

## 9115 シッフ塩基-遷移金属錯体膜による海水からの金属塩分離

及川 栄蔵(新潟大学)

1. 研究目的: 海水中には主成分の塩化ナトリウム(NaCl)のほかに多種類の金属塩が含まれており、NaCl採取過程での副産物資源として考えることができる。金属塩の分離には金属塩と錯体を形成する高分子を利用することも一つの方法である。我々はシッフ塩基を含む高分子、特にポリアリルアミン(PAAm)からの誘導体とジアミン-ジアルデヒドからのポリシッフ塩基を使用し、膜法で分離することを試みた。そして高分子の組成と架橋剤の種類および製膜条件が膜強度や分離性能に与える影響について検討した。

2. 研究方法: PAAmは日東紡績製塩酸塩( $\bar{M}_w=60,000$ )をイオン交換樹脂で脱塩後使用した。メタノールまたはジメチルホルムアミドとの混合溶媒中サリチルアルデヒド(S)または2-ピリジンカルボキサルデヒド(P)を40℃で2~3時間反応させるか、または両者を続けて反応させてシッフ塩基を得た。ポリシッフ塩基は非プロトン溶媒中4~20時間還流後メタノールに沈澱して得た。製膜は架橋剤を加えてガラス板に流延して行った。複合膜はろ紙と同様の流延乾燥操作を3回行って得た。透過実験は0.06MのNaCl、それに続いて洗浄後0.06Mの塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ )溶液を供給して25℃、80kg/cm<sup>2</sup>のN<sub>2</sub>圧下で行った。塩濃度は電導度またはキレート滴定で求めた。

3. 研究結果と考察: PAAmは各種アルデヒドとほぼ定量的に反応した。良好な膜性能を与えたものはSとPであった。最適の架橋剤はSの場合ジビニルスルホン、Pではジアセチルとジエポキシ化合物、PとSの混成シッフ塩基(PS)ではエチレングリコールジグリシジルエーテルであった。これらの膜はいずれも良好な排除率、特に $\text{CoCl}_2$ に対しては100%近い値を与えたが、S膜では膜強度が高くても透水性が劣り、Pでは透水性が向上したが $\text{CoCl}_2$ 接触後膨潤崩壊した。PS膜はその中間的性格を示し、とりわけろ紙との複合膜は $\text{CoCl}_2$ と接触後も崩壊することなく繰り返し長時間使用することができた。 $\text{CoCl}_2$ 接触時の膨潤は錯体形成に基づくため、その膜中含有量はシッフ塩基と4配位するとしてシッフ塩基単位の約1/4に相当し、Co塩に触れていない部分も多く存在することがわかる。製膜用溶媒が性能に与える差も認められ、PS膜ではDMSOを使った場合NaClと $\text{CoCl}_2$ との差が最高約90%に達した。しかし混合供給液ではその差はドナン排除の影響で約50%に減少した。Co錯体膜は透水性が向上したので低圧での透過ができ、10kg/cm<sup>2</sup>位ではNaClを殆ど排除せずに $\text{CoCl}_2$ のみを約70%排除することができた。ポリシッフ塩基では使用可能な溶媒が少なく製膜が困難であったが、ヘキサメチレンジアミンと2,6-ピリジンジカルボキサルデヒドから得られたものはクロロホルムに可溶で上記PS塩基またはS塩基とのブレンドが可能であり、架橋することによって使用可能な膜になることがわかった。



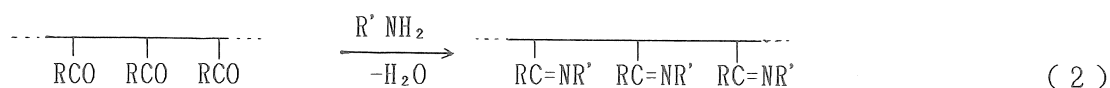
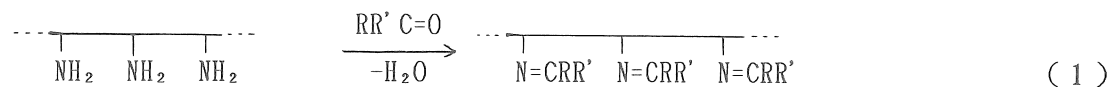
## 9115 シッフ塩基-遷移金属錯体膜による海水からの金属塩分離

及川 栄蔵 (新潟大学)

## 1. 研究目的

海水中には主成分の塩化ナトリウム(NaCl)のほかに多種類の金属塩が含まれている。遷移金属では鉄とモリブデンの0.01mg/lを最高濃度にそれより低い濃度の遷移金属が多数存在して<sup>1)</sup>NaClの採取過程で一緒に濃縮されてくる。従ってNaCl析出後の液中には濃度の高い金属塩溶液が残ることになり、それを回収できれば資源として活用可能となる。その回収または分離方法として吸着カラムを利用する方法もあるが吸着塩の飽和時には再生操作が必要である。それに対し膜を通して濃縮分離することが可能であればそのような手数は不要となる。

我々は特に遷移金属と錯体を形成できるような高分子化合物、とりわけアゾメチン基(C=N)をふくむ高分子、例えばピリジン環やs-トリアジン環を含む共重合体<sup>2)</sup>、ヒドラゾン結合による高分子<sup>3)</sup>及びオキシム基やアミドキシム基含有高分子<sup>4)</sup>などを素材にして製膜し、それら金属塩の分離について検討してきた。これらの膜はいずれも遷移金属塩と膜内で錯体を形成しながら有効に排除することがわかった。上記グループ以外に典型的なC=N基合成法として、アミンをアルデヒドまたはケトンと反応させる場合(式(1))とそれぞれの官能基が入れ換わる場合(式(2))とがある。



R, R' : H, alkyl or aryl group

式(2)に該当する出発高分子として4-ビニルピリジン-メタクロレイン共重合体を合成し、製膜時マロニルジヒドラジドやトリエチレンテトラミンと反応させてC=N結合を作りながら架橋膜を調製すると、丈夫で遷移金属を同様に高排除する性能を示した<sup>5)</sup>。式(1)の出発高分子には相当するものは種々存在すると思われるが、脂肪族の例としてポリアリルアミン[PAAm, (CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>))<sub>n</sub>]がある。本報告においてはPAAmを出発高分子として種々のアルデヒドを反応させて得られる高分子を分離膜として使用した場合、その性能が使用アルデヒドの種類や反応率、さらには架橋剤の使用とその種類、流延用溶媒、その他の製膜条件によってどんな影響を受けるか、また単独膜の性能改善、遷移

金属と他種金属との分離などを中心に検討した。

C=N基を含む第3のタイプはC=N結合を形成することによって高分子となるポリシッフ塩基 $(\text{N}=\text{C}(\text{R})\text{--}n)$ がある。これは高分子量体を合成することが困難であることと、硬くて柔軟性に欠く高分子になりがちであり、またしばしば難溶性となるので<sup>6,7)</sup>その膜形成方法についても検討を加えた。

## 2. 研究方法

### 2・1 試薬類

PAAmは日東紡績(株)製塩酸塩PAA-HCl-H(重量平均分子量～6万)を使用した。反応用試薬、架橋剤及び溶媒類は特級の場合そのまま使用し、一級試薬は減圧蒸留または常圧蒸留後使用した。ジエポキシ化合物のエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGE)は東京化成工業製を、TETRAD-Dは三菱瓦斯化学製をそのまま使用した。NaClは特級試薬を、塩化コバルト( $\text{CoCl}_2$ )は特級6水塩を使用し、他の金属塩も含めて水溶液濃度は電導度、モール法による滴定及びキレート滴定<sup>8)</sup>を適宜利用して求めた。

2,6-ピリジンジカルボキサルデヒド(PDA)は2,6-ピリジンジカルボン酸からChessaらの方法<sup>9)</sup>に従ってメチルエステル化、水素化ホウ素ナトリウムによるヒドロキシルメチル基への還元、そして酸化セレンによる酸化によって合成し(最高全収率60%)、減圧昇華精製後使用した(mp. 123°C)。

### 2・2 PAAmのシッフ塩基の合成

PAAm塩酸塩を10%水溶液とし強塩基性イオン交換樹脂AmberiteIRA-402を直径1.7cm高さ90cmに充填したカラムに数回通して塩化水素を除いた。硝酸銀で白色沈澱は見られなかった。PAAm濃度は一部水溶液を減圧乾固して求めた。全体を減圧濃縮して50%以上の濃度にし、10%程度になるようにメタノールを加えた。その溶液に所定量のアルデヒドの10%ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を滴下し、40°Cで2～3時間攪はんした。終了後エーテルに加えて沈澱させた。混成シッフ塩基を合成する時は最初の反応後続けて第2のアルデヒド溶液を滴下して同様に反応させエーテルに沈澱した。組成はメタノール-d<sub>4</sub>またはジメチルスルホキシド(DMSO)-d<sub>6</sub>溶液でのNMR吸収スペクトルの芳香環水素とそれ以外の水素による面積の比率から求めた。

### 2・3 ポリシッフ塩基の合成

ジアミンの10%クロロホルムまたはDMF溶液に等モルのPDAの同溶媒溶液を徐々に加え4～20時間還流した。反応溶液をメタノールに沈澱させ再沈精製した。

### 2・4 製膜

試料高分子を所定溶媒に溶かして10～19%とし、架橋剤を所定量加え、剥離しやすくするためあらかじめ1%ポリアクリルアミド水溶液を塗布して乾燥したガラス板上にアプリケーションで450μm厚で流延した。これを80°Cで所定時間乾燥後水中に一晩浸漬

後使用した。支持体表面に流延して複合膜とする場合は支持体(ろ紙またはメンブランフィルター)をガラス板に置きその上に同じ厚さにDMSO溶液を流延後80℃で2時間乾燥し、さらにその上に同溶液を流延して同温で1.5時間乾燥を2度繰り返して製膜した。

## 2・5 透過試験

有効面積18.1cm<sup>2</sup>、容量300m<sup>l</sup>の回分式逆浸透装置に乾燥面が供給液と接するように取り付け、0.06Mの供給液で80kg/cm<sup>2</sup>の窒素圧下25℃で磁気攪はんしながら行った。最初の5m<sup>l</sup>を棄却後約10m<sup>l</sup>を採取秤量して流速 $J_1$ を求めた。通常最初NaClを供給し、純粋で加圧洗浄後CoCl<sub>2</sub>溶液を供給した。透過液濃度 $c_1$ (M)と供給液濃度 $c_0$ (M)をモル法と電導度測定から、混合液供給の場合キレート滴定から求めて式(3)より排除率Rを算出した。  $R(\%) = 100(c_0 - c_1)/c_0$  (3)

また、水透過係数 $K_1$ (cm<sup>2</sup>/sec・atm)を式(4)より求めた。

$$K_1 = (J_1 \cdot \Delta x \cdot 10^4) / (3600 \cdot 0.9678 \cdot (80 - \Delta \pi)) = (2.87 J_1 \cdot \Delta x) / (80 - \Delta \pi) \quad (4)$$

$\Delta x$ :電磁式膜厚計による膜厚( $\mu$ m)、 $\Delta \pi$ :膜両側溶液の浸透圧差(kg/cm<sup>2</sup>)

複合膜の場合供給液を循環させる連続式逆浸透装置も使用した。

## 2・6 測定

2・6・1 濁度: 試料高分子0.2gをそれぞれDMF, DMSO, ジメチルアセタミド(DMAc)及びN-メチル-2-ピロリドン(NMP)の各溶媒に溶解して4%溶液を調製し、攪はん下から純水をゆっくり滴下して5分間攪はんしても白濁が消えなくなる滴下量とした。

2・6・2 架橋膜の膨潤度: 製膜溶媒の異なる各架橋膜を温水に浸漬して溶媒を十分取り除き完全に乾燥させた膜断片 $w_1$ gを試験溶媒に室温で重量増加がなくなるまで十分浸して膨潤させた。膜表面をろ紙で軽く拭いて重量 $w_2$ を計り式(5)から試料単位重量当たりの溶媒含有量 $w$ を求めた。  $w = (w_2 - w_1) / w_1$  (5)

2・6・3 膜強度: 膜断片をミネベア製TOM-5型引張試験機で切断時の荷重を求め、酢酸セルロース膜<sup>10)</sup>の強度1.18kg/mm<sup>2</sup>に対する比率で表した。

2・6・4 含水率: 25℃の水中に48時間以上浸した膜をろ紙で軽く拭き、湿潤時の重量 $w_2$ を求め乾燥時の重量 $w_1$ から湿潤膜中の水分比率 $(w_2 - w_1) / w_2$ として求めた。

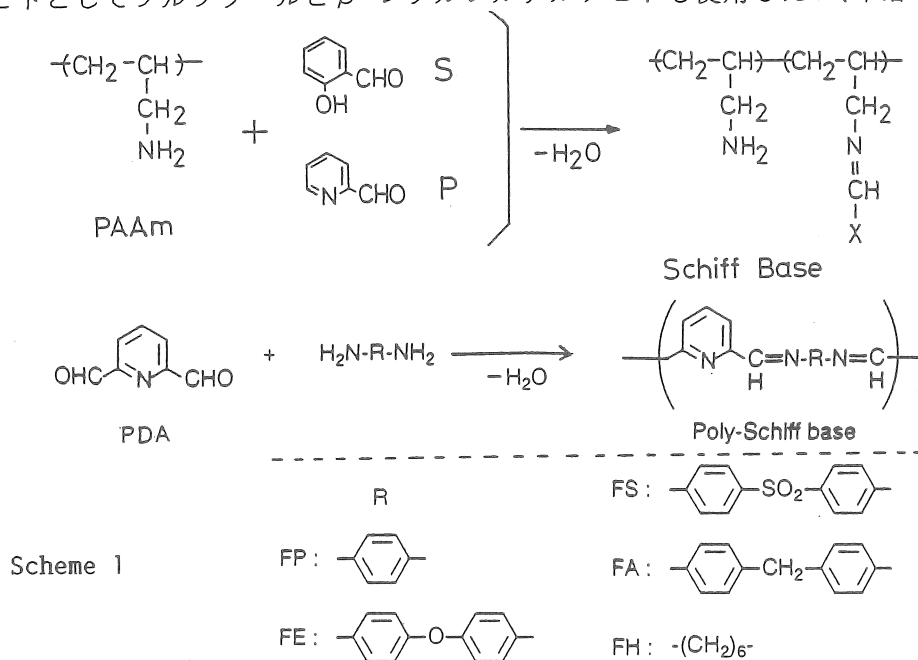
2・6・5 膜中の配位金属量: 透過試験でRと $J_1$ が一定となった膜を細かく切断し12N HClに一晩浸して攪はんした。2N NaOHでpHを3~4に調整し所定体積に希釈した。その金属イオン濃度をキレート滴定により求め、膜中に存在した総量を算出した。

2・6・6 金属イオンの吸着: 200メッシュに粉碎した試料0.1gを2mM金属塩溶液20m<sup>l</sup>に加えて室温で24時間磁気攪はんした。金属塩溶液の濃度変化を原子吸光またはキレート滴定によって求め、試料単位重量当たりの吸着量を算出した<sup>11)</sup>。4VL4(Table 4)の場合は吸着試料を1N塩酸または硝酸で脱離し、脱離金属をキレート滴定で求めた<sup>5)</sup>。

## 3. 研究結果と考察

## 3・1 シッフ塩基の合成

Scheme 1 に示したPAAmのシッフ塩基の合成並びにPDAと各種ジアミンとのポリシッフ塩基合成における結果の幾つかをそれぞれTable 1と2に示した。Table 1のSとP各単独の反応では仕込みアルデヒドがほぼ定量的に反応していることがわかる。他のアルデヒドとしてフルフラールと $\beta$ -レゾルシルアルデヒドも使用したが、不溶または膜

Table 1 Preparation of PAAm-Schiff Bases<sup>a)</sup>

Code <sup>b)</sup>	[Aldehyde] [PAAm], mol%	Time h	Yield %	Composition mol% Schiff base	
S-Y6	63.5	2	89.3	67.4 <sup>c)</sup>	
P-Y2	80.1	2	~100	71.2	
P-Y3 <sup>d)</sup>	80.3	2	90.8	83.4	
P-T7	75.0	2	99.1	73.8	
P-Y8	75.0	2	97.3	72.4	
	[P]/[PAAm] [S]/[PAAm]			[NH <sub>2</sub> ]/[P]/[S]	
PS-Y2	40	40	3	94.0	3.6/43.5/52.9
PS-K12	56	24	3	41.1	16.4/61.6/22.0 e)
PS-K13	56	24	3	44.4	20.1/58.3/21.6 e)

a) Reaction temperature was 40°C except for S-Y6(80°C). Solvent was methanol for code P and a mixture of methanol and DMF for codes S and PS.

b) S: Salicylaldehyde, P: Pyridine-2-carboxaldehyde, PS: A hybrid of P and S.

c) By UV method. d)  $\bar{M}_w$  of PAAm=10,000.

e)  $[\eta]=0.334$  for PS-K12 and  $0.325$  for PS-K13 in DMF at 25°C.

The uncollected polymer fraction remained in a turbid suspension.

Table 2 Synthesis of Poly-Schiff Bases from PDA and Diamine

Code	Diamine	Solvent	Temp., °C	Time, h	Yield	$\eta_i$	
FP-1	1,4-Phenylenediamine	DMF	50	3	91.5	-	a)
FE-1	4,4'-Diaminodiphenyl ether	DMF	50	1	98.6	-	a)
FA-1	4,4'-Diaminodiphenylmethane	DMF	50	4	-	-	a)
FS-3	4,4'-Diaminodiphenyl sulfone	DMF	100	9.5	90.9	0.03	b)
FH-5	Hexamethylenediamine	CHCl <sub>3</sub>	Reflux	2	80.2	0.09	c)
FH-8	Hexamethylenediamine	CHCl <sub>3</sub>	Reflux	15	86.4	0.25	c)

a) Polymer precipitated immediately on adding the diamine solution.

b) No precipitation occurred but once precipitated polymer was soluble only in formic acid and m-cresol.  $\eta_i$ : in 0.5% formic acid solution at 25°C.

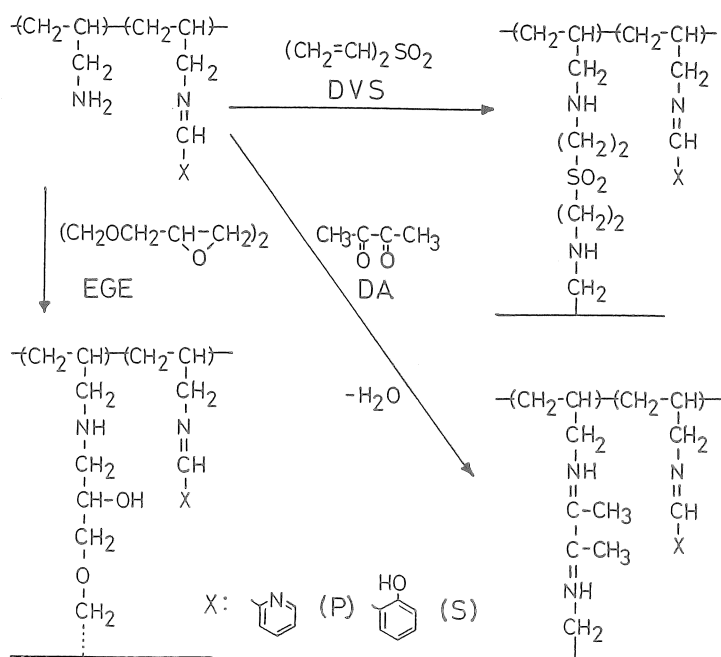
c) PDA solution was added to the diamine solution.  $\eta_i$ : in 0.5% CHCl<sub>3</sub> at 25°C,

強度の劣るものであった。Table 2ではFP, FE及びFAのいずれも試薬を注加後まもなく褐色沈澱が生成した。それらの収率は高いがどの溶媒にも不溶であった。FSは重合反応中は沈澱の生成はみられなかったが、メタノールに沈澱後は溶媒のDMFに不溶でm-クレゾールとギ酸にのみ可溶であった。FHでは両試薬の注加順序を検討したところジアミン溶液にPDA溶液を加えていくのが収率、粘度とも良いことがわかった。これは恐らくヘキサメチレンジアミンが親水性で副生する水を分散させる効果があると考えられるがそれ以上は不明である。FHの薄茶色の生成物はメタノールに沈澱乾燥後もクロロホルムに可溶で他の有機溶媒には難溶の特色あるポリマーである。

### 3・2 架橋剤の種類と製膜

条件による膜性能への影響

PAAmの Schiff 塩基を製造するのに通常の流延法で製膜しただけでは原料PAAmの分子量がなお小さいために強度が不十分であったので、未反応アミノ基を利用して架橋する必要があった。各種架橋剤の検討においてサリチルアルデヒドが反応したPAAm膜(S膜)ではDVSが最良であった。ピリジン-2-カルボキサルデヒドの膜(P膜)ではDAとTDDが比較的



良好な膜を与えたが遷移金属塩溶液に触れると膨潤による著しい強度低下がみられた。未反応アミノ基を増して架橋率を上げる試みはシッフ塩基含有率が低下することによる溶解度低下を伴うのでアミノ基を40モル%以下に保つ必要があった。上記両アルデヒドによる混成膜(P S膜)ではEGEとDAが良好であった。両者の比較では膜性能の再現性と膜強度などの点でEGEが優れていた。

以上の結果からS膜はDVS, P膜はDA, そしてP S膜はEGEが適当であり、その反応式をScheme 2に示した。Table 3にはそれらを中心に脱塩試験結果を示した。S膜はRが高くCoCl<sub>2</sub>供給液接触後も強度が保たれていたが、K<sub>1</sub>値でみられるように透水性が低かった。それに対しP膜はR, K<sub>1</sub>共に高く、その点では優れた膜であった。しかしCoCl<sub>2</sub>水に触れると形が崩れるほど膨潤して強度測定はできなかった。従って両種のシッフ塩基を含むP S膜が適当ではないかと考えられ、事実Table 3に示すようにK<sub>1</sub>は低いがS膜より高く、Rも高い値を保持し、また強度低下はあっても試験後強度測定できる膜となった。

流延溶媒はTable 3に示したものが適当であった。乾燥時間は80°Cで1.5~2時間が適していた。架橋剤添加率による性能変化も後述(3・4)するようにある程度みられた。

Table 2に示したポリシッフ塩基では溶媒に可溶性F SとF Hについてそれぞれギ酸とクロロホルム溶液から製膜を試みたところ、F Sは脆い膜で使用不能であり、F H

Table 3 Performances of S-, P- and PS-Membranes<sup>a)</sup>

Polymer Code	Conc. (%) of casting soln./solv.	Crosslinking agent <sup>b)</sup> /mol%	Drying time h	Membrane thickness $\mu$ m, B/A <sup>c)</sup>	R	K <sub>1</sub> × 10 <sup>10</sup>
					% NaCl/CoCl <sub>2</sub>	cm <sup>2</sup> /sec · atm NaCl/CoCl <sub>2</sub>
S-Y6	18/DMF	DVS/100	1.25	43.4/46.8	89.0/93.3	1.32/1.41 d)
P-Y2	10/BzOH	DA/51	1.5	39.1/s	93.3/99.2	24.9/42.9
	10/BzOH	TDD/26	2	33.3/s	96.6/99.4	16.8/55.3
P-Y3	5/DMSO	PDA/50	5.5	48.1/s	95.7/90.0	2.7/85.8
	5/DMSO	TPA/50	5.5	63.2/s	78.7/25.0	4.7/84.1
	15/DMSO	DA/51	1	35.6/s	43.0/98.0	3.6/43.9
P-Y7	10/BzOH	DA/50	2	35.9/s	89.2/98.8	2.5/56.2 e)
PS-Y2	10/DMSO	EGE/31	2	25.0/41.9	83.6/95.3	2.3/ 9.7 f)

a) Dried at 80°C. b) DVS: Divinyl sulfone, DA: Diacetyl, TDD: Tetrad-D, PDA: 2,6-Pyridinedicarboxaldehyde, EGE: Ethylene glycol diglycidyl ether, TPA: Terephthalaldehyde. c) B: Before the test, A: After the test, s: too swollen and degraded for the thickness to be measured. d) Water content after the test: 25.2%, Relative strength after the test: 1.83. e) Water content before the test: 57.9%, Relative strength before the test: 0.2. f) Water content before and after the test: 25.9 and 52.9%. Relative strength before and after the test: 1.6 and 0.40.



は比較的丈夫な膜となった。しかし水に一日以上浸漬しておく脆くなり印加圧の80 kg/cm<sup>2</sup>に耐えられなかったが、PSとのブレンド膜にすると使用可能になった。結果をTable 4に示した。FHの増加によってRの向上は認められるがK<sub>1</sub>は減少することがわかる。しかしCoCl<sub>2</sub>の場合その減少の程度は少なく、次節で述べる錯体形成による親水性の増加が推察される。

Table 4 Performance of Blend Membranes of PS and FH

Membr. code <sup>a)</sup>	Blend ratio in wt. FH/PS	Conc. (%) of casting soln./solvent	Drying temp. (time) °C (h)	Net membr. thickness μm	R	K <sub>1</sub> × 10 <sup>10</sup>
					% NaCl/CoCl <sub>2</sub>	cm <sup>2</sup> /sec · atm NaCl/CoCl <sub>2</sub>
PS28	0/100	1.30/CHCl <sub>3</sub>	40(1), 50(4)	29	67.4/95.8	4.6/ 9.8
PS28-d2	25/75	1.30/CHCl <sub>3</sub>	40(1.25), 50(5.75)	34	86.8/96.7	0.013/0.51
PS28-d7	40/60	1.30/CHCl <sub>3</sub>	40(1), 50(6)	37	89.3/97.8	0.004/0.93
PS27-c5 <sup>b)</sup>	60/40	1.34/CHCl <sub>3</sub>	40(1), 50(2)	16	c) /98.1	c) /2.3

a) [NH<sub>2</sub>]/[P]/[S] = 19.2/43.8/37.0(PS28), and 6.2/40.1/53.7(PS27). d: FH-d, c: FH-c, η<sub>i</sub>(in CHCl<sub>3</sub> at 25°C) = 0.097(d) and 0.067(c).  
 b) Cast on cellophane. c) No permeate was obtained.

### 3.3 複合膜の性能

Table 3で示したようにP膜はR, K<sub>1</sub>ともに優れていたが膜強度が不十分であり、PS膜でもかなり膨潤して再使用不可能であった。そこで東洋ろ紙製定量用ろ紙No.7上に塗布乾燥して複合膜を調製して使用を試みた。その結果をFig. 1に示す。これはNaClとそれに続くCoCl<sub>2</sub>供給液の試験を1サイクルとして再びNaCl液を供給

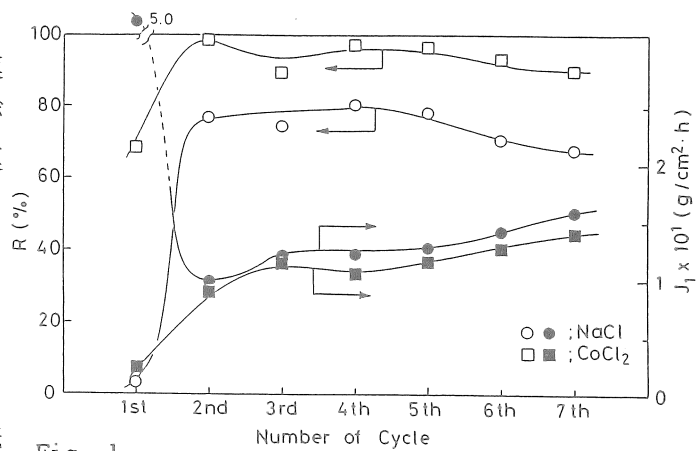
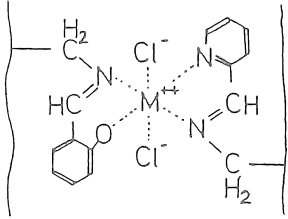


Fig. 1 R and J<sub>1</sub> vs. Number of Cycle for PSK13-EGE50F-2(DMSO) (Δx of coated polymer=81 μm)

するというようにサイクルを繰り返して行った結果である。最初NaClのRが低くJ<sub>1</sub>の高い状態が、それに続くCoCl<sub>2</sub>供給液での試験後再びNaCl液で試験すると、第2サイクルでRは80%近くまで上昇しJ<sub>1</sub>は低下したことがわかる。これはCoCl<sub>2</sub>が膜内の分子内及び分子間で錯体を形成し、親水性の増加による膨潤で多少の欠陥部分は修復され、また荷電膜となるためにドナン排除が働いた結果と考えられる。以後多少RとJ<sub>1</sub>に変動はあるが繰り返し使用することができた。これは支持体のない単独膜では不可能なことであったので、複合膜に調製した成果と考えられる。この原因は支持体内の微細孔内においては架橋ポリマーゲルが耐圧性を示したためと思われる。R, K<sub>1</sub>とも一定値と

なった膜中で錯体を形成しているCo量を塩酸で脱離してキレート滴定により求めてみると、シッフ塩基単位2個にCoイオン1個が配位(4配位)するとして全単位中の23.6%参加していることがわかった。比較的少ない数値なので表面層を除きCoCl<sub>2</sub>に触れない部分が多いと推察される。



以上のように複合膜にすることにより繰り返し長時間使用できる実用上の可能性が示された。一方P S膜の性能は流延溶媒によって影響される可能性もあるのでその点の検討を加えてみたところ、各溶液の粘度と濁度の大きさは明らかにDMSO<DNF<DMAc<NMPであった<sup>12)</sup>。これはP Sポリマーの親和性がDMSOに対して最も低く、また溶液中でも糸まりに近い状態になっていることを示している。架橋膜の膨潤度で同様に4種類の膨潤溶媒を比較した場合、4種類のどの溶媒から製膜した場合でも同じ順序で、DMSOの膨潤度が最も低かった。従って溶媒の種類によって膜組織内のポリマー鎖の伸びの程度に差が生じ、それによる性能差も現れる可能性がある。この問題に関連した解説がごく最近発表されている<sup>13)</sup>。Fig. 1の複合膜はDMSO溶液から製膜したもので第1サイクルではNaClのRが低く、CoCl<sub>2</sub>とのR差が著しいという現象がみられた。これは糸まり状高分子鎖が微細間隙をもった膜組織を作ったためと考えられる。しかし一旦CoCl<sub>2</sub>液に触れると膨潤するので容易にその間隙は埋められるため第2サイクルからはR差が小さくなるものと思われる。

### 3・4 金属塩の相互分離

Fig. 1の第1サイクルのようにNaClとCoCl<sub>2</sub>とのR差が著しい膜であれば両塩の混

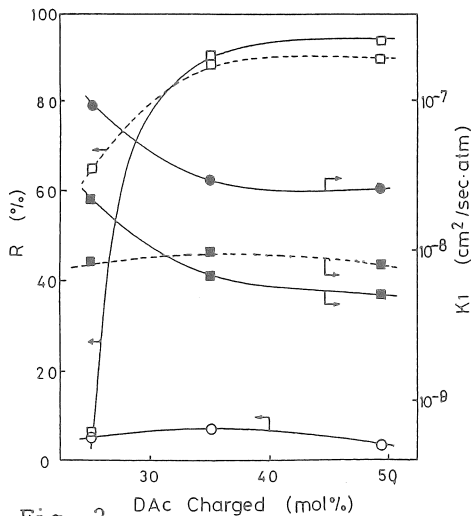


Fig. 2 R and K<sub>1</sub> vs. DAC Charged Based on NH<sub>2</sub> Group for P-Y8 Membrane Cast from 10 wt% Benzyl Alcohol Solution, Dried for 2 hr.  
 ○, ●: NaCl      - - - : The second fraction (10ml) of the products.  
 □, ■: CoCl<sub>2</sub>

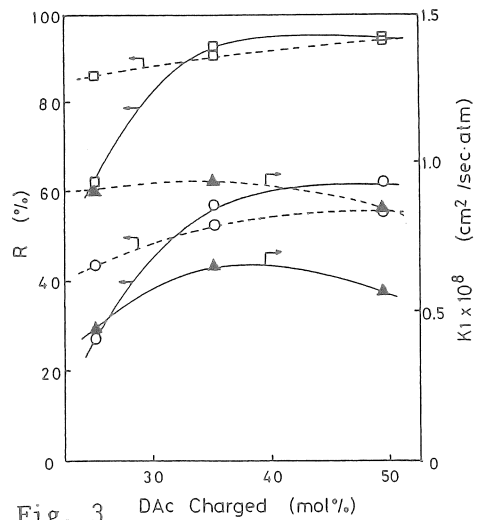
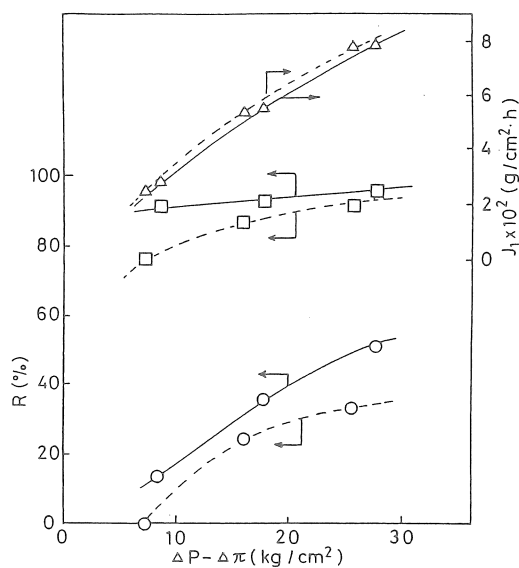


Fig. 3 R and K<sub>1</sub> vs. DAC Charged Based on NH<sub>2</sub> Group for P-Y8 Membrane Cast from 10 wt% Benzyl Alcohol Solution and Dried for 2 hr. (Mixture of NaCl and CoCl<sub>2</sub> Feed.)  
 ○: NaCl      - - - : The second fraction (10ml) of the products.  
 □: CoCl<sub>2</sub>

合供給液から両者を分離できる可能性がある。これと同じ現象はP S-Y3( $[Ni_2]/[P]/[S]=18.6/59.0/22.4$ )の単独膜でもみられ、1.5時間におけるR差は約90%となった<sup>14)</sup>。P膜でも同様な現象がみられ、Fig. 2に示したようにP-Y8の架橋剤DAの添加率を変えたときにも添加率40~50%で約80%の差を生じている。それでは混合供給液でも同様な差を生じるかを同じP-Y8で調べたところFig. 3のようになった。この場合はR差が約50%に減少している。これは3・3でもふれたようにドナン排除による影響が最も大きいと思われる。またこの現象はFig. 1の第2サイクル時のNaClのRの上昇と同じである。このようにCoCl<sub>2</sub>液に触れて一旦錯体膜を形成すると非錯体膜から類推する通りの結果にはならない。従って両塩混合物を分離する別法として錯体膜の大きな透水性に着目し、低圧で分離を試みた。結果を複合膜の例についてFig. 4に示した。NaClとCoCl<sub>2</sub>のそれぞれが0.03Mと0.06Mの二種類の濃度についていずれも低圧程R差が大きくなった。当然流速J<sub>1</sub>は低下するのでRとJ<sub>1</sub>両者の兼合いが問題となるが、15kg/cm<sup>2</sup>位で60%差で0.06g/cm<sup>2</sup>・h = 14.4l/m<sup>2</sup>・dayの流速が得られる。J<sub>1</sub>は低下するが10kg/cm<sup>2</sup>以下ではNaClが殆ど脱塩されない状態となる。従って限外ろ過なみの加圧下でも錯体膜を使えばアルカリ金属塩と遷移金属塩の相互分離が達成される可能性が示された。

### 3・5 他種金属塩の分離

これまで遷移金属としてCoCl<sub>2</sub>を中心に取り扱ってきたが他の遷移金属塩も同様に錯体の形成並びにそれに伴う分離の可能性をもっている。そこで比較のためにCoCl<sub>2</sub>も含めて他の種々の遷移金属塩の吸着性を調べた。その結果はTable 5に示した。使用した



○: NaCl, —: 0.03 M for each salt  
 □: CoCl<sub>2</sub>, - - -: 0.06 M for each salt  
 Fig. 4 Difference between rejection of NaCl and CoCl<sub>2</sub> at low pressures in reverse osmosis of mixture feed of the two salts for PS-K12 EGE 50F-3

Table 5 Metal Uptake by C=N Group Containing Polymer Powder (200 mesh)

Metal salt	4VK6X <sup>a)</sup>	4VL4 <sup>b)</sup>	
Hg(OAc) <sub>2</sub>	(22.3)	4.47	a) Oxime of poly(4-vinylpyridine(4VP)-co-methyl vinyl ketone(MVK)) <sup>11)</sup>
CuCl <sub>2</sub>	13.8	0.96	(4VP) <sub>0.646</sub> (MVK) <sub>0.066</sub> (MVK Oxime) <sub>0.288</sub>
NiCl <sub>2</sub>	0.8	0.61	( ): By chelate titration.
CoCl <sub>2</sub>	1.1	0.21	b) Poly(4-vinylpyridine-co-methacrolein(ML))
CrCl <sub>3</sub>	(0)	-	crosslinked with 50mol%(based on ML) malonyl
ZnCl <sub>2</sub>	1.03	0.83	dihydrazide <sup>5)</sup>
MgCl <sub>2</sub>	0(0)	-	(4VP) <sub>0.486</sub> (ML) <sub>0.514</sub>
UO <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub>	0.819	-	

ポリマー試料は当初挙げたシッフ塩基(P, S及びPS)ではないが相対的比較は可能と思われる。ここではHgやCu塩が高く、これまで使用してきたCo塩は低いほうに属している。またMgのようなアルカリ土類金属には吸着能がない。膜透過の場合は当然異なる結果になるであろうが錯化による捕捉は排除能を高めるとと思われる。ウランの吸着も認められるのでオキシム以外でもシッフ塩基を中心とした誘導体に今後ウランの補集に適するものが合成される可能性がある。

#### 4. 今後の課題

Table 2で合成したポリシッフ塩基は末端にNH<sub>2</sub>基またはCHO基があり、それらのいずれかが他のポリマー側鎖中にもあれば反応してグラフトポリマーとなる可能性がある。ポリシッフ塩基は難溶性で硬い性質になり勝ちであるが、それ自体液晶になり易い性質があり、重金属類との容易な錯体形成は周知の事実で、なかでもFHには有機溶媒があるのでこれを中心に検討を加えたいと考えている。

CHO基をもつポリマーとしてはポリメタクロレインがあるが、それ自体は高分子量になり難しく、フィルム形成能に欠けていた。柔軟性を与えるモノマー(例えば4-ビニルピリジン)との共重合体などに可能性が残されている。

PAAmを素材として他種類のアルデヒドなどを利用したり製膜法を改善したりする余地はなお残されている。

最後に多種類金属塩混合溶液からの相互分離については金属塩の組み合わせを変えながらなお検討する必要がある。

#### 参考文献

- 1) 杉浦吉雄、海洋と化学、共立出版(1970), p4.
- 2) 及川栄蔵、高分子加工、35(10), 475(1986); E.Oikawa, K. Jindai, *Polymer Bull.*, 16, 351(1986).
- 3) E.Oikawa, Y. Igarashi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1723(1984).
- 4) E.Oikawa, S. Tsurumaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 337(1987).
- 5) E.Oikawa, H. Makino, *Sep. Sci. Technol.*, 24, 659(1989).
- 6) 岩倉義男、今井淑夫、重縮合・重付加系高分子、誠文堂新光社(1964), p148.
- 7) 高分子学会編、機能高分子、共立出版(1979), p40, p191.
- 8) 上野景平、キレート滴定法、南江堂(1976).
- 9) G. Chessa, G. Marangoni, B. Pitteri, *Reactive Polymers*, 12, 219(1990).
- 10) S. Manjikian, C. Allen, OSW&DP Report No. 378(1968).
- 11) E.Oikawa, Y. Igarashi, S. Tsurumaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1511(1985).
- 12) E.Oikawa, K. Katoh, T. Aoki, *Sep. Sci. Technol.*, 26, 569(1991).
- 13) H. Wood, S. Sourirajan, *J. Coll. Interf. Sci.*, 149, 105(1992).
- 14) E.Oikawa, K. Yahata, *Polymer Bull.*, 17, 315(1987).

## Separation of Metal Salts from Sea Water by Membranes Comprised of Schiff Base-Transition Metal Complex

Eizo Oikawa and Toshiki Aoki

Department of Material and Chemical Engineering,  
Faculty of Engineering, Niigata University

### Summary

Schiff base derivatives of polyallylamine (PAAm) and poly-Schiff bases from a diamine and a dialdehyde were synthesized for the purpose of the membrane use for the recovery of transition and heavy metals from sea water. In this study the influence of polymer composition, the kind and content of crosslinking agent, and membrane-fabricating conditions on the membrane performance was investigated in the pressure-driven separation at 80kg/cm<sup>2</sup>.

In the Schiff base of PAAm (Mw=60,000), salicylaldehyde(S) and 2-pyridinecarboxaldehyde(P) gave most favorable membrane performances among four aldehydes, most of which nearly quantitatively reacted at 40°C for 2~3 h. The most suitable crosslinking agent was determined for S derivative, for P derivative, and for a hybrid derivative of P and S. All the fabricated membranes showed a good rejection against sodium chloride(NaCl) and cobalt(II) chloride(CoCl<sub>2</sub>) but swelled on contact with CoCl<sub>2</sub> supply to such a great extent as to be degraded. However, a composite membrane of PS hybrid derivative using filter paper support was able to be used in repeated supply cycles of NaCl and CoCl<sub>2</sub> and for a long period. The equilibrated CoCl<sub>2</sub> complexed with the membrane corresponded to about one-fourth of Schiff base groups. Dimethyl sulfoxide (DMSO) gave a significant influence on the separation performance and a PS hybrid membrane cast from DMSO solution showed about 90% difference between NaCl and CoCl<sub>2</sub> rejection, but the difference decreased to about 50% in the mixed supply of the two salts, which is attributable to Donnan exclusion. CoCl<sub>2</sub>-complexed membrane considerably increased the flux, and a low pressure-driven separation in the range of 10~20 kg/cm<sup>2</sup> was found to be effective for the separation of the each salt from the mixed supply.

Poly-Schiff bases were derived from 2,6-pyridinedicarboxaldehyde and five different diamines under refluxing conditions in a high yield. The polymer from hexamethylenediamine was the only soluble one and was found to form membranes from its blend with PS hybrid or S derivative, favorably along with a crosslinking agent like ethylene glycol diglycidyl ether.