

## 論文の要旨

題目     Synthesis and Reverse Osmosis Membrane Properties of Organically Bridged Polysilsesquioxanes  
(有機架橋型ポリシルセスキオキサン合成と逆浸透膜特性)

氏 名     山 本   一   樹

3 官能性アルコキシシランの加水分解/縮合反応（ゾル-ゲル法）により合成されるポリシルセスキオキサン ( $[\text{RSiO}_{1.5}]_n$ , R: 有機基) はシリコンとシリカの中間的な化学構造であり、またそれらの中間的な性質を示す有機-無機ハイブリッド材料として幅広い分野で研究されている。これらは、ゾルからゲルを製造する乾燥過程の違いによりファイバー、バルク体、コーティング、自立膜など様々な形態で得ることができる。なかでも、予め2つ以上のケイ素原子間を有機部位で架橋したアルコキシシランのゾル-ゲル反応により調製される有機架橋型ポリシルセスキオキサン ( $[\text{O}_{1.5}\text{SiRSiO}_{1.5}]_n$ , R: 有機基) が主鎖中に有機部位が組み込まれることによる特異的な性質を示すことから注目されている。その特徴として、例えば多孔性の増加、Si-C 結合を主鎖中に有すること、架橋反応点の増加、対称的な構造などが挙げられる。特に多孔性の増加は興味深く、ケイ素原子間に存在する有機部位が剛直である場合、シロキサンネットワーク中で有機部位がスパーサーとして働きの細孔サイズを拡大させることで多孔性を増加することが報告されている。このような特徴を生かして、近年、有機架橋型ポリシルセスキオキサンを用いた薄膜が分子を選択的に通すことでふり分けの分離膜として研究され、特に無機骨格に由来する強靱な性質（耐熱性、化学的安定性）を示す逆浸透膜へ有用であることが報告されている。そこで著者は、有機架橋型ポリシルセスキオキサンを用いる分離膜としての応用を指向し、前駆体である新規有機架橋型アルコキシシランの分子設計・合成や、ゾル-ゲル反応による重合制御と高分子構造の解析、そしてバルクゲル、フィルム、SiOC セラミックスの調製や逆浸透膜への作製・性能評価を検討した。

Chapter 1 では、短いアルキル基で架橋されたアルコキシシランが多孔性など無機的な興味深い性質を示すことから C2 架橋であるエタン、エチレン、アセチレン部位で架橋されたアルコキシシラン (**BTES-E1**, **-E2**, **-E3**) に注目した。これらをそれぞれ、エタノール溶媒中塩酸と反応させ、ゾル-ゲル法における水の量を加減しかつ揮発物質を除去しながら行う方法により重合を行うことで、高分子状態でも有機溶媒へ可溶なゾルを調製し、そのゾルの構造と乾燥過程により得られるバルク状ゲルとしての性質を調べた。エタン部位で架橋されたアルコキシシラン (**BTES-E1**) はエチレン (**BTSES-E2**) やアセチレン (**BTES-E3**) と比べて重合に必要な水の量が多いことがわかった。この原因としては、エトキシ基の反応性によるものではなく重合の初期段階に環状2量体を中間物質として経過していることが示唆され、実際に GPC により分取/分析することでその生成が確認された。また、 $^{29}\text{Si}$  NMR により約 10,000 程度の高分子構造を比較したところ **BTES-E2** や **BTES-E3** では直鎖構造に帰属される  $\text{T}^1$  構造が主であったのに対し、**BTES-E1** では分岐構造に帰属される  $\text{T}^2$  や  $\text{T}^3$  構造を多く含んでおり架橋構造が異なることが明らかとなった。また TG 測定により耐熱性に関しては、3 重結合を有する **BTES-E3** が最も高かった。一方、鉛筆硬度試験から表面強度を調べたところ **BTES-E1** から作製されたゲルが最も硬い性質を示した。これは **BTES-E1** の3次元的に緻密に架橋されている構造が強度に関係していると考えられる。

Chapter 2 では、エタン、エチレン、アセチレン架橋型アルコキシシラン (**BTES-E1**, **-E2**, **-E3**) からゾル-ゲル法により作製したゲル作製し、窒素ガス中 1000°C で焼成することで、Si-O-C 組成からなる黒色のセラミックスの調製を行い架橋部位の違いによる影響を調査した。アセチレン部位を架橋基とする **BTES-E3** から調製した SiOC セラミックスは、TG 測定と FT-IR 測定により 300-500°C にかけて、揮発による重

量減少を伴わず、結合の組み換え反応が起きていることが示唆された。また EPMA 測定による元素分析により **BTES-E3** から作製した SiOC セラミックスが **BTES-E1** と **BTES-E2** のセラミックスと比較してより高い炭素含有量を有していることがわかり、効率的に炭素含有量を増加させることが可能であることがと明らかとなった。このようなアセチレン有機架橋型ポリシルセスキオキサンは非常に高いセラミック収率を示すことから高耐熱性材料への応用が期待できる。

Chapter 3 では、シルセスキオキサン系高水透過性逆浸透膜の開発を目的とし、**BTES-E1** と非架橋型構造ではあるものの親水性の向上が期待されるヒドロキシ基を有するヒドロキシメチルトリエトキシシラン (**HMTES**) を用いて、エタノール溶媒中塩酸を反応させ、それぞれの単独重合または様々な成分比での 2 成分共重合を行った。調製したゾルをセラミックス基材上へコーティング、300°C で焼成することにより逆浸透膜を調製した。ゲル状態での TG 測定や FT-IR 測定の結果から **HMTES** 上の C-OH 基は、残存している Si-OEt 基や Si-OH 基と縮合反応をすることで Si-O-C 結合を形成していることが示唆された。作製した膜について 2000 ppm NaCl 水溶液を膜分離層側に 1.0MPa の圧をかけて透過した水の透過率と NaCl 阻止率を測定した。**HMTES** 単一成分の膜では、水透過試験時に加水分解を起こし透過性の増加、塩阻止率の低下が起き十分な水安定性を示さなかった。これは、形成した Si-O-C 結合が水と反応して Si-OH と C-OH に開裂しているものであると考えられる。そこで、**BTES-E1** と共重合膜を作製することで水に対する安定性は向上した。混合比率に応じて性能は異なり、**HMTES** と **BTES-E1** の 1:1 の成分比において、95%程度の NaCl 阻止率も保ちながら **BTES-E1** と比べて水透過性の向上が確認された。これは 2 成分系において **HMTES** 成分が部分的に加水分解反応を起こし水透過性向上に寄与する Si-OH 基、C-OH 基といった親水基や空孔が生じたためであると考えられる。

Chapter 4 では、極性基としてアセトキシ基を有する架橋型アルコキシシランを新規に合成し逆浸透膜へ応用した。アセトキシ基を有するジアルキン化合物とトリエトキシシランとの金属錯体触媒を用いたヒドロシリル化反応における触媒の種類 (Pt, Rh, Ru 系) の違いにより、2 種類の化合物 (**BTES-Ac-a**, **BTES-Ac-b**) をそれぞれ得た。Ru 系の場合ブタジイン骨格の 2 位と 3 位にケイ素原子が導入された単一の生成物 (**BTES-Ac-a**) が得られ、Pt および Rh 系触媒を用いた場合、2 位と 3 位、1 位と 3 位、1 位と 4 位にそれぞれケイ素原子が導入された 3 種類の異性体混合物 (**BTES-Ac-b**) が得られた。これら前駆体 (**BTES-Ac-a**, **BTES-Ac-b**) からエタノール溶媒中塩酸と反応させることで重合を行い、セラミックス基材上にコーティング、250°C で焼成することにより逆浸透膜を作製した。水分離特性について調べたところ、**BTES-Ac-a**, **BTES-Ac-b** それぞれ単独膜では、時間経過とともに水透過性の増加と、塩阻止率の低下が起き、水に対しての安定性を示さなかった。そこで、**BTES-EAc-a** と **BTES-E1** の 1:1 共重合膜を作製したところ **BTES-E1** と比べて良好な水透過性を示した。

Chapter 5 では、剛直性かつ親水性の発現が期待できる 1,2,3-トリアゾール部位をメチレン鎖で架橋した新規アルコキシシラン (**BTES-MAz**) をプロパルギル基とアジド基を有するアルコキシシランとのクリック反応を利用することで合成した。これをエタノール溶媒無触媒中で水と反応させることで重合を行い、多孔質高分子支持膜上にコーティング、120 °C で焼成することで逆浸透膜を作製した。水透過試験により **BTES-MAz** 膜は  $3.7\text{--}5.4 \times 10^{-13} \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、塩阻止率 95%程度の水透過性能を示し、シルセスキオキサン系の逆浸透膜で以前報告されているなかでも良好な性質を示す **BTES-E1** 膜と同等な水分離性能であった。また、**BTES-MAz** をヨウ化メチルと反応させることで有機塩である **BTES-MAz-MeI** についても合成した。**BTES-MAz-MeI** から作製したフィルムは、機械的強度は弱いため水透過試験を行えなかったものの低い水接触角 (*ca.* 30°) を示し高い親水性を有することが示された。

本研究の結果を通じて、有機架橋型ポリシルセスキオキサンの高分子構造、バルクゲルや SiOC セラミ

ックについての性質、そして逆浸透膜として性質が明らかになった。材料の性能を向上させるための高分子構造や重合のメカニズムを調査することで重要な知見が得られ、また逆浸透膜としての性能向上には親水基や剛直性基の導入が効果的であることが明らかになった。これらは今後、有機架橋型シルセスキオキサン系分離膜材料の開発における重要な研究指針としての大きな意義を持つと考えられる。