発表番号 20 (0309)

親・疎水性を制御可能なグラフト鎖を有する 高選択性陰イオン交換膜の開発

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)

:堀 憲次、上村明男、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 IPN 構造を有するイオン交換膜を合成し、ポリビニルアルコール (PVA) や ポリスチレンなどの主鎖に N-イソプロピルアクリルアミドを重合し、高分子アニオンとブレンドす ることで、荷電基の周りの親・疎水性雰囲気を温度により制御可能なグラフトポリマーを合成す る。そしてこのポリマーの荷電基の種類や共重合組成、グラフト重合における疎水性側鎖の種 類、グラフト長さ、及びこのポリマーを用いて製膜したときの架橋条件などの重合及び製膜条 件と、膜抵抗、電気透析や拡散透析系におけるイオン選択透過特性の評価を行うことで、より 高効率、高選択透過性を有する陰イオン交換膜の開発を行う。

【実験】 〈製膜〉 PVA [Aldrich Chemical Co.]の DMSO 溶液に NIPAAm[和光純薬]モノマーを 所定量入れ、過硫酸カリウムを重合開始剤として *in situ* 重合した。このポリマーと PVA、ポリ アリルアミン塩酸塩を DMSO に溶解してキャスト製膜した。この膜をグルタルアルデヒド溶液 に浸漬させることで架橋処理を行った。

< 膜荷電密度の測定>試料膜を濃度の異なる KCl 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>作製した温度応答性ゲル膜のイオン透過の温度制御を行うために、10℃、 50℃で拡散透析実験を行った。両セルの間に膜を挟み、Cell IIには 1×10⁻²M NaF-NaNO₃ 混合水溶液を、Cell I には 1×10⁻⁴M NaF-NaNO₃混合水溶液を入れた系における Cell I の F⁻イオンとNO₃⁻イオン濃度の時間変化をイオンクロマトグラフにより測定した。

【結果と考察】NO₃⁻イオンの透過係数 P_{NO3} 、F⁻イオンの透過係数 P_F と PVA 含有量(C_{PVA})との関係を検討した結果、10°Cの場合においては、低 PVA 含有量では $P_F > P_{NO3}$ 、高 PVA 含有量では $P_F < P_{NO3}$ となり、これらのイオン間の選択透過性が大きく変化することが判明した。これは PVA 含有量の増加につれて膜含水率が低下し、イオン移動度の寄与が強くなることで、水和半径の大きな F⁻イオンに対する NO₃⁻イオンの透過性が高くなったことが考えられる。また PVA 含有量が低い場合は $P_F > P_{NO3}$ 、高い場合は $P_F < P_{NO3}$ という異なった選択透過性を示すことの原因として分配係数の寄与が大きいと考えられる。これは PVA 含有量により 膜とイオン間の親和性が大きく変化するため、PVA 含有量が低い場合、NO₃⁻イオンの分配係数が高くなり、PVA 含有量が高い場合は F⁻イオンよりも NO₃⁻イオンの分配係数が高くなり、PVA 含有量が高い場合は F⁻イオンよりも NO₃⁻イオンの分配係数が高くなり、CA 含有量が高い場合は F⁻イオンよりも NO₃⁻イオンの分配係数が高くなり、CA 含有量により選択透過性が大きく変化したと考えられる。これまで F⁻イオンと NO₃⁻イオンの選択透過性を有するイオン交換膜がいくつか研究報告されているが、選択透過性が大きく変化する膜の作製は報告されてない。さらにこの膜の親水性度を大きく変化させることで、より大きく選択透過性を制御できると考えられる。

以上の結果から、PVA、NIPAAm、PAAmから温度応答性正荷電膜を作製し、この膜の含水率と荷電密度を温度とポリマー組成の両方で制御できることが確認できた。ポリマー組成と温度により膜の親水性を温度制御するのみでなく、荷電密度も制御することにより、透過溶液に適した荷電密度で効率よく選択的にイオンを分離できることが期待できる。

9

助成番号 0309

親・疎水性を制御可能なグラフト鎖を有する 高選択性陰イオン交換膜の開発

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】

都市への人口集中が進む現在、飲料水の確保は世界中で大きな問題となって いる。これに対して、過剰肥料の施肥、畜産廃棄物の農地還元などによる硝酸

イオン、ガラス加工などから排出されるフッ 化物イオン等、これら人間活動の結果による 地下水などの水資源の汚染は深刻である¹⁾。 硝酸イオンはメトヘモグロビン血症、フッ素 イオンは班状歯などの原因となる²⁾。そのた めこれら有害イオンの地下水からの除去が強 く望まれている。現在沈殿法、イオン交換法、 吸着法による有毒イオン除去の研究が行われ ている。より省エネルギーである電気透析法 が最近注目されているが、従来の陰イオン交 換膜はこれらの有害イオンの透過性が低く高

効率の除去が困難であった³⁻¹²⁾。また製塩 では塩化物イオンを選択的に透過させる ことが出来ればエネルギー効率を高める



Fig. 1 Schematic diagram of an anionexchange membrane prepared from a graft polymer with hydrophilic segments.

ことが出来る。これらのことから高選択性陰イオン交換膜の開発が強く求めら れている。

申請者はこれまで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(IPN)構造を形成するイオン交換膜を作製した。この膜は 32 を境と してポリ NIPAAm(PNIPAAm)の親・疎水性が変化するため ¹³⁻¹⁶⁾、温度変化に より、膜中への各種陰イオンの分配係数が大きく変化し、この膜におけるこれ ら陰イオンの選択透過性が制御可能であることが判明した。

本研究ではこの結果に基づいて、IPN構造を有するイオン交換膜を合成し、 さらに図1に示すようにPVAやポリスチレンなどの主鎖にNIPAAmと荷電基 を有するモノマーを共重合することで、荷電基の周りの親・疎水性雰囲気を温 度により制御可能なグラフトポリマーを合成する。そしてこのポリマーの荷電 基の種類や共重合組成、グラフト重合における疎水性側鎖の種類、グラフト長 さ、及びこのポリマーを用いて製膜したときの架橋条件などの重合及び製膜条 件と、膜抵抗、電気透析や拡散透析系におけるイオン選択透過特性の評価を行 うことで、より高効率、高選択透過性を有する陰イオン交換膜の開発を行う。

【実験】

ポリマー合成 PVA [Aldrich Chemical Co.]の DMSO 溶液に NIPAAm[和光 純薬]モノマーを所定量入れ、重合開始剤として過硫酸カリウムを入れた。30 分間アルゴンガスでバブリングした後、この溶液を40 、20 時間 *in situ* 重合 した。得られた反応溶液を80 のイオン交換水中に沈殿させることで未反応の NIPAAm モノマーを除去し、得られたポリマーを50 で乾燥させた。

製膜1-温度応答性ゲル膜 *in situ* 重合により得られたポリマー(所定量) と PVA(所定量)を DMSO に 2 日間加熱攪拌により溶解させた。その後、攪拌 しながら室温で放冷し、直径 15cm のガラスシャーレにキャストした。50 で 乾燥後、得られた膜を 160 、20min で熱処理し、乾燥重量(*Dw*)、乾燥膜厚(*Dd*) を測定した。2M NaCl 水溶液に一晩浸漬させた後、0.1M HCl - 2M NaCl -0.01vol%GA 水溶液に浸漬させることで、架橋処理を行った。その後、イオン 交換水に4 日間浸漬させた。

製膜2-温度応答性正荷電膜 in situ 重合により得られたポリマー(所定量) と PVA(所定量) ポリアリルアミン塩酸塩(PAAm)(所定量)のポリマー溶液 を温度応答性ゲル膜の場合と同じ手順でガラスシャーレにキャスト後、熱処理 し、グルタルアルデヒド架橋した。

含水率の測定作製した膜の含水率(H)は、熱処理後の乾燥重量 Dw[g]と各温度のイオン交換水中における膨潤平衡時の湿潤重量 Ww [g]を式(1)に代入することで算出した。

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

ここで 1.0 と 1.3 はそれぞれ水とポリマーの比重を示している。

分配係数の測定所定温度において 100ml の 1.0×10⁻³M NaF-NaNO₃ 混合水 溶液に作製した膜を 1h 浸漬させ、さらに同じ濃度の NaF-NaNO₃ 混合水溶液に 膜を移し変えて 15h 浸漬させた。その後、25 で 1.0×10⁻³ M Na₂SO₄ 水溶液 30ml に膜を 15h 浸漬させた。F⁻イオンと NO₃⁻イオンの濃度決定をするために、 イオンクロマトグラフを用いた。

分配係数 K_iは式(2)と式(3)から算出した。

$$K_i = \frac{\overline{C_i}}{C_i} \tag{2}$$

$$\overline{C_i} = \frac{V \times C}{W_W - D_W} \tag{3}$$

ここで式(2)において、*Ci*は膜中のイオン濃度[mol dm⁻³]、*Ci* は外部溶液イ オン濃度[mol dm⁻³]を示している。また式(3)において水の比重を 1.0 とし、*C* はイオンクロマトグラフを用いて測定した F⁻イオン、NO₃⁻イオン濃度[mol dm⁻³]、*V* は Na₂SO₄ 水溶液体積[ml]、*Ww* は膜の湿潤重量[g]、*Dw* は膜の乾燥 重量[g]を示している。



Fig.2 Apparatus of membrane potential measurements.

膜荷電密度の測定 試料膜を図2に示す測定装置を構成する2つのセルの間 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 ¹⁷⁻¹⁸により以下の理論式(4)で与 えられる。

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln\left(r \cdot \frac{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x}{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x}\right) - \frac{RT}{F} W \ln\left(\frac{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x W}{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x W}\right) \quad (4)$$

ここで、

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

 $\Delta \phi$: 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]

拡散透析実験 作製した温度応答性ゲル膜のイオン透過の温度制御を行うた めに、Fig.3 に示す系で 10 、50 で拡散透析実験を行った。両セルの間に温 度応答性ゲル膜を挟み、Cell には 1 × 10⁻²M NaF-NaNO₃ 混合水溶液を 400ml、 Cell には 1 × 10⁻⁴M NaF-NaNO₃ 混合水溶液を 100ml 入れた。Cell におけ る F⁻イオンとNO₃⁻イオン濃度の時間変化はイオンクロマトグラフにより測定し た。

透過係数 *Pi* [m² s⁻¹]を式(5) から算出した。

$$P_{i} = \frac{V_{0} \cdot d \cdot \Delta C_{i}^{I}}{(C_{i,0} - C_{i,0}) \cdot S \cdot \Delta t}$$

ここで Vは Cell の体積[m³]、dは 膜厚[m]、 C_i^L 、 C_i^R はそれぞれ Cell 及び Cell のイオン濃度[mol dm⁻³]、 Sは有効膜面積[m²]、 C_i / tは初期 濃度勾配[mol dm⁻³ s⁻¹]である。 選択透過係数()は式(6)に F⁻イオン の透過係数(P_F)、NO₃⁻イオンの透過係 数(P_{NO3})を代入することにより算出し た。 (5)



Fig.3 Apparatus for permeation experiment.

$$\alpha \quad \frac{P_{_{NO3}}}{P_{_{F}}}$$

【結果と考察】

Fig.4 に温度応答性ゲル膜の PVA 含有量(*C_{PVA}*)と含水率(*H*)との関 係を示す。この膜の含水率はどのポ リマー組成においても 10 の方が 50 より高かった。これは膜中に含 有される PNIPAAm が昇温により 親水性から疎水性へ変化するため である。10 では PVA 含有量が増 加するにつれて含水率が減少した。 これは 10 では PNIPAAm より PVA の方が親水性が低いためであ る。一方、50 では PNIPAAm より も PVA の親水性が高いため、PVA (6)





含有量が増加するにつれて含水率は増加した。この結果は、温度応答性ゲル膜の親水性度が温度とポリマー組成の両方により制御可能であることを示し、この両方のパラメータにより F⁻イオンと NO₃・イオンの選択透過性を制御できる ことが予想される。

次に、Fig.5 に PVA 含有量と分配係数との関係について示す。10 では PVA 含有量が低い場合、F・イオンの分配係数の方が NO₃・イオンよりも高かった。一 方、PVA 含有量が高い場合、NO₃・イオンの分配係数の方が F・イオンよりも高か った。PVA 含有量が少なくなるにつれて膜の親水性が高くなるため、膜と F・ イオンの親和性が増加すると考えられる。一方 50 の場合、PVA 含有量に関わ らず、NO₃・イオンの分配係数の方が F・イオンよりも高かった。50 の場合、膜 の親水性が低くなるため、膜と NO₃・イオンの親和性が高くなる。また PVA 含 有量が増加するにつれて F・イオンの分配係数に比べ NO₃・イオンの分配係数が 大きく減少した原因は、PVA 含有量が増加するにつれて、膜の親水性が高くな ったからと思われる。以上の結果からも、温度と PVA 含有量によりイオン選択 透過性を制御可能であることが予想される。

温度応答性ゲル膜を用いて 10 で透過実験を行った時のイオン濃度の時間 変化を Fig.6 に示す。濃度 時間曲線の傾きからそれぞれのイオンの透過係数 (*Pi*)を算出した。

Fig.7 は 10 、50 での透過係数と PVA 含有量(*C*_{PVA})との関係を示す。PVA

含有量が増加するにつれて、10 では F-イオンの透過係数(*P_F*)、NO₃-イオン の透過係数(*P_{NO3}*)共に減少したが、 50 では増加した。透過係数は拡散係 数の関数であるため、Mackie and Mares 理論式 ¹⁹⁾に依存する。

$$\overline{\omega}_i = \frac{H^3}{(2-H)^2} \omega_i \tag{7}$$

この理論式は膜中のイオン移動度は 膜含水率に依存することを示唆し、 Fig.4 で示したように、PVA 含有量が 増加するにつれて、10 では含水率が 低下し、50 では増加したため、透過 係数も同じ傾向を示したと考えられ る。

Fig.8 は選択透過性()と PVA 含有 量(*C_{PVA}*)との関係を示す。50 に比べ、 10 の場合、選択透過性が PVA 含有 量が低い場合は1以下、高い場合は1 以上と大きく変化した。上述したよう に PVA 含有量の増加につれて拡散係 数が減少し、透過性が減少した結果、 F-イオンに対する NO₃-イオンの選択 性が高くなったことが考えられる。 PVA 含有量が低い場合は $P_F > P_{NO3}$ 、 高い場合は $P_F < P_{NO3}$ となるように選 択透過性を大きく制御できることは、 Fig.5 で示した分配係数の寄与が大き いと考えられる。これは、PVA 含有量 が低い場合 NO3 イオンよりも F-イオ ンの分配係数の方が高くなり、PVA 含 有量が高い場合は F-イオンよりも NO3 イオンの分配係数の方が高くな るように、膜とイオンの親和性が大き



Time / min



Glutaraldehyde concentration, 0.01vol%.

- 164 -

く変化した結果、低 PVA 含有量の場合に *P_F> P_{NO3}*となったと考えられる。これまで F⁻イオンと NO₃⁻イオンの選択透過性を有するイオン交換膜がいくつか

研究報告されているが、選択透過性 が大きく変化する膜の作製は報告 されてない。さらにこの膜の親水性 度を大きく変化させることで、より 大きく選択透過性を制御できる膜 の作製が期待できる。

本研究では架橋時におけるグル タルアルデヒド濃度と透過性との 関係についても調べた。ここでは図 は示さないが、グルタルアルデヒド 濃度が増加するにつれて、*PF、P_{NO3}* は共に減少した。グルタルアルデヒ ド濃度が増加するにつれて、PVAの ヒドロキシル基が減少し、膜の親水 性が低下するためだと考えられる。

以上の結果より、本研究では膜マ トリクスの親水性を制御すること によりイオン選択透過性が大きく 変化することを明らかにすること ができた。この膜は中性膜であるが、 正荷電膜にすることにより、アニオ ンのみを選択的に分離できる膜を 作製できることが期待できる。そこ で、我々は温度応答性ゲル膜に高分 子カチオンである PAAm を加えた 温度応答性正荷電膜を作製し、その



Fig.7 Permeability coefficient of anions, P_i , vs. PVA content, C_{PVA} . Glutaraldehyde concentration, 0.01vol%. :NO₃⁻ ion at 10°C, :F⁻ ion at 10°C, : NO₃⁻ ion at 50°C, :F⁻ ion at 50°C.



膜の含水率、荷電密度が温度とポリマー組成によりどのように変化するか調べた。

Fig.9 は温度応答性正荷電膜の含水率(*H*)と PAAm 含有量(*C*_{PAAm})との関係を示す。PAAm 含有量が増加するにつれて、低温、高温共に含水率は増加することが判明した。これは PAAm 含有量が増加するにつれて、膜内の浸透圧が増加するためである。この結果から、PAAm 含有量の増加につれて、膜の親水性が増加することを確認できた。また 25 の含水率の方が 50 よりも高いことか

ら、低温の方が膜の親水性が高いことも確認できた。

Fig.10 は温度応答性正荷電膜の荷 電密度(*Cx*)と PAAm 含有量(*C_{PAAm}*)と の関係を示す。PAAm 含有量が増加す るにつれて、25 では荷電密度はほぼ 一定の値を示したが、50 では大きく 減少した。25 に比べ 50 の場合は 含水率が低いため、PAAm 含有量によ る荷電密度の変化が大きくなると考 えられる。また、含水率と同様、荷電 密度も温度により制御できることが わかった。

以上の結果から、PVA、NIPAAm、 PAAm から温度応答性正荷電膜を作 製し、この膜の含水率と荷電密度を温 度とポリマー組成の両方で制御でき ることが確認できた。ポリマー組成と 温度により膜の親水性を温度制御す るのみでなく、荷電密度も制御するこ とにより、透過溶液に適した荷電密度 で効率よく選択的にイオンを分離で きることが期待できる。

【結論】

本研究では、PVA、NIPAAm から 温度応答性ゲル膜を作製し、この膜の 親水性度がポリマー組成と温度によ り制御可能であることを明らかにし





function of PAAm conter C_{PAAm}.

た。PVA 含有量が低い場合は $P_F > P_{NO3}$ 、高い場合は $P_F < P_{NO3}$ となるように、 膜とイオンの親和性を制御することにより、選択透過性を大きく変化させるこ とができた。さらに、PVA 含有量が低い場合は 50 では $P_F < P_{NO3}$ 、10 では $P_F > P_{NO3}$ となり、温度変化のみで選択透過性を制御することができた。

さらにアニオンのみを選択的に分離するために、PVA、NIPAAm、PAAm から膜の親水性と荷電密度をポリマー組成と温度により制御可能な温度応答性正 荷電膜を作製することができた。この膜を用いることにより、より効率の高い 特定イオンの選択的な分離が期待できる。

【参考文献】

- [1] http://www2.water-forum3.com/survey/files/E063.doc
- [2] http://www.uwsp.edu/water/portage/undrstnd/blbaby.htm
- [3] T. Sata, J. Membrane Sci., 93, 117 (1994).
- [4] M. Nishimura, M. Sugihara, M. Morioka, and M. Okita, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 70, 1040 (1967).
- [5] Y. Kosaka and H. Shimidzu, Jpn. Pat. 294, 387 (1961).
- [6] T. kawahara, H. Ihara and Y. Mizutani, J. Appl. Polym. Sci., 33, 1343 (1987).
- [7] T. Sata, T. Funakoshi and K. Akai, Macromolecules, 29, 4029 (1996).
- [8] T. Sata, T. Yamaguchi, K. Matsusaki, J. Membrane Sci., 100, 229 (1995).
- [9] T. Sata, K. Teshima and T. Yamaguchi, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 34, 1475 (1996).
- [10] M. Higa and Y. Tagami et al., Trans. Mat. Res. Soc. J., 24(2), 187 (1999).
- [11] T. Sata and K. Mine et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 94(1), 147 (1998).
- [12]H. Ohotani, Hydration of Ions, Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 30 (1992).
- [13] S. Kurihara, S. Sakamaki, S. Mogi, T. Ogata and T. Nonaka, *Polymer*, 37, 1123 (1996).
- [14] G. Chen, A. S. Hoffman, Nature, 373, 49 (1995).
- [15] T. Shimizu, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomaterials*, 24(13), 2309 (2003).
- [16] H. Kanazawa, Y. Matsushima, T. Okano, Source Adv. Chromatogr, 41, 311 (2001).
- [17] T. Teorell, Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 33, 282(1935).
- [18] K. H. Meyer and J.-F. Sievers, Helv. Chim. Acta, 19, 649(1936).
- [19] J.S. Mackie and P. Meares, Proc. R. Soc. London, 232, 498A (1955).

Permselectivity between anions through anion exchange membranes whose graft chains can control their hydrophobicity

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

¹Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Yamaguchi University ² Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Summary

We made hydrogel membranes that has permselectivity between nitrate and fluoride ions. A temperature-responsive polymer was obtained by in situ polymerization of N-isopropylacrylamide in a poly(vinyl alcohol)(PVA) solution. A non-charged membrane was prepared from the polymer and by crosslinking it with a glutaraldehyde(GA) solutions, changing PVA content, C_{PVA} , and GA concentration, C_{GA} , in order to investigate the effect of hydrophilicity of the membrane on the permeability of nitrate and fluoride ions. An anion exchange membrane was also prepared from the polymer obtained and poly(allylamine). The permeation experiment in a dialysis system consisting of the non charged membrane and mixed salt solutions shows that the permeability coefficient of fluoride ions, P_F , is higher than that of nitrate ions, P_{NO3} , when C_{PVA} is low. On the other hand, P_{NO3} is higher than P_F when C_{PVA} is high because the hydrophilicity of the membrane decreases with C_{PVA} . Both P_{NO3} and P_F decrease with increasing C_{GA} because the hydrophilicity of the membrane decreases with increasing C_{GA} . These results indicate that the permselectivity of anions with same sign and same valence through a membrane can be controlled by changing the hydrophilicity of the membrane.

The water content of the anion exchange membrane at 25°C has higher values than that at 50°C and the values both at 25°C and at 50°C increase with increasing of the PAAm content in the membrane, C_{PMMA} . The membrane potential experiments show that the membrane charge density of the anion exchange membrane at 50°C has higher values than that at 25°C because of the difference of the water content at the two temperatures. The permselectivity across the anion exchange membrane will also be controlled by changing temperature.