

発表番号 18

疎水性グラフト鎖を有する新規イオン交換膜の作製とその特性評価

助成研究者：比嘉 充 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：松崎浩司 (山口大学大学院医学研究科)

共同研究者：堀 憲次 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：上村明男 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：遠藤宣隆 (山口大学工学部応用化学工学科)

【緒言】

本研究では荷電基を有するポリビニルアルコール (PVA) と、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) を PVA にグラフトしたポリマーが相互貫入網目構造を形成する温度応答性カチオン交換膜の作製を検討する。そしてかさ高い多価イオンが混在する拡散透析系におけるイオン選択透過特性の評価を行う。

【実験】

<製膜> Poly(vinyl alcohol) [PVA, Aldrich Chemical Co.] の dimethyl sulfoxide (DMSO) 溶液中で N-isopropylacrylamide [和光純薬] の *in situ* 重合を行い得られた生成物に PVA と AP-2[クラレ(株)] を加えた DMSO 溶液をガラスシャーレにキャストした。AP-2 は変性 PVA であり、2 mol% のスルホン酸基を有する高分子アニオンである。得られた膜は、160℃ で 20 分間熱処理を行った後、グルタルアルデヒド水溶液に一日間浸漬させて架橋した。

<膜荷電密度の測定> 試料膜を濃度の異なる KC1 溶液中で膜電位を測定することで膜荷電密度を算出した。

<透過実験> 駆動力電解質を含む 1、2、3 価イオン混合水溶液系で作製したイオン交換膜における拡散透析実験を行った。ここでは高濃度側と低濃度側の濃度比 $C_d / C_o = 4$ 、低濃度側の 1、2、3 価イオン濃度に対する高濃度側の駆動力電解質濃度の比 $r_c = 300$ 、低濃度側の外部溶液濃度 (C_o) を $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、温度を 10℃、32℃、50℃ と変えて測定を行った。

【結果と考察】

<膜荷電密度の温度特性> 膜荷電密度は 10℃ において 0.03 mol dm^{-3} の値を示すが温度とともに増加し、60℃ では 0.25 mol dm^{-3} になった。このような荷電密度の温度変化はこの膜のイオン交換容量が温度によらずほぼ一定の値を示すのに対して、膜含水率が温度とともに減少することが原因の一つとして考えられる。

<イオン輸送状態の温度制御> この膜での透過実験の結果、10℃ では 3 価イオンのみが低濃度側から高濃度側へ濃度勾配に逆らって Uphill 輸送し、高濃度側に濃縮分離された。このとき 3 価イオンのみが濃縮されているので、1、2 価イオンに対する 3 価イオンの価数選択透過性は非常に大きな値となった。32℃ では 2、3 価イオンが Uphill 輸送、1 価イオンが Downhill 輸送した。50℃ では膜荷電密度がより高い値になるため時間が経つにつれて、1、2、3 価すべてのイオンが低濃度側から高濃度側に Uphill 輸送された。また多価イオンほどより選択的に濃縮分離された。以上の結果から、この温度応答性イオン交換膜は、工業排水などからの重金属イオンなどの多価イオンを価数選択的に分離濃縮するシステムへの応用が期待できる。

1 2

助成番号 0212

疎水性グラフト鎖を有する新規イオン交換膜の作製とその特性評価

助成研究者：比嘉 充 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：松崎浩司 (山口大学大学院医学研究科)

共同研究者：堀 憲次 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：上村明男 (山口大学工学部応用化学工学科)

共同研究者：遠藤宣隆 (山口大学工学部応用化学工学科)

1. 研究目的

現在幅広い分野で応用され、また燃料電池など新分野において応用が期待されているイオン交換膜は固定イオン濃度が高い程、荷電選択透過性は高い値を示すことから、より高い荷電選択透過性を有する膜を作製するために、より多くの荷電基を導入し架橋度を高めたイオン交換膜がこれまで開発されてきた。しかし架橋度を高めると応力集中が原因で膜が脆くなるため機械的強度が低下し、また重金属イオン、アミノ酸、有機酸など、かさ高いイオンの膜内移動度が急激に低下するため、架橋度が高いイオン交換膜をこれらのイオンの選択分離へ応用することは困難であった。

本研究では荷電基を有するポリビニルアルコール (PVA) と、N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) を PVA にグラフトしたポリマーが相互貫入網目構造を形成する温度応答性カチオン交換膜の作製を検討する。この膜は 32℃ 以上で図 1 に示すように NIPAAm が疎水性となり、膜中に親水性相と疎水性相の相分離構造が形成される。そして荷電基が親水性相に濃縮されてナフィオン膜のような不均一構造となるため、固定イオン濃度が増加し、なおかつイオンチャンネルが形成されるため、かさ高い多価イオンの選択透過性が高くなることが予測される。また物理的架橋と化学的架橋の両方を行い網目構造における架橋点間距離を長くすることで高い機械的強度も期待できる。本研究では温度応答性鎖のグラフト重合条件や架橋条件などを変えて種々の疎水性グラフト鎖を有するカチオン交換膜を作製し、この膜の含水率、イオン交換容量、膜荷電密度を測定することで、これらの製膜条件と膜特性との関係について検討する。そして多価イオンが混在する拡散透析系におけるイオン選択透過特性の評価を行う。

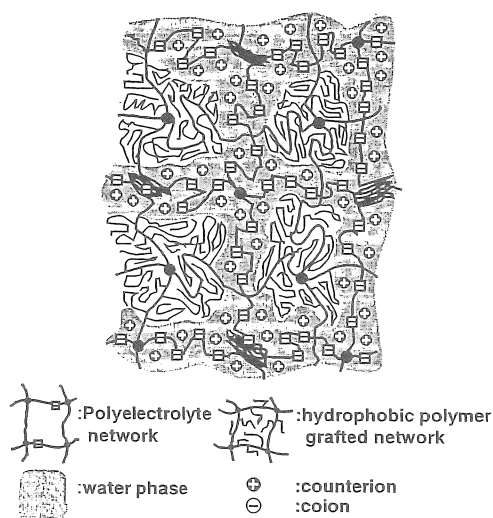


Fig.1 Schematic diagram of the phase separation of a temperature-responsive cation exchange membrane.

2. 実験方法

2. 1 イオン交換膜の作製

Poly(vinyl alcohol) [PVA, Aldrich Chemical Co.]を dimethyl sulfoxide (DMSO) 溶液中で加熱溶解し、放冷後、N-isopropylacrylamide [和光純薬]、及び重合開始剤として過硫酸カリウムを加え溶解した。このモノマー溶液を1時間 N_2 置換し、40℃で20時間攪拌しながら重合させた。重合溶液をアセトンで沈殿させ、生成物を50℃で乾燥させた。乾燥後、得られた生成物に PVA と AP-2[クラレ(株)]を加えて DMSO に溶解させ、ガラスシャーレにキャストした。AP-2 は変性 PVA であり、2 mol%のスルホン酸基を有する高分子アニオンである。乾燥後、膜は、所定温度で20分間熱処理を行った後、2N NaCl 水溶液に1晩浸漬し、25℃で所定濃度のグルタルアルデヒドと 0.1N HCl の混合水溶液に1日間浸漬させて架橋した。

2. 2 膜含水率の測定

膜含水率を求めるために熱処理後の膜の乾燥重量、 Dw [g] を測定し、また、それぞれの測定温度のイオン交換水に浸けて1時間以上経った後における湿潤重量、 Ww [g] を測定した。含水率、 H [-]の算出には(1)式を用いた。

$$H = \frac{(Ww - Dw)/1.0}{(Ww - Dw)/1.0 + (Dw/1.3)} \quad (1)$$

この式において 1.0、1.3 はそれぞれ水、ポリマーの密度である。

2. 3 膜荷電密度の測定

試料膜を2つのセルに挟み、その2つのセルに濃度の異なる KCl 水溶液を入れた。そして、両セルの濃度比 $r=5$ に保ったまま、両セルの濃度を変化させて膜電位を測定した。このとき電位は高濃度側を基準とした。低濃度側 KCl 濃度、 C_o と測定膜電位 $\Delta\phi$ との関係は Teorell-Meyer and Sievers 理論^{1,2)}により以下の理論式(2)で与えられる。

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \left(r \cdot \frac{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x}{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x} \right) - \frac{RT}{F} W \ln \left(\frac{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x W}{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x W} \right) \quad (2)$$

ここで、

$$W = \frac{\omega_c - \omega_a}{\omega_c + \omega_a}$$

- $\Delta\phi$: 膜電位 [V]
- C_x : 膜荷電密度 (荷電基の符号を含む) [mol m⁻³]
- C_o : 低濃度側セルの塩濃度 [mol m⁻³]
- ω_c, ω_a : カチオン、アニオンの移動度 [mol m² J⁻¹s⁻¹]
- F : ファラデー定数 [C mol⁻¹]
- R : ガス定数 [J K⁻¹ mol⁻¹]
- T : 絶対温度 [K]

2. 4 イオン交換容量の測定

所定の重量の試料膜を1N KCl水溶液に1時間浸漬し、その後、 1×10^{-4} N KCl水溶液に溶液を替えながら1時間浸漬後、0.01N HCl水溶液30mlに2時間浸漬した。その後、このHCl水溶液中の K^+ イオン濃度(C_p)を、イオンクロマトグラフ(カラム: Shodex IC YK-421)により測定することでイオン交換容量を算出した。

2. 5 透過実験

図2に示す駆動力電解質を含む1、2、3価イオン混合水溶液系で作製したイオン交換膜における拡散透析実験を行った。ここでは高濃度側と低濃度側の濃度比 $C_d / C_o = 4$ 、低濃度側の1、2、3価イオン濃度に対する高濃度側の駆動力電解質濃度の比 $r_c = 300$ 、低濃度側の外部溶液濃度(C_o^1)を $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。低濃度側には400ml、高濃度側には100mlの塩混合水溶液を入れ、温度を 10°C 、 32°C 、 50°C と変えて透過実験を行った。高濃度側の La^{3+} イオン濃度の測定には原子吸光分析法(HITACHI Z-5310)を用いて測定した。 Li^+ イオン濃度の測定は、蛍光測定(HITACHI Z-5310)により濃度を測定し、 Ca^{2+} イオン濃度はイオンクロマトグラフ(TOSO: IC-8010)を用いて測定した。

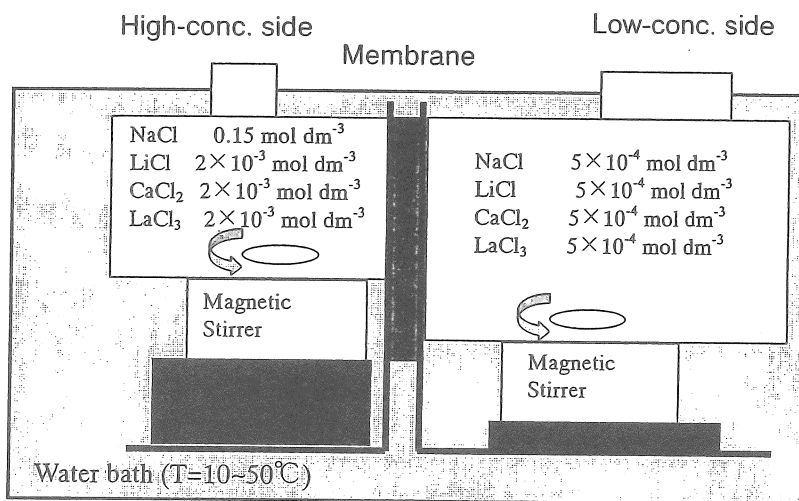


Fig. 2 Apparatus of permeation experiment.

3. 結果と考察

3. 1 イオン交換膜の作製条件の検討

本報告書ではスペースの関係上、詳しく述べることができないが、本研究で作製した温度応答性グラフト鎖を有する陽イオン交換膜においてはPVAが30wt%、高分子アニオンであるAP-2が12.5wt%、熱処理温度が 160°C 、架橋時のグルタルアルデヒド濃度が0.025vol%のときに機械的強度が高く、なおかつ高い膜荷電密度を有するイオン交換膜が得られた。これ以降では全てこの膜を用いた実験の結果を報告する。

3. 2 膜含水率と温度との関係

図3に作製した温度応答性カチオン交換膜の含水率と温度との関係を示す。この膜の含水率は10℃では0.7と高い値を示しているが、温度上昇とともに減少し、60℃では0.27という低い値を示した。これは作製した陽イオン交換膜中のNIPAAmポリマーが約32℃で下限臨界溶解温度(LCST)を示し^{3,4)}、この温度以下では親水性であるが、この温度以上になると、疎水性が強くなるため含水率が低下したと考えられる。この膜はLCST以下での温度では透明であったが、この温度以上では白濁した。この結果はこの膜が図1に示すように、LCST以上の温度で親水性相と疎水性相とに相分離していることを示している。

また紙面の都合上、ここでは示していないが、この膜の高温(50℃)での含水率は、全体のポリマーに対する高分子アニオンAP-2の含有量(Cpa)が増加するにつれて増加した。これはCpa、言い換えれば膜中の荷電基量が増加すると膜内外の浸透圧差が大きくなることに起因すると考えられる。一方、低温(10℃)ではCpaが増加すると逆に含水率は低下した。

そのため、高温時と低温時の含水率の差はCpaが増加すると減少するという結果が得られた。これは加えた高分子アニオンが変性PVAであるために、Cpaが増加すると膜全体のPVAの割合が増加するために熱処理やグルタルアルデヒドによる架橋の効果が含水率に対して大きく影響したと考えられる。

3. 2 イオン交換容量と温度との関係

図4に作製したイオン交換膜のイオン交換容量と温度との関係を示す。イオン交換容量は温度によりわずかに減少するが、 $4 \times 10^{-5} \text{ mol g}^{-1} \text{ dry-membrane}$ とほぼ一定の値を示した。イオン交換容量が温度増加によりわずかに減少するのは、

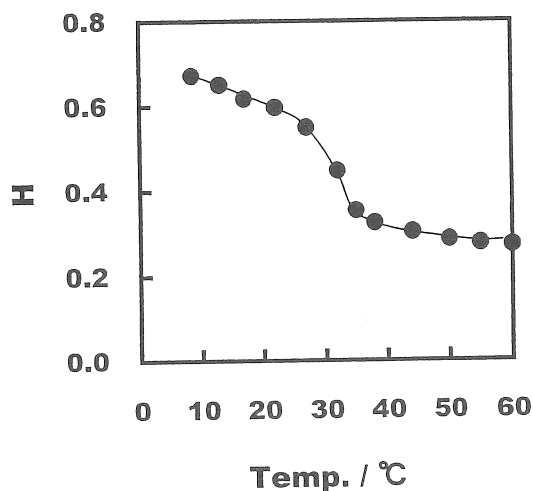


Fig.3 Water content, H, of the temperature- responsive cation-exchange membrane as a function of temperature.

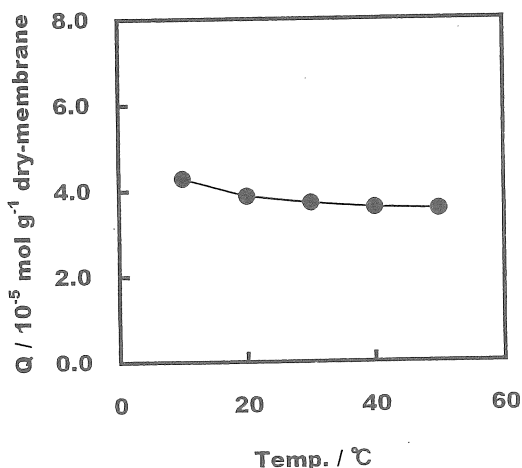


Fig.4 Ion exchange capacity, Q, of the cation-exchange membrane as a function of temperature.

高温において図1に示すような相分離が起きると、イオン交換基の一部が疎水性相に囲まれて実質的なイオン交換容量が低下するためだと考えられる。しかし図4に示すようにこのようなイオン交換容量の低下はごくわずかであることから、多くのイオン交換基は親水性相中に存在し、親水性相同士がチャネル構造を形成してお互いに連結していることが考えられる。

3. 3 膜荷電密度と温度との関係

一般に膜荷電密度 (C_x) は含水率 (H) とイオン交換容量 (Q) を用いて次式で示される。

$$C_x = \alpha \frac{Q}{H} \quad (3)$$

ここで α は比例定数である。本研究で作製した陽イオン交換膜のイオン交換容量はほとんど温度に依存せず一定の値を示すが、含水率は低温では poly(NIPAAm) 鎖が親水性であるため、高くなり、(3) 式から荷電密度は低くなることが予想される。一方高温では、poly(NIPAAm) 鎖が疎水性となり疎水性相と親水性相とに相分離が起こる。このときに含水率が低下するため荷電密度が高くなることが予想される。この予測を実験的に確認するため、

作製した陽イオン交換膜の膜電位を種々の温度において測定し、その結果より膜荷電密度を算出した。その結果を図5に示す。膜荷電密度は10℃において 0.03 mol dm^{-3} の値を示すが温度とともに増加し、60℃では 0.25 mol dm^{-3} になった。このような荷電密度の温度変化は前述したように膜含水率が温度とともに減少することが原因の一つとして考えられるが、一方で、図3に示す含水率は昇温により0.7から0.27と約2分の1の値になったのに対して、荷電密度が昇温により 0.03 mol dm^{-3} から 0.25 mol dm^{-3} と8倍以上も増加している。そのため膜荷電密度の温度による増加の原因には単に膜含水率の減少だけではなく以下のような別の要因が考えられる。低温ではこのイオン交換膜中の poly(NIPAAm) 鎖が親水性であるため、高分子アニオンの AP-2 のイオン交換基は膜全体に均一に分布していると考えられるが、高温では図1に示すように、親水性相と疎水性相とに相分離し、イオン交換基の多くは親水性相に濃縮されるために、含水率の変化以上に膜荷電密度が増加すると考えられる。

3. 4 膜荷電密度の温度応答性

これまで述べたように本研究で作製した温度応答性カチオン交換膜の荷電密度は温度により変化することが判明したが、この機能を実際のイオン選択分離に応用するためにはこの温度応答性の応答速度と可逆性を調べる必要がある。そこで10℃と50℃の温度幅で急激に温度を変化させ

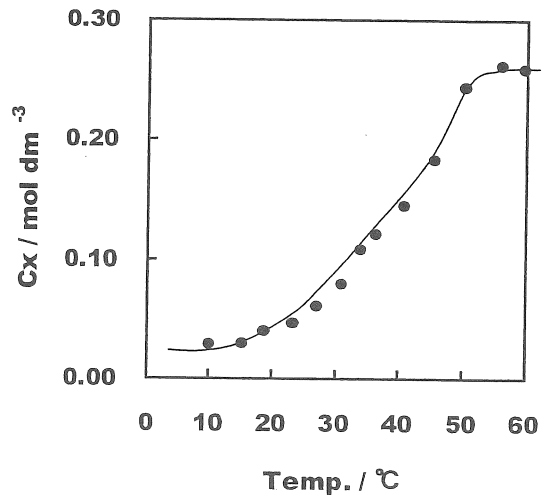


Fig.5 Charge density, Q , of the cation exchange membrane as a function of temperature.

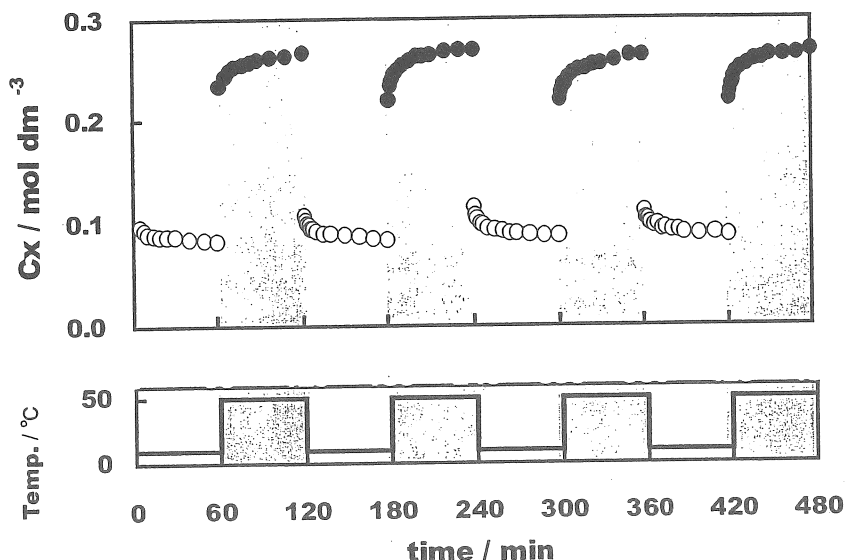


Fig. 6 Temperature-response in charge density of the ion exchange membrane.

た条件下において膜電位を測定することで、この膜の温度応答性を評価した。その膜荷電密度の時間変化の結果を図6に示す。膜荷電密度は最初の1分間で平衡値の8割まで変化している。この結果は、この素子が非常に速い温度応答性を有することを示している。吉田ら⁵⁾は温度応答性ポリマーが側鎖に存在するゲルが主鎖のみに存在する従来のゲルよりも非常に高速な膨潤挙動を示すことを報告している。この現象と同様にこのイオン交換膜では *In situ* 重合により主鎖となる PVA ネットワークに poly(NIPAAm)鎖がグラフト、或いは絡み合う構造を有しているために、poly(NIPAAm)鎖が自由に動きやすく、そのため非常に速い温度応答性を示したと考えられる。またこの実験では 10°C、50°C で温度を変えながら何度も測定を繰り返しているが、荷電密度の温度による時間変化は非常に安定で可逆的に起きている。これは *In situ* 重合により poly(NIPAAm)鎖が主鎖である PVA ネットワークに絡み合っており、高分子アニオンである AP-2 は変性 PVA であるため、製膜後の熱処理とグルタルアルデヒド溶液による架橋過程において相互貫入網目構造 (Inter Penetrating Network: IPN) を形成していると考えられる。そのため、温度変化により相分離という大きな膜構造変化を繰り返してもポリマーが膜から溶液へと溶解せず、可逆的な温度応答性を示したと考えられる。

3. 5 イオン透過実験結果

本研究で作製したカチオン交換膜の荷電密度の値は温度変化により制御可能であり、この温度応答速度は速く、かつ可逆的であることがこれまでの実験結果より示された。一方、多価多成分イオン-イオン交換膜系におけるイオン輸送現象は膜荷電密度に大きく依存することがこれまでの研究で報告されている⁶⁻⁸⁾。そこで温度応答性カチオン交換膜を用いて図2に示

す種々の多価イオンが存在する拡散透析系におけるイオン透過実験を種々の温度条件下で行い、この膜におけるイオン選択透過性の温度特性について評価を行った。この実験系でNaClは各種カチオンの駆動力電解質として加えている。

まず 10℃で透過実験を行った場合の高濃度側イオン濃度の時間変化を図7に示す。膜荷電密度が低い状態である 10℃においては、高濃度側において時間が経つにつれて La^{3+} イオン濃度のみが増加し、1、2 価イオン濃度は減少した。この結果は 3 価イオンのみが低濃度側から高濃度側へ濃度勾配に逆らって Uphill 輸送し、高濃度側に濃縮分離され、1、2 価イオンは高濃度側から低濃度側へ Downhill 輸送していることを示す。このとき 3 価イオンのみが濃縮されているので、1、2 価イオンに対する 3 価イオンの価数選択透過性は非常に大きな値を示している。この 3 価イオンがその濃度勾配に逆らって輸送される原因はドナン平衡により、3 価など多価イオンの膜中濃度勾配が外溶液の濃度勾配と逆向きになり⁹⁾、駆動力電解質である Na^+ イオンと Cl^- イオンの拡散による拡散電位により 3 価イオンがその濃度勾配に逆らって輸送されると考えられる。

次に 32℃において同様の透過実験を行った時の高濃度側イオン濃度の時間変化を図8に示す。この場合、時間が経つにつれて、2、3 価イオンである Ca^{2+} 、 La^{3+} イオンの高濃度側濃度が増加し、1 価イオン濃度は減少した。これは 2、3 価イオンが Uphill 輸送、1 価イオンが Downhill 輸送していることを示している。また、2 価イオン濃度より 3 価イオンの輸送量が多いことから、

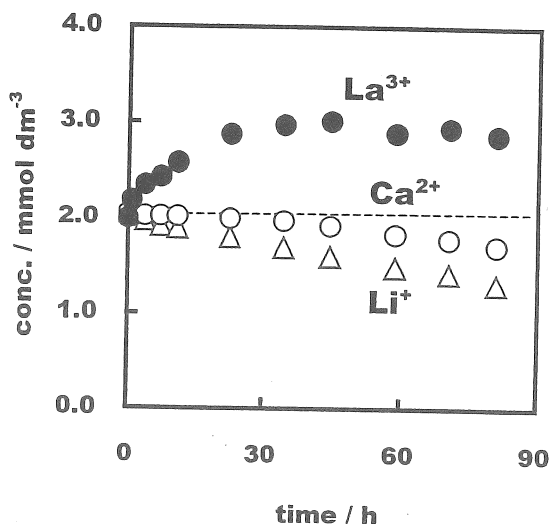


Fig. 7 Time-concentration curves of cations through the temperature-responsive cation exchange membrane. Temperature=10℃.

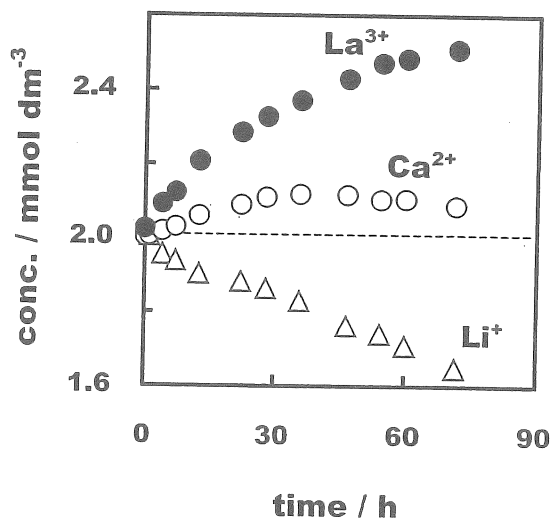


Fig. 8 Time-concentration curves of cations through the temperature-responsive cation exchange membrane. Temperature=32℃.

3価イオンが2価イオンよりもより選択的に Uphill 輸送されていることがわかる。ここで図7、図8の結果において時間が経つとそれぞれ La^{3+} 、 Ca^{2+} のイオン濃度が最大値に達した後、減少するが、これは駆動力電解質の高濃度側と低濃度側の濃度差が時間とともに減少するためであり、常にこの濃度差を保てばより高濃度な濃縮分離が可能である。

次に同様な実験系において 50°C で透過実験を行った時の高濃度側イオン濃度の時間変化を図9に示す。 50°C では膜荷電密度がより高い値になるため時間が経つにつれて、1、2、3価すべてのイオンが低濃度側から高濃度側に Uphill 輸送される結果、これらの高濃度側イオン濃度が増加した。また多価イオンほどより選択的に濃縮分離されている。またここでは示していないが計算機実験の結果、より膜荷電密度が低い場合には全てのイオンが受動輸送される状態が存在することが判明した¹⁰⁾。

市販のイオン交換膜では、架橋密度が高いために、 Ca^{2+} イオン、 La^{3+} イオンなど水和数の多い多価イオンを1価イオンに対して選択的に分離濃縮するのは困難であるが、本研究で作製したイオン交換膜は透過実験の結果から、多価イオンの透過性が高いことが判明した。この原因としては図1に示すように膜のイオン交換基が不均一に分布し、このイオン交換基が存在するチャンネルの大きさが比較的大きいため多価イオンの透過性が高いことが考えられる。以上の結果から、この温度応答性イオン交換膜は、工業排水などからの重金属イオンなどの多価イオンを価数選択的に分離濃縮するシステムへ応用が期待できる。

4. 今後の課題

本研究で作製したイオン交換膜はかさ高い多価イオンの透過性が高いことが判明したのでアミノ酸など種々のイオンの選択的濃縮分離を行っていく予定である。またこのイオン交換膜の荷電密度は市販膜に比べて低いのでより高い荷電密度を有する膜の作製を検討したいと考える。さらに温度応答性のカチオン交換膜だけでなく、ポリアリルアミンなどの高分子カチオンと N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) を PVA にグラフトしたポリマーが相互貫入網目構造を形成するアニオン交換膜の作製を現在行っている。この膜を用いて温度変化

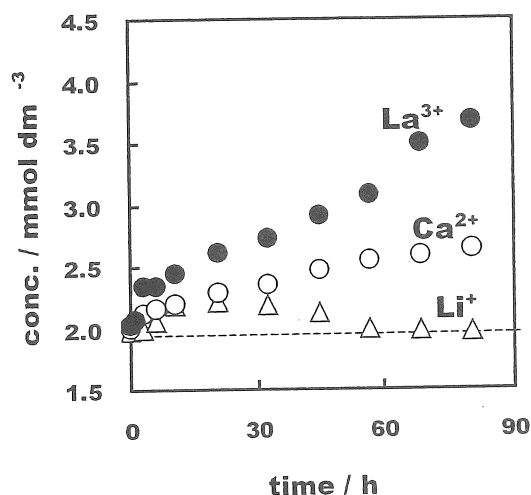


Fig. 9 Time-concentration curves of cations through the temperature-responsive cation exchange membrane. Temperature= 50°C .

により、膜の疎水性度を制御することでフッ素イオンや硝酸イオンなど同符号同価数イオン間の選択透過性についても検討していきたい。

5. 参考文献

1. T. Teorell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282(1935).
2. K. H. Meyer and J.-F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649(1936).
3. Feil, H., Bae, Y. H., Feijen, J. & Kim, S. W. *J. Membrane Sci.* **64**, 283 (1991).
4. T. Aoki *et al.*, *Macromolecules* **27**, 947 (1994).
5. R. Yoshida, *et al. Nature* **374**, 240-242 (1995).
6. M.Higa, A. Tanioka and K. Miyasaka, *J. Membrane Sci.*, **37**, 251 (1988).
7. M.Higa, A. Tanioka and K. Miyasaka, *J. Membrane Sci.*, **49**, 145 (1990).
8. M. Higa and A. Kira, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9518 (1992).
9. M. Higa, A. Tanioka and A. Kira, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **94**, 2429(1998).
10. M.Higa and T. Yamakawa, *to be submitted*.

Temperature-responsive Cation-exchange Membranes Prepared by Graft Polymerization of N-isopropylacrylamide and Poly(vinyl alcohol)

Mitsuru Higa¹, Koji Matsusaki², Kenji Hori¹, Akio Kamimura¹ and Nobutaka Endo¹

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Yamaguchi University

²Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Summary

We describe the design and preparation of a novel temperature-responsive cation-exchange membrane that has a fast and reversible charge density response to temperature changes. We also demonstrate, in a dialysis system consisting of the membrane and mixed electrolyte solutions, that the membrane can control the transport modes of specific ions.

In order to prepare temperature-responsive cation-exchange membranes, *in situ* polymerization of N-isopropylacrylamide in poly(vinyl alcohol) (PVA) was carried out. A mixture of dimethyl sulfoxide solution of the polymer obtained, a polyanion and PVA was cast on teflon plate. The membrane obtained was crosslinked in an aqueous solution of glutaraldehyde at 25°C for 1 day. The charge density was estimated by fitting membrane potential data to the Teorell, Meyer and Sievers theory. The membrane potential was measured at various temperatures between 10 °C and 60 °C, using an acrylic plastic cell of two parts separated by the membrane. One chamber of the cell was filled with KCl solutions of various concentrations (0.01, 0.03, 0.1M), C_o . The other chamber was filled with KCl solutions whose concentrations were 5 times higher than those in the first chamber. Permeation experiments were performed, using an acrylic plastic cell of two parts separated by the membrane. One chamber of the cell was filled with a mixed salt solution of 0.15M NaCl and 2×10^{-3} M LiCl, 2×10^{-3} M CaCl₂ and 2×10^{-3} M LaCl₃, the other chamber a mixed salt solution of 5×10^{-4} M NaCl, 5×10^{-4} M LiCl, 5×10^{-4} M CaCl₂ and 5×10^{-4} M LaCl₃. The solution in the chamber at the low-concentration side was sampled to measure the concentration of K⁺ and Ca²⁺ ions using an ion chromatograph (Hitachi Co. L-3710).

The water content of the membrane decreased with increasing temperature because the NIPAAm chains on PVA matrix become hydrophobic at temperatures above the lower critical solution temperature (32 °C). The ion-exchange capacity was independent of temperature. Hence, the charge density increased with temperature.

Permeation experiments showed that: (1) at 10°C, La³⁺ ion is transported against its concentration gradient (*uphill* transport) and both Ca²⁺ ion and Li⁺ ion are transported along with their concentration gradient (*downhill* transport); (2) at 32 °C, the *uphill* transport of both La³⁺ ion and Ca²⁺ ion occur; (3) at 50°C, the *uphill* transport of all the cations occur. These results indicate that the temperature-responsive cation-exchange membrane can be applied for removing multi-valent ions such as heavy metal ions from industrial wastewater in a system of Donnan dialysis.