

高いイオン透過性を有する中空糸型イオン交換膜の開発(Ⅱ)

垣花 百合子¹, 松山 秀人¹, 高木 良助¹, 安川 政宏², 比嘉 充²

¹神戸大学大学院工学研究科, ²山口大学大学院創成科学研究科

概要 液-液分離における透析システムには(1)圧透析, (2)電気透析(ED), (3)拡散透析(DD)があり, それぞれ圧力差, 電位差, 濃度差を駆動力とする。イオン交換膜(IEM)を使用したDDシステムは有害イオンの除去, 酸・アルカリの回収などに応用されている。しかし, このシステムは濃度差でイオンが移動するため, EDシステムと異なり直流電力を必要としないが, イオン透過速度が低く, 処理能力を高めるためには膜の必要面積が大きくなるという欠点がある。一般に平膜よりも, 中空糸膜が単位体積あたりの膜面積が約10倍高くなる。このことから最近DD用中空糸型IEMの研究が行われ, ポリスルホンの基材に粉碎したイオン交換樹脂を包埋した中空糸型IEMが報告されている。しかしイオン透過性能および機械的強度が低く, 実用化にはまだ問題が残る。本研究ではPVAをベースにした高分子電解質を使用することで, 高いイオン選択性, 高いイオン流束を有する中空糸型IEMを作製し, その作製条件とイオン輸送特性への関係を検討した。

PVAとpoly(diallyl dimethyl ammonium chloride)及びホウ酸を含む水溶液, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid及びホウ酸を含む水溶液を紡糸装置のノズルから凝固液(Na₂SO₄-NaOH混合水溶液)に押し出した後, 160°Cで熱処理し, グルタルアルデヒド(GA)で化学的架橋を行うことで, それぞれ中空糸型陰イオン交換膜(HF-AEM), 中空糸型陽イオン交換膜(HF-CEM)を作製した。それらを用いて中空糸膜モジュールを作製し, HF-CEMでは駆動力イオンをNa⁺, モデル回収イオンをCa²⁺とし, またHF-AEMでは駆動力イオンをCl⁻, モデル回収イオンをNO₃⁻としてドナン透析を行った。作製した膜の外径, 内径はそれぞれHF-CEMで1,080, 910 [μm], HF-AEMで1,500, 1,210 [μm]であった。またHF-CEMとHF-AEMのIECはそれぞれ0.28 [meq/g], 0.61 [meq/g]となり, 市販膜の1/3~1/10の値を示した。これらの膜を用いたドナン透析の結果では, いずれの中空糸膜においても, GA濃度の増加と共に駆動力イオンの透過流束は減少したが, 回収イオンの流束は, GA濃度によらず一定の値を示した。その結果, 駆動力イオンと回収イオンの比で定義した選択性 α は, GA濃度の増加により増加した。同様の条件下で市販膜のAMXとCMX((株)アストム)を用いたドナン透析実験を行った結果, いずれの中空糸膜においてもイオン流束の値は市販膜と同等かそれ以上の値を示した。しかし α の値は市販膜よりも低い値となった。

今後, 荷電基含有量や架橋条件を最適化することにより, 高いイオン選択性と高いイオン流束を有する中空糸型イオン交換膜の作製が期待できる。

1. 研究目的

液-液分離における透析システムには(1)圧透析, (2)電気透析, (3)拡散透析(DD)があり, それぞれ圧力差, 電位差, 濃度差を駆動力とする。イオン交換膜(IEM)を使用したDDシステムは有害イオンの除去, 酸・アルカリの回収などに応用されている。しかし, このシステムは濃度差を駆動力としているためイオンを移動させるための直流

電力を必要としないが, 電気透析と比較してイオン透過速度が遅く, 膜の必要面積が大きくなるという欠点がある。最近, DDシステムの欠点を補うために, 平膜より膜モジュールの単位体積あたりの膜面積(充填密度)が約10倍高くなる中空糸型モジュールの開発が行われている¹⁾。これまでにポリスルホンの基材に粉碎したイオン交換樹脂を包埋した膜や荷電変性ポリビニルアルコール(PVA)を使用

した膜の中空糸型 IEM 作製が報告されている^{2,3)}。しかし、いずれもイオン透過性能および機械的強度が低く、実用に耐えうる中空糸型 IEM ではなかった。一方、PVA 系ブロック共重合体を用いて作製した平膜型 IEM は、同じ荷電基量のランダム共重合体から作製した IEM より 5 倍以上高いイオン透過性を示したという報告もある⁴⁾。このような背景を基に、多孔性中空糸膜上にこの膜と同じ化学構造の高分子鎖を有するグラフト/ブロック共重合体で荷電薄膜層を形成することで、桁違いに高いイオン透過性を有する画期的な中空糸型 IEM の開発が期待できる。昨年度はポリスルホンの多孔中空糸支持体に陽イオン交換層をコーティングするためのポリスルホン系イオン交換共重合体の合成を行い、その共重合体を使用して作製した IEM の基礎特性評価を行った。

本研究では、1つの素材で形成されるモノリシックな中空糸型 IEM を開発するために、親水性かつ結晶性高分子である PVA、荷電基を有する変性 PVA や高分子電解質を用いてゲル紡糸法により親水性中空糸型 IEM を作製し、用いる種々のポリマーによる基礎特性とイオン輸送特性への影響を検討する。

2. 研究方法

2.1 溶媒および試薬

溶媒および試薬は特に断りのない限り、シグマアルドリッチジャパン株式会社、ナカライテスク株式会社、和光純薬株式会社から購入した特級試薬ないし、一級試薬をそのまま使用した。ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニル共重合体 (PVA-co-AP-2) は株式会社クラレ製品を使用した。Fig. 1 に本研究で用いたポリマーの化学構造式を示す。

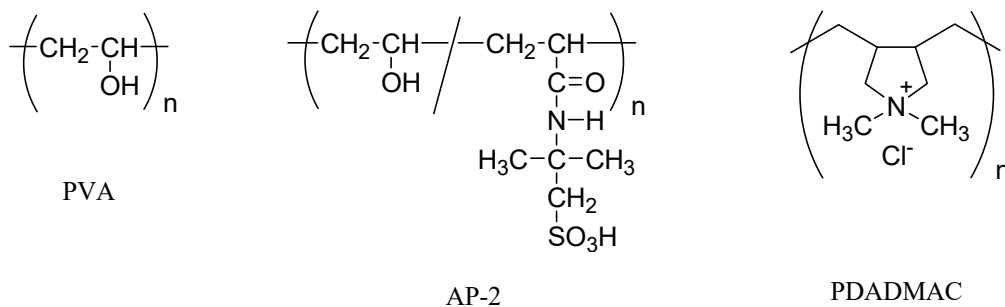


Figure 1. Chemical structure of PVA, AP-2 and PDADMAC polymers used in this study

2.2 ゲル紡糸法による中空型 IEM の作製

紡糸溶液調製

(a) AP-2 紡糸溶液調製

AP-2 10 g, ホウ酸 0.4 g, 酢酸 0.2 g と脱イオン水 45.5 mL を 200 mL 三角フラスコに入れ AP-2 : 脱イオン水 = 18 : 82 (w/w) となるように調製した。この溶液をウォーターバス中 100°C で 5 時間加熱攪拌溶解させ、これを紡糸溶液とした。

(b) PVA/PDADMAC 紡糸溶液調製

PVA-124H 8 g, PDADMAC 20 wt.% 水溶液 10 g, ホウ酸 0.32 g, 酢酸 0.16 mL と脱イオン水 42 mL を 200 mL 三角フラスコに入れ (PVA/PDADMAC) : 脱イオン水 = 19 : 81 (w/w) となるように調製した。この溶液をウォーターバス中 100 °C で 5 時間加熱攪拌溶解させ、これを紡糸溶液とした。

2.3 中空糸紡糸装置および紡糸条件

紡糸装置の概略図を Fig. 2 に紡糸条件を Table 1 に示す。

2.3.1 中空糸型 IEM の洗浄

凝固浴から中空糸型 IEM を取り出した後、飽和水酸化ナトリウム水溶液中に中空糸型 IEM を浸漬させた後、飽和硫酸ナトリウム水溶液に中空糸型 IEM を浸漬させた。

2.3.2 中空糸型 IEM の物理的架橋 (熱処理)

作製した中空糸型 IEM をエタノールに浸漬させ、附着している塩を取り除いた。その後、中空糸型 IEM を型枠に巻きつけ固定した。型枠に巻きつけた中空糸型 IEM を減圧下 80°C で 5 時間乾燥させた後、160°C で 10 分間熱処理を行った。熱処理後の中空糸型 IEM は飽和硫酸ナトリウム水溶液に浸漬させた。

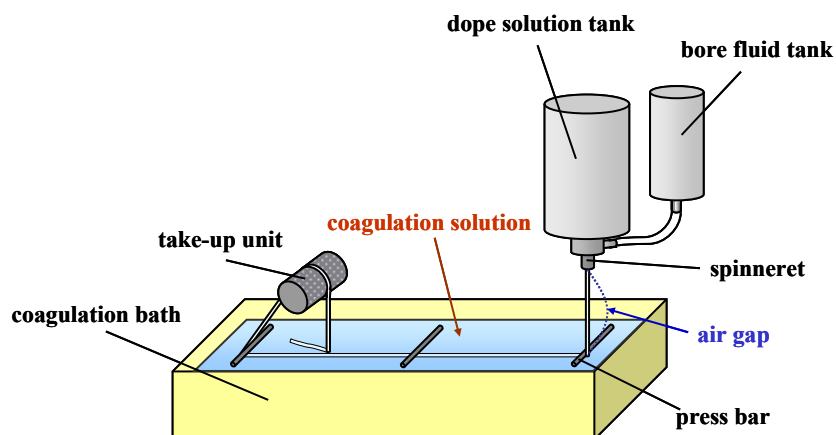


Figure 2. Schematic diagram of an apparatus of spinning hollow fiber membranes

Table 1 Basic spinning conditions

Dope solution	AP-2 and PVA/PDADMAC solution
Bore fluid	Water / Sodium hydrate / Sodium sulfate (83 / 2 / 15, w / w / w)
External coagulant	Water / Sodium hydrate / Sodium sulfate (83 / 2 / 15, w / w / w)
Spinneret dimensions (mm)	2.0 / 0.4 (O.D. / I.D.)
Dope solution temperature (°C)	90
Bore fluid temperature (°C)	25
External coagulant temperature (°C)	25
Bore flow rate (mL / min)	32
Air gap (cm)	15

2. 3. 3 中空系型 IEM の化学的架橋 (GA 架橋)

飽和硫酸ナトリウム水溶液に、pH 1 となるよう硫酸を加えた後、グルタルアルデヒド (GA) を加え GA 溶液とした。作製した GA 溶液に中空系型 IEM を 24 時間浸漬させた。GA 架橋を行った中空系膜は、脱イオン水に 1 週間浸漬させ保存した。

2. 3. 4 中空系型 IEM モジュールの作製

作製した中空系膜の両端をエポキシ樹脂で固定し、流路を得るために両端を切り取った。中空系膜が切断しないように補強剤としてアクリルの棒を組み込んだ。Fig. 3 に作製した中空系型 IEM モジュールの写真を示す。

2. 4 評価

機械的強度は小型卓上試験機 (島津製作所: EZ-Test 50N) を用いた測定により行った。作製した中空系 IEM を 3.5 cm の長さに切り、引っ張り試験機のホルダーに取り付



Figure 3. Photograph of the hollow fiber membrane module prepared in this study

けた。一定速度 (10 mm / min) で引っ張り、応力-歪曲線を得た。

膜含水率(H)は膜の乾燥重量 W_D (g)と脱イオン水に浸漬させ膨潤平衡に達した膜の湿潤重量 W_w (g)から算出した。ここで、膜含水率を式(1)で定義し算出した。

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

ここで1.0と1.3はそれぞれ水とポリマーの比重を示している。

イオン交換容量(IEC)は以下の通り行った。作製した中空糸型 IEM を0.1M KCl 溶液中に浸漬し膜内の荷電基を十分にイオン交換させ K^+ 又は Cl^- 型にした。次いで 1.0×10^{-4} M KCl 溶液中に浸漬後、0.1 M $NaNO_3$ 溶液中に膜を浸漬させることで膜内のイオン交換基の対イオンと溶液中のイオンを交換させた。膜を取り出し、残った溶液中に存在するイオン濃度をイオンクロマトグラフィーより決定した。取り出した膜は減圧乾燥を5時間行った。陰イオン交換中空糸膜の場合は、0.1 M $NaCl$ 溶液中での浸漬後に 1.0×10^{-4} M $NaCl$ 溶液中に浸漬させた。減圧乾燥後、膜の重量を測定し、その結果とイオンクロマトグラフィーよ

り得られた濃度から式(2)を用いて IEC (meq/g)を算出した。

$$IEC = \frac{C_i}{W_D} \times \frac{100}{1000} \quad (2)$$

C_i : 対イオン濃度 ($mol\ dm^{-3}$)

走査電子顕微鏡(SEM)観察は(KEYENCE VE-8800)を用いて行った。観察用サンプルは、中空糸型 IEM を乾燥後、液体窒素中で切断した膜にイオンスパッタ装置(HITACHI E101 ION SPUTTER)を用いて金蒸着を行い作製した。

ドナン拡散透析実験は Fig. 4 に示す装置に作製した中空糸型 IEM モジュールを配置し、内部溶液量 200 mL、外部溶液量 800 mL で行った。時間変化に対するイオン濃度の変化は内部溶液を透過開始後、所定時間においてサンプリングを行いイオンクロマトグラフィーにより測定した。

Fig. 5 に作製した陽イオン交換中空糸膜と陰イオン交換中空糸膜の透過実験条件を示す。

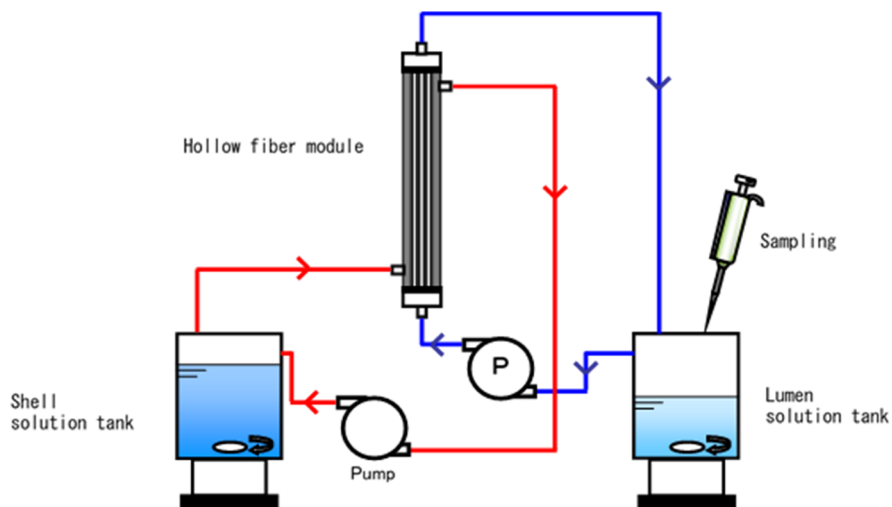


Figure 4. Schematic diagram of apparatus of Donnan dialysis experiments

Shell side	CEM	Lumen side	Shell side	AEM	Lumen side
NaCl 0.1 M CaCl ₂ 3×10 ⁻⁴ M		CaCl ₂ 3×10 ⁻⁴ M	NaCl 0.1 M NaNO ₃ 3×10 ⁻⁴ M		NaNO ₃ 3×10 ⁻⁴ M

Figure 5. Schematic diagram of cation exchange hollow fiber membrane and anion exchange hollow fiber membrane in a dialysis system

透過流束 J_i ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) は式 (3) を用いて算出した。

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

V: 内部溶液体積 (m^3)

S: 有効膜面積 (m^2) (中空糸膜内表面積)

$\Delta C_i / \Delta t$: 初期濃度勾配 ($\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$)

透過係数 P_i [$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1}$] は式 (4) を用いて算出した。

$$P_i = J_i \times d \quad (4)$$

J_i : 透過流束 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$)

d: 膜厚 (m)

駆動力イオンに対して目的の回収イオンの回収率を選択性 α と定義し、式 (5) から算出した。

$$\alpha = \frac{J_1}{J_2} \quad (5)$$

J_1 : 目的の回収イオンの透過流束

J_2 : 駆動力イオンの透過流速

3. 結果および考察

3.1 膜含水率と GA 濃度の関係

Fig. 6, Fig. 7 にそれぞれ AP-2 中空糸膜 (HF-AP-2), PVA / PDDMAC 中空糸膜 (HF-PVA/PDDMAC) における膜含水率に対する GA 濃度の関係を示す。これらの図より、GA 濃度の増加に伴い、膜含水率が低下することが判明した。IEM において、一般に膜含水率が減少すると、イオン選択性は高くなるが、膜抵抗が増加しイオン流束が低下する。そのため、中空膜型 IEM においても膜含水率の変化に伴い、同様な傾向が得られると考えられる。

3.2 中空糸型 IEM の機械的強度

Fig. 8 に HF-AP-2 における応力-歪曲線とヤング率に対する GA 濃度の関係を示す。これらの図より HF-AP-2 において、化学的架橋の GA 濃度が増加すると、機械的強度が高くなることが示された。今回作製した中空糸膜は、160°C で熱処理を行ったため、結晶化領域が十分に増大しておらず、上記のような結果になったことが考えられる。従って、今後 160°C 以上の温度で熱処理を行い、結晶化領域を増大させることにより中空糸膜の強度の向上が期待できる。

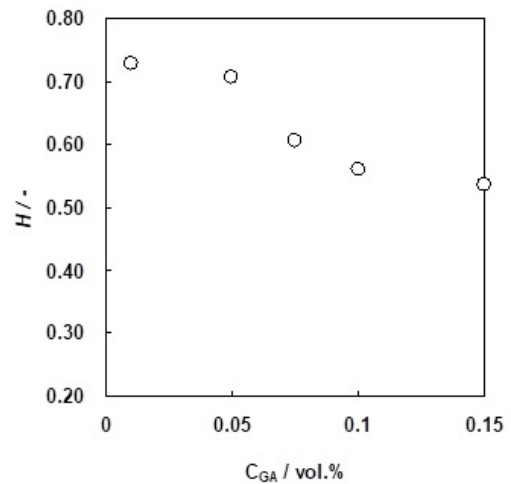


Figure 6. Water content H of HF-AP-2 membranes, as a function of GA concentration. Annealing temperature was 160°C

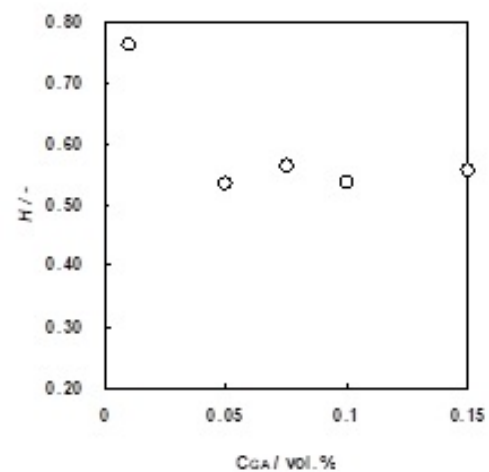


Figure 7. Water content H of HF-PVA/PDDMAC membranes, as a function of GA concentration. Annealing temperature was 160°C

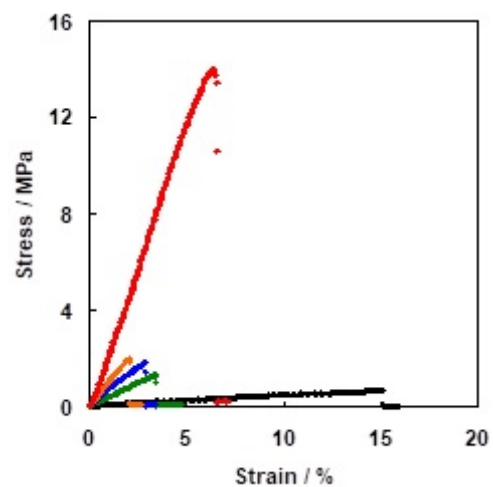


Figure 8. Stress-strain curve of HF-AP-2 membranes. Annealing temperature: 160°C

また、ここでは紙面の都合で掲載していないが、HF-PVA/PDDMACにおける応力-歪曲線の結果もAP-2 HFと同じ傾向を示し、GA濃度が増加するとその機械的強度は増加した。0.15 vol.%のGA架橋において引張り強度 3.5 Mpa, ヤング率 24 Mpa が得られた (Fig. 9)。

3. 3 中空糸 IEM の IEC 測定

作製した中空糸 IEM と市販のイオン交換膜である陰イオン交換膜 AMX (株式会社アストム), 陽イオン交換膜 CMX (株式会社アストム) の IEC 測定結果を Table 2 に示す。

この結果より、ゲル紡糸法を用いて作製した中空糸陽イオン交換膜, 中空糸陰イオン交換膜共に荷電基が存在することが確認された。作製した中空糸型 IEM の IEC の実測値は、理論値の約 2 分の 1, 市販膜の 3 分の 1 から 10 分の 1 であった。

3. 4 走査電子顕微鏡 (SEM) 観察による観察

Figure 10 に HF-AP-2 と HF-PVA/PDDMAC の SEM 画像の一例を示す。この結果より、作製した中空糸型 IEM は非多孔構造を有することが確認された。また、作製した中空糸膜の内径 (inside diameter; I.D.), 外径 (outside diameter; O.D.), 膜厚 (membrane thickness; d) を Table 3 に示す。

3. 5 中空糸型陽イオン交換膜 (HF-CEM) におけるドナン透析

Fig. 11, Fig. 12 にそれぞれ、HF-AP-2 を用いた場合の透過流束 J , 選択性 α に対する GA 濃度の関係の結果を示す。これより、駆動力イオンであるナトリウムイオンの流束は、GA 濃度が増加するにつれて減少した。そして、回収イオンであるカルシウムイオンの流束は、GA 濃度によら

ず殆ど変化が見られなかった。その結果、選択性は、GA 濃度が増加するにつれて増加した。これは GA 濃度が増加するにつれて膜含水率が減少し、膜荷電密度が増加したため、Donnan 平衡に基づいて、1価よりも2価のカルシウムイオンの膜内への分配が増加したためであると考えられる。GA 濃度 0.15 vol.% においては、 α の値は減少しているが、これは作製したエレメントにピンホール等の欠陥が生じているためと考えられる。

市販膜 CMX との比較を行った。HF-AP-2 の α の最大値は、CMX と比較して 35% 低い結果となったが、 J の値は CMX と同等の値を示した。今回作製した中空糸膜は、熱処理を 160°C で行った。今後熱処理温度を増加させ、膜中の結晶化領域を増加させる事により、結晶化領域に存在できない荷電基が凝集される。結果としてイオンがより選択的に透過する中空糸膜が作製できると考えられる。

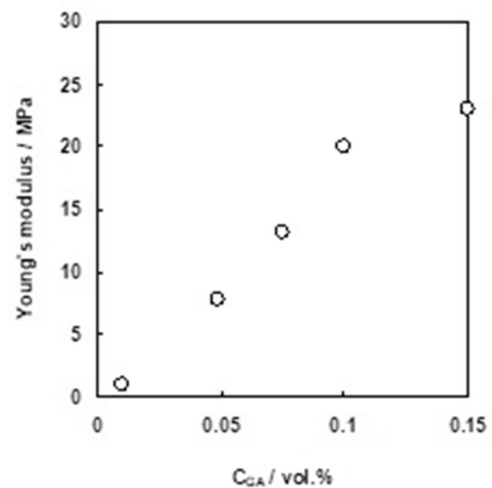


Figure 9. Young's modulus of HF-AP-2 membranes, as a function of GA concentration. Annealing temperature: 160°C

Table 2. Theoretical and measurement ion exchange value of commercially available membranes and hollow fiber membranes

Sample	Theoretical IEC value (meq/g)	Measured IEC value (meq/g)
CMX	2.0-2.5	-
AMX	2.0-2.2	-
HF-AP-2	0.42	0.28
HF-PVA/PDDMAC	1.25	0.61

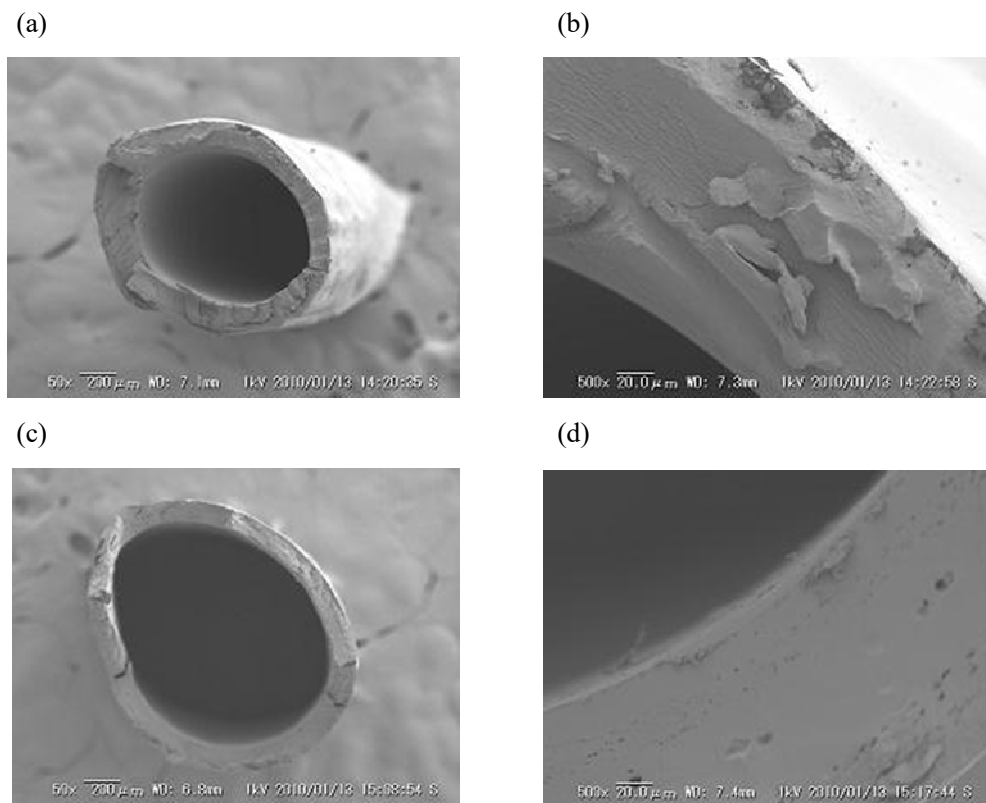


Figure 10. SEM cross-sectional image of (a) HF-AP-2 and (b) HF-PVA/PDADMAC membranes

Table 3. The data of inside diameter, outside diameter and membrane thickness of prepared hollow fiber membranes

Sample	I.D. [μm]	O.D. [μm]	d [μm]
HF-AP-2	910	1080	170
HF-PVA/PDDMAC	1210	1500	290

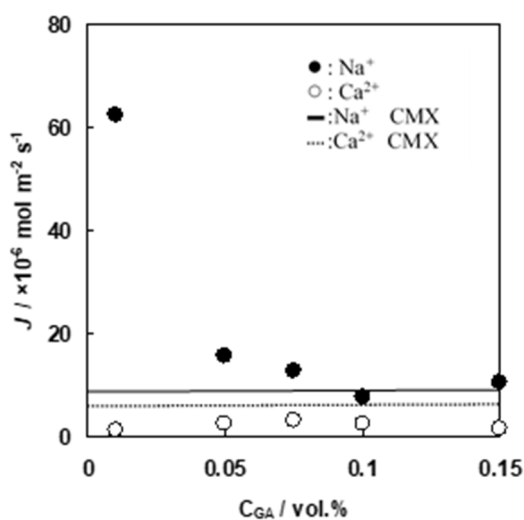


Figure 11. Permeability flux J , as a function of GA concentration of HF-AP-2 membranes. Annealing condition: 160 °C, 10 min

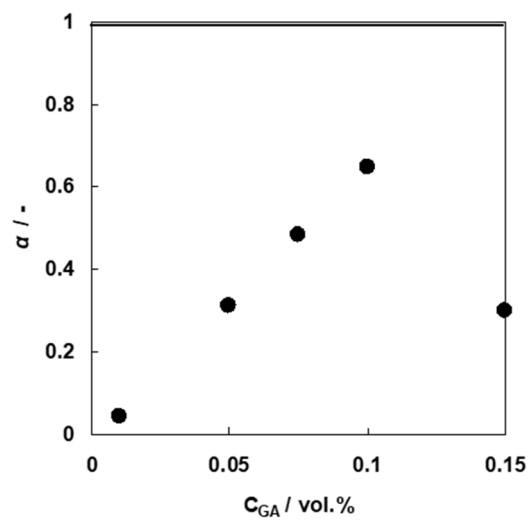


Figure 12. Selectivity coefficient α , as a function of GA concentration of HF-AP-2 membranes

3.6 中空糸型陰イオン交換膜(HF-AEM)におけるドナン透析

Fig. 13にHF-PVA/PDADMACを用いた場合の透過流束 J , Fig. 14に選択性 α に対するGA濃度の関係の結果を示す。これらの図より、駆動力イオンである塩化物イオンの流束は、GA濃度が増加するにつれて減少した。そして、回収イオンである硝酸イオンの流束は、GA濃度によらず変化が見られなかった。その結果 α の値は、GA濃度が増加するにつれて増加した。これはGA濃度が増加するにつれて膜含水率が減少し、イオンがイオンチャンネルを選択的に透過したためであると考えられる。

市販膜 AMX との比較を行った。HF-PVA/PDADMACの塩化物イオンの流束はAMXと比較して高い値を示したが、硝酸イオンの流束はAMXと比較して低い値を示した。また α の最大値は、AMXと比較して47%低い値を示した。今回作製した中空糸膜は、熱処理を160°Cで行った。今後熱処理温度を増加させ、膜中の結晶化領域を増加させる事により、結晶化領域に存在できない荷電基が凝集される。結果としてイオンがより選択的に透過する中空糸膜が作製できると考えられる。

4. 結言

本研究では、親水性かつ結晶性高分子であるPVA、荷

電基を有する変性PVAや高分子電解質を用いてゲル紡糸法により親水性中空糸IEMを作製し、用いる種々のポリマーによる基礎特性とイオン輸送特性への影響を検討した。

作製した中空糸IEMの膜含水率はGA濃度が増加するにつれて減少する傾向を示した。これは、アセタール反応によって膜中のヒドロキシル基の量が減少したためであり、膜含水率は化学的架橋剤濃度に依存していると言える。作製した中空糸IEMのイオン交換容量(IEC)の測定結果よりこの膜のIECは理論値の2分の1から8分の1、市販膜の3分の1から10分の1であるが、ゲル紡糸法によって作製した中空糸型IEMに荷電基が存在することが確認された。

作製した膜を使用した中空糸型IEMモジュールによるドナン透析実験において、いずれの中空糸膜においても、GA濃度が増加するにつれて駆動力イオンの透過流束 J の値は減少する傾向を示した。また回収イオンの J と P の値は、GA濃度によらず一定の値を示した。結果として選択性 α は、GA濃度が増加するにつれて増加する傾向を示した。本研究で作製した中空糸型IEMの性能比較のために、市販膜AMXとCMXを用いて同様の条件下でドナン透析実験を行った。市販膜の結果と比較して、いずれの中空糸膜においてもイオン流束の値は同等かそれ以上

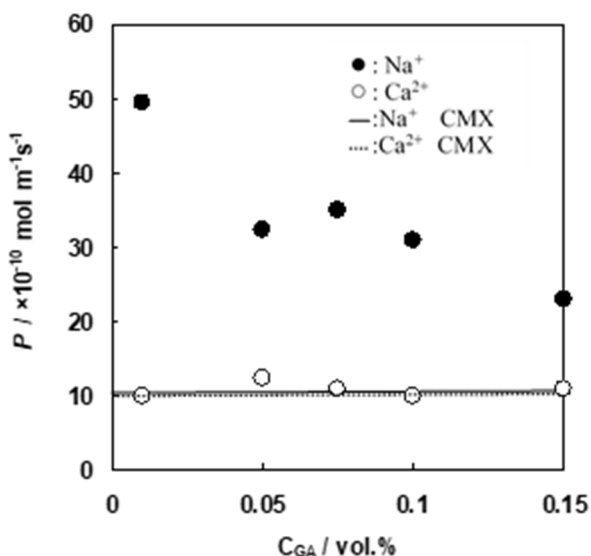


Figure 13. Permeability flux J , as a function of GA concentration of HF-PVA/PDADMAC membranes. Annealing condition: 160°C, 10 min

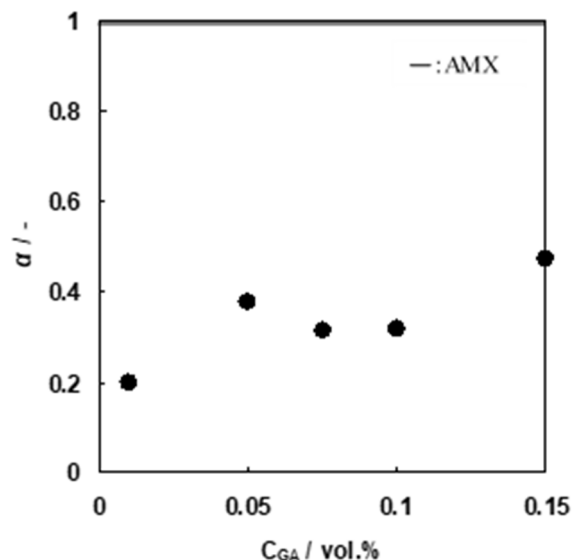


Figure 14. Selectivity coefficient α , as a function of GA concentration of HF-PVA/PDADMAC membranes

の値を示した。しかし α の値は、市販膜よりも低い値を示した。今回作製した中空糸膜は、すべて 160°Cで熱処理を行った。熱処理温度を増加させる事により、PVA の結晶化度が増加し、さらに荷電基を凝集させる事でより高いイオン選択性を有する中空糸型 IEM の作製が期待できる。

参考文献

1) K. Marui, K. Tokunaga, Y. Teranishi, H. Suenaga, A.

Kumano. Forward-osmosis hollow-fiber membrane element and membrane module. WO 2015-12-02.

- 2) R. Kiyono, G. H. Koops, *J. Membr. Sci.*, **231**, 109-115 (2004).
- 3) M. Higa, K. Toyota, T. Sugimoto, *Desalin. Water Treat.*, **17**, 199-203 (2010).
- 4) M. Higa, M. Nishimura, K. Kinoshita, A. Jikihara, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 6161-6168 (2012).

Development of Hollow Fiber Ion Exchange Membrane Having High Ion Permeability (II)

Yuriko Kakihana¹, Hideto Matsuyama¹, Ryosuke Takagi¹, Masahiro Yasukawa², Mitsuru Higa²

¹ Department of Chemical Science and Engineering, Kobe University,

² Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

Summary

The goal of this study is to prepare novel hollow fiber (HF) type ion exchange membranes (IEMs) from poly (vinyl alcohol) (PVA)-based polyelectrolytes. In a previous study, polysulfone (PSF) with graft chains of poly (sodium *p*-styrenesulfonate) (PSF-*g*-PSSS) were synthesized, and flat sheet PSF-based cation-exchange membranes (CEMs) were prepared from the graft copolymers. We measured the ionic transport properties of the obtained CEMs to evaluate the relationship between the transport properties and the preparation conditions. In this study, hydrophilic HF type IEMs were prepared from an aqueous solution of PVA-based poly (vinyl alcohol-*co*-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (AP-2) and PVA/poly (diallyldimethylammoniumchloride) (PDADMAC) by gel fiber spinning method. The membranes were cross-linked by annealing, and further cross-linked by immersing them in glutaraldehyde (GA) solutions with various concentrations. To investigate the effect of the GA concentration on the ion permselectivity and selectivity for electrolytes, permeation experiments were performed in a Donnan dialysis system consisting of a HF membrane and two aqueous solutions containing a driving electrolyte and a model recovery ion.

The water uptake (*WU*) of the HF membranes decreased as GA concentration increased because the amount of hydroxyl groups decreased by acetalization reaction in the membrane, and depended on the GA concentration.

From the results of ion exchange capacity (*IEC*) for the HF membranes, measured value was lower as compared with the theoretical value and that of commercial IEMs.

Ion permeation experiments in Donnan dialysis showed that ion flux (*J*) was decreased with increasing GA concentrations. The value of *J* and ion permeability (*P*) showed constant value independent of GA concentrations. As a result, selectivity coefficient (α) increased as GA concentrations increased. The flux of HF membranes was almost equal to or greater than that of the commercial IEMs, Neosepta® AMX and CMX (ASTOM Corp., Japan). The selectivity coefficient of the HF membranes was lower than the commercial IEMs. The prepared HF membranes were annealed at 160 °C. By increasing the annealing temperature, the degree of crystallinity of the PVA-based HF membranes will increase. In addition, the aggregation of charge groups in the HF membranes will lead to high selectivity. The results in this work indicate that HF type IEMs prepared from PVA-based polymers will have potential application in removal of trace ions in the wastewater and ground water by a Donnan dialysis process.