

## 洗浄による長期間利用が可能なオルガノシリカ逆浸透膜の開発

山本 一樹

東京理科大学創域理工学部先端化学科

**概要** 逆浸透膜を用いた海水淡水化は、水不足問題解決の糸口として注目されている。現在主流となっている芳香族ポリアミド膜は、次亜塩素酸ソーダ水溶液に対して弱く分解してしまう欠点があり、膜を長期間利用することによって、膜表面に汚染物質が付着するファウリングに対する塩素洗浄ができないことが問題となっている。そのため代替材料の開発が盛んに行われている。

我々は有機ケイ素系高分子材料であるオルガノシリカを用いた逆浸透膜の研究を進めており、これまで高い耐塩素性を示すことを確認しているが、水透過性および塩阻止性はポリアミド膜と比べて低いことが欠点である。そこで、水分離性能の改善を図るべく、ポリアクリル酸を添加した複合膜を調製し、その水透過性能の改善を試みた。また、ファウリングおよび洗浄回復試験を行うことで、この材料の長期的利用の可能性について検証した。アミノ基を有するオルガノシリカ (BTESPA) 膜の原料にポリアクリル酸(重量平均分子量が 5000 と 25000)を添加して、界面重合法により膜を作製した。この膜を 2000 ppm NaCl 水溶液を用いて 1.5 MPa の圧力をかけて水透過試験を行った。

その結果、重量平均分子量が 5000 のポリアクリル酸でアミノ基:カルボキシル基の比率が 4:1 になるように調製した膜について、添加なしと比べて約 3 倍の水透過性の向上が確認された。これは、カルボキシル基の量が少ないことから塩基性条件で重合が十分に進行したためである。また、ファウリング試験では、界面活性剤である DTAB を汚染物質として水透過試験を行うことで膜の目詰まりが確認され、その後の純水による洗浄によって目詰まりがある程度解消されることがわかった。また、500 ppm 次亜塩素酸ソーダ水溶液に 1 時間浸漬をさせた洗浄回復試験では、水透過性に変化が起きていることから、表面状態での変化が確認された。また、大幅な性能低下には至っていないことから、洗浄によって長期間の利用可能性が明らかとなった。

### 1. 研究目的

世界のどの地域でも飲用可能な水を得ることは、世界規模での解決すべき重要な課題である。特に、河川の少ない地域では、水不足問題が深刻である。水の浄化法のなかでも、逆浸透膜を用いた海水淡水化は、高濃度の塩水から塩の透過を阻止することで純水を得る技術であり、蒸留法と比べもエネルギーコストが低いことから注目されている。逆浸透膜は、Fig. 1 に示すような支持層と分離層からなり、膜の両側に塩水と純水で満たしたときに生じる浸透圧に対して、逆向きに浸

透圧以上の圧力をかけることで、水のみが通過し純水のみを得ることができる。

現在、逆浸透膜の分離層の材料としては、芳香族ポリアミド<sup>(1)(2)</sup>または酢酸セルロース<sup>(3)</sup>が用いられる。特に、ポリアミド膜はその高い水透過・脱塩性能のため主流であるが、問題点として「ファウリング」と呼ばれる現象がある。ファウリングは Fig. 2 に示されるように、膜の使用時に膜表面に様々な汚染物質が付着することで目詰りを起こし、水の透過が減少する現象である。膜表面の洗浄は次亜塩素酸ナトリウム (NaClO)

水溶液による洗浄が有効であるが、ポリアミド膜は次亜塩素酸に弱く分解してしまうため、直接洗浄することはできない<sup>(4)</sup>。そのため現在は、予め次亜塩素酸ナトリウムによる浄化処理と、それに続く脱塩素処理を経ていることから工程が煩雑となる欠点があり、またそれでも膜表面に堆積してしまう汚れに対しては、最終的に膜交換が必要となるため水製造のコストが上昇する一因となっている。

広島大学の都留らはこれまでに、有機ケイ素系化合物であるアルコキシシランを前駆体として、これの重合によって得られる有機-無機ハイブリッド型高分子「オルガノシリカ」を分離層とした逆浸透膜を報告している<sup>(6)</sup>。これは、無機成分であるシロキサン (Si-O-Si) 結合に由来する耐塩素性を示し、また、有機部位の構造によって性能を変化させることができることから洗浄可能な逆浸透膜として期待される。申請者もこれまで都留らと共同で様々なモノマーを合成し逆浸透膜を作製してきたが、水分離性能においては、ポリアミド膜の水透過性 ( $10^{-12}$  (m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> Pa s)) と比べてより1桁レベルで低く、またNaCl除去率についてもポリアミド膜が99%以上であるのに対し、この膜では最大で98%程度にとどまっていることから水分離性能向上が実用化のための鍵となる<sup>(6)</sup>。また、我々はオルガノシリカ膜について、従来の「ゾル-ゲル法」からポリアミド膜の成膜法に近い「界

面重合法」を利用することでモノマーからの直接逆浸透膜を作製することに成功している<sup>(7)</sup>。この成膜法は「ゾル-ゲル法」により、一度重合をしてから作製した膜と同等の性能を示していることから、プロセスの簡略化が期待される。さらに、直近の研究では、オルガノシリカと類似構造の分子であり、分離膜における透過性向上が期待される「かご型シロキサン」<sup>(8) (9)</sup> をナノフィラーとして、オルガノシリカ膜に添加することで水透過性の向上に成功している<sup>(10)</sup>。しかし、この添加効果は、かご型シロキサンの構造によるものなのか、または側鎖の官能基であるカルボキシル基を有する化合物を添加すれば性能が向上するかについては明らかにされなかった。

そこで、本研究では、カルボキシル基を有する高分子を添加することで、カルボキシル基が水透過性能の向上に寄与するかどうかを明らかにするため、市販のカルボキシル基含有ポリマーである「ポリアクリル酸」をフィラーとし、界面重合における水層に添加することで、その水透過性能の効果について調査をした (Fig. 3)。さらに、作製した膜について、ファウリングを起こさせて、続いて次亜塩素酸ソーダ水溶液による膜洗浄が可能であるか調べることで、長期間でも利用可能な膜であることを明らかにすべく、ファウリングおよび塩素洗浄回復試験を行った (Fig. 4)。

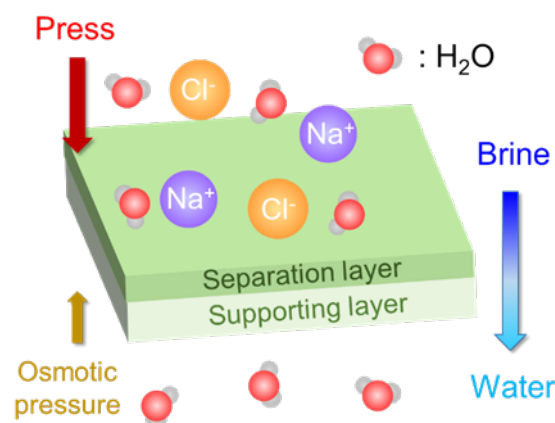


Fig. 1 Water desalination using reverse osmosis membrane.

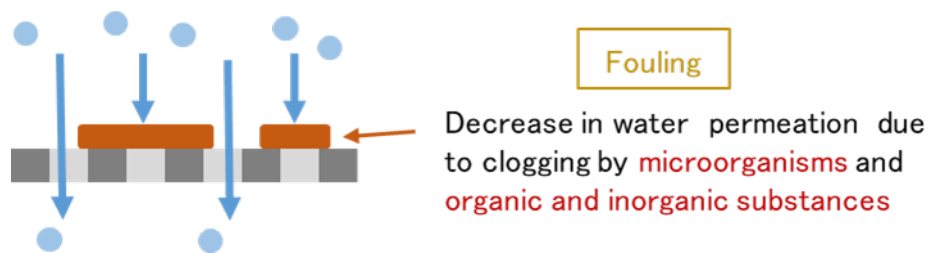


Fig. 2 Schematic diagram of membrane fouling

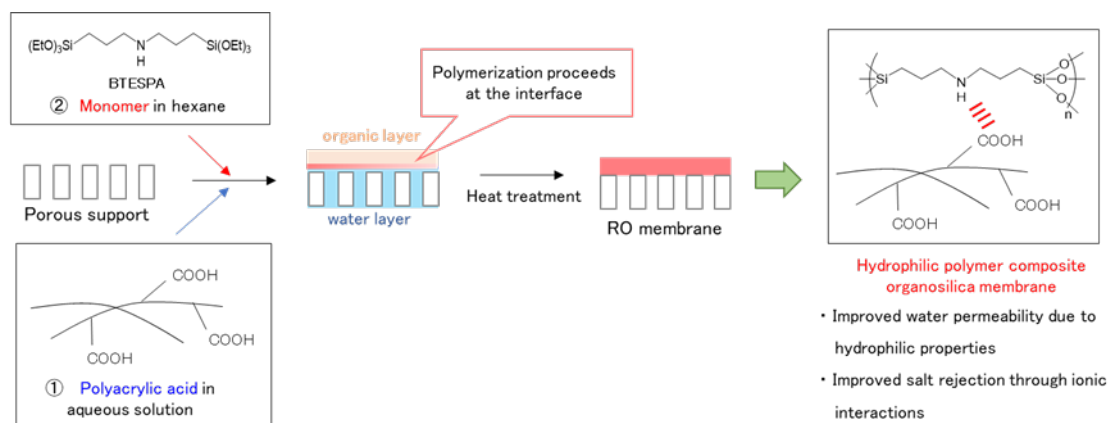


Fig. 3 Preparation of BTESPA - polyacrylic acid composite membrane

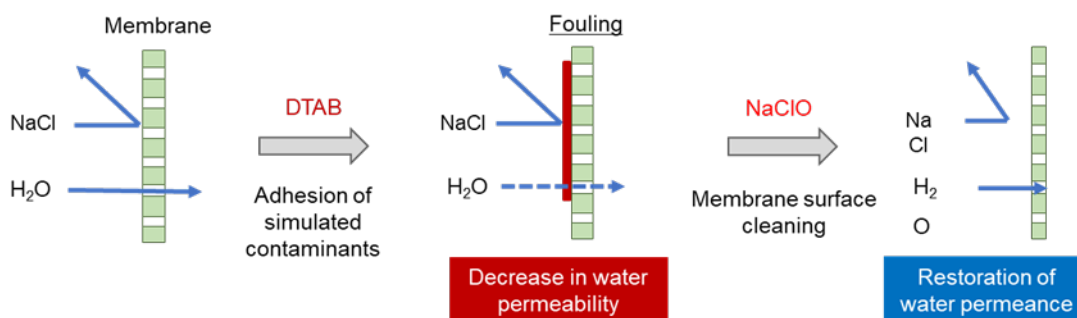


Fig. 4 Pollution by DTAB and cleaning recovery test by NaClO

## 2. 研究方法

### 2. 1 オルガノシリカ/ポリアクリル酸複合膜の作製

#### 2. 1. 1 試薬および膜の作製

オルガノシリカ膜の原料として、ビス (3-トリエトキシシロプロピル) アミン (BTESPA) (Gelest Inc) を用いた。BTESPA の 5wt% ヘキサン溶液 (4g) を有機層とし、ドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 0.03wt% 水溶液に対し、所定量のポリアクリル酸 (重量平均分子量 ( $M_w$ ) が 5000 または 25000) を加えた水溶液 (6g) を水層として用いた。テフロン製の型により固定した日東電工製 NTR-7450 支持膜の上に水層を流し込み 5 分間静置、その後余分な水分を除去し、

続いて有機層を流し込み 5 分静置した。そして、余分な有機層を除去し、150°C で 10 分間加熱乾燥させることとで逆浸透膜を作製した。

#### 2. 1. 2 水透過試験

水透過試験は Fig. 5 に示すクロスフロー装置を用いた。2000 ppm の NaCl 水溶液をモジュール内に満たしプランジャーポンプにより 1.5 MPa の圧力をかけることで透過した水のイオン伝導率および重量を計測することで、水透過速度 ( $W_p$ ) および塩素阻止率 ( $R$ ) を算出した。

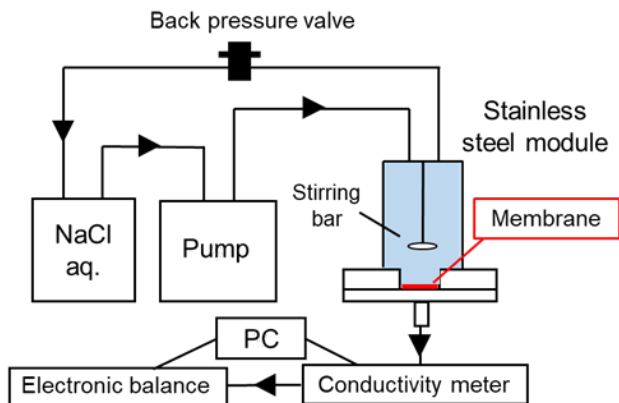


Fig. 5 Apparatus for water permeance test using NaCl aqueous solution.

$$Wp = \frac{V}{A P T} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100 \quad (2)$$

なお  $V$  は透過した水の体積 ( $\text{m}^3$ ),  $A$  は膜面積 ( $\text{m}^2$ ),  $P$  は膜に対する浸透圧を差し引いた圧力 (Pa),  $T$  は採取時間 (s),  $C_p$  は透過水のイオン伝導度 (S/cm) および  $C_f$  は供給水のイオン伝導度 (S/cm) を表す。モジュール内は攪拌子により 100 rpm に攪拌され、実験室の温度は  $25^\circ\text{C}$  で行った。

## 2. 2 汚染に対する次亜塩素酸ナトリウム水を用いた膜の洗浄効果の検証

ファウリングに対する洗浄の検証実験として、模擬汚染物質であるカチオン系界面活性剤(ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド, DTAB)を、洗浄は純水あるいは次亜塩素酸を用いた膜表面の洗浄試験を行った。具体的には、DTAB 500 ppm を含む 2000 ppm NaCl 水溶液中で水透過試験を行うことで、膜表面に汚染物質を付着させ水の透過を低下させた。その後、水および 500 ppm 次亜塩素酸ナトリウム水溶液に 1 時間に浸漬させることで洗浄し、再び 2000 ppm NaCl 水溶液を用いた水透過試験を行った。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 オルガノシリカ膜/ポリアクリル酸複合逆浸透膜の作製

BTESPA 膜に対して導入する、水層側のポリアクリル酸 ( $M_w : 5000$ ) の添加量を検討した。その水透過試験の結果を Table. 1 に示す。添加量は水層の水に対する濃度として、BTESPA 由来のアミノ基とポリアクリル酸由来のカルボキシル基と官能基比を考慮しながら条件を検討した。まず、カルボキシル基がアミノ基の数より少ない条件では、水透過性は向上、塩阻止率は比較的高い値であった。しかし、官能基比を 1 : 1 と等量に近づけるにつれて、塩阻止率の低下が見られた。さらに、カルボキシル基が過剰となる条件としたところ、膜の塩素阻止率は再び向上したが、水透過速度は添加していない単独膜に近い結果となった。この結果から、界面重合反応における pH が酸性または塩基性条件下では、十分に重合が進行し成膜ができており、一方で中性の条件では、アルコキシシランの加水分解重縮合反応(ゾルゲル反応)は一般的に進みにくいから、成膜が不十分であったことが考えられる。水透過速度の観点から比較をすると、アミノ基:カルボキシル基 = 4 : 1 の時が、最も水透過性が高く、添加していない状態と比較して 3 倍の性能向上が見られた。これは、BTESPA に対して一部親水性のポリアクリル酸が組み込まれることで、膜の親水性が増し、水の透過性向上に寄与したものと考えられる。続いてポリアクリル酸の重量平均分子量が 25000 の時の水分離性能の結果を Table. 2 に示す。ポリアクリル酸は高分子量であるため、溶解性がそれほど高くなく多く添加することはできなかった。また、水透過性および塩素阻止率についても大幅な性能向上には至らなかった。

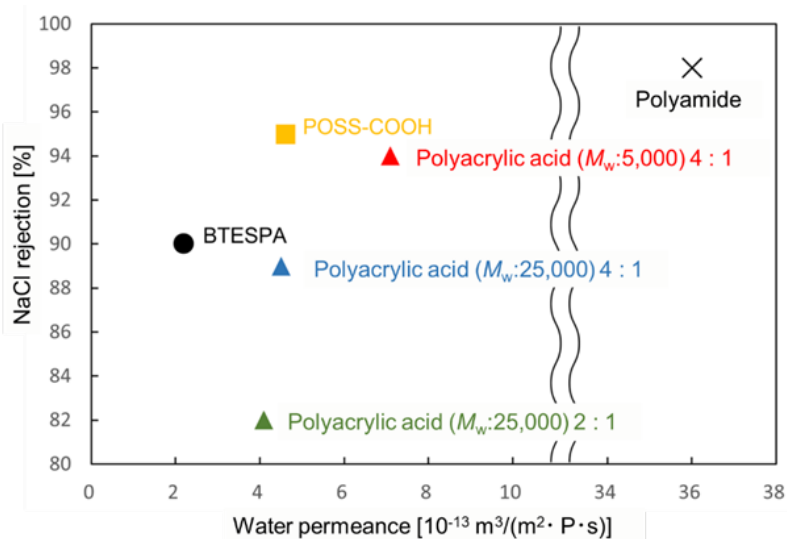
BTESPA に対し、ポリアクリル酸を添加した際の性能をまとめた結果を Fig. 6 に示す。水透過性と塩素阻止率の関係は、一般的にトレードオフの関係になる傾向があることから、両方の性能を向上させることが、逆浸透膜の開発において重要である。ポリアクリル酸(重量平均分子量 25000)を添加した際は、水透過性の向上が見られたが、塩素阻止率は 4 : 1 のものでやや低下し、2 : 1 のものでは大きく低下していることがわかる。一方で、先行研究であるかご型シロキサン (POSS-COOH) についても水透過性および塩の阻止率は向上する結果が得られているが、ポリアクリル酸 ( $M_w : 5000$ ) の 4 : 1 の膜は、それよりも高い性能向上が見られた。以前の研究では、合成をしたカルボキシル基を持つかご状シロキサン化合物を利用して性能が向上していたところが、今回は市販品として入手可能なポリアクリル酸を用いた場合でも、高い性能向上効果が見られたことから、添加剤にカルボキシル基が含まれていることが、膜の性能向上にとって有効であるということが示された。しかしながら、既存のポリアミド膜と比べると、水透過性および塩阻止率の観点から未だ低いから、実用化にはさらなる改良が必要である。

**Table.1** Water separation performance of reverse osmosis membrane with polyacrylic acid ( $M_w = 5000$ )

Polyacrylic acid [g]	Ratio of functional group (amine/carboxyl acid)	Water permeance [ $10^{-13} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ]	Salt rejection [%]
0.00	1/0	2.2	90
0.01	4/1	7.1	94
0.02	2/1	3.0	63
0.03	1/1	2.7	45
0.10	1/2	1.3	93
0.20	1/5	1.7	88
0.30	1:7	1.5	95

**Table.2** Water separation performance of reverse osmosis membrane with polyacrylic acid ( $M_w = 25000$ )

Polyacrylic acid [g]	Ratio of functional group (amine/carboxyl acid)	Water permeance [ $10^{-13} \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ]	Salt rejection [%]
0.000	1/0	2.2	90
0.005	8/1	0.8	96
0.010	4/1	4.5	89
0.020	2/1	4.1	82

**Fig.6** Summary of water desalination performance of the membranes

### 3. 2 オルガノシリカ膜のファウリングおよび 洗淨回復試験

作製した膜のうち、ポリアクリル酸を含まない BTESPA 単独膜と BTESPA とポリアクリル酸を複合した膜 ( $M_w : 5000$ , 0.01 g 添加) の 2 つの膜について、模擬

汚染物質によるファウリング発生とその後の純水および NaClO 水溶液による洗淨効果について検証した。模擬汚染物質として先行研究<sup>(5)</sup>から付着性が高いとされる DTAB を選択した。

ファウリングと洗浄回復試験の結果を Fig 7 に示す。まず BTESPA 単独膜の場合 (Fig. 7(a)), ①初めの水透過性および塩阻止率に対し, ②DTAB 共存下での水透過性試験を行った結果, 塩阻止率を維持しながら水透過性のみ低下が見られた。これは, 界面活性剤である DTAB が膜表面を覆い, ファウリングによる目詰まりが発生したことを示唆している。続いて, ③純水による洗浄を行った後に再び水透過試験を行うと, 水透過性が増加し, 塩阻止率が低下する結果となった。これは, DTAB により表面が覆われた後, 水で洗浄することにより, 表面状態が変化したことが考えられる。その後, ④NaClO 水溶液への浸漬・洗浄をして水透過試験を行った結果, 著しく水透過性の減少が見られた。この原因については, まだ定量的な考察は行っていないが, NaClO と膜表面が反応をして, 表面状態に変化があったものと推察される。

次に, ポリアクリル酸を複合した膜のファウリング試験の結果 (Fig. 7(b)) について述べる。①初期性能に対し, ②DTAB を添加することにより, 水透過性が向上し, 塩阻止率は変化しない結果となった。これは, 膜の性状が安定していないもしくは, ポリアクリル酸の導入により表面状態が変化し DTAB が付着にくい状態になっている可能性が考えられる。③水による洗浄後は, 大きな変化がなく初期性能に近い結果となった。④NaClO による洗浄後は, 水透過性は増加し, 塩素阻止率は低下をする挙

動を示した。これは, ポリアクリル酸の添加により膜自身のネットワークは強固になったと推察されるが, NaClO による接触によって分解を含め膜表面の構造に変化が起きていることが示唆された。以前報告されているオルガノシリカ膜は官能基を含んでいないことから十分な耐塩素性が示されたが, 今回のアミノ基を有する BTESPA およびカルボキシル基を有するポリアクリル酸は, それぞれ官能基を有していることから, ファウリング性や次亜塩素酸ソーダへの安定性に変化があったものと考えられる。

#### 4. 今後の課題

本研究により, 逆浸透膜として既存のポリアミド膜に代替が期待されるオルガノシリカ膜についてポリアクリル酸を添加した膜を作製することで, その水処理性能の向上に関する知見が得られた。また表面に対して, ファウリング物質である界面活性剤が付着した際の水分離試験を行った。明確なファウリングおよび塩素による耐性に関するメカニズムは依然不明な点も残るものの, この膜自身のファウリング性および耐塩素性の知見を得ることができた。今後は, カチオン性の界面活性剤ではなく, アニオン性の界面活性剤によるファウリング試験や, 長期運転や過酷な条件でのこの膜の安定性に関する試験を行うことで, この新規材料の有効性を明らかにしたい。

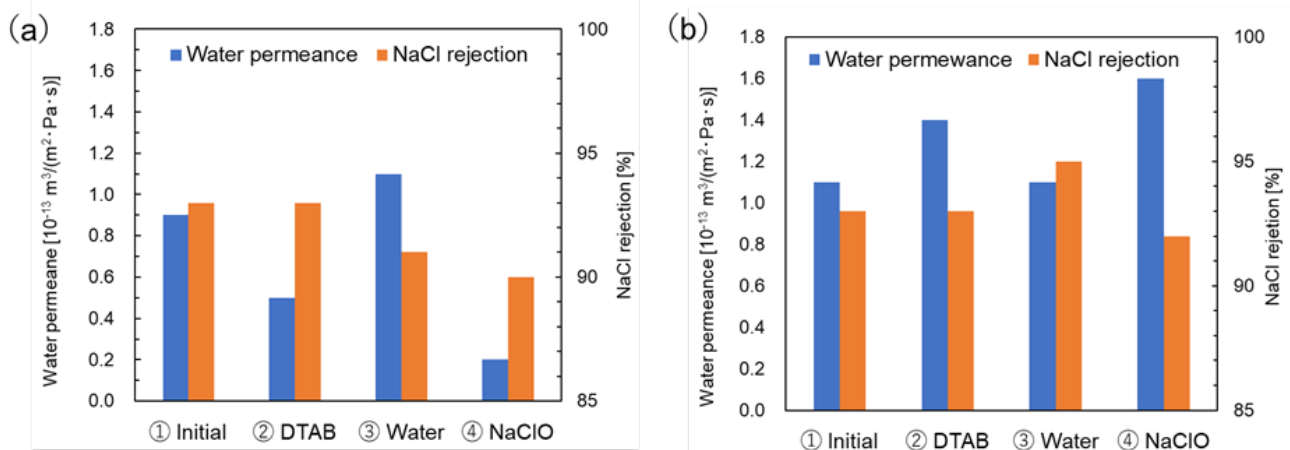


Fig. 7 Fouling and cleaning recovery tests of the membranes for (a) BTESPA membrane and (b) BTESPA/Polyacrylic acid composite membrane.

## 5. 文献

- 1) Duan J, Pan Y, Pacheco F, Litwiller E, Lai Z, Pinnau I (2015) High-performance polyamide thin-film-nanocomposite reverse osmosis membranes containing hydrophobic zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of Membrane Science* 476:303-310.
- 2) Fathizadeh M, Aroujalian A, Raisi A (2011) Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process. *J Membr Sci* 375:88-95.
- 3) Rana AK, Gupta VK, Saini AK, Voicu SI, Abdellattifaand MH, Thakur VK (2021) Water desalination using nanocelluloses/cellulose derivatives based membranes for sustainable future. *Desalination* 520:115359.
- 4) Verbeke R, Gómez V, Vankelecom IFJ (2017) Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes. *Prog in Polym Sci* 72:1-15.
- 5) Ibrahim SM, Nagasawa H, Kanezashi M, Tsuru T (2020) Chemical-free cleaning of fouled reverse osmosis (RO) membranes derived from bis(triethoxysilyl)ethane (BTESE). *J Membr Sci* 601:117919.
- 6) Yamamoto K, Ohshita J (2019) Bridged polysilsesquioxane membranes for water desalination. *Polym J* 51:1103-1116.
- 7) Zheng F-T, Yamamoto K, Kanezashi M, Gunji T, Tsuru T, Ohshita J (2018) Preparation of Hybrid Organosilica Reverse Osmosis Membranes by Interfacial Polymerization of Bis[(trialkoxysilyl)propyl]amine. *Chem Lett* 47:1210-1212.
- 8) Worthley CH, Constantopoulos KT, Ginic-Markovic M, Markovic E, Clarke S (2013) A study into the effect of POSS nanoparticles on cellulose acetate membranes. *J Membr Sci* 431:62-71.
- 9) Yamamoto K. (2022) Development of reverse osmosis membranes by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSSs) *Polym J* 54, 1153-1160.
- 10) Yamamoto K, Amaike Y, Tani M, Saito I, Kozuma T, Kaneko Y, Gunji T (2022) Bridged organosilica membranes incorporating carboxyl-functionalized cage silsesquioxanes for water desalination. *J Sol-Gel Sci Technol.* 101 , 315-322

## Development of Organosilica Reverse Osmosis Membrane for Long-Term Use by Washing

Kazuki Yamamoto

Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology,  
Tokyo University of Science

### Summary

Desalination using reverse osmosis membranes is attracting attention as a possible solution to the water shortage problem. Aromatic polyamide membranes are currently used. However, long-term use of the membranes is led to fouling problems, where contaminants adhere to the membrane surface. Since polyamide membranes are weak against sodium hypochlorite and cannot be directly cleaned, alternative materials have been developed. Our group has focused on organosilica membranes, which are organosilicon-based polymers and have confirmed high chlorine resistance. However, their water permeability and salt rejection are lower than those of polyamide membranes. In this study, to improve the water permeability, we prepared composite membranes with polyacrylic acid and attempted to improve the water permeance of the composite membranes. Fouling and cleaning recovery tests were also conducted to verify the potential for long-term use of this material. Polyacrylic acid (weight average molecular weights of 5000 and 25000) was added to the amino group-containing organosilica (BTESPA) membranes, and the membranes were prepared by interfacial polymerization. The membranes were subjected to water permeation tests using 2000 ppm NaCl solution at a pressure of 1.5 MPa. The results showed that the water permeance of the membrane prepared with polyacrylic acid with a weight average molecular weight of 5,000 and amino group: carboxyl group ratio of 4:1 was about three times higher than that of BTESPA membrane. This is because polymerization progressed sufficiently under basic conditions due to the small amount of carboxyl groups. In the fouling test, clogging of the membrane was confirmed by a water permeation test with DTAB as a surfactant, and the subsequent washing with pure water eliminated the clogging to some extent. In the cleaning recovery test, in which the membrane was immersed in a 500-ppm sodium hypochlorite solution for 1 hour, a change in the water permeance was observed, indicating that a change in the surface condition had occurred. Significant performance degradation was not observed, indicating that the product can be used for a long period of time with cleaning.