

分子量の可逆変化が可能なポリマーの開発と駆動溶液への応用

松岡 淳

神戸大学 先端膜工学研究センター

1. 研究開始当初の背景

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、従来の高压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

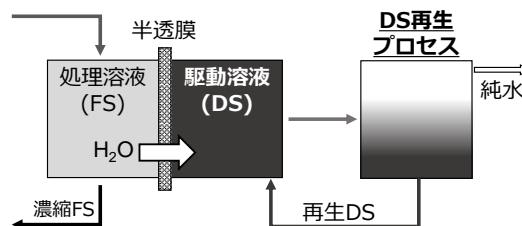


図 1 FO プロセスの概略図

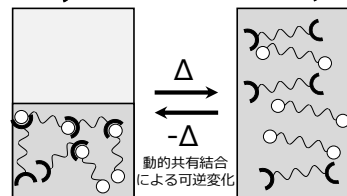
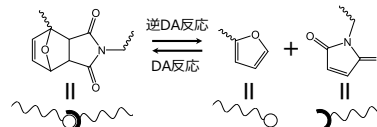
かしながら、FO 法では希釈された DS を溶質と水とに分離する必要がある、ここにエネルギーが必要である (図 1)。従って、FO 法の消費エネルギーを下げ、効率的な水処理を実現するためには、高い透水性を担保する高浸透圧と容易な相分離性を両立する DS の開発が最重要課題である。

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 [Nakayama ら, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2014)等]。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 [Inada ら, *Sep. Purif. Technol.* (2020)] や低分子型 [Kamio ら, *J. Membr. Sci.* (2019)] など幅広く研究してきた。しかしながら、低分子型は浸透圧が高いものの分離性が低く、高分子型は分離性が高いものの浸透圧が低くなる傾向があり、高浸透圧と分離性の両立には至っていないのが現状である。

2. 目的

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、エンとジエンの付加反応である Diels-Alder 反応は熱に応答する動的共有結合である。つまり、エンおよびジエンを組み込んだポリマーを DS に用いれば、相分離する際は高分子、透水時は低分子となるように分子量の制御が可能となる。(図 2) 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。

✓ 本研究で目指す DS



高分子量(分離時) 高い分離性 低い分離性
 低い浸透圧 高い浸透圧

図 2 本研究で提案する新規 DS のコンセプト

3. 実験

3.1 エンおよびジエンを末端に有するポリマーの合成

エンおよびジエンを有する部分として、マレイミドおよびフランを採用した。また、ポリマーとしては分子量 1000 の片末端メチルポリエチレングリコール (mPEG) を用いた。フランを末端に有するポリマーは、2-Furoyl chloride と mPEG をジクロロメタン/トリメチルアミン混合溶媒中で反応させることにより合成した。また、マレイミドを末端に有するポリマーは、2-meleimidoacetic acid に対して thionyl chloride をジクロロメタン中で反応させて酸クロライドを合成し、続けて mPEG をジクロロメタン/トリメチルアミン混合溶媒中で反応させることで合成した。各々の末端官能基化ポリマーは ^1H NMR および質量分析により分析し、合成を確認した。

3.2 NMR を用いた Diels-Alder 反応の進行の確認

合成したポリマーにおける Diels-Alder 反応の進行を確認するために、フラン型 mPEG とメチルマレイミドをトルエンにおいて混合し、 ^1H NMR スペクトルの経時変化を観測した。

3.3 NMR を用いたイミン形成反応の確認

アミンとして propylamine, butylamine, pentylamine の 3 種類のアルキルアミンを用い、アルデヒドとして 2-pyridinecarboxaldehyde 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。

3.4 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。駆動溶液には、butylamine/aldehyde 当モル混合物の水溶液を 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 1min ごとの FS の重量減少から溶液の密度を用いて決定した。

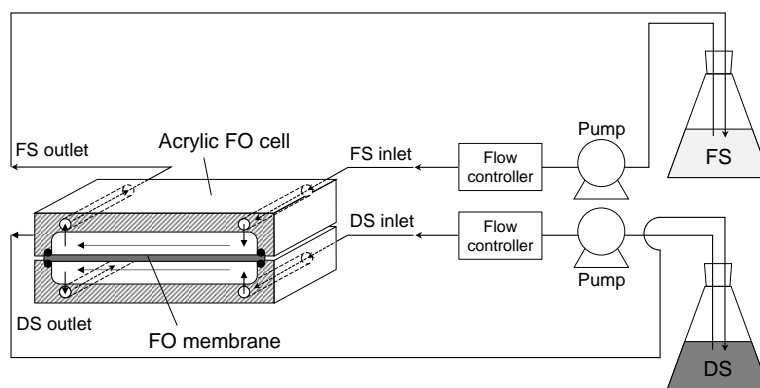


図 3 FO 透水試験装置の概略図

4. 結果と考察

4.1 フラン型 mPEG およびマレイミド型 mPEG の合成

図4にフラン型およびマレイミド型のそれぞれの mPEG について、¹H NMR の測定結果を示す。それぞれの mPEG について、ピークを良好に帰属できた。また、MALDI-TOF/MS による質量分析を行った結果、フラン型およびマレイミド型どちらの mPEG においても、末端に官能基が付与されたことによる質量の増加が観測された。質量の増加は、フラン型で 95、マレイミド型で 135 となったことから、末端にそれぞれ目的の官能基が存在していることが確認された。以上の結果より、目的とするフラン型およびマレイミド型 mPEG の合成に成功したことが確認された。

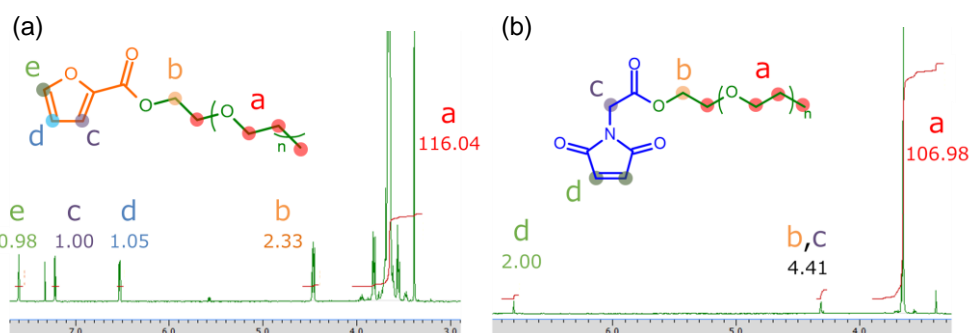


図4 (a)フラン型および(b)マレイミド型 mPEG の ¹H-NMR スペクトル及びその帰属

4.2 フラン型 mPEG とメチルマレイミド間での Deas-Alder 反応

合成した高分子において Deas-Alder 反応が進行することを確認するための検討を行った。分析の簡単のために、まずフラン型 mPEG と低分子化合物であるメチルマレイミド間のトルエン中での反応について検討した。図5に ¹H-NMR スペクトルより決定した、各反応温度における反応率の経時変化を示す。全ての温度において経時的に反応率が増加していることから、Deas-Alder 反応の進行が確認された。一方で、その反応速度は非常に遅いことが明らかとなった。この原因としては、フランにエステル基が置換されたことにより、ジエンの電子密度が低下したことなどが考えられるが、詳細は未だ明らかではない。低分子を用いた際であっても、反応速度が非常に低かったことから、高分子間の反応も同じかそれ以上に遅いと考えられる。そこで、Deas-Alder 反応は駆動溶液に組み込む動的共有結合として不適切である可能性が示唆された。

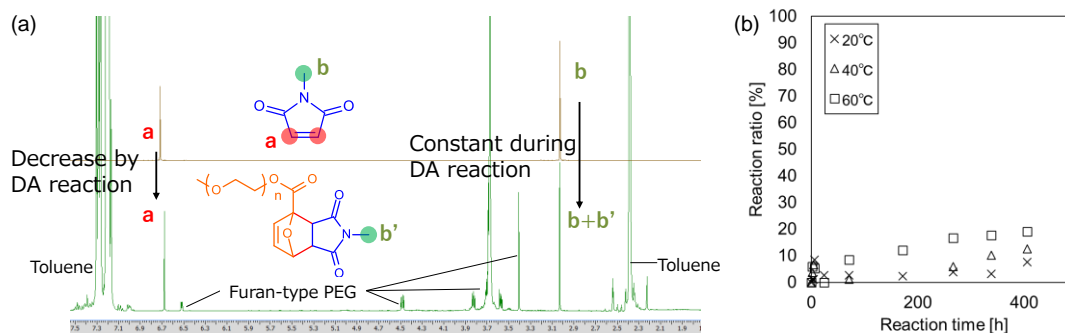


図5 (a)反応溶液の ¹H-NMR スペクトルの帰属および(b)反応率の経時変化

4.3 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

Deals-Alder 反応に代わる動的共有結合として、本研究では水中での可逆性が知られているイミン結合に注目した。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おり、pH に応答する動的共有結合の一つである。そこで、まず用いるアミンとアルデヒドの選定を行った。アミンとしては簡単な構造を有する水溶性アミンである propylamine, butylamine, pentylamine の3つのアルキルアミンを用いた。また、アルデヒドには、水溶性が高く、また広い pH 範囲で安定である 2-pyridinecarboxyaldehyde を用いた。

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 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 6 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→2→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。

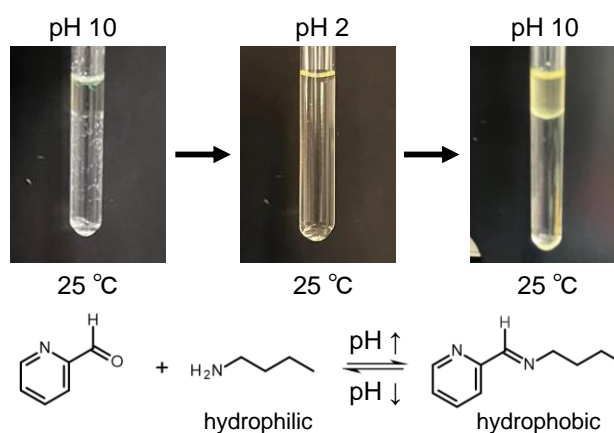


図 6 本研究で提案したアミン/アルデヒド混合溶液の相分離挙動の可逆的な pH 応答

4.4 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。

5. 結論

Deals-Alder 反応を行うための官能基化ポリマーの合成には成功したものの、その反応速度が小さかったため、当初計画していた Deals-Alder 反応を活用した化学構造制御は断念した。しかしながら、pH に応答する動的共有結合であるイミン結合を活用することによって、可逆的に相分離状態を制御可能な新規駆動溶液を提案することに成功した。この結果は、従来の手法においては相分離性を付与することのできなかつた非常に親水性の高い 2 種類の溶質を、ただ混合するだけで相分離性を発現可能であることを示すものである。この知見は、高い親水性と、容易な相分離性を両立する新たな駆動溶液開発において有用な知見であると考えられる。本研究の結果の一部はアメリカ化学会の発行する Industrial & Engineering Chemistry Research 誌に掲載された。

6. 成果発表

学術論文

1. Matsuoka, A., Fukushima, M., Kamio, E., Yoshioka, T., Nakagawa, K., Okamoto, Y., & Matsuyama, H., Fundamental investigation on osmotic pressure and phase behavior of novel pH-responsive draw solute with imine-based dynamic covalent chemistry, Industrial & Engineering Chemistry Research., 2023, 62, 46, 19845–19854

学会発表

1. 松岡淳、福島雅之、神尾英治、吉岡朋久、中川敬三、松山秀人、イミン結合の動的共有結合性を利用した刺激応答性駆動溶液の開発、化学工学会第 88 年会 (2023)
2. A. Matsuoka, M. Fukushima, E. Kamio, Y. Okamoto, T. Yoshioka, K. Nakagawa, H. Matsuyama, Development of novel pH-responsive draw solution with imine bond as dynamic covalent chemistry, 13th International Congress on Membranes and Membrane Processes (2023)