

## 高塩選択透過性と高耐圧性を有するモザイク荷電膜の開発

比嘉 充<sup>1</sup>, 堀 憲次<sup>1</sup>, 上村明男<sup>2</sup>, 遠藤宣隆<sup>1</sup>

<sup>1</sup>山口大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup>山口大学大学院医学系研究科

**概要** モザイク荷電(CM)膜は陽イオン交換層(N層)と陰イオン交換層(P層)が膜を貫通した構造を有するため、濃度勾配や圧力勾配を駆動力として、陽イオンと陰イオンを促進輸送的に透過する性質を有する。そのため、圧透析系で、海水やかん水を淡水化することが可能であり、逆浸透膜法より低エネルギー・低コストでの淡水化が期待できる。以前の研究において、モザイク荷電膜を用いた圧透析による脱塩が可能であることを確認した。そこで本研究では、支持体となる多孔性膜の構造、及び、モザイク荷電層と支持多孔層の接合方法を検討することで、圧透析に耐えうる機械的強度と、高い電解質選択性を有する複合CM膜の作製を検討した。

陽イオン交換樹脂である poly(vinyl alcohol-block-2-benzil sulfonic acid sodium salt) (PSS) と陰イオン交換樹脂である poly(vinyl benzene trimethyl ammonium chloride) (QBm) を溶解した溶液を製膜装置にセットし、ポリマー溶液を交互に押し出すノズルから押し出しながら、一定の速度で製膜装置を動かしてキャストを行い、モザイク構造を形成した。その後、熱処理および化学的架橋を行うことで押出法CM膜を作製した。得られた膜の評価は拡散透析装置、デジタルマイクロスコープ、および走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

本研究で作製した押出法PVA系CM膜の、陰イオン交換領域および陽イオン交換領域はそれぞれ、1,604  $\mu\text{m}$ 、363  $\mu\text{m}$  で、厚み 50  $\mu\text{m}$  の支持体上に、厚み 30  $\mu\text{m}$  の活性層が均一に形成された複合膜構造であることが確認された。また、得られたCM膜の拡散透析試験の結果を膜作製条件に基づき解析したところから、高分子電解質の比率が増加するに伴い電解質流束が増加した。これは、膜中の荷電基量が増加するに伴い荷電密度が増加し、循環電流の等価回路における膜抵抗が減少したためである。しかし、電解質選択透過性は高分子電解質の比率の増加に伴い減少した。これは、膜中の荷電基量が増加するに伴い、浸透圧により膜含水率が増加して、非電解質の透過性が高くなったことが原因である。

本研究で作製したCM膜は、過去にすぐれた電解質流束を持つと報告された Desalton® と比較して、電解質流束は 300 分の 1 であったが、電解質選択透過性においては約 6 倍高い値を示した ( $\alpha = 262$ , Desalton® は  $\alpha = 39$ )。また、最も高い電解質選択透過性を示したモザイク荷電膜はポリマー濃度 30 wt.%、GA 濃度 0.20 vol.% の時であり、最も含水率が低い膜であった。

今後、正荷電層と負荷電層を形成するポリマーの粘度を揃えて、押し出し条件を検討し、架橋条件を最適化することで  $J_{\text{KCl}}$  の向上を行う。さらに、このモザイク荷電膜を用いた拡散透析系において負の浸透現象が起きることを確認した後に、圧透析による脱塩を試みる予定である。

### 1. 研究目的

モザイク荷電膜とは、陽イオン交換領域と陰イオン交換領域が交互に配列し、それぞれの荷電領域が膜を貫通している膜である(Fig. 1)。このような構造を有するため、モ

ザイク荷電膜は電解質を選択的に透過させることが可能である。その理由として、モザイク荷電膜はその特異的な構造上、陽イオンと陰イオンを同時に透過することで Fig. 2 に示すような循環電流と呼ばれる特殊な回路を形成する

ためである。この回路は荷電領域と溶液界面に生じる膜電位により生じ、これによってイオンの輸送を促進することができる。モザイク荷電膜は低塩濃度における淡水化において逆浸透膜法や、電気透析法に代わる方法として期待されている<sup>1-3)</sup>。

これまでにモザイク荷電膜はポリマーブレンド法<sup>4-10)</sup>、エキタピシャル成長法<sup>11)</sup>、レーザークラフト重合法<sup>12-15)</sup>、マイクロ球状ゲル法<sup>16)</sup>、マイクロ相分離法<sup>4,17-19)</sup>、積層法<sup>20)</sup>などの方法で作製が行われてきた。その中でも ISBAI 型の 5 元ブロック共重合体を用いてマイクロ相分離法により作製された(株)東ソーの Desalton<sup>®</sup>は高い電解質流束を有しており<sup>19)</sup>、この膜を用いたラボ用の小型脱塩システム (IE-Lab) が市販されるまでに至った。しかし Desalton<sup>®</sup>は大面積の製膜が困難であり、またこの膜は、モザイク荷電膜に強く求められる高い電解質流束を有するが、特にかん水の淡水化に不可欠な電解質選択透過性が低いこと、中性領域でのみ架橋処理が行われているため、圧透析に耐える機械的強度を持たないなどの問題点を有するため、現在は販売が中止されている。

ポリビニルアルコール (PVA) は合成樹脂の一種で、親水性が非常に強く、温水に可溶という性質を有する。PVA は強靱な結晶性ポリマーであり、側鎖のヒドロキシル基間の水素結合により結晶化しやすい。そのため、熱処理により結晶化領域を増加させることができる。これを物理的架橋といい、結晶化度の増加により、膜の機械的強度や荷電密度を増加させることができる。また、PVA の分子構造中に存在するヒドロキシル基をグルタルアルデヒド (GA) で環状アセタールに変換することでポリマー鎖を架橋することができる。これにより、水溶性ポリマーである PVA の親水性度を減少させ、不溶化させることが可能となる。このような分子架橋を行うことを化学的架橋という。化学的架橋を行うと寸法安定性を保つことができ、膨潤時の体積増加による荷電密度の減少を防ぐことができる。PVA をベースとしたイオン交換膜は高い親水性を持ち、物理的・化学的架橋による不均一架橋構造 (Fig. 3) により、イオン伝導パスを形成し、高い機械的強度と高いイオン透過性を示すことが知られている。

そこで本研究では、(1) 高機械的強度を有するポリビニルアルコールによる同じ膜母材による陽、陰イオン交換膜層、(2) 押出法による高塩選択透過性モザイク膜構造、

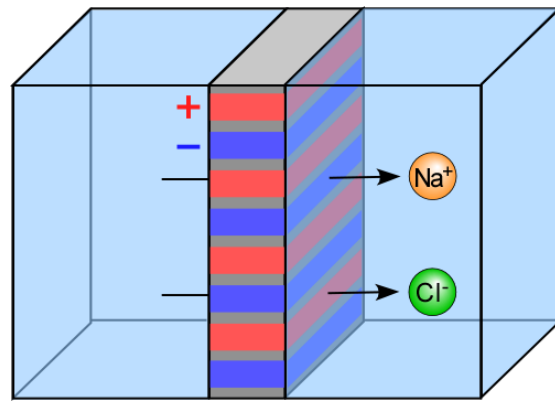


Fig.1. Schematic diagram of a charge mosaic membrane

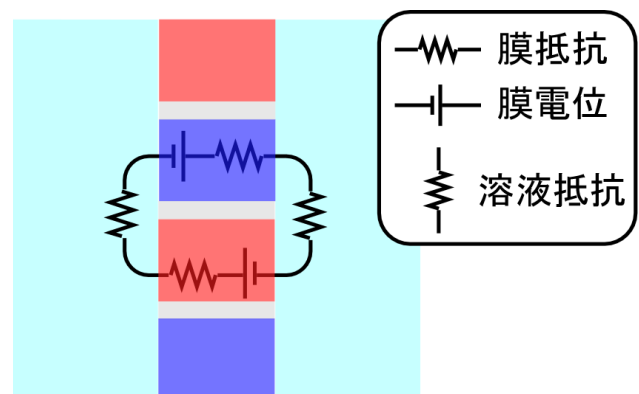


Fig. 2. Equivalent circuit in a diffusion dialysis system with a charge mosaic membrane

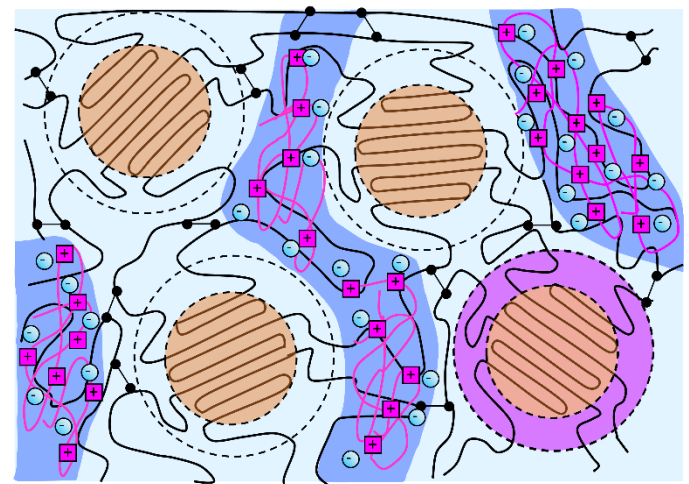


Fig. 3. Schematic diagram of the structure of a PVA-based ion-exchange membrane

(3) 圧透析法に耐え、大面積化が容易な複合膜構造の形成法の確立を行うことで、圧透析による脱塩が可能な新規高強度モザイク荷電膜の開発を行った。

## 2. 研究方法

### 2.1 使用試薬

Poly(vinyl alcohol) [PVA: (株)Kuraray Mw=198000]

Poly(vinyl alcohol-block-2-benzil sulfonic acid sodium salt) [PSS: (株)Kuraray]

Poly(vinyl benzene trimethyl ammonium chloride) [QBm: (株)Kuraray]

Glutaraldehyde [GA:和光純薬工業(株)]

Hydro chloride acid [HCl:ナカライテスク(株)]

Potassium chloride [KCl:ナカライテスク(株)]

Sodium chloride [NaCl:ナカライテスク(株)]

Sucrose [スクロース:和光純薬工業(株)]

### 2.2 PVA系モザイク荷電膜の作製

#### <ポリマー溶液調整>

所定量のPSSとPVAを、スターラーチップを入れた200 mL三角フラスコに入れ、脱イオン水を加えた。この三角フラスコを100°Cの水浴中に入れ、2時間加熱攪拌してポリマーを溶解させた。その後、室温まで放冷させたPSSとPVAの混合溶液を濾過し、この溶液をポリマー溶液Aとした。同様に所定量のQBmとPVAを、スターラーチップを入れた200 mL三角フラスコに入れ、脱イオン水を加えた。この三角フラスコを100°Cの水浴中に入れ、2時間の加熱攪拌によりポリマーを溶解させた。その後、室温まで放冷

させたQBmとPVAの混合溶液を濾過した。この溶液をポリマー溶液Bとした。

#### <製膜>

ポリマー溶液A、Bを製膜装置にセットし、キャスト用のステンレス板に支持体を貼りつけ、その上に製膜装置をのせた。ポリマー溶液を交互に押し出すノズルから押し出しながら、一定の速度で製膜装置を動かしてキャストを行った(Fig. 4)。その後、60°Cのホットプレート上で一晩乾燥させてモザイク荷電膜を得た。得られた膜は、減圧条件下で160°C、30分間熱処理を行い、乾燥重量を測定後、酸性条件下で所定濃度のGA水溶液に所定時間浸漬させて架橋処理を行った後、脱イオン水に浸漬して保存した。Table 1にモザイク荷電膜の作製条件、式(1)、(2)にポリマー濃度の計算式を示す。

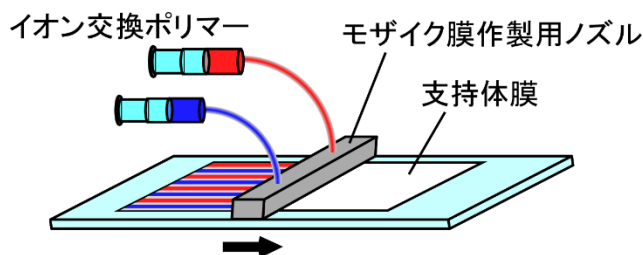


Fig. 4. Preparation of a charge mosaic membrane by coating method

Table 1. Preparation conditions of charge mosaic membranes

Sample	<sup>a)</sup> C <sub>pc</sub> [wt.%]	<sup>b)</sup> C <sub>pa</sub> [wt.%]	Cross-linking solution	<sup>c)</sup> C <sub>GA</sub> [vol.%]	<sup>d)</sup> t <sub>GA</sub> [h]
CM1				0.05	
CM2	30	30	3 M NaCl	0.10	16
CM3				0.20	
CM4				0.05	
CM5	50	50	3 M NaCl	0.10	16
CM6				0.20	
CM7				0.05	
CM8	80	80	3 M NaCl	0.10	16
CM9				0.20	

Annealing conditions: 160 °C, 30 min

Cross-link conditions were 0.1 mol dm<sup>-3</sup>, 25 °C

Cross-link acid was HCl.

<sup>a)</sup>Polycation contents. <sup>b)</sup>Polyanion contents. <sup>c)</sup>GA concentration. <sup>d)</sup>GA immersion time

## 2. 3 膜構造観察

膜表面および膜断面の観察はデジタルマイクロスコープ (KEYENCE: VHX-1000)、および走査型電子顕微鏡 (KEYENCE:VE-8800)を用いて行った。膜断面の観察の際は剃刀を用いて切断し、試験片とした。

$$C_{pc} = \frac{W_{pc}}{W_{pc} + W_{PVA}} \times 100 \quad (1)$$

$$C_{pa} = \frac{W_{pa}}{W_{pa} + W_{PVA}} \times 100 \quad (2)$$

$C_{pc}$  : ポリカチオン濃度 [wt.%]

$C_{pa}$  : ポリアニオン濃度 [wt.%]

$W_{pc}$  : ポリカチオン重量 [g]

$W_{pa}$  : ポリアニオン重量 [g]

$W_{PVA}$  : PVA 重量 [g]

## 2. 4 拡散透析試験

Fig. 5 に示す装置を用いて KCl およびスクロースの拡散透析試験を行った。フォルダに挟んだ膜を2つのセルの間に挟み、Cell I に脱イオン水 100 mL、Cell II に 0.1 M 試料溶液 (KCl, スクロース) 水溶液 400 mL を入れ、両セルをスターラーで攪拌させた。所定の時間に Cell I の試料溶液濃度を測定し、式 (3)、(4) に代入して透過流束  $J_i$  [ $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ] 及び透過係数  $P_i$  [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ] を算出した。KCl の濃度は電導率計 (HORIBA ES-12) を用い、スクロースの濃度は溶液をサンプリング (0.5 ml) した後、フローインジェクション法により濃度を測定した。また、電解質透過係数と非電解質透過係数の比を電解質選択透過性  $\alpha$  と定義し、式 (5) を用いて算出した。

$$J_i = \frac{V^I \Delta C_i^I}{S \Delta t} \quad (3)$$

$$P_i = \frac{J_i d}{C_i^I - C_i^{II}} \quad (4)$$

$V^I$  : Cell I の脱イオン水量 [ $\text{m}^3$ ]

$d$  : 膜厚 [m]

$\Delta C_i$  : Cell I の濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$C_i^{II}$  : Cell II の初期濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$C_i^I$  : Cell I の初期濃度 [ $\text{mol L}^{-1}$ ]

$S$  : 膜有効面積 [ $\text{m}^2$ ]

$\Delta t$  : 透過時間 [s]

$$\alpha = \frac{P_i}{P_r} \quad (5)$$

## 3. 研究結果と考察

### 3. 1 膜構造観察結果

Fig. 6 に作製したモザイク荷電膜 (CM2) のデジタルマイクロスコープによる表面観察写真を示す。試料は事前に

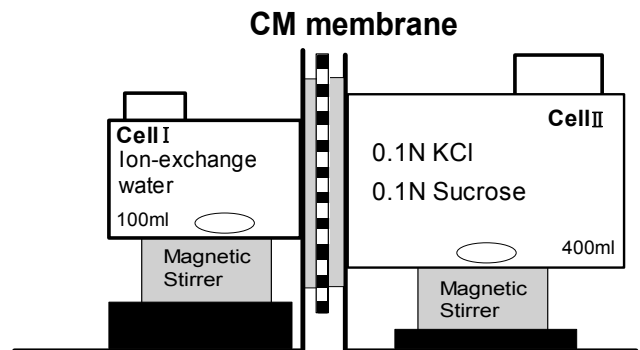


Fig. 5. Schematic diagram of a cell using permeation experiment

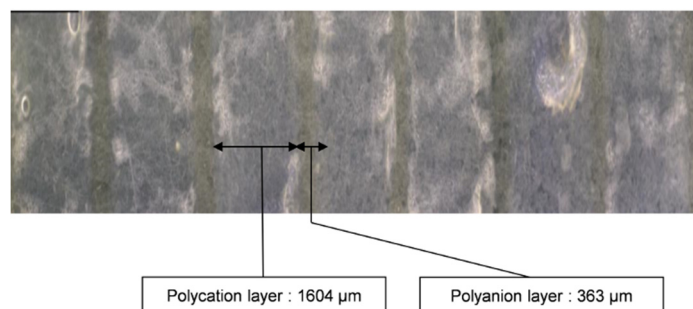


Fig. 6. A photograph of the surface of CM2 membrane

メチルオレンジおよびメチルバイオレットにより染色したため、紫色は陰イオン交換領域(QBm)、無色は陽イオン交換領域(PSS)を示す。この写真より本研究で作製したモザイク荷電膜は陽イオン交換領域と陰イオン交換領域が明確に分離したストライプ構造を有していることが確認された。このことより押出法によって作製したモザイク荷電膜は、カチオンポリマーとアニオンポリマーがイオンの結合したイオンコンプレックスを形成しにくいと考えられる。作製時においては、陰イオン交換領域と陽イオン交換領域が等しい幅になるように条件設定を行ったが、本法で作成した膜は、全ての膜において陰イオン交換領域と陽イオン交換領域の幅が異なり、ほぼ全ての膜において陰イオン交換領域の幅の方が大きい結果が得られた。そして写真より測定した各領域の幅は、陰イオン交換領域は 1,604  $\mu\text{m}$ 、陽イオン交換領域は 363  $\mu\text{m}$  であった。これは、製膜時にポリカチオン溶液の粘度がポリアニオン溶液の粘度よりも高いため、キャスト時にポリカチオン溶液が広がったためと考えられる。

Fig. 7 に CM1 の SEM によるモザイク荷電膜の断面写真を示す。この写真から活性層(ポリマー層)は約 30  $\mu\text{m}$ 、支持層が約 50  $\mu\text{m}$  であり、支持体上に均一にポリマー層が形成されており、複合膜構造を有していることが確認できた。

### 3. 2 膜含水率と架橋剤濃度の関係

Fig. 8 に作製したモザイク荷電膜の膜含水率( $H$ )と架橋剤濃度( $C_{GA}$ )の関係を示す。作製した全てのポリマー濃度において、 $C_{GA}$  の増加に伴い  $H$  は減少した。これは、

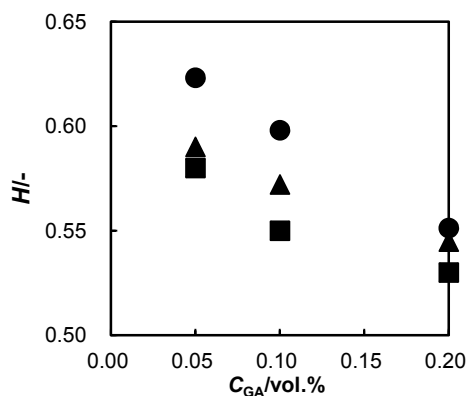


Fig. 8. Water content of CM membranes prepared in this study as a function of GA concentration, ( $C_{GA}$ )

$C_{GA}$  の増加に伴い PVA 中のヒドロキシル基同士がより架橋されるため、膜構造が密になり、膨潤が抑制されたためであると考えられる。

また、 $C_{pa}$  および  $C_{pc}$  が 30、50、80 wt % と荷電ポリマー濃度が増加するに伴い、膜内部と溶液の浸透圧差が増加するため膜含水率は増加すると予想されたが、いずれの架橋剤濃度においても、荷電ポリマー濃度 30、50 wt % の膜の含水率に差は生じなかった。このとき、陽イオン交換領域と陰イオン交換領域の領域幅に差が生じていることから、CM 荷電構造の差が含水率に影響したため、このような傾向を示したと考えられる。

### 3. 3 拡散透析試験による電解質及び非電解質濃度の経時変化

Fig. 9 に CM1、CM2、CM3 における KCl 及びスクロー

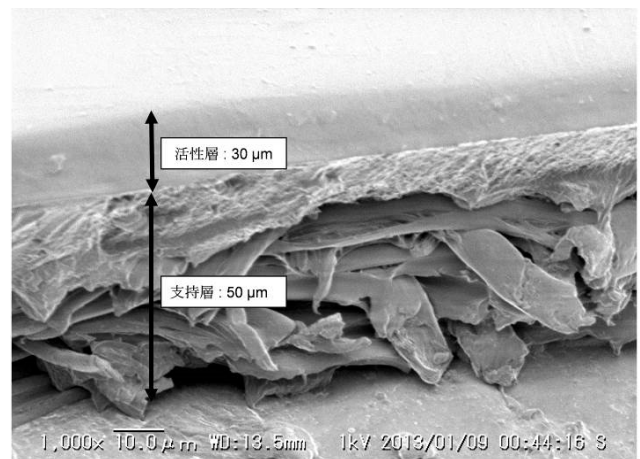


Fig. 7. A SEM image of the cross section of CM1 membrane

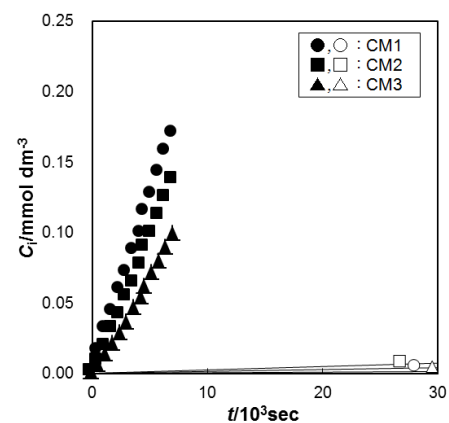


Fig. 9. Time-concentration curves of KCl (solid) and sucrose (open) in the permeation experiment using CM1-3 membranes

ス濃度の経時変化( $C-t$  曲線)を示す。KCl の濃度は、スクロースの濃度と比較して著しく増加した。これは固定荷電基により、各荷電層への対イオンの分配が促進されたことと、ふるい分け効果によりスクロースの透過が抑制されたためであると考えられる。KCl の  $C-t$  曲線の傾きは CM3、CM2、CM1 の順で増加した。これは GA 濃度が高いほど、より緻密な膜構造を有することから KCl の透過が抑制されたと考えられる。またスクロースの  $C-t$  曲線の傾きは CM3、CM1、CM2 の順で増加した。膜含水率が高ければより膜構造がルーズになり、スクロースをより多く透過すると考えられるが、今回の結果においては、そのような相関が見られなかった。これは膜厚による影響等も考えられるが、測定点数が少ないことから、より詳細な検討が必要と考えられる。

次に Fig. 10 に CM4、CM5、CM6 における KCl 及びスクロース濃度の  $C-t$  曲線を示す。KCl の濃度は、スクロースと比較して著しく増加した。これは先程と同様に、各荷電層における対イオンの分配が促進されたことと、ふるい分け効果によりスクロースの透過が抑制されたためであると考えられる。しかし、KCl の  $C-t$  曲線の傾きは CM4、CM6、CM5、スクロースの  $C-t$  曲線の傾きは CM4、CM6、CM5 の順で増加した。この増加傾向に GA 濃度との相関性が全く見られなかった。この要因として、今回作製した膜では正荷電層および負荷電層のドメイン幅に大きな差が生じたためであると考えられる。これは押出法において、ポリマー溶液が均一に押出されていないことが原因と考えられる。今後、それぞれのポリマー溶液の粘度を揃えるなど、均一に押出す手法の開発を進めることで、正、負荷電層のドメイン幅が等しいモザイク荷電膜の作製を行う必要がある。

### 3. 4 電解質選択透過性と電解質透過流束の関係

Fig. 11 に作製したモザイク膜の、非電解質に対する電解質選択透過性( $\alpha$ )と電解質透過流束( $J_{KCl}$ )の関係をそれぞれ示す。グラフ上で、プロットが右上に位置する膜ほど、高電解質選択性・高電解質流束を有する高性能なモザイク荷電膜である。また、比較対象としてこれまでに報告されたモザイク荷電膜の中でも最も高性能とされる Desalton<sup>®</sup> の値を示している。この結果から、ポリマー濃度の減少に伴い  $\alpha$  は増加した。これは膜中の荷電基の割合が減少することにより膜構造が密になったためと考えられ

る。

本研究で作製したモザイク荷電膜の  $J_{KCl}$  は Desalton<sup>®</sup> の  $J_{KCl}$  のおよそ 300 分の 1 以下にとどまったが、 $\alpha$  は作製したほぼ全てのモザイク荷電膜において高い値を示し、最大で 262 と 6 倍以上高い電解質選択性を示した。本研究で作製した PVA 系モザイク荷電膜の中で最も優れた電解質流束、電解質選択透過性を示した膜と文献値を比較し

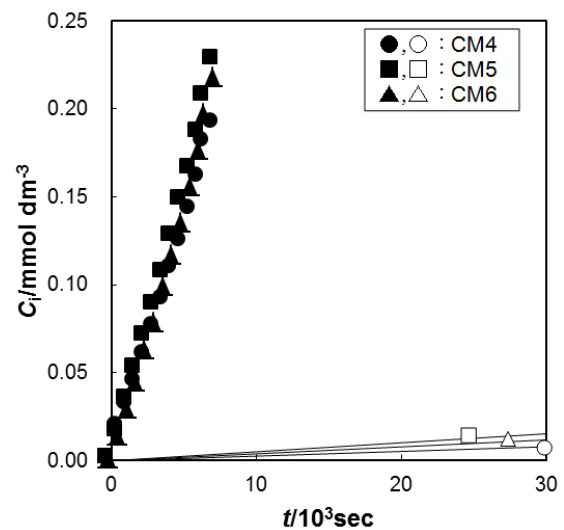


Fig. 10. Time-concentration curves of KCl (solid) and sucrose (open) in the permeation experiment using CM4-6 membranes

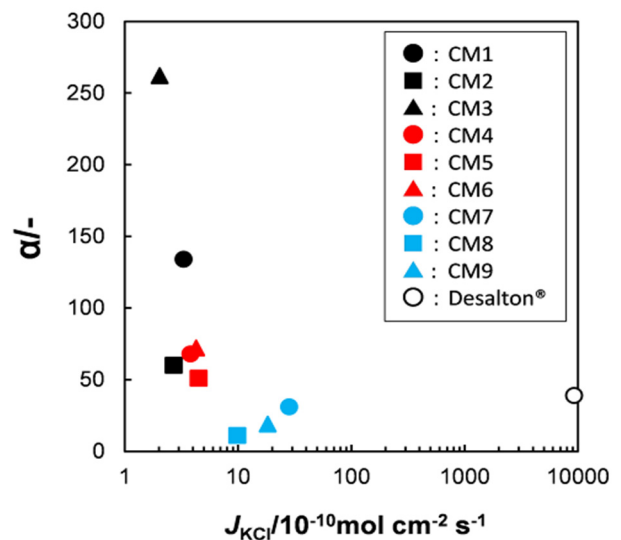


Fig. 11. Relationship between perm-selectivity for KCl ( $\alpha$ ) across CM mebranes and KCl flux

た。Table 2にその結果を示す。CM3は $\alpha$ において積層法の約 10 分の 1、マイクロ球状ゲル法の約 2 倍、エピタキシャル層成長法の約 15.4 倍、しかし、 $J_{KCl}$ において他の全ての製膜方法と比較して低い値を示した。これは膜中の荷電基の割合の調整と GA による化学的架橋により膜構造が緻密となり、KCl の透過も抑制するがそれ以上にスクロースの透過を抑制したためと考えられる。今後、ポリマーの押し出し条件と架橋条件を最適化することで  $J_{KCl}$  の向上が期待できる。また、作製したモザイク荷電膜は支持体を有するため、10 MPa 以上の圧力を加えても、水漏れなどは起きなかった。そのため、今後、このモザイク荷電膜を用いた拡散透析系において負の浸透現象が起きることを確認した後に、圧透析による脱塩を試みる予定である。

#### 4. 結論

本研究では PVA 変性ブロック共重合体である PSS 及び QBm を用いて、膜中の荷電基量を変化させた押し出しモザイク荷電膜を作製した。その後、低分子量の電解質または非電解質を含む溶液を用いて拡散透析試験を行うことで電解質流束や非電解質に対する電解質選択透過性の評価を行った。

本法で作製した PVA 系モザイク荷電膜は、各荷電層における高分子電解質の比率が増加するに伴い電解質流束が増加した。これは、膜中の荷電基量の増加に伴い荷電密度が増加し、循環電流の等価回路における抵抗  $R_a$  及び  $R_c$  が減少したためである。しかし、電解質選択透過性は減少傾向が見られた。これは、膜中の荷電基量が増加するに伴い膜内部と溶液との濃度差が増加し、浸透圧差によって膜内部へ取り込まれる水分子量が増加し、膜が膨潤することで、非電解質の透過性が増大したためだと考える。また、本法で作製したモザイク荷電膜は Desalton<sup>®</sup>と比較して、電解質流束は 300 分の 1 であるが、電解質選択透過性においては約 6 倍高い値を示した ( $\alpha = 262$ 、Desalton<sup>®</sup>は  $\alpha = 39$ )。また、最も高い電解質選択透過性を示したモザイク荷電膜はポリマー濃度 30 wt.%、GA 濃度 0.20 vol.%の時であり、最も膜構造を密にした膜である。しかし、膜構造観察を行った結果より、ドメインサイズが非常に大きく不一致であることが確認できた。

以上の結果より、今後は高分子電解質の押し出し条件と架橋条件を最適化することで、さらに高電解質流束及び高電解質選択透過性を有するモザイク荷電膜の作製が期待できる。

**Table 2.** Comparison of CM membranes prepared in this study with other CM membranes in literature

Sample	$C_{pc}$ [wt.%]	$C_{pa}$ [wt.%]	<sup>a)</sup> $C_{GA}$ [vol.%]	$d$ [ $\mu\text{m}$ ]	$J_{KCl}$ [ $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$J_{Suc}$ [ $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ]	$\alpha_{KCl}$ [-]
CM1			0.05	93	3.31	0.025	134
CM2	30	30	0.10	109	2.72	0.045	60
CM3			0.20	103	2.04	0.0076	262
CM4			0.05	77	3.81	0.055	68
CM5	50	50	0.10	82	4.50	0.088	51
CM6			0.20	71	4.29	0.059	72
CM7			0.05	86	28.3	0.91	31
CM8	80	80	0.10	124	9.90	0.90	11
CM9			0.20	126	18.4	0.97	19
R-1	-	-	-	190	30	0.013	2300
R-2	-	-	-	100	110	0.96	115
R-3	-	-	-	1	200	12	17
Desalton <sup>®</sup>	-	-	-	300	9300	240	39

R-1: 積層法, *J. Membr. Sci.*, 310, 466-473 (2008)

R-2: ミクロ球状ゲル法, *J. Polymer. Sci.*, 41, 1251-1261 (2003)

R-3: エピタキシャル成長法, *J. Membr. Sci.*, 65 (1992) 129

## 5. 参考文献

- 1) 宮木義行, 藤本輝雄, *モザイク荷電膜-その設計思想*, **8**, 212-224 (1983).
- 2) B. Bolto, M. Hoang, T. Tran, *Desalination*, **254**, 1-5 (2010)
- 3) Y. Chen, Y. Cui, Y. Jia, K. Zhan et al. *Applied Polymer Sci.*, 40716 (2014)
- 4) A.Schindler, H. Yasuda: Res. Develop. Progr. Rept. No. 689, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, 1971
- 5) H. Kawabe, M. Yanagita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1029 (1969)
- 6) K. L. Platt, A. Schindler, *Angew. Makromol. Chem.*, **19**, 135 (1971)
- 7) T. Winnicki, G. Blazejewska, A. Nika-Gibala, *Desalination*, **32**, 77 (1980)
- 8) R. Gajek, W. Trochimczuk, *J.polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **19**, 1663 (1981)
- 9) 江口民行, 森誠一, 下川正昭: 公開特許公報 昭 54-14389 (1979)
- 10) M. Higa, S. Ishida, T. Yamakawa, *J.Membr. Sci.*, **250**, 61-68 (2005)
- 11) K. Ishizu and M. Amemiya, *J. Membr. Sci.*, **65**, 129 (1992)
- 12) A.Schindler, Quart. Rep. Contract 14-30-2747, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, 1972-73
- 13) Chapiro, G. Bex, A. -M. J.-Bonamour, T. O'Neil, *Adv. Chem. Ser.*, **91**, 560 (1969)
- 14) Chapiro, A. -M. J.-Bonamour, S. Mizrahi, *Europ. polym. J.*, **12**, 773 (1976)
- 15) Chapiro, A. -M. J. -Bonamour, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 202 (1980)
- 16) M. Takizawa, Y. Sugito, N. Oguma, M. Nakamura, S. Horiguchi, T. Fukutomi, *J. Polymer. Sci.*, **41**, 1251 (2003)
- 17) M. Kamachi, M. Kurihara, J. K. Stille, *Macromolecules*, **5**, 161 (1973)
- 18) T. Yamabe, K. Umezawa, Sh. Yoshida, N. Takai, *4th International Symposium on Fresh Water from the Sea*, **4**, 475 (1973)
- 19) K. Hirahara, S. Takahashi, M. Iwata and T. Fujimoto, Artificial membranes from multiblock copolymers. 5. transport behaviors of organic and inorganic solutes through a charge-mosaic membrane, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25** 305 (1986)
- 20) M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi, M. Nishimura, Y. Sugio, T. Kusudou and N. Fujiwara, *J. Membr. Sci.*, **310**, 466-473 (2008)



## Development of Charge Mosaic Membranes with High Ionic Permselectivity and High Mechanical Strength

Mitsuru Higa<sup>1</sup>, Kenji Hori<sup>1</sup>, Akio Kamimura<sup>2</sup> and Nobutaka Endo<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

<sup>2</sup> Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

### Summary

A charged-mosaic (CM) membrane is made up of parallel arrays of cation and anion exchange elements passing through the membrane. The membrane shows negative osmosis and permselectivity for electrolytes. The permselectivity for electrolytes through the CM membranes is desirable for the desalination of water or purification of biochemical materials or food additives. The aim of this study is to prepare CM membranes having enough mechanical strength to perform piezodialysis. A CM membrane was prepared by coating the two solutions of PVA-based polyanion: poly(vinyl alcohol-block-2-benzil sulfonic acid sodium salt) and polyanion: poly(vinyl benzene trimethyl ammonium chloride) on a support membrane. The membrane was annealed at 160°C for 30min, and further cross-linked by immersing it in glutaraldehyde solutions. The CM membrane was soaked in an aqueous solution of methyl violet for 24h to stain the the cation-exchange domain in violet color so that the thickness of the domain size could be measured by using a microscope. To determine permselectivity for electrolytes, permeation experiments were performed in a diffusion dialysis system consisting of a CM membrane and two aqueous solutions.

The cross section image of the CM membrane indicated that the thickness of the charged layer and the support membrane were 30 and 50  $\mu\text{m}$ , respectively, and the surface image of the membrane showed that the width of cation- and anion-exchange layers were 1,600 and 360  $\mu\text{m}$ , respectively. The permeation experiments of KCl and sucrose showed that the permselectivity for KCl through the CM membrane prepared in this study was about 6 times higher than that through Desalton®, which was prepared by a micro-phase separation method. The CM membrane showed high mechanical strength, and the ionic permselectivity will increase by optimizing the coating conditions and cross-linking conditions. Hence, the CM membrane will have potential application to desalination at low salt concentrations.