

温度/二酸化炭素二重応答性デンドリマーの開発と正浸透膜法への応用

日大生産工 ○高橋 智輝

1 まえがき

正浸透(FO)法は、半透膜で隔てられた溶液間の浸透圧差を駆動力とし、低濃度溶液側から高濃度溶液側へと水が自発的に移動する現象を利用した膜分離技術であり、海水淡水化や製品濃縮などへの応用が期待されている¹⁾。FO法の実用化に向けた技術的課題は、高い浸透圧を発現し、且つ再生回収が容易な駆動溶液(DS)の開発である。

本研究では、上記の性能を併せ持つ新規DSの開発を目的とし、その基材としてデンドリマーに着目した。デンドリマーは末端官能基を適切に選択することで、溶解性や反応性を制御することが可能である。そのため、デンドリマーの末端官能基として3級アミン基を導入し、CO₂との反応性を付与することで、重炭酸イオン由来の高い浸透圧の発現が可能である。さらに3級アミンのアルキル鎖長などの親疎水性を制御することで、加熱により溶液が2相に分離するLCST型温度相転移性を付与可能であり、廃熱を利用した水とDSの分離回収が可能となる。これまでの研究において、分岐数・末端官

能基が異なる5種の温度/CO₂応答性デンドリマーの合成に成功し、その温度相転移特性、浸透圧およびCO₂吸収性等の機能性について分子構造の観点から評価を行ってきた(図1)²⁾。

本報告では、合成デンドリマーの中で、相分離時の濃度差が最も大きく高い相分離性能を示し、且つ高浸透圧を発現した6-DE3-TAEAについて透水試験を行うとともに、既存DSとの比較を行った。また、海水淡水化用のDSとしての適用可能性について検討を行った。

2 実験方法および測定方法

一般的なポリアミドアミン(PAMAM)型デンドリマーの合成法を参考に、6つのジアルキルアミノプロピル基を末端に有する1.0世代デンドリマーである6-DE3-TAEAを合成した。

次に、CO₂を飽和吸収させた25 wt%の6-DE3-TAEA水溶液(6-DE3-TAEA/CO₂)をDSに、超純水を供給溶液(FS)に用いたFO透水試験を行った。三酢酸セルロース製FO膜を設置した透水セル(有効面積18.1 cm²)に対して、FO膜の活性層側にFSを、支持層側にDSを供給した。

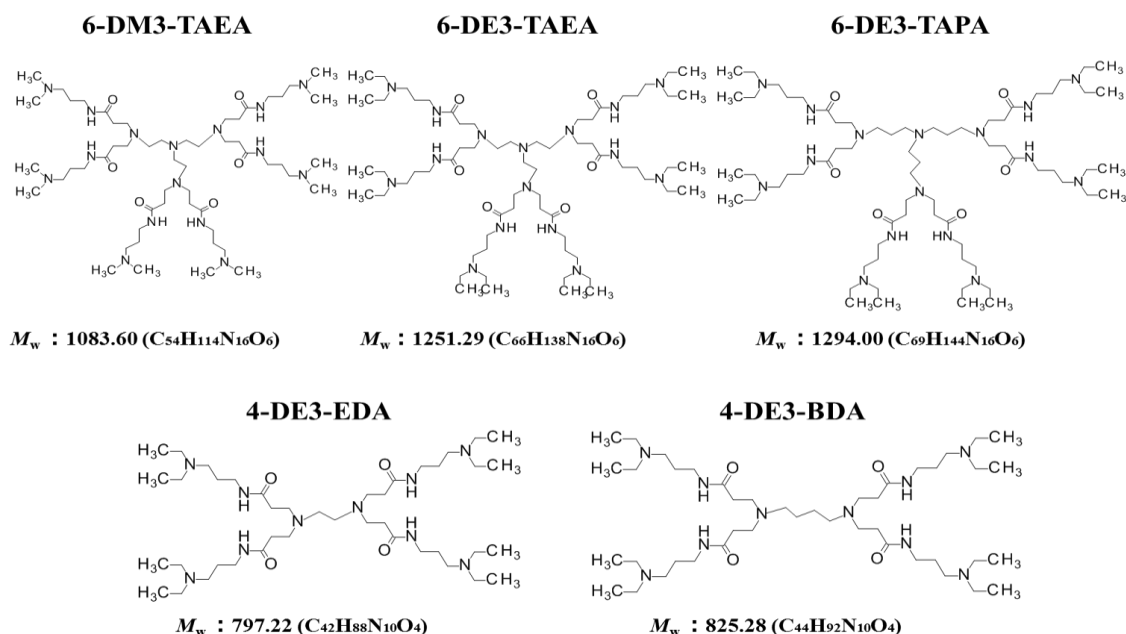


図1 合成したポリアミドアミンデンドリマーの構造

Development of thermal/CO₂ dual responsive dendrimers for forward osmosis

Tomoki TAKAHASHI

水の浸透に伴うFSの質量減少の経時変化から水透過流束 J_w (L/m²/h) を、TOC値の経時変化から溶質透過流束 J_s (g/m²/h) を算出した。比較のため、同等の浸透圧に調整したNaCl, PEG#1540, PAANa2100, PPG400, 及びCO₂を飽和吸収させた Dimethyl cyclohexylamine (DMCHA), 1-Cyclohexylpiperidine (CHP) の各種水溶液についても検討した。さらに、CO₂を飽和吸収させた60 wt% 6-DE3-TAEA水溶液をDSに、0.6 M NaCl水溶液をFSに用いた透水試験を行うことにより、FO膜法による海水淡水化の可能性を検討した。

3 実験結果および検討

各DSを用いたFO透水試験の結果を表1に、水透過流束と粘度の関係性を図2に示す。 J_w は粘性の低いDSほど高く、分子量の大きいDSほど J_s は低くなる傾向を示した。FO膜の支持層内では水浸透によりDS濃度が低下（内部濃度分極）するため、高拡散性のDSほど駆動力である濃度差を保持し易い。一方、高拡散性の溶質は低分子量であることが多く、FO膜の活性層において溶質の透過阻止が困難であり、一般的には高い J_w と低い J_s はトレードオフの関係がある。しかしながら、デンドリマーはその樹状構造により分子間での絡み合いが生じにくく、高分子量の割に低粘性（高拡散性）である³⁾。さらに、樹状構造であるため直鎖状高分子と比較して膜から漏洩しにくいと考えられる。結果として、水選択透過性（ J_w/J_s ）は6-DE3-TAEA/CO₂をDSとして用いた場合において最も高い値を示した。最後に、モデル海水をFSに用いた透水試験においても、明らかな正浸透現象（ $J_w = 2.65$ (L/m²/h)）が観察されたことから、6-DE3-TAEA/CO₂水溶液の海水淡水化用DSへの適用可能性が示唆された。

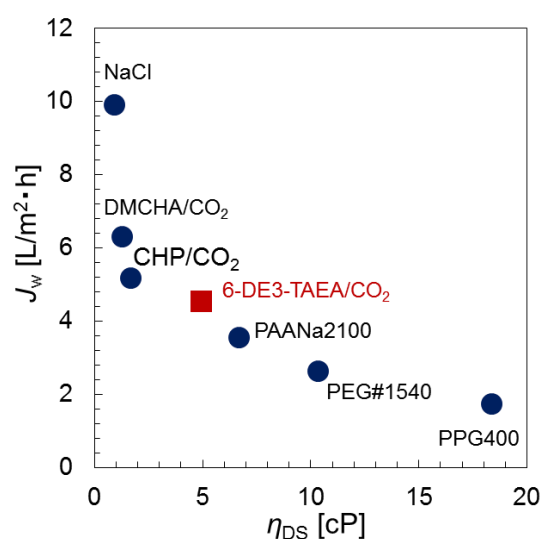


図2 等浸透圧におけるDSの粘性とFO透水試験における水透過流束の関係

4 まとめ

本研究において得られたデンドリマーは高い透水性能を有し、且つ温度相転移性により低品位廃熱を利用した再生回収が可能であることから、海水淡水化を始めとする水処理用DSとしての有用性が示された。

「参考文献」

- 1) Y. Cai, et al., Chem Commun, 49, 8377-8379 (2013).
- 2) 西森ら, 化学工学会第49回秋季大会研究発表講演要旨(2017) BF208
- 3) J. M. J. Frechet and D. A. Tomalia, Dendrimers and other dendritic polymers, USA: John Wiley & Sons, Ltd.

FS	DS	M_w [g/mol]	η_{DS} [cP]	J_w [L/m ² ·h]	J_s [g/m ² ·h]	J_w/J_s [L/g]
Milli-Q water	NaCl	58.44	0.96	9.873	2.179	4.529
	PEG#1540	1450	10.4	2.615	1.041	2.512
	PAANa2100	1500	6.72	3.517	8.398	0.419
	PPG400	424	18.4	1.708	4.271	0.4
	DMCHA/CO ₂	127.23	1.33	6.29	2.51	2.506
	CHP/CO ₂	167.29	1.71	5.147	1.9	2.709
	6-DE3-TAEA	1251.92	75.9	1.148	1.402	0.818
	6-DE3-TAEA/CO₂	1251.92	4.97	4.517	0.985	4.588
0.6 M NaCl	6-DE3-TAEA/CO₂	1251.92	-	2.653	2.03	1.307

表1 各DSを用いたFO透水試験の結果