

「イミン結合の pH 応答性を利用した機能性ポリマーの開発と正浸透膜分離への応用」
 神戸大学先端膜工学研究センター 松岡 淳

1 研究の背景と目的

正浸透 (FO) 法は、処理溶液 (FS) と 駆動溶液 (DS) との浸透圧差による自発的な水の移動を利用するため、従来の高圧を必要とする逆浸透法と異なり、水の移動にエネルギーが必要ない。つまり、FO 法は効率的な水処理を実現できる可能性を秘めている。しかしながら、FO 法では希釈された DS を溶質と水とに分離する必要があり、ここにエネルギーが必要である (図 1)。従って、FO 法の消費エネルギーを下げ、効率的な水処理を実現するためには、高い透水性を担保する高浸透圧と容易な相分離性を両立する DS の開発が最重要課題である。

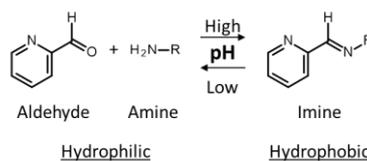
水との分離性に優れる DS 溶質として、熱によって水と分離可能な温度応答性材料が注目されている。申請者の研究室においても、温度応答性 DS として、ポリマー型や低分子型など幅広く研究してきた。しかしながら、浸透圧が高い溶質は分離性が低く、分離性が高い溶質は浸透圧が低くなる傾向があり、高浸透圧と容易な水からの分離の両立には至っていないのが現状である。

本研究の最終目標は、動的共有結合を導入することで、分子構造を変化可能な DS を開発し、高浸透圧と容易な分離性を両立することである。動的共有結合は、刺激により可逆的な結合・開裂が可能な共有結合である。例えば、アミンとアルデヒドの縮合反応であるイミン形成反応は pH に応答する動的共有結合である。つまり、アミンおよびアルデヒドを組み込んだポリマーもしくはオリゴマーを DS に用いれば、相分離する際は疎水的に、透水時は親水的となるように分子量の制御が可能となる。本研究では、動的共有結合を活用することで浸透圧と分離性を両立するというコンセプトの実証を目的とする。

2 研究方法・研究内容

2. 1 アミン末端を有する溶質の選定

親水性の異なるアミンとして、propylamine, butylamine, pentylamine, mPEG-amine, mPPG-amine の 5 種類を選定した (図 1)。propylamine, butylamine, pentylamine, mPEG-amine については市販品を



Material	R
Propylamine	(CH ₂) ₂ CH ₃
Butylamine	(CH ₂) ₃ CH ₃
Pentylamine	(CH ₂) ₄ CH ₃
mPEG-Amine	(C ₂ H ₄ O) ₄ CH ₃
mPPG-Amine	(C ₃ H ₆ O) ₃ CH ₃

図 1 用いた化合物

を用い、mPPG-amine はGabrielアミン合成によって得た。目的物が得られたことは NMR によって確認した。

2. 2 アミン末端オリゴマー/アルデヒド混合物の相分離試験

アミンとして propylamine, butylamine, pentylamine, mPEG-amine, mPPG-amine の 5 種類のアミンを用い、アルデヒドとして 2-pyridinecarboxyaldehyde を用いた。まず、重水中にいずれかのアルキルアミンとアルデヒドを当モルとなるように溶解させた。その後、その溶液の pH を HCl もしくは NaOH を用いて調整し、¹H NMR スペクトルを測定した。アルデヒドおよびアミンのスペクトル変化より、イミン形成反応の pH に対する応答について検討した。

2. 3 FO 透水試験

FO 透水試験は図 3 に示すような FO 透水試験装置を用いて行った。FO 膜には市販の三酢酸セルロース製の平膜 (FTS 社, USA) を膜面積 0.00173 m^2 の大きさに切り出して用いた。供給溶液には海水を想定した 0.6 M の NaCl aq. を用いた。透水試験における駆動溶液として、butylamine/aldehyde 当モル混合物の水溶液を $\text{pH } 10$ として相分離させ、その濃厚相を用いた。なお、FO 透水試験の際は、駆動溶液の pH は HCl を用いて 2 として用いた。透水試験における水透過流束 $J_w [\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$ は 1 min ごとの FS の重量減少から溶液の密度を用いて決定した。

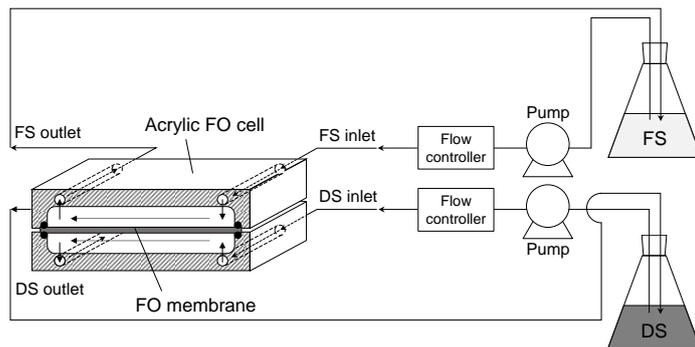


図 2 FO 透水試験装置の概略図

3 研究成果

3. 1 水中におけるイミン形成反応の可逆性の確認およびイミン形成反応による相分離性の制御

イミン結合はアミンとアルデヒドの脱水縮合によって形成される結合である。 pH が高い場合は結合形成に、 pH が低い場合は結合開裂に平衡がシフトすることが知られている。

まず、水中において可逆的にイミンが形成、開裂することを確認した。まず、アルデヒドとアミンを混合し、 pH を 13 として NMR を測定した。その結果、同じ pH 条件における原料のピークには見られなかったイミン化合物に由来するピークが新たに観測された。次に、アミン/アルデヒド混合水溶液の pH を、 HCl を添加することにより 1.2 に低下させた。その結果、混合水溶液の NMR スペクトルの各ピークの化学シフトは、酸性条件における原料の NMR スペクトルの化学シフトとほぼ一致した。従って、 pH を低くすることによって、ほぼ全てのイミン結合が開裂し、原料のアミンとアルデヒドとに分解したことが示された。さらに、再度 pH を 13 まで上昇させて NMR スペクトルを測定したところ、初めに高 pH 条件とした時と同様のスペクトルが得られた。従って、本研究で用いた全てのアミンについて、可逆的なイミン形成反応が NMR スペクトルにより確認された。

続いて、アミン/アルデヒド混合水溶液における、イミンの形成による水溶液の相分離挙動の変化について検討した。図 3 には、butylamine を用いた際を例として、 50 wt\% のアミン/アルデヒド混合水溶液について、 pH を $10 \rightarrow 2 \rightarrow 10$ へと順番に変化させた際の水溶液の写真を示す。今回検討した 3 種類の alkylamine においては、 pH が高い場合は相分離し、 pH を低くすると均一相となった。さらに、再び pH を高くすると

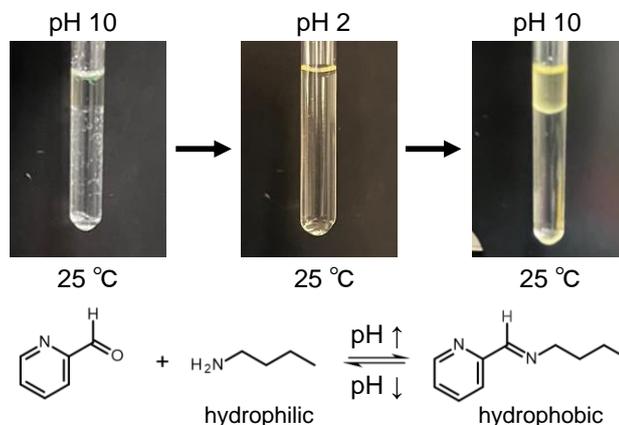


図 3 本研究で提案したアミン/アルデヒド混合溶液の相分離挙動の可逆的な pH 応答の一例。

相分離した。すなわち、親水的なアミンが存在する場合には均一相を形成し、疎水的なイミンが生成すると相分離することが確認された。この結果より、提案したコンセプト通りに、動的共有結合であるイミン結合を利用して溶質の化学構造を大幅に変化させることにより、水に任意混和するほど親水性の高い溶質であっても、水溶液に相分離性を付与することが可能であることが示された。一方で、mPEG-amine, mPPG-amine を用いた場合は、常温では pH を変化させても均一相を形成し、相分離は起こらなかった。従って、用いるアミンの親水性によって相分離挙動が変化することが示された。

3. 2 アミン/アルデヒド混合物の浸透圧

FO 法においては、浸透圧差を利用して透水試験を行う。従って、DS の浸透圧は重要なパラメータである。そこで、本研究で検討したアルキルアミンおよび 2-pyridinecarboxyaldehyde について、それぞれの水溶液の浸透圧を測定した。図 4 にアルキルアミン、アルデヒドそれぞれの水溶液の浸透圧と、既報の DS の浸透圧の濃度依存性を示す。

まず、既報の DS について、相分離しない NaCl、PEG200、Sucrose は高い浸透圧を発現することが分かる。一方で、相分離性を有するホスホニウムイオン液体は浸透圧が低くなった。この結果より、浸透圧と相分離性にはトレードオフの関係があることが確認された。ここで、本検討で用いたアルキルアミンとアルデヒドは既報の相分離型 DS の浸透圧よりも高くなった。また、propylamine については、相分離性を示さない DS と同等の高い浸透圧を有することが分かった。

以上の検討から、動的共有結合を用いることにより、高い浸透圧を発現可能な親水性の高い溶質であっても相分離性を付与できることが確認された。

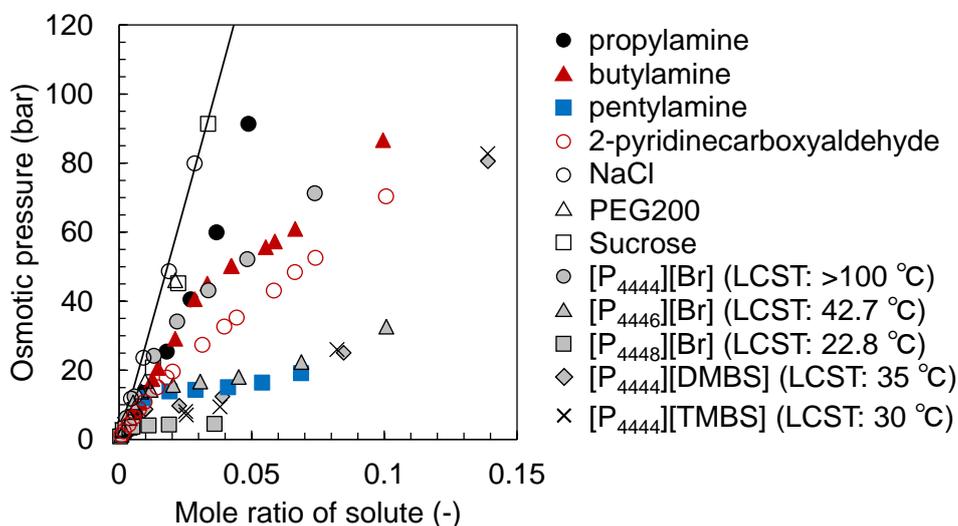


図4 本研究で検討したアルキルアミンおよびアルデヒドの水溶液の浸透圧と従来の DS の浸透圧の比較。

3. 3 FO 透水試験

用いたアルキルアミン/アルデヒド混合物の溶液は pH 応答性の相分離材料として機能するため、刺激応答性の駆動溶液として用いることのできる可能性がある。そこで、実際にこの溶質を用いた FO 透水試験を行った。駆動溶液には例として butylamine/2-pyridinecarboxyaldehyde 混合物の pH 10 における濃厚相濃度の水溶液を酸性として

用いた。

その結果、モデル海水を FS として用いた FO 試験における透水係数が 5 LMH と正の値を取り、FS 側から DS 側へと水の透過が確認されたことから、開発した駆動溶液を用いて海水から水を引き抜くことが可能であることが示された。また、駆動溶液によって膜に対する影響があるかどうかを検討するために、FO 試験前後に NaCl 水溶液を DS、純水を FS として膜性能の評価を行った。その結果、透水試験前後で透水性能は変化しないことが示された。よって、本研究で提案した溶質は刺激応答性 DS として活用可能であると期待される。

一方で、本研究で用いた pH 応答は、酸や塩基を加える必要があるためプロセスが煩雑になること、中和によって生じた塩が蓄積してしまうことなど、実用化に向けては課題の多いものである。この課題を解決するための方法として、pH 制御に CO₂ を用いることが挙げられる。CO₂ は酸性ガスであり、CO₂ を吸収させることによって pH を低下させることが可能と考えられる。一方で、N₂ バブリングなどによって CO₂ を放散させることで、pH を上昇させることが可能である。この方法であれば、中和による塩の蓄積が無くプロセスとしての実現可能性が高いと考えられる。今後は、CO₂ による相分離制御が可能なアミンとアルデヒドの探索を行うことが必要である。

4 生活や産業への貢献および波及効果

FO 膜法は、従来から研究されてきた逆浸透膜法よりも低エネルギーで水を回収できる可能性があり、次世代型の水処理技術として注目されてきた。FO 法が実用できるか否かは、高性能な駆動溶液が実現できるかどうかにかかっているが、浸透圧と水からの回収性を高いレベルで両立する駆動溶液の開発は未だに達成されておらず、FO 膜法の研究開発は大きな壁に直面していると言える。本研究は動的共有結合によって透水時と水からの回収時の駆動溶質の化学構造、特に親疎水性をダイナミックに変化させるというコンセプトを新たに提案したものである。これは、浸透圧と回収性の両立という課題に対する、抜本的な解決策となり得る。本研究は、正浸透膜プロセスが直面する壁を打開するカギとなり得る重要な結果であると考えられる。正浸透膜プロセスが壁を打開すれば、海水淡水化技術の中核として、分離工学の中で逆浸透膜に並び立つ確固たる地位を確立すると期待される。また、正浸透膜法による効率的な海水淡水化プロセスの構築に貢献し、省エネ化など、産業にも大きな波及効果が期待できる。