

発表番号 19

同符号・同価数イオン間選択性を有する親水性高分子陰イオン交換膜 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：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）

【緒言】

本研究では、温度に応じて親・疎水性が変化する N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) をポリビニルアルコール (PVA) 中において *in situ* 重合したポリマー、及びポリアリルアミン (PAAm) をブレンドすることで相互貫入網目構造を形成させ、これらのポリマー組成及び温度を変えることで膜の親・疎水性の制御が可能な温度応答性陰イオン交換膜を作製した。そして同符号・同価数アニオンの一例として親水性が大きく異なる硝酸イオン、フッ化物イオンのこの膜における分配係数、透過係数と膜親水性との関係を検討した。

【実験】

<温度応答性ポリマーの重合> PVA の DMSO 溶液に NIPAAm 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°C、20 時間 *in situ* 重合した。

<製膜> *in situ* 重合により得られたポリマーと PVA、ポリアリルアミン塩酸塩 (PAAm) のポリマー溶液をガラスシャーレにキャスト後、160°C、20 分間熱処理し、グルタルアルデヒド溶液を用いて架橋することで温度応答性陰イオン交換膜を作製した。

<膜荷電密度の測定> 試料膜を 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> 2つのセルの間に膜を挟み、所定濃度の NaNO₃、NaF 混合溶液を用いて硝酸イオン、フッ化物イオンの透過実験を行い、その濃度-時間曲線から透過係数を算出した。

【結果と考察】

この膜の含水率は 15°Cの方が 50°Cよりも高い値を示した。これは膜中に含まれる poly(NIPAAm)の LCST より低温側では poly(NIPAAm)の親水性が高くなり、高温側では低くなるためである。また、含水率は C_{NIPA} が増加するにつれて、15°Cでは増加し、50°Cでは減少した。硝酸イオンとフッ化物イオンの分配係数の比(K_{NO_3}/K_F)は C_{NIPA} が増加するにつれて、15°Cでは減少し、50°Cでは増加した。このため硝酸イオンとフッ化物イオンの選択透過性(P_{NO_3}/P_F)は C_{NIPA} が増加するにつれて 15°Cでは減少し、50°Cでは増加した。よって、膜全体の親水性を温度とポリマー組成により制御することで、同符号・同価数イオンの選択透過性が制御可能となることが確認できた。

従来の研究では、膜構造を変えることで P_{NO_3}/P_F の値が変化したとの報告が行われているが、本研究で示すように温度や、ポリマー組成を変えることで P_{NO_3}/P_F を 1 以上 (硝酸イオン選択透過性) から、1 以下 (フッ化物イオン選択透過性) に大きく制御できる膜はまだ報告されていない。本研究では硝酸イオンとフッ化物イオンの選択透過性について検討したが、本研究の膜設計方法は他の同符号・同価数イオン間の選択透過性を有するイオン交換膜の開発に適用可能であると考えられる。

10

助成番号 0410

同符号・同価数イオン間選択性を有する親水性高分子陰イオン交換膜 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：堀 憲次（山口大学工学部応用化学工学科）

上村明男（山口大学工学部応用化学工学科）

1. 研究目的

現在、イオン交換膜は海水からの製塩、工業廃水からの重金属イオンの分離回収、食品製造などの幅広い分野で応用されている。これらのイオン交換膜は高い異符号イオン間選択性を有し、また高い同符号・異価数イオン間選択性を有するイオン交換膜の開発も行われているが、最近、さらに高いイオン選択性を有するイオン交換膜の開発が望まれている。例えばイオン交換膜法による海水からの製塩に使用されているスチレンージビニルベンゼン系陰イオン交換膜において臭素イオンは塩化物イオンよりも選択的に透過するため、海水中に存在する臭素イオンが濃縮されて製造塩中の臭素イオン組成比が高くなることが問題となっている。また地下水などの水資源において、メトヘモグロビン血症などの原因となる硝酸イオン¹⁾、斑状歯などの原因となるフッ素イオン²⁾などの有害イオンの地下水からの除去が強く望まれている。これらのことから同符号・同価数イオン間選択性を有するイオン交換膜が求められている。

膜中のイオン選択透過性は拡散選択性と分配選択性の積となることから、高い同符号・同価数イオン間選択性を有するイオン交換膜の材料設計の方法として、(1)緻密な網目構造による膜中イオン拡散係数の制御³⁻⁷⁾、(2)イオンと膜の親和性を変えることによる膜中イオン分配係数の制御⁸⁻¹¹⁾、が考えられる。しかし前者は膜抵抗が増加することが避けられないため後者の手法による膜設計が望まれる。

そこで本研究では、温度に応答して親・疎水性が変化するN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAAm)¹²⁻¹⁵⁾をポリビニルアルコール(PVA)中においてin situ重合したポリマー、及びポリカチオンとしてポリアリルアミン(PAAm)をブレンドすることで相互貫入網目構造を形成させ、これらのポリマー組成及び温度を変えることで膜の親・疎水性の制御が可能な温度応答性陰イオン交換膜を作製した¹⁶⁾。そして同符号・同価数アニオンの一例として親水性が大きく異なる硝酸イオン、フッ化物イオンのこの膜における分配係数、透過係数と膜親水性との関係を検討した。

2. 研究方法

2.1 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°C、20 時間 *in situ* 重合した。得られた反応溶液を 80°C 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°C で乾燥させた。

2.1 温度応答性陰イオン交換膜の作製

上述した *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) のポリマー溶液をガラスシャーレにキャスト後、160°C、20 分間熱処理し、グルタルアルデヒド溶液を用いて架橋することで温度応答性陰イオン交換膜を作製した。

2.3 膜含水率の測定

作製した膜の含水率(H)は、熱処理後の乾燥重量 D_w [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 W_w [g]を式(1)に代入することで算出した。

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

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。

2.4 分配係数の測定

作製した膜を 100 ml の 1.0×10^{-3} M NaF-NaNO₃ 混合水溶液に所定温度において 1 h 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 15 h 浸漬させた。その後、25 °C で 1.0×10^{-3} M Na₂SO₄ 水溶液 30 ml に膜を 15 h 浸漬させた。この溶液の F イオンと NO₃⁻ イオンの濃度をイオンクロマトグラフを用いて測定した。

分配係数 K_i は式 (2) と式 (3) から算出した。

$$K_i = \frac{\bar{C}_i}{C_i} \quad (2)$$

$$\bar{C}_i = \frac{V \times C_a}{W_w - D_w} \quad (3)$$

ここで式(2)において、 \bar{C}_i は膜中のイオン濃度 [mol dm⁻³]、 C_i は外部溶液イオン濃度 [mol dm⁻³]を示す。また式(3)において水の比重を 1.0 とし、 C_a 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]、 W_w は膜の湿潤重量 [g]、 D_w は膜の乾燥重量 [g]を示す。

2.5 膜荷電密度の測定

試料膜を 2 つのセル間に挟み、そ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 $r = 5$ に保持した状態で両セルの濃度を变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 濃度と測定膜電位との関係は Teorell-Meyer and Sievers 理論式¹⁷⁻¹⁸⁾を用いて解析した。

2.6 拡散透析実験

作製した温度応答性陰イオン交換膜のイオン選択透過性を評価するために、Fig. 1 に示す系で 10°C、50°C で拡散透析実験を行った。両セルの間に膜を挟み、Cell₁ には 1×10⁻²M NaF-NaNO₃ 混合水溶液を 400 ml、Cell₂ には 1×10⁻⁴M NaF-NaNO₃ 混合水溶液を 100 ml 入れ、Cell₂ における 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。

透過係数 P_i [m² s⁻¹] を式 (4) から算出した。

$$P_i = \frac{V_0 \cdot d \cdot \Delta C_i^I}{(C_{i,0}^L - C_{i,0}^R) \cdot S \cdot \Delta t} \quad (4)$$

ここで V は Cell₁ の体積[m³]、 d は膜厚[m]、 C_i^L 、 C_i^R はそれぞれ Cell₁ 及び Cell₂ 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。また選択透過係数(α)は式(5)に F⁻イオンの透過係数(P_F)、NO₃⁻イオンの透過係数(P_{NO_3})を代入することにより算出した。

$$\alpha = \frac{P_{NO_3}}{P_F} \quad (5)$$

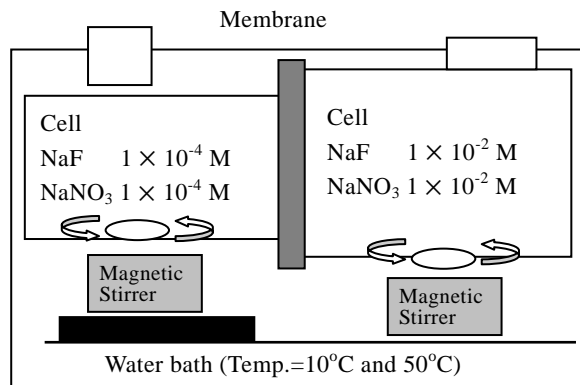


Fig.1 Apparatus for permeation experiment.

3. 研究結果と考察

3.1 膜含水率の温度依存性

Fig. 2 は温度応答性陰イオン交換膜の含水率(H)と poly(NIPAAm)含有量(C_{NIPAAm})の関係を示す。どのポリマー組成の膜においても、15°C の含水率の方が 50°C の含水率よりも高い値を示した。これは膜中に含まれる poly(NIPAAm)の下限臨界溶解温度(LCST)より低温の場合は温度応答性陰イオン交換膜の親水性が高く、LCST より高温の場合は poly(NIPAAm)の親水性が低くなるためである。

また、昨年度の報告書において述べた温度応答性中性膜と比較すると、高温時の含水率は温度応答性陰イオン交換膜の方が高い値を示した。これは、温度応答性陰イオン交換膜は高分子カチオンである PAAm を含有しているため、対イオンによる浸透圧が発生し、中性膜よりも膨潤するためである。また poly(NIPAAm) 含有量と含水率との関係においては C_{NIPA} が増加するにつれて含水率は、15°C で増加し、50°C では逆に減少した。これは、LCST 以下の温度では poly(NIPAAm) の親水性が膜マトリックスである PVA よりも高いために、 C_{NIPA} が増加するにつれて膜の親水性が高くなり、LCST 以上の温度では poly(NIPAAm) の親水性が PVA よりも低いために、 C_{NIPA} が増加するにつれて膜の親水性が低くなるためである。以上の結果から、本研究で作製した温度応答性陰イオン交換膜は温度とポリマー組成の2つのパラメーターにより、膜の親水性を制御可能であることが明らかとなった。

3.2 膜荷電密度の温度依存性

Fig. 3 に 25°C、50°C での膜荷電密度と poly(NIPAAm) 含有量 (C_{NIPA}) との関係について示す。どのポリマー組成の膜においても、50°C の荷電密度の方が 25°C の荷電密度よりも高い値を示した。この原因は、一般にイオン交換膜において荷電密度はイオン交換容量を膜中に含まれる水の体積で割った値により定義され、この膜のイオン交換容量は温度依存性を示さないが、膜含水率は Fig. 2 に示すように昇温により低下するためである。25°C では荷電密度は C_{NIPA} に依存せず、ほぼ一定の値を示したが、50°C では C_{NIPA} が増加するにつれて荷電密度が増加した。これは、Fig. 2 で示すように、50°C においては C_{NIPA} が増加するにつれて含水率が低下するためである。

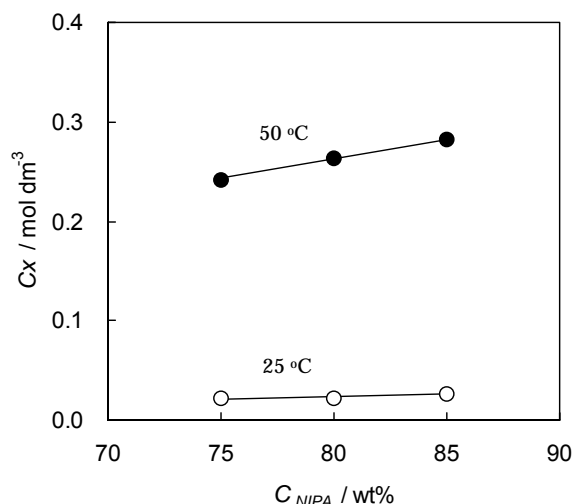


Fig.2 Water content of the membranes, H , as a function of NIPAAm

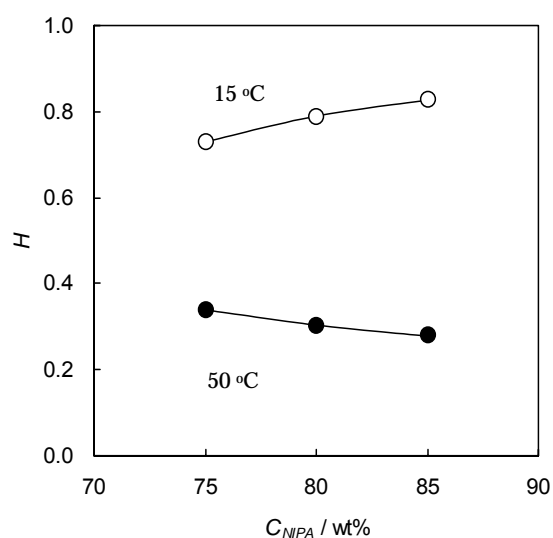


Fig.3 Charge density of the membranes, C_x , as a function of NIPAAm content. C_{NIPA} .

3.3 分配係数の温度依存性

Fig. 4 に温度応答性陰イオン交換膜における 15°C での分配係数と poly(NIPAAm)含有量(C_{NIPA})との関係を示す。15°C では C_{NIPA} が増加するにつれて、フッ化物イオンの分配係数は増加したが、硝酸イオンの分配係数は減少した。これは、Fig. 2 に示したように、15°C では C_{NIPA} が増加するにつれて膜の親水性が増すため、 C_{NIPA} が増加するにつれて親水性の高いフッ化物イオンと膜の親和性が高くなり、親水性の低い硝酸イオンと膜の親和性が低くなるためであると考えられる。また昨年度の報告書で述べた温度応答性中性膜の分配係数と比較すると、フッ化物イオン、硝酸イオンともに、温度応答性陰イオン交換膜の方が高い値を示した。これは、この膜の方が膜中に PAAm を含有しており、対イオンとしてアニオンを膜内に取り込むためである。

一方、Fig. 5 に示すように、50°C では C_{NIPA} が増加するにつれて硝酸イオン、フッ化物イオンの分配係数は共に減少した。特にフッ化物イオンの分配係数の方が硝酸イオンよりも C_{NIPA} が増加するにつれてより大きく減少している。これは 50°C では C_{NIPA} が増加するにつれて、膜の親水性が低下するためである。また、温度応答性中性膜と比較すると、温度応答性陰イオン交換膜の方が 50°C での分配係数は約 100 倍高くなり、フッ化物イオン、硝酸イオンどちらのイオンにおいても、15°C の分配係数よりも 50°C の分配係数の方が高い値を示した。これは 50°C においてこの膜の荷電密度が高くなるため、対イオンとして膜内に取り込まれるアニオンの量が多くなるからである。

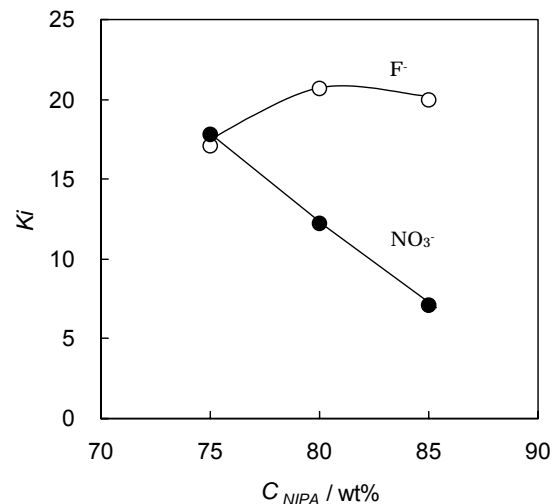


Fig.4 Partition coefficient of the anions in the membranes, K_i , at 15°C as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

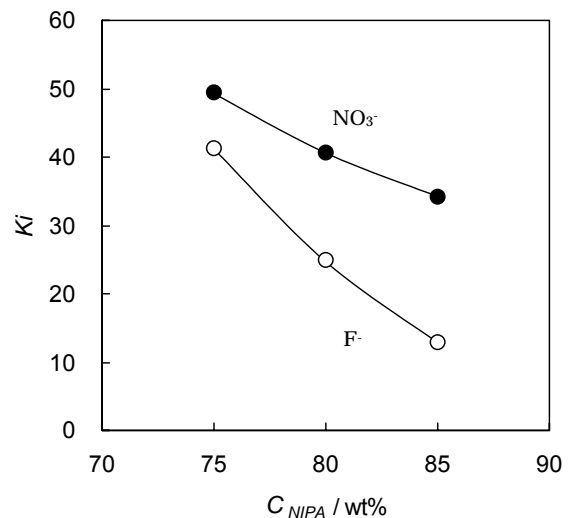


Fig.5 Partition coefficient of the anions in the membranes, K_i , at 50°C as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

Fig.6 は温度応答性陰イオン交換膜における硝酸イオンとフッ化物イオンの分配係数比(K_{NO_3}/K_F)と poly(NIPAAm)含有量(C_{NIPA})との関係を示す。 C_{NIPA} が増加するにつれて、 K_{NO_3}/K_F は15°Cでは減少し、50°Cでは増加した。これは、Fig.2 で示したように C_{NIPA} が増加するにつれて15°Cでは膜の親水性が高くなり、50°Cでは膜の親水性が低くなるためである。50°Cにおいて K_{NO_3}/K_F の値が1以上であることはこの膜が疎水性イオンである硝酸イオンを選択的に膜中に取り込むことを示し、また15°Cにおいて K_{NO_3}/K_F が1以下であることはこの膜がこの温度において、親水性イオンであるフッ化物イオンをより選択的に取り込むことを示している。これらの結果より、温度応答性陰イオン交換膜のイオン分配係数は温度とポリマー組成により制御可能であることが明らかとなった。

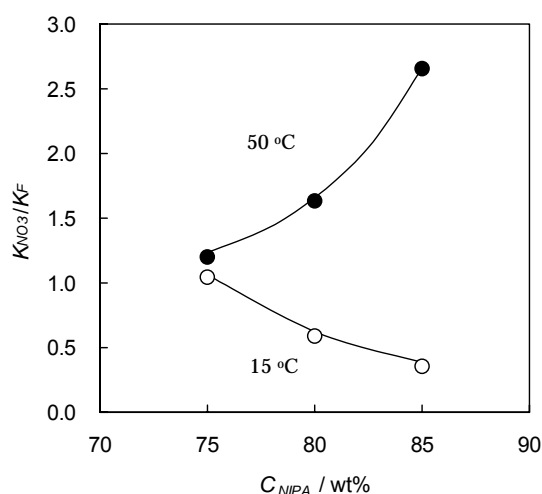


Fig.6 Partition coefficient ratio of the anions in the membranes between NO_3^- and F^- ions as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

3.4 透過係数の温度依存性

Fig. 7には15°Cにおける温度応答性陰イオン交換膜のアニオン透過係数と poly(NIPAAm)含有量(C_{NIPA})との関係について示す。 C_{NIPA} が増加するにつれて、硝酸イオン、フッ化物イオン共に透過係数は増加した。これは Mackie and Mares 理論式¹⁹⁾から、イオン移動度が含水率に依存し、Fig. 2で示したように、 C_{NIPA} が増加するにつれて、15°Cでは含水率が増加するため、拡散係数が増加し、透過係数も増加したと考えられる。

また、 C_{NIPA} が増加するにつれて膜の親水性が高くなるため、 $C_{NIPA} = 85$ wt%の場合、 K_{NO_3}/K_F が1以下になり、硝酸イオンの透過係数よりもフッ化物イオンの透過係数の方が高い値を示したと考えられる。

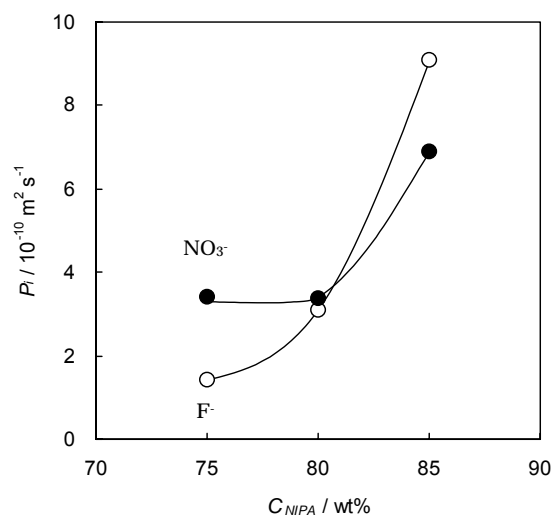


Fig.7 Permeability coefficient of the anions in the membranes, K_i , at 15°C as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

50°Cでは、Fig. 8で示すように、 C_{NIPA} が増加するにつれて、硝酸イオン、フッ化物イオンともに透過係数は増加した。また、フッ化物イオンに比べ、硝酸イオンの透過係数が高くなった。これはFig. 2に示したように、50°Cではこの膜の親水性が低下するため、親水性の低い硝酸イオンと膜の親和性が高くなり、硝酸イオンの透過性が高くなったと考えられる。温度応答性中性膜の場合と比較すると、すべての点において温度応答性陰イオン交換膜の方がかなり高い透過係数を示した。これは温度応答性陰イオン交換膜ではドナン分配により膜中のアニオン濃度が高くなるためであると考えられる。

Fig. 9は、15°C、50°Cにおける選択透過性(P_{NO_3}/P_F)と C_{NIPA} との関係を示す。 C_{NIPA} が増加するにつれてイオン選択透過性は、15°Cでは減少し、50°Cでは増加した。これは、上述したように、 C_{NIPA} が増加するにつれて、15°Cでは膜の親水性が高くなり、50°Cでは低くなるためである。

昨年度の報告書における中性膜の選択透過性と比較すると、低温、高温ともに、温度応答性陰イオン交換膜の方が低い値を示した。これは分配係数の時と同様に、ドナン分配によりアニオンが膜中に含有されやすくなるため、選択性は低下すると考えられる。また、低温においては、ドナン分配と化学親和力による分配の両方の効果により、 C_{NIPA} が85 wt%の時に P_{NO_3}/P_F が1以下の値を示した。この結果から、さらに膜の親水性を高めるか、荷電基を多く導入することで、よりフッ化物イオン選択性を有する陰イオン交換膜の作製が期待できる。

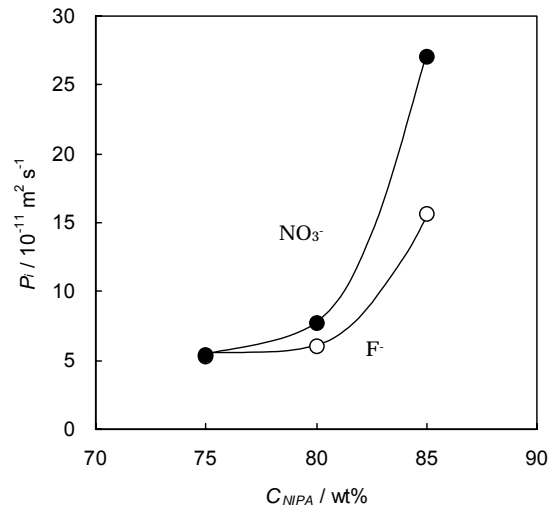


Fig.8 Permeability coefficient of the anions in the membranes, K_i , at 50°C as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

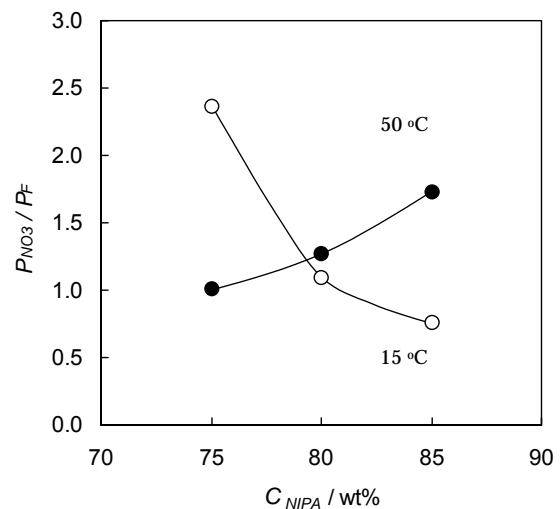


Fig.9 Permeability coefficient ratio of the anions in the membranes between NO_3^- and F^- ions as a function of NIPAAm content, C_{NIPA} .

4. 結 言

本研究では、PVA と NIPAAm の in situ ポリマー、PAAm から膜の親水性、荷電密度が温度、ポリマー組成により制御可能な温度応答性陰イオン交換膜を作製した。

この膜の含水率は 15°C の方が 50°C よりも高い値を示した。これは膜中に含まれる poly(NIPAAm)の LCST より低温側では poly(NIPAAm)の親水性が高くなり、高温側では低くなるためである。また、含水率は C_{NIPA} が増加するにつれて、15°C では増加し、50°C では減少した。硝酸イオンとフッ化物イオンの分配係数の比(K_{NO_3}/K_F)は C_{NIPA} が増加するにつれて、15°C では減少し、50°C では増加した。このため硝酸イオンとフッ化物イオンの選択透過性(P_{NO_3}/P_F)は C_{NIPA} が増加するにつれて 15°C では減少し、50°C では増加した。よって、膜全体の親水性を温度とポリマー組成により制御することで、同符号・同価数イオンの選択透過性が制御可能となることが確認できた。

従来の研究では、膜構造を変えることで P_{NO_3}/P_F の値が変化したとの報告が行われているが、本研究で示すように温度や、ポリマー組成を変えることで P_{NO_3}/P_F を 1 以上 (硝酸イオン選択透過性) から、1 以下 (フッ化物イオン選択透過性) に大きく制御できる膜はまだ報告されていない。本研究では硝酸イオンとフッ化物イオンの選択透過性について検討したが、本研究で作製したイオン交換膜は他の同符号・同価数イオン間の選択透過に応用可能であると考えられる。また今後、ポリマー組成や架橋方法を最適化することで、より選択性の高い陰イオン交換膜の開発が期待できる。

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. Membr. 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. Membr. Sci.*, **100**, 229 (1995).
- [9] T. Sata, K. Teshima and T. Yamaguchi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **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] S. Kurihara, S. Sakamaki, S. Mogi, T. Ogata and T. Nonaka, *Polymer*, **37**, 1123 (1996).
- [13] G. Chen, A. S. Hoffman, *Nature*, **373**, 49 (1995).

- [14] T. Shimizu, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomaterials*, **24**(13), 2309 (2003).
- [15] H. Kanazawa, Y. Matsushima, T. Okano, *Source Adv. Chromatogr*, **41**, 311 (2001).
- [16] T. Yamakawa, C. Miyamoto, S. Ishida, M. Higa and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. J.*, **29**(6), 2599 (2004).
- [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, P. Meares, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A***232**, 498 (1955).

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

Mitsuru Higa, Kenji Hori and Akio Kamimura

Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Yamaguchi University

Summary

We describe design and preparation of temperature responsive anion-exchange membranes, which can control the permselectivity between anions with same sign and same valence in response to temperature changes.

A temperature-responsive polymer was prepared by *in situ* polymerization of N-isopropylacrylamide in poly(vinyl alcohol) (PVA). Poly(NIPAAm) chains in the membranes give the membranes high water content at temperatures below their lower critical solution temperature (LCST) (32 °C), and low water content at temperatures above the LCST. A mixture of dimethyl sulfoxide solution of the polymer obtained, poly(allylamine) (PAAm) and PVA was cast on teflon plate. The membrane obtained was crosslinked in an aqueous solution of glutaraldehyde at 25 °C for 24 h. The water content was obtained from the weights in the dry state and in the wet state. The charge density at various temperatures was estimated by measuring membrane potential across the membrane. Permeation experiments at 15 and 50 °C were performed, using an acrylic plastic cell of two parts separated by the membrane to investigate the permselectivity between fluoride and nitrate ions.

The water content of the membrane decreases with increasing temperature because the hydrophilicity of the poly(NIPAAm) chains decreases. The water content decreases with poly(NIPAAm) content, C_{NIPA} , at 15 °C and increases at 50 °C. The charge density at 50 °C is larger than that at 15 °C because the water content at 50 °C is lower than that at 15 °C. The ratio of the partition coefficient between nitrate and fluoride ions (K_{NO_3}/K_F) decreases with C_{NIPA} at 10 °C and increases at 50 °C. The permselectivity, which is defined as the division of permeation coefficient of NO_3^- ion to that of F^- ion, increases at 50 °C, but decreases at 15 °C with increasing poly(NIPAAm) content because of the change of the membrane hydrophilicity. This indicates that the permselectivity between the ions through the membrane can be controlled by changing the temperature and the poly(NIPAAm) content. The membranes have permselectivity for fluoride ions under the conditions at temperatures below the LCST and $C_{PVA} = 85$ wt %, and for nitrate ions under the other conditions. These results indicate that the permselectivity between anions with same sign and same valence through the temperature-responsive anion-exchange membranes can be controlled by changing the hydrophilicity of the membrane.