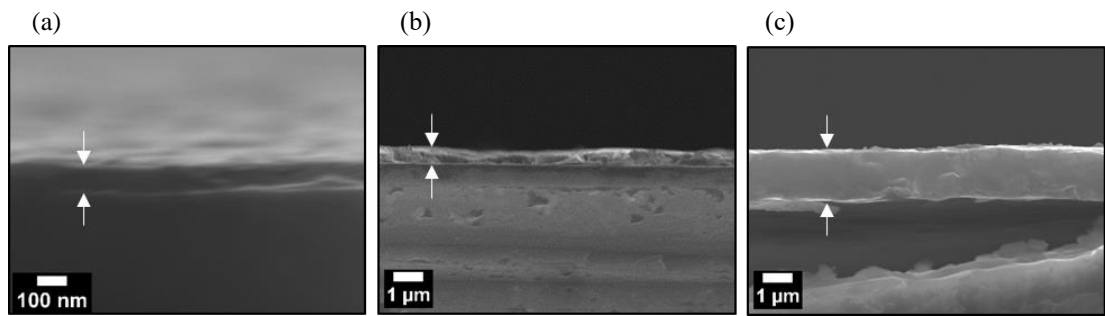


Fig.12 Cross-sectional SEM images of BCP thin films.
Concentration of BCP solution: (a) 2 wt.%, (b) 5 wt.%, (c) 8 wt.%

BCP 複合膜透水性評価

透水試験において、加圧による BCP 薄膜の圧密化、シリンダーの屈曲、及び BCP 薄膜の支持膜の細孔内への陥没を最小限にするため、印加圧力を 0.5 bar に設定した。なお、支持膜単体の透過係数は 1000 LMH/bar 以上である。**Fig.13** に BCP 溶液濃度が 2, 8 wt.% の BCP 複合膜の透水試験における経時変化を示す。2 wt.% の膜では、透水開始から 5000 分間にわたり水が全く透過しなかった。2 wt.% の BCP 薄膜の膜厚は約 90 nm と薄く、**Fig.9** の膜厚と近いと、裏面付近で平行なシリンダーを形成しており PEO ブロックが貫通していないことが予想される。一方で、8 wt.% の膜では、透水開始直後に約 9 LMH/bar の透過係数を示し、その後時間の経過とともに透水性が減少し、1000 分後には約 0.8 LMH/bar、5000 分後には約 0.1 LMH/bar まで低下した。ロットの異なる膜から BCP 複合膜を作製した場合においても同様の透水挙動を示した。このように 8 wt.% の膜では、裏面でシリンダー構造を観察できていないにもかかわらず、水が透過することが確認された。したがって、膜厚によって BCP 薄膜の内部の構造が異なると考えられる。この要因として、膜厚が厚い場合には界面の影響を受けにくくなり、薄膜の自由エネルギーに対する界面の寄与が小さくなるため、膜面に対して平行なシリンダーを形成しなかったと予想される。

透過係数の変化が小さくなった 5000 分後以降に、3 時間圧力の印加を中断し再度 0.5 bar の印加圧力で透水試験を行ったところ、圧力印加の中断前後において、透過係数に変化が見られなかったことから、BCP 層の不可逆的な構造変化が示唆された。透水試験終了後、支持膜から BCP 層のみを剥がし取り、再度支持膜のみの透水性を確認した結果、支持膜単体の透過係数と変化が見られなかったことから、支持膜内に BCP 薄膜が陥没した可能性は低いと考えられる。したがって、透水性が下がり続けた主な要因として、圧力印加による BCP 層の圧密化が考えられる。

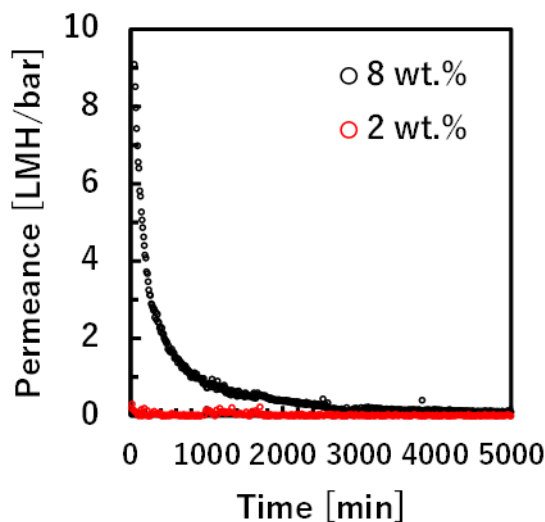


Fig.13 Water permeance of BCP composite membranes

高分子液晶ブロック共重合体を用いた新規複合膜の創成に関する研究を行った。自己組織化によるシリンダリカル構造を示すマイクロ相分離を利用した分離活性層を設計製膜した。結果、ブロック共重合体中の PEO の分子量や含有量を制御することで、シリンダリカル部分の孔径や単位面積当たりのドメイン数を制御することが可能となった。更には、BCP 複合膜の透水性評価を行い、水を通すことができる膜を得ることに成功した。しかし、課題として残っているのは、経時による透水性の低下と溶質の阻止性についての評価には至らなかった。これらについては、今後の課題として研究を継続して行きたい。

引用文献

- 1) Shimomura, M., Hashimoto, H. & Kunitake, T. Controlled Stilbene Photochemistry in Ammonium Bilayer Membranes. *Langmuir* **5**, 174–180 (1989).
- 2) 角岡正弘, 白井正充 高分子架橋と分解の新展開 シーエムシー出版 (2015).
- 3) Yamamoto, T. *et al.* Block copolymer permeable membrane with visualized high-density straight channels of poly(ethylene oxide). *Adv. Funct. Mater.* **21**, 918–926 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 圓尾 有矢、佐々木 雄史、稲田 飛鳥、新谷 卓司、彌田 智一、松山 秀人
2. 発表標題 液晶性ブロックコポリマーによる新規分離膜の開発
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(京都大会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村田 裕紀、佐々木 雄史、稲田 飛鳥、新谷 卓司、彌田 智一、松山 秀人
2. 発表標題 側鎖型液晶性ブロックコポリマーのミクロ相分離構造を利用したナノ多孔膜の細孔径制御
3. 学会等名 第21回化学工学会学生発表会(京都大会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐々木 雄史 (Yuji Sasaki) (60821618)	神戸大学・先端膜工学研究センター・助教 (14501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------