

海水からの有価資源回収のための高分子擬似液膜の創成

吉川 正和

京都工芸繊維大学大学院生体分子工学専攻

概要 日本は、その国土面積は 38 万平方キロメートルと世界で第 61 位であるが、領海を含めた排他的経済水域の面積は国土面積の 12 倍にあたる 447 万平方キロメートルと大きく、世界第 6 位に位置し、わが国は海洋国家としては大国である。海水中に微量に存在している金属イオンを選択的に輸送する分離膜の出現により、地球海洋にあると推定される約 40 億トンの溶存ウラニウム、その他の溶存金属イオンの利用も可能になる。すなわち、分離膜の新たな適用分野として、海水中に微量に溶存している有用金属を回収する、「水性冶金」への応用が考えられる。この場合、その膜形態としては流動キャリアー膜(液膜)と固定キャリアー膜の二つの膜形態が考えられる。後者の場合、流動キャリアー膜と比較して安定な膜を与えるが、標的金属イオンに適合するキャリアーを導入し固定化する必要があり、その膜素材の調製に多大な時間と労力を要する。一方、前者の流動キャリアー膜においては、標的金属イオンの認識・膜への取り込みに適したキャリアーを、流動キャリアー膜を構成する膜マトリックスに溶解することにより、あらゆる金属イオンに適用可能な流動キャリアー膜を簡便に提供することが可能となる。ただし、これまでも多く報告されているように、有機溶媒を膜マトリックスとして採用することは、その膜の安定性に問題があり適さない。これを解決する方策として、操作温度においてゴム状態を呈する高分子材料を膜マトリックスにもつ高分子擬似液膜の膜形態が考えられる。

新規な高分子擬似液膜を、操作条件下でゴム状態を呈する poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA) を膜構成マトリックス、dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) をトランスポーターとすることにより創成した。KCl をモデル基質として採用することにより膜性能評価を行った。本研究において創成された高分子擬似液膜は KCl を膜輸送した。K⁺ の流束は、膜内のトランスポーター濃度に比例し、また、膜を介しての基質濃度の差の二乗に比例した。このことより、キャリアー拡散機構によって膜輸送が行われていると結論された。膜輸送速度は高分子擬似液膜を構成する膜素材の分子量に依存し、膜構成成分である P2EHA の分子量の低下に伴い、流束は上昇した。また、膜輸送は操作温度に依存し、温度の上昇に伴い、流束は増加した。

さらに、高い流束を与える高分子擬似液膜を創成することにより、海水中に微量に溶存している有用金属を回収する、「水性冶金」への高分子擬似液膜の適用が可能となる。

1. はじめに

日本は、その国土面積は 38 万平方キロメートルと世界で第 61 位であるが、領海を含めた排他的経済水域の面積は国土面積の 12 倍にあたる 447 万平方キロメートルと大きく、世界第 6 位に位置し、わが国は海洋国家としては大国である。海水中に微量に存在している金属イオンを選択的に輸送する分離膜の出現により、地球海洋にあると推定される約 40 億トンの溶存ウラニウム、その他の溶存

金属イオンの利用も可能になる。すなわち、分離膜の新たな適用分野として、海水中に微量に溶存している有用金属を回収する、「水性冶金」への応用が考えられる。この場合、その膜形態としては図 1 に示すように、流動キャリアー膜(液膜)と固定キャリアー膜の二つの膜形態が考えられる。後者の場合、流動キャリアー膜と比較して安定な膜を与えるが、標的金属イオンに適合するキャリアーを導入し固定化する必要があり、その膜素材の調製に多大な時

間と労力を要する。一方、前者の流動キャリアー膜においては、標的金属イオンの認識・膜への取り込みに適したキャリアーを、流動キャリアー膜を構成する膜マトリックスに溶解することにより、あらゆる金属イオンに適用可能な流動キャリアー膜を簡便に提供することが可能となる。ただし、これまでも多く報告されているように、有機溶媒を膜マトリックスとして採用することは、その膜の安定性に問題があり適さない。これを解決する方策として、高分子/液晶複合膜^{1,2)}、オルガノゲル膜^{3,4)}、高分子/可塑剤複合膜⁵⁻⁷⁾が提案されている。高分子物性の知識を利用することにより、これら三種類の改良型液膜に加え4番目の改良型液膜が考えられる。生体膜においては脂質二分子膜がキャリアー機能をもつタンパクに対して溶媒様の機能を示している。脂質二分子層の流動性ならびに極性を考慮することにより脂質二分子層の代替化合物としての合成化合物としてゴム状高分子化合物が考えられる。

ここに述べてきた、高分子物性の知識を結集することにより得られる液膜を、安定化を目指した4番目の液膜として、本助成研究者らは高分子擬似液膜 (Polymeric Pseudo-Liquid Membrane)⁸⁾と呼んでいる。従来から提案

されている三種類の安定化液膜と比較して、究極的にシンプルかつ汎用、安価なゴム状高分子により液膜を獲得することは、過去ならびに現在において、膜科学者ならびに膜技術者が到達しえなかった盲点ともいえるアイデアである。

本研究は、長年その有効性が認識されながらも安定性の欠如から実現が遅れている液膜による物質分離を飛躍的に前進させると共に、その液膜により 447 万平方キロメートルの面積を有するわが国の排他的経済水域より有用金属イオンを回収する「水性冶金膜」の具現化を可能にするものである。本研究課題の遂行により得られる知見は、わが国の利益のみならず、世界的な資源問題の解決にも貢献するものである。

本研究においては、予備的検討の結果をも考慮し、高い透過流束を獲得することが期待される、ガラス転移温度が約 60°C に観察される、poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA)より高分子擬似液膜を創成し、高分子擬似液膜の膜輸送機構の解明を行った。

2. 実験

2.1 P2EHA の調製

P2EHA の重合は、2,2'-azobis(2-methylpropionitrile) (AIBN)を重合開始剤に用いた通常のラジカル重合ならびに、benzyl 2-bromo-2-methylpropionate/CuBr を採用した原子移動ラジカル重合 (ATRP)により行った。得られた P2EHA の特性解析として数平均分子量、分子量分布指数、ガラス転移温度を表 1 にまとめて示す。

2.2 高分子擬似液膜の調製

高分子擬似液膜は 100.0 mg の P2EHA と 2.5 mg、5.0 mg、7.5 mg の DB18C6 を 1.0 cm³ の CHCl₃ に溶解した溶液を 48 mm 内径のシャーレに投入し、これに PTFE 多孔膜 (Omnipore Membrane Filter (Millipore Corporation));

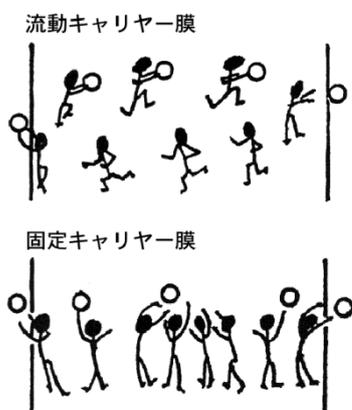


図1. キャリアー膜の2形態

表1. 高分子擬似液膜素材 (P2EHA) の特性解析

| | $10^{-3} M_n$ | M_w / M_n | $T_g / ^\circ\text{C}$ |
|----------------------|---------------|-------------|------------------------|
| P2EHA-1 ^a | 19.8 | 2.86 | -60.5 |
| P2EHA-2 ^b | 9.8 | 1.20 | -63.2 |
| P2EHA-3 ^b | 7.9 | 1.19 | -65.8 |

^a Prepared by using AIBN as an initiator

^b Prepared by ATRP

直径, 47 mm; 孔径, 0.10 μm ; 空隙率, 0.80; 膜厚, 80 μm) を浸漬した。このシャーレをデシケータに入れ、一旦減圧することにより、確実に CHCl_3 溶液の含浸を行った。溶媒は 25°C にて 5 時間、さらに 40°C にて 24 時間乾燥することにより除去した(図 2)。

コントロール膜は、100.0 mg の P2EHA を 1.0 cm^3 の CHCl_3 に溶解し、これを高分子擬似液膜の調製と同様の方法により含浸した。

2.3 膜輸送実験

図 3 に示したような膜輸送実験装置でもって性能評価を行った。空隙率を考慮した有効膜面積は 2.4 cm^2 であった。セルの体積は、それぞれ 40 cm^3 であった。L-side に所定濃度の KCl 水溶液を供給し、R-side には純水を供給した。膜輸送実験は 40°C (313 K)、30°C (303 K)、20°C (293 K) のそれぞれの温度条件にて行った。それぞれの溶液はマグネティックスターラーによって攪拌した。透過側(R-side)の KCl 濃度は Kohlrausch ブリッジによって測定される抵抗値より算出される伝導度でもって決定した。

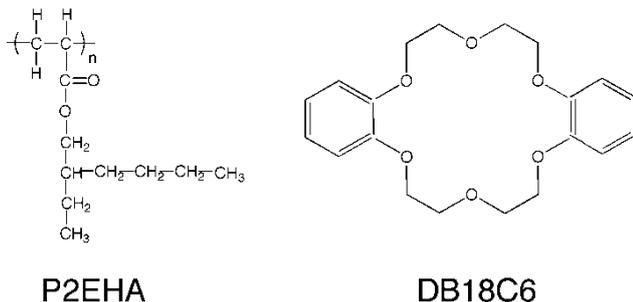


図2. 膜素材(P2EHA)とモデルトランスポーター(DB18C6)の化学構造

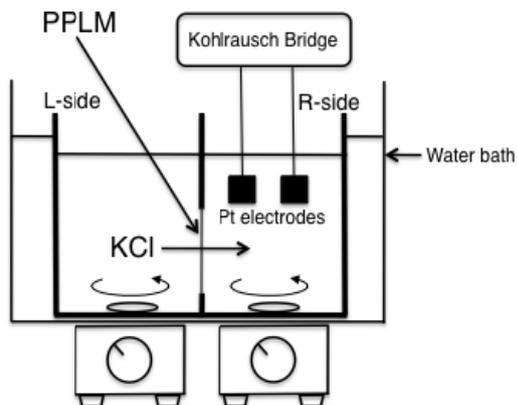


図3. 膜輸送実験装置の模式図

3. 結果と考察

3.1 KCl の膜輸送の経時変化

図 4 に、それぞれの分子量をもつ P2EHA を膜マトリックスとして有する高分子擬似液膜による KCl 輸送の 40°C における経時変化を示した。それぞれの直線部分を定常状態と見なした。コントロール膜においても KCl の輸送が観

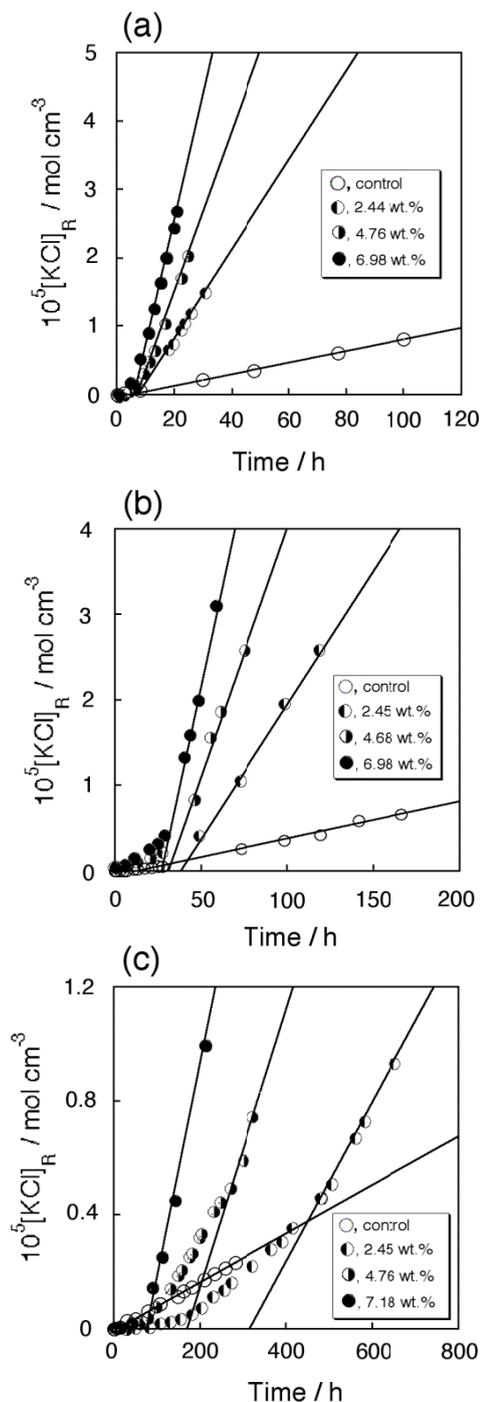


図 4. 膜輸送の経時変化。(a) $M_n=7.9 \times 10^3$; (b) $M_n=9.8 \times 10^3$; (c) $M_n=1.98 \times 10^4$ (輸送温度, 40°C)

察された。換言すれば、イオンあるいは DB18C6 とコンプレックスを形成しないイオン対の単純拡散が起こっていると結論された。

3.2 高分子擬似液膜を介しての KCl の膜輸送機構

KCl のような1価—1価イオンの膜輸送において、単純拡散と促進輸送とが同時に観察される場合、その流束は式 (1) で表せられる^{9,10}。

$$J_{C,obsd} = (D_{CA}k/\delta)[K^+]^2 + (D_{CLA}kK[DB18C6]/\delta)[K^+]^2 \quad (1)$$

KCl が単純拡散のみならずトランスポーターによる促進輸送によっても膜輸送されているとき、膜内のトランスポーター濃度ならびに膜を介しての $[K^+]$ の差の二乗に比例する。この観点より、流束のこれらへの依存性を検討することにした。なお、観察された流束 ($\text{mol cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) に膜厚 δ (cm) を乗じた流束 ($\text{mol cm cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) でもって表す。

図 5 に、それぞれの高分子擬似液膜の流束 J_C のトランスポーター濃度依存性を示した。いずれの P2EHA から調製された高分子擬似液膜も、トランスポーター濃度 0 において単純拡散の流束を通る直線を示した。このようなトランスポーター濃度依存性を流束が示すことより、高分子擬似液膜による膜輸送が fixed-site jumping 機構ではなく、キャリアー拡散機構によって行われていると結論された¹¹⁻¹³。言い換えれば、膜マトリックスである P2EHA がトランスポーター/基質複合体が膜内を自由に拡散出来るほどの高い流動性を有しており、通常の液膜^{9,10}と同様に KCl の

膜輸送が行われていると結論された。

次に、膜を介しての基質濃度 $[K^+]$ 依存性を検討することにした。式 (1) に従って膜輸送されるならば、流束は $[K^+]$ の二乗に比例することが予想される。その依存性を図 6 にまとめて示す。促進輸送による流束ならびに単純拡散による流束ともに、 $[K^+]$ の対数に対する流束の対数のプロットは直線を与え、その傾きは 2 であった。

図 5 ならびに図 6 より、本実験において創成された高分子擬似液膜を介しての K^+ の膜輸送はキャリアー拡散機構によって行われていると結論された。

3.3 膜輸送の温度依存

膜構成マトリックスである P2EHA が、膜輸送条件下でガラス状態を取るなら、 K^+ の膜輸送は殆ど観察されないことが予想される。また、膜構成成分である P2EHA の流動性が低下することにより、 K^+ の流束の低下が起こることが予想される。この観点より、40°C (313 K) の膜輸送実験に加えて、30°C (303 K) ならびに 20°C (293 K) の膜輸送実験を行った。それぞれの温度条件における膜輸送の経時変化を図 7 に示す。操作温度の低下に伴い、経時変化の定常状態における傾きは減少していることが図 7 より分かる。

K^+ の流束を操作温度の絶対温度の逆数に対してプロットする、いわゆる、Arrhenius プロットを取ることで、 K^+ の膜輸送の見かけの活性化エネルギーを算出することが出来る。この観点より、プロットした Arrhenius プロットを図 8 に示す。P2EHA より創成された高分子擬似液膜の K^+ 膜輸送の見かけの活性化エネルギーは 33.2 kJ mol^{-1} と決定された。ガラス転移温度が約 -10°C の poly(2-ethylhexyl methacrylate) (P2EH MA) から構成される高分子擬似液膜では 49.1 kJ mol^{-1} であった⁸。この K^+ の膜輸送の見かけの活性化エネルギーの低下は、高分子擬似液膜を構成する膜マトリックスである高分子膜素材のガラス転移温度の低下に依っていると結論される。

3.4 他膜との比較

本研究において創成された高分子擬似液膜による K^+ の膜輸送を、液膜¹⁴、高分子/可塑剤複合膜¹⁵、P2EHMA より誘導された高分子擬似液膜⁸の結果と比較した。高分子/可塑剤複合膜の研究では、DB18C6 をトランスポーターに用いた報告がなく、本報告においては dicyclohexyl-18-crown-6 (DC18C6) の膜輸送の結果を採用した。

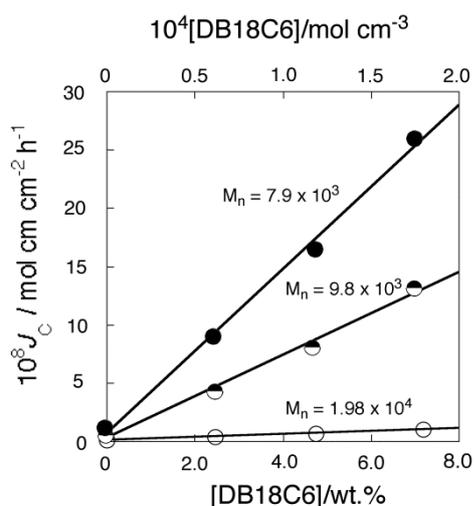


図 5. KCl 流束の DB18C6 濃度依存性 (輸送温度, 40°C (313 K))

これらの膜性能を比較するために、単位膜厚、単位トランスポーター濃度、単位基質濃度の二乗当たりの流束を

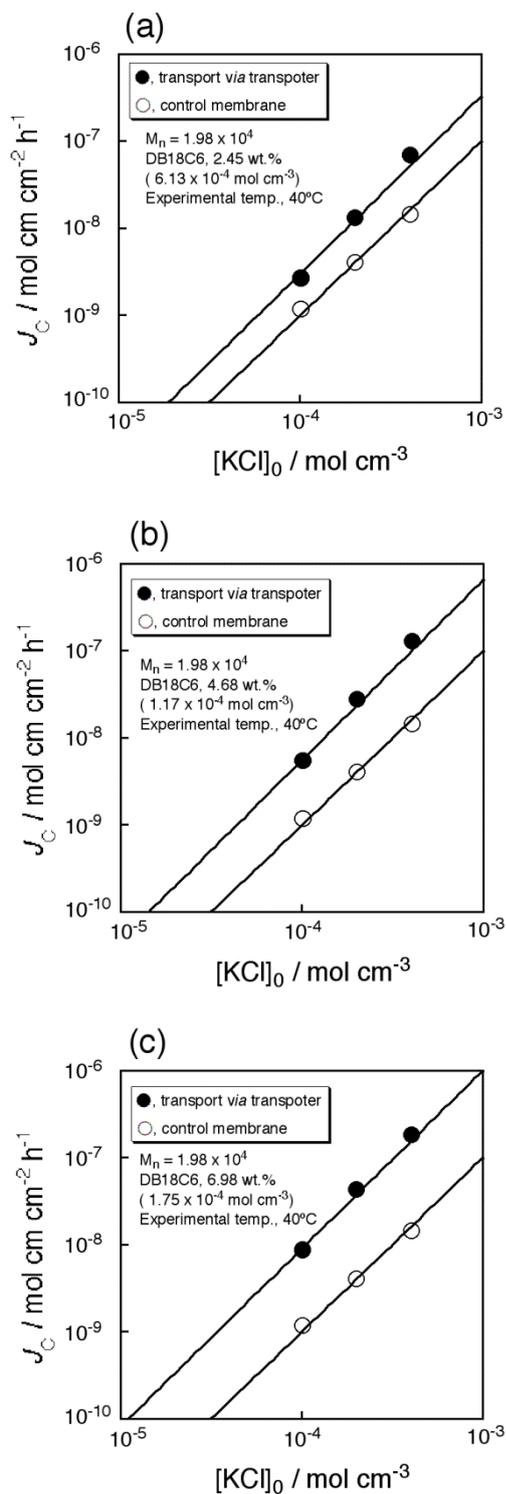


図 6. KCl 流束の基質 (KCl) 濃度依存性。(a) $M_n=7.9 \times 10^3$; (b) $M_n=9.8 \times 10^3$; (c) $M_n=1.98 \times 10^4$ (輸送温度, 40°C)

表 2 にまとめて示す。本研究において観察された K^+ の流束は液膜や高分子/可塑剤複合膜よりも高い値であった。

ガラス転移温度が -65°C よりも低い高分子材料を高分子擬似液膜の膜マトリックスとして採用することにより、さらに高い流束を与える高分子擬似液膜を獲得することが可能となろう。また、DB18C6 の代わりに、ある特定の金属イオンを基質特異的に認識するトランスポーターを採用することにより、任意の金属イオンを選択的に膜輸送する高分子擬似液膜の獲得が可能となる。

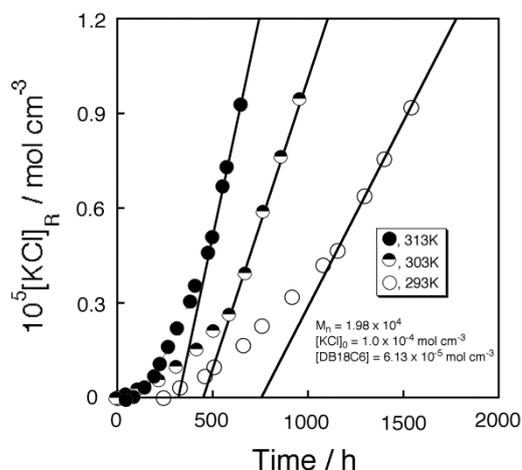


図 7. 各温度における KCl 膜輸送の経時変化

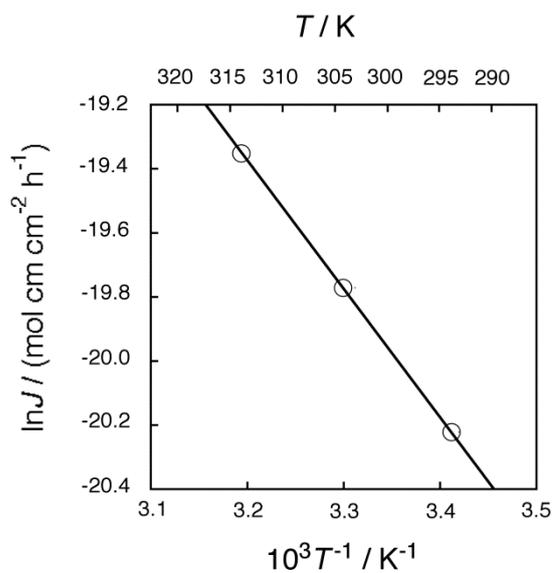


図 8. KCl 膜輸送の温度依存。 $M_n=1.98 \times 10^4$; $[\text{DB18C6}] = 6.13 \times 10^{-5} \text{ mol cm}^{-3}$

表 2. 種々の液膜との膜性能の比較

| membrane | J (normalized flux of K^+) | | flux ratio | Operating temp. / °C | T_g / °C |
|--|--|--|------------|----------------------|------------|
| | (mol cm cm ⁻² h ⁻¹) | | | | |
| | (mol cm ⁻³) (mol cm ⁻³) ² | | | | |
| P2EHA-1/DB18C6 ^a | 5.88×10^3 | | 35 | 40 | -60.5 |
| P2EHA-2/DB18C6 ^b | 6.58×10^4 | | 390 | 40 | -63.2 |
| P2EHA-3/DB18C6 ^c | 1.33×10^5 | | 800 | 40 | -65.8 |
| P2EHMA/DB18C6 ^d | 6.20×10^3 | | 37 | 40 | -14.3 |
| CHCl ₃ /DB18C6 ^e | 1.67×10^2 | | 1 | 25 | — |
| PIM/DC18C6 ^f | 2.37×10^2 | | 1.4 | 25 | — |

^a Present study; M_n of P2EHA = 1.98×10^4

^b Present study; M_n of P2EHA = 9.80×10^3

^c Present study; M_n of P2EHA = 7.90×10^3

^d Cited from ref. 8; M_n of P2EHMA = 2.50×10^3

^e Cited from ref. 14

^f Cited from ref. 15

4. 結論

新規な高分子擬似液膜を、操作条件下でゴム状態を呈する poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA) を膜構成マトリックスに、dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) をトランスポーターとすることにより創成した。KCl をモデル基質として採用することにより膜性能評価を行った。本研究において創成された高分子擬似液膜は KCl を膜輸送した。K⁺ の流束は、膜内のトランスポーター濃度に比例し、また、膜を介しての基質濃度の差の二乗に比例した。このことより、キャリアー拡散機構によって膜輸送が行われていると結論された。膜輸送速度は高分子擬似液膜を構成する膜素材の分子量に依存し、膜構成成分である P2EHA の分子量の低下に伴い、流束は上昇した。また、膜輸送は操作温度に依存し、膜輸送温度の上昇に伴い、流束は増加した。

さらに、高い流束を与える高分子擬似液膜を創成することにより、海水中に微量に溶存している有用金属を回収する、「水性冶金」への高分子擬似液膜の適用が可能となろう。

記号

D_{CA} = diffusion coefficient of the free solute [cm² s⁻¹]

D_{CLA} = diffusion coefficient of the complexed solute [cm² s⁻¹]

J_C = total flux of the diffusing solute, K⁺, across the

membrane per unit membrane thickness [$J_C = \delta \times J_{C,obsd}$; mol cm cm⁻² h⁻¹]

$J_{C,obsd}$ = observed total flux of the diffusing solute, K⁺, across the membrane [mol cm⁻² h⁻¹]

k = partition coefficient of the solute between water and the organic membrane [mol⁻¹ cm³]

K = equilibrium constant for the association [mol⁻¹ cm³]

δ = membrane thickness [cm]

[DB18C6] = total concentration of complexed and uncomplexed transporter, DB18C6 in the membrane [mol cm⁻³]

[K⁺] = concentration of the diffusing solutes, K⁺, in the source phase [mol cm⁻³]

文献

- 1) S. Shinkai, S. Nakamura, S. Tachiki, O. Manabe, T. Kajiyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3363-3365 (1985).
- 2) S. Shinkai, K. Tporigoe, O. Manabe, T. Kajiyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 933-935 (1986).
- 3) A. M. Nplenbroek, D. Bargaenman, C. A. Smolders, *J. Membr. Sci.*, **67**, 149-165 (1992).
- 4) E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, *Membrane*, **29**, 236-243 (2004).
- 5) M. Sugiura, *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 385-389

- (1981).
- 6) S. P. Kusumocahyo, T. Kanamoti, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *J. Membr. Sci.*, **244**, 251-257 (2004).
- 7) C. Sgarlata, G. arena, E. Longo, D. Zhang, Y. yang, R. A. Bartsch, *J. Membr. Sci.*, **323**, 222-251 (2008).
- 8) D. Naito, M. Yoshikawa, S. Maeda, H. Okushita, *Polym. J.*, **41**, 1005-1010 (2009).
- 9) C. F. Reusej, E. L. Cussler, *AIChE J.*, **19**, 735-741 (1973).
- 10) J. D. Lamb, J. J. Chrostensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3399-3403 (1980).
- 11) E. L. Cussler, R. Aris, A. Bhowan, *J. Membr. Sci.*, **43**, 149-164 (1989).
- 12) R. D. Noble, *J. Membr. Sci.*, **56**, 229-234 (1991).
- 13) J. A. Riggs, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 2765-2766 (1997).
- 14) M. Igawa, M. Tanaka, S. Izumi, Y. Kaneko, T. Yamabe, *Nippon Kagaku Kaishi*, 135-140 (1980).
- 15) A. J. Schow, R. T. Peterson, J. D. Lamb, *J. Membr. Sci.*, **111**, 291-295 (1996).

Polymeric Pseudo-Liquid Membranes for Recovery of Marine Metal Resources

Masakazu Yoshikawa

Department of Biomolecular Engineering
Kyoto Institute of Technology

Summary

Separation of mixtures with similar or same molecular dimensions will be attained by using a membrane bearing molecular recognition compounds or functional moieties, expressing molecular recognition ability toward the target substrate. In such a case, there are a couple of membrane systems, such as a liquid membrane and a fixed-carrier membrane, in which molecular recognition materials or functional moieties working as molecular recognition sites are attached to polymeric membranes via covalent bond. A liquid membrane with a transporter for a target molecule will directly reflect the affinity between the transporter and a given target substrate. Construction of liquid membrane is easier than that of fixed-carrier membrane, in other words, a liquid membrane would be constructed by one easy operation, dissolution of transporter into solvent. However, liquid membrane has drawback in long-term stability, such as the evaporation of the membrane solution and “wash-out” of the transporter and/or transporter/target molecule complex during the operation. Overcoming those drawbacks mentioned above, liquid membranes would be a promising and mighty method to separate a target substrate from a mixture containing compounds with similar or same molecular dimensions and showing similar or same chemical and/or physical properties. A polymeric pseudo-liquid membrane is expected to give durable liquid membrane systems.

Novel liquid membrane system, which has been named polymeric pseudo-liquid membrane, were constructed from poly(2-ethylhexyl acrylate) (P2EHA), which showed rubbery state under operating conditions, as a membrane matrix and dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) as a model transporter. The membrane performance was studied, adopting KCl as a model substrate. The present polymeric pseudo-liquid membranes transported KCl. The transport rate of K^+ was dependent on the concentration of transporter within the membrane and on the square of the concentration difference across the membrane, implying that the membrane transport was attained by carrier-diffusion mechanism. The membrane transport ability was greatly affected by molecular weight of membrane matrix. The K^+ flux was increased with the decrease in molecular weight of membrane matrix, P2EHA. The flux was also dependent on the operating temperature; the transport rate of K^+ was increased with rise in the operating temperature. The present study revealed that polymeric pseudo-liquid membranes are applicable to membrane separation as one of liquid membrane transport systems for the recovery of marine metal resources.