

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(Ⅲ) : 圧透析システムにおける脱塩性能の評価

比嘉 充¹, 堀 憲次¹, 上村 明男², 遠藤 宣隆¹, 安川 政宏¹

¹ 山口大学大学院創成科学研究科, ² 山口大学大学院医学系研究科

概要 現在, 淡水化技術には蒸発法, 逆浸透 (Reverse osmosis: RO) 膜法, 電気透析 (Electrodialysis: ED) 法などがあるが, 現状では海水淡水化において RO 膜法が造水コストの面で優位性があるため, 世界中で広く応用されている。最近さらなる造水コストの削減を目指して新規淡水化法の研究が行われている。

モザイク荷電 (charge mosaic: CM) 膜は, 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する構造を有するため, 水よりも電解質を選択的に透過する性質を有する。そのため CM 膜を用いた圧透析は低塩濃度淡水化において RO 膜法や, 電気透析法に代わる方法として期待されている。これまでに CM 膜はポリマーブレンド法, ミクロ相分離法などの方法で作製が行われてきたが, これらの膜は, 圧透析に耐える機械的強度を持たない問題点を有する。一方, ポリビニルアルコール (PVA) は親水性であることから, 高分子カチオンや高分子アニオンとブレンドすることで容易に陽及び陰イオン交換層を形成することが出来, また分子内に水酸基を有するため, グルタルアルデヒド (GA) などの架橋剤で架橋することで, 高い機械的強度を有する CM 膜の作製が期待できる。そこで本研究では積層法により圧透析に耐える強度を有する CM 膜を作製し, その基礎特性と, 圧透析における脱塩を測定した。

2 [mol%] の AMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propane-sulfonic acid) を有する PVA 共重合体, 及び PVA と poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) を 10/90 (wt%/wt%) の混合物の水溶液をそれぞれキャスト製膜することで陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を作製した。これらを交互に積層して張り合わせたブロックを, 積層面と垂直に切断した。このフィルムを熱処理後, 0.05 [vol.%] の GA 水溶液で架橋を行うことで積層法 CM 膜 (LM-CM) を作製した。

作製した陽イオン交換膜, 陰イオン交換膜の荷電密度はそれぞれ 0.6 [mol/dm³], 0.4 [mol/dm³] であった。また, これらの膜を積層した LM-CM をメチルオレンジとメチルバイオレッドで染色後に光学顕微鏡で観察した結果, 陽イオン交換層と陰イオン交換層の幅はそれぞれ 176 [μm], 180 [μm] であった。この膜を自作の圧透析セルを用い, 500 [ppm] の NaCl 水溶液で, 0.3 [Mpa] の圧力を印加して圧透析実験を行った結果, 塩流束が 1.0×10^{-7} [mol m⁻² s⁻¹], 水流束は 3.4×10^{-3} [mol m⁻² s⁻¹] を示した。これは LM-CM が水分子よりイオンが少ない低濃度塩溶液において圧透析により淡水化が可能であることを示している。そしてその水回収率は 49% となり, 世界最高の性能を有する CM 膜である Desalton[®] の値: 16% よりも高い値を示した。

1. 研究目的

現在, 淡水化技術には蒸発法, 逆浸透 (Reverse osmosis: RO) 膜法, 電気透析 (Electrodialysis: ED) 法などがあるが, 現状では海水淡水化において RO 膜法が造水コストの面で優位性があるため, 世界中で広く応用されている。最近さらなる造水コストの削減を目指して新規淡水

化法の研究が行われている。モザイク荷電 (charge mosaic: CM) 膜は, 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する構造を有するため, 水よりも電解質を選択的に透過する性質を有する。これは Fig. 1 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 RO 膜法や、ED 法に代わる方法として期待されている¹⁻³⁾。

これまでにモザイク荷電膜はポリマーブレンド法^{4,5)}、エキタピシャル成長法⁶⁾、レーザーラフト重合法^{7,8)}、マイクロ球状ゲル法⁹⁾、マイクロ相分離法^{4,10)}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[®]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。しかしながら、更なる高

性能化を目指すためには正・負荷電層のドメインサイズを更に精密に制御する必要があるという課題があった。

そこで本研究では、CM 膜の作製方法として新たに積層法を採用し、PVA 系イオン交換膜をベースとした CM 膜の作製方法を詳細に検討することによって、①均一なドメインサイズ、②圧透析に耐え得る強度、③塩水の脱塩が可能な電解質選択性を有する CM 膜を作製し、圧透析における脱塩性能を測定した。最後に RO 膜による脱塩性能と CM 膜による脱塩性能を比較した。RO 膜による脱塩と CM 膜による脱塩の概略図を Fig. 2 に示す。RO 膜は塩水から水のみを選択的に透過させる手法であるのに対して CM 膜は塩のみを選択的に透過させる手法である。

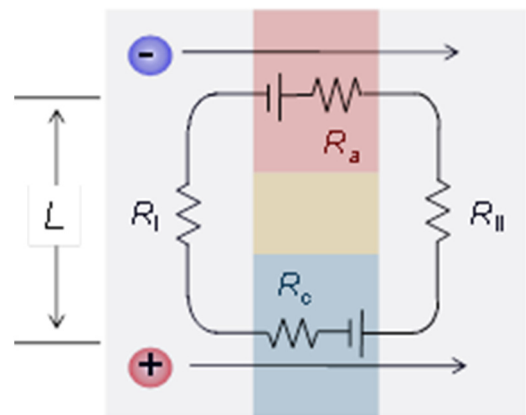


Fig. 1. Equivalent circuit in a diffusion dialysis system with a charge mosaic membrane

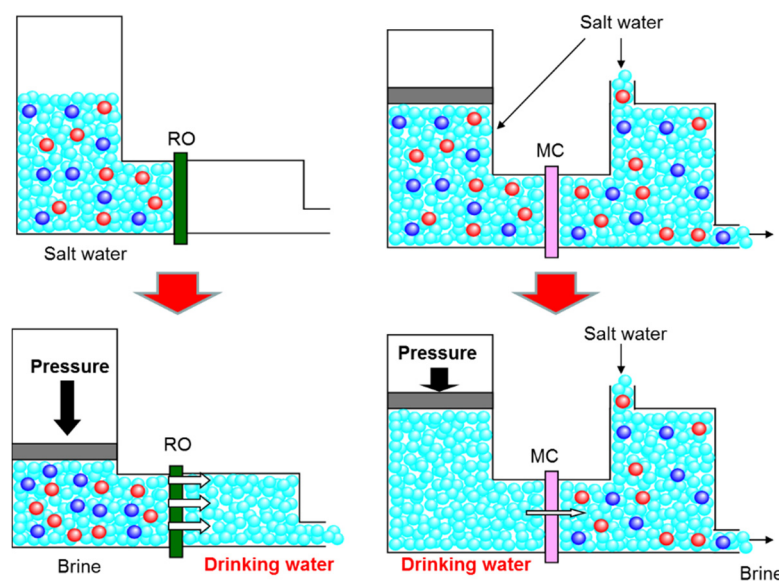


Fig. 2. Schematic illustration of desalination methods by using RO membrane and CM membrane

2. 研究方法

2.1 使用試薬

- Poly(vinyl alcohol) [PVA117: 株式会社クラレ $M_n = 74,800$]
- Poly(vinyl alcohol-co-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) [AP-4: 株式会社クラレ $M_n = 74,800$, molar fraction of AMPS = 4 mol%]
- Poly(diallyldimethylammoniumchloride) [PDADMAC: ALDRICH $M_w = 400,000$]
- Sulfuric acid [H_2SO_4 : ナカライテスク(株)]
- Sodium Sulfate [Na_2SO_4 : ナカライテスク(株)]
- Glutaraldehyde [GA: 和光純薬工業(株) 25%水溶液]
- Lithium chloride [LiCl: 和光純薬工業(株)]
- Methanol [MeOH: 和光純薬工業(株)]
- Potassium Chloride [KCl: 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)]
- Sodium Chloride [NaCl: ナカライテスク(株)]

PVA, PDADMAC および AP-4 の構造式を Fig. 3 に示した。

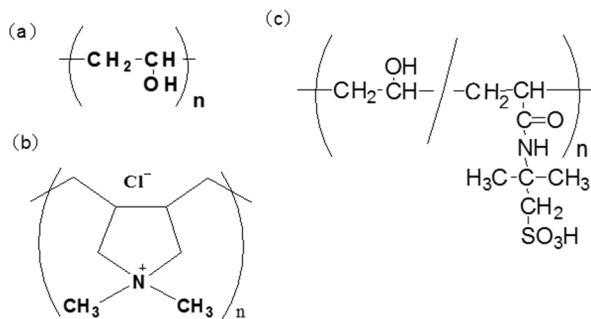


Fig. 3. Chemical structure of (a) PVA, (b) polycation PDADMAC and (b) polyanion AP-4

2.2 PVA 系カチオン交換膜(CEM)・アニオン交換膜(AEM)の作製条件の最適化

積層法によるCM膜(LS-CM)の作製方法を Fig. 4 に示す。積層法で MC 膜を作製する場合、ドメインのサイズを揃えるまたは積層膜の接着界面での剥離を防ぐために、膜の膨潤率(つまり含水率)を同じにしておくことが好ましい。したがってまず始めに種々の荷電気量を有する PVA 系 CEM(P-film)と AEM(N-film)を作製し、この膜において荷電気量が膜含水率と膜荷電密度に与える影響を調査した。

<製膜>

PVA とポリカチオン PDADMAC の混合溶液 (PDADMAC の重量分率=5~30 wt%の範囲で変更)と PVA とポリアニオン AP-4 の混合溶液 (AMPS のモル分率 1~4 mol%の範囲で変更)をプラスチック板上にそれぞれキャストし、その後、50°C のホットプレート上で一晚乾燥させた。得られたそれぞれの膜を減圧条件下 160°C で 20 分間熱処理を行い、物理的架橋処理を施した。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

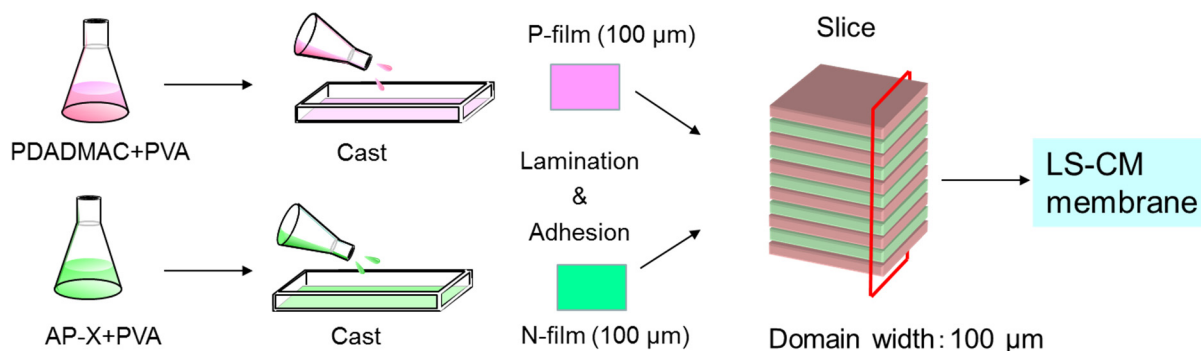


Fig. 4. Preparation method of laminated structure CM (LS-CM) membranes

せることで化学的架橋処理を行った。得られたそれぞれの膜は0.5 MのNaCl溶液で十分洗浄した後に使用した。

<膜含水率の測定>

作製したPVA系P-filmとN-filmのそれぞれ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。

<荷電密度の測定>

P-filmとN-filmのそれぞれの荷電密度は、Fig. 5に示す装置を用いた拡散透析試験から得られた膜電位の値を用いて求めた。この測定では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。このとき電位は高濃度側を基準とした。膜電位 $\Delta\phi$ を用いて以下のTMS理論式より、荷電密度 C_x を求めた。

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \left(r \cdot \frac{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x}{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x} \right) - \frac{RT}{F} W \ln \left(\frac{\sqrt{C_x^2 + (2rC_o)^2} - C_x W}{\sqrt{C_x^2 + (2C_o)^2} - C_x W} \right) \quad (2)$$

ここで $W = (\omega_K - \omega_{Cl}) / (\omega_K + \omega_{Cl})$ であり、 ω_K と ω_{Cl} は K^+

イオンと Cl^- イオンの膜中の移動度, F : ファラデー定数, R : ガス定数, T : 絶対温度である。

2. 3 積層法によるPVA系モザイク荷電膜(LS-CM)の作製

項目2. 2の検討より得られた最適条件で、モザイク膜の作製を行った。

<製膜>

PDADMACの混合溶液とPVAとポリカチオンAP-4の混合溶液の組成をそれぞれPVA117/PDADMAC = 90/10 (wt/wt)とPVA/AP-4 = 50/50 (wt/wt)として、上記と同手法でPVA系CEM(P-film)とPVA系AEM(N-film)を作製した。

<CM膜の作製>

得られたP-filmとN-filmを20 wt% LiClを溶解させた水/メタノール混合溶液($\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH} = 90/10$ (wt/wt))に浸漬させた。P-filmとN-filmを交互に150枚ずつ、合計300枚積層させ、積層させた上部から 80°C , $80 \text{ kg}/\text{cm}^2$ で熱プレス処理を10秒間行った。その後、熱プレス後の積層膜を1日間室温で乾燥させた。乾燥処理後、膜切断装置[MC-120 (Maruto, Co., Ltd.)]を用いて、積層方向に対して垂直方向に、厚さ $150 \mu\text{m}$ で積層P-N膜をスライスし、ストライプ構造の薄膜を得た。得られた薄膜は、減圧条件下 160°C で20分間熱処理を行い、物理的架橋処理を施した。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処理を行い、P-N間を化学的に接合させた。得られたLS-CM膜は0.5 MのNaCl溶液で十分洗浄した後に使用した。

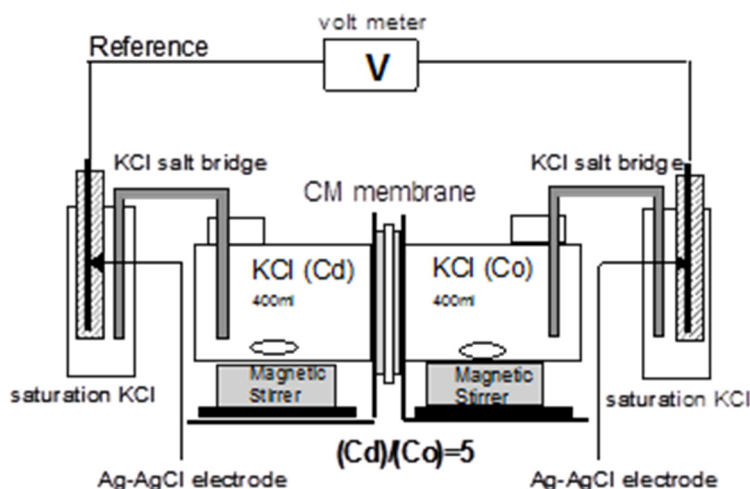


Fig.5. Membrane potential measurement for the calculation of charge density

<染色試験>

作製したPVA系CM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 5.0×10^{-4} Mメチルオレンジ水溶液に1時間浸漬させた。その後、 5.0×10^{-4} Mメチルオレンジ水溶液からサンプル膜を引き上げ、 1.0×10^{-3} MのKCl水溶液で濯いだ。次に 5.0×10^{-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、 5.0×10^{-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、 1.0×10^{-3} MのKClで濯ぎ、 1.0×10^{-3} MのKCl水溶液中に保存した。Fig. 6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。

<デジタルマイクロス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. 4 PVA系モザイク膜(LS-CM)の性能評価

<浸透水試験>

Fig. 7に示す装置を用いて浸透圧駆動による水の移動量(浸透水量)を調べた。フォルダに挟んだ膜を2つのセルの間に挟み、Chamber IIに脱イオン水、Chamber Iに70 ppmまたは500 ppmのKCl溶液をそれぞれ 10 cm^3 入れ、両セルをスターラーで攪拌させた。所定の時間にChamber IとIIの上部にセットした毛細管の目盛から単位時間当たりの増加水量を読み取り、式(3)に代入して浸透水の透過流束 J_v [$\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]を算出した。また得られた J_v から J_w [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]を式(4)より算出した。

$$J_v = \frac{\Delta V}{S \Delta t} \quad (3)$$

$$J_w = \frac{J_v}{18} \quad (4)$$

ΔV : Chamber Iの水量変化 [m^3]

S : 有効膜面積 [m^2]

Δt : 測定時間 [s]

<圧透析試験>

Fig. 8に示す装置を用いて圧透析試験を行った。フォルダに挟んだ膜を2つのセルの間に挟み、Chamber IとChamber IIに70 ppmまたは500 ppmのNaCl溶液をそれぞれ 13 cm^3 と 37 cm^3 入れ、両セルをスターラーで攪拌させた。Chamber I側のみに加圧 N_2 ガスを用いて圧力を印加した。所定の時間にChamber IIのNaCl濃度を、電導率

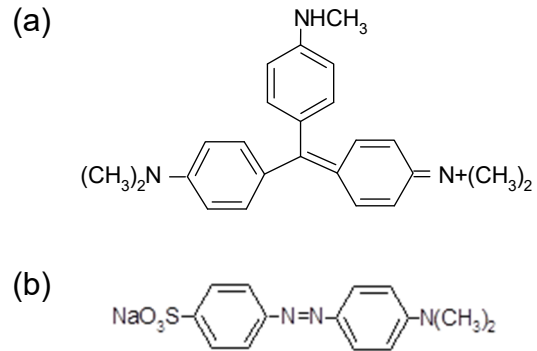


Fig. 6. Chemical structure of (a) methyl violet and (b) methyl orange

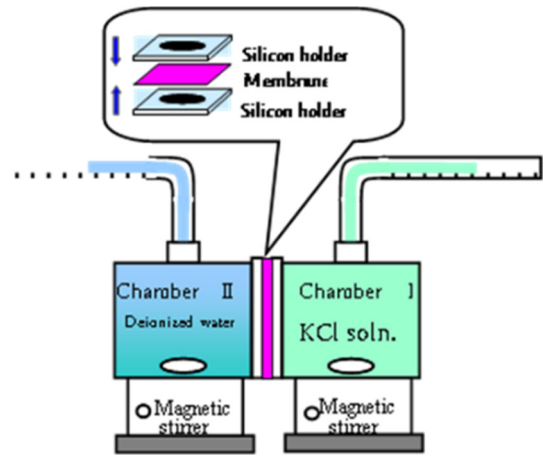


Fig. 7. Apparatus for volume flux experiments

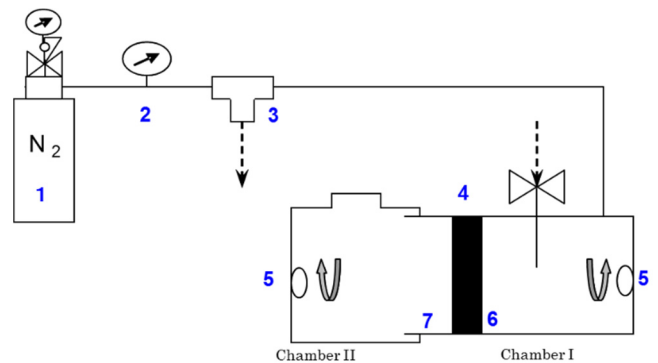


Fig. 8. Apparatus for piezodialysis. 1: N_2 gas bomb, 2: pressure gauge, 3: bulb, 4: membrane, 5: stirrer, 6: chamber I, 7: chamber II

計(HORIBA ES-12)を用いて測定し、式(5)に代入して塩透過流束 J_s [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]を算出した。また得られた J_s と前項から得られた浸透水の透過流束 J_w [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]の比 α [-]を式(6)より算出した。水と塩の透過量比 $r_m (= m_w/m_s)$ からCM膜による水流束 J_w^{CM} [$\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]と水の回収率 η [%]

を式(7)と式(8)よりそれぞれ算出した。

$$J_s = \frac{\Delta m_s}{S\Delta t} = \frac{\Delta CV}{S\Delta t} \quad (5)$$

$$\alpha \equiv \frac{J_w}{J_s} \quad (6)$$

$$J_w^{CM} \equiv r_m J_s - J_w \quad (r_m \text{ was defined as } r_m \equiv \frac{m_w}{m_s}) \quad (7)$$

$$\eta = (1 - \alpha / r_m) \times 100 \quad (8)$$

Δm_s : Chamber II内の KCl 量の変化 [mol]
 ΔC : Chamber IIの濃度変化 [mol/m³]
 S : 有効膜面積 [m²]
 Δt : 測定時間 [s]

3. 研究結果と考察

3. 1 仕込み荷電基量が膜含水率と荷電密度に与える影響

Fig. 9とFig. 10に荷電基導入量が膜含水率と荷電密度に与える影響をそれぞれ示した。PVA-co-AMPS/PVAから作製した膜の含水率は約 0.3~0.7 程度であり、PDADMAC/PVA から作製した膜の含水率は 0.35~0.6 程度であった。 $C_{pa} = 2 \text{ mol\%}$, $C_{pc} = 10 \text{ wt\%}$ の条件において含水率がほぼ同じになる($H = 0.4$)ことがわかった。

一方 Fig. 10 より, $C_{pa} = 2 \text{ mol\%}$, $C_{pc} = 10 \text{ wt\%}$ の条件における荷電密度はそれぞれ 0.4 mol dm^{-3} と 0.6 mol dm^{-3} であることがわかった。

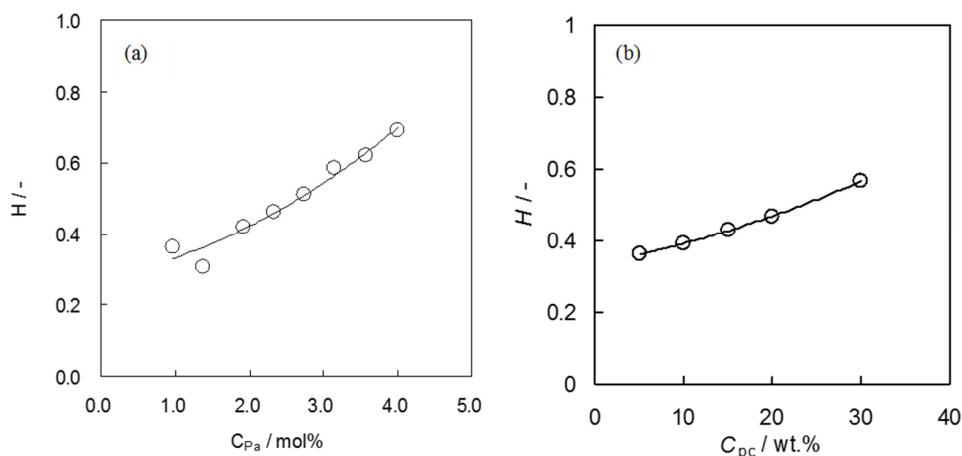


Fig. 9. (a) The water content of PVA-co-AMPS/PVA membranes as function of AMPS content, C_{pa} . (b) The water content of PDADMAC/PVA membranes as a function of PDADMAC content, C_{pc}

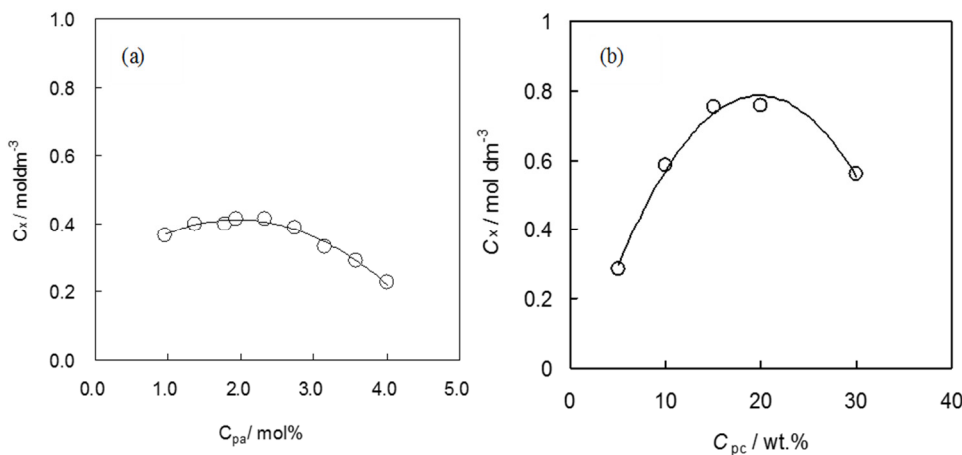


Fig. 10. (a) The charge density of PVA-co-AMPS/PVA membranes as function of AMPS content., C_{pa} . (b) The water content of PDADMAC/PVA membranes as function of PDADMAC content, C_{pc}

3. 2 デジタルマイクロスコープによるCM膜の形態観察

Fig. 11 に作製した CM 膜の(a)表面および(b)断面の染色写真を示す。この染色写真において紫色の部分陽イオン交換領域を示し、橙色の部分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ており、それぞれの交換領域が膜を貫通している構造を有していることがわかる。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それぞれ、 $180\ \mu\text{m}$ と $176\ \mu\text{m}$ であり、最適化条件において作製した CM 膜はほぼ同等のドメインサイズを有していた。GA によって化学的に架橋された N 層と P 層間の接着も良好であったため、圧透析試験に耐え得る耐圧性を有していることが期待される。

3. 3 浸透水試験

Fig. 12 に作製した CM 膜を用いて行った浸透水試験における Chamber I と II の水量の経時変化を示す。Chamber I から II への水の移動が観測され、浸透圧の向きとは反対方向の水流束(負の浸透現象)が生じている結果が得られた。これは得られた CM 膜が塩選択透過性能を有していたことにより、Chamber I から II へ塩透過流束が生じると同時に塩透過に伴う水透過が生じており、浸透圧の向きに沿った水流束よりも、浸透圧の向きと反対の水流束が大きかったことが原因であると考えられる。荷電基を導入していない PVA 単独で作製した膜を用いた場合には浸透圧の向きに沿った Chamber II から I への水透過流束が得られることをあらかじめ確認しているため、本研究で作製した CM 膜は高塩選択透過性能を有していると考えられる。

3. 4 圧透析試験

Fig. 13 に作製した CM 膜を用いて行った圧透析試験における Chamber II の NaCl 濃度の経時変化を示す。低圧側の Chamber II の塩濃度が増加していることにより、高圧側から低圧側への塩透過流束が得られ、圧透析による脱塩が可能であることが示された。

塩透過流束は $70\ \text{ppm}$ の NaCl 水溶液を用いた場合には $7.8 \times 10^{-7}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ であり、 $500\ \text{ppm}$ の NaCl 水溶液を用いた場合には $1.8 \times 10^{-6}\ \text{mol m}^{-2}\ \text{s}^{-1}$ であった。透過水流束と塩透過流束の比(α)はそれぞれ $5,700$ と $2,500$ であった。

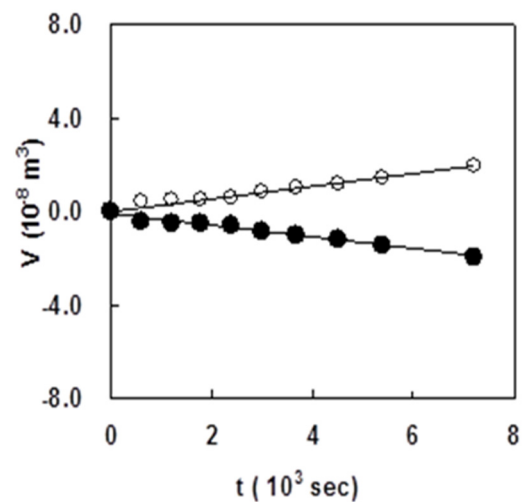


Fig. 12. Volume change of the two chambers as a function of time in volume flux experiments: open circles, chamber II; solid circles, chamber I

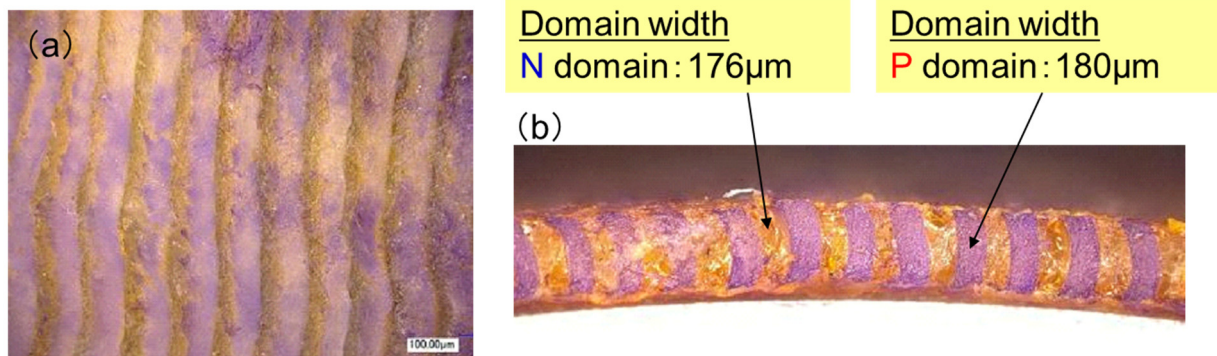


Fig. 11. Photographs of laminated structure charged-mosaic membrane, LSCM-1, after heat press treatment. The yellowish parts are cationic domains dyed with methyl orange. (a) surface, (b) cross section

3.5 文献値との比較

本研究で作製した LSCM 膜とマイクロ相分離構造を有する CM 膜:Desalton®の文献値を比較した。Table 1 に浸透水試験結果の比較を, Table 2 に圧透析試験の比較結果を示す。LSCM 膜の J_w は Desalton®のと同等に負の値(つまり浸透圧の向きと反対方向の水透過流束)であり, Desalton®の約 10 分の 1 の値を示した。また, LSCM 膜の

圧透析における J_s は Desalton®の約 5 分の 1 の値であったが, LSCM 膜の J_w が Desalton®の約 10 分 1 であるため, 水/塩選択透過(α)は Desalton®の半分の値を示した。したがって水回収率は 62%となり, 世界最高の性能を有する CM 膜である Desalton®の値:16%よりも高い値を示した。

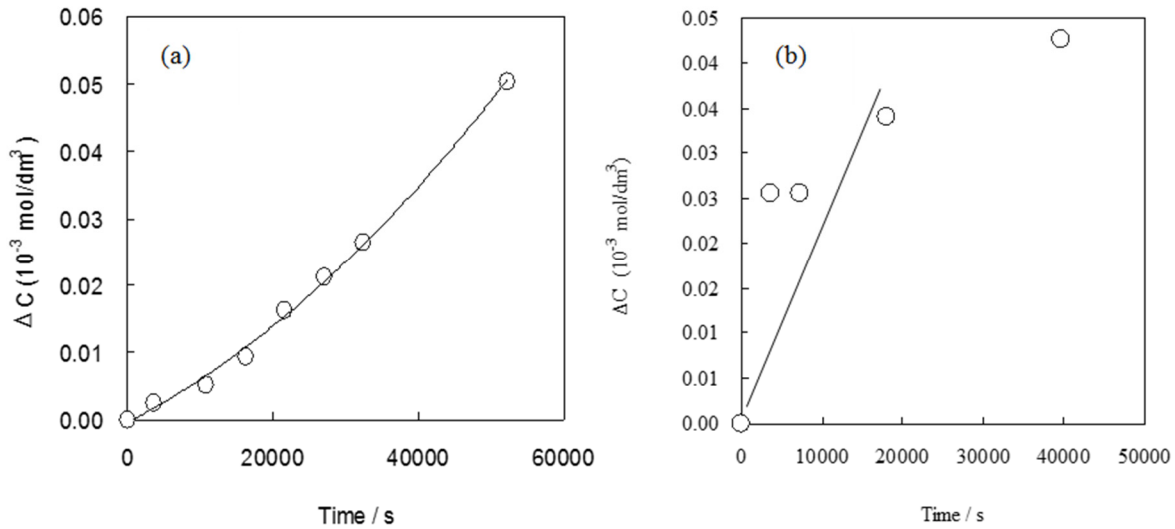


Fig. 13. Concentration change of chamber II as a function of time in piezo dialysis experiments. (a) LSCM-1 was used for 70 ppm NaCl solution; (b) LSCM-1 was used for 500 ppm NaCl solution

Table 1. The volume flux of laminated structure charged- mosaic membrane

Sample	L (μm)	H	d (μm)	J_v (10^{-10}m/s)	J_w ($10^{-10}\text{mol/m}^2/\text{s}$)
LSCM	180	0.44	360	-86	-4.8
Desalton® ¹¹⁾	0.02	-	50	-288	-16.0

L : domain size, H : water content, d : thickness

Table 2. The piezo dialysis of laminated structure charged- mosaic membrane with compare to other mosaic membrane

Sample	NaCl (ppm)	Pressure (MPa)	J_s ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)	J_w ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)	α	J_w^{CM} ($\text{mol/m}^2/\text{s}$)	η (%)
LSCM-1	70	0.3	7.8×10^{-7}	4.5×10^{-3}	5700	3.2×10^{-2}	88
	500	0.3	1.8×10^{-6}	4.5×10^{-3}	2500	7.3×10^{-3}	62
Desalton® ¹¹⁾	550	3.0	9.2×10^{-6}	4.6×10^{-2}	5100	8.8×10^{-3}	16

4. 結論

本研究では、積層法におけるCM膜の作製条件を最適化し、両荷電ドメインサイズが等しく、かつ圧透析が可能なCM膜を作製した。その後、浸透水試験と圧透析試験により、CM膜の脱塩性能を評価した。まずPVA、カチオン性高分子電解質であるPoly(diallyldimethylammoniumchloride) (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-4)を膜マトリクスとするPVA系CM膜(P-filmとN-film)をそれぞれ作製し、作製条件と含水率および荷電密度の関係性を明らかとした。そして得られた知見より、膜の含水率と荷電のドメインサイズが等しい膜をそれぞれ作製し、積層して化学的架橋処理により強固に接着させることにより圧透析可能なCM膜を作製した。その後、膜構造の観察、及び浸透水試験と圧透析試験によりCM膜の塩透過性能と脱塩性能を評価した。

本研究で作製したPVA系CM膜の顕微鏡観察から、P-filmとN-filmの作製条件を最適化することにより、積層法により厚みが約360 μmのMC膜が得られ、その正荷電層と負荷電層はどちらも約180 μm幅と等しくすることができた。P-filmとN-filmの膨潤率(含水率)も等しく、化学的架橋によるP-N界面の接着性も良好であったため、圧透析試験を行うことが可能であった。

作製したCM膜(LM-CM)は、圧透析による脱塩が可能であり、この膜を自作の圧透析セルを用い、500 [ppm]のNaCl水溶液で、0.3 [Mpa]の圧力を印加して圧透析実験を行った結果、塩流束が 1.8×10^{-6} [mol m⁻² s⁻¹]、水流束は 4.5×10^{-3} [mol m⁻² s⁻¹]を示した。これはLM-CMが水分子よりイオンが少ない低濃度塩溶液において圧透析により淡水化が可能であることを示している。そしてその水回

収率は62%となり、世界最高の性能を有するCM膜であるDesalton®の値:16%よりも高い値を示した。

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) M. Higa, S. Ishida, T. Yamakawa, *J.Membr. Sci.*, **250**, 61-68 (2005)
- 6) K. Ishizu and M. Amemiya, *J. Membr. Sci.*, **65**, 129 (1992)
- 7) A.Schindler, Quart. Rep. Contract 14-30-2747, Office of Saline Water, U. S. Department of the Interior, 1972-73
- 8) Chapiro, A. -M. J. -Bonamour, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 202 (1980)
- 9) M. Takizawa, Y. Sugito, N. Oguma, M. Nakamura, S. Horiguchi, T. Fukutomi, *J. Polymer. Sci.*, **41**, 1251 (2003)
- 10) M. Kamachi, M. Kurihara, J. K. Stille, *Macromolecules*, **5**, 161 (1973)
- 11) Y. Miyaki, H. Nagamatsu, M. Iwata, K. Ohkoshi, K. Se, T. Fujimoto, Artificial membranes from multiblock copolymers. 3. Preparation and characterization of charge mosaic membranes, *Macromolecules* **17** (1984) 2231.

Development of Charge Mosaic Membranes with High Ionic Permselectivity and High Mechanical Strength (III): Desalination Performance by Piezodialysis

Mitsuru Higa¹, Kenji Hori¹, Akio Kamimura², Nobutaka Endo¹ and Masahiro Yasukawa¹

¹ Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University

² Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

Summary

The aim of this study is to prepare CM membranes having enough mechanical strength and same size of the anion and cation domains in the membrane for high salt transport in piezodialysis. Hence, we have optimized the preparation conditions for the CM membranes prepared by alternatively laminating method, and then investigated desalination performance of the prepared CM membranes by piezodialysis.

Poly(vinyl alcohol) (PVA)-based cationic- and anionic-membranes were prepared by coating the two polymer mixture solutions: (1) poly(vinyl alcohol-*co*-2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) (AP-2) with poly(vinyl alcohol) (PVA) (AMPS content in the mixture = 2 mol%), and (2) poly(diallyldimethyl-ammoniumchloride) (PDADMAC) with PVA (PDADMAC content = 50 wt%) on a plastic plate, respectively, and dried over a hot stage at 50°C for overnight. The base membranes were annealed at 160°C for 20 min, and further cross-linked by immersing it in glutaraldehyde solutions. The respective base membranes were then alternatively laminated, hot-pressed and thinly sliced vertically with the thickness of 150 μm to obtain the striped domain patterned thin film. The obtained thin film was chemically cross-linked and then used as a CM membrane. Water and salt transport behaviors through the CM membranes were investigated by osmotic-driven and hydraulic-pressure driven (piezodialysis) experiments.

The microscope observation cleared the thickness, d , and the length, L , of the cationic- and anionic-domains were almost same ($d = 360 \mu\text{m}$, $L = 180 \mu\text{m}$) by tuning the respective swelling degree as same. Osmotic-driven water flow experiment showed that the prepared CM membranes showed negative osmosis flow because of highly selective salt transport through the membrane. Furthermore, the CM membranes showed hydraulic pressure tolerance exceeding 0.3 MPa and better desalination performance than that of the previous commercial CM membrane, Desalton®, especially about the recovery ratio in piezodialysis experiment using 500 ppm NaCl aqueous solution. These results indicated that the PVA-based CM membranes have a potential as a piezodialysis membrane.