

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560916

研究課題名(和文)新規温度応答性分離膜の開発 - 膜透過可能な分子サイズの温度による制御 -

研究課題名(英文) Synthesis of new temperature-responsive separation membrane -Control of permeable molecular size by temperature-

研究代表者

村上 賢治 (MURAKAMI, Kenji)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10272030

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無機多孔質膜上に感温性高分子を被覆することで、温度に responding して分子の透過速度を制御できる膜を合成することを目的とした。また、高分子が体積変化を起こす温度(相転移温度)を変化させる目的で、架橋剤(BIS)を添加した複合膜も合成された。メチルオレンジ(MO)分子をモデル分子として透過実験した結果、相転移温度より高温の方が、低温の場合よりもMO分子透過速度は大きいことが分かった。また、BIS添加量を増加させると低温ではMO分子が膜を全く透過しないことも明らかにした。このように温度を変化させることで分子の透過速度を変化させられる膜の合成に成功した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to synthesize the temperature-responsive membrane by covering the temperature-responsive polymer (poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAM) onto the inorganic porous membrane. The membrane covered with N, N'-methylenebisacrylamide-crosslinked PNIPAM was also prepared in order to change the transition temperature. When the methyl orange (MO) was used as a guest molecule for the membrane permeation experiment, it was found that the permeation rate of MO molecule above the transition temperature was much faster than that below the transition temperature. Moreover, when the amount of added BIS was increased, it was clarified that the MO molecule did not pass through the membrane below the transition temperature at all. In this way, we succeeded that the synthesis of temperature-responsive membrane in which the permeation rate of molecule changed by changing the solution temperature.

研究分野：界面化学

キーワード：温度応答材料 感温性高分子 分離膜 有機無機複合体 架橋剤 膜透過係数

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は以前から、蛋白質や糖などの分子量の大きな生化学関連物質や天然由来の化学物質のための吸着剤の開発に取り組んできた。このようなサイズの大きな分子を吸着するためにはメソポーラスシリカは最適である。なぜなら、メソポーラスシリカは鑄型となる界面活性剤の分子鎖長に応じて細孔径を 20~100Å の範囲で制御できるためである。更に精密な細孔径制御を行うために、細孔内に有機官能基を有するメソポーラスシリカを合成した。しかしながら、この方法では複数のサイズの分子が混合した系からサイズにより篩分ける際に、異なる細孔径を有する吸着剤を幾つも用意しなければならないという問題点があった。

これを改良したのが、新規温度応答性吸着剤である (Fig. 1)。これは、外部温度の変化に応じてその体積を変化させる感温性高分子でメソポーラスシリカを被覆した吸着剤である。感温性高分子の一種であるポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) は、相転移温度 (約 32 °C) を境に、可逆的に体積膨張・収縮を起こすことは良く知られている。これは高分子が水和・脱水和するためである。この研究では、PNIPAM を極少量 (シリカに対して 1 wt%) 被覆することで、分子の吸脱着特性を制御することが可能であることを明らかにした。しかしながら、PNIPAM 単独の体積変化は相転移温度を境に非常に急激に起こるため、PNIPAM 単独では、単に細孔の開閉しかできなかった。

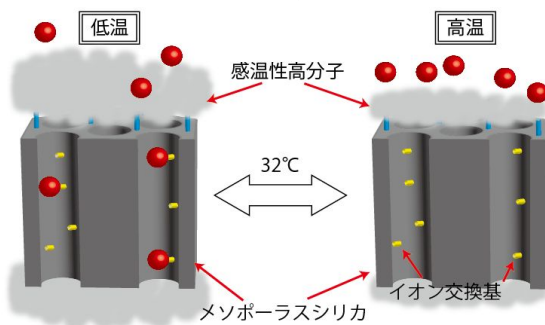


Fig. 1 温度応答性吸着剤

本研究では更にこの技術を発展させ、分子の連続的な分離を行うために、多孔質ガラス膜表面上に感温性高分子を固定化し (Fig. 2)、温度に応じて透過できる分子サイズを変化させることができる新規温度応答性膜の開発を行う。

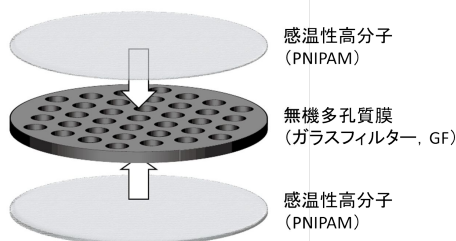


Fig. 2 温度応答性膜

2. 研究の目的

本研究では以下の点を明らかにする。(1) 感温性高分子を多孔質ガラス膜上に固定化する方法を開発する。(2) 感温性高分子に添加する架橋剤種・濃度や共重合用モノマーの種類・混合割合が高分子の体積変化の温度依存性に及ぼす影響を明らかにする。(3) 分子の膜透過特性に及ぼす膜構造や温度の影響を定量的に明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 複合膜の合成と構造解析

無機多孔質膜として直径40 mmφ, ポアサイズ10~16 μm, 厚さ5 mmの市販のガラスフィルター (以下GF, 柴田科学) を使用した。GFを100 mLのトルエンに入れ, 1.0 mLのアリルトリエトキシシランを加えた後, 200 °Cで4 h還流しながら攪拌した。攪拌終了後, 膜をエタノール洗浄し, 60 °Cで24 h乾燥した。次に, 2 gの*N*-イソプロピルアクリルアミドを120 mLの蒸留水に溶解した。架橋剤である*N,N'*-ビスメチレンアクリルアミド (BIS) を添加する場合は, 添加量をPNIPAMの1, 5, 10 wt%とした。この水溶液をアリル基修飾GFと共に200 mLのセパラブルフラスコに入れ, 水溶液に溶けている酸素を除去するために窒素で30 minバブリングした。ラジカル重合開始剤として7 mLの過硫酸アンモニウム (APS) 水溶液 (濃度: 20 mg/mL) をシリンジポンプで注入して開始反応を行った。その後, 反応促進剤として7 mLの*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) 水溶液 (濃度: 16 mg/mL) をシリンジポンプで注入した。25 °Cで4.5 h攪拌後, 膜を取り出し, 水洗浄を数回繰り返し行った。最後に60 °Cで24 h乾燥し, PNIPAM固定化ガラスフィルターを得た。以下, BISを添加していない膜をPGFとし, 1, 5, 10 wt%のBISを添加した膜はそれぞれPB(1)GF, PB(5)GF, PB(10)GFと表記する。

複合膜に感温性高分子が固定化しているかを確かめるために, 調製した複合膜を少し削り, 粉碎してFT-IR測定 (島津製作所 IRAffinity-1) を行った。測定条件は1回反射全反射法で, 走査回数16回, 分解能2 cm⁻¹であった。更にガラスフィルターに固定化されたPNIPAM量は反応前後の重量測定および熱重量分析 (島津製作所TGA-50) で定量された。熱重量曲線は35 mL/minの窒素流通下, 10 °C/minの昇温速度で500 °Cまで測定された。また, ガラスフィルターに固定化されなかった高分子を単離し, 感温性高分子水溶液を調製した。そして, この水溶液を種々の温度の恒温槽に入れ, 溶液が透明から不透明に変化した温度を相転移温度とした。

(2) 分子透過実験

合成した複合膜の分子透過能を評価するために, Fig. 3に示す膜透過装置を作製した。モデル分子としてメチルオレンジ (MO, 分子量: 327.33 g/mol) とコンゴレッド (CR,

分子量：696.67 g/mol)を使用した。膜と液体の接触面積は $7.1 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ，モデル分子供給側と透過側の空間容積はいずれも $7.1 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ である。温度は低温恒温水循環装置を使用することで25または40 に設定した。液流量0.5 L/minで30 min，両方の空間に水を流し，複合膜やチューブなどを十分に濡らしてから，供給側に100 ppmになるようにモデル分子を添加した。モデル分子添加直後から透過側のモデル分子濃度をオンラインUV-Vis(日本分光V-630)を用いて測定した。波長はMOの場合463.0 nm，CRの場合498.0 nmとした。

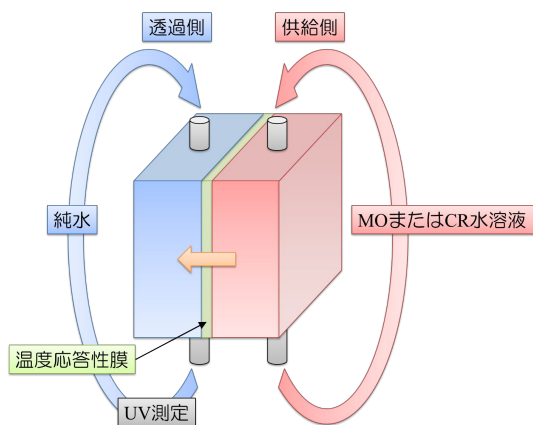


Fig. 3 膜透過装置

4. 研究成果

(1) 複合膜のキャラクタリゼーション

複合膜を粉末にしてFT-IR スペクトルを測定したが，PNIPAM に特徴的なC=O伸縮振動(1650 cm^{-1})，N-H変角振動(1552 cm^{-1})，C-H変角振動(1464 cm^{-1})の吸収は殆ど認められなかった。熱重量分析の結果をFig. 4に示す。

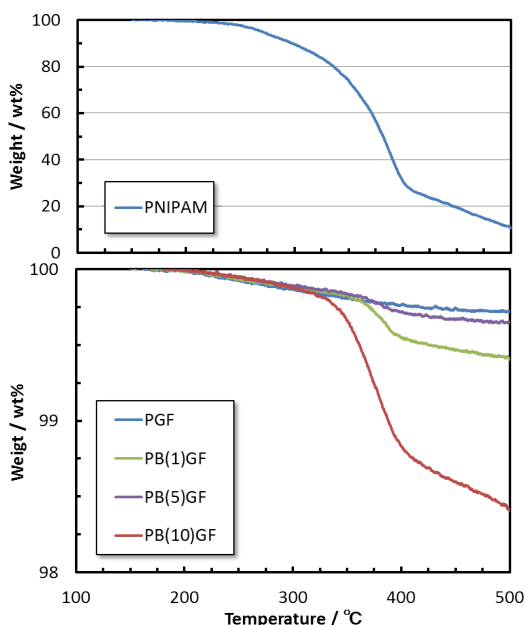


Fig. 4 PNIPAM および温度応答性膜の熱重量曲線

参考までに単離したPNIPAMの熱重量曲線も

示す。PNIPAM は 250 付近から分解が始まることが分かった。本研究で調製した複合膜もPNIPAMと同様の重量曲線を示したことから，複合膜上にPNIPAMが固定化されていることが確認された。しかしながら，固定化量は非常に少なく，0.3~1.6 wt%であった。ガラスフィルターの重量が約7 gということ を考慮すると，PNIPAM 固定化量は21~112 mgとなる。この量はPNIPAM 固定化前後の複合膜の重量測定の結果とほぼ一致した。このようにPNIPAM 固定化量が非常に少なかったため，FT-IR スペクトルにPNIPAM 固有のピークが現れなかったと考えられる。

相転移温度はBIS添加量の増加に伴い，高温側にシフトし，PGFで32，PB(1)GFで33.5，PB(5)GFで35，PB(10)GFで37であった。

(2) 分子透過実験

MO分子透過量の経時変化をFig. 5に示す。感温性高分子を被覆していないGFの場合，温度に関係なくMO分子透過量は多く，3 h後には約25 ppm透過した。一方，感温性高分子を被覆した複合膜の場合，温度によってMO分子透過量は異なった。いずれの複合膜でも，相転移温度より高温の40の方が，MO分子は透過しやすいことが分かった。更にBIS添加量によるMO分子透過量(3 h後)を比較すると，PGFとPB(1)GFではいずれも約17 ppm透過していたが，PB(5)GFでは約15 ppm，PB(10)GFでは約5 ppmとBIS添加量が多くなるに伴い，MO分子透過量が少なくなることも分かった。同様に，相転移温度より低温の25でもBIS添加量の増加に伴い，MO分子透過量は減少する傾向が見られた。特に，PB(10)GFでは，MO分子は全く透過しないという興味深い現象を示した。これらの現象はガラスフィルター上に固定化されたPNIPAMの体積変化が原因で起こっていると考えられた。つまり，相転移温度より高温では高分子は収縮しているため，MO分子はガラスフィルターのポアを容易に通過することができる。一方，相転移温度より低温では高分子は膨張しているため，MO分子はガラスフィルターのポアに到達するまでにPNIPAM層を貫通しなければならず，たとえガラスフィルターのポアを通過したとしてもさらにPNIPAM層を越えなければならない。すなわち，このPNIPAM層がMO分子の拡散抵抗になっているため，速度が遅くなったと考えられた。また，BISを添加することでMO分子透過量が減少するのは，おそらくBIS添加により形成された3次元架橋構造がPNIPAMの体積膨張を抑制しているからではないかと考えられた。

これらのMO分子透過曲線から膜透過係数を求め，CRの場合と共にTable 1に示した。CR分子の場合もMO分子の場合と同様に，相転移温度より高温の方が分子は透過しやすいことが分かる。また，BIS添加量が増加

すると CR 分子も透過しにくくなることも分かる。MO 分子の膜透過係数と比較して、CR 分子の膜透過係数が小さい傾向が見られた。これは CR 分子の方が嵩高く、PNIPAM 層を透過しにくくなったためと考えられた。

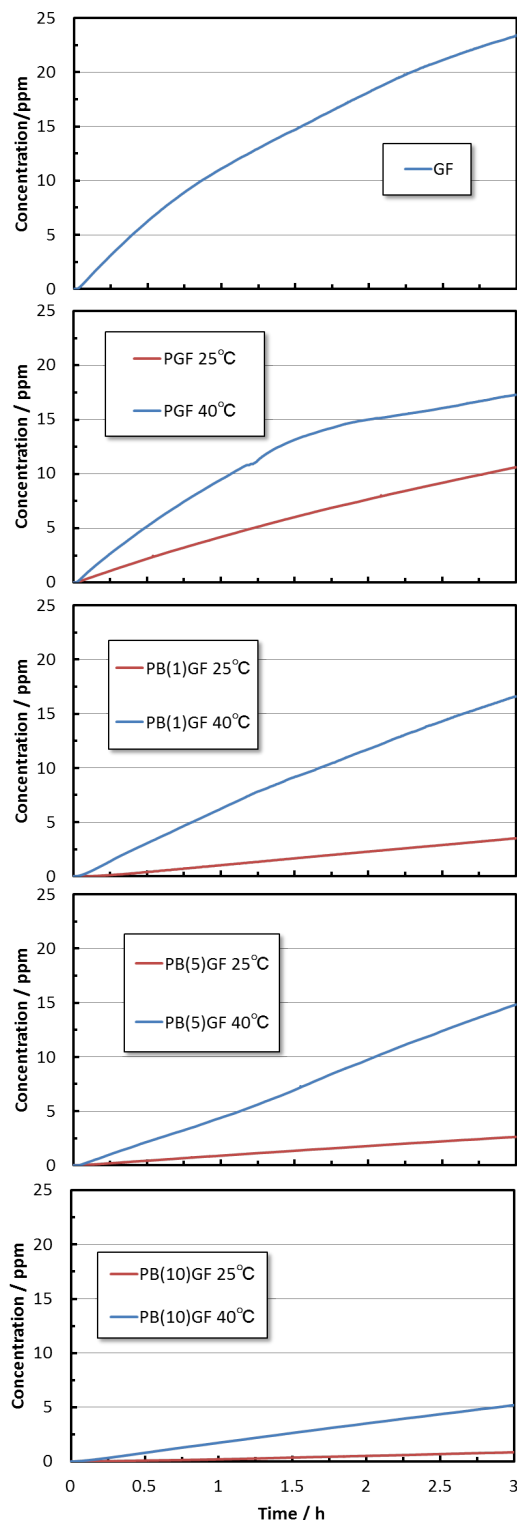


Fig. 5 GF および温度応答性膜の MO 分子透過量の経時変化

Table 1 MO 分子および CR 分子の 25 および 40 での膜透過係数

	膜透過係数 / (10^{-9} m s^{-1})			
	MO		CR	
	25	40	25	40
GF	290		200	
PGF	120	260	130	170
PB(1)GF	30	180	110	130
PB(5)GF	25	140	15	87
PB(10)GF	6.7	49	1.9	14

以上のように、水温を変えることで分子透過速度が変化する膜の合成に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

K. Murakami, Y Sato, and Y. Inoue, Synthesis of P(NIPAM-co-Am)/mesoporous silica composites and their temperature responsive anion exchange, *J. Materials Science and Chemical Engineering*, 査読有, in press.

村上賢治, 加藤貴宏, 菅原勝康, 感温性高分子/メソポーラスシリカ複合体の陰イオン交換特性に及ぼす感温性高分子被覆量の影響, *化学工学論文集*, 査読有, 39 巻, 3 号, 2013, pp. 206-212.
DOI: 10.1252/kakoronbunshu.39.206

K. Murakami, S. Watanabe, T. Kato, and K. Sugawara, Transition temperature control of adsorption-desorption property of PNIPAM/mesoporous silica composite by addition of crosslinking agent, *Colloids Surfaces A*, 査読有, Vol. 419, 2013, pp. 223-227.
DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.11.074

〔学会発表〕(計 11 件)

澤田峻一, 木村瑠璃子, 村上賢治, 温度応答性分離膜の合成とその分離特性, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014.9.21, 山形大学(山形県米沢市).

村上賢治, 佐藤安斗, 感温性高分子被覆メソポーラスシリカ吸着剤の温度応答性の制御, *化学工学会第 46 回秋季大会*, 2014.9.19, 九州大学(福岡県, 福岡市).

R. Kimura, and K. Murakami, Preparation of PNIPAM/ silica membrane and its separation characteristics, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, 2013.9.29, 東北大学(宮城県仙台市).

木村瑠璃子, 村上賢治, 温度応答性分離膜の調製およびその分離特性, *化学工学*

会第 45 回秋季大会, 2013.9.17, 岡山大学 (岡山県岡山市).

木村瑠璃子, 村上賢治, 加藤貴宏, 菅原勝康, 感温性ゲートを有するメソポーラスシリカの合成と分離膜への応用, 平成 24 年度化学系学協会東北大会, 2012.9.16, 秋田大学 (秋田県秋田市).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~physchem/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

村上 賢治 (MURAKAMI, Kenji)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号: 10272030