

## 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(II): 支持多孔層構造の最適化

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。そこで本研究では機械的強度の向上を目指してCM膜に使用する支持多孔層構造の最適化を行った。まずPVA、カチオン性高分子電解質であるPoly(diallyl dimethyl-ammonium chloride)(PDADMAC)とアニオン性高分子電解質であるPoly(vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid)(AP-2)を膜マトリクスとするPVA系CM膜を種々の支持体上にポリマー押出法により作製した。そして得られた膜の架橋条件を変えることで様々な膜構造を有するPVA系CM膜を作製した。その後、膜構造の観察、及び膜電位測定から正、負荷電層のチャージバランスなどの基礎特性評価を行った。また、低分子の電解質及び非電解質を含む溶液を用いて拡散透析試験を行い、電解質と非電解質に対する電解質選択性の評価を行った。

本研究で作製したPVA系CM膜の顕微鏡観察から、押出法により厚みが約30 μmの荷電層が多孔性支持体上に形成され、その正荷電層と負荷電層はそれぞれ約300 μmと400~500 μm幅であり、陽イオン交換領域の幅が陰イオン交換領域より大きくなっていった。その結果、膜電位の結果と合わせて、正荷電層と負荷電層のチャージバランスが負に偏った構造を有することが判明した。

作製したCM膜の機械的強度は申請者が以前作製した積層法PVA系CM膜と比較して高く、さらにその機械的強度は支持体を有する市販イオン交換膜よりも高い値を示した。

支持体にプレス処理ポリエステル紙を用いたCM膜は、高いKCl選択透過性が得られ、最大でDesalton®の約13倍高い値を示した。これは支持体であるプレス処理ポリエステル紙は、未プレス処理ポリエステル紙よりも空隙率が低く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するためと考えられる。また荷電層の膨潤が支持体繊維により抑えられるため、荷電密度が高くなり、正、負荷電層の対イオン選択性が高くなったと考えられる。

以上の結果より、今後はドメイン幅の減少や、チャージバランスの最適化、高分子電解質にブロック共重合体を用いて膜荷電密度を高めることで、圧透析に耐えられる機械的強度を有し、かつ高電解質流束及び高電解質選択透過性を有するCM膜の作製が期待できる。

### 1. 研究目的

モザイク荷電(charge mosaic: CM)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、CM膜は電解質選択透過性を有する。これはFig. 2に示すような等価回路に流れる循環電流により電解質の透過が促進されるからである。そのためCM膜は低塩濃度における淡水化において逆浸透膜法や、

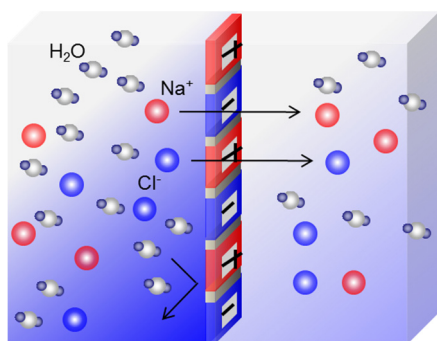


Fig.1. Schematic diagram of a charge mosaic membrane

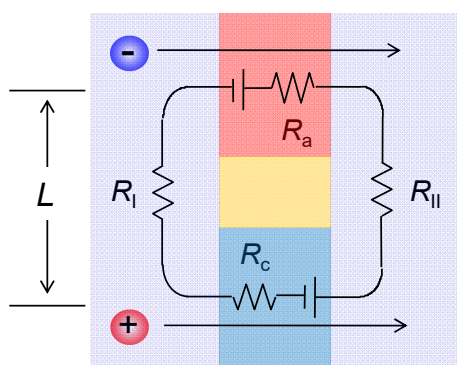


Fig. 2. Equivalent circuit in a diffusion dialysis system with a charge mosaic membrane

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することが報告されている。しかしこの膜は大面積の製膜が困難であり、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) は熱処理により結晶化領域を増加させることができるため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、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高分子鎖を架橋することができる。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。

申請者は昨年度の研究において高機械的強度を有する PVA 系高分子電解質の溶液を押出法により多孔性支持体上にコーティングすることで正荷電層、負荷電層を形成することで CM 膜を作製した。そしてこの膜が高い電解質選択性を有することを確認した。

そこで本研究では、支持体となる多孔性膜の構造を検討することで、圧透析による脱塩に耐える機械的強度を有する複合 CM 膜の作製を行う。そしてこの複合 CM 膜を染料で染色した後に光学顕微鏡で観察し、また膜電位を測定することでこの膜の荷電構造を解析する。また電子顕微鏡を用いて膜の表面及び断面構造を調べる。そして拡散透析実験により複合 CM 膜の電解質選択性を評価する。

## 2. 研究方法

### 2. 1 使用試薬

Poly (vinyl alcohol) [PVA145H: (株)クラレ  $M_w = 198000$ ]

Poly (vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) [AP-2: (株)クラレ]

Poly (diallyl dimethyl-ammonium chloride)

[PDADMAC: ALDRICH]

Vynylon paper [ビニロン紙: (株)クラレ]

Polyestel paper [ポリエステル紙: (株)阿波製紙]

Sodium Chloride [NaCl: ナカライテスク(株)]

Sodium Sulfate [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ナカライテスク(株)]

Hydrochloric acid [HCl: ナカライテスク(株)]

Sulfuric acid [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: ナカライテスク(株)]

Glutaraldehyde [GA: 和光純薬工業(株)]

Potassium Chloride [KCl: ナカライテスク(株)]

Sucrose [C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>: ナカライテスク(株)]

Methyl violet [メチルバイオレット: 和光純薬工業(株)]

Methyl orange [メチルオレンジ: ナカライテスク(株)]

### 2. 2 PVA 系モザイク荷電膜の作製

#### <ポリマー溶液調整>

PVA とポリカチオンである PDADMAC (20 wt%) の仕込み荷電量を 3 wt% とし、全量が 7.0 g になるように秤量して加圧容器に入れ、脱イオン水をポリマー濃度 8 wt% になるように加え、有機合成装置 (Chemi Chemi-200: 柴田科学株式会社) を用いて 1,000 rpm で攪拌しながら 120 °C で 2 時間加熱し加圧溶解させた。溶解後、ポリマー溶液の

濾過および脱気を行った。また、PVA とポリアニオンである AP-2 の仕込み荷電基量を 90 wt% とし、全量が 7.0 g になるように秤量して加圧容器に入れ、脱イオン水をポリマー濃度 13 wt% になるように加え、有機合成装置 (Chemi Chemi-200: 柴田科学株式会社) を用いて 1,000 rpm で攪拌しながら 120°C で 2 時間加熱し加圧溶解させた。溶解後、ポリマー溶液の濾過および脱気を行った。Fig. 3 に AP-2 と PDADMAC の構造式を示す。

### <製膜>

1.0 M スクロース溶液に一晩浸漬させておいた支持体とステンレス板上においた PET フィルムの上に気泡が入らないように PET フィルム上にその支持体を置いた。調製したポリマー溶液中の気泡や浮遊物をスパチュラで取り除いた後、Fig. 4 に示す CM 膜作製用ノズルに上記で作製したポリマー溶液を入れ、製膜装置に 0.05 MPa の圧力を供給することでポリマー溶液を支持体上にキャストした。その後、50°C のホットプレート上で一晩乾燥させた。得られた膜を減圧条件下 160°C で 30 分間熱処理を行い、乾燥重量を測定した。その後、酸性条件下で所定濃度の GA 水溶液に所定時間浸漬させることで化学的架橋を行った後、0.5 M の NaCl 溶液に浸漬させ保存した。Table 1 に製膜条件を示す。

### 2.3 膜含水率の測定

作製した PVA 系モザイク荷電膜の含水率を測定するために、熱処理後の膜の乾燥重量:  $W_D$  [g] を測定した。また、

GA 架橋後脱イオン水に 7 日間浸漬させ、膨潤平衡に達した膜の湿潤重量:  $W_w$  [g] を測定した。膜含水率:  $H$  [-] は (1) 式から算出した。

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

ここで、1.0、1.3 はそれぞれ水、ポリマーの比重を示す。

### 2.4 染色試験

作製した PVA 系モザイク荷電膜の膜表面観察を行うために膜の染色を行った。剃刀を用いて、試験に適したサイズにカットした膜を  $5.0 \times 10^{-4}$  M メチルオレンジ水溶液に 1 時間浸漬させた。その後、 $5.0 \times 10^{-4}$  M メチルオレンジ水溶液からサンプル膜を引き上げ、 $1.0 \times 10^{-3}$  M の KCl 水溶液で濯いだ。次に  $5.0 \times 10^{-4}$  M メチルバイオレット水溶液に 1 時間浸漬させた。その後、 $5.0 \times 10^{-4}$  M メチルバイオレット水溶液からサンプル膜を引き上げ、 $1.0 \times 10^{-3}$  M の KCl で濯ぎ、 $1.0 \times 10^{-3}$  M の KCl 水溶液中に保存した。Fig. 5 にメチルバイオレットとメチルオレンジの化学式を示す。

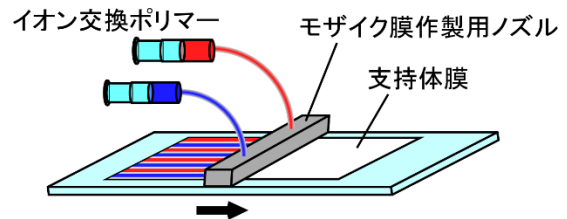


Fig. 4. Preparation of a charge mosaic membrane by coating method

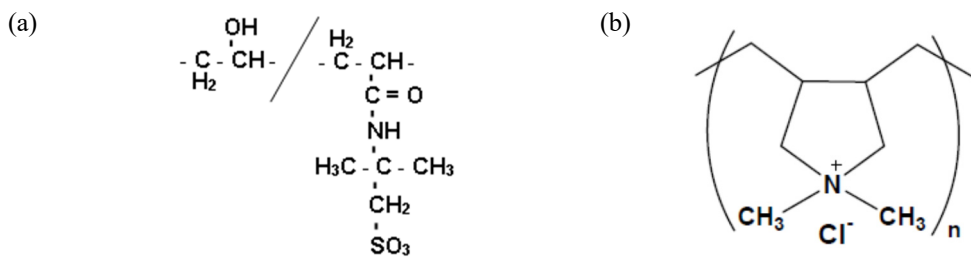


Fig. 3. Chemical structure of (a) polyanion AP-2 and (b) polycation PDADMAC

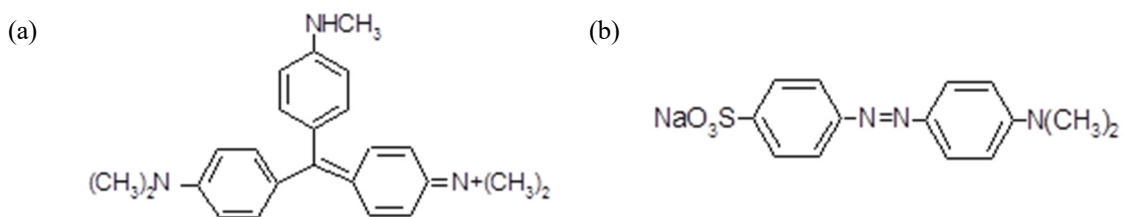


Fig. 5. Chemical structure of (a) methyl violet and (b) methyl orange

**Table 1.** Preparation conditions of PVA-based CM membranes

Sample	Support layer	<sup>a)</sup> C <sub>pc</sub> [wt.%]	<sup>b)</sup> C <sub>pa</sub> [wt.%]	<sup>c)</sup> C <sub>APMS</sub> [mol.%]	<sup>b)</sup> C <sub>GA</sub> [vol.%]
CM-A-1					-
CM-A-2	Polyester paper without press	3	90	0.93	0.01
CM-A-3					0.05
CM-A-4					0.1
CM-A-5					0.2
CM-B-1					
CM-B-2	Polyester paper with press	3	90	0.93	0.01
CM-B-3					0.05
CM-B-4					0.1
CM-B-5					0.2

Annealing condition: 160 °C, 30 min.

Cross-linking base solution: 3M NaCl.

Cross-linking condition: 25 °C.

Cross-linking time: 24 h.

<sup>a)</sup> Polycation contents.

<sup>b)</sup> Polyanion contents.

<sup>c)</sup> AMPS contents of the membrane.

<sup>d)</sup> GA concentration.

## 2. 5 デジタルマイクروسコープによる表面の形態観察

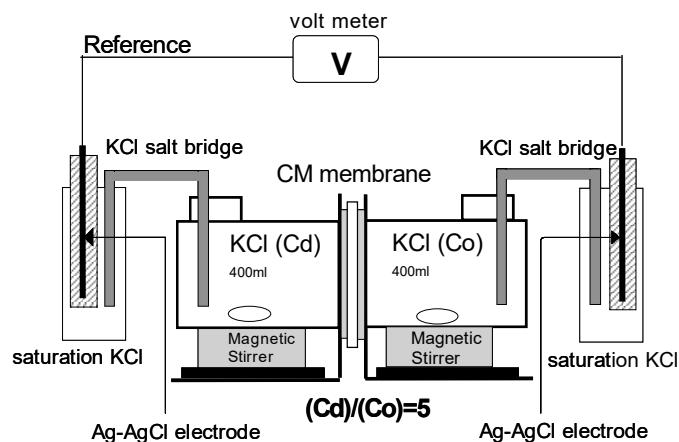
作製した PVA 系モザイク荷電膜の表面形態を観察するために Microscope 試験 (KEYENCE: VHX-1000) を行った。

## 2. 6 走査型電子顕微鏡 (SEM) による膜断面の形態観察

作製した PVA 系モザイク荷電膜および支持体の形態を観察するために SEM 試験 (KEYENCE: VE8800) を行った。サンプルは剃刀を用いて、試験に適したサイズにカットした。サンプルに金蒸着を行った後、SEM 画像を撮影した。

## 2. 7 膜電位測定

モザイク荷電膜において、イオン輸送理論によると正荷電基と負荷電基のバランスが等しい時、電位の値は 0 mV 付近を示し、その時高い電解質の選択透過性が得られる。そこで作製した膜のチャージバランスを評価するために膜電位測定を行った。膜電位測定は Fig. 6 に示す装置で行った。フォルダに挟んだ膜を 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、測定温度 25°C 一定条件下で膜電位の経時変化を測定した。このとき電位は



**Fig.6.** Apparatus of membrane potential measurement

高濃度側を基準とした。

## 2. 8 拡散透析試験

Fig. 7 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(2), (3)に代入して透過流束  $J_i$  [mol

$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 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、液体クロマトグラフ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(4)を用いて算出した。

$$J_i = \frac{V^I \Delta C_i^I}{S \Delta t} \quad (2)$$

$$P_i = \frac{J_i d}{C_i^I - C_i^{II}} \quad (3)$$

$V^I$  : Cell I の脱イオン水量 [m<sup>3</sup>]  
 $d$  : 膜厚 [m]  
 $\Delta C_i$  : Cell I の濃度 [mol L<sup>-1</sup>]  
 $C_i^{II}$  : Cell II の初期濃度 [mol L<sup>-1</sup>]  
 $C_i^I$  : Cell I の初期濃度 [mol L<sup>-1</sup>]  
 $S$  : 膜有効面積 [m<sup>2</sup>]  
 $\Delta t$  : 透過時間 [s]

$$\alpha = \frac{P_i}{P_r} \quad (4)$$

### 3. 研究結果と考察

#### 3.1 デジタルマイクロスコープ膜表面の形態観察

Fig. 8 に1例として作製した CM 膜 (CM-A-4, CM-B-4) の表面染色写真を示す。この染色写真において紫色の部分が陽イオン交換領域を示し、橙色の部分が陰イオン交換領域を示す。この写真より本研究で作製した CM 膜は陽イオン交換領域と陰イオン交換領域が明確に分かれた構造を有していることが判明した。また、2 枚の膜と比較すると、CM-A-4 が最も綺麗にドメインが形成されていることが判明した。これらの図から求めた陽イオン交換領域と陰イオン交換領域の幅は CM-A-4 がそれぞれ、370, 250  $\mu\text{m}$ , CM-B-4 がそれぞれ、480, 270  $\mu\text{m}$  であり、陽イオン交換領域の幅の方が大きい結果が得られた。これは、負荷電ポリマー溶液の粘度が正荷電ポリマーの溶液の粘度よりも低いため、キャスト時に広がりやすいためと考えられる。ポリマー水溶液の粘度やキャスト方法を検討することで、陽イオン、陰イオン交換領域の幅が等しいモザイク荷

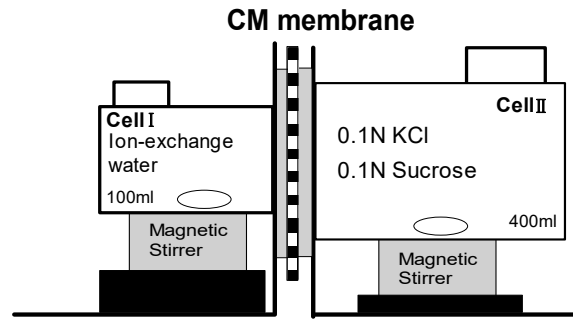
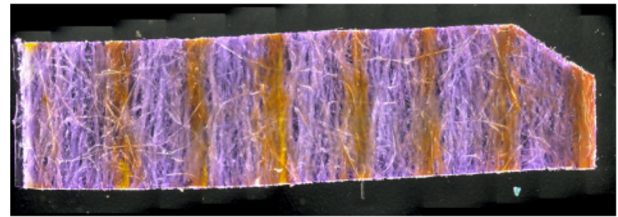


Fig. 7. Schematic diagram of a cell using permeation experiment

(a)



(b)

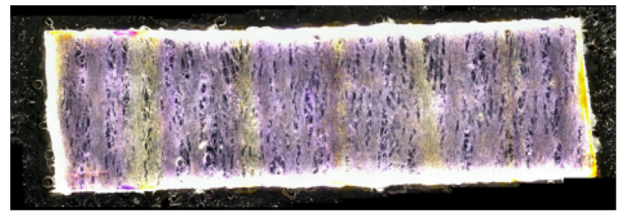


Fig. 8. Microscope image of the surface of the charged mosaic membranes: (a) CM-A-4 and (b) CM-B-4. The purple color parts correspond to the cation-exchange domains, the orange color parts to anion-exchange domains

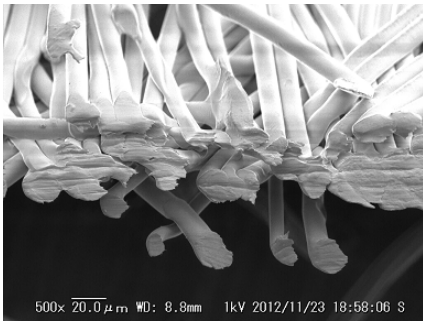
電膜の作製が期待できる。また、荷電基を持つポリマーの含有量を変えることで、陽イオン、陰イオン交換領域の荷電密度が等しい膜の作製も期待できる。

#### 3.2 SEM による膜断面の形態観察

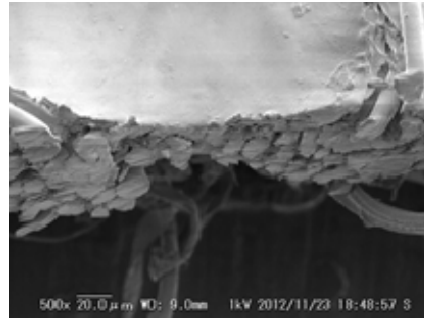
Fig. 9(a), Fig. 9(b) にそれぞれ CM-A-4 の支持体に用いたポリエステル紙と、CM-A-4 の SEM 画像を示す。Fig. 9(a) よりこの支持体はポリエステル繊維が絡み合って積層した構造をしており、多孔性であることが判明した。またポリエステル紙全体の厚さは約 70-80  $\mu\text{m}$  であった。Fig. 9(b) より、CM-A-4 は多孔性支持体上にポリマー層が形成していることが確認できた。また、このポリマー層の厚さは約 20-30  $\mu\text{m}$  であった。

Fig. 10(a), Fig. 10(b) にそれぞれ CM-B-4 の支持体に

(a)

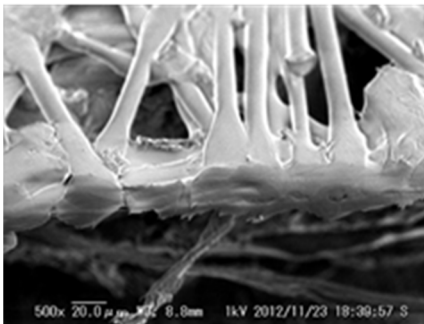


(b)

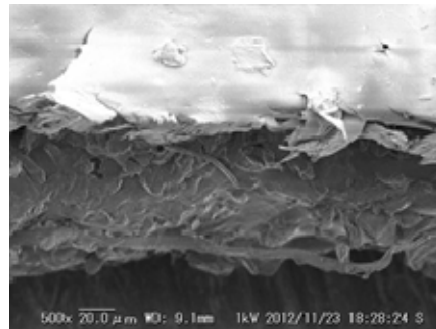


**Fig. 9.** SEM image of the cross-section: (a) the support membrane and (b) polymer coated membrane of CM-A-4

(a)



(b)



**Fig. 10.** SEM image of the cross-section: (a) the support membrane and (b) polymer coated membrane of CM-B-4

用いたポリエステル紙と、CM-B-4 の SEM 画像を示す。**Fig. 10(a)** より、この支持体はプレス処理によりポリエステル繊維が潰れて互いに接合された部分があることが判明した。そのためこの支持体は多孔性であるが、CM-A-4 の支持体より開口度が低い。また、この画像からポリエステル紙全体の厚さを計測すると、約 30-40  $\mu\text{m}$  であった。**Fig. 10(b)** より、CM-B-4 は多孔性支持体上にポリマーが形成していることが確認でき、このポリマー層の厚さは約 20~30  $\mu\text{m}$  であった。

### 3. 3 膜電位

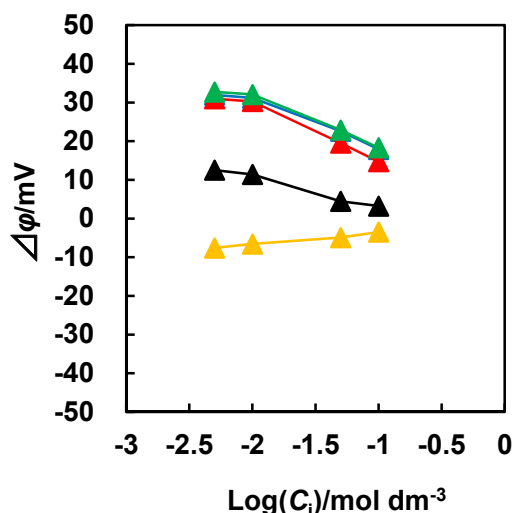
**Fig. 11** に一例として CM 膜 (CM-A-X) の膜電位と KCl 濃度との関係を示す。CM-A-3 を除き、作製したすべての膜において、膜電位が正の値を示した。これは、陽イオン交換領域の荷電密度が陰イオン交換領域よりも高い値であることを示す。この理由として顕微鏡で観察した結果より陽イオン交換領域の幅が陰イオン交換領域よりも広いこと

が考えられる。これらの結果より、作製した CM 膜は、陽イオン交換領域と陰イオン交換領域のチャージバランスが陽イオン交換膜に偏っており、今後製膜方法の検討が必要であることが判明した。

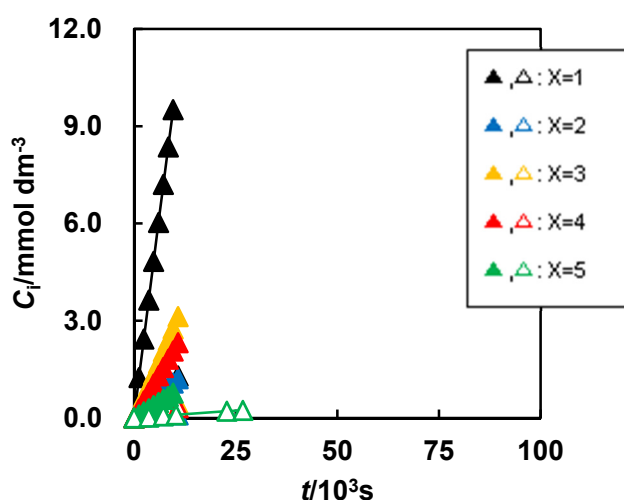
### 3. 4 拡散透析試験による電解質及び非電解質濃度の時間変化

**Fig. 12** に一例として作製したモザイク荷電膜 (CM-A-X) における時間変化に対する KCl 及びスクロース濃度変化を示す。すべての膜において、時間に対する KCl 濃度変化はスクロースの濃度変化よりも著しいことが判明した。これは、作製したモザイク荷電膜中に陽イオン交換領域と陰イオン交換領域が形成されたことで、対イオンがそれぞれのイオンチャンネルを透過したためと考えられる。

製膜に使用した支持体の違いで比較を行うと、支持体に熱プレス処理ポリエステル紙を用いて作製したモザイク荷電膜は、支持体に未プレスポリエステル紙を用いて作



**Fig.11.** The membrane potentials,  $\Delta\phi$ , of CM-A-X membranes as functions of a KCl solution,  $C_i$



**Fig.12.** Changes in the concentrations of KCl and sucrose,  $C_i$ , in the low-concentration side chamber as a function of permeation time,  $t$ . Solid circles, KCl; open circles, sucrose. Sample membranes: CM-A-X ( $X=1,2,3,4$  and  $5$ )

**Table 2.** Comparison of ionic transport properties between the CM membranes: membrane thickness ( $d$ ), KCl flux, ( $J_{KCl}$ ), sucrose flux ( $J_{SUC}$ ) and salt permselectivity ( $\alpha_{KCl}$ ).

Sample	$d$ $\mu\text{m}$	$J_{KCl}$ $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$J_{SUC}$ $10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$	$\alpha_{KCl}$ -
CM-B-3	109	3.4	0.007	509
CM-8 <sup>(1)</sup>	190	30	0.013	2300
CM-9 <sup>(2)</sup>	100(dry)	110	0.96	115
CM-10 <sup>(3)</sup>	1	200	12	17
Desalton <sup>®(4)</sup>	200	9300	240	39

製したモザイク荷電膜よりも高い電解質選択性を示したが、塩流束は低い値を示した。これは、熱プレスした支持体は、未プレス支持体よりも緻密で空隙率が低く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と考えられる。また荷電層の膨潤が支持体繊維により抑えられるため、荷電密度が高くなり、正、負荷電層の対イオン選択性が高くなったと考えられる。

### 3.5 文献値との比較

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CM-B-3膜と文献値を比較した。Table 2にその結果を示す。CM-B-3

の $J_{KCl}$ はCM-8の約5.3倍の値、CM-9の約1.4倍の値、CM-10の約5分の4の値、Desalton<sup>®</sup>の約60分の1の値を示した。また、CM-B-3の $\alpha$ はCM-8の約5分の1の値、CM-9の約4.4倍の値、CM-10の30倍の値、Desalton<sup>®</sup>の約13倍の値を示した。

## 4. 結論

本研究では機械的強度の向上を目指してCM膜に使用する支持多孔層構造の最適化を行った。まずPVA、カチオン性高分子電解質であるPoly(diallyl dimethylammonium chloride) (PDADMAC) とアニオン性高分

子電解質である Poly (vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (AP-2) を膜マトリクスとする PVA 系 CM 膜を種々の支持体上にポリマー押出法により作製した。そして得られた膜の架橋条件を変えることで様々な膜構造を有する PVA 系 CM 膜を作製した。その後、膜構造の観察、及び膜電位測定から正、負荷電層のチャージバランスなどの基礎特性評価を行った。また、低分子の電解質及び非電解質を含む溶液を用いて拡散透析試験を行い、電解質と非電解質に対する電解質選択性の評価を行った。

本研究で作製した PVA 系 CM 膜の顕微鏡観察から、押出法により厚みが約 30  $\mu\text{m}$  の荷電層が多孔性支持体上に形成され、その正荷電層と負荷電層はそれぞれ約 300  $\mu\text{m}$  と 400~500  $\mu\text{m}$  幅であり、陽イオン交換領域の幅が陰イオン交換領域より大きくなっていった。その結果、膜電位の結果と合わせて、正荷電層と負荷電層のチャージバランスが負に偏った構造を有することが判明した。

作製した CM 膜の機械的強度は申請者が以前作製した積層法 PVA 系 CM 膜と比較して高く、さらにその機械的強度は支持体を有する市販イオン交換膜よりも高い値を示した。これは、使用した支持体自体の強度が高いためである。また、支持体にプレス処理ポリエステル紙を用いた CM 膜は、高い KCl 選択透過性が得られ、最大で Desalton<sup>®</sup> の約 13 倍高い値を示した。これは支持体であるプレス処理ポリエステル紙は、未プレス処理ポリエステル紙よりも空隙率が低く 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するためと考えられる。また荷電層の膨潤が支持体繊維により抑えられるため、荷電密度が高くなり、正、負荷電層の対イオン選択性が高くなったと考えられる。

以上の結果より、今後はドメイン幅の減少や高分子電解質にブロック共重合体を用い、膜荷電密度を増加させることで、圧透析に耐えられる機械的強度を有し、かつ高電解質流束及び高電解質選択透過性有するモザイク荷電膜の作製が期待できる。

## 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) T. Yamakawa, S. Ishida, M. Higa,, *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) A. Chapiro, G. Bex, A.-M. J.-Bonamour, T. O' Neil, *Adu. Chem. Ser.*, **91**, 560 (1969)
- 14) A. Chapiro, A.-M. J.-Bonamour, S. Mizrahi, *Europ. polym. J.*, **12**, 773 (1976)
- 15) A. 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(2)**, 161 (1972)
- 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 (II): Optimization of Porous Support Layer Structure

Mitsuru Higa, Kenji Hori, Akio Kamimura, Nobutaka Endo

Yamaguchi University

### Summary

The aim of this study is to prepare CM membranes having enough mechanical strength to perform piezodialysis. Hence, we optimize porous support layer structure of CM membranes prepared by coating method.

A CM membrane was prepared by coating the two solutions of PVA-based polyanion: poly(vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (AP-2) and polyanion: poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) on a support membrane. The membrane obtained was annealed at 160°C for 30min, and further cross-linked by immersing it in glutaraldehyde solutions with various concentrations. The CM membrane was soaked in an aqueous solution of methyl violet for 24h to stain 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 microscope image of the membranes indicated that the thickness of the charged layer and the support membrane were ca. 30  $\mu\text{m}$ , and the width of cation- and anion-exchange layers were ca. 400-500  $\mu\text{m}$  and 300  $\mu\text{m}$ , respectively. The membrane potential data indicated that the charge density of the cation-exchange layers was higher than that of the anion-exchange ones. The permeation experiments of KCl and sucrose showed that the permselectivity for KCl through the CM membrane prepared in this study was about 13 times higher than that through Desalton®, which was prepared by a micro-phase separation method. The CM membrane showed higher mechanical strength than commercial ion-exchange membranes. From these results, the ionic permselectivity will increase by optimizing the coating conditions and cross-linking conditions. Hence, the CM membranes will have potential application to desalination at low salt concentrations.