新規な高分子擬似液膜の創成

ー海水からの有用金属資源回収ならびに海洋環境保全への適用-

吉川 正和

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科生体分子工学専攻

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」への応用が期待される。また、核廃棄物の海洋汚染防 止など環境保全においても活躍が期待される。この場合、その膜形態としては流動キャリヤー膜(液膜)と固定キャリヤー 膜の二つの膜形態が考えられる。後者の場合、流動キャリヤ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 するキャリヤ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 リヤー膜においては、標的金属イオンの認識・膜への取り込みに適したキャリヤーを、流動キャリヤ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ヤー膜を簡便に提供することが可能となる。た だし、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 poyoleylacrylamide (P18AAm)を膜構成マトリックス、 dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)ならびに dibenzo-21- crown-7 (DB21C7)をキャリヤーとすることにより創製した。KCI ならび に CsCl 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。本研究において創製された高分子擬似液膜はそれ らの基質を膜輸送した。流束は、膜内のキャリヤー濃度に比例し、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、キャリヤ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製することにより、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」ならびに海洋環境汚染の防止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、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。また、昨今問題となっている核廃棄物の海 洋汚染防止など環境保全においても、分離膜の適用が考 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、 流動キャリヤー膜(液膜)と固定キャリヤー膜の二つの膜 形態が考えられる。後者の場合、流動キャリヤー膜と比較 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

リヤ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、前者の流動キャリヤ ー膜においては、標的金属イオンの認識・膜への取り込 みに適したキャリヤーを、流動キャリヤー膜を構成する膜 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ヤー膜を簡便に提供することが可能と なる。ただし、これまでに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、 (1)高分子/液晶複合膜^{1,2)}、(2)高分子/可塑剤複合膜 ³⁻⁵⁾、(3)オルガノゲル膜^{6,7)}、(4)液膜の安定化^{8,9)}、(5)イ オン液体液膜^{10,11)}、(6)高分子擬似液膜¹²⁻¹⁸⁾などが提案さ れている。これらの安定化を目指した液膜の中で、高分子 擬似液膜(Polymeric Pseudo-Liquid Membrane)は他の五 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より液膜を創成することが可能と なる。

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、著者らがこれまでに検討して来た 結果を¹⁵⁻¹⁸⁾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–99 °C と報告されている¹⁹⁾、 polyoleylacrylamide (PC18AAm)より高分子擬似液膜を創 製し、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 PC18AAmの調製

Oleylacrylamide (C18AAm) は文献に従い、acryloyl chloride と*N*-oleylamine とから調製した²⁰⁾。C18AAmの ESI-TOF MSスペクトル[M-Na⁺]の実測値は344.32、計算 値は344.60であった。また、C18AAmが得られていること は、¹H NMRによっても確認された。

C18AAm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によ り行った(図2)。得られたPC18AAmの数平均分子量 M_n = 7.70 x 10⁴、分子量分布指数 M_w/M_n = 1.52、ガラス転移温 度 T_g = -85 °Cであった。また、オレイル基に由来する吸熱 ピーク(22 °C辺りに観察される)は殆ど認められなかった。



2.2 高分子擬似液膜の調製

高分子擬似液膜は 100.0 mg の PC18AAm と 2.5 mg、 5.0 mg、7.5 mg の DB18C6 (図 3)を、また、DB21C7 (図 3) の場合は 2.5 mg、5.0 mg を 1.0 cm³ の CHCl₃ に溶解した 溶液を内径 48 mm のシャーレに投入し、これに PTFE 多 孔膜 (Omnipore Membrane Filter (Millipore Corporation); 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 CHCl₃ 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。

コントロール膜は、100.0 mgの PC18AAm を 1.0 cm³の CHCl₃ 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 4 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 cm²であっ た。セルの体積は、それぞれ 40 cm³ であった。供給側に 所定濃度の KClもしくは CsCl 水溶液を供給し、透過側に は純水を供給した。KClの膜輸送実験は 70 °C (343 K)、 60 °C (333 K)、50 °C (323 K)のそれぞれの温度条件にて 行った。また、CsClの膜輸送実験は 50 °C (323 K)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 撹拌した。透過側 (R-side)の KCl ならびに CsCl 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 3. モデルキャリヤー(DB18C6 ならびに DB21C7)の化学構造



図4. 膜輸送実験装置の模式図

3. 結果と考察

3.1 KCIの膜輸送の経時変化

図5に、PC18AAm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50°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も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 KCI 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^{21,22)}。

$$J_{\rm C,obsd} = (D_{\rm CA}k/\delta)[{\rm K}^+]^2 + (D_{\rm CLA}kK[{\rm DB}18{\rm C6}]/\delta)[{\rm K}^+]^2 \qquad (1)$$

KClが単純拡散のみならずキャリヤーによる促進輸送によっても膜輸送されているとき、膜内のキャリヤ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、観察された膜輸送速度(mol cm⁻² h⁻¹)に膜厚 δ (cm)を乗じた流束(mol cm cm⁻² h⁻¹)でもって表す。

図6に、それぞれの高分子擬似液膜の流束Jcのキャリ ヤー濃度依存性を示した。PC18AAmから調製された高 分子擬似液膜は、キャリヤー濃度0において単純拡散の 流束を通る直線を示した。このようなキャリヤー濃度依存 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、キャリヤー拡散機構によ って行われていると結論された²³⁻²⁵。

言い換えれば、膜マトリックスである PC18AAm がキャリ ヤー/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^{21,22)}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7に 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6ならびに図7より、本実験において創製された高分



図 5. KCl 膜輸送の経時変化

(輸送温度, 50 °C (323 K); [KCl]₀ = 1.0 x 10⁻⁴ mol cm⁻³)



図 6. KCl 流束の DB18C6 濃度依存性 (輸送温度, 50°C(323 K))



図 7. KCl 流束の基質 (KCl) 濃度依存性 (輸送温度, 50°C (323 K); [DB18C6] = 1.32 x 10⁻⁴ mol cm⁻³)

子擬似液膜を介しての K⁺の膜輸送はキャリヤー拡散機構 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 PC18AAm 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 PC18AAm 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、50 °C(323 K)の膜輸送実 験に加えて、60 °C(333 K)ならびに 70 °C(343 K)の膜輸 送実験を行った。

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により、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。PC18AAm より創製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 45.7 kJ mol⁻¹と決 定された。

これまでに四種類の高分子材料、poly(2-ethylhexyl methacrylate) (P2EHMA)¹⁵⁾, poly(2-ethylhexyl acry late) (P2EHA)¹⁶, poly(dodecyl acrylate)(PC12MA)¹⁷)、ならび に poly(octadecyl methacrylate)(PC18MA)¹⁸⁾を膜マトリック スに採用して高分子擬似液膜を創製してきた。これらなら びに本研究により創製された PC18AAm のガラス転移温 度とDB18C6をキャリヤーに用いて KClを膜輸送したとき の膜輸送の活性化エネルギーの関係を図9に示す。今回 新たに検討を加えた PC18AAm は PC18MA と同じく炭素 数 18 の長鎖アルキル基が側鎖に置換されており、ガラス 転移温度は他の膜マトリックスに比較して低温を与えるが、 長鎖アルキル基のからみあいのために、ガラス転移温度 からの予想に反して高い膜輸送の活性化エネルギーを与 えたと結論した。P2EHMA、P2EHA、PC12MA のプロット ならびに PC18MA、PC18AAm のプロットはそれぞれ異な るグループを構成しているように見受けられる。それぞれ のグループは異なる直線関係を示すように見て取れる。 それぞれのグループの直線は-260 ℃(13 K)辺りで交わ る。膜輸送の活性化エネルギーとガラス転移温度との関 係をさらに多くの高分子擬似液膜によって検討していくこ とにより、興味ある結果が得られるものと思われる。

3.4 他膜との比較

本研究において創製された高分子擬似液膜によるK+



図 8. KCl 膜輸送の温度依存 ([DB18C6] = 6.13 x 10⁻⁵ mol cm⁻³)



図 9. KCl 輸送の活性化エネルギーと膜マトリックスのガラ ス転移温度との関係

の膜輸送を、液膜²⁶⁾、高分子/可塑剤複合膜²⁷⁾、これま で検討されて来た四種類の高分子擬似液膜の結果と比 較した。高分子/可塑剤複合膜の研究では、DB18C6を キャリヤ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。

これらの膜性能を比較するために、単位膜厚、単位キャ リヤー濃度、単位基質濃度の二乗当たりの流束を表1 に まとめて示す。前述したように、PC18AAm は側鎖アルキ

表1 種々の液膜との膜性能の比較

	J (normalized flux of K ⁺)	Flux ratio ^a	Operating temp.
	(mol cm cm ⁻² h ⁻¹)		°C
	(mol cm ⁻³)(mol cm ⁻³) ²		
PC18AAm/DB18C6b	6.75 x 10 ³	40	70
PC18AAm/DB18C6b	6.43 x 10 ³	38	60
PC18AAm/DB18C6b	4.86 x 10 ³	29	50
PC18MA/DB18C6°	6.89 x 10 ³	41	60
PC12MA/DB18C6 ^d	5.79 x 10 ⁴	350	40
P2EHA/DB18C6°	5.88 x 10 ³	35	40
P2EHMA/DB18C6 ^r	6.20 x 10 ³	37	40
CHCl ₃ /DB18C6 ^g	1.67 x 10 ²	1	25
PIM/DC18C6 ^h	2.37 x 10 ²	1.4	25

a Flux ratios are the relative values; the flux value for the supported liquid membrane being set as unity.

b Present study.

- c Cited from ref. 18.
- d Cited from ref. 17.
- e Cited from ref. 16.
- f Cited from ref. 15.
- g Cited from ref. 26.
- h Cited from ref. 27.

ル基が中央にシスの絶対配置で二重結合を有しているが、 キャリヤーの拡散を阻害したのか、予想に反し、高い膜性 能は発現しなかった。

高分擬似液膜の膜輸送機構より、DB18C6の替わりに、 ある特定の金属イオンを基質特異的に認識する異なるキ ャリヤ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期待される。キャ リヤーとして dibenzo-21-crown-7(DB21C7)、モデル基質 として CsCIを採用することにより、Cs⁺の液膜輸送も可能で あることを確認した。すなわち、高分子擬似液膜を構成す るキャリヤーを適切に選択することにより、あらゆる基質を 膜輸送することが可能であることが明らかになった。

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 polyoleylacrylamide (PC18AAm)を膜構成マトリックス に、dibenzo-18-crown-6 (DB18C6)ならびに dibenzo-21 -crown-7 (DB21C7)をキャリヤーとすることにより創製した。 DB18C6においてはKCl、また、DB21C7においてはCsCl 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。本研究において創製された高分子擬似液膜はKClならびに CsClを膜輸送した。膜を介しての流束は、膜内のキャリヤー濃度に比例し、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、キャリヤ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製する 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」、さらには海洋環境汚染阻止への高分 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]

 $D_{\text{CLA}} =$ diffusion coefficient of the complexed solute [cm² s-¹]

 D_{CA} = diffusion coefficient of the free solute [cm² s⁻¹] D_{CLA} = diffusion coefficient of the complexed solute $[cm^2 s^{-1}]$

- $J_{\rm C}$ =total flux of the diffusing solute, K⁺, across the membrane per unit membrane thickness [$J_{\rm C} = \delta \, {\rm x}$ $J_{\rm C,obsd}$; 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

- S. Shinkai, S. Nakamjra, S. Tachiki, O. Manabe, T. Kajiyama, J. Am. Chem. Soc., 107, 3363-3365 (1985).
- S. Shinkai, K. Tporigoe, O. Manabe, T. Kajiyama, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 933-935 (1986).
- M. Sugiura, J. Colloid Interface Sci., 81, 385-389 (1981).
- S. P. Kusumocahyo, T. Kanamoti, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, *J. Membr. Sci.*, 244, 251-257 (2004).
- S. D. Kolev, A. M. St John, R. W. Cattrall, J. Membr. Sci., 425-426, 169-175 (2013).
- A. M. Neplenbroek, D. Bargenman, C. A. Smolders, J. Membr. Sci., 67, 149-165 (1992).
- E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, *Membrane*, 29, 236-243 (2004).
- A. J. B. Kemperman, H. H. M. Rolevink, D. Bargeman, Th. van den Boomgaard, H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, 138, 43-55 (1998).
- Y. Wang, Y. S. Thio, F. M. Doyle, J. Membr. Sci., 147, 109-116 (1998).

- 10)R. Fortunato, C. A. M. Afonso, M. A. Reis, J. G. Crespo, J. Membr. Sci., 242, 197-209 (2004).
- A. P. de los Rios, F. J. Hemández-Fernández, F. Tomás-Alonso, H. M. Palacios, D. Gòmez, M. Rubio, G. A. Villora, *J. Membr. Sci.*, **300**, 88-94 (2007).
- 12) W. H. Pirkle, E. M. Doherty, J. Am. Chem. Soc., 111, 4113-4114 (1989).
- 13) W. Meier, C. Nardin, M. Winterhalter, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 4599-4602 (2000).
- 14) T. Sakiyama, T. Aoki, M. Yoshikawa, *Membrane*, **39**, 377-383 (2004).
- 15)D. Naito, M. Yoshikawa, S. Maeda, H. Okushita, *Polym. J.*, 41, 1005-1010 (2009).
- 16)Y. Murai, S. Asaoka, M. Yoshikawa, J. Membr. Sci., 380, 216-222 (2011).
- 17) Y. Murai, M. Yoshikawa, *Polym. J.*, 45, 1058-1063 (2013).
- 18) H. Tsujimoto, M. Yoshikawa, J. Membr. Sci., 445, 8-14 (2013).
- 19) E. F. Jordan Jr., G. R. Riser, B. Artymyshyn, W. E. Parker, J. W. Pensabene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 1777-1794 (1969).
- 20) E. F. Jordan Jr., G. R. Roser, W. E. Parker, A. N. Wrigley, J. Polym. Sci.: Part A-2, 4, 975-996 (1966).
- 21) C. F. Reusch, E. L. Cussler, AIChE J., 19, 735-741 (1973).
- 22) 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).
- 23) E. L. Cussler, R. Aris, A. Bhown, J. Membr. Sci., 43, 149-164 (1989).
- 24) R. D. Noble, J. Membr. Sci., 56, 229-234 (1991).
- 25) J. A. Riggs, B. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 119, 2765-2766 (1997).
- 26) M. Igawa, M. Tanaka, S. Izumi, Y. Kaneko, T. Yamabe, Nippon Kagaku Kaishi, 135-140 (1980).
- 27) A. J. Schow, R. T. Peterson, J. D. Lamb, J. *Membr. Sci.*, 111, 291-295 (1996).

No. 1306

Polymeric Pseudo–Liquid Membranes: Recovery of Maritime Metal Resources and Environmental Protection

Masakazu Yoshikawa

Department of Biomelecular Engineering Kyoto Institute of Technology

Summary

Membrane separation is perceived to be an environmentally benign separation technology compared with other separation methods. Membranes have been gathered attentions since they are expected to solve problems the globe has faced and have to be immediately solved. Membranes have been already applied to many fields.

Systems for membrane separation can be divided into two categories, such as liquid membranes and solid membranes. The former directly and effectively reflects the affinity of the molecular recognition material (transporter or carrier), which is found in the liquid membrane. In addition to this, a construction of liquid membrane is easy, that is, dissolution of the carrier into a given solvent is just a manipulation that membranologists have to do. However, the drawback of a liquid membrane is its lack of long-term stability; the solvent consisting of membrane solution may evaporate, or the carrier and/or carrier /target molecule complex may be washed out during operation. If these drawbacks are eliminated, a liquid membrane is a promising membrane system for the separation of target molecule from a mixture containing compounds with similar or same molecular dimensions and compounds that exhibit similar or the same chemical and/or physical properties.

There have been various approaches to endow liquid membranes with durability; (1) polymer liquid crystal composite membranes, (2) polymer inclusion membranes, (3) organogel membranes, (4) stabilization of supported liquid membranes, (5) room temperature ionic liquids, and (6) polymeric pseudo-liquid membranes (PPLMs). PPLM is a liquid membrane that consists of polymeric materials in a rubbery state and a carrier for a given target molecule. In PPLMs, polymeric materials, which show rubbery state and fluidity, are chosen as membrane components dissolving a carrier and working as a barrier separating source and receiving phases. Exploration of more suitable membrane materials for PPLMs is not only an interesting but also an indispensable approach.

In the present study, the transport of KCl and CsCl through PPLMs from polyoleylacrylamide (PC18AAm) and dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) for KCl or dibenzo-21-crown-7 (DB21C7) for CsCl were investigated.