

平成15年9月修了  
博士(工学)学位論文

# 大型荷電モザイク膜の作製と実用化

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

学籍番号 1066008

杉戸 善文

Yoshifumi Sugito

# 目 次

第 1 章 緒言 .....	1
参考文献 .....	9
第 2 章 ミクログエルの合成 .....	11
2 - 1 はじめに .....	11
2 - 2 カチオン性ミクログエルおよびアニオン性ミクログエルの合成 ...	11
2 - 3 ミクログエルの合成結果および考察 .....	13
2 - 3 - 1 粒度分布および走査型電子顕微鏡写真 .....	13
2 - 3 - 2 イオン交換容量 .....	16
2 - 3 - 3 溶媒分散安定性 .....	16
2 - 3 - 4 結論 .....	16
参考文献 .....	17
第 3 章 ミクログエルの集積による荷電モザイク膜の作製 .....	18
3 - 1 はじめに .....	18
3 - 2 膜作製の方法およびプロセス .....	18
3 - 3 膜要素の検討 .....	20
3 - 3 - 1 マトリックスポリマー .....	20
3 - 3 - 2 溶媒 .....	20
3 - 3 - 3 膜中のミクログエル比率 .....	20
3 - 3 - 4 支持体（補強材） .....	20
3 - 4 膜の作製方法の検討 .....	20
3 - 4 - 1 膜厚 .....	21
3 - 4 - 2 コーティング面 .....	21
3 - 4 - 3 溶媒の除去方法 .....	21
3 - 4 - 4 四級化処理の検討 .....	21

3 - 5	結果および考察	2 2
3 - 5 - 1	膜要素の選択結果および考察	2 2
	( 1 ) マトリックスポリマーの選択	2 2
	( 2 ) 溶媒の選択	2 2
	( 3 ) ミクログルの架橋密度の影響	2 4
	( 4 ) 膜中のミクログル比率の透過性への影響	2 4
	( 5 ) コーティング液の配合処方	2 5
	( 6 ) 支持体 ( 補強材 ) の選択	2 6
3 - 5 - 2	膜の作製方法の結果および考察	2 6
	( 1 ) 膜厚の透過性への影響	2 6
	( 2 ) コーティング面について	2 7
	( 3 ) 溶媒の除去	2 8
	( 4 ) 四級化したポリ 4 - ビニルピリジンミクログルの使用	2 8
	( 5 ) 四級化处理	2 8
3 - 5 - 3	膜の保存方法の結果および考察	2 9
3 - 5 - 4	膜の寸法安定性 ( 水膨潤性 )	3 0
3 - 5 - 5	膜の強度	3 1
3 - 5 - 6	透過型電子顕微鏡写真	3 1
3 - 5 - 7	結論	3 2
	参考文献	3 4
第 4 章	ミクログルを要素とする荷電モザイク膜の特性	3 5
4 - 1	はじめに	3 5
4 - 2	透過実験方法および装置	3 5
	4 - 2 - 1 透過実験方法および装置	3 5
	4 - 2 - 2 分析方法	3 5
	4 - 2 - 3 溶質の透過流束	3 6
4 - 3	荷電モザイク膜特性の測定項目	3 6
	4 - 3 - 1 電解質と非電解質の分離性	3 6
	4 - 3 - 2 体積流束の測定	3 6

4 - 3 - 3	膜透過係数の測定 .....	3 6
4 - 3 - 4	膜の電気伝導度の測定 .....	3 7
4 - 4	脱塩精製実験 .....	3 7
4 - 5	結果および考察 .....	3 7
4 - 5 - 1	透過流束の結果および考察 .....	3 7
( 1 )	溶質の透過流束 .....	3 7
( 2 )	温度の影響 .....	3 8
4 - 5 - 2	荷電モザイク膜特性の測定結果と考察 .....	3 9
( 1 )	電解質と非電解質の透過流束および分離性 .....	3 9
( 2 )	体積流束 .....	4 0
( 3 )	膜透過係数 .....	4 1
( 4 )	膜の電気伝導度 .....	4 2
4 - 5 - 3	脱塩精製の結果と考察 .....	4 3
( 1 )	高分子量物質 .....	4 3
( 2 )	生化学物質 .....	4 4
( 3 )	アスパルテーム .....	4 4
4 - 5 - 4	結論 .....	4 5
参考文献	.....	4 6
第 5 章	高性能化された荷電モザイク膜の作製および特性 .....	4 7
5 - 1	はじめに .....	4 7
5 - 2	膜作製方法の検討 .....	4 7
5 - 2 - 1	マトリックスポリマーの選択 .....	4 7
5 - 2 - 2	膜の作製プロセス .....	4 7
5 - 2 - 3	四級化処理の検討 .....	4 8
5 - 3	結果および考察 .....	4 8
5 - 3 - 1	膜作製の結果と考察 .....	4 8
( 1 )	マトリックスポリマーの選択 .....	4 8
( 2 )	コーティング液の配合処方 .....	5 0
( 3 )	膜厚の透過性への影響 .....	5 1

(4) メタノール溶液中における前駆膜の四級化処理 .....	5 3
5 - 3 - 2 大型膜の作製 .....	5 4
5 - 3 - 3 大型膜の透過型電子顕微鏡写真 .....	5 4
5 - 3 - 4 透過流束の結果および考察 .....	5 6
5 - 3 - 5 荷電モザイク膜特性の測定結果と考察 .....	5 7
(1) 電解質と非電解質の透過流束および分離性 .....	5 7
(2) 体積流束 .....	5 8
(3) 膜透過係数 .....	5 8
(4) 膜の電気伝導度 .....	5 9
5 - 3 - 6 各種溶質の膜透過係数 .....	6 0
5 - 3 - 7 膜の強度 .....	6 1
5 - 3 - 8 膜モジュールにおける脱塩実験 .....	6 2
5 - 3 - 9 染料の脱塩 .....	6 6
5 - 3 - 10 結論 .....	6 7
参考文献 .....	6 8
第 6 章 膜製造および膜使用による製品製造価格 .....	6 9
第 7 章 実用実施例および参加プロジェクト .....	7 1
7 - 1 実用実施例 .....	7 1
7 - 2 参加プロジェクト .....	7 1
第 8 章 社会的波及効果および将来展望 .....	7 2
参考文献 .....	7 3
第 9 章 総括 .....	7 4
参考文献一覧 .....	7 7
謝 辞 .....	8 0

# 第1章 緒言

荷電モザイク膜は1932年K.Sollnerらの膜モデルの研究<sup>1)</sup>から始まり、A.Katchalsky, J.N.Weinstein, A.Chapiroらによって理論的展開および作製方法について研究<sup>2)~4)</sup>がなされてきた。

荷電モザイク膜は電解質は透過させるが、非電解質は透過させない特性を有しており、非電解質と電解質との分離、塩水の圧透析による脱塩及び塩濃縮を可能とする膜である。荷電モザイク膜として、強カチオン性の基(例えば四級アミノ基)と強アニオン性の基(例えばスルホ基)をもつイオン透過性のドメインが、膜表面から裏面に貫通している構造(Fig. 1-1)、および膜中のイオンの移動抵抗を少なくするために、両ドメインは隣接し、かつドメイン幅が狭い(マイクロドメイン幅1 μm以下)構造が要求される。膜中に高濃度に収着された塩は膜の両側における塩の大きな濃度差によって、あるいは圧力差によって、下方の水相に移動する。このような構造を有する膜を作製できれば、理論的には効率的な脱塩、塩濃縮機能を示すはずであるが、実際には微小な両ドメインを膜の表面から裏面まで貫通させた構造体を作製することは至難の技である。

今までにさまざまな試みがなされてきた。例えば、初期の研究としてはシリコーン樹脂膜にアニオン交換樹脂とカチオン交換樹脂のビーズをモザイク状に1個ずつ埋め込んで作製する方法<sup>5)</sup>、カチオン性の基をもつ薄膜とアニオン性の基をもつ薄膜を交互に積層し、膜面に垂直に薄く切断する方法<sup>6)</sup>、あるいはテフロン膜状にグリッドを置き

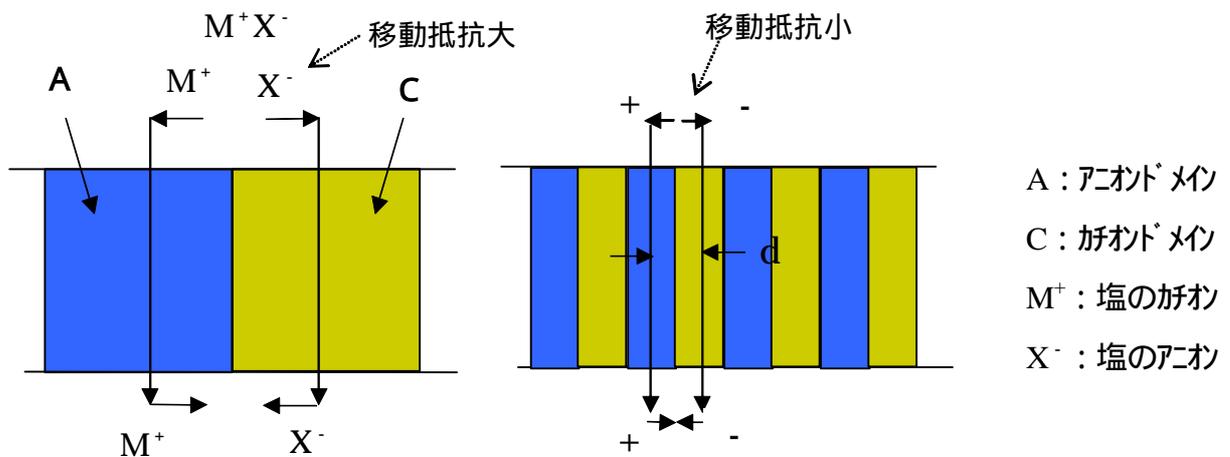


Fig. 1-1 塩透過の原理

放射線重合によって、縞模様のカチオン性（あるいはアニオン性）ドメインを作り、次にグリッドをずらしてアニオン性（あるいはカチオン性）ドメインを作製する方法<sup>4)</sup>、互いに非相溶性のポリマーが相分離するという特性を利用した方法で、マトリックスポリマーとこのポリマーに非相溶なアニオン性およびカチオン性ポリマーと溶剤を混合してキャスト溶液を調製し、3成分のポリマーからなる相を形成する。続いて溶剤を一部蒸発させ片面にスキン相を形成し、ゲル化浴へ浸漬することにより、マトリックスポリマー中にアニオン性およびカチオン性ポリマーが球状、多面体、繊維、シリンダー等の形状で分散した膜を形成し、後処理（カチオン化処理）して荷電モザイク膜を作製する方法<sup>7)</sup>などが試みられてきたが成功したとは言い難い。

実用化された最初の荷電モザイク膜は、ブロックコポリマーのマイクロ相分離を利用して作製されたものである<sup>8) 9)</sup>。2種のポリマー分子が連結したブロックコポリマーは、Fig. 1-2 に示した5種の基本的ドメイン構造を形成する。この各微小ドメインをアニオ

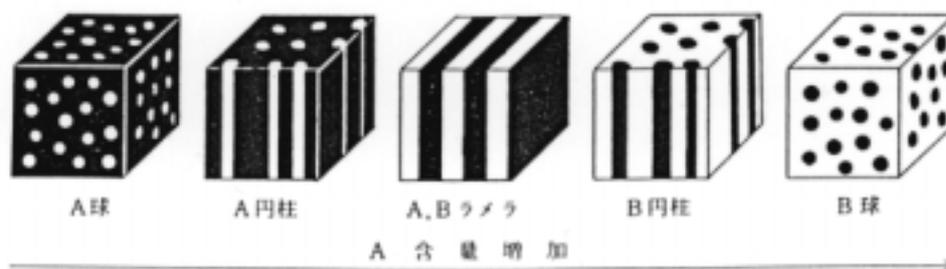


Fig. 1-2 2元ブロックコポリマーのマイクロ相分離における基本的ドメイン構造 (Molau<sup>10)</sup>)

ン性とカチオン性のポリマーへと化学処理できるならば、荷電モザイク膜が作製できる。実用化された膜は、カチオン性部分とアニオン性部分の間に絶縁層を設けるために、3種の成分を高度の重合技術を駆使して合成し、これを材料として作製したものである。イソプレン（I）、スチレン（S）、ビニルベンジルジメチルアミン（A）からなるI S I A I型5元ブロック共重合体をリビングアニオン重合により合成し、3層ラメラ状にマイクロ相分離した膜を調製し、（A）部をヨードメタンで四級化、（S）部をクロル

スルホン酸でスルホ化することによって、アニオン性基およびカチオン性基を導入し、さらに、( I ) 部を一塩化イオウで架橋することによって荷電モザイク膜を作製した。さらに、これをポリエチレンネットで裏打ちして実用に耐える膜を作製し、商品名デザルトンという脱塩装置として東ソー(株)から市販された。実験室用の小型セル(膜の大きさ: 10cm×10cm)で、主に、生化学分野での脱塩用として使用された。しかしながら、現在は製造中止されている。この膜の実際上の問題点として、ブロックコポリマー中の円柱あるいは層部分が膜に対してすべて垂直に配列しているという保証はない。この点を改良するために、ドメインの配向を考慮した液層エピタキシー法<sup>11)</sup>が開発された。その内容は、機械的強度を有する多孔性膜上に、ブロック、またはグラフトコポリマーのミクロ相分離構造を形成させ、この不均一表面を一つの界面と考え、これにブロック、またはグラフトコポリマー溶液を薄くキャストし、液相エピタキシー成長を利用して分離機能部となるアニオン性、カチオン性ドメインを薄く垂直に配向させた基本構造を構築するものであった。しかしながら、高度な技術が必要であり実用化には至らなかった。

ブロックコポリマーを経由して荷電モザイク膜を作製する場合、第1にブロックコポリマー自身の合成の困難さ、第2に最適組成決定の非常な手間取りと、微小なドメイン構造の制御、特にドメイン配向の制御の困難さ、第3にアニオン性およびカチオン性への修飾など解決しなければならない技術的な問題が多い。

ここで視点を変え、ドメインとなる要素をレンガ積みにする方法で荷電モザイク膜が作製できないかという考えに達した。先に述べた問題の中で第1, 第2の問題は、ポリマー微粒子(ミクロスフェア、マイクロゲル)を要素として等方的に集積すれば、膜の表面から裏面に貫通させた構造体を形成することは容易であると考えられる。

東京工業大学・福富研究室においてポリマー微粒子の合成から配列および連結性について多くの研究がなされた。馬らは、マイクロゲルの集合体の構造に関する研究<sup>12)13)</sup>を行っている。荷電性マイクロゲルおよび非荷電性マイクロゲルを混合、キャストし、発現する構造を走査型電子顕微鏡(SEM)写真で測定した。異なる成分で異径マイクロゲルの混合系では規則的な構造が発現した。最適混合系では全域で規則的な配列構造をとった。結晶相が発現するための最も大きな因子は2種の粒子の大きさと混合比率であり、空隙充填率を高くすると規則的な構造を発現しやすい。これ以外の因子として表面の特性が加わり、異種の粒子間に働く反発力よりも同種粒子間に働く反発力が大きい場合に規則

的配列構造が現れやすい結果を得ている。

大森、杉戸らは、ポリビニルアルコール(PVA)マトリックス中に分散したポリメチルメタクリレート(PMMAと略す)マイクロゲルの連結性について研究<sup>14)</sup>を行った。表面に水酸基を有するマイクロゲル(ヒドロキシエチルメタクリレートを両親媒性モノマーとしてメチルメタクリレート(MMAと略す)、ジビニルベンゼン(DVBと略す)をサーファクタントフリー重合したもの)とPVAをいろいろな割合で混合し、これをガラス板にキャストした。乾燥が進行するとともに膜表面に鮮やかな虹彩が認められた。このBragg 反射のスペクトル測定から、マイクロゲルはPVA中でマクロな相分離を起こさずに規則的な配列構造をとること、マイクロゲル間隔はPVA量の増加にともない大きくなると結論した。このマイクロゲルにMMAモノマーを浸透させた後にMMAをシード重合させると、PMMAが変形して互いに連結する。このような処理を行った後にさらにPVAを温水で抽出すると、PMMAマイクロゲルの連結した骨格だけが残る。PVA抽出後の膜の走査型電子顕微鏡(SEMと略す)写真をFig. 1-3 に示す。マイクロゲル/PVAの混合比が7/3 (wt/wt)では規則正しいPMMAドメインの構造が認められた。SEM 写真から明らかなように、このプロセスは一定の大きさの孔からなる多孔体膜の作製法になり得ると考えられ、分離膜としての利用が期待できる。PVA抽出前の膜は疎水性および親水性の連続したチャンネルからなる構造体と見なし得る。マイクロゲルと直鎖状ポリマーのいろいろな組み合わせによって様々なチャンネルの形成と荷電モザイク膜への応用<sup>15)</sup>が考えられる。ここで見られた現象 - 直鎖状ポリマーとマイクロゲルの混合系においてマイクロゲルが規則的に配列し、この間隔がマイクロゲル濃度の減少とともに大きくなる - は、従来観測されている

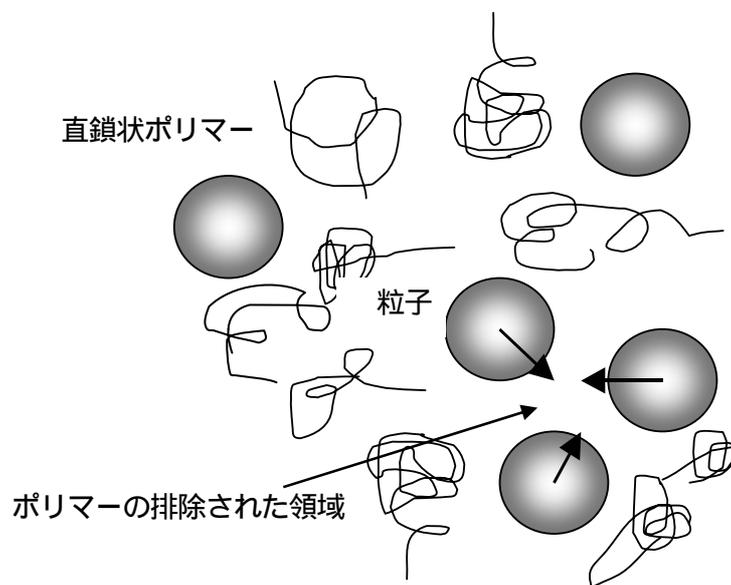


Fig. 1-4 Depletion による粒子の凝集

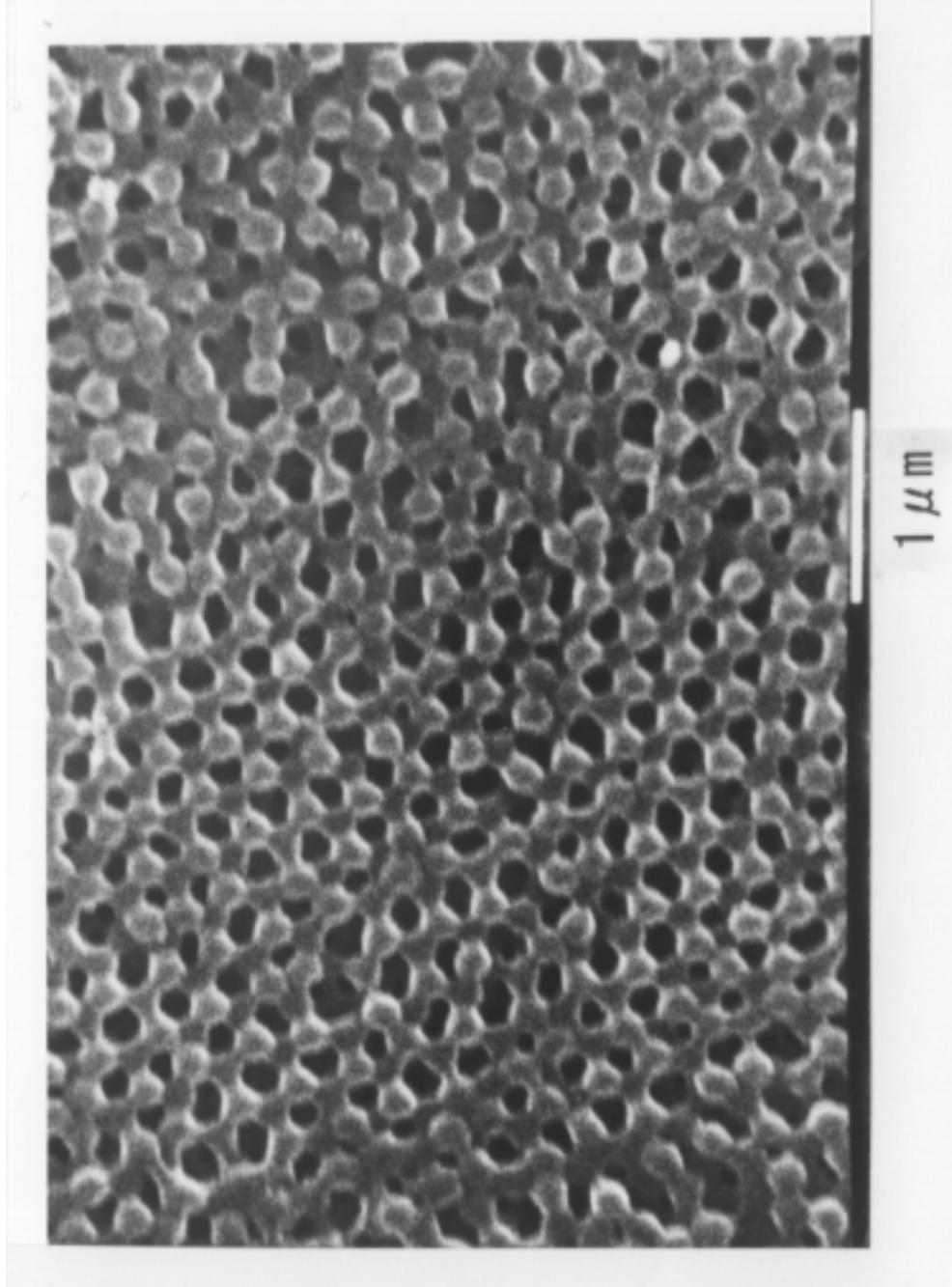


Fig. 1-3 シード重合により連結した  
PMMAマイクロゲルのSEM写真

depletion 結果とは大きくかけ離れている。depletion 効果による粒子の凝集の模式図を Fig. 1-4 に示す。このdepletion 効果では粒子の規則的な配列と同時にドメインの分離が生じる。

このような基礎的研究を背景として、荷電モザイク膜の作製を検討した。マイクロゲル（またはマイクロスフェア）を要素として荷電モザイク膜を作製する方法は、大きく3つに大別される。第1は異種粒子混合による方法、第2は直鎖状ポリマーとマイクロゲル（またはマイクロスフェア）とを混合する方法、第3はマイクロゲルのシード重合による連結を利用する方法である。

滝沢らは、水系における最も単純な組み合わせとして連続相を形成する直鎖上のポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSSと略す)とポリ4-ビニルピリジン(P4VPと略す)マイクロスフェアからなる膜を作製<sup>15)</sup>した。この膜中で、マイクロスフェアが連結し、かつ膜の表面に露出するマイクロスフェアの比率をSEM写真で観察した。その結果、表面に露出し、内部で互いに連結する比率はマイクロスフェアの含有量が20%以上であった。また、塩化カリウム(KCl)の膜透過係数はKCl濃度が低い領域の方が高い領域に比して大きいこと、体積流束が負の浸透を示す領域が存在すること、非電解質に対する電解質の透過流束の比が大きい、即ち、選択的分離性能を有することから荷電モザイク膜特性を保持していることを見出した。

これまでに検討してきた膜作製の経緯を特許内容に基づいて紹介する。

- (1) 最も単純な組み合わせの例として、ポリ4-ビニルピリジン(P4VPと略す)マイクロゲルのヨードメタン(MeIと略す)およびクロロメチルスチレン反応物と直鎖状ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム-アクリルアミド) (*I*-P(SSS-AAm)と略す)コポリマーおよびグルタルアルデヒド(GA)を混合し、これをポリエステル不織布(支持体)上にキャスト、乾燥する。次いで直鎖状ポリマーを架橋し網目構造にすると同時にP4VPマイクロゲルとの連結を行い強固な膜とする方法である<sup>16)</sup>。
- (2) 上記の方法でP4VPマイクロスフェアを使用してカチオン性要素の連結を強固にする例としてP4VPマイクロゲル, P4VPマイクロスフェア, *I*-P(SSS-AAm) コポリマーおよびGAを混合し、ガラス板上キャスト、乾燥、続いて架橋処理して強固な膜とする方法である。さらにジヨードブタンとメチルアルコール(MeOHと略す)の雰囲気下で粒子間の架橋およびマイクロスフェアを四級化してカチオン性要素の連結を行った<sup>17) - 20)</sup>。

- (3) 他の方法として、コア-シェル型重合体を使用する例を挙げる。I-P(SSS-AAm) コポリマーとエピプロムヒドリンとの反応物をP4VPマイクロゲルと混合し、コア-シェル型ポリマーを調製する。このコア-シェル型ポリマーとI-P(SSS-AAm) コポリマーを混合し、ガラス板上にキャスト、乾燥、続いて架橋処理して強固な膜とする方法である<sup>21)</sup>。
- (4) (3) で述べた方法の応用で、マイクロゲルを種としてシード重合することによって得られる多孔体(マイクロゲルの連結体)を使用する例として、大森、杉戸らの研究におけるMMAの代わりに4VPを使用して調製した多孔体膜をI-P(SSS-AAm) ポリマーとGA からなる水溶液に混合し、テフロン板上にキャスト、乾燥する。架橋処理後、四級化処理し荷電モザイク膜を得る方法である。別の方法として、P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルをPVA水溶液に混合分散し、テフロン板上にキャスト、乾燥する。そして先ずP4VP部分に4VPモノマーを浸透させ、シード重合し連結する。続いてPVAをホルマール化して疎水化した後、PSSS部分をSSSモノマーで浸透させ、シード重合し連結する方法である。このようにして得られた荷電モザイク膜は相互進入網目(IPN)構造を有していた<sup>22)23)</sup>。
- (5) さらに、非対称性多孔体にマイクロゲルを充填して荷電モザイク体を作製する方法も検討した。P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルおよびクロロアセトアルデヒドを水とアセトンの混合溶媒中に分散する。この分散液を非対称性多孔体(ステンレス、あるいはセラミック製)に充填する。続いて、マイクロゲル粒子間およびマイクロゲル-非対称性多孔体間を化学固定するために、GAで連結架橋して荷電モザイク膜体を得る方法<sup>24)</sup>である。その概念をFig. 1-5 に示した。主に圧透析用に適する。

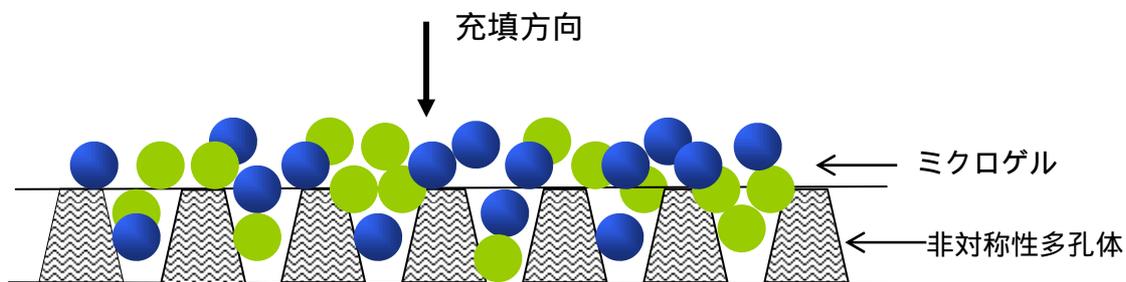


Fig. 1-5 非対称性多孔体へのマイクロゲルの充填図

(6) マトリックスとして乾燥皮膜が可撓性を有する水性エマルジョンを使用する例として、主成分にP4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルを使用するが、これらを混合する際、ポリイオンコンプレックスを形成して凝集してしまう。滝沢らは、I-P(SSS-AAm) コポリマーを添加してP4VPマイクロゲル表面を覆うことによってマイクロゲル分散系を安定化させる方法を開発している。その内容はP4VPのマイクロゲルおよびマイクロスフェアを水に分散し、I-P(SSS-AAm) コポリマーを添加しマイクロゲルおよびマイクロスフェア表面を覆う。続いて、PSSSマイクロゲルとマトリックスポリマーとしてのポリ(スチレン-ブタジエン)エマルジョンおよびGAを添加してコーティング液を調製する。このコーティング液をガラス板にキャスト、乾燥、続いて架橋処理して荷電モザイク膜を得る方法がある<sup>16)18)</sup>。

以上考えられるいろいろなプロセスについて検討してきたが、水系においてポリマー微粒子単独、ポリマー微粒子およびマトリックスポリマーを利用した膜作製では均一な厚さを有する大型膜を作製することは困難であった。そのため、この研究の最大の目的を荷電モザイク膜特性を有し、実用化に耐える大型膜の作製プロセスの開発に設定した。具体的には、膜強度の点から支持体中にイオン輸送のチャンネルを形成することを考えた。ついで、この膜を使用した脱塩精製への応用展開を試みた。

本論文は9章からなり、第1章は緒言である。

第2章の「マイクロゲルの合成」では、膜を形成するドメインの要素として用いるマイクロゲルの合成について述べた。

第3章の「マイクロゲルの集積による荷電モザイク膜の作製」では、カチオン性およびアニオン性マイクロゲルが凝集せずに混合分散する条件、緒言で述べた大型膜作製プロセスの選定、荷電モザイク膜特性が発現するのに十分な量のマイクロゲルを保持し、強度の大きい膜を形成するマトリックスポリマーの選択について述べた。その際、膜中のマイクロゲル比率、膜厚、支持体等の膜の基本組成についても述べた。

第4章の「マイクロゲルを要素とする荷電モザイク膜の特性」では、溶質の透過流束、荷電モザイク膜特性、即ち電解質と非電解質との分離性、体積流束(負の浸透)、膜透過係数および膜の電気伝導度について述べた。さらに、ゼラチン、アスパルテーム等の工業材料の脱塩精製への応用について述べた。

第5章の「高性能化された荷電モザイク膜の作製および特性」では、膜の高性能化に

向けたマトリックスポリマーの選択、高性能化された膜における溶質の透過流束、荷電モザイク膜特性、即ち電解質と非電解質との分離性、体積流束（負の浸透）、塩の膜透過係数および膜の電気伝導度について述べた。また、膜モジュールにおける脱塩実験および染料の脱塩精製への応用についても述べた。

第6章の「膜製造および膜使用による製品製造価格」では、既往の類似膜とのコスト比較、この膜を使用して脱塩精製を行った際のランニングコストについて述べた。

第7章「実用実施例および参加プロジェクト」では、海水中の有価成分を脱塩・濃縮分離して商品化を検討しており、また財団法人四国産業・技術振興センター「超高純度塩化ナトリウムの製造技術およびその新規利用技術の開発」に係る委託業務実施計画において荷電モザイク膜が使用されており、その内容について述べた。

第8章の「社会的波及効果および将来展望」では、荷電モザイク膜の実用化に当たっての社会的波及効果、現状の問題点の改良、これに基づく将来展望について述べた。

第9章は総括で、第2章～第8章で得られた結果を総括し、結論とした。

## 参考文献

- 1 ) K.Sollner, *Biochem.Z.*, **244**, 370 (1932)
- 2 ) O.Kedem and A.Katchalsky, *Trans.Faraday Soc.*,**59**, 1918 (1963)
- 3 ) J.N.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, *Desalination*, **11**, 341,(1972)
- 4 ) A.Chapiro, *Europ.Polym.J.*, **12**, 773 (1976)
- 5 ) J.N.Weinstein and S.R.Caplan, *Science*, **161**,70, (1968)
- 6 ) F.B.Leitz and W.A.McRae, *Saline Water Conversion Report* (1968)
- 7 ) C.Linder, M.Nemas and M.Perry, U.S.Patent 5,304,307
- 8 ) 宮木善行, 藤本輝雄, *膜*, **8**, 212 (1983)
- 9 ) 五十嵐義信, 藤本輝雄, *表面*, **20**, 330 (1982)
- 10 ) G.E.Molau, *Block Polymers* (S.L.Agarwal ed.) (1970) Plenum Press, New York
- 11 ) K.Ishizu and T.Fukutomi, “ *Charge Mosaic Membrane* ” *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel-Dekker (New York) **4**, 541 (1989)

- 1 2 ) G.H.Ma and T.Fukutomi, *Macromolecules.*, **25**, 1870 (1992)
- 1 3 ) G.H.Ma and T.Fukutomi, “ *Trends in Polymer Science* ” (Indian Reseach Council Ed.)  
(1993)
- 1 4 ) T.Fukutomi, H.Ohmori and Y.Sugito, *J. Polym. Sci., Polym.Chem.*, **34**, 2729, (1996)
- 1 5 ) M.Takizawa, Y.Sugito, S.Do, Y.Isono, M.Nakamura, S.Horiguchi and T.Fukutomi,  
*Current Trend in Polymer Science*, **6**, 59 (2001)
- 1 6 ) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 2,681,852
- 1 7 ) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 2,895,705
- 1 8 ) 滝沢, 杉戸, 福富, 日本特許 3,234,426
- 1 9 ) Y.Sugito, M.Takizawa, N.Oguma, M.Nakamura and T.Fukutomi, U.S.Patent 5,770,631
- 2 0 ) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,156,955
- 2 1 ) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 3,016,406
- 2 2 ) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,058,561
- 2 3 ) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,012,153
- 2 4 ) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,236,754

## 第2章 ミクログエルの合成

### 2 - 1 . はじめに

ポリマー微粒子を利用する高分子多成分系の構造制御法は、成分が自由に選択できる、さらに、より精緻なマイクロ構造を調整する方法に発展させることができるという大きな利点がある。ブロックコポリマーを利用して荷電モザイク膜を作製する場合、ブロックコポリマーの調製の困難さ、微小なドメイン構造制御の困難さ、イオン性基導入の煩雑さ等解決しなければならない技術的問題点が多い。一方、等方性および集積のしやすさという特性を有するポリマー微粒子の合成は非常に容易である。ポリマー微粒子の多くは、エマルジョン重合<sup>1)2)</sup>あるいは懸濁重合、または直鎖状ポリマーの架橋によって得られる。これらの方法によって得られるポリマー微粒子は基本的には球状(平均直径 10nm ~ 10 $\mu$ m)であり、その粒度分布幅は極めて狭い、いわゆる単分散性微粒子である。また、両親媒性モノマーを乳化剤に用いる(サーファクタントフリー重合)ことによって粒子の表面特性を変えることができる。さらに、粒子内部を架橋し、溶媒に溶解しないか、またはただ膨潤するだけの微粒子(ミクログエル)を、架橋されないで溶媒に溶解分散して形状を失う微粒子(ミクロスフェア)をそれぞれ得ることができる。また、第1段階で得られた粒子を種として第2段階の重合を行う(シード重合)ことによって、大きさ、組成、および形状を変えることもできる。また粒子の連結も可能である。これらのことから、サーファクタントフリー重合によりカチオン性ドメインおよびアニオン性ドメインの要素として用いるミクログエルの合成を行った。

### 2 - 2 カチオン性ミクログエルおよびアニオン性ミクログエルの合成

溶媒系における膜作製を行うため、ミクログエルの使用検討を行った。

#### (1) 4 - ビニルピリジンミクログエルの合成<sup>3)4)</sup>

カチオン性ミクログエルとしてポリ4 - ビニルピリジン(P4VPと略す)を選択し、4 - ビニルピリジン(4VPと略す)を両親媒性モノマーとしたサーファクタントフリー重合を行うことによってP4VPミクログエルを得た。

サーファクタントフリー重合装置は冷却管、窒素導入管を備えたフラスコを使用した。4VP、ジビニルベンゼン(DVBと略す)、2,2 - アゾビス(2 - アミジ

ノプロパン)ジハイドロクロリド(和光純薬 重合開始剤 V-50)と水をフラスコに仕込み、攪拌しながら窒素ガスを導入し、80 で8時間重合した。重合後、塩化ナトリウム(NaClと略す)で塩析処理してP4VPマイクロゲルを析出、減圧濾過、脱イオン水で十分洗浄した後、乾燥した。P4VPマイクロゲルの合成条件をTable 2-1 にまとめた。

Table 2-1 P4VPマイクロゲルの合成条件

品名	4VP (g)	DVB (g)	V-50 (g)	H <sub>2</sub> O (g)
P4VP	20	2	0.4	1000

### (2) 四級化されたP4VPマイクロゲルの合成

フラスコ中にMeOHを仕込み、攪拌しながらP4VPマイクロゲルを添加分散する。次いで、P4VPマイクロゲルの4VPユニットに対して1.2倍モルのヨードメタン(MeI)を添加し、室温で12時間攪拌してP4VPマイクロゲルのピリジノ基を四級化処理した。四級化されたマイクロゲルは膨潤しているため、この処理液のままでの減圧濾過は困難であった。このため処理液を3倍量のメチルエチルケトン中に投入しマイクロゲル粒子を収縮させ、減圧濾過してMeIで四級化されたP4VP(P4VP-MeIと略す)マイクロゲルを得た。

### (3) ポリスチレンスルホン酸ナトリウムマイクロゲルの合成

アニオン性マイクロゲルとして、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(PSSSと略す)マイクロゲルを選択した。ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMAと略す)を両親媒性モノマーとしたサーファクタントフリー重合でポリスチレン(PStと略す)マイクロゲルを合成し、続いてPStマイクロゲルを濃硫酸でスルホ化してPSSSマイクロゲルを得た。

#### (3-1) PStマイクロゲルの合成

スチレン(Stと略す)、HEMA、DVB、過硫酸カリウム(KPSと略す 重合開始剤)と水をフラスコに入れ、攪拌しながら窒素ガスを導入し、80 で8時間重合した。重合後、NaClで塩析処理してPStマイクロゲルを析出させ、続いて減圧濾

過、脱イオン水で洗浄、乾燥した。PStマイクロゲルの合成条件をTable 2-2にまとめた。

Table 2-2 PSt マイクロゲルの合成条件

品名	St (g)	HEMA (g)	DVB (g)	KPS (g)	H <sub>2</sub> O(g)
PSt	76.4	11.4	12.2	1.0	1000

### (3 - 2) PSt マイクロゲルのスルホ化

フラスコ中に98%濃硫酸650gを仕込み、攪拌しながらPSt マイクロゲル100gを徐々に添加し、50 で24 時間、続いて80 で3時間反応した。冷却後、反応混合液を大量の氷水に投入した。水酸化ナトリウムでpH 調整した後、減圧濾過、脱イオン水で十分洗浄し、乾燥してPSSSマイクロゲルを得た。

## 2 - 3 マイクロゲルの合成結果および考察

### 2 - 3 - 1 粒度分布および走査型電子顕微鏡写真

N , N - ジメチルホルムアミド (DMFと略す) 溶媒中で粒度分布計 (Coulter社 レーザー散乱式 N-4型) を用いて測定した。P4VPおよびPSSSマイクロゲルの平均粒径の測定結果をTable 2-3 に、P4VP マイクロゲルの走査型電子顕微鏡 (SEMと略す) 写真および粒度分布をそれぞれFig. 2-1、Fig. 2-2 に、PSSS マイクロゲルのSEM写真および粒度分布をそれぞれFig. 2-3、Fig. 2-4 に示した。

Table 2-3 マイクロゲルの平均粒径

品名	平均粒径 (nm)	標準偏差 (nm)
P4VP	348	81.0
P4VP-MeI	346	84.6
PSSS	350	80.3

この結果からP4VP および PSSSマイクロゲルは形状が均一であり、かつ粒度分布幅が非常に狭い微粒子であることが判った。

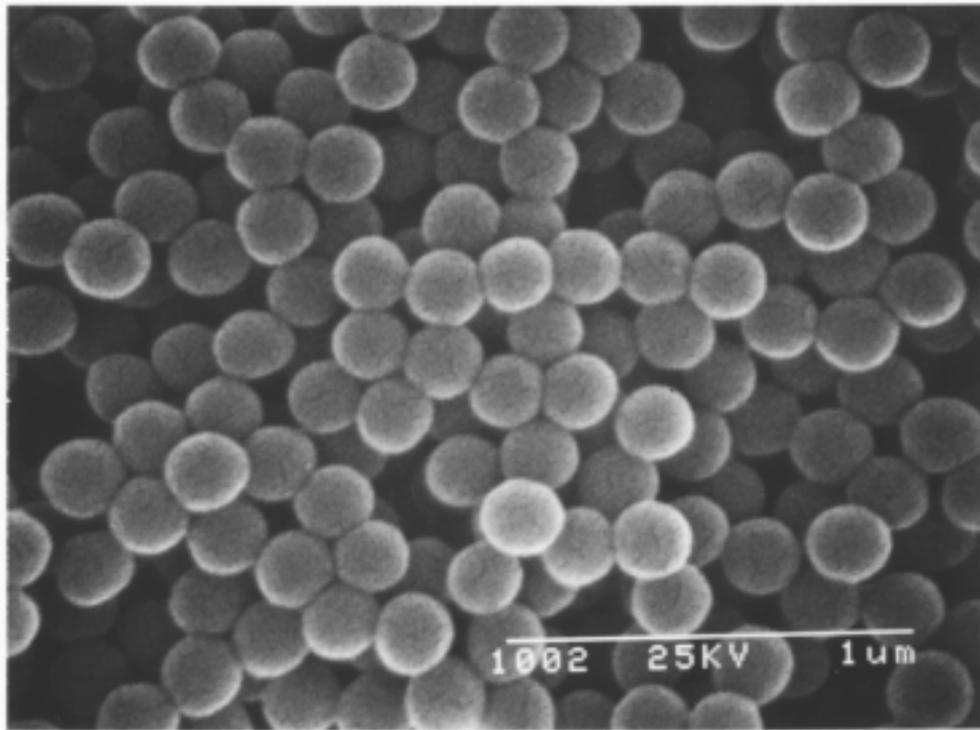


Fig. 2-1 P4VPマイクロゲルのSEM写真

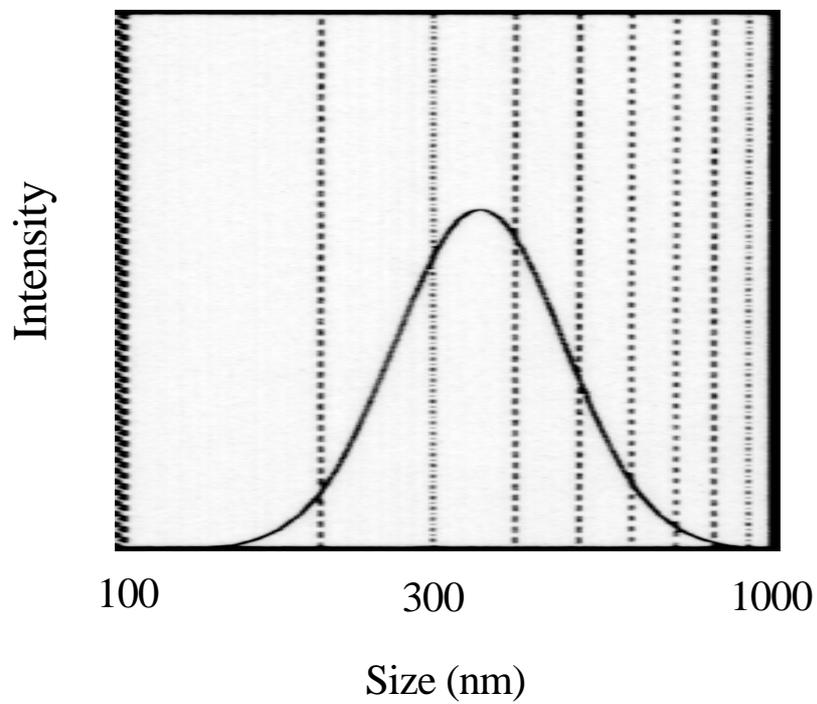


Fig. 2-2 P4VPマイクロゲルの粒度分布 (DMF溶媒中)

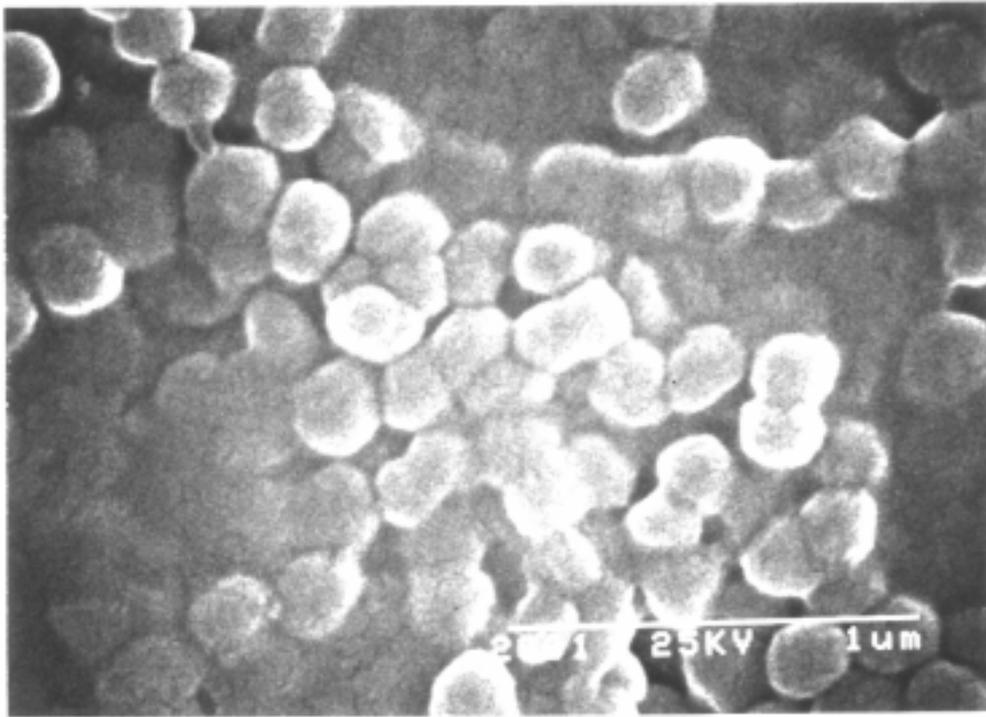


Fig. 2-3 PSSSマイクロゲルのSEM写真

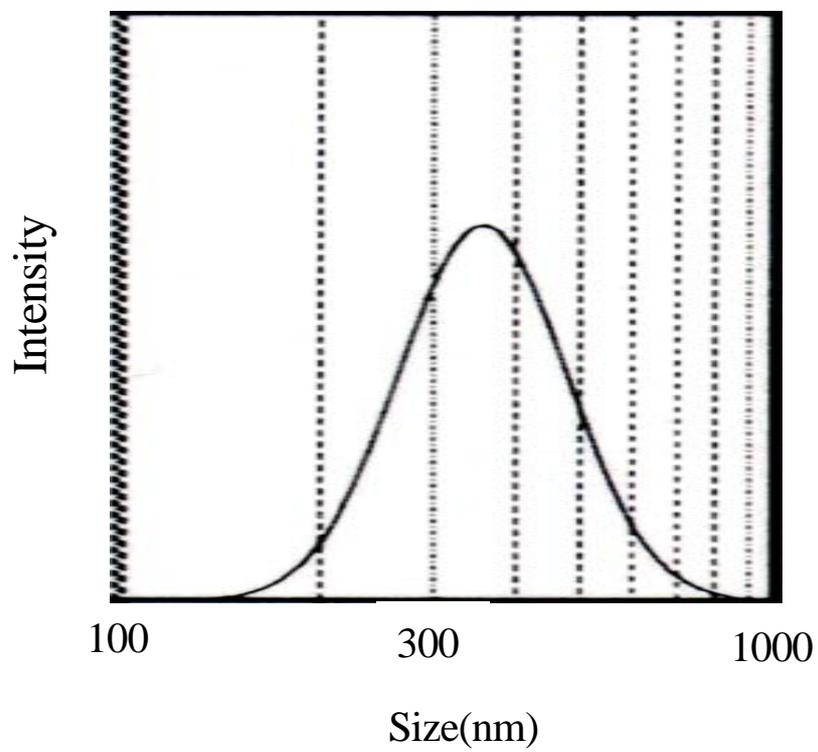


Fig. 2-4 PSSSマイクロゲルの粒度分布 (DMF溶媒中)

### 2 - 3 - 2 イオン交換容量 (計算値)

マイクロゲルのイオン交換容量の計算値をTable 2-4 に示す。

Table 2-4 ミクロゲルのイオン交換容量

品 名	イオン交換容量 (meq/g)
P4VP	8.6
PSSS	4.0

### 2 - 3 - 3 溶媒分散安定性

マイクロゲルを溶媒に分散した際の安定性を調べた。結果をTable 2-5 に示した。この結果から、両マイクロゲルの良溶媒はDMF、NMPのような非プロトン性極性溶媒であった。

### 2 - 3 - 4 結論

サーファクタントフリー重合によって、サブマイクロサイズで、粒度分布幅が狭いマイクロゲルを得ることができた。サーファクタントフリー重合の処方を検討することにより、新たにPSSSマイクロゲルが合成できるようになり、有機溶媒可溶型マトリックスポリマー系を經由して多成分系の膜調製の幅を広げることが可能となった。

マイクロゲルの製造コストから考えるとP4VPマイクロゲルの使用はやや不利である。P4VPマイクロゲルは1段の重合で合成可能というメリットは有するが、モノマーの単価が高く、重合する際モノマー濃度が非常に低いという問題があるためである。PStマイクロゲルのクロロメチル化 - 4級アミノ基導入法がやや安価である。

Table 2-5 ミクロゲルの分散性

	SP 値	P4VP <sup>1)</sup> ミクロゲル の分散性	PSSS <sup>1)</sup> ミクロゲル の分散性
水	23.4	×	○
メタノール	14.3	○	○~
エタノール	12.9	○	○~
n-プロピルアルコール	12.0	○	
イソプロピルアルコール	11.5	○	
DMF <sup>2)</sup>	12.1	○	○
NMP <sup>3)</sup>	11.2	○	○
ジオキサン	10.2	×	×
テトロヒドロフラン	9.5	×	×
メチルエチルケトン	9.3	×	~×
酢酸エチル	9.1	×	~×
トルエン	8.9	×	×
キシレン	8.8	×	×
シクロヘキサン	8.2	×	×

1) 超音波分散でコロイド状態に分散した際の沈降の有無

: 沈降なし    × : 沈降有り

2) DMF : N,N-ジメチルホルムアミド

3) NMP : N-メチルピロリドン

#### 参考文献

- 1) H.Kawakuchi, F.Hoshino and Y.Ohtsuka, *Makromol.Chem.Rapid Commun.*,**7**,109(1986)
- 2) F.Hoshino,M.Sakai,H.Kawauchi and Y.Ohtsuka, *Polym.J.*,**19**.383(1987)
- 3) M.Takizawa,Y.Sugito, N.Oguma, M.Nakamura, S.Horiguchi and T.Fukutomi,  
*J.Polym.Sci: Part A: Polym. Chem.* **41**,1251(2003)

## 第3章 ミクログエルの集積による荷電モザイク膜の作製

### 3 - 1 はじめに

ポリマー微粒子（ミクログエル、ミクロスフェア）を使用した水系における膜作製の方法では、カチオン性の要素とアニオン性の要素を混合する際、凝集しやすいという大きな問題があり、さらに均一な厚さの膜を得るのは困難であり、膜の要素の大部分がイオン性重合体であるため作製された膜は製膜乾燥の際、収縮し脆弱になり、かつ引張り強度や屈曲性等の力学的特性に問題があり、大型膜の作製が困難であった。これらのことから、カチオン性ミクログエルとアニオン性ミクログエルが凝集しないで混合分散する条件を求め、さらに、荷電モザイク膜の特性が発現するのに十分な量のミクログエルを保持し、かつ、均一な厚さを有し、強度の大きい大型膜を作製することを目的として研究を行った。

### 3 - 2 膜作製のプロセス

3 - 1 で述べたように水系における膜作製には問題が多いため、目的を遂行するためには有機溶媒系で行うほうが良いと考え、単純な系とプロセスを選び、膜作製の検討を始めた。マトリックスポリマーとして有機溶媒に可溶性なポリマーを使用し、ミクログエル同士を連結させることなくマトリックスポリマーにドメインの要素と使用するミクログエルを分散させるだけという単純なプロセスにおける膜作製の検討を行った。ミクログエルの特性である等方性および集積しやすさを利用した膜作製のプロセスを Fig. 3-1 に示し、膜作製のプロセスを Fig. 3-2 に示した。

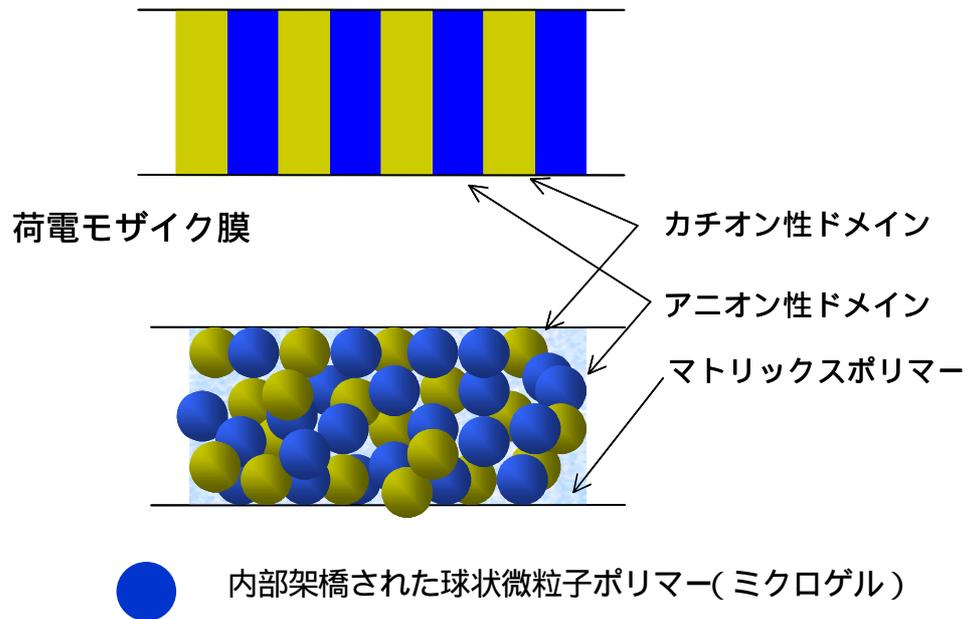


Fig. 3-1 膜作製のコンセプト図

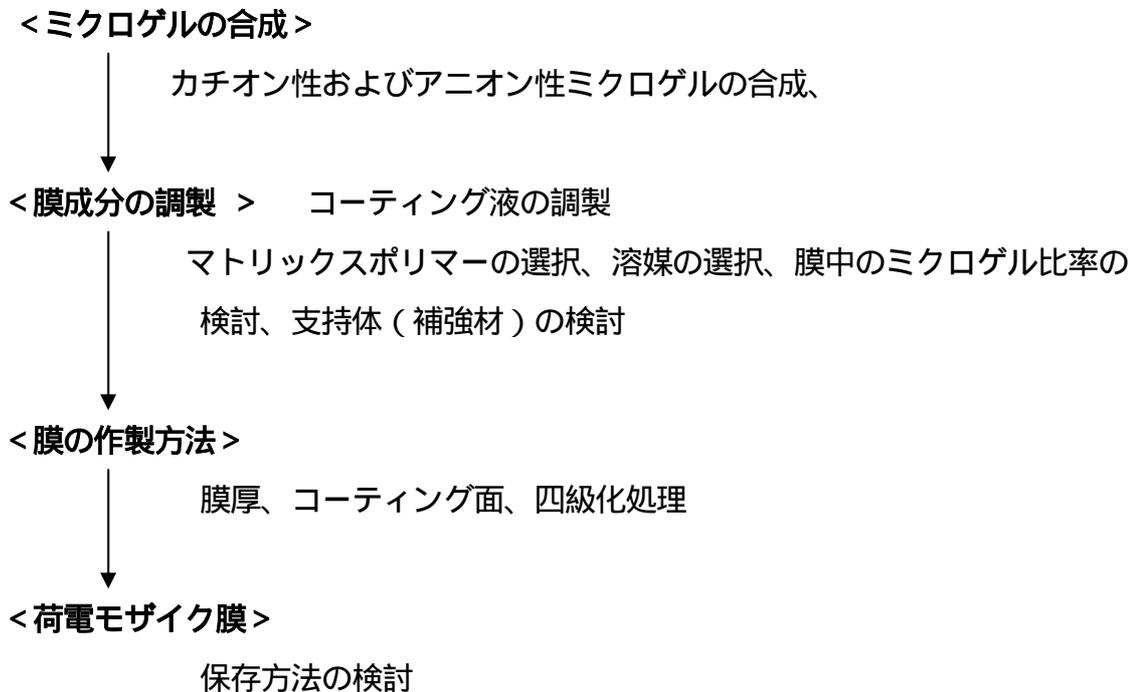


Fig. 3-2 膜作製のプロセス

### 3 - 3 膜要素の検討

#### 3 - 3 - 1 マトリックスポリマーの検討

荷電モザイク膜特性が発現するのに十分な量のマイクロゲルを保持し、強度が大きく、さらに可撓性を有し、均一な厚さを有する大型膜を作製するという目的から、マトリックスポリマーの選択を行った。勤務する大日精化工業（株）にはウレタン事業部があり、ポリウレタンを使用した合成皮革、フィルム、電気絶縁材料、微粒子、接着剤等を製造している。これらの実績から、先ずマトリックスポリマーにポリウレタンを選択した。

#### 3 - 3 - 2 溶媒の検討

今までに行ってきた水系においては、P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルを混合すると瞬時に凝集した。この2種類のマイクロゲルが凝集しないで分散混合する条件の設定には、特に有機溶媒の選択が重要である。マトリックスポリマーの良溶媒であり、P4VPマイクロゲルおよびPSSSマイクロゲルを分散、混合する際に良溶媒でもある必要がある。種々の溶媒についてマトリックスポリマーとの相溶性を試験した。

#### 3 - 3 - 3 膜中のマイクロゲル比率の検討

膜中のマイクロゲル比率を決定するため、マイクロゲルの混合比率を変えて塩の透過性を調べた。

#### 3 - 3 - 4 支持体（補強材）の検討

膜厚が薄ければ薄いほど、膜表面から裏面へ同一のドメインが貫通する確率が高くなり、かつ透過流束は大きくなる。しかしながら、膜厚が薄くなるほど耐圧強度が低下するため支持体（補強材）の使用が必要となる。ポリエステル不織布、ポリエステル織布、ポリプロピレン織布の使用検討を行った。補強された膜作製の方法として、ポリプロピレンコート離型紙上にコーティングし、その後に支持体をゴムローラーで圧着した。

### 3 - 4 膜の作製方法の検討

コーティング液の調製方法は塗料、インキの調製とほとんど同じである。勤務す

る大日精化工業(株)では、顔料を分散した水性および油性塗料、グラビアインキ、オフセットインキ、プラスチック用着色剤、繊維用着色剤、インクジェット用インキ、文具用インキ等を製造しており分散技術を豊富に蓄積している。この分散技術を生かし、P4VPマイクロゲルおよびPSSSマイクロゲルを有機溶媒に分散、混合し、続いてマトリックスポリマーの有機溶媒溶液と混合してコーティング液を調製した。マイクロゲルの溶媒への分散はペイントシェーカー、またはダイノミル、モーターミルのようなビーズミル分散機で行った。

コーティング方法は、実験室ではバーコーター(幅20cm)を、大型膜作製の際にはナイフコーター(幅100cm)を使用し、ポリプロピレンコート離型紙上にコートした。その際、前処理としてピンホールの発生および異物の混入を防ぐためコーティング液の減圧下での脱泡処理およびメッシュ濾過処理を行った。これら前処理は膜作製する際には必須工程である。

#### 3 - 4 - 1 膜厚の検討

膜厚が及ぼす溶質の透過流束への影響を調べた。

#### 3 - 4 - 2 コーティング面の検討

片面コーティングにおいて、膜の表裏の相違による塩の透過流束への影響を調べた。また、片面コーティングの場合乾燥した膜は丸まってしまい、実用化した際ハンドリング性への問題があるため両面コーティングを検討した。

#### 3 - 4 - 3 溶媒の除去方法の検討

コーティング後、膜を熱風乾燥する乾式法、および膜を水中に浸漬し溶媒を除去する湿式法を検討した。

#### 3 - 4 - 4 四級化処理の検討

カチオン性ドメインの要素となるP4VPマイクロゲルのピリジン残基をあらかじめMeIで四級化したマイクロゲルの使用および前駆膜作製後、四級化処理する方法の検討を行った。

### (1) 四級化したP4VPマイクロゲルの使用

P4VP-MeIマイクロゲルとPSSSマイクロゲルが凝集しないで分散、混合ができるならば、煩雑な前駆膜の四級化処理工程が不要となり工程簡略化が可能となる。PSSSマイクロゲルとの分散混合性を調べた。

### (2) ヨードメタン蒸気による四級化処理

デシケーターの底部にMeIを入れたシャーレを置き、容器内をMeIの雰囲気中に保ち、この中に前駆膜を入れて48時間処理を行った。膜を取り出し、脱イオン水で洗浄した。

## 3 - 5 結果および考察

### 3 - 5 - 1 膜要素の選択結果および考察

#### (1) マトリックスポリマーの選択

各種ポリウレタンの中で耐加水分解性の良好なポリウレタン ( Fig. 3-3 樹脂分：29%、溶媒：DMF ) をマトリックスポリマーとして使用した。ポリウレタンの溶媒相溶性を調べた。結果をTable 3-1 にまとめた。

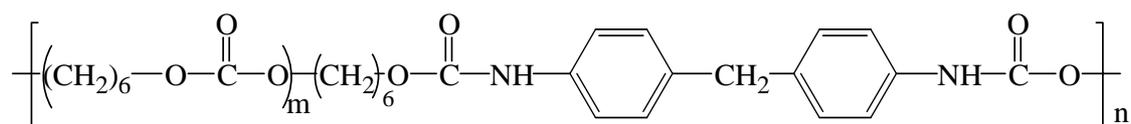


Fig. 3-3 ポリウレタンの化学式

#### (2) 溶媒の選択

Table 3-1 の結果と 2 - 3 - 4 のマイクロゲルの溶媒分散性の結果から、P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルが分散し、かつポリウレタンと相溶する条件を満たす溶媒はDMFとNMPだけであった。これらの結果からP4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルをDMFにそれぞれ分散し混合したところ、凝集は全く認められなかった。このことはNMPでも同様であった。このような溶媒中ではP4VPマイクロゲルのピリジノ基が疎水性になりPSSSマイクロゲルと混合した際でも系が安定しているためと考

えられる(ピリジノ基の親溶媒性はpHによって変化する。即ち、pHが低い時には親水性になり、pHが7を超えると疎水性になる<sup>1)</sup>)。水系においてP4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルを混合すると瞬時に凝集したことからDMFやNMPのような非プロトン性極性溶媒はイオン性マイクロゲルの分散、混合安定性への効果が非常に大きいという結果が得られた<sup>2)</sup>。

Table 3-1 ポリウレタンの相溶性

	S P 値	ポリウレタンの 溶媒相溶性
水	23.4	×
メタノール	14.3	~ ×
エタノール	12.9	~ ×
n - プロピルアルコール	12.0	
イソプロピルアルコール	11.5	
DMF	12.1	○
NMP	11.2	○
ジオキサン	10.2	○
テトラヒドロフラン	9.5	○
メチルエチルケトン	9.3	○
酢酸エチル	9.1	○
トルエン	8.9	○
キシレン	8.8	○
シクロヘキサン	8.2	○

○：相溶      ×：析出または非相溶

### (3) ミクロゲルの架橋密度の影響

ミクロゲルの架橋密度が低くなるとDMF中で膨潤度が大きくなり、カチオン性およびアニオン性のミクロゲルを混合する際、凝集が起こりやすくなる。検討の結果、P4VPミクロゲルはDVB 9.1wt%、PSSSは10mol%の架橋密度を有するミクロゲルを使用した。

### (4) 膜中のミクロゲル比率の透過性への影響

膜中のミクロゲル比率を変化させた際の透過流束への影響を調べた。またKClとグルコースの分離性能も同時に測定した。その際、第4章 Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell側にそれぞれ0.05mol/lのKClおよびグルコースからなる原液250gを入れ、Cell側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果をFig. 3-4に示した。ミクロゲル比率が20%以上になるとKClの透過流束の大幅な増加がみられた。これは膜内のミクロゲルの連結が顕著になり、膜の表面から裏面へ同一ドメインが貫通した構造が増加するためと考えられる。また、グルコースの透過はミクロゲル比率が増加するとわずかではあるが増加した。これは膜の膨潤 - 収縮の繰り返しによりマトリックスポリマーとミクロゲルの間に間隙が生じグルコースの漏れが増加すると考えられる。一方、ミクロゲル比率の増加にともないKClの透過流束は増加したが、ミクロゲル比率が60%以上になると膜のSEM写真測定からひび割れが認められた。以上の結果から、膜中のミクロゲル比率は50wt%で膜を作製した。

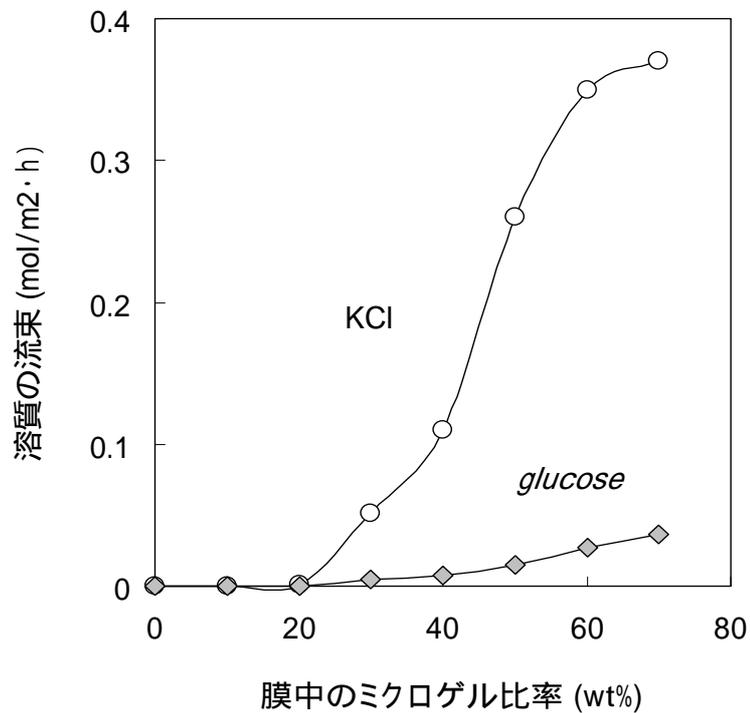


Fig. 3-4 膜中のマイクロゲル比率の透過流束への影響

(5) コーティング液の配合処方

(1) ~ (3) の結果から以下のような配合でコーティング液を調製した。

P4VP (4VP残基) / PSSS (スルホ基) = 1 / 1 (mol 比)

(P4VP+PSSS)マイクロゲル / ポリウレタン = 1 / 1 (wt 比)

DMF / メチルエチルケトン (MEK と略す) = 4 / 1 (wt 比)

コーティング処理する際、湿気によるブラッシング (膜表面に水滴が付着) が起こりやすいため、疎水性溶媒であるMEKを併用した。

コーティング液の粘度は18,000 ~ 20,000 mPa · s ( B型粘度計 ローターNo.3 6rpm ) に調整した。配合処方をTable 3-2 に示した。

Table 3-2 ポリウレタン系コーティング液の配合処方

成 分	重 量(g)
13wt % P4VP 分散液 (溶媒 DMF/MEK)	: 22.1
15wt % PSSS 分散液 (溶媒 DMF/MEK)	: 44.8
29wt % ポリウレタン (溶媒 DMF)	: 33.1
合 計	100

#### (6) 支持体 (補強材) の選択

ポリエステル不織布、ポリエステル織布、ポリプロピレン織布についての使用検討を行った。近年、不織布は多分野で使用されており種類が多く検討しやすいが、織布に比べて厚みが均一でないため、膜と圧着する際、ひび割れの原因になったため、厚みが一定な織布を使用した。材質について、耐酸性、耐アルカリ性面から考慮するとオレフィン系が望ましいが、膜との密着性が不良であった。そのためポリエステル製織布を使用した。

### 3 - 5 - 2 膜の作製方法の結果および考察

#### (1) 膜厚の透過性への影響

膜厚を5 ~ 20  $\mu\text{m}$  の範囲で変化させた際の透過性への影響を第4章 Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にゼラチン(1wt%)と硝酸ナトリウム(10wt% ,  $\text{NaNO}_3$  と略す)からなる原液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定した。結果をFig. 3-5に示した。膜厚が薄くなるとともに $\text{NaNO}_3$ の透過は増加した。これは膜を透過する塩のイオンの移動距離が小さくなるためと考えられる。しかしながら、ピンホールやひび割れが生じやすくなるため、膜厚は20  $\mu\text{m}$  になるようにコーティングした。

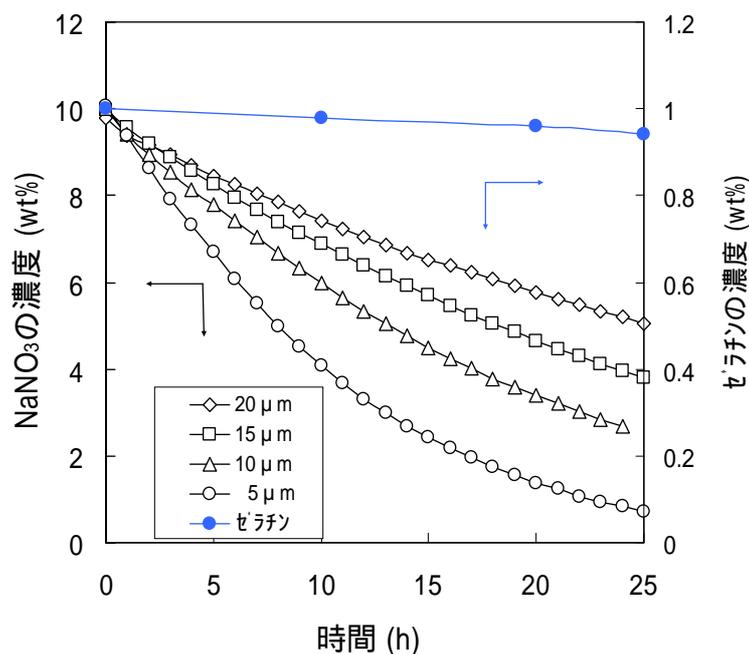


Fig. 3-5 膜厚の透過性への影響

## (2) コーティング面について

コーティング面を表面として膜の表裏の相違によるKClおよびグルコースの透過性への影響を調べた。表面を原液に裏面（織布面）を透析液に接する、および表面を透析液に裏面を原液に接するように装置に装着した。Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にそれぞれ0.05mol/lのKClとグルコースからなる原液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定した。結果をFig. 3-6に示した。表裏の相違による透過性への影響はほとんど認められなかった。片面コーティングした膜は湿潤時には丸まっていなかったが、乾燥時には丸まってしまう。実用化した際、膜の操作が煩雑になることがあるため、両面コーティング法を検討した。しかしながら、片面コーティング後、他面をコーティングする際空気を抱き込みやすくなり、密着不良、ひび割れが発生しやすくなったため、片面だけをコーティングした。

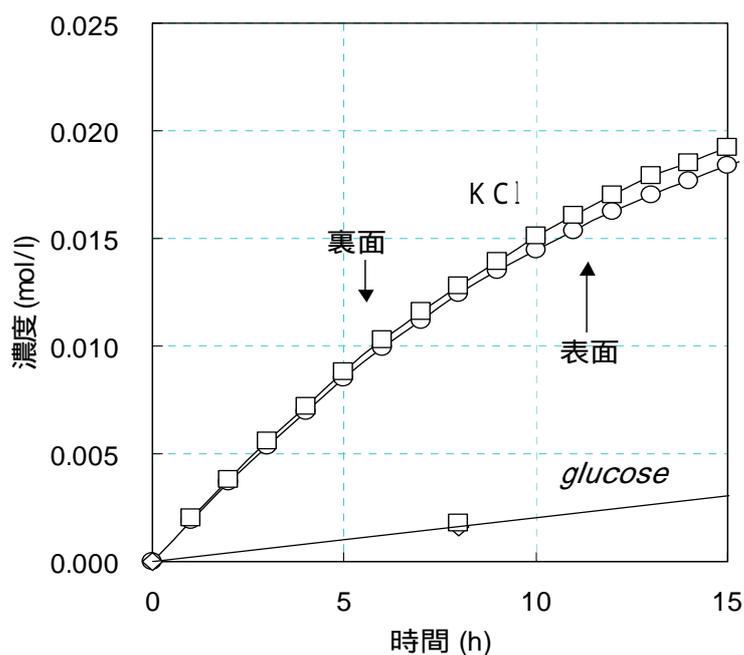


Fig. 3-6 膜の表裏による透過性への影響

### (3) 溶媒の除去

無孔型で、薄膜化を目的とすることから、処理管理方法が煩雑な湿式法（コーティング後、水中に浸潤して溶媒を除去して微孔性膜の作製に有効）の検討は中断した。コーティング後、80 の乾燥機中で溶媒を除去した。

### (4) 四級化したP4VPマイクロゲルの使用

P4VP-MeIマイクロゲルとPSSSマイクロゲルをそれぞれDMFに分散し、混合して安定性を調べた。その結果、水系で見られたような瞬時に凝集することは認められなかったが、時間の経過とともにポリオンコンプレックスの細かい凝集粒子が認められた。そのためP4VP-MeIマイクロゲルの使用検討は中断した。

### (5) 四級化処理

(4)の結果から P4VP-MeI マイクロゲルの使用検討は不調であったため、前駆膜のMeI蒸気による四級化を検討した。実験室スケールでは、デシケータのような密閉容器中において底部にMeIを入れたシャーレを置き、前駆膜を室温で48時間処理した。

### 3 - 5 - 3 膜の保存方法の結果および考察

通常、イオン交換膜は水、または塩水の浸潤状態で保存される。前駆膜の四級化処理後の浸潤について、乾燥状態、脱イオン水およびKCl水溶液中での浸潤後の透過性を調べた。その際、第4章 Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にそれぞれ0.05mol/lのKClとグルコースからなる原液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果をFig. 3-7に示した。KCl水溶液浸潤 - 透過処理以外の膜の透過流束は非常に小さい値を示した。これはマイクロゲルがポリウレタンマトリックス中では、大きく局在化することなくほぼ均一に分散しているため、乾燥保存した際の透過流束は非常に小さい値を示し、浸潤時にはマイクロゲルは膨潤し、透過処理の繰り返しにより変形し、イオンの流れが促進されたものと考えられる。以上の結果から、透析試験の使用前にはKCl(またはNaCl)水溶液に一定時間浸潤し、透過処理してから使用するのが最適であった。

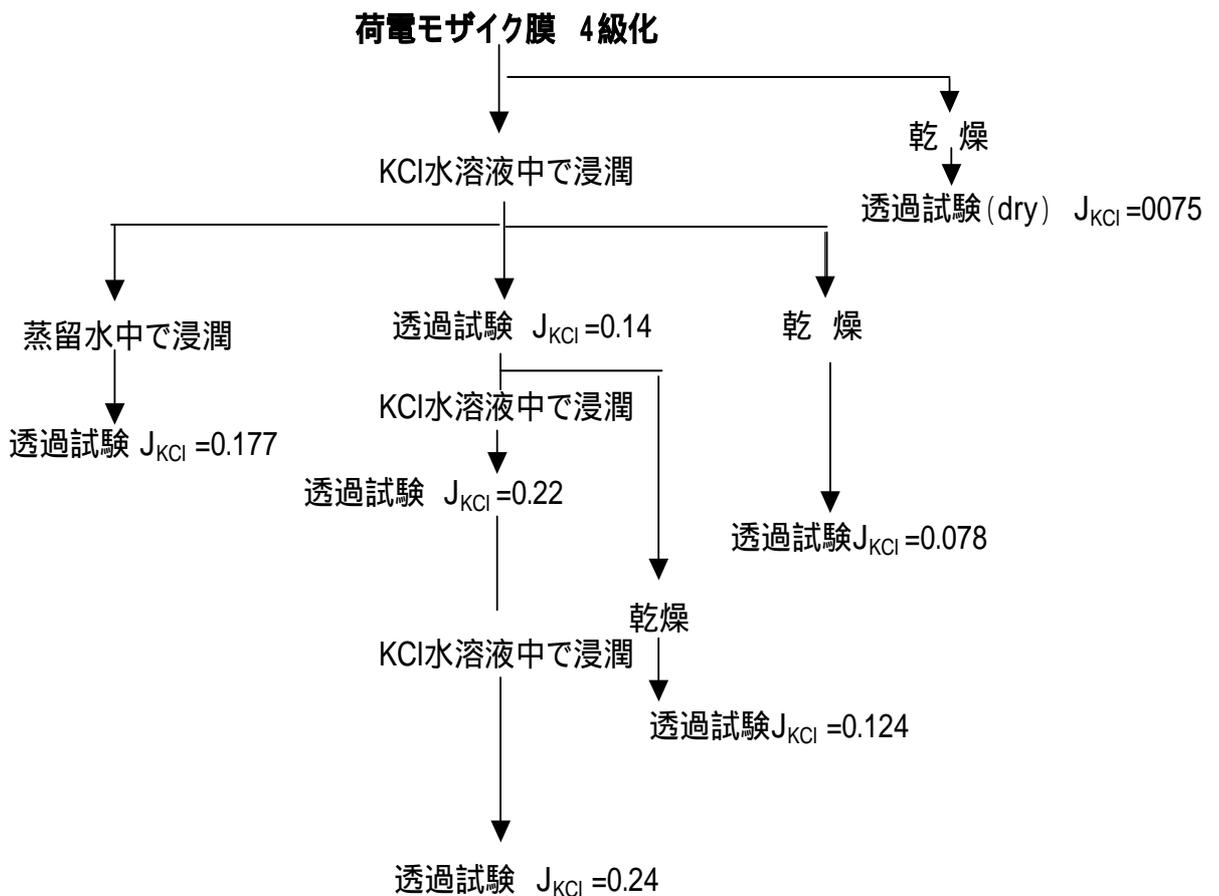


Fig. 3-7 膜浸潤による透過性への影響  $J_{KCl} : \text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$

以上の結果から大型膜の作製は、Fig. 3-8 に示したプロセスで行い、幅1m、長さ50mの膜を作製した。

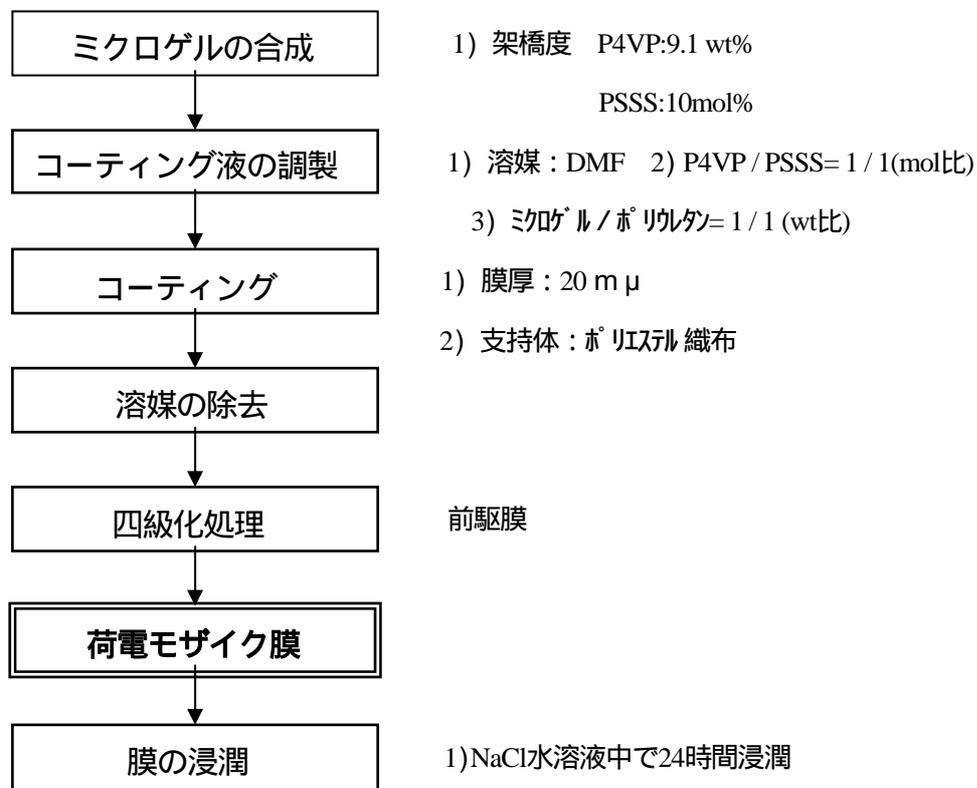


Fig. 3-8 膜の作製プロセス

#### 3 - 5 - 4 膜の寸法安定性（水膨潤性）

膜モジュールに装着する際、寸法安定性が要求されるため膜の水膨潤性を調べた。織布を圧着していない膜と織布補強膜について測定した。5cm角の膜試験片を脱イオン水中に含浸し、48時間後の長さを測定した。結果をTable 3-3 に示した。織布補強膜の膨潤度は0~1.0 %程度でモジュールへの装着時の問題はほとんどないと考えられる。

Table 3-3 膜の水膨潤性

膜中のマイクロゲル 比率 (wt%)	水 膨 潤 度 (%)	
	織布なし膜	織布補強膜
10	3 ~ 4 %	0 %
20	6 ~ 7	0
30	12 ~ 15	0
40	20 ~ 23	0
50	23 ~ 25	0
60	25 ~ 28	1.0
70	26 ~ 28	1.0

### 3 - 5 - 5 膜の強度

膜モジュールに装着する際、および浸透圧対策として膜強度が要求される。膜の引張り強度、剥離強度および耐水圧性を試験した。

#### ( 1 ) 引張り強度および剥離強度 ( 接着強度 )

測定機器：島津式AUTOGRAPH AG-500A ( (株)島津製作所 )

測定温度：25

( 1 - 1 ) 引張り強度： 597.0 kgf / cm<sup>2</sup> ( 引張り速度：50mm/min、

試験片：15mm × 15mm )

( 1 - 2 ) 剥離強度 ( 接着強度 )： 0.12 kg / cm ( 補強材が膜中に埋まっていて剥離時に補強材が破損した。 )

#### ( 2 ) 耐水性試験

低水圧試験法 (JIS L-1092A)、高水圧試験法 (JIS L-1092B) で測定した。

測定機器： 高水圧型耐水度試験機 WP-5K型 ( 大栄科学精機 (株) )

測定温度：25

##### ( 2 - 1 ) 低水圧試験法

膜 ( 水との接触面積100cm<sup>2</sup> ) の下部から60cm/min.の速さで水を上昇させ、膜の表面から水滴が3個吹き出したときの水位を測定し耐水度を求めた。

### ( 2 - 2 ) 高水圧試験法

膜(水との接触面積 $100\text{cm}^2$ )の下部から1分間に $1\text{kgf/cm}^2$ ( $98.1\text{kPa}$ )の割合で水圧を加え、膜の表面から水滴が3個吹き出したときの水圧から耐水度を求めた。

### ( 3 - 1 ) 耐水圧性試験結果

低水圧試験法および高水圧試験法による膜の耐水圧性試験結果をTable 3-4に示した。

Table 3-4 膜の耐水圧性

水との接触面 <sup>*)</sup>	低水圧法(kPa)	高水圧法(kPa)
表側	7.8	33.6
裏側	11.3	35.2

\*) 表側とはコーティング面を指す

### 3 - 5 - 6 透過型電子顕微鏡 写真

Fig. 3-8 に示したプロセスで作製した大型膜の断面の透過型電子顕微鏡(TEMと略す)写真を Fig. 3-9 に示す。ミクロゲルはやや凝集傾向を示すものの、大きく局在化することなくほぼ均一に分散した状態で存在していることが判った。

### 3 - 5 - 7 結論

P4VPミクロゲルとPSSSミクロゲルの混合、およびこれら2種のミクロゲルとマトリックスポリマーを混合した際の混合安定性は、分散媒体としてDMF、マトリックスポリマーとしてポリウレタンを使用することによって良好な結果が得られた。さらに、コーティング液をナイフコーターで離型紙上にコートし、続いてポリエステル織布支持体を圧着し、乾燥するプロセスによって大型の前駆膜が得られた。最後に、膜中のP4VPミクロゲルのピリジノ基をMeIで四級化処理を行い、目的である大型荷電モザイク膜を作製することができた<sup>2)3)</sup>。

ミクロゲルをマトリックス中に分散するだけで、ミクロゲル間を連結・固定操作しないという単純なプロセスで作製した膜でも望む透過性能が発現した。これは緒言および3 - 5 - 4で述べたように水中では膜中のミクロゲルは膨潤しており、膜中の

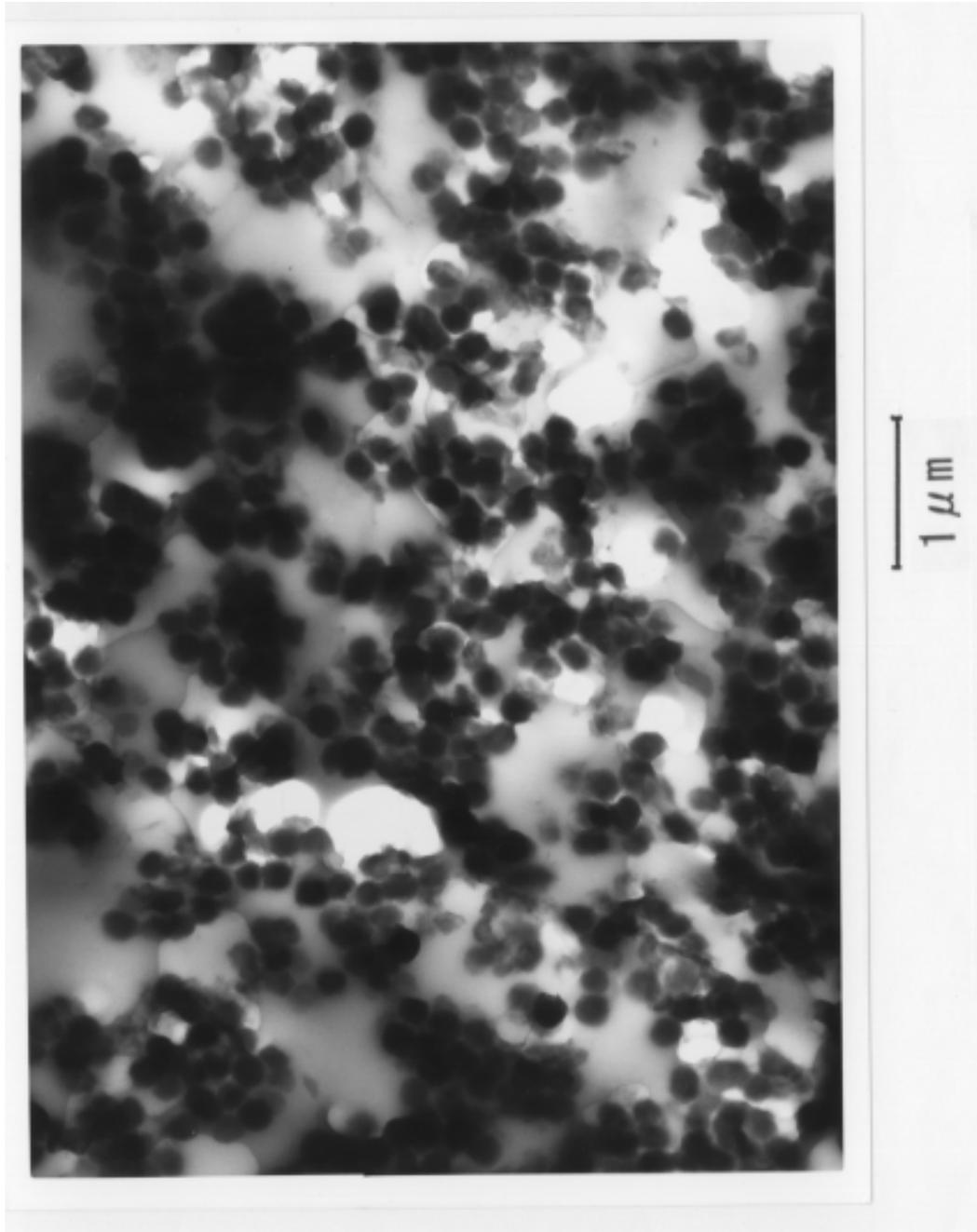


Fig. 3-9 ポリウレタンマトリックスからなる  
荷電モザイク膜のTEM写真

マイクロゲル比率が20 %以上になるとマイクロゲル同士は膨潤してほぼ接触するためと考えられる。

膜の保存方法の結果および膜の TEM 写真結果から、マイクロゲルはポリウレタンマトリックス中では、やや凝集傾向は認められるが大きく局在化することなくほぼ均一に分散していることが判った。

マイクロゲルとポリウレタンからなるコーティング液を調製する際には、今までに培ってきた分散技術を生かしたこと、さらに、コーティング処理する際、湿気によるブラッシングが起こりやすく、塗料やインキにおいてブラッシング対策用に使用する疎水性溶媒の添加で解決することができた。このように膜作製には今までに培ってきた分散、コーティング技術が大いに役立った。

製造工程が比較的容易な平膜の作製<sup>3)5)</sup>検討を行ったが、近い将来、脱塩効率面から塩は透過させるが有価成分だけは透過させないような細孔を有する平膜<sup>6)</sup>および中空糸の製造、さらに表面はスキン層(緻密層)、他はスポンジ層(多孔体層)からなる非対称性膜<sup>7)</sup>を検討する予定である。

織布の耐酸性、耐アルカリ性および耐久性面からは、表面処理されたポリプロピレン織布への変更を考えなければならない。

Fig. 3-8 に示した膜の作製プロセスにおいて前駆膜の四級化処理方法は煩雑であり、かつ工程簡略化のため、3 - 5 - 2 ( 4 ) で述べたP4VP-MeIマイクロゲルの使用検討を、主に疎水性溶媒およびマトリックスポリマーの選択から行う予定である。

## 参考文献

- 1) 大矢晴彦、丹羽雅裕, *高性能分離膜*, 83、(高分子学会 共立出版)
- 2) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 平成11-239,720
- 3) Y.Sugito, M.Takizawa, N.Oguma, S.Do, M.Nakamura and T.Fukutomi, U.S.Patent 6,484,887
- 4) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許 3,261,047
- 5) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 2000 - 072,898
- 6) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 2001 - 070,768
- 7) C.Linder, M.Nemas and M.Perry, U.S.Patent 5,304,307

## 第4章 ミクログルを要素とする荷電モザイク膜の特性

### 4 - 1 はじめに

P4VPミクログルとPSSSミクログルをDMF 溶媒に分散、混合し、ポリウレタンマトリックスに分散するだけで、ミクログル間を連結・固定操作しないという単純なプロセス (Fig. 3-8) で作製した荷電モザイク膜の透過特性および荷電モザイク膜特性<sup>1)</sup> - 電解質と非電解質の分離性、体積流束、膜透過係数、膜の電気伝導度 - を測定し、膜の特性付けを行った。また、膜を使用して種々の工業材料の脱塩精製に応用し、実用化の可能性を検討した。

### 4 - 2 透過実験方法および装置

#### 4 - 2 - 1 透過実験方法および装置

アクリル樹脂製拡散透析装置 (Fig. 4-1) に荷電モザイク膜を装着し、Cell I 側に原液 (例えばKCl とグルコースからなる水溶液)、Cell II 側に脱イオン水を入れ、スターラーで攪拌しながら25℃で透過実験を行った (膜有効面積19.6cm<sup>2</sup>)。

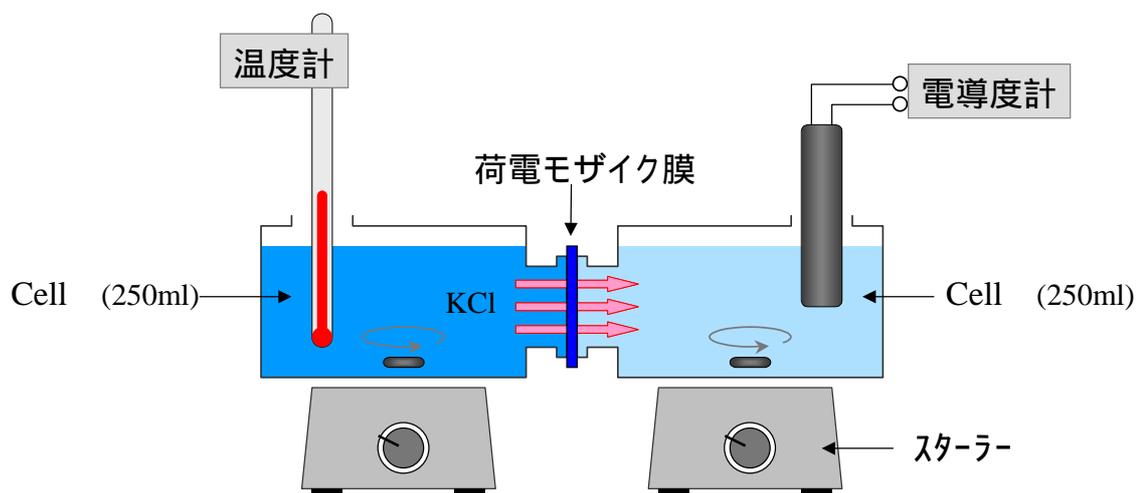


Fig. 4-1 透過実験装置

#### 4 - 2 - 2 分析方法

塩の含有量はイオンクロマトグラフィ法、原子吸光法、プラズマ発光分光分析

法 ( ICP )、電気伝導度法により、有機物の含有量は全有機体炭素計 ( TOC計 ) により測定した。

#### 4 - 2 - 3 溶質の透過流束

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell I 側に溶質の原液250gを入れ、Cell II 側に脱イオン水250gを入れて、透析開始 1 時間後における透析液の濃度変化を測定し、電解質と非電解質の透過流束 ( $J_s$ ; mol/m<sup>2</sup> · h) を求めた。

#### 4 - 3 荷電モザイク膜特性の測定項目

##### 4 - 3 - 1 電解質と非電解質の分離性 ( ; $J_{KCl}/J_{グルコース}$ )

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell I 側にKCl とグルコースからなる原液250gを、Cell II 側に脱イオン水250gを入れ、濃度変化を測定し、透過流束を求めた。分離性 はグルコースに対するKClの透過流束比 (  $J_{KCl}/J_{グルコース}$  ) で表した。

##### 4 - 3 - 2 体積流束( $J_v$ )の測定

メジャー付きのガラスキャピラリーを装着した60ml 容量のガラス製セル装置を使用した。装置はガラス製セル間に膜( 25mm )が装着され、周囲には測定中温度を一定に保つため恒温水を流せるような二重構造となっている。Cell I 側にKCl 水溶液を、Cell II 側に脱イオン水を入れた。この系においてKCl が膜を透過する際、水とKCl の両方の移動が起こる。KCl 水溶液と水の体積移動の時間的变化をメジャー付きのガラスキャピラリーで測定した。この操作を種々のKCl 濃度において行った。

##### 4 - 3 - 3 膜透過係数( $P_s$ ) の測定

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell I 側にKCl水溶液( 濃度 $C_1$  )250gを、Cell II 側に脱イオン水 ( 濃度 $C_2$  ) 250gを入れ、Cell I 側の KClの濃度を变化させた時の濃度変化を測定し、透過流束 $J_{KCl}$  を求め( 1 )式から膜透過係数  $P_s$ を算出した。膜がKClをどの程度透過させるかを示すものである。

$$P_s = J_{KCl} / ( C_1 - C_2 ) \quad ( 1 )$$

#### 4 - 3 - 4 膜の電気伝導度の測定

膜中のマイクロゲルの連結性を確認する方法として膜の電気伝導度を測定した。白金電極の間に膜を挟み、水中にセットし、この両端の端子より電圧をかけた時の電流(mA)を測定し、(2)式から電気伝導度を算出した。

$$\sigma = 1 / R = I / S R \quad (2)$$

$\sigma$  : 電気伝導度 ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$R$  : 抵抗率 ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

$l$  : 膜厚 (m)

$S$  : 電極面積 ( $\text{m}^2$ )

$R$  : 電気抵抗 ( $\Omega$ ) (E/I)

#### 4 - 4 脱塩精製実験

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、種々の工業材料について拡散透析による脱塩精製実験を行い、実用化の可能性を検討した。

#### 4 - 5 結果および考察

##### 4 - 5 - 1 透過流束の結果と考察

###### (1) 溶質の透過流束

各種溶質について初濃度0.1mol/lにおける透過流束を求め、結果をTable 4-1 にまとめた。各溶質の透過流束およびKClの流束に対する各溶質の相対流束を示した。電解質の流束はイオン半径が大きくなるにともない小さくなり、2価、3価イオンを含む電解質の流束は1価イオンを含む電解質に比べて小さくなる傾向を示した。これは、膜中を透過する水和したイオン半径の大きさ<sup>2)</sup>および溶質の解離平衡定数の影響と考えられる。また、グリコール、グルコース系の非電解質の流束は、膜によって阻止されるため小さく、分子量の大きいものほど小さくなる傾向を示した。

Table 4-1 溶質の透過流束

初期濃度：0.1mol/l

Solute	Molecular Weight	Flux $\times 10^{-1}$ (mol/m <sup>2</sup> h)	Relative Flux (KCl=1.00)
HCl	36.5	5.60	1.30
KCl	74.6	4.30	1.00
NaCl	58.4	3.01	0.70
NaNO <sub>3</sub>	84.9	3.30	0.77
NH <sub>4</sub> Cl	53.5	1.91	0.44
CaCl <sub>2</sub>	111.0	1.99	0.46
MgCl <sub>2</sub>	95.3	2.14	0.49
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.0	1.14	0.27
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	119.9	0.97	0.23
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.9	0.93	0.21
Ethylene glycol	62.1	0.99	0.23
Diethylene glycol	106.1	0.42	0.09
Triethylene glycol	150.2	0.19	0.04
Tetraethylene glycol	194.2	0.13	0.03
Glucose	180.2	0.13	0.03
Saccharose	342.3	0.08	0.02

## (2) 温度の影響

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にそれぞれ0.05mol/lのKClおよびグルコースからなる原液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れ、10、25、50における濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果をFig. 4-2に示した。温度の上昇とともに $J_{KCl}$ は大きくなった。25における $J_{KCl}$ を1.0にしたときの相対透過流束は、10で0.8、50で1.4であった。

また、 $J_{\text{グルコース}}$ も温度の上昇とともにわずかではあるが大きくなった。これはマイクロゲルの膨潤、収縮性およびイオンの拡散速度の影響と考えられる。

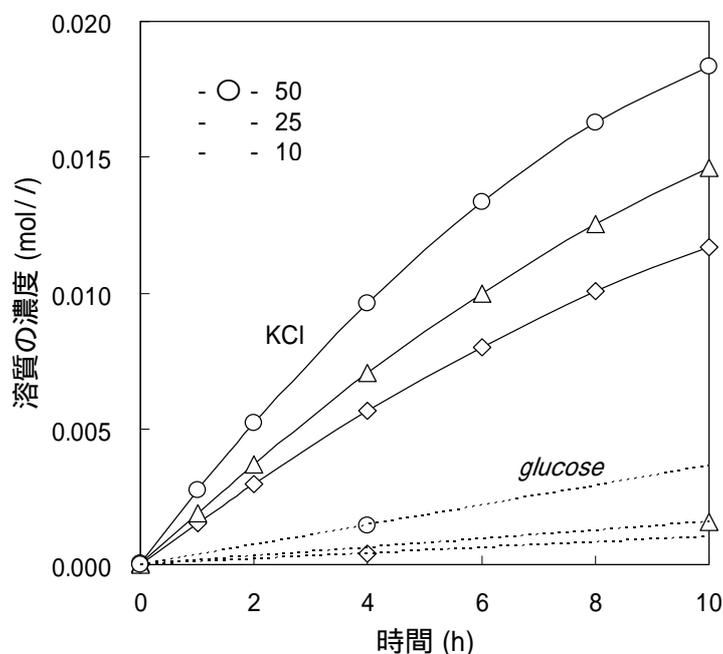


Fig. 4-2 温度による透過性への影響

#### 4 - 5 - 2 荷電モザイク膜特性の測定結果と考察

##### (1) 電解質と非電解質の透過流束 ( $J_s$ ) および分離性 ( )

Cell I 側にそれぞれ0.05mol/l KClおよびグルコースからなる原液250gを入れ、Cell II 側に脱イオン水250gを入れ濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果を Fig. 4-3 に示した。 $J_{\text{KCl}}$  は0.24 mol/h・m<sup>2</sup>と大きく、 $J_{\text{グルコース}}$  は0.02 mol/h・m<sup>2</sup>と小さかった。分離性は13と大きく、荷電モザイク膜の特徴を示した。

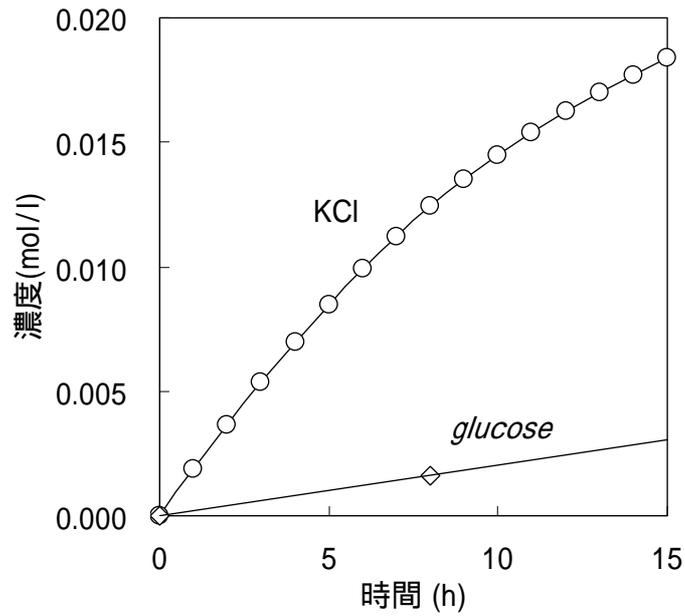


Fig. 4-3 溶質の透過性 (25 °C)

(2) 体積流束 ( $J_v$ )

ガラスセルのCell I側にKCl水溶液、Cell II側に脱イオン水を入れ、KCl濃度を0.001 ~ 1.0 mol/lに変化させ、3時間後のCell I、IIの体積変化を測定し、膜面積を考慮して体積流束( $J_v$ : cm/h)を求めた。体積変化はCell I側の体積増加を、あるいはCell II側の体積減少を正(+ )の体積変化と定義した。結果をFig. 4-4に示した。明らかな負の浸透は認められなかった。これはKClの透過流束が小さく、それにとまなう水の移動も小さくなったためと考えられる<sup>3) 4)</sup>。

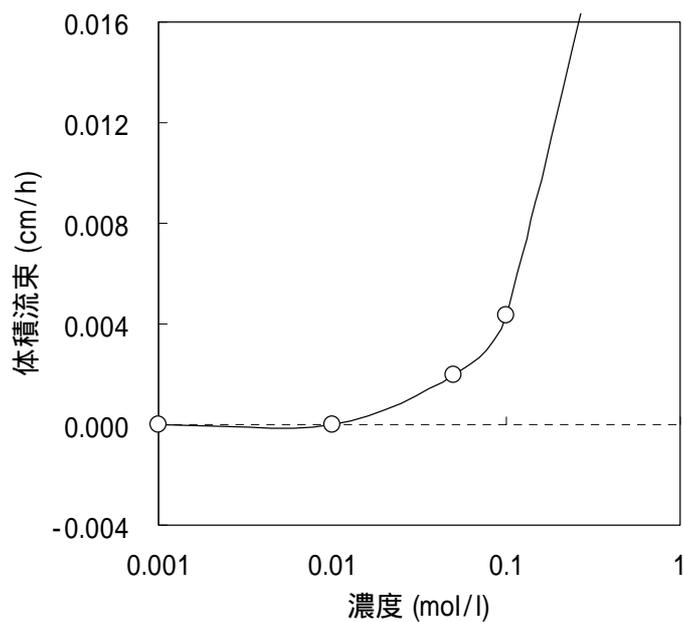


Fig. 4-4 体積流束の変化

### (3) 膜透過係数 (Ps)

Cell I 側にKCl水溶液を、Cell II 側に脱イオン水を入れ、KCl濃度を0.05 ~ 1.0mol/l に変化させた際の濃度変化を測定し、透過流束 $J_{KCl}$ を求め(1)式から膜透過係数(Ps)を算出した。結果をFig. 4-5 に示した。

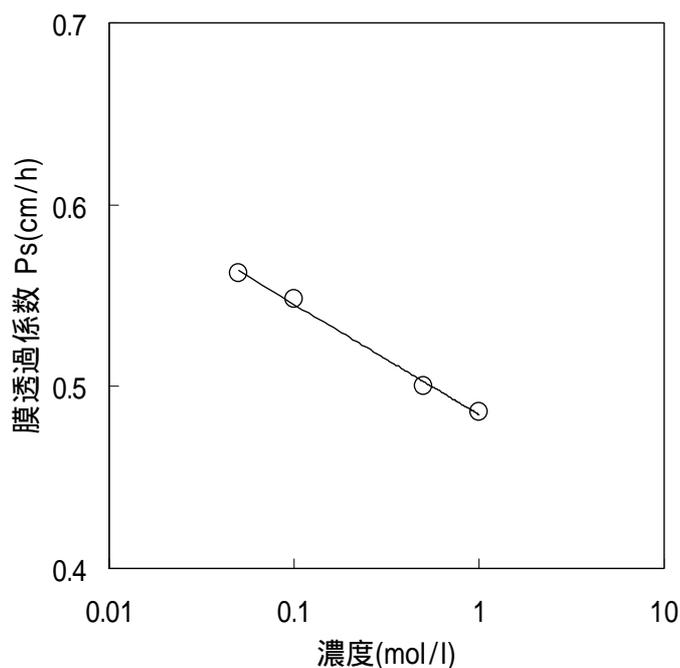


Fig. 4-5 膜透過係数 (KCl)

この膜透過係数(Ps)はKClの高濃度域におけるより低濃度域における方がわずかではあるが大きく、荷電粒子流の環回路が構築されていることを示している。この現象はイオン交換膜では認められず、荷電モザイク膜の特性を示すものである。また、NaClの高濃度における透過流束を測定した際にもこの現象は確認できた。第4章 4-5-3で紹介するアスパルテーム(0.025mol/l)とNaCl(2mol/l)からなる原液250gの脱塩を行い、透析液側の脱イオン水は1時間毎に交換した。このアスパルテームの脱塩におけるNaClの膜透過係数を求めた。結果をFig. 4-6 に示した。荷電モザイク膜は膜内でそれぞれのドメインが無秩序に散在しているのではなく、膜の表面から裏面に貫通しているためと考えられる。

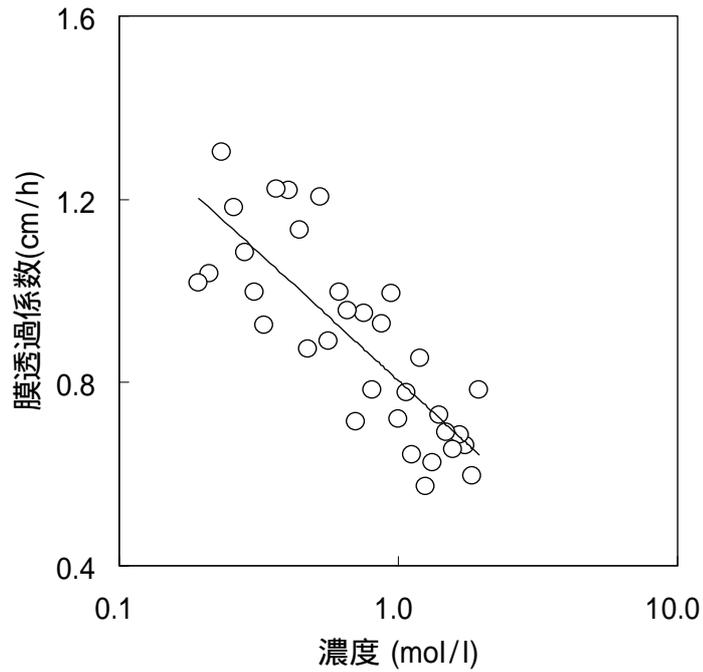


Fig. 4-6 膜透過係数 (NaCl)

(4) 膜の電気伝導度

1 cm<sup>2</sup>の白金電極の間に膜を挟み水中にセットし6Vの電圧をかけ30秒後の電流 (mA)を測定し(2)式から電気伝導度を算出した。結果をFig. 4-7 に示した。

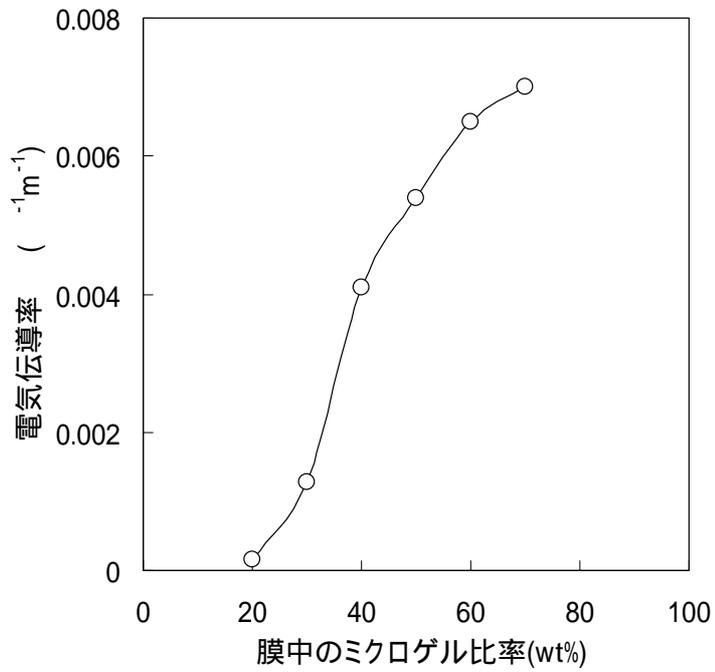


Fig. 4-7 膜の電気伝導度

この結果から膜中のマイクロゲル比率が20wt%以上になると膜の電気伝導度が増加した。これは水中でマイクロゲルが膨潤して連結が密になり、同一ドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造が構築されたためと考えられる。第3章で述べた膜中のマイクロゲル比率の透過流束への影響の結果と一致した。

#### 4 - 5 - 3 脱塩精製の結果と考察

##### (1) 高分子量物質の脱塩精製

ゼラチン(MW: $6 \times 10^4$  1wt%)と $\text{NaNO}_3$  (10wt%)からなる原液の脱塩を行った。Cell 側の脱イオン水は1時間毎に交換した(原液重量250g、透析液重量8000g)。結果をFig. 4-8 に示した。Cell 側のゼラチン濃度がわずかに低下したが、 $\text{NaNO}_3$ の透過流束はゼラチンに比べ大きな値を示した。高分子量物質の脱塩には限外濾過膜法等があるが、荷電モザイク膜法も脱塩精製に実用可能であることが示された。

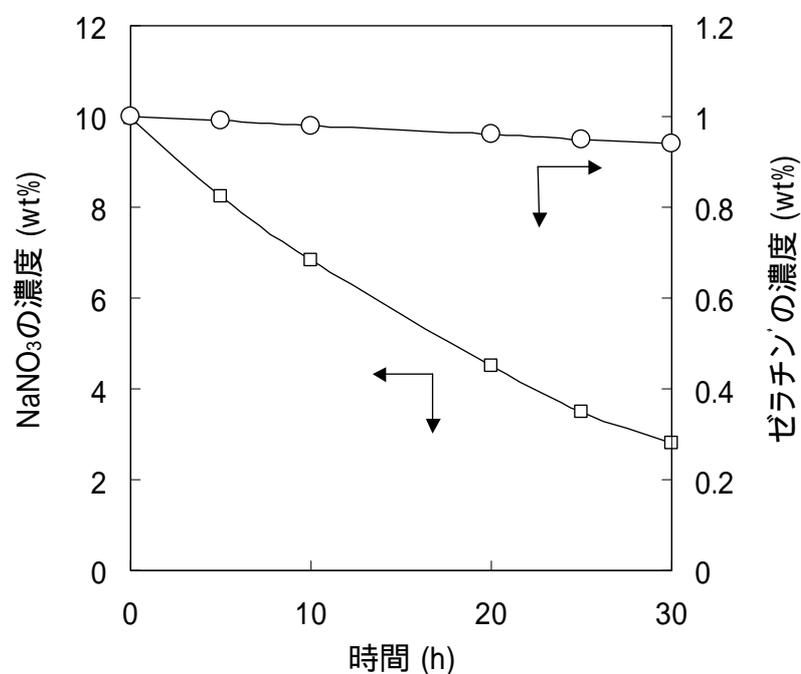


Fig. 4-8 ゼラチンの脱塩

## (2) 生化学物質の脱塩

アルブミン(1.0wt%)とNaCl(0.3wt%)からなる原液250gの脱塩を行った。Cell側の脱イオン水は5時間毎に交換した(有効膜面積19.6cm<sup>2</sup>)。結果をFig. 4-9に示した。NaClの透過流束はアルブミンに比べ大きな値を示した。アルブミン等の生化学物質の脱塩には限外濾過法、多孔性セルロース膜が使用されるが、荷電モザイク膜法も脱塩精製に実用可能であることが示された。

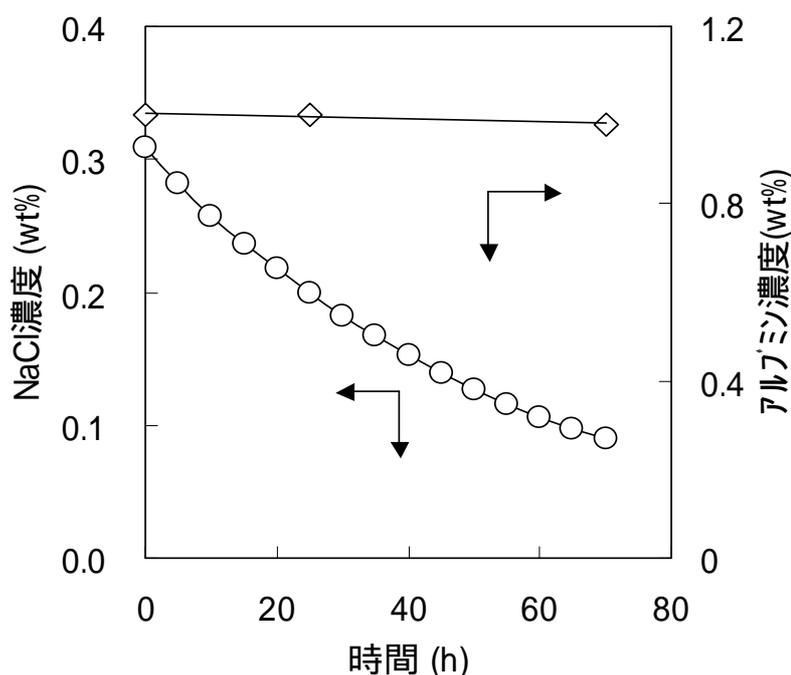


Fig. 4-9 アルブミンの脱塩

## (3) アスパルタームの脱塩精製

0.025mol/lのアスパルターム(MW:300)と2mol/lのNaClからなる原液250gの脱塩を行った。Cell側の脱イオン水は1時間毎に交換した。結果をFig. 4-10に示した。浸透圧がわずかに認められたが、 $J_{NaCl}$ は大きい値、特に脱塩初期には14.3 mol/m<sup>2</sup>・hと非常に大きい値を示し、アスパルタームの流束は非常に小さかった。アスパルタームの脱塩精製には、電気透析法、液-液抽出法等があるが、荷電モザイク膜法も実用可能であることが示された。

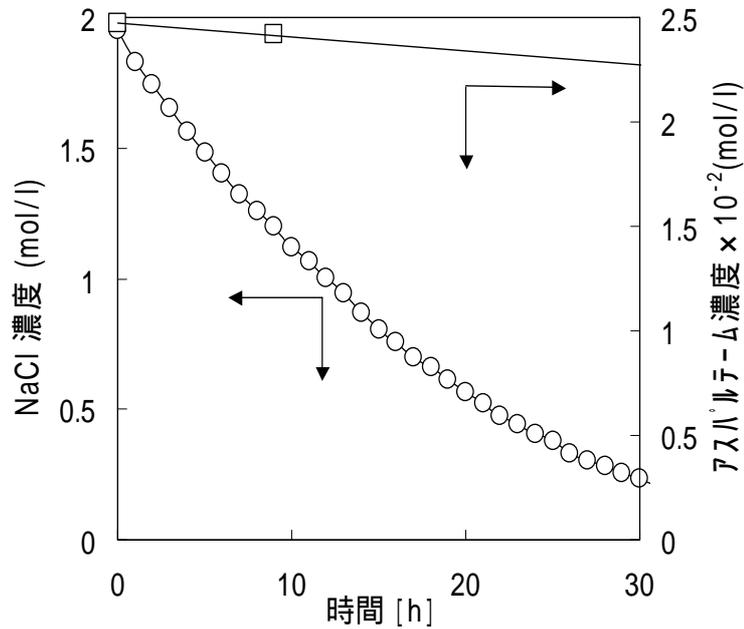


Fig. 4-10 アスパルテームの脱塩

#### 4 - 5 - 4 結論

第3章で述べた単純なプロセスで作製した大型膜について、溶質の透過特性の測定、および荷電モザイク膜特性を測定した。電解質の透過流束はイオン半径が大きくなるにともない小さくなり、2価、3価イオンを含む電解質の透過流束は1価イオンを含む電解質に比べ小さくなる傾向を示した。このことは水和したイオン半径の大きさおよび解離平衡定数の影響によるものと考えられる。また、グルコース等の非電解質の流束は膜によって阻止されるため小さく、分子量の大きいものほど小さくなる傾向を示した。

荷電モザイク膜特性の測定結果は、以下のものであった。

- (a) 電解質と非電解質の分離性 が13 と大きな値を示した。
- (b) 膜を介して一方にKCl水溶液、もう一方に脱イオン水からなる系における体積流束について、負の浸透は確認できなかった。これはKClの透過流束が小さく、これにともなう水の移動も小さかったためと考えられる。3 - 5 - 6のTEM写真から、膜中のマイクロゲルは、やや凝集傾向を示すものの、大きく局在化することなくほぼ均

一に分散しているためKClの透過流束が小さくなったと考えられる。

(c) KClの膜透過係数は、KCl濃度が低くなるとともにわずかではあるが大きくなること  
が確認できた。従来のイオン交換膜とは異なる傾向を示した。

(d) 膜の電気伝導度の測定から、膜中のミクロゲル比率が20%以上になるとミクロゲ  
ルの連結が顕著になりイオンが通る回路が構築されていることが確認できた。

以上の(a)(c)(d)の結果からは荷電モザイク膜特性が確認できたが、(b)の  
負の浸透については確認できなかった。今回、作製した大型膜は構造的に荷電モザイク  
膜として十分満足させる膜とは言い難かった。

種々な工業材料の脱塩性能は十分であった。しかしながら、実用化には荷電モザイク  
膜単独での脱塩では不十分で、逆浸透膜法、電気透析法等との組み合わせによる脱塩  
システムの構築が必要である。この内容については第7章において詳しく述べる。

#### 参考文献

- 1) K.Sollner, *Biochem.Z.*, **244**, 370 (1932)
- 2) Jacob N.Israelachvili, 分子間力および表面力 (朝倉書店)
- 3) M.Tasaka, T.Okano and T.Fujimoto, *J. Membrane Sci.*, **19**, 273 (1984)
- 4) A.Yamauti, J.Tateyama, B.Etoh, M.Takizawa, Y.Sugito and S.Do, *J. Membrane Sci.*, **173**,  
275 (2000)

## 第5章 高性能化された荷電モザイク膜の作製および特性

### 5 - 1 はじめに

第4章で述べた荷電モザイク膜特性の1つである負の浸透が発現しなかったのは、マイクロゲルがポリウレタンマトリックス中でやや凝集傾向は示すものの、大きく局在化することなくほぼ均一に分散していて、その結果塩の透過流束が小さく、それにとまなう水の移動も小さくなったためと考えられる。この点を改良し、荷電モザイク膜特性をより顕著に発現させるために、マトリックスポリマーの選択検討を行い、第3章と同様に単純なプロセスで膜作製を行い、膜の透過特性および荷電モザイク膜特性の測定を行った。また、最終的に膜モジュールに装着した際の脱塩試験を行った。

### 5 - 2 膜作製方法の検討

#### 5 - 2 - 1 マトリックスポリマーの選択

荷電モザイク膜特性が発現するのに十分な量のマイクロゲルを保持し、均一な厚さを有し、強度の大きい大型膜を作製することを目的にし、マトリックスポリマーの選択について再検討を行った。第3章で選択したポリウレタンに比べ極性の低いポリマーでDMF溶媒に可溶性なポリマーを選択すれば、ポリマー部分が膜の強度を保持し、マイクロゲルがポリマー中で部分的に局在化することによりマイクロゲルの連結が密になり、マイクロゲルを要素としたドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造が多く構築され、荷電モザイク膜の特性が顕著に発現されることが考えられた。

#### 5 - 2 - 2 膜の作製プロセス

膜の作製プロセスにおいてマトリックスポリマーのポリウレタン以外は、Fig. 3-8で行った膜作製プロセスと同様な方法で行った。このプロセスをFig. 5-1に示した。

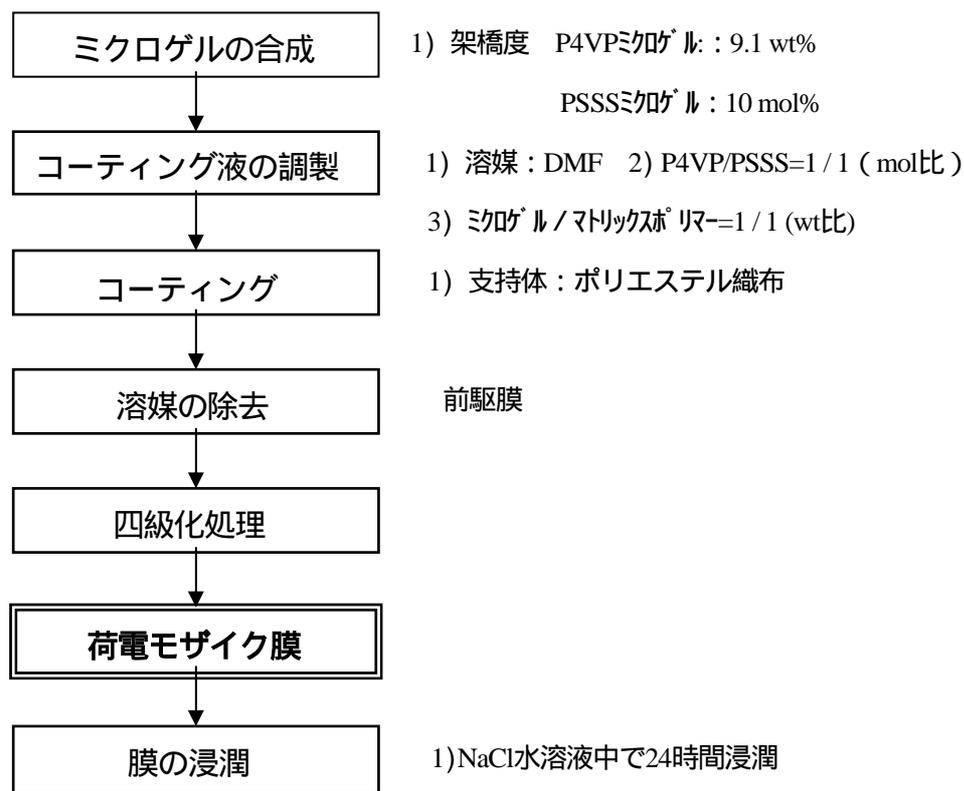


Fig. 5-1 膜の作製プロセス

### 5 - 2 - 3 四級化处理の検討

3 - 5 - 2の四級化处理において述べた前駆膜中のP4VPマイクロゲルのピリジノ基のMeI蒸気による四級化は、四級化容器の密閉性や量的コントロール等の問題があるため、P4VPマイクロゲルの良溶媒であるMeOH中におけるMeIによる四級化处理を検討した。(MeIはMeOHと相溶)

### 5 - 3 結果および考察

#### 5 - 3 - 1 膜作製の結果と考察

##### (1) マトリックスポリマーの選択

極性の低いポリマーとしてエンジニアリングプラスチック等のポリマーの中で、DMF可溶性ポリマーの選択を行った。水素化ポリスチレン - ブタジエン(不飽和型)、ポリアクリロニトリル - ブタジエン(不飽和型)、ポリアミド、ポリイミド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、水

素化ポリアクリロニトリル - ブタジエン(水素化ニトリルゴムと略す)等を候補として選んだ。これらのポリマーを使用して作製した膜における塩の透過流速の性能結果から、特に水素化ニトリルゴムとポリスルホンを選択した。ポリスルホンは水素化ニトリルゴムに比してガラス転移温度が高く、さらに可撓性(平膜、管状モジュールへの応用する際に必要である)がやや低いため、水素化ニトリルゴム( Fig. 5-2 )をマトリックスポリマーとして最終的に選択した。

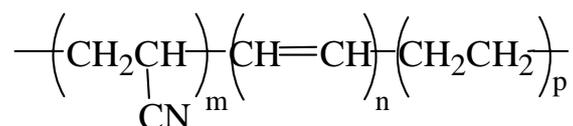


Fig.5-2 水素化ニトリルゴムの化学式

水素化ニトリルゴムの溶解性試験を行い、結果をTable 5-1 にまとめた。Table 5-1と2 - 3 - 4のマイクロゲルの溶剤分散性の結果から、P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルが分散し、かつ水素化ニトリルゴムを溶解する条件を満たす溶媒はDMFとNMPのような非プロトン性極性溶媒であるため、P4VPマイクロゲルとPSSSマイクロゲルをそれぞれDMFに分散、混合し、水素化ニトリルゴムのDMF溶液と混合し安定性を試験したところ、室温で2週間静置した後でもポリイオンコンプレックスからなる粒子は全く認められず良好であった。

Table 5-1 水素化ニトリルゴムの溶解性

	S P 値	水素化ニトリルゴムの溶解性
水	23.4	×
メタノール	14.3	×
エタノール	12.9	×
n - プロピルアルコール	12.0	×
イソプロピルアルコール	11.5	×
DMF	12.1	○
NMP	11.2	○
ジオキサン	10.2	×
テトラヒドロフラン	9.5	○
メチルエチルケトン	9.3	○
酢酸エチル	9.1	
トルエン	8.9	×
キシレン	8.8	×
シクロヘキサン	8.2	×

○ : 溶解      × : 不溶

## (2) コーティング液の配合処方

P4VP (4VP残基) / PSSS (スルホ基) = 1 / 1 (mol 比)

(P4VP+PSSS)ミカゲル / 水素化ニトリルゴム = 1 / 1 (wt 比)

DMF / メチルエチルケトン(MEKと略す) = 4 / 1 (wt 比)

コーティング液の粘度はコーティング適正から18,000 ~ 20,000mPa・s( B型粘度計 ローターNo.3, 6rpm ) に調整した。配合処方をTable 5-2 に示した。

Table 5-2 水素化ニトリルゴムコーティング液の配合処方

成 分	重 量 (g)
15wt% P4VP 分散液 (溶媒 DMF/MEK)	: 18.0
20wt% PSSS 分散液 (溶媒 DMF/MEK)	: 31.5
18wt% 水素化ニトリルゴム (溶媒 DMF/MEK)	: 50.0
溶 媒 ( DMF/MEK )	: 0.5
合 計	: 100

### ( 3 ) 膜厚の透過性への影響

膜の厚さを20～70  $\mu\text{m}$ に調整し透過性への影響を調べた。その際、Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にそれぞれ0.05mol/lのKClおよびグルコースからなる原水250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果を Fig.5-3および Table 5-3 に示した。厚さが20  $\mu\text{m}$ の膜はSEM写真からピンホールやひび割れした部分が認められたので、厚さは30  $\mu\text{m}$  になるようにコートした。

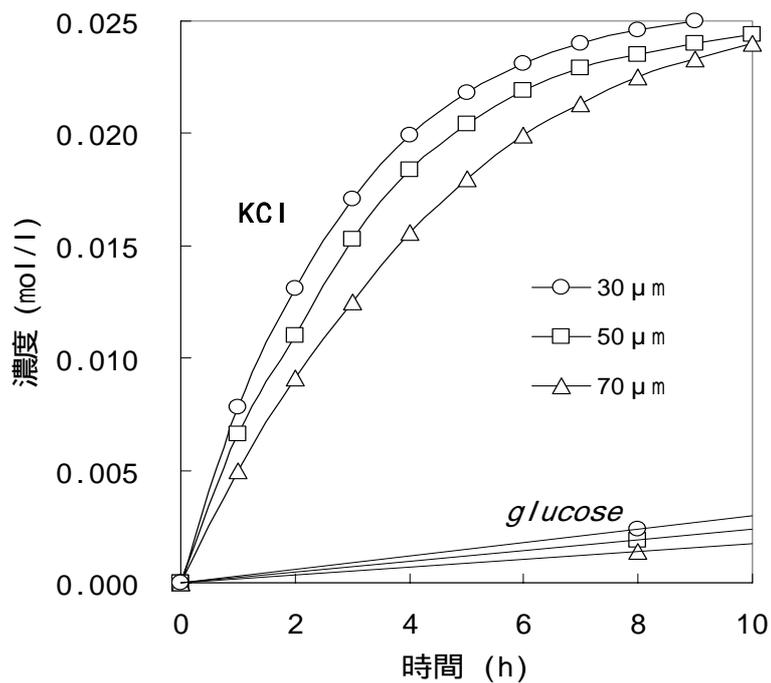


Fig. 5-3 透過性への膜厚の影響

<条件>

膜有効面積： $1.96 \times 10^{-3} \text{ m}^2$

原液；0.05mol/l KCl / 0.05mol/l グルコース 250g

透析液：脱イオン水250g

測定温度：25

Table 5-3 透過性への膜厚の影響

膜厚(μm)	流束(mol/m <sup>2</sup> ·h)	分離性( )	備考
20	-	-	ひび割れピンホールがあり
30	0.95	25	
40	0.89	23	
50	0.85	26	
60	0.78	22	
70	0.64	26	

#### (4) メタノール溶液中における前駆膜の四級化処理

P4VPマイクロゲルの良溶媒であるMeOHを使用して、MeIを添加したMeOH溶液に前駆膜を常温で48時間浸潤し四級化処理を行った。その際、前駆膜中のP4VPマイクロゲルのピリジノ基に対するMeIの添加量を0.5~20倍モルに変化させ四級化率を求めた。四級化率は赤外線吸収スペクトルの $1600\text{cm}^{-1}$  (ピリジノ基)、 $1640\text{cm}^{-1}$  (ピリジニウム基)の吸光度から求め、結果をFig. 5-4に示した。P4VPマイクロゲルの四級化処理は4VPユニットに対して10倍モルのMeI量の条件下でほぼ完全に行われていた。

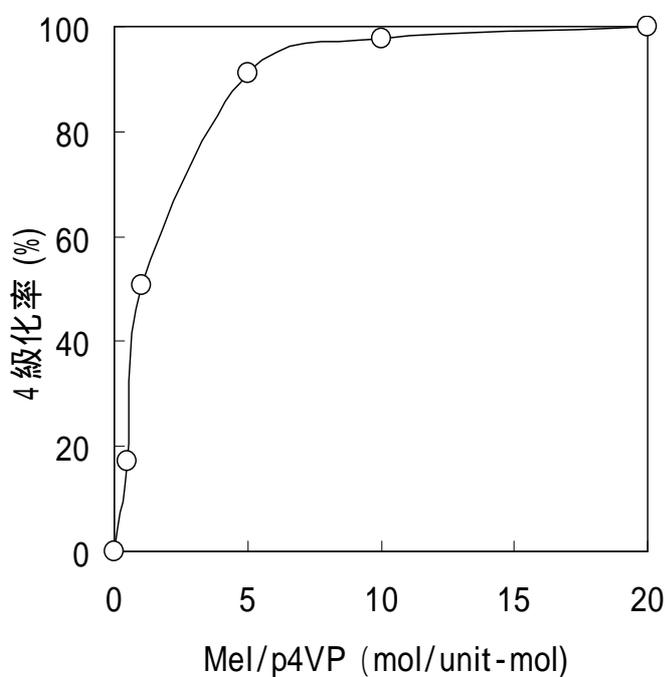


Fig. 5-4 ヨードメタンによる前駆膜中P4VPマイクロゲルの四級化処理

##### < 四級化処理条件 >

前駆膜面積 :  $50\text{cm}^2$

MeI使用量 : 荷電モザイク膜成分中のP4VPマイクロゲルの  
ピリジノ基に対して0~20倍モル

MeOH量 : 30ml

処理時間 : 48時間

容器 : 50mlガラス瓶

### 5 - 3 - 2 大型膜の作製

以上の結果からFig. 5-1に示した膜の作製プロセスで幅1m×50m の大型膜を作製した。

### 5 - 3 - 3 大型膜の TEM 写真

大型膜の断面のTEM 写真をFig. 5-5 に示す。ポリマーはマイクロドメインを形成するように相分離し、マイクロゲルは凝集傾向を示していることが判った。

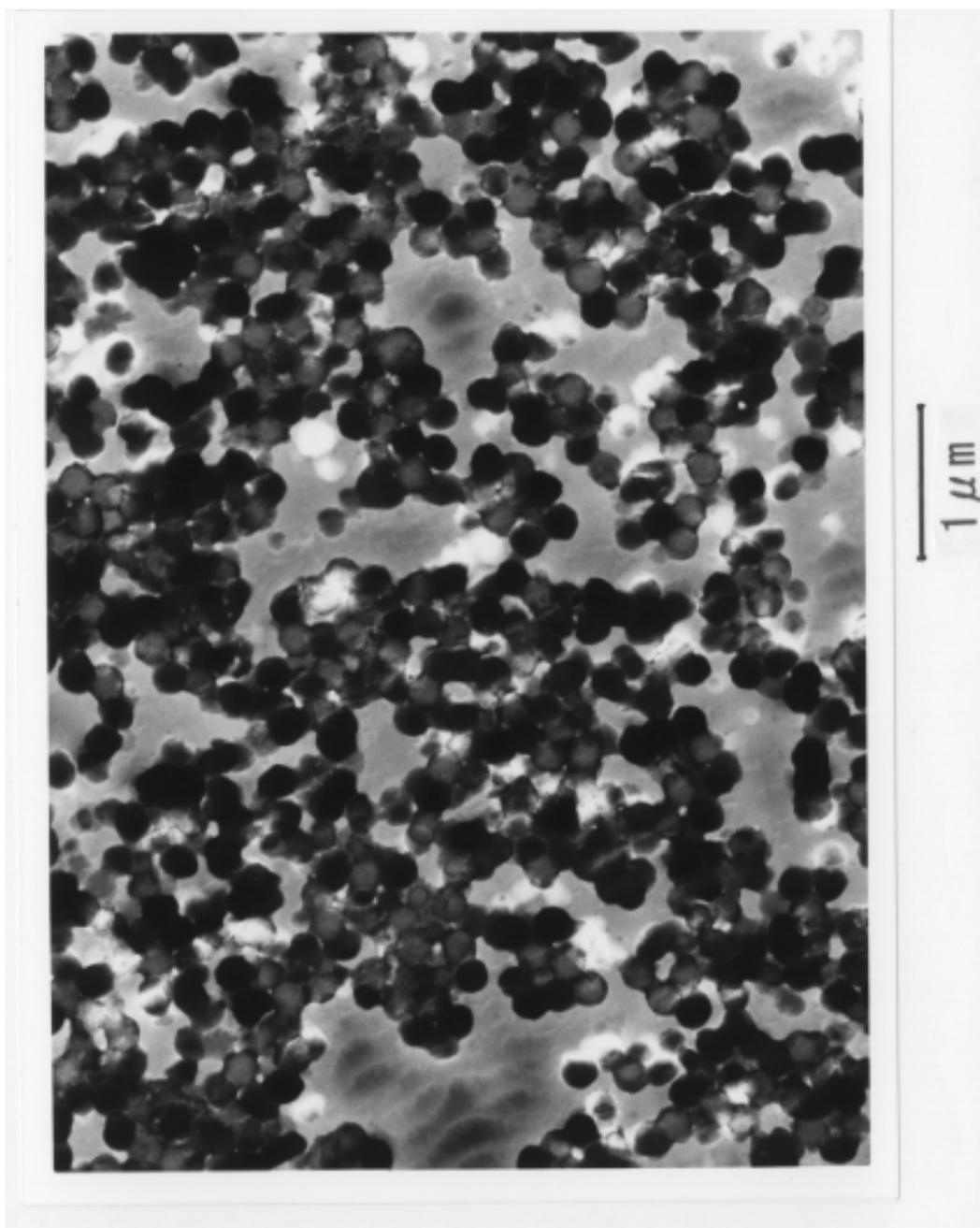


Fig. 5-5 水素化ニトリルゴムマトリックスからなる  
荷電モザイク膜のTEM写真

### 5 - 3 - 4 透過流束の結果と考察

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側に0.1mol/lの溶質250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定し、透過流束を求めた。さらにKClの流束に対する各溶質の相対流束をTable 5-4 に示した。

Table 5-4 溶質の透過流束

初期濃度：0.1mol/l

Solute	Molecular Weight	Flux $\times 10^{-1}$ (mol/m <sup>2</sup> h)	Relative Flux (KCl=1.00)
HCl	36.5	21.4	1.65
KCl	74.6	13.0	1.00
LiCl	42.4	9.36	0.72
NaCl	58.4	9.57	0.74
NaNO <sub>3</sub>	84.9	9.06	0.70
NH <sub>4</sub> Cl	53.5	10.2	0.78
CaCl <sub>2</sub>	111.0	5.36	0.41
MgCl <sub>2</sub>	95.3	2.93	0.22
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142.0	5.87	0.45
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	119.9	4.59	0.35
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141.9	4.85	0.37
Ethylene glycol	62.1	2.43	0.19
Diethylene glycol	106.1	0.94	0.07
Triethylene glycol	150.2	0.44	0.03
Tetraethylene glycol	194.2	0.42	0.03
Glucose	180.2	0.55	0.04
Saccharose	342.3	0.33	0.02

電解質の透過流束はポリウレタンマトリックスからなる膜に比し、3～4倍大きい値を示した。これは、ポリウレタンからなる膜の場合にはマイクロゲルの分

散状態が良好で、やや凝集傾向は示すものの大きく局在化することなくほぼ均一に分散していて、水素化ニトリルゴムからなる膜の場合には、マトリックスポリマーが相分離しやすくなり、ミクロゲルが局在的に凝集傾向を示した結果、ミクロゲルの連結が顕著になり、ミクロゲルを要素としたドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造が構築され、透過流束が大きくなったと考えられる。

### 5 - 3 - 5 荷電モザイク膜特性の測定結果および考察

#### (1) 電解質と非電解質の透過流束 ( $J_s$ ) および分離性 ( )

Fig. 4-1の透過実験装置を使用してCell 側にそれぞれ0.05mol/lのKClおよびグルコースからなる原液250gをいれ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定し、透過流束を求めた。結果をFig. 5-6に示した。マトリックスポリマーが水素化ニトリルゴムの場合、 $J_{KCl}=0.95\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $J_{\text{グルコース}}=0.04\text{mol/m}^2 \cdot \text{h}$ であり、分離性は25と大きくなり荷電モザイク膜の特性を示した。ポリウレタンマトリックスからなる膜 ( =13 ) に比べ良好な結果が得られた。

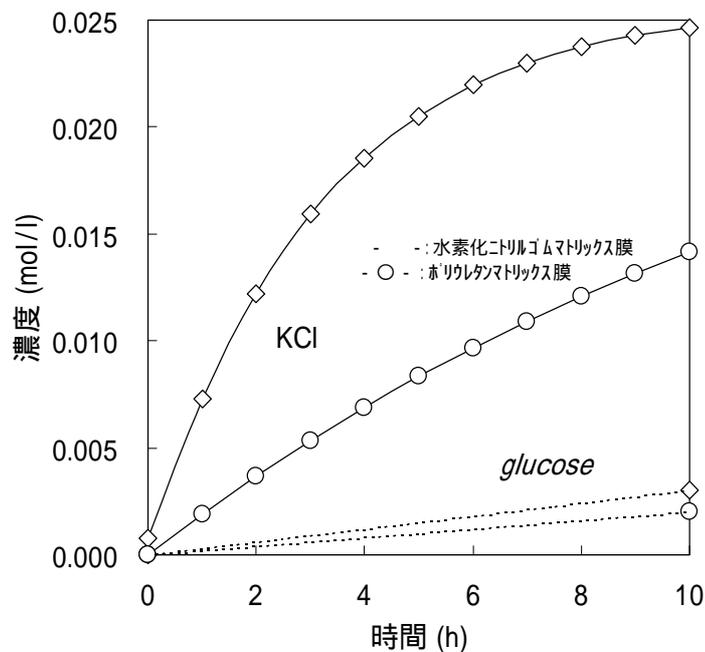


Fig. 5-6 溶質の透過性 (測定温度25 )

## ( 2 ) 体積流束( $J_v$ )

ガラスセルのCell 側にKCl水溶液を、Cell 側に脱イオン水を入れ、KCl濃度を0.001 ~ 1.0 mol/l に変化させ、3時間後のCell , の体積変化を測定し、膜面積を考慮して体積流束( $J_v$ :cm/h)を求めた。結果をFig.5-7 に示した。初期濃度が1mol/l では正の浸透であったが、0.01 ~ 0.5mol/l 付近では明らかに負の浸透が存在することを示した。これはKClの透過流束が大きく、それにともなう水の移動も大きくなったためと考えられる。この現象は荷電モザイク膜の特性を示すものである<sup>1)</sup>。

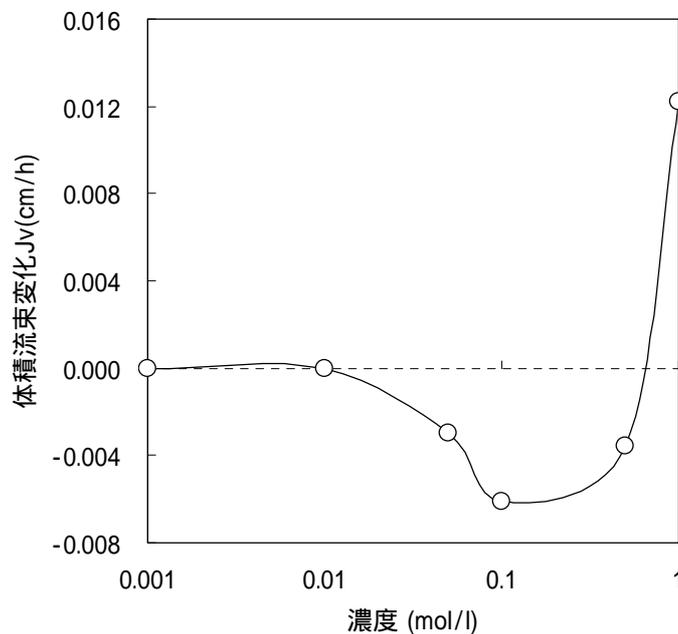


Fig. 5-7 体積流束の変化

## ( 3 ) 膜透過係数 ( $P_s$ ) (NaCl)

Fig. 4-1に示した透過実験装置を使用して、Cell 側にNaCl水溶液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れてCell 側の NaCl濃度を0.05 ~ 3mol/l に変化させた時の濃度変化を測定し、 $J_{NaCl}$  を求め ( 1 ) 式から算出した膜透過係数( $P_s$ ) を Fig. 5-8 に示した。この膜透過係数はNaClの高濃度域におけるより低濃度域における方が大きく、膜内でミクロゲルを要素としたドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造が増加し、荷電粒子流の環回路が構築されていることを示している。

この現象はイオン交換膜では認められず、荷電モザイク膜の特性を示すものである。

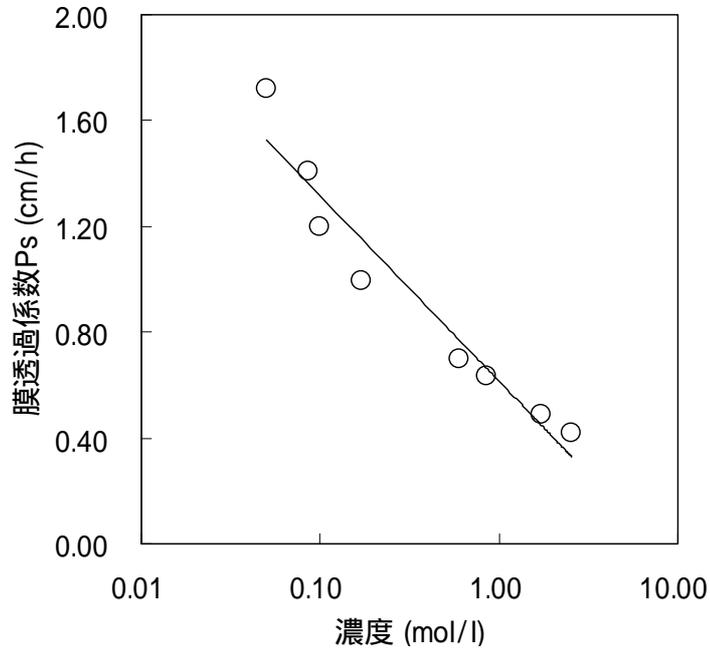


Fig. 5-8 膜透過係数 (NaCl)

(4) 膜の電気伝導度

1cm<sup>2</sup>の白金電極の間に膜を挟み、水中にセットし、6Vの電圧をかけ、30秒後の電流(mA)を測定し、4 - 3 - 4の(2)式から を算出し、結果を

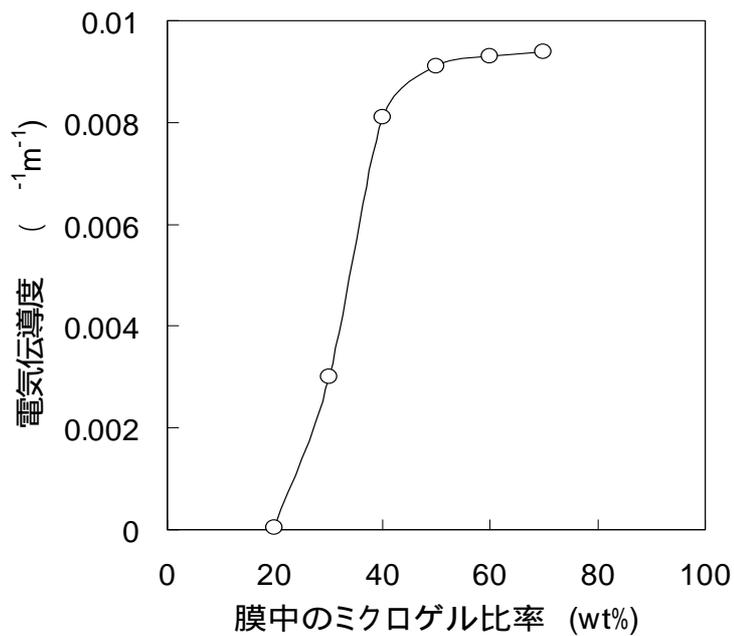


Fig. 5-9 膜の電気伝導度

Fig. 5-9 に示した。この結果から膜中のマイクロゲル比率が20wt%から膜の電気伝導度が急激に増加し、40wt%ではポリウレタンマトリックスからなる膜に比し約2倍大きな値を示した。これは、同一ドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造がより多く構築されたためと考えられる。

### 5 - 3 - 6 各種溶質の膜透過係数

各種カチオン性イオンからなる塩についての膜透過係数を求めた。その際 Fig. 4-1の透過実験装置を使用して、Cell 側に塩の水溶液250gを入れ、Cell 側に脱イオン水250gを入れて濃度変化を測定して、膜透過係数 $P_s$ を求めた。結果をFig. 5-10 に示した。裸のイオン半径が小さい塩化リチウム (LiCl) は NaCl , KCl に比べて透過流束および膜透過係数が小さい値を示した。このことはTable 5-5に示したように透過流束及び膜透過係数は裸のイオン半径ではなく、水和したイオン半径によって決まる<sup>2)3)</sup>ことを示唆している。

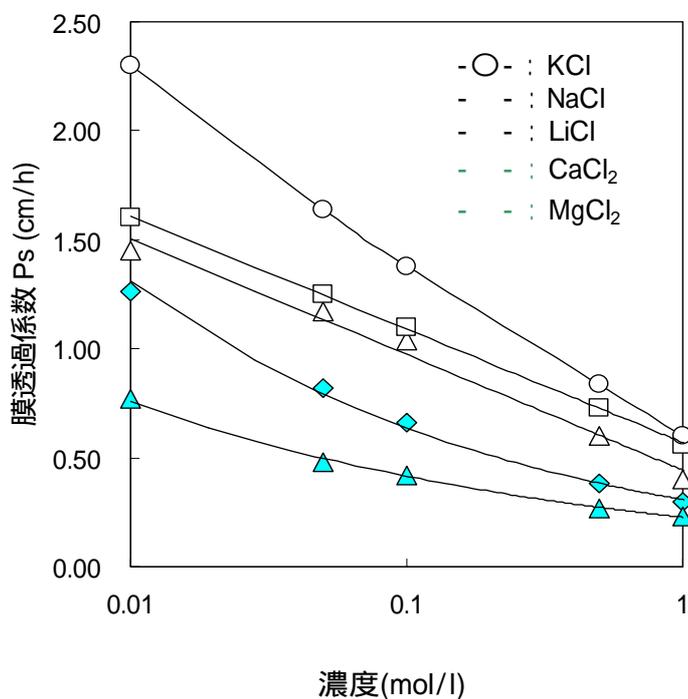


Fig. 5-10 溶質の膜透過係数

Table 5-5 水中のイオンの水和半径と水和数（近似値）<sup>3)</sup>

イオン	裸のイオン半径(nm)	水和イオン半径(nm)	水和数(±1)
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	-	0.28	3
Li <sup>+</sup>	0.068	0.38	5-6
Na <sup>+</sup>	0.095	0.36	4-5
K <sup>+</sup>	0.133	0.33	3-4
Ca <sup>2+</sup>	0.099	0.41	6
Mg <sup>2+</sup>	0.065	0.43	6

### 5 - 3 - 7 膜の強度

膜の強度を 3 - 5 - 5 と同じ方法で測定した。

#### ( 1 ) 引張り強度および剥離強度（接着強度）

測定機器：島津式AUTOGRAPH AG-500A（（株）島津製作所）

測定温度：25

( 1 - 1 ) 引張り強度： 420.5 kgf/cm<sup>2</sup>（引張り速度：50mm/min、  
試験片：15mm×15mm）

( 1 - 2 ) 剥離強度（接着強度）： 0.11 kg/cm

#### ( 2 ) 耐水性試験

低水圧試験法（JIS L-1092A）、高水圧試験法（JIS L-1092B）で測定した。

測定機器： 高水圧型耐水度試験機 WP-5K型（大栄科学精機（株））

測定温度：25

#### ( 3 ) 耐水圧性試験結果

低水圧試験法および高水圧試験法による膜の耐水圧性試験結果を Table 5-6 に示した。ポリウレタンマトリックスからなる膜に比べやや低い値を示した。

Table 5-6 膜の耐水圧性

水との接触面	低水圧法(kPa)	高水圧法(kPa)
表側 <sup>*)</sup>	4.7	13.6
裏側	6.7	20.3

\* ) 表側とはコーティング側を指す

### 5 - 3 - 8 膜モジュールにおける脱塩実験

拡散透析による膜モジュール化において最大の問題はいかにして膜面積を大きく確保するかである。平膜型と管状型を検討した。

#### ( 1 ) 平膜型

拡散透析装置には主にアニオン交換膜が装着されており、液体の流れは向流式に設計されている。この装置のアニオン交換膜の代わりに荷電モザイク膜を組み込めば脱塩装置として使用可能であると考えモジュール化した。荷電モザイク膜を用いた拡散透析法の原理図<sup>4)</sup> および模式図<sup>4)</sup>をFig. 5-11およびFig. 5-12に示した。この装置を使用して10.5%に濃縮した海水(約3倍濃縮)の脱塩処理を行った。結果をFig. 5-13に示した。

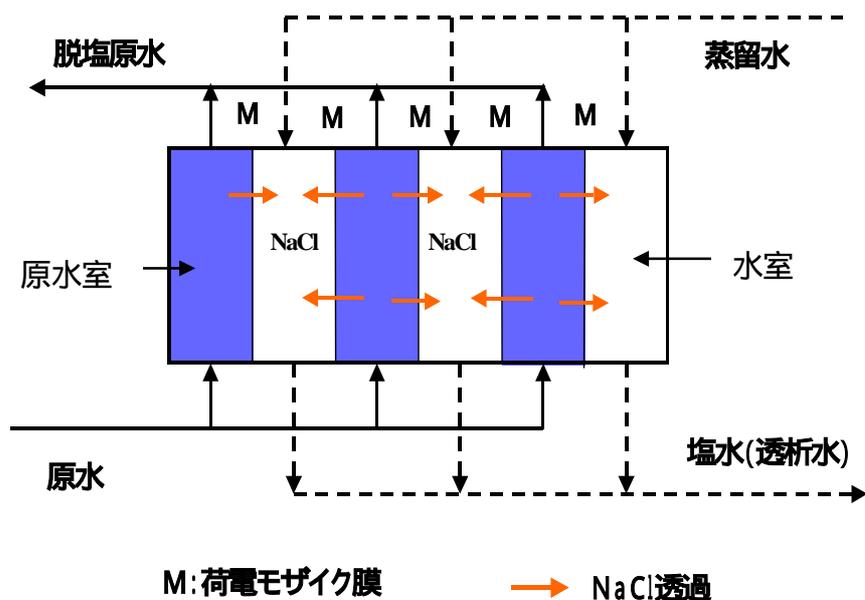


Fig. 5-11 荷電モザイク膜を用いた拡散透析法の原理図

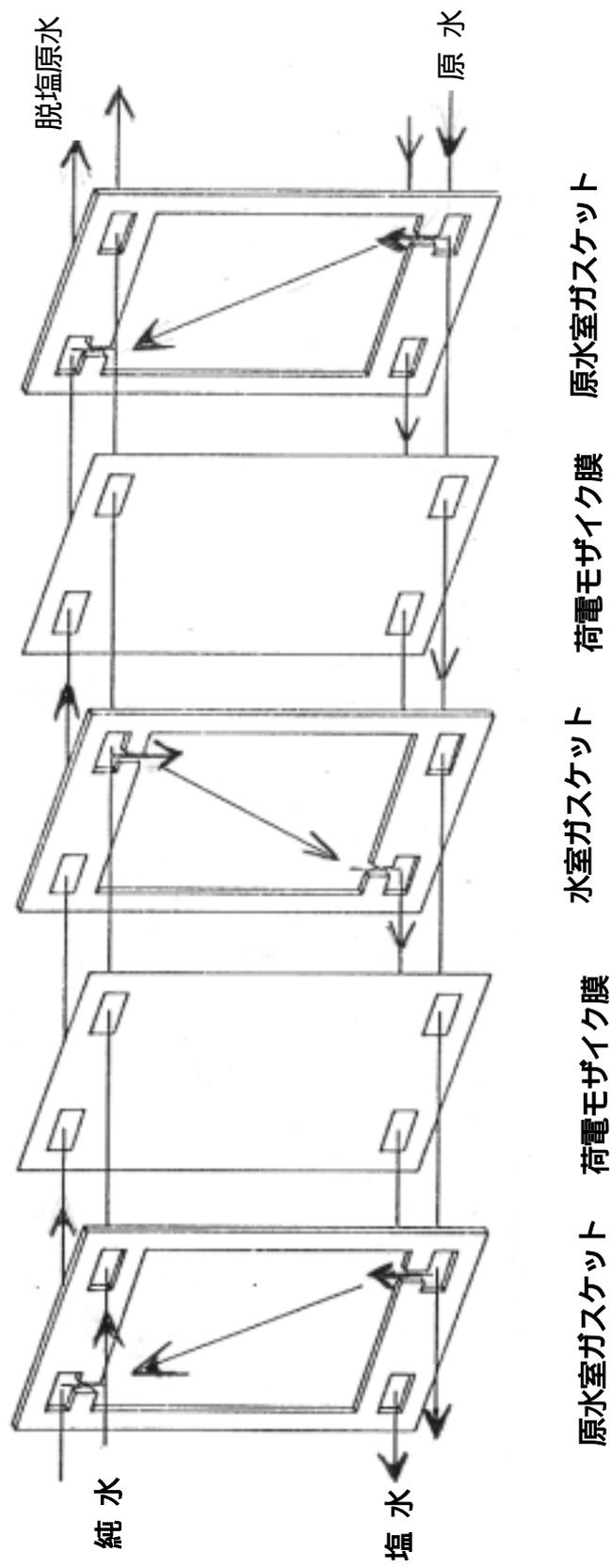


Fig. 5-12 脱塩装置模式図

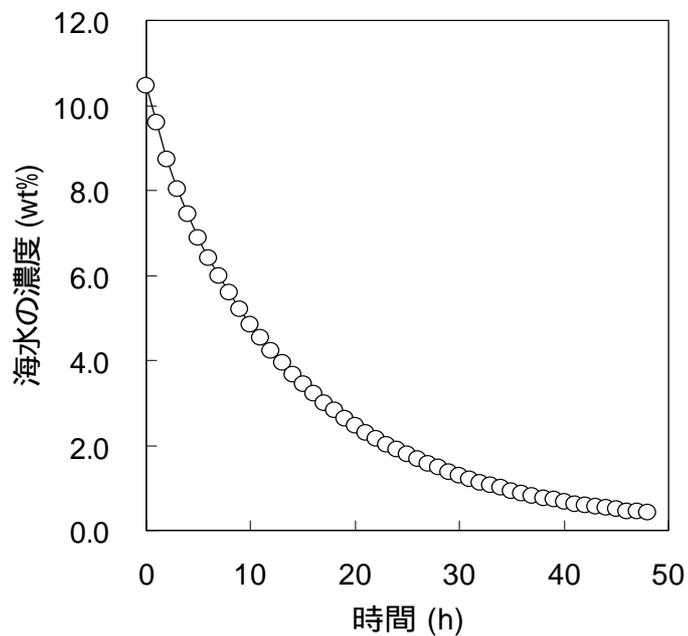


Fig. 5-13 濃縮海水の脱塩

膜 : 2566cm<sup>2</sup>

原水 : 濃縮水 8 kg 透析水 : 脱イオン水

$J_{\text{NaCl}}(\text{開始 } 1\text{h}) = 268\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$

$J_{\text{NaCl}}(\text{開始 } 10\text{h}) = 175\text{g} / \text{m}^2 \cdot \text{h}$

## (2) 管状型

濃度差ばかりでなく原液に低い圧力をかけることも可能な管状型の膜モジュールを設計し、その模式図をFig. 5-14に示した<sup>5)</sup>。しかしながら膜を装着する際のシール性が大きな問題となり、水液漏れが解決できず中断した。

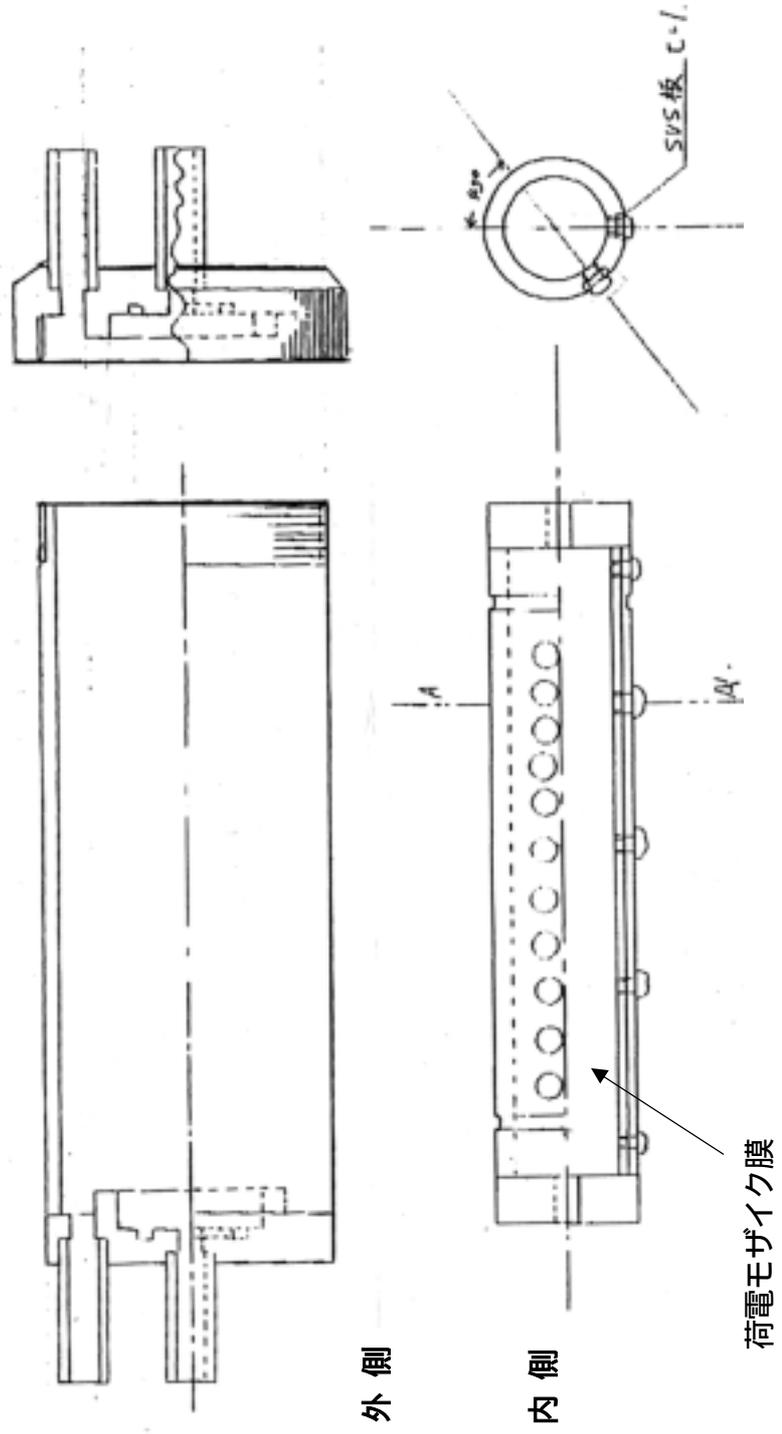


Fig. 5-14 管状型脱塩装置

### 5 - 3 - 9 染料の脱塩

ポリスルホンマトリックスからなる膜（膜厚 $30\mu\text{m}$ 、有効膜面積 $1.54\text{cm}^2$ ）を使用して染料の脱塩処理を行った。装置として $50\text{ml}$ 容量のガラスセルを使用し、染料は黒色染料（C.I. 27755 M.W. 約 $800$ ）を使用した。染料（ $7\text{wt}\%$ ）と、 $\text{NaCl}$ と $\text{Na}_2\text{SO}_4$ （合計 $0.95\text{wt}\%$ ）からなる原液 $45\text{g}$ の脱塩を行った。透析液側の脱イオン水は $24$ 時間毎に交換した。結果をFig. 5-15とFig. 5-16に示した。

Fig. 5-15は、原液のpHを調整しない系（pH:7.6）、Fig. 5-16はHClで原液のpHを $3.0$ に調整した系の結果である。 $\text{NaCl}$ はいずれの系においても容易に除くことができた。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ は、pH未調整の系においては脱塩が困難であったが、HClを原液に添加した系では、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ の流束が増加した。これはHClの添加により系がわずかに凝集し、染料の膜への付着が低下するため、および流束が大きいプロトンの量が多くなり、それにともないプロトンの対イオンである $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ イオンの透過が促進されたもの、換言すれば、HCl添加による拡散透析効果のよるものと考えられる（注：Fig. 5-16において  $\square$  は試験開始時の $\text{NaCl}$ の含有量であり、 $\square$  は $\text{Cl}^-$ の含有量である）。染料の漏れは両操作においても全く認められなかった。染料の脱塩精製には、限外濾過法、溶剤抽出法等があるが、荷電モザイク膜法<sup>6) 7)</sup>も実用可能であることが示された。

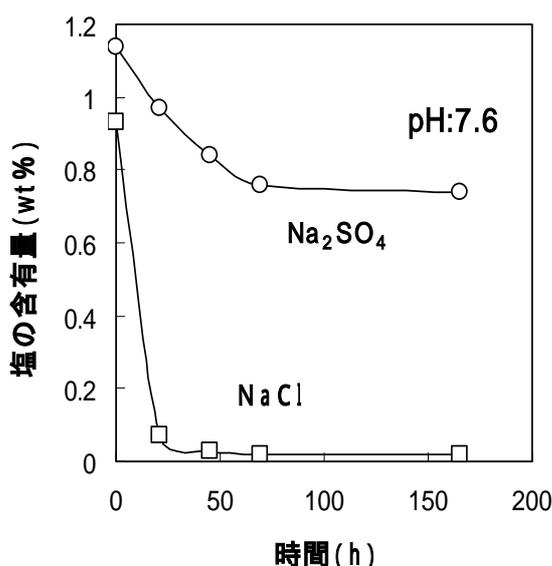


Fig. 5-15 染料の脱塩（pH未調整）

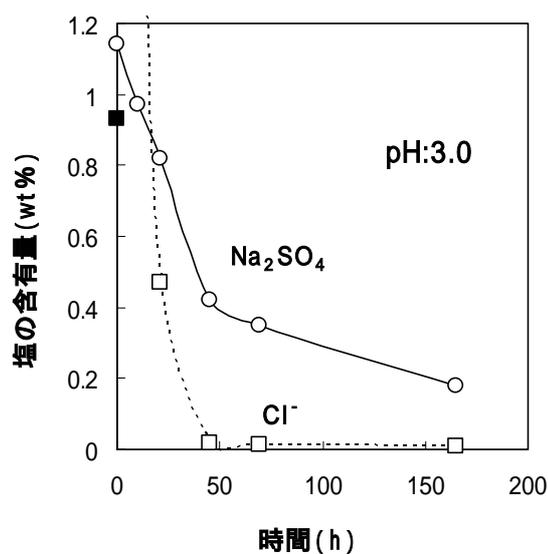


Fig. 5-16 染料の脱塩（pH 3.0）

### 5 - 3 - 10 結論

マトリックスポリマーとして極性の低いポリマーである水素化ニトリルゴムを使用して単純なプロセスで大型膜を作製することができた<sup>8)-10)</sup>。溶質の透過流束はポリウレタンマトリックスからなる膜に比して3～4倍大きな値を示した。

荷電モザイク膜特性の測定結果から

- ( a ) 電解質と非電解質の分離性 ( ) が25と大きな値を示した。
- ( b ) 体積流束において、KCl濃度が0.01～0.5mol/l付近で明らかな負の浸透が確認できた。
- ( c ) 膜透過係数 ( NaCl ) は塩濃度が低くなるとともに大きくなることが確認できた。従来のイオン交換膜とは異なる傾向を示した。
- ( d ) 膜の電気伝導度は膜中のマイクロゲル濃度が20wt%以上になると急激に増加した。ポリウレタンマトリックスからなる膜に比べこの傾向は顕著であった。

マイクロゲルはポリウレタンマトリックスからなる膜ではやや凝集傾向は示すもののほぼ均一に分散していたが、水素化ニトリルゴムからなる膜ではポリマーがマイクロドメインを形成するように相分離し、マイクロゲルが凝集傾向を示した。その結果マイクロゲルの連結が顕著になり、マイクロゲルを要素としたドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造を構築したためと考えられる。( a )～( d )の結果から荷電モザイク膜特性が確認された。

最大の目的である荷電モザイク膜特性を有する大型膜を作製することができた。さらに、マイクロゲルをマトリックスポリマーに分散するだけという単純な系で、かつマイクロゲルの連結・固定操作しないという単純なプロセスで大型膜を作製することができたことは画期的なことであると考えられる。

負の浸透が確認できたので、低い圧力下での圧透析の実現も可能となるはずである。実際に使用するには今回中断した管状モジュールが最適であり、問題となったシール性については再検討を行う予定である。

さらに、架橋密度の低いマイクロゲルを使用することによる透過流束性能の向上についても検討を行う予定である。

荷電モザイク膜層は対称性構造 ( Symmetry structure ) を形成していると考えられる。高性能化を目指した場合、最大の課題は非対称性構造 ( Asymmetry structure ) の構築<sup>11)</sup>であると考えられる。この章の溶剤除去の項で述べた湿式法による多孔性成分を先

ず作製し、その上にミクログエルを使用した荷電モザイク膜のスキン層が構築できればさらに大きな透過流束が得られるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1 ) M.Tasaka, N.Aoki, Y.Kondo and M.Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1307 (1975)
- 2 ) 大瀧仁志, *溶液の科学*96 (大日本図書)
- 3 ) Jacob N.Israelachvili, *分子間力および表面力* (朝倉書店)
- 4 ) 中垣正幸 (監修), *膜処理技術体系 (上、下巻)* (フジ・テクノシステム) (1981)
- 5 ) 岩田、藤本, *化学工学論文集*, **15**, No.3, 611 (1989)
- 6 ) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許, 3,167,013
- 7 ) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開, 2001-259,386
- 8 ) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 2000-070,687
- 9 ) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 2000-309,654
- 10 ) 杉戸、滝沢、福富, 日本特許公開 2001-212,439
- 11 ) C.Linder, M.Nemas and M.Perry, U.S.Patent 5,304,307

## 第6章 膜製造および膜使用による製品製造価格

膜製造価格について既往の類似膜との比較を行うとともに、この膜を使用して脱塩操作を行った場合のランニングコストを見積もった。

既往の膜は、75mm×75mmで2.5万円で販売されていた。水素化ニトリルゴムマトリックスからなる膜は作製方法が比較的容易なことから、1m<sup>2</sup>当たり約2万円であり既往の膜に比べ非常に低い価格になっている。実用的に利用できる幅広(1m)な荷電モザイク膜としては唯一の膜であり、しかも低価格であることは大きな特徴である。

海水を脱塩・濃縮処理する場合、膜製造単価と膜の耐久性等を考慮し、脱塩処理でどの程度のランニングコストが必要であるか見積もった。ある条件における見積もりをTable 6-1に示した。その際濃縮コストは減圧蒸留法で算出した。ランニングコストに占める荷電モザイク膜法による脱塩の負担は、ポンプの電力費、透析水代、膜およびガスケットの交換費等で全体の約20%である。荷電モザイク膜を使用した拡散透析法は、電気透析法や逆浸透膜法のような電気エネルギーや圧エネルギーをほとんど使用しない省エネルギータイプの脱塩法といえる。

Table 6-1 海水の脱塩・濃縮のランニングコスト試算

## 1. 試算条件

原液処理量	4 m <sup>3</sup> / 日 塩濃度 3.5 wt%
脱塩濃縮品	500 kg / 日 塩濃度 0.5 wt%
年間稼働日数	240日 24 時間
膜交換率	50 % / 年
ガスケット交換率	25 % / 年
膜面積	140 m <sup>2</sup> (0.35 m <sup>2</sup> × 400枚)

## 2. ランニングコスト計算

	消費量	単価	1日当りコスト
原水	4 m <sup>3</sup> / 日	500 円 / m <sup>3</sup>	2,000 円
電力費	1,100 kwh ( 17 kwh )	15 円 / kwh	16,500 円 (255 円)
燃料費	7,000 kg / 日	2.5 円 / kg	17,500 円
用水費	180 m <sup>3</sup> / 日 ( 50 m <sup>3</sup> / 日)	10 円 / m <sup>3</sup>	1,800 円 (500 円)
膜	( 0.84 枚 / 日 )	( 7,000円 / 枚 )	( 5,880 円 )
ガスケット	( 0.42 枚 / 日 )	( 3,000円 / 枚 )	( 1,260 円 )
	合 計		45,695 円
			( 7,895 円 )
	ランニングコスト		91 円/kg 製品
			( 16 円 )

( )内は荷電モザイク膜使用部分

## 第7章 実用実施例と参加プロジェクト

### 1. 実用実施例

海水中の有価成分を脱塩・濃縮分離して商品化を検討している。脱塩方法として常温、常圧における脱塩が可能であるという特徴を有する荷電モザイク膜を使用した拡散透析法が有用であった。濃縮法については減圧蒸留法を採用している。海水中の有価成分の含有量が非常に低いこと、さらに最終製品の塩濃度が低く設定されているため、脱塩・濃縮工程は多段階になっている。

### 2. 参加プロジェクト

財団法人四国産業・技術振興センター「超高純度塩化ナトリウムの製造技術およびその新規利用技術の開発」に係る委託業務実施計画において、塩化ナトリウムを超高純度化処理する際、かん水中の1価イオン( $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ ) / 2価イオン( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )を分離する方法として荷電モザイク膜が使用されている。従来の連続晶析法では、コスト高で処理時間が長く、高純度塩の製造が限界であった。本研究開発の目的は、荷電モザイク膜やカリウムイオン交換吸着体等を用いた高純度イオン分離技術等と晶析技術を併用した新しい手法によって、超高純度塩を高純度塩と同様の価格で安価に大量に製造する技術を開発すること、さらに得られた超高純度塩を用いて医薬用塩や海藻育成用人工海水用塩等の新規機能塩類を開発することである。

かん水および透析水の流量を変化させ透析水中の $\text{NaCl}$ 濃度および1価イオン成分の純度(2価イオンの混入度)を測定したが十分な結果は得られていない。再検討中である

このように、実験的な検討段階から実用段階に移りつつあり、脱塩操作が必要な諸工業に、今後多く利用されると期待している。

## 第8章．社会的な波及効果および将来展望

荷電モザイク膜は、低分子量の電解質、例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム等の脱塩に有用であり、飲料水、工業用水、排水、純水および超純水等の水処理工業における脱塩、化学工業、金属工業等の工業排水の脱塩、染料・顔料の脱塩、発酵工業や食品工業等の生化学関連製品の脱塩、水産加工排水の脱塩、医薬品の脱塩等に有用であり、極めて応用範囲が広い。特に生化学分野の脱塩、染料、顔料、界面活性剤等の脱塩等、従来電気透析法においては発熱による目的物質の変質、イオンの吸着による膜汚染等により適用できなかった分野において特に有用である<sup>1)</sup>。また、荷電モザイク膜を使用した拡散透析法による脱塩法は電気エネルギーや圧エネルギーをほとんど必要としないことも大きな特徴である。第7章で述べたような海水中の有価成分の脱塩・濃縮分離は今後注目され、また医薬用塩、海藻育成人工海水用塩用の新規機能塩類の開発が今後注目されることと考えられる。この分野に荷電モザイク膜が多く利用されると期待している。

今までの拡散透析法では、脱塩効率の低さおよび多量の透析水（純水）が必要等技術的問題が多く、荷電モザイク膜による圧透析法の実現が待ち望まれる。マイクロゲルを利用する高分子多成分系の構造制御法は成分が自由に選択でき、さらにより精緻なマイクロ構造を調製する方法に発展させることができる。第5章において負の浸透が確認された。これを基にして、近い将来、3 - 4 - 3で述べた湿式法等で多孔性支持体上にマイクロゲルを使用した荷電モザイク膜のスキン層を形成させることにより、圧透析が可能となると期待される。多孔性支持体に耐圧性を保持させるとともに、いかにして薄膜のスキン層を形成させるかが、圧透析法の可否にかかっている。効率よく圧透析法による脱塩ができれば有価成分の濃縮と脱塩が同時に可能となるため、逆浸透膜法でしか処理できなかった海水の淡水化にも応用可能となる等極めて応用範囲が広く社会的波及効果は大きいと考えられる。海水の淡水化において、逆浸透膜法では海水の96.5%の水が移動するのに対して、荷電モザイク膜の圧透析法では3.5%の塩化ナトリウムしか移動させる必要がなく、この方が原理的に有利であると考えられる<sup>2)</sup>。

参考文献

- ( 1 ) 杉戸、滝沢、福富，日本特許公開, 2001-259,386
- ( 2 ) 吉田章一郎，“ イオン交換膜の工業的応用 4. ピエゾダイヤリシス ( 圧透析 ) ”  
( 日本海水学会 ) 電気透析および膜分離技術研究会 ( 1 9 8 6 )

## 第9章 総括

本研究は、大型荷電モザイク膜を作製することを最大の目的として、さらに、その実用化をめざした。その結果、カチオン性ドメインの要素としてP4VP ミクロゲル、アニオン性ドメインの要素としてPSSS、およびマトリックスポリマーを使用して、ミクロゲルを等方的に集積する方法で大型膜を作製することができた。この膜が荷電モザイク膜特性を有することが確認できた。さらに種々の工業材料の脱塩精製に実用可能であることが判った。実用実施例および参加プロジェクトの内容を紹介した。本研究で得られた知見を各章ごとに以下に要約する。

第2章の「ミクロゲルの合成」では、サーファクタントフリー重合によってサブミクロンサイズで粒径分布幅の狭いミクロゲルを得ることができ、サーファクタントフリー重合の処方を検討することにより新たにPSSSミクロゲルが合成できるようになり、有機溶媒可溶型マトリックスポリマー系においても多成分系の検討の幅を広げることが可能となったことを述べた。

第3章の「ミクロゲルの集積による荷電モザイク膜の作製」では、有機溶媒としてDMF、マトリックスポリマーとしてポリウレタンを使用することにより、カチオン性ミクロゲルとアニオン性ミクロゲルが凝集せずに分散混合できるようになった。さらに、これらのコーティング液からミクロゲルをマトリックス中に分散するだけで連結・固定操作しないという単純なプロセスで作製した膜でも望む透過性能が発現した。その中で、P4VP ミクロゲルとPSSSミクロゲルを混合する際のモル比は1/1で行い、膜中のミクロゲル比率が20wt% 以上になると、KClの透過流束の増加が認められた。一方、膜中のミクロゲル比率の増加にともない(60wt%以上) KClの透過流束は大きくなったが、膜にひび割れが認められるようになった。以上の結果から、膜中のミクロゲル比率は50wt% で膜を作製したことを述べた。

第4章の「ミクロゲルを要素とする荷電モザイク膜の特性」では、第3章で述べた膜について各種溶質の透過特性を測定した。電解質の流束は水和したイオン半径が大きくなるにともない小さくなり、2価、3価イオンを含む電解質の流束は1価イオンを含む電解質に比し小さくなる傾向を示した。このことは水和したイオン半径の大きさおよび解離平衡定数の影響によるものと考えられる。また、グルコース等の非電解質は膜によ

って阻止されるため流束は小さく、分子量の大きいものほど小さくなる傾向を示した。

荷電モザイク膜特性を測定した。電解質と非電解質の分離性は大きな値を示したが、負の浸透は確認できなかった。これはKClの透過流束が小さく、これにともなう水の移動も小さかったためと考えられる。塩の膜透過係数は、塩濃度が低くなるとともにわずかではあるが大きくなることが確認できた。イオン交換膜とは異なる傾向を示した。膜の電気伝導度は、膜中のマイクロゲル比率が20wt%以上で急激に大きくなり、マイクロゲルの連結性が認められ、イオンが通る回路が構築されていることが確認できた。以上の特性結果から、ポリウレタンマトリックスからなる膜は荷電モザイク膜としては十分満足させる膜とは言い難かった。

荷電モザイク膜をゼラチン、アスパルテーム等の工業材料の脱塩精製に応用した結果、実用可能であることが判ったことを述べた。

第5章の「高性能化された荷電モザイク膜の作製および特性」では、第4章の結果から荷電モザイク膜特性を十分に有する膜の作製について述べた。マトリックスポリマーとして水素化ニトリルゴムを使用することによって、ポリウレタンからなる膜に比べ、溶質の透過流束は3～4倍大きな値を示した。荷電モザイク膜特性の測定から、電解質と非電解質の分離性、塩の膜透過係数、膜の電気伝導度、およびポリウレタンからなる膜では認められなかった負の浸透がはっきりと確認できた。これは、マイクロゲルはポリウレタンマトリックスからなる膜ではやや凝集傾向は示すもののほぼ均一に分散していたが、水素化ニトリルゴムからなる膜ではポリマーがマイクロドメインを形成するように相分離しマイクロゲルが凝集傾向を示した結果、マイクロゲルの連結が顕著になりマイクロゲルを要素としたドメインが膜の表面から裏面に貫通した構造が構築されたためと考えられる。以上のことから、本研究の最大の目的である荷電モザイク膜特性を有する大型膜がマイクロゲルを連結・固定操作しないという単純なプロセスで作製できたことは画期的なことであると考えられる。

第6章の「膜作製および膜使用による製品製造価格」では、単純なプロセスで膜作製ができたため既往の類似膜に比べ膜製造価格を非常に低くすることが可能となったこと、実用実施例として紹介した海水の脱塩・濃縮のランニングコスト計算から、荷電モザイク膜を使用した拡散透析法は電気透析法や逆浸透膜法のような電気エネルギーや圧エネルギーをほとんど消費しない省エネタイプの脱塩法であることが判ったことを述べた。

第7章の「実用実施例と参加プロジェクト」では、実用実施例として海水中の有価成分を脱塩・濃縮分離して商品化を検討しており、また参加プロジェクト例として（財）四国産業・技術振興センター「超高純度塩化ナトリウムの製造技術およびその新規利用技術の開発」に係る委託業務実施計画において荷電モザイク膜が使用されており、その内容を紹介し、実験的な検討段階から実用段階に移りつつあることを述べた。

第8章の「社会的な波及効果および将来展望」では、次のようなことを述べた。荷電モザイク膜を使用した拡散透析法は電気透析法において発熱による目的物質の変質、イオン吸着による膜汚染により適用できなかった分野に特に有用である。また、荷電モザイク膜による圧透析法の実現が待ち望まれる。海水の淡水化にも応用可能であり、飛躍的に用途が広がる。今後、多孔性支持体上にミクロゲルを使用した圧透析可能な荷電モザイク膜の形成を緊急に検討する。

## 参考文献一覧

### < 外国文献 >

- 1 ) K.Sollner, *Biochem.Z.*, **244**, 370 (1932)
- 2 ) O.Kedem and A.Katchalsky, *Trans.Faraday Soc.*,**59**, 1918 (1963)
- 3 ) J.N.Weinstein, B.J.Bunow and S.R.Caplan, *Desalination*, **11**, 341,(1972)
- 4 ) A.Chapiro, *Europ.Polym.J.*, **12**, 773 (1976)
- 5 ) J.N.Weinstein and S.R.Caplan, *Science*, **161**,70, (1968)
- 6 ) F.B.Leitz and W.A.McRae, *Saline Water Conversion Report* (1968)
- 7 ) G.E.Molau, *Block Polymers (S.L.Agarwal ed.)* (1970) Plenum Press, New York
- 8 ) K.Ishizu and T.Fukutomi, “ *Charge Mosaic Membrane* ” *Handbook of Polymer Science and Technology*, Marcel-Dekker (New York) **4**, 541 (1989)
- 9 ) G.H.Ma and T.Fukutomi, *Macromolecules.*, **25**, 1870 (1992)
- 1 0 ) G.H.Ma and T.Fukutomi, “ *Trends in Polymer Science* ” (Indian Reseach Council Ed.) (1993)
- 1 1 ) T.Fukutomi, H.Ohmori and Y.Sugito, *J. Polym. Sci., Polym.Chem.*,**34**,2729,(1996)
- 1 2 ) M.Takizawa,Y.Sugito, S.Do, Y.Isono, M.Nakamura, S.Horiguchi and T.Fukutomi, *Current Trend in Polymer Science*, **6**, 59 (2001)
- 1 3 ) H.Kawakuchi, F.Hoshino and Y.Ohtsuka, *Makromol.Chem.Rapid Commun.*,**7**,109(1986)
- 1 4 ) F.Hoshino,M.Sakai,H.Kawauchi and Y.Ohtsuka, *Polym.J.*,**19**.383(1987)
- 1 5 ) M.Takizawa,Y.Sugito, N.Oguma, M.Nakamura, S.Horiguchi and T.Fukutomi, *J.Polym.Sci: Part A: Polym. Chem.* **41**,1251(2003)
- 1 6 ) K.Sollner, *Biochem.Z.*, **244**, 370 (1932)
- 1 7 ) M.Tasaka, T.Okano,and T.Fujimoto, *J. Membrane Sci.*, **19**, 273 (1984)
- 1 8 )A.Yamauti, J.Tateyama, B.Etoh, M.Takizawa, Y.Sugito and S.Do, *J. Membrane Sci.*, **173**, 275 (2000)
- 1 9 ) M.Tasaka, N.Aoki, Y.Kondo and M.Nagasawa, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1307 (1975)

<国内文献>

- 1) 宮木善行, 藤本輝雄, *膜*, **8**, 212 (1983)
- 2) 五十嵐義信, 藤本輝雄, *表面*, **20**, 330 (1982)
- 3) 大矢晴彦、丹羽雅裕, *高性能分離膜*, 83、(高分子学会 共立出版)
- 4) Jacob N.Israelachvili, 分子間力および表面力 (朝倉書店)
- 5) 大瀧仁志, *溶液の科学*, 96 (大日本図書)
- 6) 中垣正幸 (監修), *膜処理技術体系 (上、下巻)* (フジ・テクノシステム) (1981)
- 7) 岩田、藤本, *化学工学論文集*, **15**, No.3, 611 (1989)
- 8) 吉田章一郎, “イオン交換膜の工業的応用 4. ピエゾダイヤリシス(圧透析)” (日本海水学会) 電気透析および膜分離技術研究会 (1986)
- 9) Jacob N.Israelachvili, 分子間力および表面力 (朝倉書店)

<国内特許>

- 1) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 2,681,852
- 2) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 2,895,705
- 3) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,012,153
- 4) 滝沢, 中村, 福富, 日本特許 3,016,406
- 5) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,058,561
- 6) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,156,955
- 7) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,167,013
- 8) 滝沢, 杉戸, 福富, 日本特許 3,234,426
- 9) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,236,754
- 10) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許 3,261,047
- 11) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 平成11-239,720
- 12) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 2000-070,687
- 13) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 2000-072,898
- 14) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 2000-309,654
- 15) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 2001-070,768
- 16) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開 2001-212,439
- 17) 杉戸, 滝沢, 福富, 日本特許公開, 2001-259,386

< 外国特許 >

- 1 ) C.Linder, M.Nemas and M.Perry, U.S.Patent 5,304,307
- 2 ) Y.Sugito, M.Takizawa, N.Oguma, M.Nakamura and T.Fukutomi, U.S.Patent 5,770,631
- 3 ) Y.Sugito, M.Takizawa, N.Oguma, S.Doi, M.Nakamura and T.Fukutomi, U.S.Patent 6,484,887

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり、終始多大な御指導、御助言を賜りました福富兀教授（東京工業大学名誉教授）に心より深く感謝いたします。

本研究を進め、本論文を作成するにあたり、御指導、御助言を賜りました坂輪光弘教授、谷脇雅文教授に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、貴重な御助言を賜りました九州大学山内昭助教授に深く感謝いたします。又、本研究を進め、本論文の作成にあたり、御助言を賜りました帝京科学大学瓜生敏之教授（東京大学名誉教授）、東京工業大学広瀬幸夫教授に深く感謝いたします。

本学において研究を行うことを御許可していただくとともに、いろいろな面で御助言、御鞭撻を賜りました大日精化工業株式会社代表取締役高橋靖社長、堀口正二郎前副社長、中村道衛常務取締役、星野信夫常務執行役員ならびに吉田明男技術研究センター所長に心より深く感謝いたします。

本学で共に研究を行い、論文をまとめ、いろいろな面において親切な御助言をいただきました大日精化工業株式会社の滝澤稔部長に心から感謝いたします。

本研究を行うにあたり、数多くの有益な御助言および御協力をいただきました大日精化工業株式会社の磯野康幸係長、土居誠司研究員、佐次三喜雄課長、深澤正幸係長、七五三掛秀樹係長、小熊尚実係長、佐々木誠七係長に心から感謝します。

最後に、本論文の作成にあたり、御協力をいただきました福富研究室の皆様に深く感謝し、本論文の結びといたします。

平成16年3月

杉戸善文