

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2020

課題番号：18K14287

研究課題名(和文) 親水性POSSフィラーの添加による新規高性能有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の創製

研究課題名(英文) Creation of novel high-performance organic-inorganic hybrid reverse osmosis membranes by adding hydrophilic POSS filler

研究代表者

山本 一樹 (Ymamoto, Kazuki)

東京理科大学・理工学部先端化学科・助教

研究者番号：20633910

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の高性能化を目的として、親水性かご型シルセスキオキサン(POSS)をフィラーとした複合膜の作製と評価を行った。

種々の高分子マトリックスとPOSS誘導体の組み合わせおよび成膜方法を検討したところ、アミノ基含有ポリシルセスキオキサンとカルボキシル基含有かご型シルセスキオキサンを用いた界面重合膜において、POSSの添加量に応じて水透過速度が最大2.5倍増加する結果が得られたことから、POSS添加による高性能化を達成することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

逆浸透膜は、海水淡水化を用途として材料化学および実用面の両観点から注目されている。本研究では、有機-無機ハイブリッド膜に添加剤として親水基を持つかご型シルセスキオキサン(POSS)を用いることで、膜の親水化と細孔サイズの拡大の効果を検証した。種々の条件を検討したところ、POSSの添加により水透過性の性能向上する結果が得られ、添加剤として有用であることを明らかにした。以上により、水分離膜における性能向上のための新しい手法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In order to improve the performance of organic-inorganic hybrid reverse osmosis membranes, composite membranes containing hydrophilic cage silsesquioxane (POSS) as a filler were prepared and evaluated.

The combination of various polymer matrices and POSS derivatives, as well as the membrane formation method, were investigated, and the interfacial polymerization membranes using amino group-containing silsesquioxane and carboxyl group-containing cage silsesquioxane showed a maximum 2.5-fold increase in water permeance depending on the amount of POSS. Improvement of membrane performance was achieved by the addition of POSS.

研究分野：高分子材料

キーワード：逆浸透膜 POSS フィラー ポリシルセスキオキサン 海水淡水化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

膜を用いた分離は省エネルギーかつ低環境負荷な技術であるため、気体分離、液体分離、水処理など幅広い利用を目指した研究が行われている。なかでも逆浸透膜は、膜の片側より塩水を浸透圧以上の圧力で加圧することで、水のみを選択的に通し、NaCl などのイオンや塩類の透過を抑えることで純水を得ることができる。(図1)しかし現状では、逆浸透膜を使用する際、膜表面に有機物質・無機粒子・微生物などが付着することで目詰まりを起こす「ファウリング」の発生が問題となっている。膜表面を洗浄する方法として、熱水や次亜塩素酸ソーダ水による直接洗浄が有効であるが、広く用いられている芳香族ポリアミド膜では耐熱性が低く、また塩素系薬品に弱く分解してしまうためこれら洗浄ができない。したがって現状では逆浸透膜の前に精密な濾過処理を必要としており、これがプロセス煩雑化によるコスト増の一因となっている。

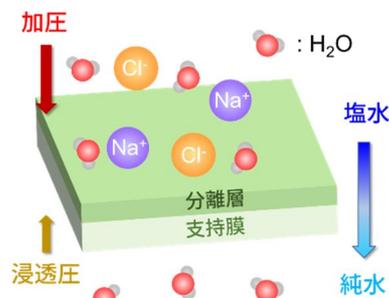


図1 逆浸透膜による水分離

一方で、有機架橋ポリシルセスキオキサン(図2)は、加水分解・重縮合(ゾル-ゲル法)により合成される有機-無機ハイブリッド型の高分子材料であり、その構造に由来する耐熱性・耐薬品性といった無機的性質と有機基による様々な機能性を発現することができる。これを用いた逆浸透膜は、良好な耐熱性・耐塩素性を示すが、芳香族ポリアミド膜の水透過性 ($> 10^{-12} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$) と比べると、1~2桁以上低い水透過性(約 $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$) であることが課題となっている。

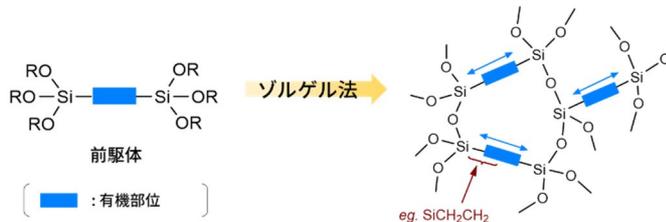


図2 有機架橋型ポリシルセスキオキサン

これまでに逆浸透膜に対して、無機ナノフィラーを添加することで、膜の耐熱性・耐塩素性・機械的強度の向上、空隙の発生による水透過性の向上、ファウリングの抑制といった高機能化が報告されている。しかしながら、これらフィラーはポリマーとの相溶性が低く、凝集が起きてしまい効果を十分に発揮できていないケースが多いことから、フィラーの分散性が物性発現の鍵となる。なかでも、図3に示す、かご型シルセスキオキサン(POSS)とよばれる多面体の各頂点をケイ素原子で構成されるナノ構造体も、反応性、耐熱性、機械的強度などの特徴を示す魅力的なナノフィラーとして知られている。有機ポリマーにPOSSフィラーを添加した逆浸透膜についても一部報告されている。例えば、芳香族ポリアミドや酢酸セルロース膜に添加することで、その高い構造から空隙が生じ、水透過性が向上することが示されている。このように POSS 誘導体は、逆浸透膜の性能を高めるフィラーとして有望であると考えられる。しかし、有機膜ではその効果は限定的であって、大幅な改善には至っていない。

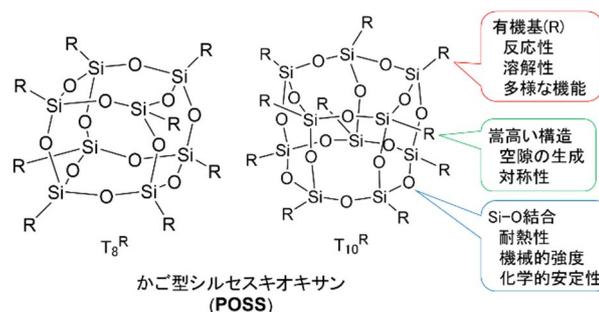


図3 かご型シルセスキオキサンの構造と特徴

2. 研究の目的

本研究では、親水性基を有する種々のかご型シルセスキオキサン(POSS)誘導体の合成を行い、有機架橋ポリシルセスキオキサンにフィラーとして組み込むことで膜の親水化と細孔サイズの拡大を図り、ポリアミド膜に匹敵する高水透過性・塩阻止性を示す、逆浸透膜の創製を目的としている。(図4) POSS フィラーの添加による水透過性とその高分子構造の相関を解明する。

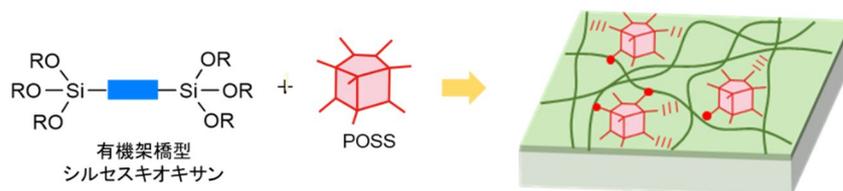


図4 本課題で提案する POSS フィラー含有有機-無機ハイブリッド逆浸透膜

3. 研究の方法

本研究では、有機架橋ポリシルセスキオキサンに親水性 POSS フィラーを添加することで、高性能（高水透過性・塩阻止性）化を検証した。以下に、概要を述べる。

(1) カルボキシル基含有 POSS を用いた逆浸透膜の作製と評価

カルボキシル基 (-COOH) 含有 POSS (POSS-COOH) を既報により合成した。これらは、8, 10, 12 量体の混合物として存在するものの、単離は行わずに使用した。モノマーとしては、1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE), Bis[3-(trimethoxysilyl)propyl]amine (BTESPA), 2,5-Bis(triethoxysilylvinyl)pyridine (BTESVP) を用いた。フィラーとして添加し、成膜・加熱処理により、粉末またはコーティング膜を作製し、各種物性を測定した。また、多孔質高分子基材上にコーティング・加熱硬化させることで逆浸透膜を作製した。水透過試験は 2000 ppm NaCl 水溶液を 1.5 MPa の圧力をかけて透過した水の透過速度と塩阻止率を測定した。また、膜の親疎水性を水接触角測定、ポリマーと POSS の構造を赤外吸収(IR)スペクトル、表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察などの各種測定を用いて調べ、POSS 添加量についても検討した。

(2) 塩化アンモニウム基含有 POSS (OAPS) からの逆浸透膜の作製と評価

親水性基として塩化アンモニウム (-NH₃Cl) フェニレン部位を有する親水性基と嵩高い構造からなる POSS 誘導体を合成した。これについても、膜を作製し、各種物性・水透過試験により評価を行った。

4. 研究成果

(1) カルボキシル基含有 POSS を用いた逆浸透膜の作製と評価

モノマーと POSS は図 5 に示す組み合わせで行った。まず、モノマーとして BTESE を、添加剤として POSS-COOH を用いて膜を作製した。モノマーに対して POSS の添加量を 0, 1, 5, 10, 20 wt% と増加させるにつれ、コーティングフィルムにおける水接触角の値の低下が見られ、POSS-COOH の添加による膜の親水化を確認した。また、膜の水透過試験の結果から POSS-COOH の添加量に応じて、水透過速度の著しい増加と塩阻止率の低下が見られた。そこで、SEM による観察したところ、BTESE ポリマーと POSS-COOH 間でマイクロメートルレベルでの相分離が起きていることが明らかになった。これは、POSS-COOH の分子間の相互作用が大きいため、BTESE に対する相溶性が低いということが原因であると考えられる。また、1 wt% 添加膜について長期の水透過試験を行ったところ、1 週間を経過しても大きな性能の変化は見られなかったことから、水透過 POSS-COOH がポリマーから流出せず、長時間の安定性があることが確認できた。

そこで、POSS の分散性の向上を期待して BTESPA をモノマーとして用いた膜の作製を行った。POSS-COOH の存在下、加水分解・重縮合を行うことで調製した前駆体ゾルの粒径を動的光散乱 (DLS) によって測定したところ、添加量の増加に従い、粒径が増大していることがわかった。これは、膜の状態で測定した IR スペクトルからアミノ基とカルボキシル基同士が中和したイオン結合を形成してことがわかり、イオン結合により架橋していることが示唆された。水透過試験の測定により、添加量が 1 wt% までは、水透過性が向上したものの、それ以上添加した場合では、水透過性が減少する傾向が見られた。これは、前駆体ゾルの粒径が大きくなることで、膜表面に粒子状物質が堆積して、均一な緻密層が形成できなかったためであると考えられる。

さらに、アミノ基の塩基性を低下さ

せることで分散性の向上を期待して、ピリジン部位を持つモノマー BTESVP との複合膜を作製した。IR スペクトルを測定したところ、アンモニウム塩やカルボキシラートイオンに由来する吸収が見られなかったことから、相互作用は低減されていると考えられる。膜の SEM 観察により、BTESPA で見られた 5 wt% での凝集体の発生、およびイオン結合の形成は抑制された。膜の水透過性を測定により、若干の水透過性の向上が見られた。

成膜方法についても、これまでの重合により前駆体を調製する「ゾル-ゲル法」だけではなく、水に湿らせた支持体上で加水分解・重縮合させる「界面重合」を利用した。モノマーを BTESPA とし、

さらに POSS-COOH が水に可溶であることから、POSS を水層に所定の濃度で溶解させたなかで

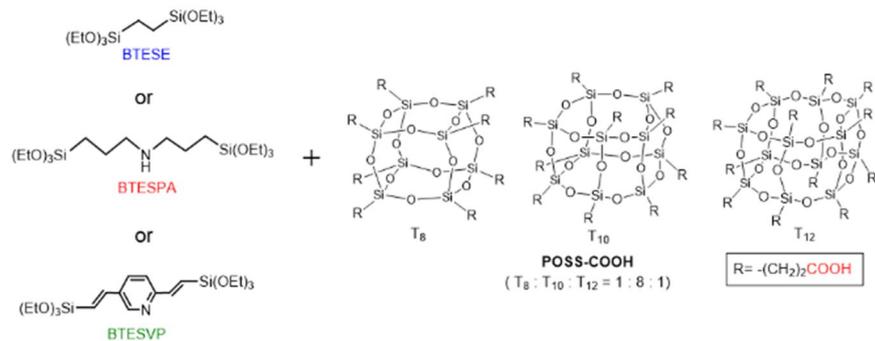


図 5 モノマーおよび POSS-COOH の化学構造

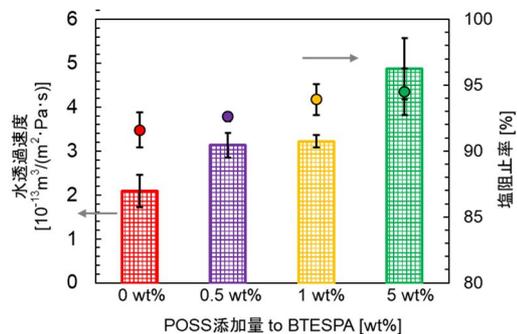


図 6 BTESPA+POSS-COOH 複合界面重合膜の水透過試験

成膜したところ、添加量に応じて、水透過速度の塩阻止率が向上していることが分かった。(図6) これは、界面重合を利用することで、膜の形成過程と POSS の界面への浸透が同時に進行することで、従来の「ゾル-ゲル法」と比べて「界面重合法」の方がより POSS-COOH が膜内部に効率的に導入され、かつ均一分散した膜の作製が可能であると考えられる。

(2) 塩化アンモニウム基含有 POSS (OAPS) からの逆浸透膜の作製と評価

POSS の置換基による影響を調べるため、BTESPA モノマーに対し塩化アンモニウムフェニレン部位を有する OAPS を添加した膜の作製し評価した。(図7)OAPS を含むゾルは、約 3 nm で均一分散していた。また膜の表面を SEM で観察を行ったところ凝集体はおらず、良好な分散性を示した。また、膜の水接触角は添加量に応じて低下しており、親水化が確認できた。水透過性試験(図8)の結果、添加量を増やすことにより、水透過速度増加する傾向が見られた。これは、OAPS の親水性および嵩高い分子構造がナブナノ細孔を拡大させているものと見られる。細孔径に関わる影響については、明らかではないので今後検証していく必要がある。

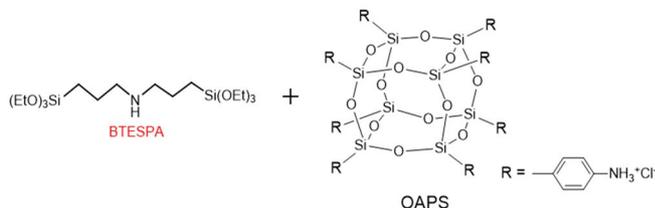


図7 モノマーおよび OAPS の化学構造

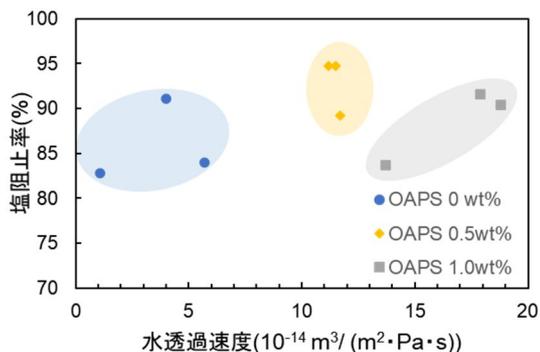


図8 BTESPA+OAPS 複合膜の水透過試験

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yamamoto Kazuki, Saito Ibuki, Amaike Yunosuke, Nakaya Toshimi, Ohshita Joji, Gunji Takahiro	4. 巻 52
2. 論文標題 Preparation and water desalination properties of bridged polysilsesquioxane membranes with divinylbenzene and divinylpyridine units	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1367 ~ 1374
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-020-0386-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamamoto Kazuki, Ohshita Joji	4. 巻 51
2. 論文標題 Bridged polysilsesquioxane membranes for water desalination	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 1103 ~ 1116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s41428-019-0237-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tsukada Satoru, Ogawa Takuya, Susami Yuma, Yamamoto Kazuki, Gunji Takahiro	4. 巻 196
2. 論文標題 Easy and environmentally friendly synthesis method for T8H (HSiO ₃ /2) ₈	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements	6. 最初と最後の頁 316 ~ 320
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/10426507.2020.1833332	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 天池勇之介、上妻智也、金子芳郎、山本一樹、郡司天博
2. 発表標題 カルボキシ基含有POSSを添加した有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 八鍬楽、山本一樹、郡司天博
2. 発表標題 3級アミンを有するポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の作製と性能評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Kazuki Yamamoto, Ibuki Saito, Takahiro Gunji
2. 発表標題 Synthesis of alkoxysilanes having divinylaryl moieties and application to organosilica reverse osmosis membrane
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天池勇之介、上妻智也、金子芳郎、山本一樹、郡司天博
2. 発表標題 親水性かご型シロキサンを添加した有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発
3. 学会等名 第69回高分子討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 天池 勇之介、上妻 智也、金子 芳郎、山本 一樹、郡司 天博
2. 発表標題 親水性かご型シロキサンを添加したオルガノシリカ逆浸透膜の開発
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本 一樹・斉藤 亥吹・郡司 天博
2. 発表標題 ピリジン部位を架橋基とする有機 - 無機ハイブリッドシリカ逆浸透膜の調製と水分離特性
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本一樹・斉藤亥吹・郡司天博
2. 発表標題 ベンゼンおよびピリジン部位を架橋基とするオルガノシリカ膜の作製と逆浸透膜特性
3. 学会等名 日本膜学会第41年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斉藤亥吹・山本一樹・郡司天博
2. 発表標題 ピリジン部位を含む有機架橋型アルコキシシランを用いた逆浸透膜の作製
3. 学会等名 日本ゾルーゲル学会第17回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Ibuki Saito, Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji
2. 発表標題 Preparation of 2,5-Bis(triethoxysilylvinyl)pyridine and Its Application to Reverse Osmosis Membrane
3. 学会等名 20th International Sol-Gel Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山本一樹・斉藤玄吹・郡司天博
2. 発表標題 ジビニルアリアル架橋型ポリシルセスキオキサン膜の水透過特性
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天池勇之介・山本一樹・郡司天博・上妻智也・金子芳郎
2. 発表標題 カルボキシ基含有 POSS を添加した有機架橋型ポリシルセスキオキサン系逆浸透膜の開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天池勇之介, 山本一樹, 郡司天博, 上妻智也, 金子芳郎
2. 発表標題 カルボキシ基含有POSSを添加したオルガノシリカ逆浸透膜の開発
3. 学会等名 日本膜学会膜シンポジウム2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Amaike, K. Yamamoto, T. Kozuma, Y. Kaneko, T. Gunji
2. 発表標題 Development of organosilica RO membrane incorporating hydrophilic POSS filler
3. 学会等名 4th International Conference on Desalination Using Membrane Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Yamamoto, I. Saito, T. Gunji
2. 発表標題 Preparation and evaluation of bridged organosilica RO membranes with an aromatic moiety
3. 学会等名 4th International Conference on Desalination Using Membrane Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 斉藤玄吹、山本一樹、郡司天博
2. 発表標題 2,5-ビス(トリエトキシシリルピニル)ピリジンの合成と逆浸透膜への応用
3. 学会等名 日本化学会 第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 天池勇之介、山本一樹、郡司天博、上妻智也、金子芳郎
2. 発表標題 カルボキシ基を有するPOSSを添加した有機-無機ハイブリッド逆浸透膜の開発
3. 学会等名 高分子学会 第36回高分子学会千葉地域活動若手セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kazuki Yamamoto, Takahiro Gunji, and Joji Ohshita
2. 発表標題 Preparation of bridged polysilsesquioxane membrane containing amine unit for water desalination
3. 学会等名 The 12th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本一樹、郡司天博、大下浄治、金指正言、都留稔了
2. 発表標題 アミン部位を有する有機架橋型シルセスキオキサン逆浸透膜の水分離特性
3. 学会等名 日本膜学会 膜シンポジウム2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斉藤 亥吹、山本 一樹、郡司 天博
2. 発表標題 高分子学会 第67回高分子討論会
3. 学会等名 ビリジン架橋型アルコキシシランの合成と逆浸透膜への応用
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本一樹
2. 発表標題 有機シリカ前駆体の構造設計に基づくハイブリッド逆浸透膜の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山本一樹、郡司天博、大下浄治
2. 発表標題 アミン部位を含む有機架橋型アルコキシシランを用いた逆浸透膜の調製
3. 学会等名 日本ゾル-ゲル学会 第16回討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<https://www.rs.noda.tus.ac.jp/gunjweb/>

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------