

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05621

研究課題名(和文) ナノファイバー界面を利用した高速輸送チャネルの構築と水処理膜への応用

研究課題名(英文) Construction of rapid transport channels based on nanofiber interfaces for water treatment membranes

研究代表者

松本 英俊 (Matsumoto, Hidetoshi)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40345393

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノファイバーをコンポジットした高分子膜において、ナノファイバーの表面特性およびコンポジット膜内での分散状態と透水性との関係を調べた。表面が親水性のナノファイバーを用いた場合、マトリクス高分子中でナノファイバーが良好に分散されている状態では、界面輸送チャネルの形成により膜の塩排除率を維持した状態で透水性のみを向上させることが可能であることを明らかにした。一方で表面が疎水性のナノファイバー界面では、水分子の運動性が制限される可能性が示唆された。これらの結果は親水性ナノファイバーとマトリクス高分子の界面が水輸送チャネルとして利用できることを示している。

研究成果の概要(英文)：Nanofiber/polymer composite membranes were prepared, and the additive effect of nanofibers on the membrane morphology and transport property was investigated. When hydrophilic nanofibers were homogeneously dispersed in the polymer matrix, the water flux increased without reducing salt rejection. On the other hand, it was found that hydrophobic nanofiber surfaces induce water motion suppression. These results indicate that the incorporation of well-dispersed hydrophilic nanofibers in polymer matrix provides a promising and facile option for improvement in the water transport properties through the membranes.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：高分子膜 ナノファイバー コンポジット 界面効果 輸送チャネル カーボンナノファイバー 水処理

## 1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ微細加工技術およびナノ材料研究の急速な進展に伴い、ナノスケールの輸送チャンネルを持つ分離膜の研究が活発に進められている。なかでも、自己組織化した球状タンパク質[1]や円筒状の一次元材料であるカーボンナノチューブ(CNT)[2]を流体制御のプラットフォームとして利用する研究が注目を集めている。特に疎水性の平滑な壁面で囲まれたCNTでは、その内部で水[2]やプロトン[3]が高速で移動することが報告されており、CNTを膜貫通型チャンネルとして利用する「**高速輸送膜**」としての展開が期待されている。このようなナノ空間の利用とは別に、酸化CNTやTEMPO酸化セルロースナノファイバーなど親水性の一次元ナノ材料を高分子にコンポジットすることによって膜の透水性が著しく向上することも報告されている[4]。代表者も、表面にアミノ基を有するシリカナノファイバーを高分子電解質にコンポジットした膜において、高分子電解質のみからなる膜よりイオン伝導性が著しく向上する現象を見出している[5]。しかしながら、これまでにナノファイバーとマトリクス高分子の界面輸送メカニズムの詳細は明らかになっておらず、ナノファイバー界面の高速輸送現象の解明には、ナノファイバー表面の化学組成、コンポジット膜の構造(膜内でのナノファイバーの分布および連続構造の形成)さらに界面における分子の運動性を体系的に調査する必要があるとの着想に至った。

## 2. 研究の目的

本研究では、ナノファイバーをコンポジットした高分子膜における、ナノファイバーの表面化学構造およびコンポジット膜内での分散状態と透水性との関係、さらにナノファイバー界面が水分子の運動性に与える影響を体系的に調べ、ナノファイバー界面を利用した

高速輸送チャンネル構築を目指した基礎研究を実施する。

## 3. 研究の方法

表面を親水化処理したナノファイバーをコンポジットした高分子膜においてナノファイバーの分散状態と透水性の関係を詳細に調べた。さらに疎水性ナノファイバー表面が水の運動性に与える影響についても調べた。

## 4. 研究成果

### (1) 表面親水化ナノファイバーの作製

エレクトロスピンニング法を用いてスルホン酸基を有する高分子共重合体から親水性表面を持つナノファイバー作製に成功した。しかしながらこのナノファイバーは不織布状であり、高分子とコンポジットする際にナノファイバー添加量を大きく振ることが困難であった。そこで本研究では、平均直径10~15 nm、平均繊維長約10 μmのカーボンナノファイバー(CNF)の表面を両性電解質(3-(N,N-dimethyl stearylammonio)-propane sulfonate)を用いて親水化処理したものを使用した。

### (2) 親水性ナノファイバー添加量と膜構造および透水性の関係

表面を親水化処理したCNFをマトリクス高分子であるポリベンズイミダゾール(PBI)に0~15 wt%添加した膜を作製し、構造を評価した。作製したコンポジット膜の外観を図1に、断面電子顕微鏡写真を図2に示す。

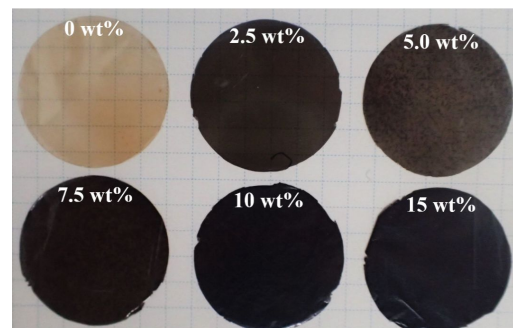


図1 CNF/PBI コンポジット膜の外観

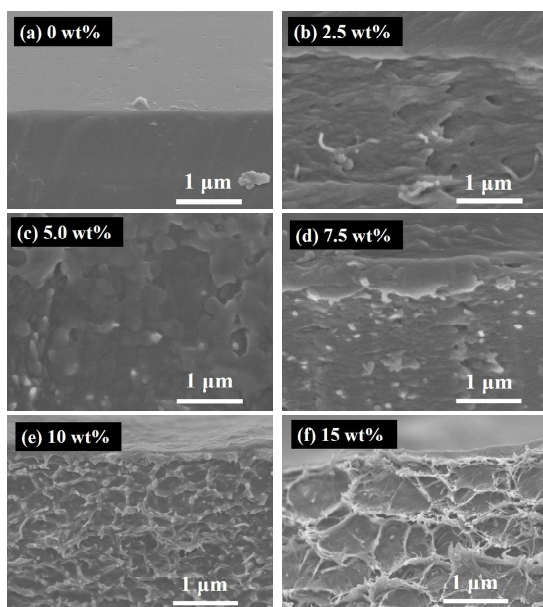


図2 CNF/PBI コンポジット膜の断面電子顕微鏡写真

作製したコンポジット膜の透水性と塩排除率（塩として NaCl を使用）の測定結果を図3に示す。マトリクス高分子中で親水性 CNF の良好な分散が維持されている状態（図2 a-d）では、CNF 添加量の増加に伴って、塩排除率に影響を与えることなく膜の透水性のみを向上させることができた。一方で、親水性 CNF 添加量が 10 wt% を越えると、膜内部で CNF による高次構造の形成（図2 e,f）が観察され、透水性と塩排除率の両方が減少した。

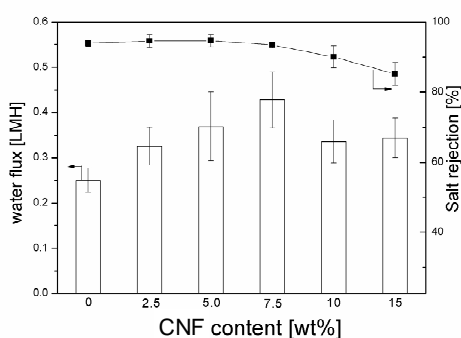


図3 CNF 添加量が膜の透水性と塩排除率に与える影響

図4に示すコンポジット膜の応力 - ひずみ曲線から、親水性 CNF を添加した膜では、膜

の内部構造によらず膜強度が一様に低下した。この結果は、コンポジット膜内でマトリクス高分子である PBI と親水性 CNF の相互作用が弱いことを示唆している。マトリクス高分子中で親水性 CNF の良好な分散が維持されている状態では、PBI 鎖と弱く相互作用した親水性 CNF 界面に水輸送チャンネルが形成されることで、塩排除率を維持した状態で水輸送性の向上が可能になったと考えられる。本研究では、親水性 CNF の界面機能を効果的に利用することで 7.5 wt% の親水性 CNF の添加により、PBI のみから作製した膜の 1.7 倍の透水性を示すコンポジット膜の作製に成功した。

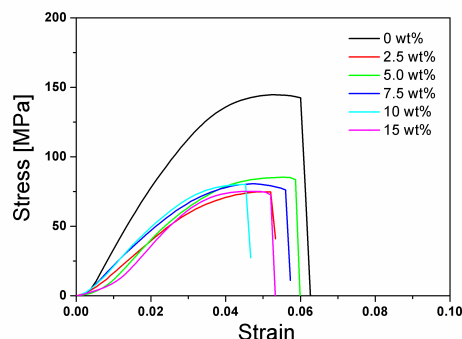


図4 CNF/PBI コンポジット膜の応力 - ひずみ曲線

(3)疎水性ナノファイバー表面が水分子の影響に与える影響

疎水性ナノファイバー表面が水分子の輸送に与える影響を詳細に調べるためにモデル系として、膜厚方向に中空状のカーボンナノファイバー（カーボンナノチューブ）が貫通した構造を持つコンポジット膜を作製し、その透水性を評価した。この膜は室温近傍まで透水性を示さず、28 以上の温度で透水性を示すことを明らかにした。この結果はチューブ内側の疎水性カーボン / 水界面において水分子の運動性が制限される可能性を示唆している。

## 参考文献

- [1] Peng et al., *Nat. Nanotechnol.*, **4**, 353, 2009.
- [2] Holt et al., *PNAS*, **105**, 17250, 2008.
- [3] Lee et al., *Science*, **329**, 1320, 2010.
- [4] Chu et al., *ACS Macro Lett.*, **1**, 723, 2012.
- [5] Matsumoto et al., *React. Funct. Polym.*, **81**, 40, 2014.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計7件)

1. 相羽誉礼, 鴻巣裕一, 松本英俊, “ナノスケールで構造制御した膜の開発と水処理材料への応用 分子間相互作用の制御からナノマテリアルの利用まで”, 機能材料, 査読なし  
Vol. 35, No. 8, pp. 29-34 (2015).
2. M. Aiba, T. Higashihara, M. Ashizawa, H. Otsuka, H. Matsumoto, “Triggered structural control of dynamic covalent aromatic polyamides: effects of thermal reorganization behavior in solution and solid states”, *Macromolecules*, 査読有,  
Vol.49, No.6, pp.2153-2161 (2016).  
DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01778
3. H. Matsumoto, S. Tsuruoka, Y. Hayashi, K. Abe, K. Hata, S. Zhang, Y. Saito, M. Aiba, T. Tokunaga, T. Iijima, T. Hayashi, H. Inoue, G. A. J. Amaratunga, “Water transport phenomena through membranes consisting of vertically-aligned double-walled carbon nanotube array”, *Carbon*, 査読有,  
Vol. 120, pp. 358-365 (2017).  
DOI: 10.1016/j.carbon.2017.05.034
4. S. Zhang, T. Davaajargal, M. Aiba, S. Akasaka, M. Ashizawa, Shuji Tsuruoka, B. Fugetsu, H. Matsumoto, “Enhancing water flux through semipermeable polybenzimidazole membranes by adding surfactant-treated CNTs”, *J. Appl. Polym. Sci.*, 査読有,  
Vol.135, No.7, pp.45875/1-8 (2018).  
DOI: 10.1002/app.20172273
5. 松本英俊, “ナノファイバー材料のさらなる機能開拓を目指して”, 繊維学会誌, 査読なし  
Vol. 74, No. 1, pp. P39-P43 (2018).  
DOI: 10.2115/fiber.74.P-39
6. 松本英俊, 張紹玲, “ナノファイバー材料を利用した膜・電解質の高機能化 ” 日本海水学会誌, 査読なし  
Vol. 72, No. 2, pp. 75-80 (2018).
7. S. Zhang, A. Tanioka, H. Matsumoto, “Nanofibers as novel platform for high-functional ion exchangers” *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 査読有, in press (2018).  
DOI: 10.1002/jctb.5685

[学会発表](計8件)

1. 相羽誉礼, 芦沢実, 大塚英幸, 松本英俊, “動的共有結合部位を持つポリアミドの溶液および薄膜構造に及ぼす可逆的ラジカル開裂反応の影響” 第65回高分子学会年次大会, 神戸国際会議場・展示場, 平成28年5月25-27日
2. H. Matsumoto, T. Nagata, M. Tanaka, M. Minagawa, A. Tanioka, “Preparation of perfluorosulfonate ionomeric thin fibres with solid and hollow interiors by electrospinning” SCI (The Society of Chemical Industry) Conference on Ion Exchange (IEx 2016), Robinson College, University of Cambridge, UK, July 6-8, 2016.
3. 清野史康, 鴻巣裕一, 芦沢実, 比嘉充, 松本英俊, “電界紡糸イオン交換ナノファイバーを複合化した高分子電解質膜の構造と物性” 平成29年度繊維学会年次大会, タワーホール船堀, 平成29年6月7-9日
4. 清野史康, 鴻巣裕一, 芦沢実, 松本英俊, 比嘉充, “電界紡糸イオン交換ナノファイバーを複合化した高分子電解質膜の構造と物性” ナノファイバー学会第8回年次大会, 東京工業大学蔵前会館, 平成29年7月14日
5. 白濱志帆, 張紹玲, 秦健次郎, 井上寛隆, 林靖彦, 鶴岡秀志, 松本英俊, “垂直配向CNTアレイ/高分子コンポジット膜の作製と透水挙動” 平成29年度繊維学会秋季研究発表会, フェニックス・シーガイア・リゾート, 平成29年11月1-2日
6. 松本英俊, “ナノ材料を利用した膜・電解質の高機能化” 日本海水学会電気透析および膜技術研究会第47回荷電膜コロキウム, カレッジブラザ秋田, 平成29年11月10日
7. 清野史康, 鴻巣裕一, 芦沢実, 比嘉充, 松本英俊, “電界紡糸イオン交換ナノファイバーを複合化した高分子電解質膜の構造と物性” 繊維学会関東支部平成29年度研究交流会, 東京農業大学, 平成29年12月1日
8. 松本英俊, 白濱志帆, 張紹玲, 相羽誉礼, 井上寛隆, 林靖彦, 鶴岡秀志, “垂直配向カーボンナノチューブアレイ/高分子コンポジット膜における透水挙動” 第67回高分子学会年次大会, 名古屋国際会議場, 平成30年5月23-25日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松本 英俊 ( MATSUMOTO, Hidetoshi )

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：40345393

(2) 研究分担者

( )

研究者番号：

(3) 連携研究者

( )

研究者番号：

(4) 研究協力者

相羽 誉礼 ( AIBA, Motohiro )