

平成 15 年 9 月修了
博士（工学）学位論文

ミクログエルを用いた荷電モザイク膜の調製
Preparation of charge mosaic membrane by using microgels

平成 15 年 6 月 27 日
高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

学籍番号 1068003

瀧澤 稔

Minoru Takizawa

目次

第1章 緒言	1
参考文献	15
第2章 イオン交換成分の調製及び特性	16
2-1 はじめに	16
2-2 4VP ミクロスフェアおよびスチレンスルホン 酸共重合体の合成と特性付け	16
2-2-1 4VP ミクロスフェア	16
2-2-2 ビニルベンゼンスルホン酸共重合体(Cp)の合成	17
2-2-3 イオン交換要素の合成結果	18
2-2-4 キャストによるミクログルの形態変化 (電子顕微鏡による観察)	21
2-3 4VP ミクログルのヨウ化メチルによる四級化反応	26
2-3-1 四級化度(EQ)	26
2-3-2 四級化反応の結果	30
2-4 製膜後のイオン交換要素の架橋	31
2-4-1 架橋方法	31
2-4-2 架橋反応の結果	32
2-5 結論	34
2-6 文献	35
付記	
第3章 塩基性ミクログルと直鎖状スチレンスルホン 酸混合系の挙動	36
3-1 はじめに	36
3-2 ポリマーイオン安定系 A2 / Cp の挙動	37
3-3 ミクログルの連結性	42

3-4	結果及び考察	42
3-4-1	A2 / Cp 混合系の挙動	42
3-4-2	ミクログエル(A2)の膜中の連結性	45
3-5	結論	47
3-6	文献	48
第4章	荷電膜の調製と膜透過特性	51
4-1	はじめに	51
4-2	膜調製	51
4-2-1	イオン交換膜の調製	51
4-2-2	荷電モザイク膜調製	51
4-3	測定	54
4-3-1	透析装置	54
4-3-2	膜評価方法	55
4-4	結果及び考察	55
4-4-1	荷電膜の四級化	55
4-4-2	陰・陽イオン交換膜の挙動	58
4-4-3	荷電モザイク膜の流束(J_{solute})及び透析的分離特性()	61
4-4-4	荷電モザイク膜 (M4-2) の膜透過特性	62
4-5	結論	70
4-6	文献	70
第5章	荷電モザイク膜の内部構造と膜透過性	72
5-1	はじめに	72
5-2	荷電モザイク膜の調製	72
5-3	荷電膜の調製	74
5-4	膜透過性評価	74
5-5	結果及び考察	75

5-5-1 平衡膨潤度 Q と流束 (J_{KCl} , J_{glucose}) および σ の相関性	75
5-5-2 荷電に偏りのある荷電膜の膜透過性	79
5-5-3 荷電モザイク膜の膜透過特性と膜の微細構造	82
5-5-4 KCl と非電解質混合物の膜透過性	96
5-6 結論	97
5-7 文献	98
5-8 著者関連発表、論文、特許	98
第 6 章 結果と総括	99
謝辞	104

第 1 章

緒言

荷電モザイク膜¹とは、Figure 1-1 に示すように、

- (1) 陰イオン交換要素および陽イオン交換要素から成る 2 つのドメインが、膜の表面から裏面に貫通し、
- (2) これらドメインの幅は $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつお互いに隣接して、
- (3) 陰イオン交換要素と陽イオン交換要素は同じイオン交換容量をもち、
- (4) 陰イオン交換要素と陽イオン交換要素は同じ形態の、膜である。

荷電モザイク膜の機能として、

この膜で分けられた容器に濃度差 ($C_I > C_{II}$) のある KCl 溶液を入れると KCl は濃度が同じになるまで移動し (Fig. 1-1)、移動の速度は大きい。

この迅速なイオン移動の機構は次のように説明されている。

膜中に両イオンが高濃度で収着され、濃度の小さい側に放出される。イオン移動を電荷移動として考えれば循環回路が形成されたことに相当する。両ドメインの幅 Fig.1-1 中のドメイン幅 (d) が小さければ、溶液中でのイオン種の移動抵抗も小さくなり、全体として電解質移動は、迅速に行われることになる。このような膜中へのイオンの収着により低濃度の電解質でも速く通過できる。また、圧力を駆動力に使えるば、イオン種 (塩) の濃縮も可能である。

後で述べるように、拡散透析のような分離システムに用いた場合、分離に濃度差を利用しているために通常の荷電膜 (後述、Fig .1-2 参照) とは異なり電圧印加を必要とせず、エネルギー消費が少なく、溶質に対してストレスが小さい²。

他の脱塩分離膜との比較を Table 1-1 にまとめた。

- (1) 逆浸透膜(RO)法は非荷電膜 (半透膜) であり、分子オーダで水と塩を分離で

きる。その駆動力は浸透圧()を超える静水圧 (P) である。

RO は水を得る方法として広く使われており、圧力のみ駆動は経済的に有利である。しかし、問題点もあり、脱塩が進むに従い膜の加圧側溶液と脱塩水側液の塩濃度差が大きくなって浸透圧が生じ、より大きな圧力を加えて脱塩しなければならなくなる。実際には膜両サイドの塩濃度差は 7wt%程度が限度 (実行圧力約 70Kg/cm²) とされている。また、原理上非電解質と電解質の分離はできない。

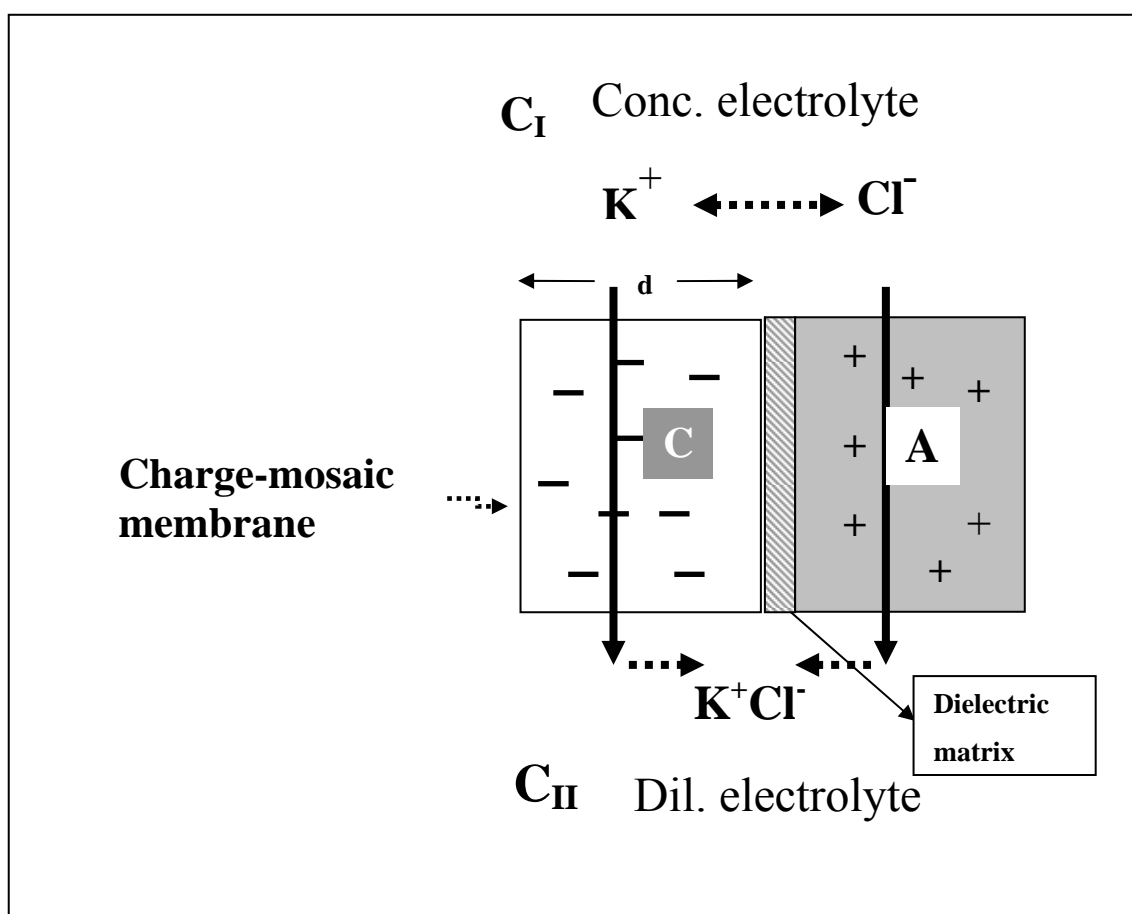


Figure 1-1 Schematic representation of charge-mosaic membrane.

(C :+); cation-exchange domain.

(A: -); anion-exchange domain.

Low molecular weight non-electrolytes can not pass through a charge-mosaic membrane because of solute rejection of the membrane.

Table 1-1 Various membranes to desalt

NO	Membrane	Abbr.	Driving-force	Output
1	Reverse Osmosis	RO	Pressure (P) P, I=0	Water
2	Electro-Dialysis	ED	Electric current (I)	Salt and water
3	Charge Mosaic		Diffusion	
		CM	I=0, P=0, C	Salt
		Piezo	I=0, P, C	Salt

(2) Figure 1-2 に電気透析(ED)法の原理を示した。ED では、電解質を移動させるためには陽イオン交換膜と陰イオン交換膜(A、K)を交互に並べ、電解質水溶液をその膜の間に入れ電流を流す。+極の方向に Cl^- が、-極の方向に Na^+ が移動し、その結果隔膜間の交互に濃縮と脱塩がおきる。ED の分離速度は高濃度下の電解質では比較的早く有用であるが、電気の消費が大きく、特に電気抵抗の大きくなる低塩濃度(100ppm 以下)では塩の濃縮・分離がむずかしい。

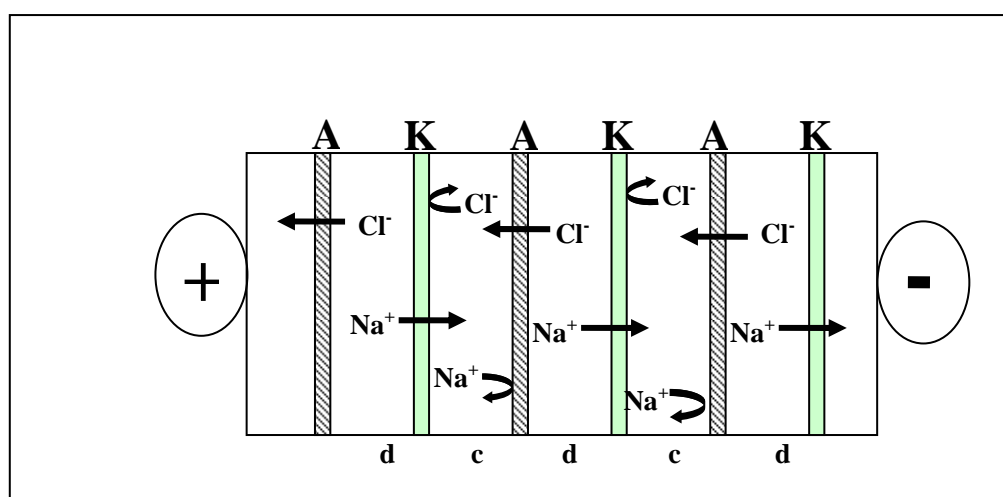


Figure 1-2 Schematic representation of Electro-Dialysis.

A: Anion-exchange membrane, K: Cation-exchange membrane,
c: Chamber concentrated solution, d; Chamber diluted solution.

(3) 荷電モザイク膜は荷電膜にもかかわらず、電流を流さなくても電解質による拡散透析が可能であり、さらに、加圧による塩濃縮（ピエゾダイアリシス）も可能である。また、RO法と異なり非電解質と電解質の分離が可能である。さらに電解質が低塩濃度（数 ppm）でも脱塩可能である。

他に、イオン交換樹脂ビーズによる脱塩がある。この方法は低塩濃度まで塩を除くことができるが、イオン交換容量以上の処理はできず、再生操作が必要になる。

このような特性を持つ荷電モザイクの応用分野としては、変質や変性を嫌う食品の加工、発酵工業、医薬品等の分野での脱塩がある。広汎な利用をにらみ、荷電モザイク膜については精力的に研究がなされ、調製上数多くの提案と種々の試みが行われてきた。

荷電モザイク膜は最初に1932年に Sollner³らが膜による脱イオンの可能性と、そのために必要な膜構造について発表し、その機能の理論的展開は Katchalsky, Kedem, Weinstein⁴⁻⁸らによってなされた。

初期の膜調製法の実例としては

(i) シリコンゴムに mm オーダのイオン交換樹脂ビーズを交互に埋め込む⁹、(ii) 光硬化樹脂の溝に両イオン交換樹脂を埋め込む¹⁰、(iii) PTFE フィルムに真ちゅうの遮蔽グリッド(幅 0.5mm)を通して放射線(線)を照射し、アクリル酸を先ずグラフト重合し、ついでグリッドをずらして4-ビニルピリジングラフト重合することによって、分離した酸と塩基のドメインを導入する方法等がある(Fig.1-3)¹¹。これらの方法で調製された膜は各ドメインサイズが大きく、塩の透過が確認された程度の結果しか得られていない。

近年最も注目された研究は、藤本¹²⁻¹³らによる5元ブロック共重合体を用いた方法と福富、石津¹⁴らによるエピタキシー法である(Fig.1-3)。この二つの方法を以下に簡単に説明する。

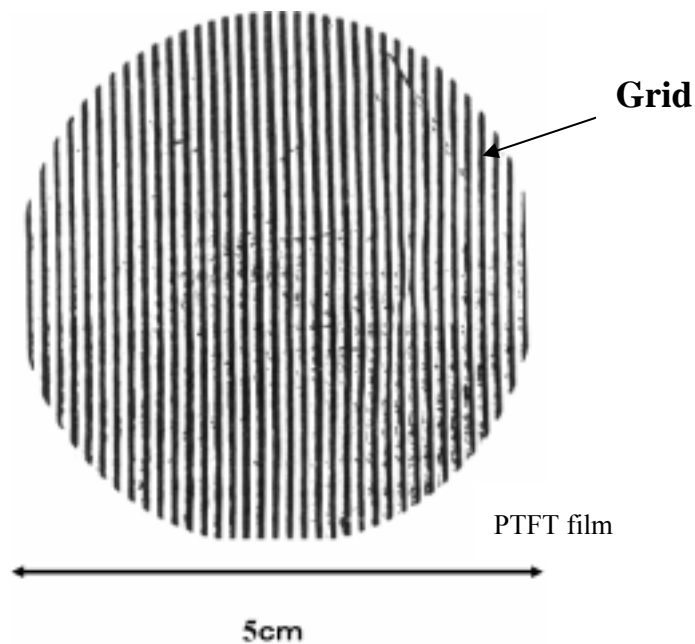


Figure 1-3 Charge mosaic membrane prepared by alternative irradiation grafting on PTFE film.¹¹⁾

- (1) ブロック共重合体を混合させると相分離構造(Fig.1-4a)が発現する¹⁵⁾。
この発現したスフェア、シリンダー、あるいはラメラ状のマイクロドメイン各相にイオン交換基を導入する巧みな方法である。ドメインサイズは $1\mu\text{m}$ 以下であり、性能を発揮するには十分満足できるサイズであるが、必要な相分離構造(ラメラ、シリンダー-)が発現するのは狭い組成範囲であること、ドメイン配向方向の調整が困難であること、そのドメインが膜中で連続的につながっている保証がないという問題があった。また、ブロック共重合体調製に高度の技術を必要とすること、膜調製プロセスが煩雑であり大型膜製造が困難であるなどの理由により、過去には商品化された例はあるが現在は製造されていない(Fig.1-4b)。

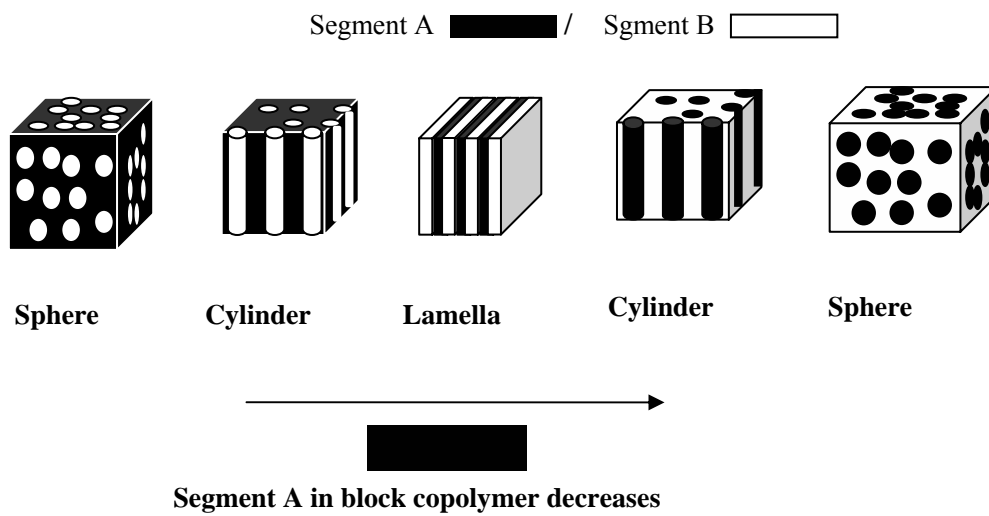
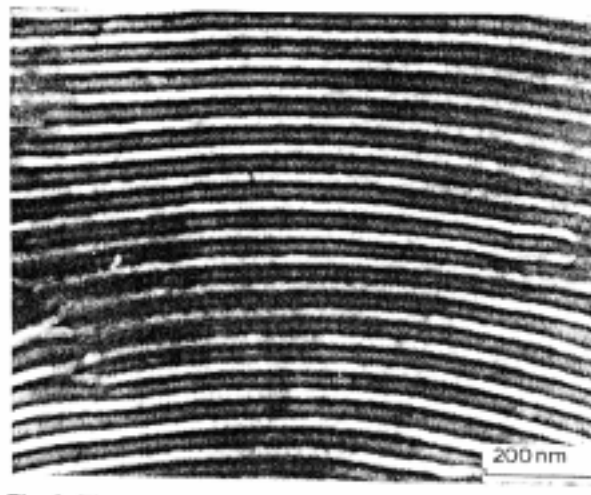


Figure 1-4a Microdomain structure composed of block copolymers.

(a)



(b)

Figure 1-4b Charge mosaic membrane prepared by utilizing lamella structure. TEM photograph of penta block phase separation microstructure (lamella).^{12, 13}

このような問題点を解決するために福富、石津らは液状エピタキシー法を試みた。

(2) 液状エピタキシーは垂直にドメイン方向を配向させる方法である。ドメインの方向制御には成功したが、エピタキシー層の厚さが薄く、製膜には厳密な条件管理が必要であり、大面積の膜はできていない (Fig.1-5)。

以上、過去の膜調製の研究を通覧して分かることは、荷電モザイク膜の調製の困難さは (i) 陰・陽交換成分のドメインサイズと組成、(ii) 同イオンの連続連結性、(iii) ドメインの方向性制御を同時に満足させることにある。言い換えると、荷電モザイク膜は両表面間にアニオン性、およびカチオン性のイオン交換要素を連続的に貫通させ、かつ異種のイオン交換要素を隣接させる必要があり、その両イオンのドメインサイズは $1\mu\text{m}$ 以下でなければならない。

このように現在においても、技術的問題は解決されていない状態である。一方、温和な脱塩方法と選択的な分離の要求は、バイオテクノロジー、電子関連の発展と共に益々大きくなってきている。

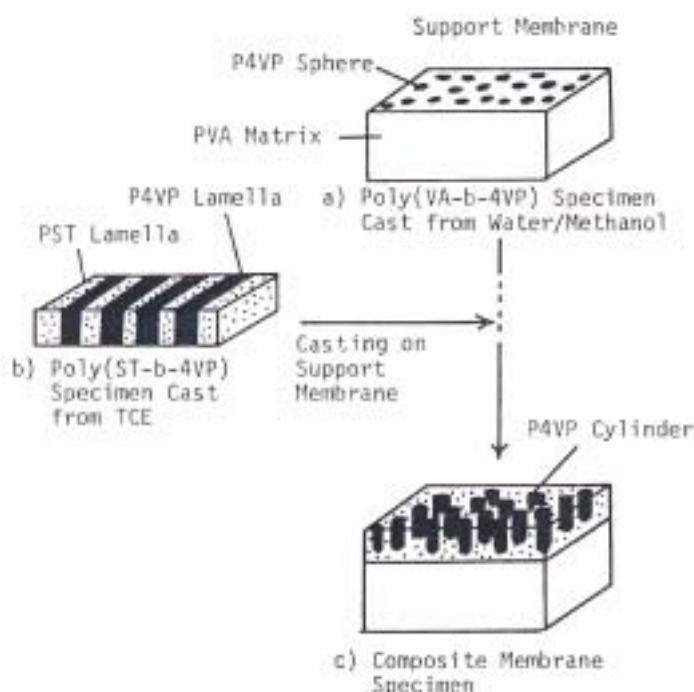


Figure 1-5 Epitaxial growth method to prepare perpendicular channels in membrane.

本研究では粒径分布の狭いサブミクロンサイズで、集積性と等方連続性のあるミクロスフェア（マイクロゲル）に着目し、この特性を利用すれば、調製困難な荷電モザイク膜が容易にできるのではないかと考え、研究に着手したものである。

ミクロスフェア、マイクロゲルの研究は15年ほど前から生成の機構、調製方法、利用用途が精力的に展開されており、その挙動、そのサイズからさまざまな特性が期待でき、精力的な研究がなされている。

以前より東京工業大学の福富研究室においてはマイクロゲル集合体の形成過程の研究がなされていた。ミクロスフェアが形成するクラスターの形態とミクロスフェア間ポテンシャルの関係がシミュレーションにより求められている¹⁶。

結果として粒子間の遠距離的な引力が優位な条件で微粒子は球状で蜜に集積し、斥力優位では樹枝状(tree-like)で粗い構造になる(Fig.1-6)。

著者と星川¹⁷らはシリケートの微小球体の小さい粒子が集合し、粒径の揃った大粒子に成長する過程を明らかにした。

異種のマイクロゲルの集積体構造については馬、村上らによって実験的に詳細に研究されている。

馬¹⁸⁻¹⁹はポリマーの相互分散性を検討している(Fig.1-7、8)。十分に脱塩・精製した溶液のキャスト物から、一成分、二成分系について規則的のある構造を見出している。単成分では体心立方(FCC)の構造を、二成分粒子の系では $MgCu_2$ とNaCl型の二種の構造を見出している²⁰。

村上²¹はイオン性ミクロスフェアの粒径比をパラメータにとり、粒子の相互分散性を検討した。

中村²²は三次元の立方体格子の中に二種類の玉を入れ、同種の粒子が立方体の一つの面から、向かい合わせた他の面にまで連続的につながる確率をモンテカルロ法で算出した。10×10×10格子の中で連続して球が繋がる確率を推測した結果、連続する分率は12-8配位で15-20%、6配位で30-40%との結果を得ている。

この結果および先に述べた斥力優位の条件下では樹枝状のクラスターが生成することからミクロスフェアが体積分率50%以下で連結が可能であることを示

した。

以上の結果から、ミクログエルを用い、適切な条件を選べば、荷電モザイク膜に要求された構造体を得られる可能性は十分あることが示唆された。

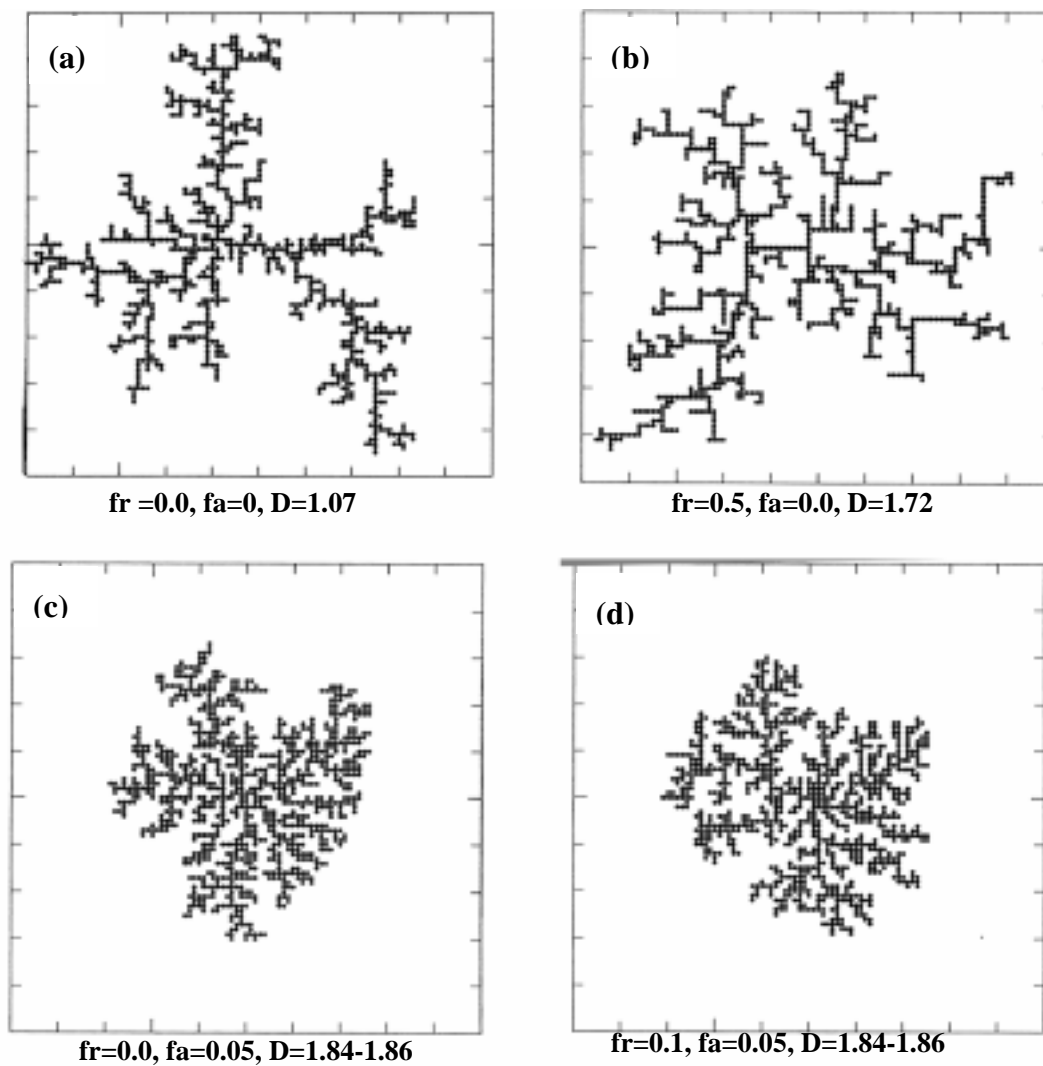


Figure 1-6 Shapes of microgel cluster by computer simulation of 1000 particles. ¹⁶
fr: repulsive force, fa: attractive force D: fractal dimension.

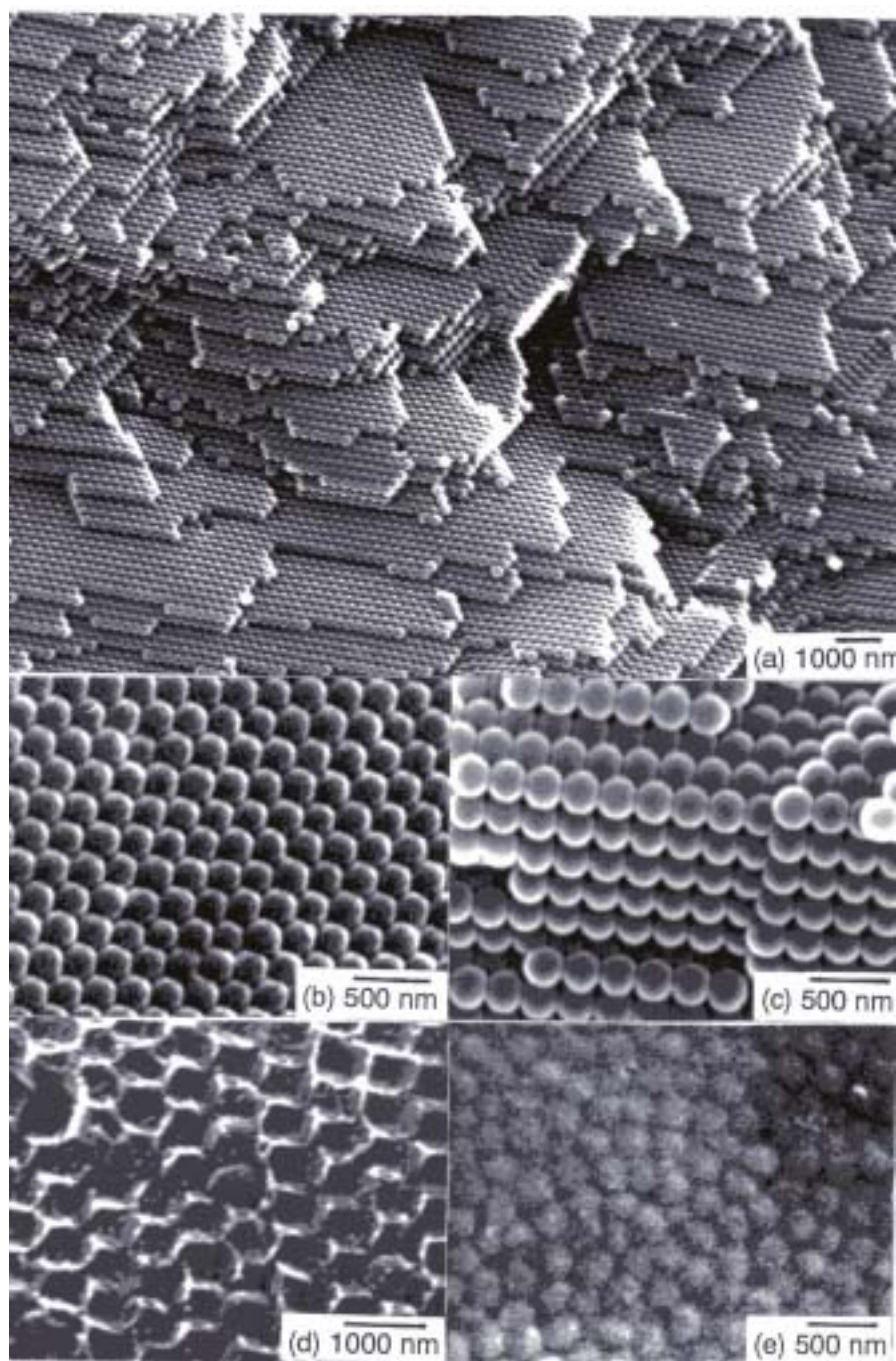


Figure 1-7 (a) Regular arrangement of p4VP-microgel (diameter: $D=250\text{nm}$).²⁰
(a) Surface ($D=250\text{nm}$), (b) Crosssection ($D=250\text{nm}$), (d) Crosssection ($D=700\text{nm}$), (e) 40 mol % quaternization with CH_3I of (a).



Figure 1-8 (b) Regular arrangement composed of p4VP-microgel and pSt microgel.²⁰
p4VP/pSt = 1/2 mol/mol, p4VP 260nm, pSt ;190nm.

マイクロスフェアを用いた荷電モザイク膜を調製する材料の組み合わせと、プロセスには以下の3つが考えられる (Fig. 1-9)。

- (1) マイクロスフェア / 直鎖状ポリマーマトリックス (Fig. 1-9a)
- (2) マイクロスフェア / マイクロスフェア (Fig. 1-9b)
- (3) (1)と(2)の組み合わせ

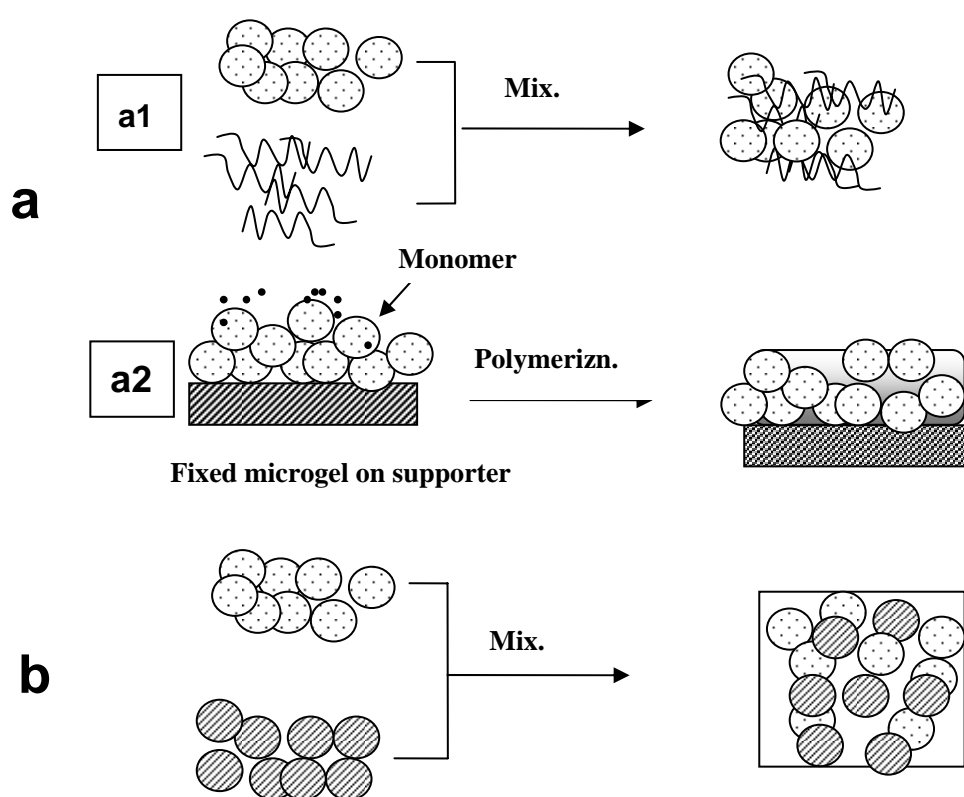


Figure 1-9 Various methods to prepare charge mosaic membranes by using microspheres.

予備的な研究から、(2)の組み合わせでは、溶媒に水を用いた場合急速な凝集が起き、いかに条件を変えても本研究の目的とする膜は得られないことが判った。また、ドメイン間を十分に閉塞させるためにも (1) の中で Fig.1-9a の組み合わせが最適と考えられる。それゆえ、重点的に (1) の組み合わせについて、検討することにした。これら材料(要素)の細かい特性として、ミクロスフェアの架橋量、粒径、表面官能基の特性が挙げられ、さらに処理方法も考慮する必要がある。

Fig.1-9a では直鎖状ポリマーからなるマトリックス中でのミクロスフェアの連結性のみを考慮すればよいことになる。具体的にはマトリックス相として、直鎖状のポリスチレンスルホン酸 (Cp、陽イオン交換成分)、ミクロスフェアとしてポリ 4-ビニルピリジン (A、陰イオン交換成分) を用いた(Fig.1-10)。

本論文は 6 章からなり、第 1 章は緒言である。

第 2 章では陰イオン、陽イオン交換成分の調製と 4-ビニルピリジンミクロスフェアの特性について述べる。

第 3 章では A 成分の膜中での連結性と A / Cp 混合系の特性付けを行った。

第 4 章では第 3 章で述べた A、Cp を用いて荷電モザイク膜を調製して、その特性を調べた。

第 5 章では膜内部構造と流束との関係を明らかにした。

第 6 章は総括で、第 2 章、第 3 章、第 4 章、第 5 章で得られた結果を総括し、結論とした。

本研究の目的は荷電モザイク膜の実用化に対する新規方法の有効性と基礎的な知見を得ることである。

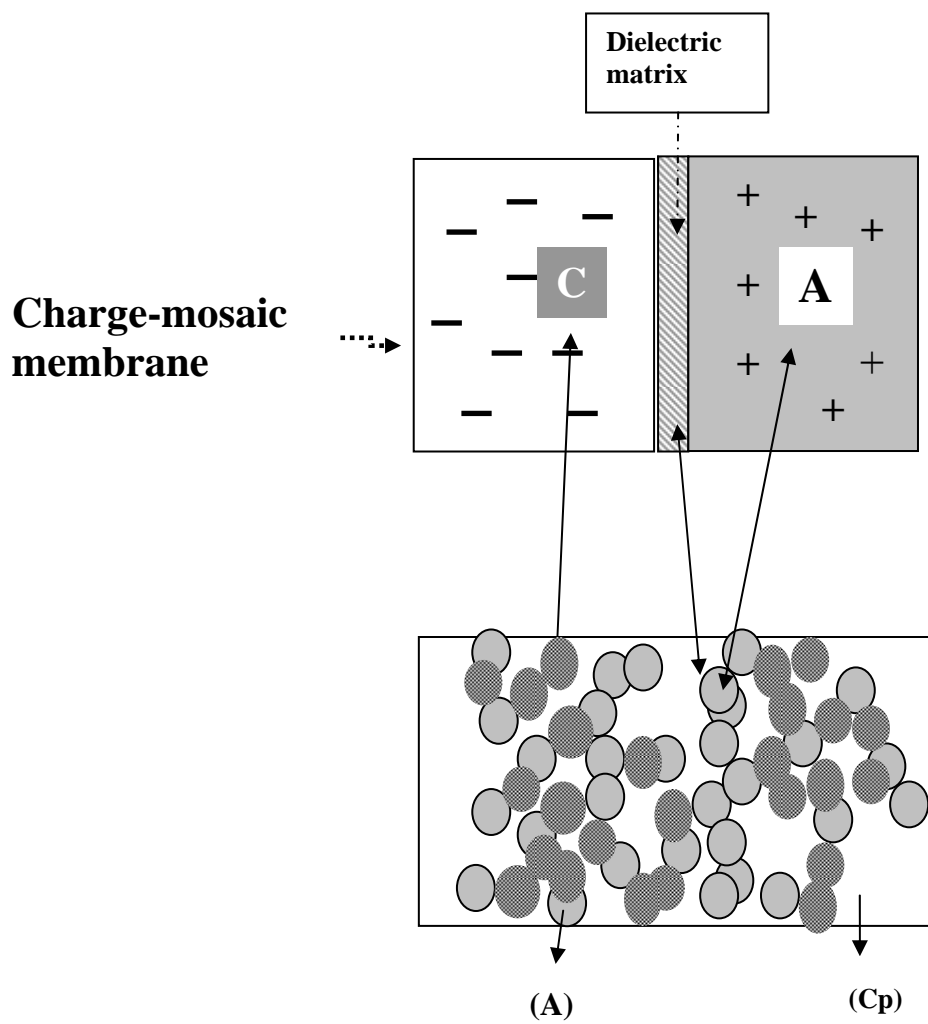


Figure 1-10 Concept of charge mosaic membranes prepared by using 4VP microspheres (A) in matrix (linear pSSS copolymer: Cp). (Method a1)

参考文献

- [1] Nicholas P. Cheremisinoff, "Hand book of polymer science and technology" MARCEL DEKKER INC., New York and Basel, **4**, 541-586 (1989).
- [2] 吉田 章一郎 日本海水学会誌 **36**, 6(1983).
- [3] K. Sollner, *Biochem, Z.*, **244**, 370-381 (1932).
- [4] R. Neihof and K. Sollner, *J. Phys. Colloid Chem.*, **54**, 157-176(1950).
- [5] R. Neihof and K. Sollner, *J.Gen. Physiol Chem.*, **38**, 613-622 (1955).
- [6] E. Grim and K. Sollner, *J.Gen. Physiol Chem.*, **40**, 887-899 (1957).
- [7] O. Kedem and A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1918-1930 (1963).
- [8] O. Kedem and A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1941-1953 (1963).
- [9] J. N. Weinstein and S. R. Caplan, *Science*, **161**, 70-72 (1968).
- [10] A. Schintzlder, M. Gratzl, and K.L. Platt, *J. Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1541 (1977).
- [11] A. Chapiro, A.-M. Jendry Chowska-Bonamour, and S. Mizrashi, *Eur. Polym. J.*, **12**, 773(1976).
- [12] T. Fujimoto and K. Ohkoshi, and M.Nagasawa, *J. Membrane Sci.*, **20**, 313-314 (1984).
- [13] T. Fujimoto, K. Ohkoshi, Y. Miyaki, and M. Nagasawa, *Science*, **224**, 74-76 (1984).
- [14] K. Ishizu and M. Amemiya, *J. Membrane Sci.*, **65**, 129-140 (1992).
- [15] G.E. Molau "Block Copolymers" S.L. Aggarwa, ed, Plenum Press, New York (1970).
- [16] Y. Koshiro, G.H.Mau, and T. Fukutomi, *polym. Gels and Networks*, **2**, 29-47 (1994).
- [17] 瀧澤 稔, 星川 真樹, 福富 兀, 高分子論文集, **50**, 5, 411 (1993).
- [18] G. H. Ma, and T.Fukutomi, *J. Applied Polymn. Sci.*, **43**, 1451-1457 (1991).
- [19] G. H. Ma and T. Fukutomi, *Macromolecules*, **25**, 1870-1875(1992).
- [20] 馬 光輝, 平成四年度東京工業大学高分子工学科学学位論文.
- [21] Y.Murakami, G.H.Ma,M.Nakamura, and T.Fukutomi, *J. Intelligent Materials and Structures* **4**,151-156 (1993).
- [22] 中村 光男, 平成三年度東京工業大学高分子工学科学学位論文.

第 2 章

イオン交換成分の調製及び特性

2-1 はじめに

本研究では荷電モザイク膜の陽イオン交換成分として直鎖状ポリスチレンスルホン酸ナトリウム共重合体(Cp)を、陰イオン交換成分としてポリ 4-ビニルピリジンマイクロスフェア(A)を選び、この 2 成分を混合して膜を調製する方法をとった理由を、緒言で述べた。

本章では両イオン性ポリマーの合成とその特性付けを行った。特にマイクロスフェア (A) の特性は流束と分離能に大きな影響を与えるものと考えられる。

本章では、最初に A の合成とその特性を中心に述べる。マトリックス相として使用する Cp は本論文では全て同じものを用いた。

A は、(1)ジビニルベンゼン(DVB)による高架橋型 4 VP ミクロゲル(A1、A2)、(2) DVB による低架橋型 4 VP ミクロゲル(A3)、(3) DVB を用いず内部架橋していない 4 VP ミクロスフェア(A4)、(4)シード重合法による 4VP 二重構造マイクロスフェア(A5)を用意した。

4VP ポリマーを強塩基性にするためには四級化しなければならない。四級化に伴って 4VP ポリマーは疎水性から親水性に変わる。その結果、四級化試薬がマイクロスフェアの内部まで拡散・浸透せず、反応が途中で停止するおそれがある。本章ではこの点について検討した結果についても述べた。

また、Cp および 4VP ミクロスフェアを用いて調製した膜を水に不溶にし、強度を大きくするために、これら要素を橋かけして固定する必要がある。本章では各要素の橋かけ反応をおこなった結果についても述べる。

2-2 4VP ミクロスフェアおよびスチレンスルホン酸共重合体の合成と特性付け

2-2-1 4VP ミクロスフェア

マイクロスフェアの合成法は、微小な球体が得られやすく、両親媒性モノマー

の特性を利用するサーファクタントフリー重合法¹⁻³によって行った。

A1-A4 重合は、4 VP モノマー、開始剤(V-50)と水を冷却管付きのフラスコに入れ、激しく攪拌、混合しながら窒素ガスを約 10 分間吹き込み、ついで窒素ガス流量を減じ、攪拌を続けながらフラスコを 70 ℃ の湯浴に入れて 10 時間加熱して行った。透析膜を用いて脱イオン水で 5 回以上精製した。合成条件を粒径の測定結果とともに Table 2-1 にまとめた。

A5 A5 は A2(シード)に 4VP を含浸吸収させた後、重合したものである⁴⁻⁵。A2 分散溶液 100 g (2.27wt%)を 300ml の反応容器にとり、常温下で攪拌し、これに溶液 (2ml の 4VP モノマー、0.04g の AIBN、10g の MeOH) を 30 分かけて滴下し 8 時間攪拌後 3 日間静置し、A2 に 4VP モノマーを浸透させた。昇温前に 100ml の水を添加後窒素気流下 70 ℃ で 8 時間重合した。精製は透析チューブに入れ脱イオン水を 5 回交換した。

合成条件を粒径の測定結果とともに Table 2-2 にまとめた。また、ミクロスフェアに化学修飾を施すこと、および成膜・乾燥時に変形が起きる事を考慮し、水中およびメタノール (MeOH) 中で粒径が乾燥時とどの程度異なっているか、典型的な試料について測定した。乾燥時の粒径は走査型電子顕微鏡 (SEM: 日立製作所製 S-530、スパッタリング: EIKO 社、イオンコータ IB) によって行った。また、水中の粒径は合成した水分散液をそのまま用いて測定し、MeOH 中では乾燥した試料を溶媒に入れ超音波で再分散させ DLS で測定した。溶媒中での粒径は光散乱光度計 (COULTER 社 N4) によって測定した。

2-2-2 ビニルベンゼンスルホン酸共重合体(Cp)の合成

スチレンスルホン酸ナトリウム (SSS)、アクリルアミド(AAm)のモノマーと、開始剤 V-50 を脱イオン水で溶液重合して得た。重合体液を多量のアセトンに注ぎ、沈殿したポリマーを再度水に溶かし、アセトン中に再沈殿させる操作を 2 回繰り返して精製した。得られた重合体を乾燥した後、15wt%の水溶液に調整した。

合成条件を粒径の測定結果とともに Table 2-3 にまとめた。

また、製膜するためのキャスト材と雰囲気によって、マイクロゲルの形態がどのように変わるか詳細に調べた。

2-2-3 イオン交換要素の合成結果

4VP ミクロスフェア（マイクロゲル、4VP のシード重合体（A5））およびカチオン交換成分であるビニルベンゼンスルホン酸共重合体の合成結果を、合成条件とともに Table 2-1、2、3、4 にまとめた。直径 230-350nm の粒径分布幅の狭いミクロスフェア(マイクロゲル)が得られた。マイクロゲルは、4-VP ポリマーに対して非溶媒である水の中においてすら膨潤していることが判った。固形分の秤量から、モノマ - は 100%重合していると考えられる。

Table 2-1 Recipe of preparative conditions of 4VP-microspheres, and results of particle size distribution ^{a)}

Code	AAm (g)	DVB (g)	DVB wt%	D ^{b)} nm	SD ^{c)} nm	CV ^{d)}
A1 ^{e)}	1.0	1.0	9.1	230	23	10.0
A2 ^{e)}	-	1.0	9.1	324	36	11.1
VP-2 ^{e)}	-	5.4	4.8	308	23	7.4
A3 ^{e)}	-	0.1	0.9	301	59	19.6
A4 ^{f)}	-	0.0	0.0	347	92	26.5

a) 4VP; 10ml, V50(initiator); 0.2g, H₂O ;500ml.

b) Average of particle diameter by DLS.

c) Standard deviation of particle diameter by DLS.

d) Coefficient of variation (SD /D).

e) Microgel (inner crosslinked microsphere).

f) Non-crosslinked microsphere.

Table 2-2 Particle size distribution of A5^{a)}

Code	D^{b)} nm	SD^{c)} nm	CV^{d)}
A5^{e)}	346	13.7	4.0

a) Observed by SEM.

b) Average of diameter particles by SEM.

c) Standard deviation of particle diameter by SEM.

d) Coefficient of variation (SD /D).

e) Ratio of diameter particles: A5/A2=1.24, A2: Seed polymer.

Table 2-3 Recipe of preparative conditions of Poly(SSS-co-AAm) , and results of GPC^{a)}

Code	SSS (g)	AAm (g)	V50	H₂O	Mn	Mw/Mn
Cp	12	4	0.5	100	48000	3.3

a) Gel Permeation Chromatography : TOSO: PW-type.

Table 2-4 Size of microgels and DVB feed

Micro sphere	DVB (wt%)	D^{a)} (dry)	D_w^{b)} (in water)	D_m^{c)} (in methanol)
A2	9.1	280	324	490
VP-2	4.8	308	-	-
A3	0.9	301	314	700
A4	0	347	-	-
A5	Seed polymerizn.	346	-	-

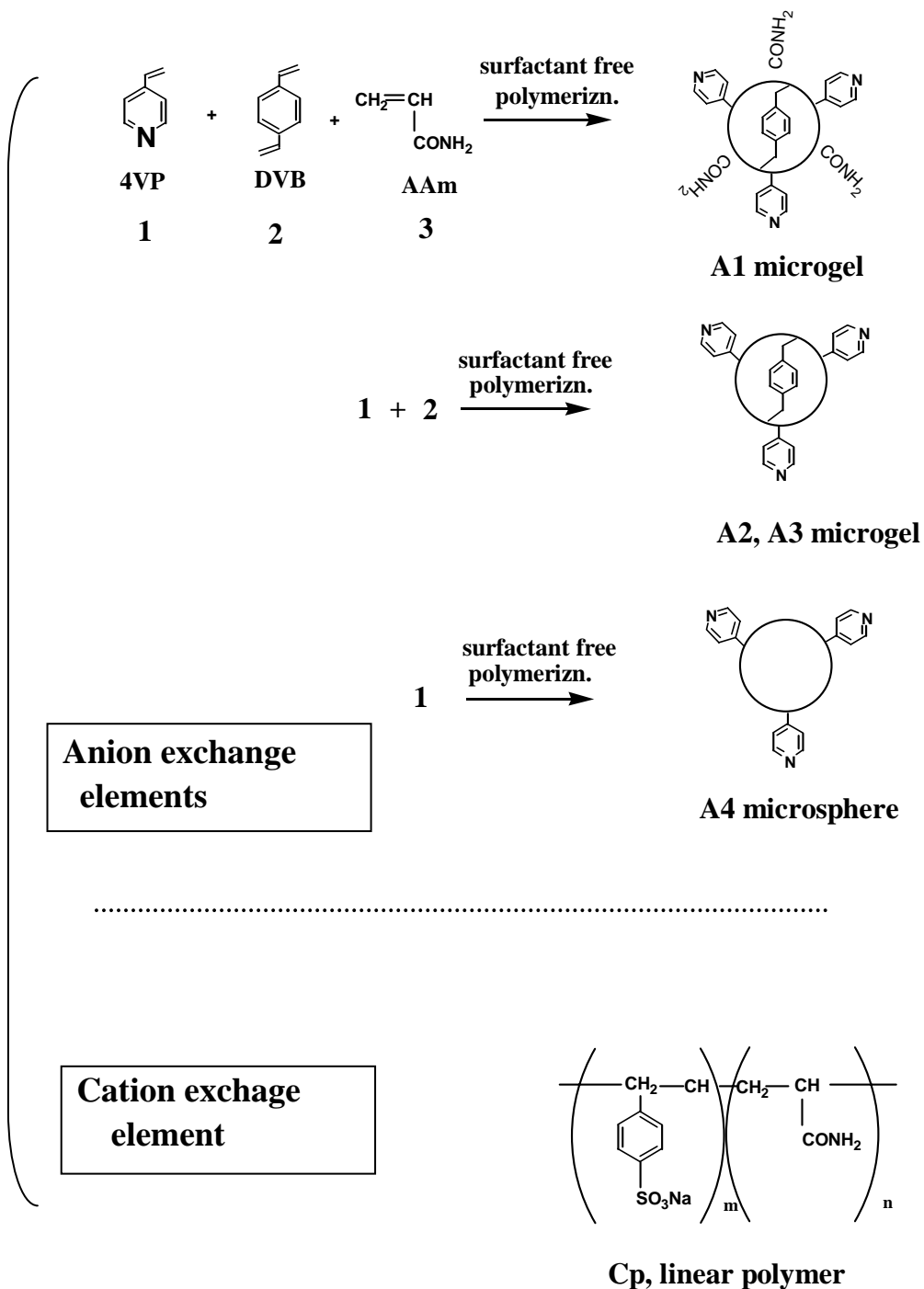
a) Average of diameter particles by SEM.

b) Average of diameter particles by DLS in H₂O

c) Average of diameter particles by DLS in MeOH

得られたイオン交換要素の模式的な構造を Scheme2-1 にまとめた。

1. ionic elements



Scheme 2-1 Materials of ion-exchange elements for charge mosaic membrane.

2-2-4 キャストによるミクロスフェアの形態変化（電子顕微鏡による観察）

内部架橋マイクロゲルと非架橋ミクロスフェア

Figure 2-1 に A2(架橋マイクロゲル)と A4(非架橋ミクロスフェア)をガラス板上にキャストした試料の走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示す。架橋型のマイクロゲルは全て A2 と同じく球形を保っているが、A4 は完全に融合し合って形を失うことが判った。

内部架橋マイクロゲルと非架橋ミクロスフェアの混合物

A1 と未架橋型ミクロスフェア (A4) の粒子を混合し、ガラスプレートにキャストした SEM 写真を Figure 2-2 に示した。A4 は単独でキャストした場合とは異なり、A1 を連結していることが判る。さらに連結した大粒子の量は混合比の傾向と対応しており、これは A4 が偏在せず均一に混合していることを示していることが判った。

キャスト物の表面とキャスト材側の面の構造

Figure 2-3 は、A2 をテフロン板上にキャストし、この大気側表面とテフロン側の面とを観察したものである。大気側の面には規則正しい配列が観測されるのに対し、テフロン側にはこの配列が見られない。水とテフロンの相溶性の悪さ、およびテフロン側に最後まで水が残ることに起因するものであろう。

A2, A5 の比較

(形態)

Figure 2-4 は、A2(シード)と A5 のガラス板にキャストした SEM 写真である。A2 と A5 は粒径を除いて区別できない。粒径比 ($A5/A2=1.24$)は計算値と一致していた。Figure 2-5 は、A5 のテフロン板上にキャストし、この大気側表面の TEM 写真である。Figure 2-3 に示した A2 と同じで区別できない。

(キャスト物のメタノール蒸気による処理)

Figure 2-6 の SEM 写真は A2 と A5 を ガラスプレートへキャストし、これを MeOH 蒸気に曝し、この大気面の形態を観察したものである。

MeOH 蒸気処理初期では A2 と A5 粒子が集合する状態は同じであるが、長時間経つと A2 は初期と同じような形態を保っているのに対して A5 は粒子（マイクロスフェア）が直鎖状の 4VP ポリマーの海に分散している状態であった。

Figure 2-7 は A5 の MeOH 蒸気処理したものを、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したものである。A5 のコアである A2 (seed) の形態は保持され、A2 から 4VP ポリマーが浸出してお互い同士を連結していることが判る。A5 の形態は A2 をコアとした二重構造体であることは明らかである。

以上電子顕微鏡の観察によって、非架橋、架橋、2重構造粒子のキャスト時における挙動、およびその特徴が明らかになった。この知見は、荷電モザイク膜調製の際に有用であると考えられる。

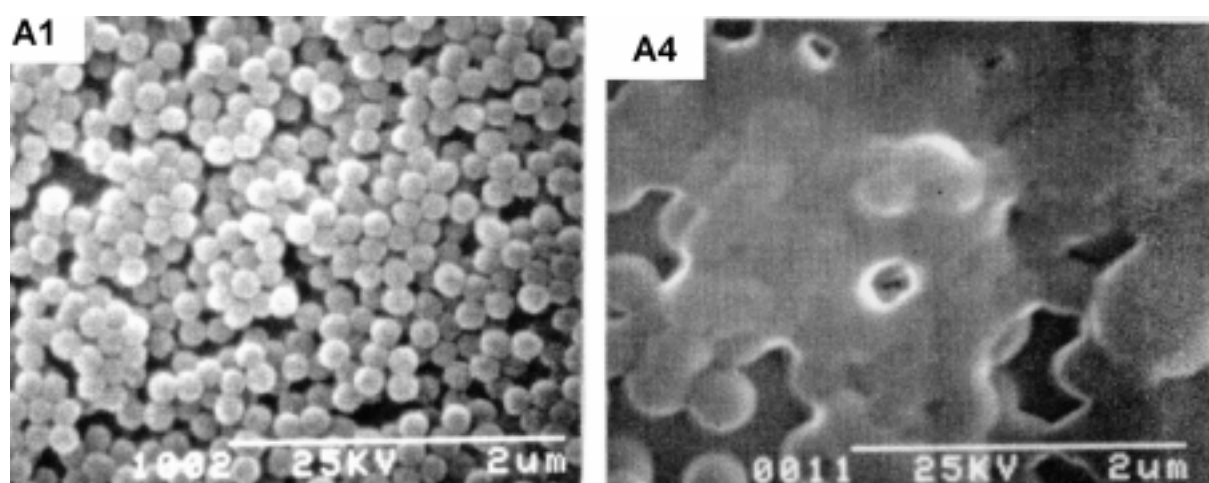


Figure 2-1 SEM image of p4VP microgels (A1) and p4VP microspheres (A4).

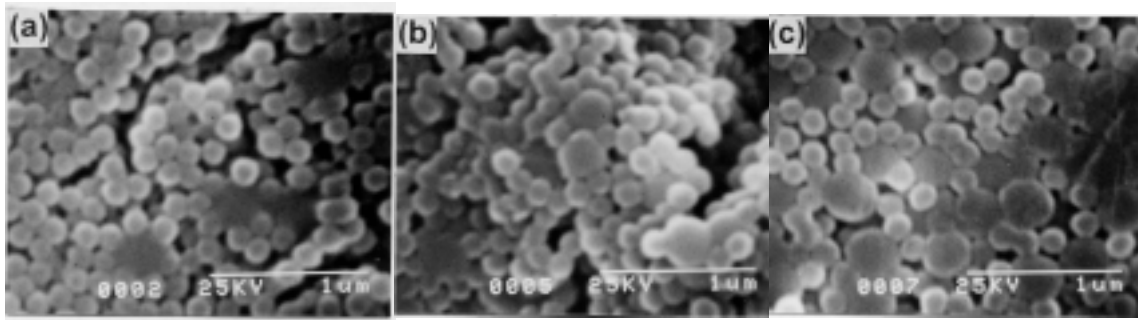


Figure 2-2 SEM image of microgels (A1) and microspheres (A4) mixture.
 A1 (w) / A4 (w): a; 75/ 25, b; 50/50, c; 25/75.

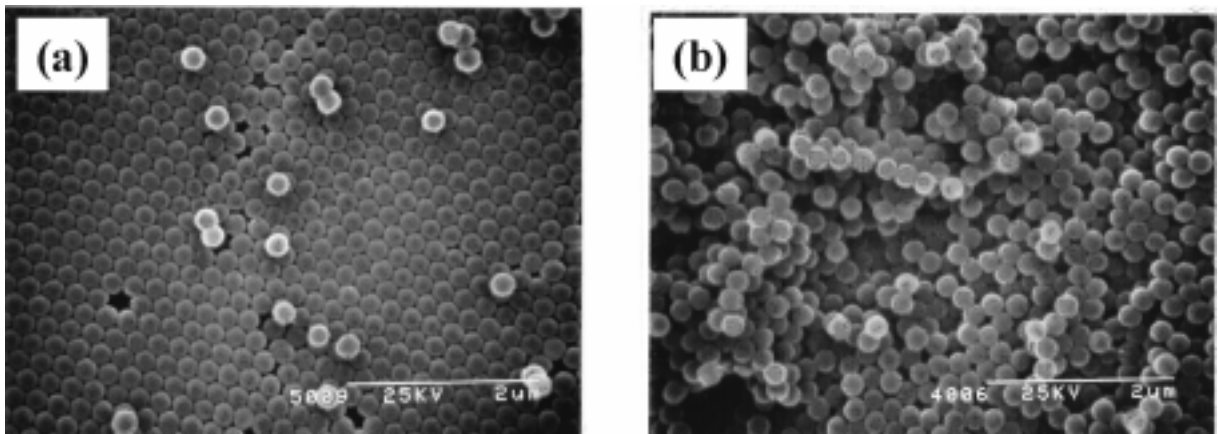


Figure 2-3 SEM image of A2 on Teflon plate.
 (a)Air-side, (b) Teflon-side (air dry).

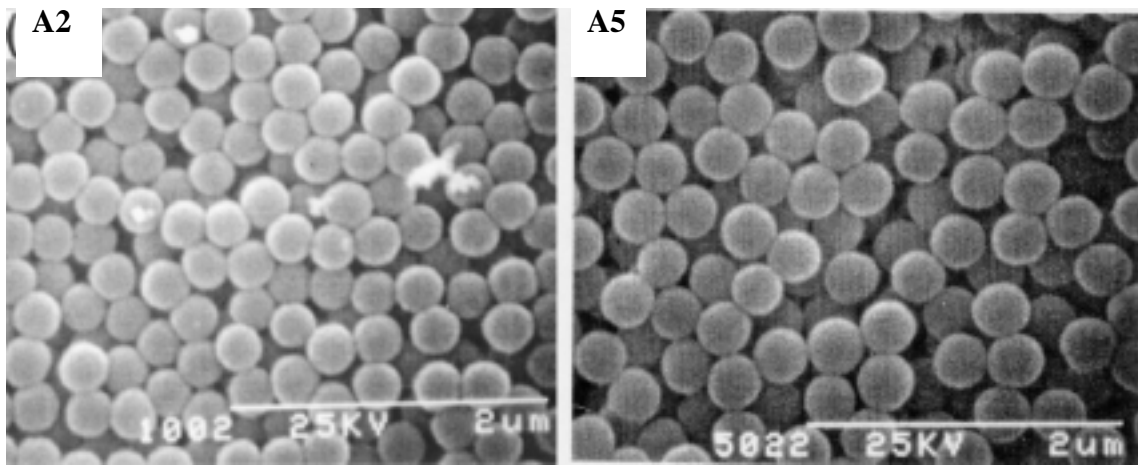


Figure 2-4 SEM image of A2 and A5 on glass plate (Air-side).

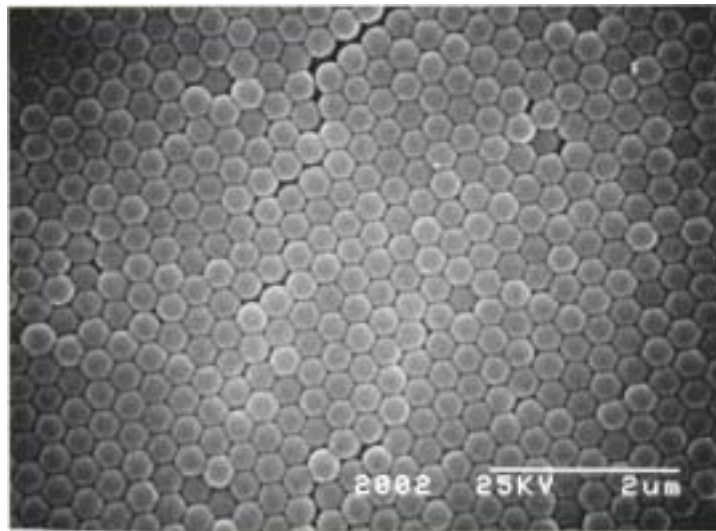


Figure 2-5 SEM image of A5 on Teflon plate (Air-side).

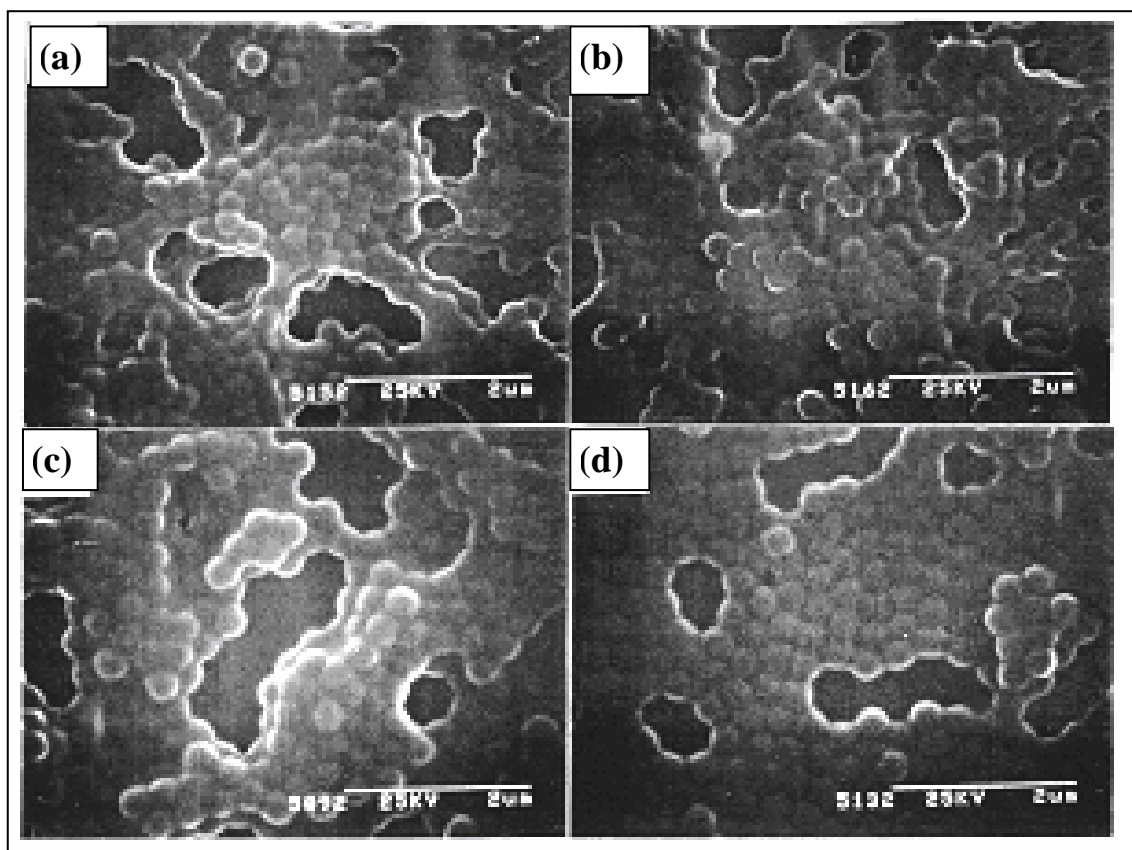


Figure 2-6 Change of microscopic of A2(microgel) and A5(seed type) during exposure in MeOH vapor.

Duration time; A2 :(a) 5min, (b) 60min, A5 :(c) 1min, (d) 80min.

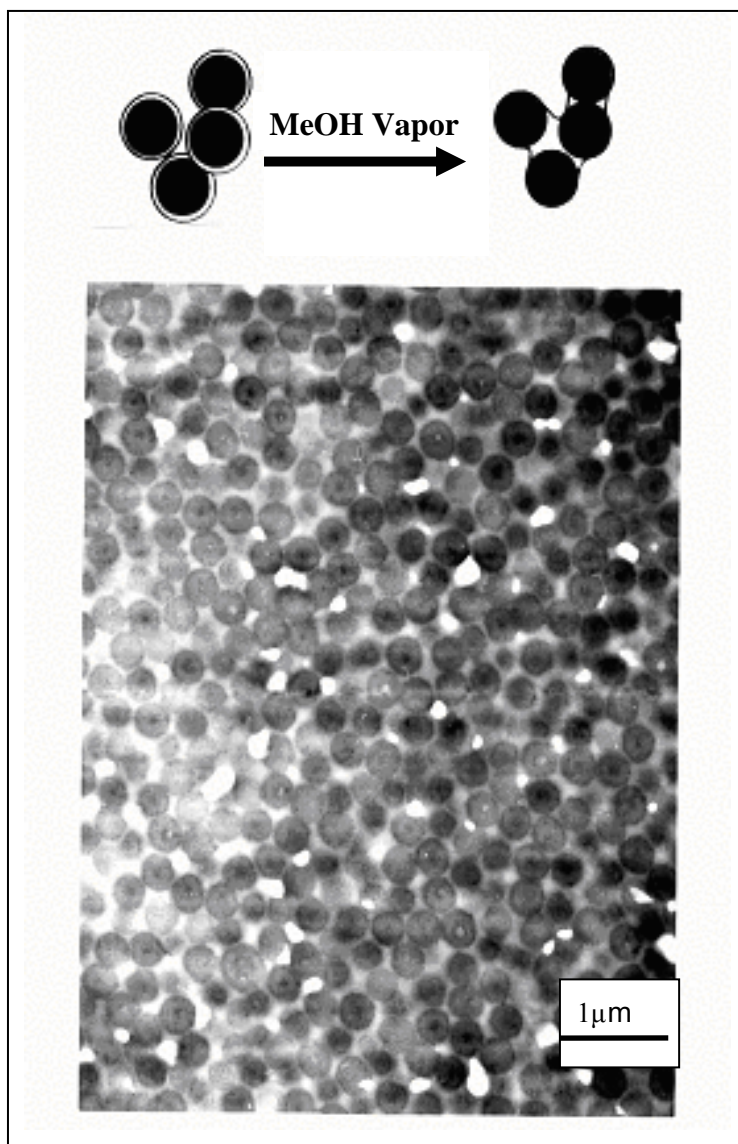


Figure 2-7 TEM image of seed type 4VP microsphere (A5) treated with MeOH vapor.

2-3 4VP ミクロゲルのヨウ化メチルによる四級化反応

2-3-1 四級化度 (EQ)

非架橋 4VP のヨウ化メチル (MeI) による四級化反応を、メタノール (MeOH) を溶媒に用い、均一な系で行った。ポリマ - 濃度を 10 wt% と一定にし、MeI と 4VP の仕込み比を変え ($\text{MeI}(\text{mol}) / 4\text{VP}(\text{unit mol}) = 0.25 \sim 1.09$)、室温で 12 時間反応させた。得られた試料について赤外吸収スペクトルを測定し、予め作成した検量線を用い、ピリジン環 (1600cm^{-1} の C=N 結合の伸縮振動) とその四級化物 (1640cm^{-1} の C=N⁺ の伸縮振動) との吸光度比から反応率 (四級化度, Extent of Quaterization (EQ)) を求めた。

また、水中でのミクロゲルの四級化反応を、仕込み比を変え ($\text{MeI}(\text{mol}) / 4\text{VP}(\text{unit mol}) = 0.125 \sim 1.00$)、密閉容器中激しく攪拌しながら、室温下で 12 時間行った。

検量線として用いた反応率と吸光度比の関係を Figure 2-8 に、均一系における仕込み比と赤外吸光スペクトルの変化との関係、および四級化率の変化をそれぞれ Figure 2-9 と Figure 2-10 に、水中不均一系の四級化率変化の結果を同じ Figure 2-11 にまとめた。

四級化に伴う水中でのミクロゲルの粒径変化は Figure 2-12 に示した。

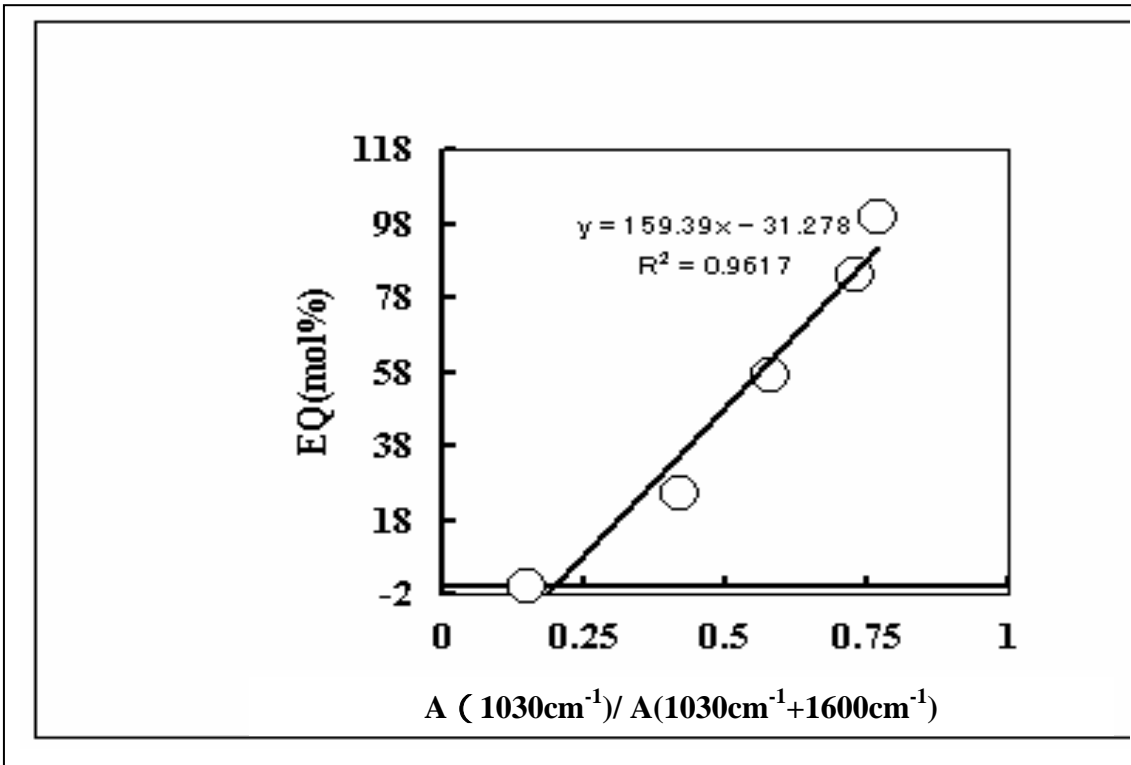


Figure 2-8 Calibration curve for extent of quaterization (mol%) of p4VP with MeI in MeOH.

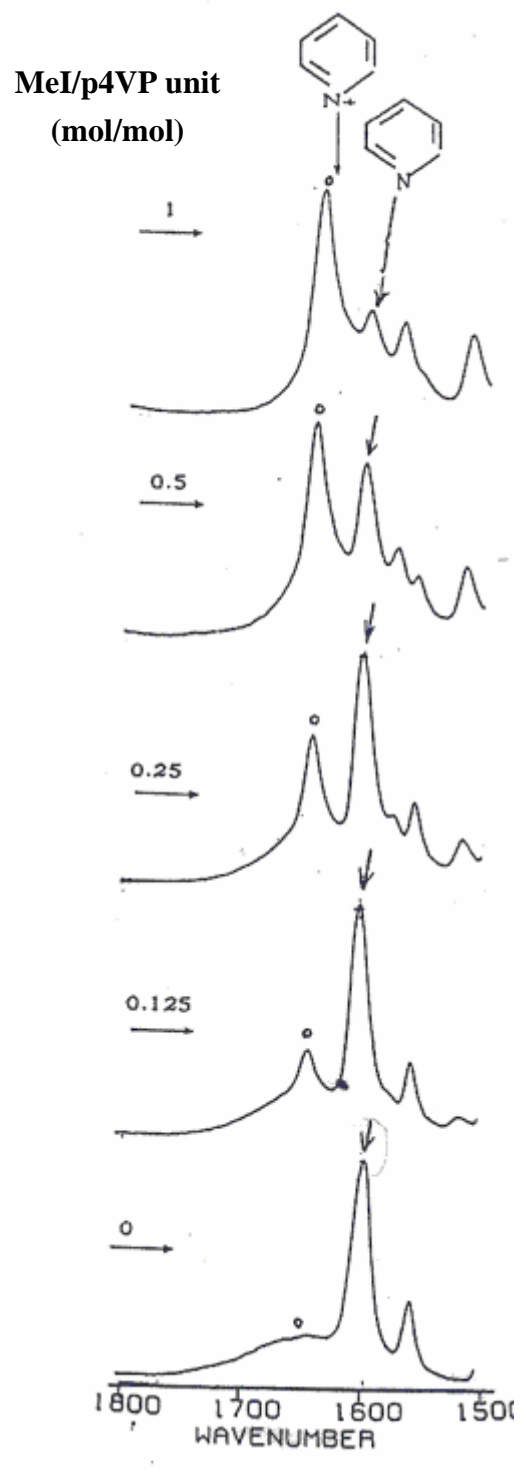


Figure 2-9 IR Spectrum of quaterization of p4VP polymers with MeI in MeOH at room temp., 24h.
(Polymer concn.:10% A4 MeOH solution.)

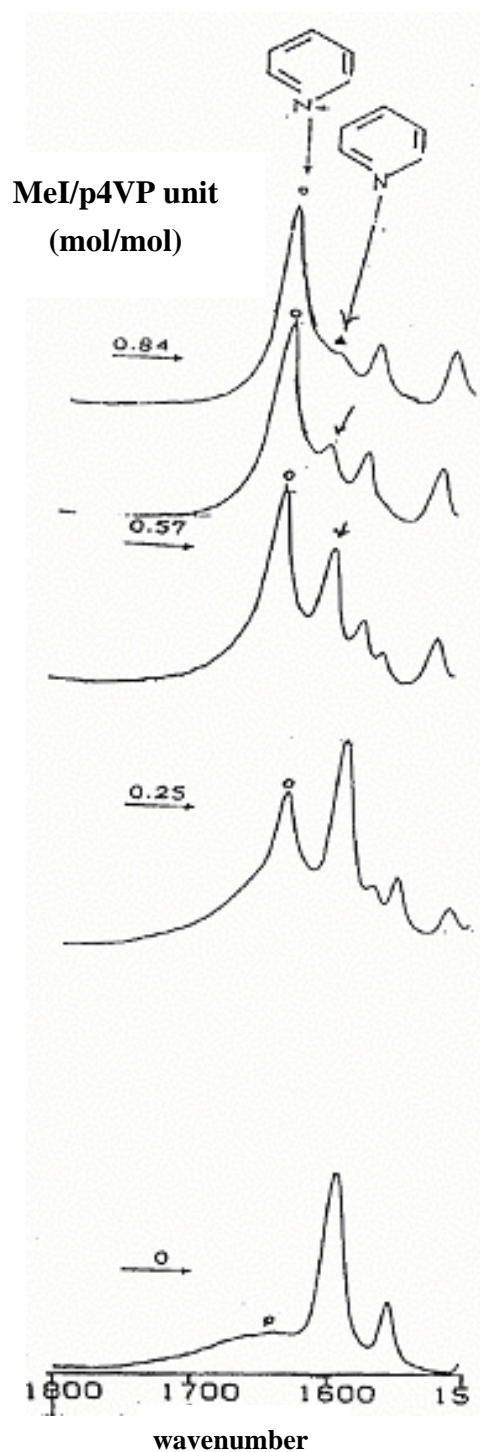


Figure 2-10 IR Spectrum IR of quaterization of p4VP polymers with MeI in water at room temp., 24h. (Polymer concn.:2% A2 aq. dispersion.).

2-3-2 四級化反応の結果

Figure 2-11 は均一系と不均一系での四級化反応の比較である。明らかのように両者の差はなく、分散系でも定量的に反応が進行していることが判った。

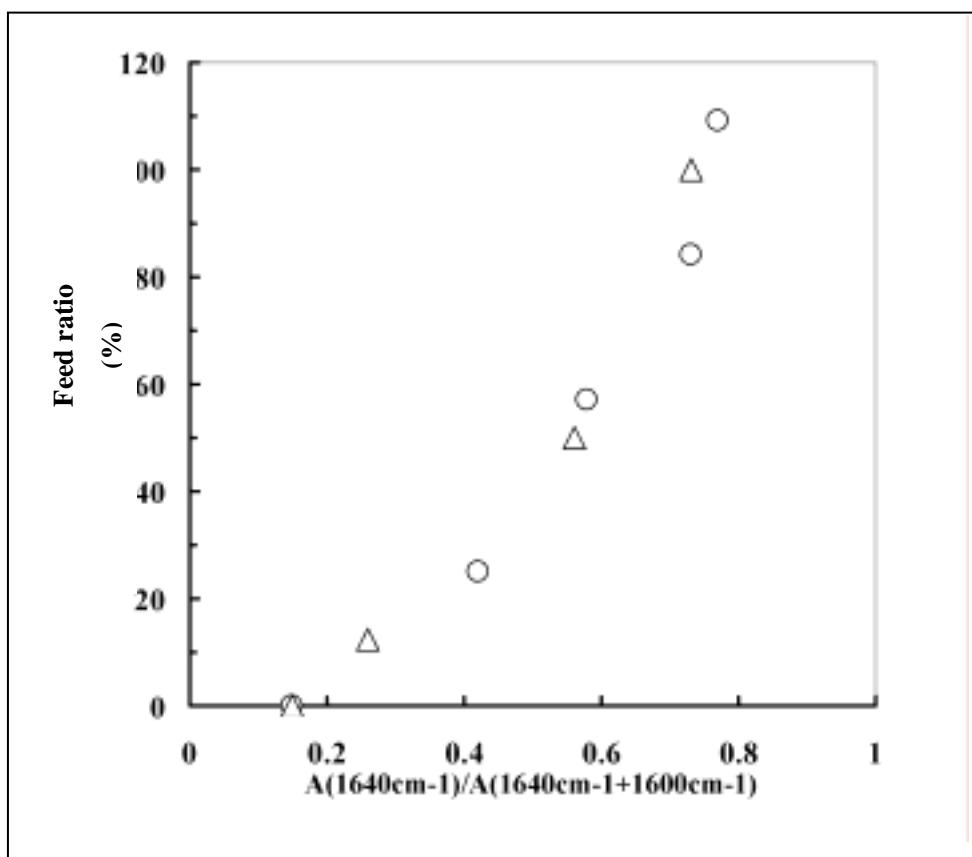


Figure 2-11 Intensity ratios of characteristic absorbance and feed ratios (CH_3I / (P4VPunit+ CH_3I), mol / mol) after same reaction time.

(○) 10 w% A4 MeOH solution, (△) 2 w% A2 aq. dispersion.

水中における MeI/A2 の四級化率 EQ と粒径特性の関係 (Figure 2-12) では、EQ が 25 - 50 mol% までの粒径分布は広くなるが EQ75、100 mol% では逆に狭くなった。この結果は、四級化反応が不均一に進行していて、反応が徐々に加速することをうかがわせる。反応の進行とともに、EQ の大きなマイクロゲルと小さなマイクロゲルが混在する状態になるのではないかとと思われる。

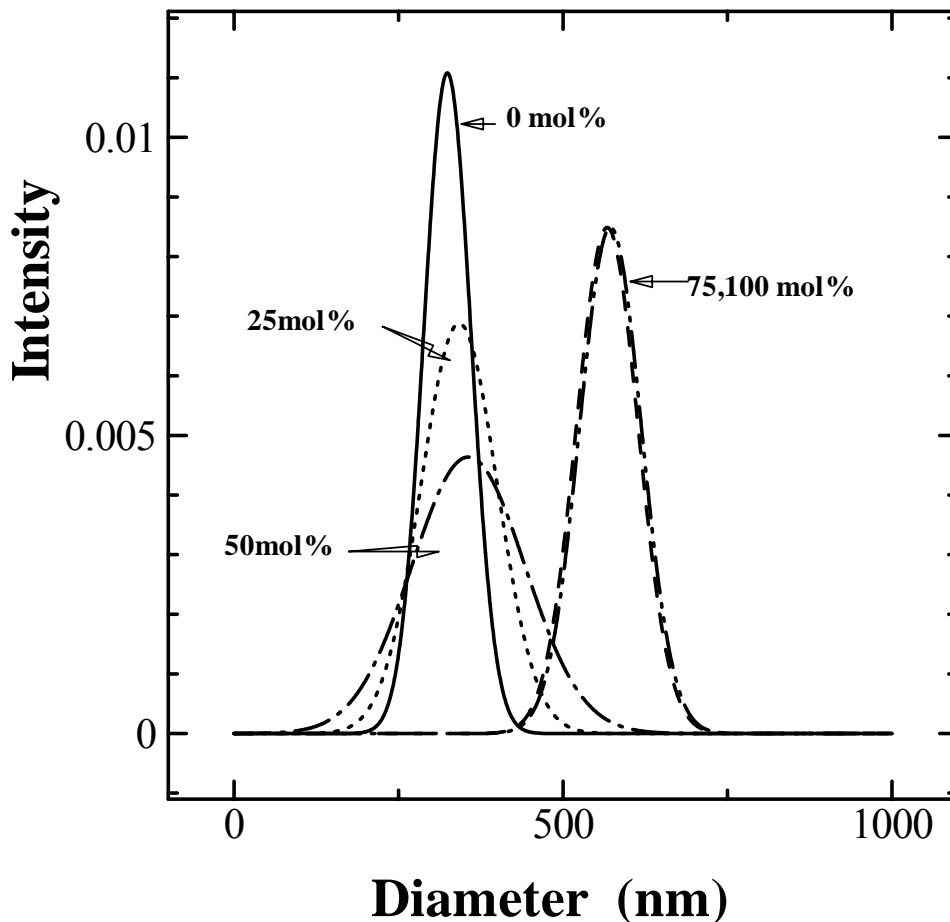


Figure 2-12 Variation of particle size and size distribution with extent of quaternization of A2.

Extents of quaternization: 0 mol%, 25mol%, 50mol%, 75mol% and 100 mol%.

2-4 製膜後のイオン交換要素の架橋

2-4-1 架橋方法

マトリックス相 (Cp) の架橋⁶⁻⁷ Cp 中のアクリルアミド単位とグルタルアルデヒド(G.A.) の反応によって架橋を行う。ガラス製のシャーレに仕込み比を変えて入れ、密閉して10日間風乾・キャストする。その後、このシャーレを塩酸雰囲気満たし7日間静置後、膜10wt%の酢酸ナトリウム水溶液に入れ中和後十分に水洗した。さらに脱イオン水に浸漬して1日後表面の水を充分拭き取り、式(2-1)より平衡膨潤率(Q, Equilibrium Swelling degree)を求めた。

$$\text{平衡膨潤率 } Q = ((W_{\text{wet}} / W_{\text{dry}}) - 1) \times 100 \quad (\%) \dots\dots(2-1)$$

ここで、Q：平衡膨潤率、 W_{wet} ：含水重量、 W_{dry} ：乾燥物重量である。

各イオン交換要素の橋架け反応を、模式図として Scheme 2-2 にまとめた。

4VP ミクロスフェアの架橋 密閉ガラス容器の中を MeOH、DIB 雰囲気下にして膜にさらし、4 VP ミクロスフェアを四級化と同時に架橋した。四級化の度は IR スペクトルの吸光度比から算出した。この詳細は第 3 章で述べる。

2-4-2 架橋反応の結果

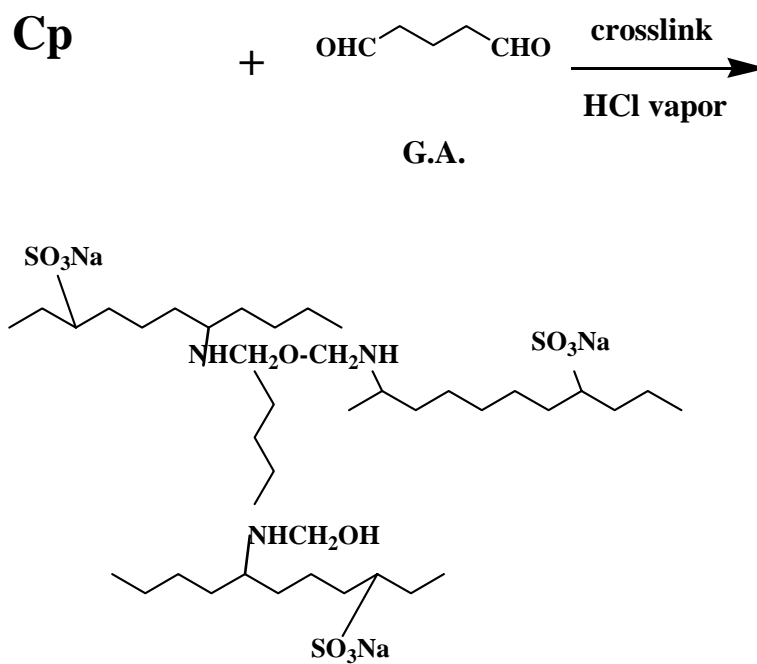
Table 2-5 に pAAm とグルタルアルデヒド (G.A.) の混合割合と、得られた膜の平衡膨潤率 (Q) をまとめた。

Table 2-5 Relationship between Q and degree of crosslinking by G.A.

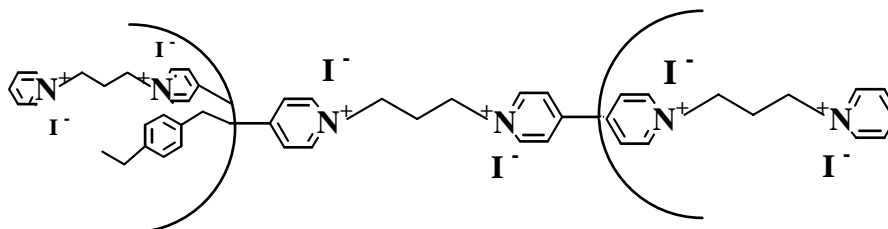
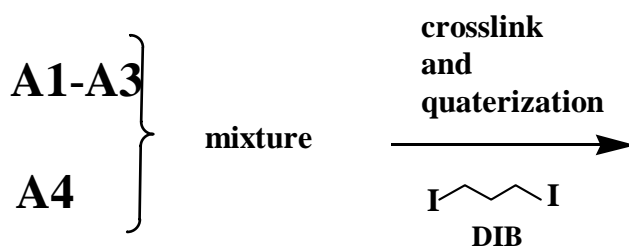
code	G.A./ pAAm mol/mol	Q %	state of membrane
SN-1	1.00	370	soft
SN-2	0.75	245	hard
SN-3	0.50	230	hard
SN-4	0.25	300	hard

Cp 中の pAAm unit に対して G.A. が 0.75-0.50 mol 比で Q が最小となり、1.0 と 0.25 の両極が大きい。これは G.A. が 1 分子に 2 個のアルデヒド基を持っているので、pAAm 基に対しては 1/2 モルが当量であることによるのであろう。

1. Crsslink of Cp



2. Crosslink and quaterization with DIB of p4VP microspheres



Scheme 2-2 Crosslinking of anionic and cationic elements.

2-5 結論

1. 陰イオン交換成分として 4VP ミクロスフェアに要求される条件は、(1)粒径が 1 μm 以下であること、(2)強塩基性サイトを持つことである。

(1) の要件は合成した p4VP ミクロスフェアは全て直径 230-350nm の範囲で合成されており満足するものであった。(2)の要件は、p4VP は四級化することによって強塩基性になる。また、4VP ポリマーは疎水性から親水性に変わるので、疎水性のヨウ化メチル (MeI) が 4VP ミクロスフェアの内部まで四級化ができるか疑問であった。また荷電モザイク膜は 4 級化前で製膜するので四級化条件の検討は重要である。

4VP ポリマーの均一系 (メタノール) と不均一系(水中)で四級化反応を行った結果、両方の系とも定量的に四級化反応が進行したことを確認できた。

2. 陽イオン交換成分(Cp)に要求される条件は、この成分が膜のマトリックを兼ねるために、製膜並びに使用に耐える膜を調製できることである。架橋量の調整により、十分な強度を持つ膜が得られることが判った。Cp の分子量については第 3 章で再論する。結論として本研究で使用した Mn が 4 万程度の分子量が良好な結果をもたらした。

以上、この章で述べた陰陽交換成分は荷電モザイク膜の要求される基本条件を満たした。p4VP ミクロスフェアを連結し固定するためにジヨードブタン (DIB)を用いて架橋と同時に四級化したが、この反応については第四章で再論する。

2-6 文献

- [1] A.Kotera, K.Furusawa and Y.Takebe, *Kolloid .z.polym.*, **237**, 677 (1970)
- [2] A.Homola and R.O.James, *J.colloid Interface Sci.*, **250**, 908 (1972)
- [3] Guang Hui MA and Takasi Fukutomi, *J.Applid Polym. Sci.*, **43** 1451 (1991)
- [4] M. Okubo, Y. Katayama, and Y. Yamamoto, *Colloid. Polym.Sci.*, **269**, 217 (1991)
- [5] Yi-Cherng Chen, Victoria Dimonie, and Mohamed S. El-Aasser, *Macromolecules* , **24**, 3779 (1991)
- [6] Takasi Fukutomi, Yoshihisa Imori, Reiko Saito, and Koji Ishizu ,*J.Applid Polym Sci.*, **44**, 737 (1992)
- [7] 川原 順一, 古賀 義紀, 一条 久夫, 平佐 興彦 , 久保田 正明 第7回 高分子ゲル研究討論会(1995)

付記

1. 試薬

4-vinylpyridine (4VP) は、使用直前に減圧蒸留した後冷暗所に保存したものを使用した。divinylbenzene (DVB、m- and p-mixture、ca55%)、iodomethane (MeI)、50% glutaraldehyde aq. (G.A.)、acetone、sodium styrenesulfonate (SSS)、acrylamide (AAm)、2,2'-azobis(2-methyl-propioamidine) dihydrochloride (和光純薬 V-50)、AIBN は市販品をそのまま使用した、水は、イオン交換樹脂(オルガノ社：10G型)で脱イオンした水を使用した。

2. 測定機器

マイクロスフェアの水中での粒径は光散乱光度計(DLS：COULTER社 N4)によって、また乾燥時の粒径は走査型電子顕微鏡(SEM：日立製作所製 S-530)、およびスパッタリング装置(EIKO社：イオンコータIB)を用いて行った。膜の内部構造は透過型電子顕微鏡(TEM：日立製作所製 H600A)によって観察した。

第3章

塩基性マイクロゲルと直鎖状スチレンスルホン酸混合系の挙動

3-1 はじめに

荷電モザイク膜は異種イオンの複合体である。本研究はアニオン、カチオンの高分子を直接混合できればイオン交換量は厳密に調整できる特徴がある。

通常異種イオンの混合物はポリイオンコンプレックスを形成して急速凝集を起こし製膜できないので、一般的には非イオン性の高分子を製膜し、その後アニオン、カチオンのイオン交換基を導入する。この場合イオン交換量を当量に調製することが困難である。安定な分散系を得ることが荷電モザイク膜の製膜には最も重要な技術である¹⁻³。実際に「緒言」で述べたように、異種イオンのマイクロスフェア同士の混合では、急速に沈殿が生ずる。

本研究では膜修飾の煩雑を考え、アニオン性直鎖高分子とカチオン性マイクロスフェア《マイクロゲル》の直接混合を先ず検討した。

Table 3-1 Stability of mixtures of anionic and cationic polymer in water

Mix. No.	Polymer	State
1	Cp ^{a)} / Aqt. ^{b)}	coagulation
2	Cp / A	dispersion

a) Linear poly sodium salt of styrene sulfonate.

b) Quaterized microgel of poly (4vinyl pyridine).

Table 3-1 には陰・陽イオン交換成分の混合時での単純な混合による溶液の安定性を示した。陰イオン交換成分として4 VP ミクロゲル (A)とその4級化物(Aqt.)、陽イオン交換成分としてはスチレンスルホン酸共重合体(Cp)を用い、Cp (unit) / p4VP (unit) = 1 (mol/mol)で単純に混合し状態を観察した。

Mix. No.1 は強酸 - 強塩基の組み合わせであり、荷電モザイク膜調製において最も短い工程である。しかし、この組み合わせは混合時に凝集体を形成し膜の

調製は不可能であった。

Mix. No2 の安定性は特異的である、これは強酸の Cp は分子量が 48000(2 章、2-5 参照) と比較的小さく、弱塩基の 4VP ミクロゲルは疎水性である特性をもつ組み合わせである。この系を利用すれば、製膜後に四級化反応と、マトリックスの橋かけのみで膜が得られると期待される。

次に荷電モザイク膜の具えなければならない必須の構造については、4 VP ミクロゲルの連続連結性と言う観点から、SEM 観察と電気伝導度()で詳細に調べた。

3-2 ポリマーイオン安定系 A2 / Cp の挙動

4 VP ミクロゲル(A2)は水に分散しているが、A2 の乾燥物は水には再分散せず凝集体のままである。前章で述べたが、良溶媒の MeOH に対しては再分散する。

本実験では A2 と直鎖状の強酸ポリマー Cp との分散安定性を解明するために、(1) A2 のミクロゲルを Cp 存在下で乾燥した時に、その乾燥物は再分散するのか、するとすれば Cp の量には依存するのか、また再分散した形態は乾燥する前との違いがあるのか、

(2) A2 の表面に付着している Cp の量はどの程度か、またその処理体の特性はどうか、

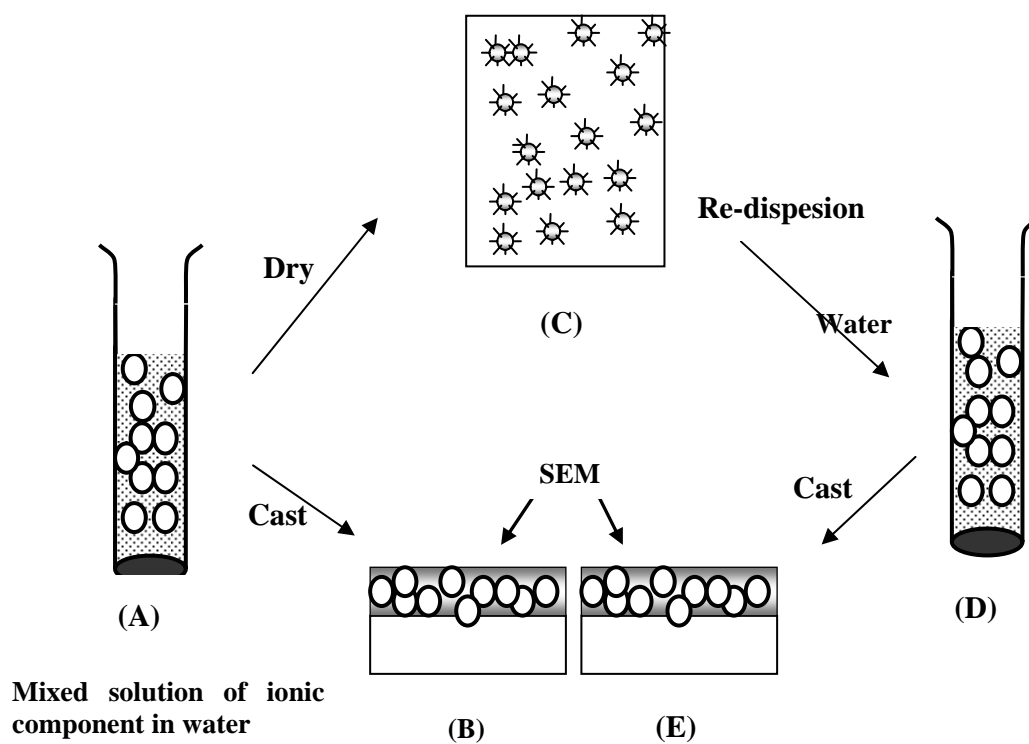
を調べた。

A2 と Cp とを、広範な量比で混合して水分散液の安定性を調べたところ、全ていかなる凝集体も認められなかった。次に Scheme 3-1a、b に示したスキームに従って混合物を作製し、混合物の再分散性、A2 への Cp (IpSSS 鎖) の付着量を調べた。付着量の決定は IR スペクトルの 1600 cm^{-1} のピリジン環、 1030 cm^{-1} のスルホ基の吸光度比から求めた。Figure 3-1 は Table 3-2 の混合物の IR スペクトルである。ここで用いた検量線を Figure 3-2 に示した。この図から最小二乗法によって式 3-1 を得た。

再分散性(Scheme3-1a)の検討プロセス

(1) Scheme 3-1a

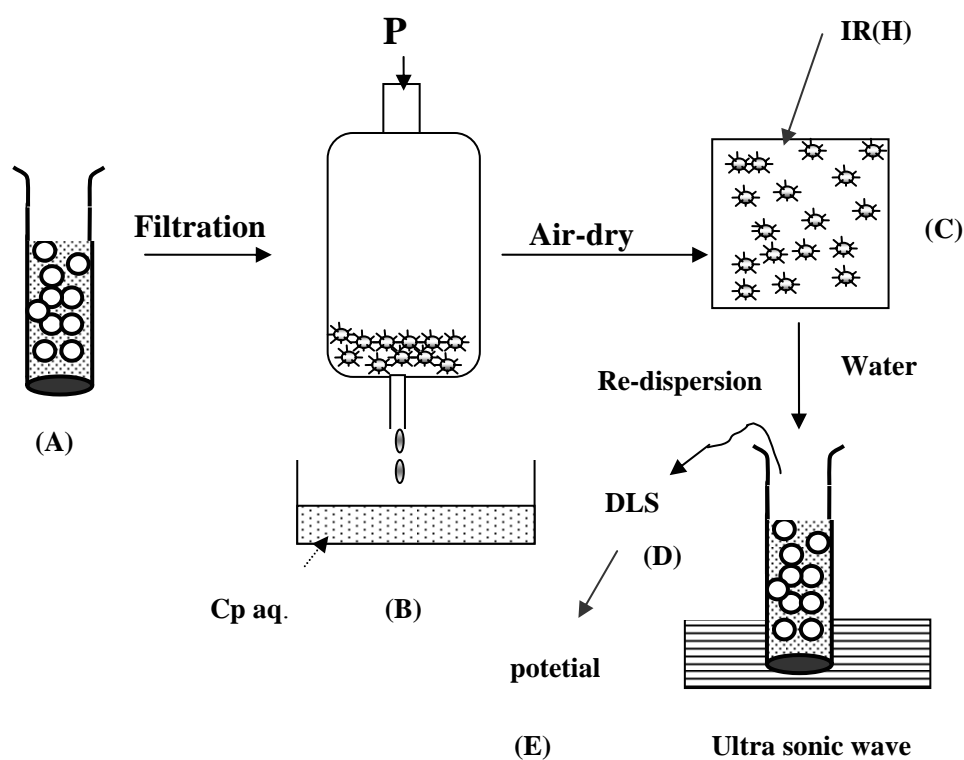
Table 3-2 の B1-B5 の混合液 (サンプル:A) をガラスプレートにキャスト風乾した SEM 写真(B)と、サンプルAを乾燥(C)後水で超音波を使って再分散 (D) した液をガラスプレートにキャストした SEM 写真 (E) で比較した。



Scheme 3-1a Treatments to investigate dispersion structure of mixed microgels.

(2) Scheme3-1b

A2 への Cp (pSSS 鎖) の付着量と特性は Table 3-2 のサンプル B-5 混合水分散液 (A) を加圧濾過機 (B) (アドバンテック社製: KST-90UK) で濾過し、十分水洗し室温で風乾した。この乾物(C)に水を入れ超音波で再分散させた (D)。得られた分散液を動的光散乱(DLS)で粒径を求めた (D)、粒子の表面荷電をゼータ () 電位 (PEN KEN INC:LAZER ZEE METER MODEL) で測定した (E)。さらに試料を乾燥させ(C) の IR 吸光度比を式 3-1 に入れ A2 に付着している Cp 量(mol%)を求めた。



Scheme 3-1b Treatment to investigate adsorption of anionic polymer (Cp) on cationic microgel (A2) of A2/ Cp mixture.

pSSS unit / p4VPunit
(mol/mol)

0.025

0.1

0.25

0.5

1.0

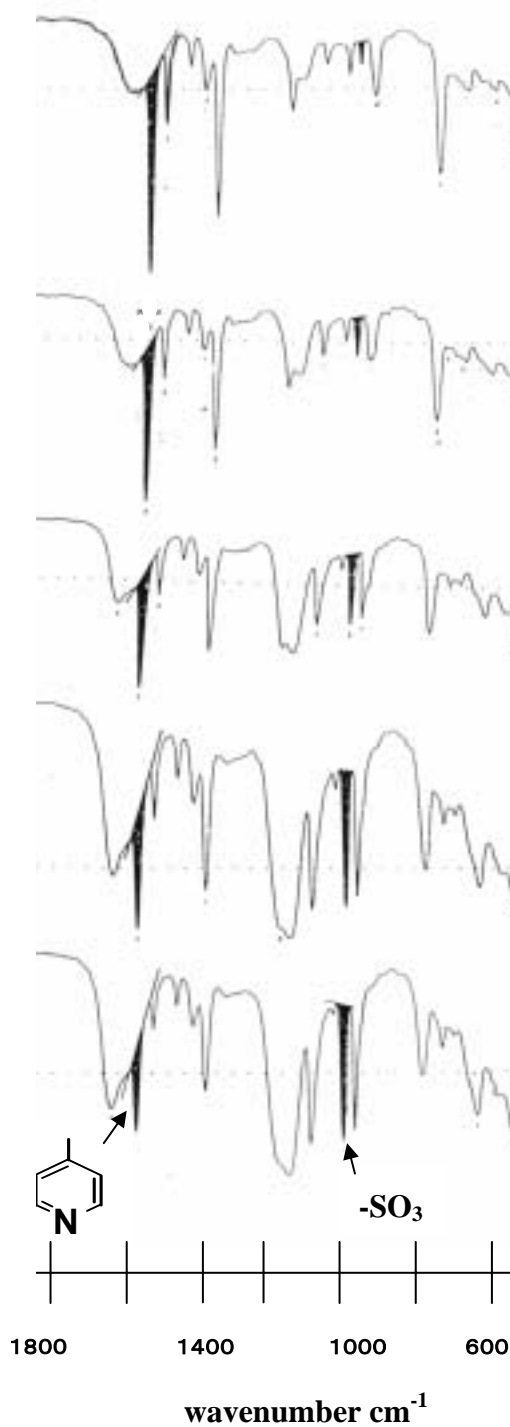


Figure 3-1 IR spectrum of Cp / A2 mixture.

Table 3-2 Relationship between ratios mol and weight of A2 ^{a)}/ Cp ^{b)} mixture

code No	pSSS unit/ p4VP unit (mol/mol)
B1	0.025
B2	0.10
B3	0.25
B4	0.50
B5	1.00

a) p4VP/DVB=10/1(w/w):A2 type, polymerization method-a.
 b) pSSS/pAAm=75/25(w/w).

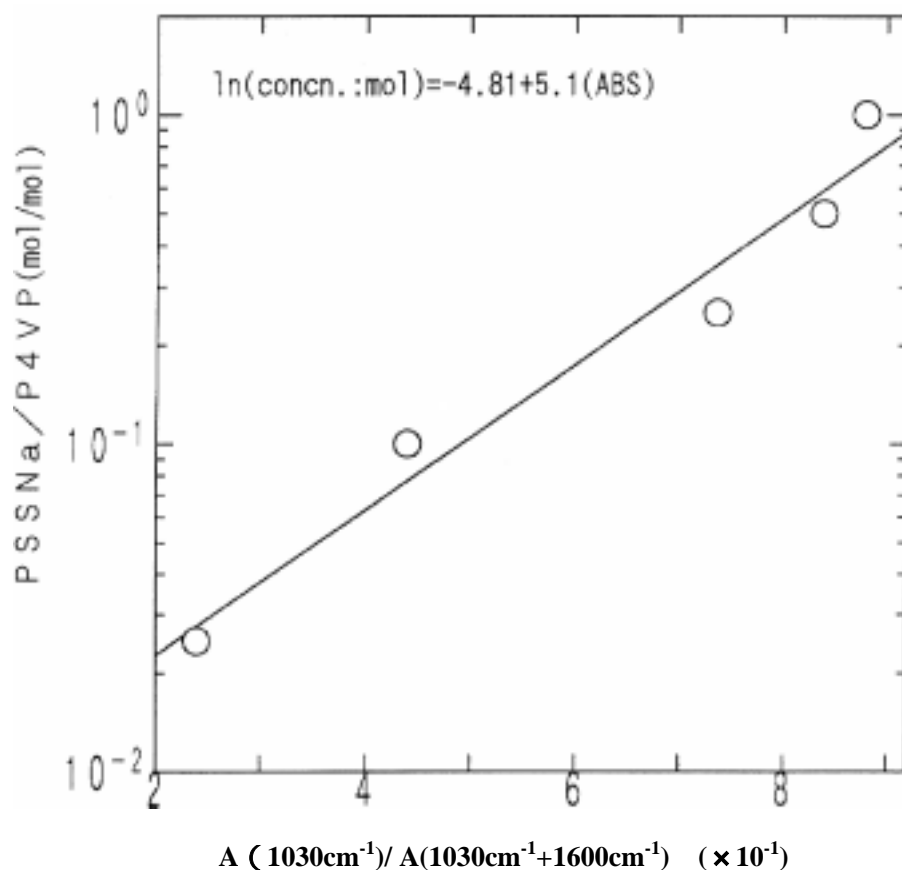


Figure 3-2 Calibration curve of pSSS unit / p4VP unit (mol/mol) Vs ABS ratio.

$$\ln Y = -4.81 + 5.10x \quad (3-1)$$

ここで、 $Y = \text{pSSS/p4VP}(\text{mol/mol})$, $x = A_{1030\text{cm}^{-1}} / A_{(1030\text{cm}^{-1} + 1600\text{cm}^{-1})}$: 吸光度比

3-3 ミクロゲルの連結性

A2 の膜中でのミクロゲル粒子の連結性は以下の方法によって確かめた。

(1) 膜表面の形態観察

Table 3-2 に示した B1-B5(Cp / A2) 混合系の分散液一滴をガラスプレート上に滴下し、風乾して SEM 写真を用いて観察した。

(2) 膜の電気伝導性

膜調製：非電気伝導性のエチレン - 酢酸ビニル共重合体(EVA)と電気伝導性の A2 (4 級の p4VP unit に対して当量 MeI で 4 級化した物、第 2 章の A2qt-1 をいろいろな割合で混合し、この水溶液をキャストし厚さ約 100 μm のフィルムに調製した。

電気伝導度測定：1 cm^2 の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 6V の電圧をかけ 30 秒後の電流(mA)を測定し、(3-2)式より電気伝導度()を決定した。

$$\sigma = 1 / R = (I/R) / (I/s) \quad (3-2)$$

σ :電気伝導度(electrical conductivity)、 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) ; 抵抗率(resistibility) ($\Omega\cdot\text{m}$)、
 l :膜の厚さ(thickness)(m)、 s :電極面積(area)(m^2)、 R :電気抵抗(electrical resistance) (Ω)

3-4 結果及び考察

3-4-1 A2 / Cp 混合系の挙動

(1) A2 / Cp 混合系の分散体キャスト物の SEM 観察

A2 / Cp 混合系は全ての混合系で再分散した。

Figure 3-3 に混合した後ただちにキャストした膜と乾燥後水に再分散性させたキャスト膜の SEM を揚げた。

Fig.3-3 より、乾燥前後と全く同じ形態を示しており、粒子が凝集したような形態は認められなかった。A2 単独の乾燥物は再分散できず、凝集体のままであることから、Cp 中の pSSS 鎖が少なくとも 2 mol%でも再分散に効果あることが分かった。A2 に関与している Cp 量は 2mol%以下と推定された。

pSSS / p4VP
(unit-mol / unit-mol)

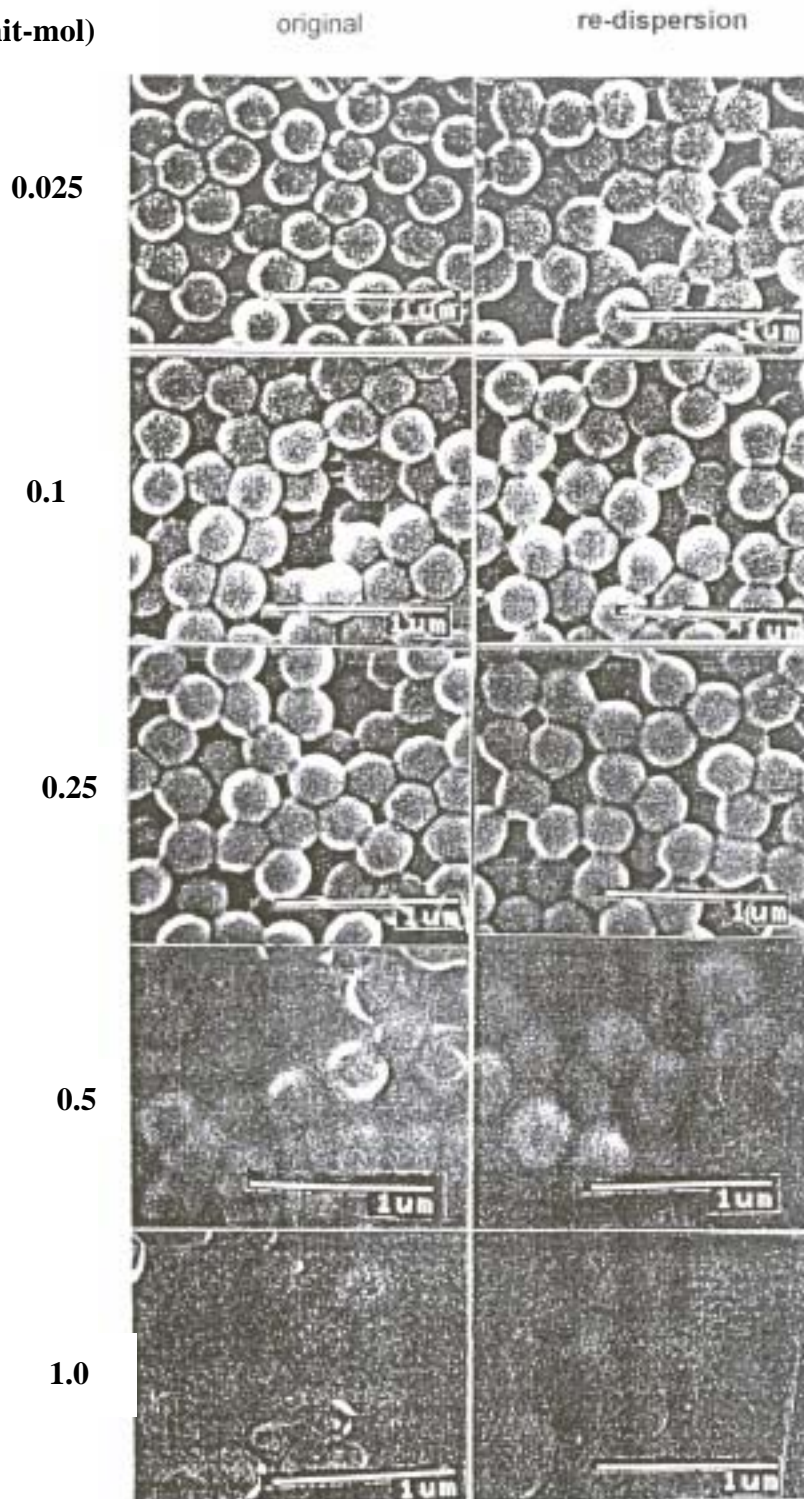


Figure 3-3 SEM image of cast on glass A2/Cp mixture.
(a) Scheme 3-1a (B), (b) Scheme 3-1a (E)

(2) A2 への Cp (pSSS 鎖)の付着量

A2 / Cp (pSSS/ p4VP=1(mol)/(mol)) 混合体を濾過水洗した A2 の IR を Figure 3-4 に示した。表面に付着した Cp 量は式(3-1)より算出した。

その結果は pSSS unit / p4VP unit = 0.01 (mol/mol) ; 1mol%であった。

また、直径 150nm の A2 の全 4 VP ユニットに対してスフェアの表面に存在する p4VP ユニットは約 2.7%である。これから、A2 表面の約 40%は pSSS で覆われている。Cp に換算すると約 57%程度付着していることが判った。(計算はこの章末に記した)。

この結果は(1)の推論と一致するものであり、A への Cp の付着は粗の状態であることが分かった。

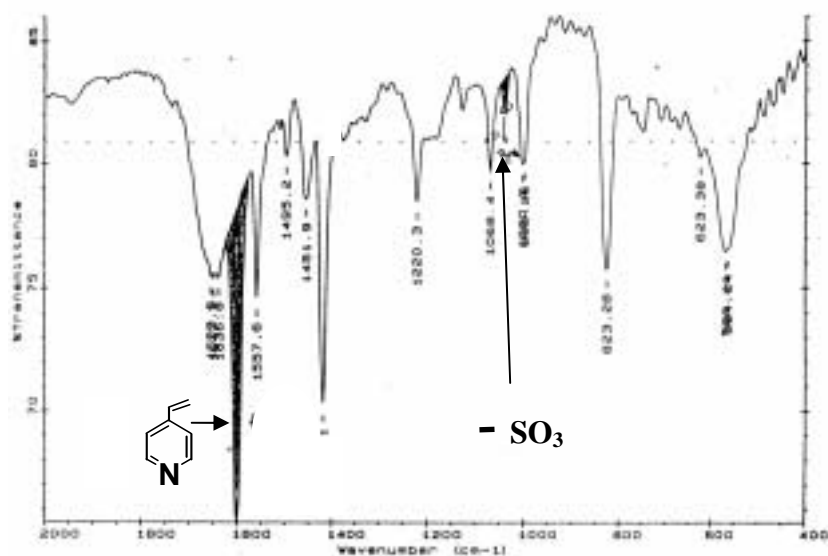


Figure 3-4 IR spectra of A2 after filtrated mixing solution with Cp.

Table 3-3 にこの乾燥物を水で再分散 (B5F) させ DLS で測定した結果をまとめた。ほぼもとのものと同じ粒径と粒径分布を示している、また A2 の乾燥物は水に再分散しないことから A2 の表面に Cp が吸着していることを示している。

Table 3-3 Particle sizes of A2 filtrated from A2/ Cp_{aq.}-system

code	D nm	SD nm
A2	205	41
B-5F^{a)}	236	64

a) Filtrated from B-5 mixture soln.

(3) ゼータ () 電位

表面の性質を知るために 電位を測定して得られた結果を **Table 3-4** にまとめた。

Table 3-4 potentials ^{a)} of A2 and its treatment of Cp

polymer	potential(mv)
A2	+37
B-5F	-0.5

a) Voltage: 100V, solvent: water.

A2 はカチオン性を示しているが、処理体 (B5F) はほぼ中性状態であった。このことから Cp の溶液中では、pSSS 鎖が A2 に相溶している状態にあると考えられる。また、この乾燥物は MeOH 溶媒には再分散しなかった。これらの結果から A2 の表面には約半分程度はアニオン性の Cp に覆われ、表面的の性質は親水性である。しかし、荷電的には中性に近く、粒子間反発も小さいため良く分散していると考えられる。

また、乾燥時には第 1 章で述べた福富、小城 (第 1 章、文献 16 参照) らが示した粗の系 (樹枝状) 凝集体となっていることが示唆された。

3-4-2 ミクロゲル(A2)の膜中の連結性

(1) 膜表面の SEM 観察

A2/Cp の混合物をガラスプレートにキャストした膜表面の SEM 写真 (大気側面) を **Figure 3-5(a-d)** に示した。SEM 写真(**Fig. 3-5 a-c**)から A2 の含有量が 30

wt%以上では、表面にある A2 スフェアの一部が 膜表面上で完全に露出しており、17 wt % (Fig.3-5d) では表面層の A2 は 膜の中にほぼ完全に埋もれているものと一部大気中に出ているものが混在している様子が観察された。

このことから表面層にある A2 の一部が膜表面に露出するのに必要なマイクロスフェアの限界量は 25-30wt%付近にあるものと推定される。

実際の荷電モザイク膜では四級化による分子量の増大と含水によって粒径が大きくなるので、若干この数値は小さくなると考えられる。

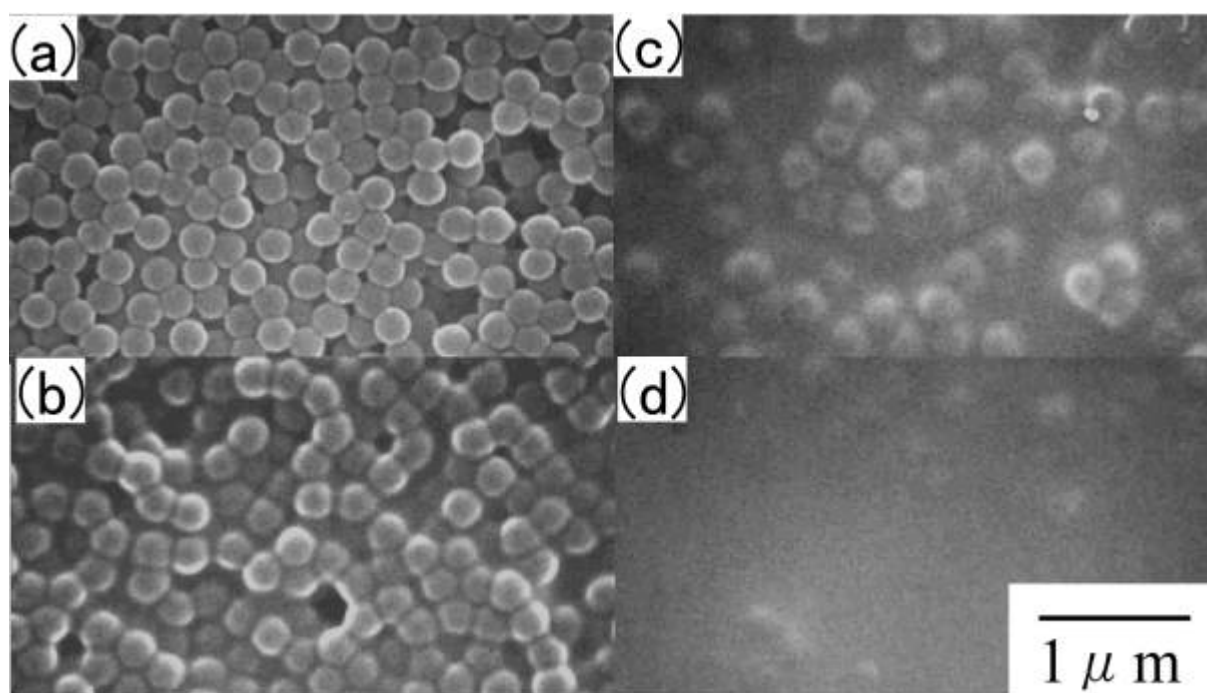


Figure 3-5 SEM micrographs of membranes surface composed of A2 in Cp matrix.

A2 (wt %): (a), 62.9; (b), 49.5; (c), 28.9; (d), 17.5.

p4VP (unit mol)/pSSS (unit mol): (a), 4; (b), 2; (c), 1; (d), 0.5.

(2) 膜の電気伝導性() **Figure 3-6** に電気伝導性のマイクロゲル(A2q-1)を非電気伝導性ポリマー(EVA)マトリックス中に分散した膜の電気伝導度と A2qt-1(100% 4 級化物)含有量の間を示す。

EVA 中の A2qt-1 () 含有量が約 20-30 wt %を超えると急激に電気伝導度() が大きくなっていることが分かった。含有量 40 wt %以上の の低下は膜の膨潤によってイオン伝導性の残基の濃度が低下したことによると考えられる。また、70 wt %以上では膜が脆弱となり、測定は不能であった。(1)で述べた SEM

写真の四級化前の A2 に換算 () すると 15 wt% になる。(1) の結果より少ない量で急激に連結している。以上、SEM 観察と の測定から、A の膜の両表面と内部を貫く連続的連結性の臨界点は A 含有量が 20wt% 付近にあるものと考えられる。

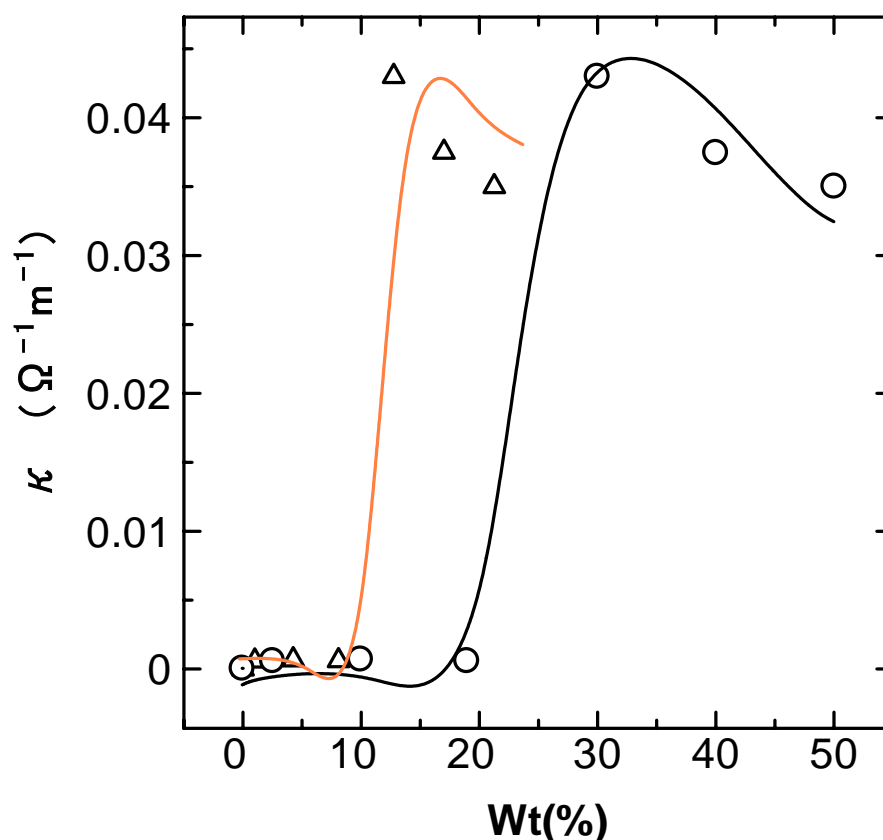


Figure 3-6 Electrical conductivity () and A2qt-1 content in EVA matrix. ○A2qt-1, △A2 (calc.)

3-5 結論

1. 異種イオン混合体で A2 と Cp が安定した混合液を調整できる理由は A が疎水性電解質であること、Cp の分子量が比較的小さいこと、であった。

A 表面の Cp 付着量はマイクロスフェア表面の p4VP ユニットに対して 60mol% 程度であった。結論として、A 表面は粗の状態に Cp に覆われている。

この結果は 電位の測定、Cp 処理後の A が MeOH に再分散しないことから

裏付けられた。

2. p4VP ミクロゲル(A2、 A2qt-1)は、膜中に 20-25wt%以上存在すればお互いが連続的に連結することを示していた。

以上からこの系からの荷電モザイク膜の調製は可能と考えられる。

3-6 文献

[1] 中村 光男, 平成二年度東京工業大学高分子工学科修士論文

[2] M.Tsumoto, T. Ichino, J. Stevenrutt, S. Nishi, *J.Polymn.Sci.partA, Chem.***32**, 2501, (1994)

[3] J.Stevenrutt, M.Tsumoto, T. Ichino, S. Nishi, *J.Polymn.Sci.partA, Chem.***32**, 2505, (1994)

付記

1. A の表面に付着する Cp(pSSS 鎖)の見積もり

(1) 計算の手順

A の直径から 1 粒子の体積算出： (V_a)

V_a から p4VP 1 ユニットの直径分を除いた体積を求める： (V_b)

V_a の p4VP ユニット数： N_a

V_b の p4VP ユニット数： N_b

4 VP 表面一層のユニット数： $N_a - N_b = N_d$

A 1 粒子 4 VP p4VP ユニット数に対する

表面一層のユニット数の割合： N_d/N_a

IR より求めた C_p が A 付着した量と

比較する。

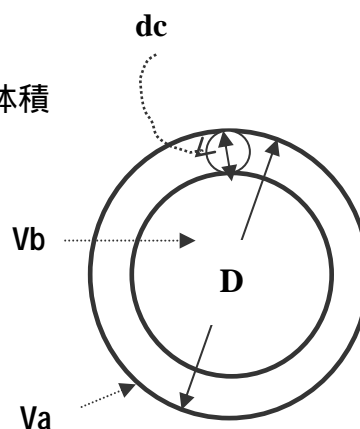


Figure of A

(2) 計算結果

記号	単位	結果	説明
D	nm	150	Aの直径nm
Va	nm ³	1.77×10 ⁰⁶	Aの体積
Vb	nm ³	1.72×10 ⁰⁶	4VP 1ユニットを除いた体積
Vx	nm ³	1.73×10 ⁻⁰¹	4VP1個の体積
N	個	6.02×10 ²³	アボガドロ数
Nx	個	5.79×10 ²¹	A1g当たりの4VP ユニットの数
Ny	個	5.79	1nm ³ 中のp4VP数
dc	nm	6.91×10 ⁻⁰¹	A表面4VPユニット1個の直径
Na	個	1.02×10 ⁰⁷	Va中の4VPユニットの数
Nb	個	9.91×10 ⁰⁶	Vb中の4VPユニットの数
Nc	個	5.79	nm ³ 中の4VPユニットの数
Nd	個	2.80×10 ⁰⁵	表面一層の4VPユニットの数
ra	nm	75.0	Vaの半径(nm)
rb	nm	74.7	Vbの半径(nm)
rc	nm	3.46×10 ⁻⁰¹	A表面4VPユニット1個の半径nm
Va-Vb	nm ³	4.84×10 ⁰⁴	A表面4VPユニット1個相の体積
P	%	2.74	全体に占める表面の数の割合

計算手順

A 1 粒子の粒径 D=150nm の体積

$$V_a = 4/3 \cdot \pi \cdot (D/2)^3 \dots\dots\dots(1)$$

密度 () = 1 (仮定) すると 1cm³ の体積

$$m^3 \equiv 1g \equiv 10^{21} nm^3 \dots\dots\dots(2)$$

g 当たりの 4 VP (p4VP unit: MW=104) ユニットの数

$$N_x = N / MW(104) \dots\dots\dots(3)$$

1nm³ 中の 4 VP ユニットの数

$$N_y = (3) / 10^{21} nm^3 \dots\dots\dots(4)$$

A 中の 4 VP ユニットの数

$$N_a = N_y \cdot V_a \dots\dots\dots(5)$$

4 VP ユニットの体積

$$V_x = V_a / N_a \dots\dots\dots(6)$$

4 VP ユニットの半径

$$r_c = (V_x \cdot (3/4))^{1/3} \dots\dots\dots(7)$$

A の 4 VP ユニットの 1 層除いた体積

$$V_b = 4/3 \cdot \cdot (D/2 - d_c)^3 \dots\dots\dots(8)$$

A の 4 VP ユニットの 1 層の数

$$N_d = (V_a - V_b) \times N_y \dots\dots\dots(9)$$

ゆえに

A の 1 粒子の全 4 VP ユニット数に対する表面 1 層の 4 VP ユニット数の比率(P)

$$\underline{P(\%) = (N_d) / (N_a) \times 100} \dots\dots\dots (10)$$

2. 試薬および原料

- (1) iodomethane (MeI), glutaraldehyde (GA) (和光純薬 V-50), 水はイオン交換樹脂 (オルガノ社 : 10 G 型) で脱イオンし精製したものを使用した。
- (2) 4VP ミクロゲルは A2 を第 2 章の方法 1、2 で調製した。
- (3) Cp は第 2 章に示したものをを用いた。

第4章

荷電膜の調製と膜透過特性

4-1 はじめに

直鎖状ポリスチレンスルホン酸ナトリウム共重合体(Cp)マトリックスに4VPマイクロスフェア A1、A3、A4、A1/A4=1 (w/w)を p4VP / pSSS=1 (mol/mol) の比率で混合し、荷電モザイク膜を調製した。膜評価は KCl の膜透過特性と glucose 混合液からの膜透過の流束比()で行った。具体的には (1) KCl の流束(J_{KCl})、(2) KCl の透過率 (P_s)、(3) KCl の負の浸透圧 (J_v)、(4) 低分子量の電解質と非電解質の分離性()、(5)原料である陰・陽のイオン交換成分の膜と比較した。

4-2 膜調製

4-2-1 イオン交換膜の調製

(1) 陽イオン交換膜：

Cp 膜：pAAm / G.A.=1(mol/mol)で、後述する**プロセス a** の工程 A-D と F で処理した。

(2) 陰イオン交換膜：

A4qt-1 膜：10wt% A4 MeOH 溶液をキャスト後(A4 膜)**プロセス a** の工程 E と F で処理した。**A2qt-1 膜**；A2 はそれ自身では製膜できないのでゴム系の製膜材と混合しキャストして膜を得た。具体的には A2qt-1/ poly(St-co-Bd)=1 (wt/wt)からなる水分散体からキャストし、**プロセス a** の E と F で処理し p4VP の 4 級化と架橋処理をした。

4-2-2 荷電モザイク膜調製

(1) プロセス a

配合、工程フローは Table 4-1、Figure 4-1 に示した。

膜の組成は基本的には p4VP-unit / pSSS-unit=1(mol/mol)の成分比で陰・陽のイオン交換容量が当量関係である。

A. 陽イオン交換成分 Cp の直鎖状マトリックス中に陰イオン交換成分を p4VP

(unit) / pSSS (unit) = 1 (mol/mol) 、 pAAm (unit) / G.A. = 1 (mol/mol) で混合溶液を調整した。

B . 製膜 : 乾燥時 100 μ m になるようにガラス製のシャーレにキャストし風乾した。

C . マトリックス架橋 : 製膜後塩酸雰囲気 (室温、 7 日間) の中でフィルムをさらし、マトリックス相を架橋した Cp、 A1 中の pAAm は G.A. によって架橋)

D . 中和処理 : 10wt % 酢酸ナトリウム水溶液に浸漬し中和後十分に水洗した。

E . 4 級化 : 十分に水洗し風乾後、 DIB / MeOH 雰囲気下に室温で、 7 日間さらした。

p4VP は 4 級化と同時に架橋される。続いて残存している p4VP (約 50 mol%) を MeI / MeOH 雰囲気下で室温、 7 日間晒し完全に 4 級化した。

F . イオン交換 : 膜を KCl 溶液に浸漬後、水洗し対イオンを各々 K⁺、 Cl⁻ とした。

(2) 組成分析

p4VP とスルホン基の存在は IR 吸収スペクトルで確認した。

p4VP の 4 級化量は第二章の式 2-1 より求めた。

Table 4-1 Recipe of charge mosaic membranes^{a)}

Membrane NO	Anionic-exchange component (p4VP unit mol)			Cationic-exchange component (pSSS unit mol) Cp ^{e)}
	A1 ^{b)}	A3 ^{c)}	A4 ^{d)}	
M1	1.00	—	—	
M3	—	1.0	—	1.0
M4	—	—	1.0	
M4-2	0.50	—	0.50	

a) Prepared by process-a, pAAm (unit)/G.A. = 1 (mol/mol).

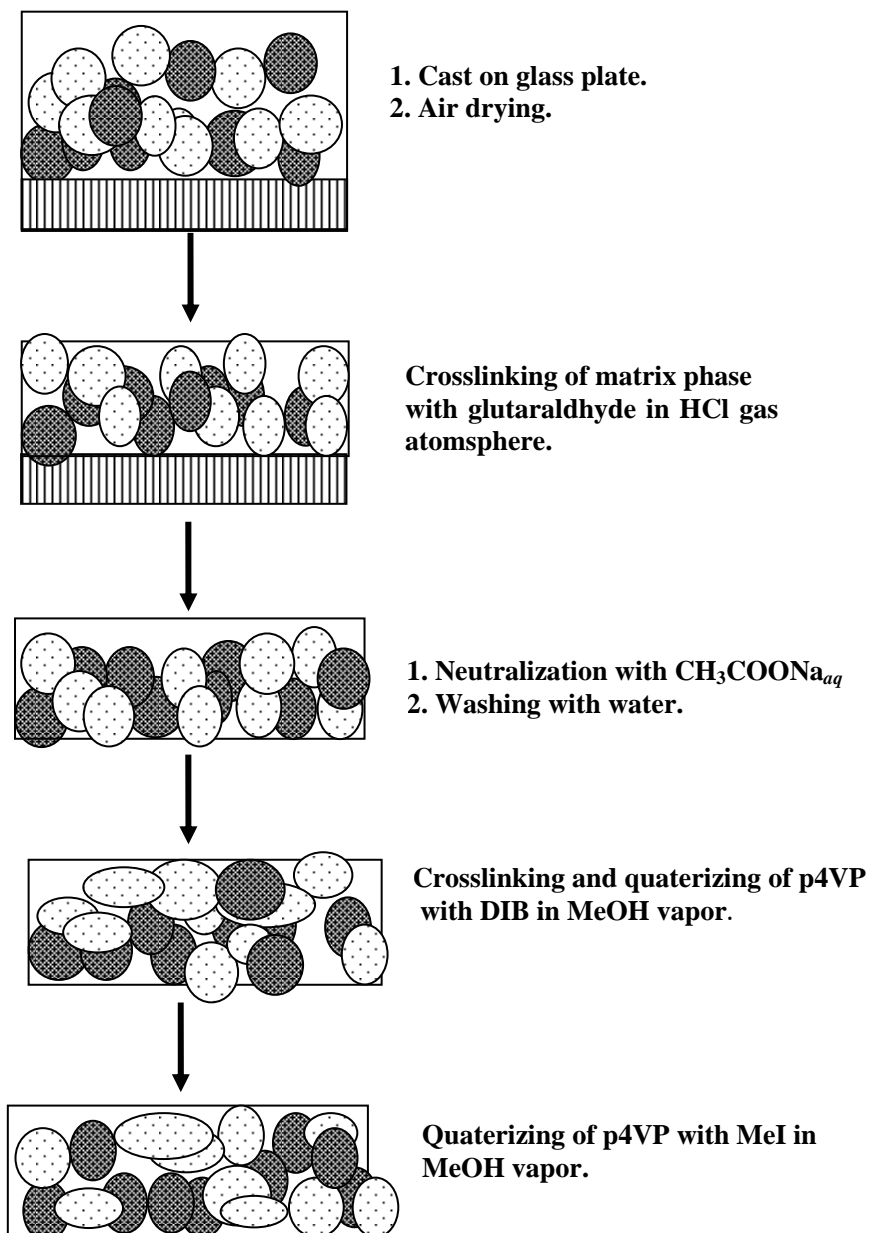
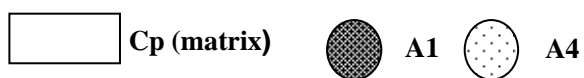
b) DVB/4VP/AAm = 10/1/1 (w/w).

c) DVB/4VP = 10/0.1 (w/w).

d) DVB/4VP = 10/0 (w/w).

e) Poly (SSS/AAm) = 75/25 (w/w).

Figure 4-1 Preparation of charge-mosaic membrane (ex.M4-2)



4-3 測定

4-3-1 透析装置

透析装置を Figure4-2 に示した。

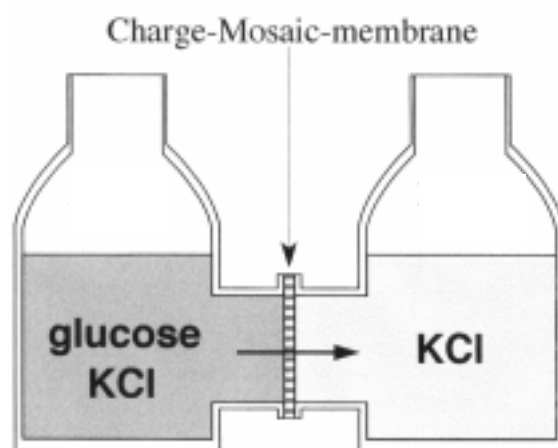
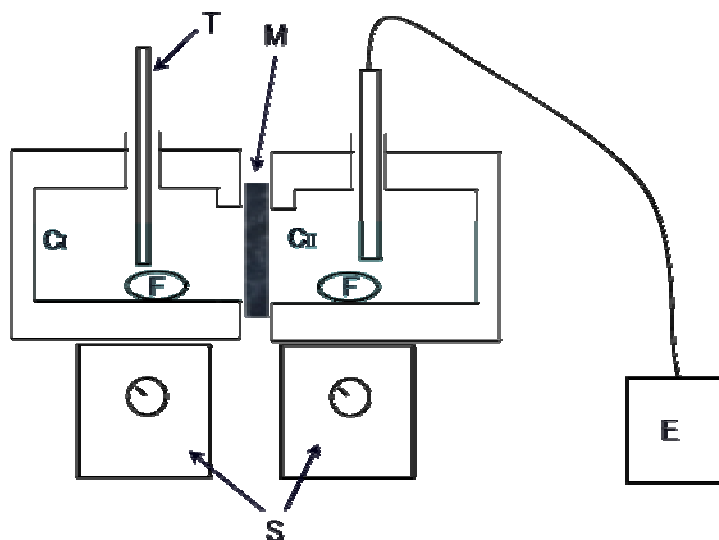


Figure 4-2 Apparatus for the measurement of solute flows

M, membrane (100 μm in thickness, (a) 5 cm, (b) 1.5cm in diameter); I (C_I) and II (C_{II}) compartments (volume of solutions (a)210ml, (b) 70ml); F, teflon-stirrer ; T, thermometer ; E, Electric conductance meter.,S,magnetic stirrer.

二つの容器を膜 (a:直径 5cm、b:1.5 cm) で分離して、一方の容器 (C_I) に KCl 溶液 (a:210m、b: 70ml) を入れ、他方の容器 (C_{II}) に同量の脱イオン水を入れて 25 で攪拌し、 C_{II} の KCl 濃度変化を測定した。KCl の濃度は電気伝導度-濃度関係から決定した。

糖類濃度は全有機体炭素計 (TOC : 島津製 TOC-5000A) を用いて決定した。

4-3-2 膜評価方法

(1) 流束(Flux) : (J_{KCl} , $J_{glucose}$, $J_{saccharose}$)

C_{II} 容器中の溶液の初期濃度の時間変化を面積当たりで表示した($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)。

(2) 透過率 (Ps, Permeability) :

(1)の各濃度の J_{KCl} を式(4-1)に入れ算出した。

$$P_s = - J_{KCl} / C_{II}^I - C_I^I \quad (\text{cm/sec}) \quad (4-1)$$

ここで、 C_{II}^I, C_I^I は C_{II}, C_I 中溶液の各々の初期濃度を表す。

(3) 体積流束 (J_v , volume flux) :

4 時間後の C_I, C_{II} 溶液の体積変化 (重量を体積に換算して表示) より算出した ($J_v : \text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)。

(4) 透析的分離性(, Selective Transport) :

glucose、あるいは saccharose と KCl の流束比で分離性を表す。

透析的分離性 () は非電解質(glucose、sacchrose)に対する電解質 (KCl) の流束比 ($J_{KCl} / J_{glucose}$ or $J_{saccharose}$) で表した。

4-4 結果及び考察

4-4-1 荷電膜の四級化

Figure 4-1 に代表例として膜調製プロセス a の模式図を示した。

Figure 4-3a は DIB による四級化プロセス a 工程 E 前後の IR スペクトルである。

結果から明らかなように MeOH 雰囲気下室温における DIB による p4VP ミクロスフェアとの四級化反応は約 50mol%まで進行した。これは疎水性の 4VP ミク

ロスフェアが DIB による膜に暴露する雰囲気において、初期の段階では良溶媒の MeOH によって p4VP ミクロスフェアはその表面から膨潤、あるいは溶解が先行し続いて四級化と同時に架橋反応が起きると考えられる。また、同時に 4VP ミクロスフェアの表面から反応によって疎水性から親水性に変わり表面は収縮する。その結果、そのミクロスフェアの中心まで反応が進行しないものと思われる。その後 MeI ガスによる 4 級化によって、Fig.4-3b によって明らかのようにミクロスフェアの中心まで 4VP 残基はを完全に 4 級化されていた。

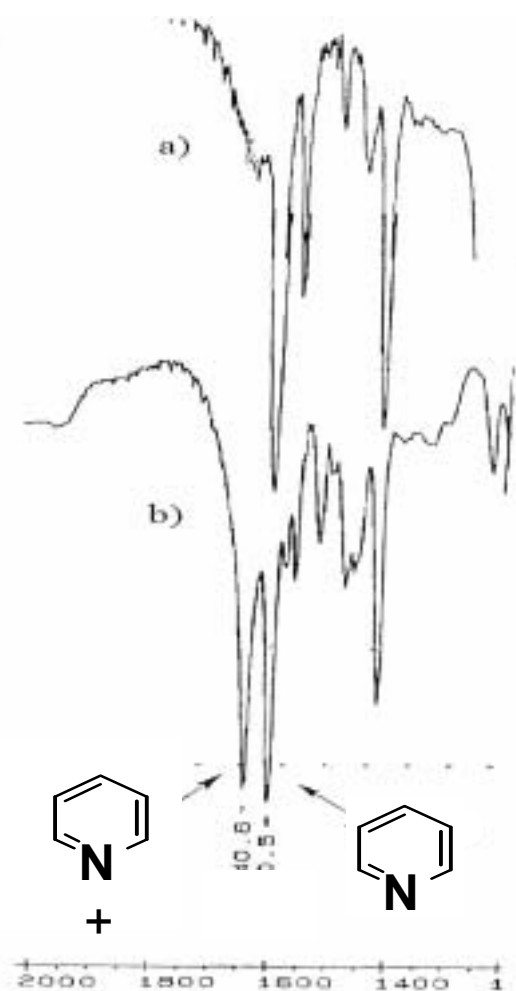


Figure 4-3a IR-spectrum of quaterization with DIB of 4-2 membrane.
(a) Before quaterization, (b) After quaterization.

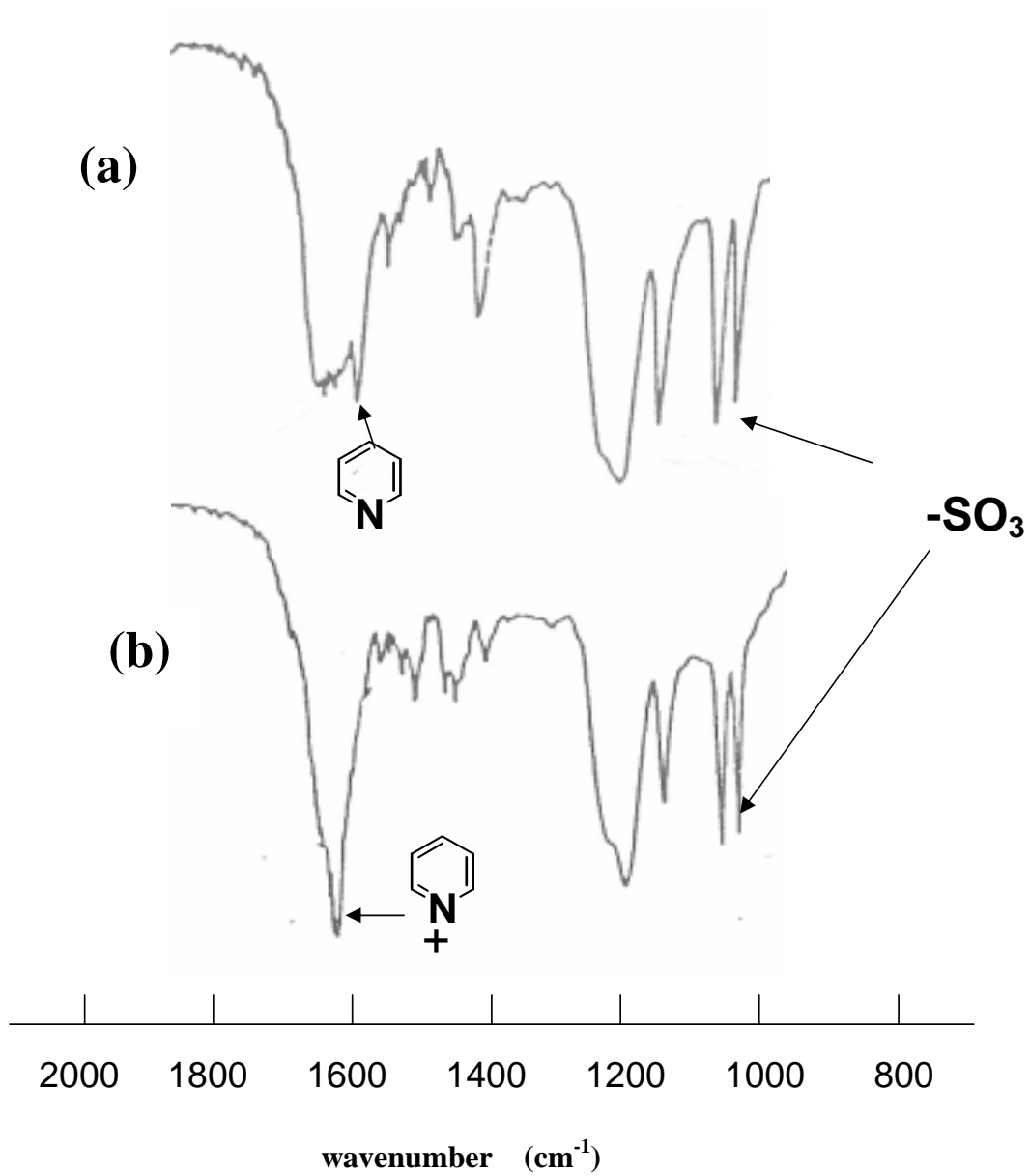


Figure 4-3b IR-spectra of M4-2 membrane quaterized with DIB and MeI. (a) Before quaterization, (b) After quaterization.

4-4-2 陰・陽イオン交換膜の挙動

荷電モザイク膜の調製に用いた陰および陽イオン交換成分をそれぞれ膜に調製し、その特性を比較した。陽イオン交換成分は平衡膨潤率(Q、Equilibrium Swelling Degree)の大きいCpであり、陰イオン交換成分はQの小さいA(A4 A4qt-1, A2qt-1/ poly(St-co-Bd)=1(w/w))を混合した膜である。

ここで、Qは $(M_{wet}/M_{dry} - 1)$ (%)で表現される値である。M_{dry}とM_{wet}は各々乾燥と水での膨潤時の重量表す。

Figure 4-4にKCl / glucose 混合溶液のC_{II}の経過時間に対する膜透過の濃度変化を示した。Table 4-2にFig.4-4から求めた初期の膜透過性を示した。

(1) 陽イオン交換膜

Cp膜では約120時間後、水がC_{II}からC_Iに移動してC_{II}側の容積が約50%減少していた。この時のC_{II}側のglucose濃度は約 3.5×10^{-3} mol/Lであり、KClは約 1.5×10^{-3} mol/Lであった。したがってglucoseは平衡濃度(約 2.5×10^{-3} mol/L)より約1.4倍濃度が上昇したが、逆にKClは0.6倍の濃度にしか達しなかった。両容器の溶液のモル濃度は同じであった。

これはCp膜の平衡膨潤度Qが約370%と大きいため、水は容易に浸透圧によって膜中(C_{II}からC_Iへ)を移動し、C_{II}容器側は濃縮されたものと考えられる。溶質は容易に濃度勾配に従って(C_IからC_{II}へ)移動状態にあるが、分子量がKClより大きいglucoseの方が大きい移動を示し、平衡の濃度以上になっていた。それに対して電解質のKClは膜によるイオン物質の反発によって透過しづらく平衡濃度にも達しないことが分かった。透過した透析的分離性($= J_{KCl} / J_{glucose}$)は $= 0.51$ であった。

(2) 陰イオン交換膜

A4膜(4級化前)ではKClとglucoseの移動は認められなかった。これはA4膜が疎水性で膜中に水がないために、KCl、glucose共に移動できなかったものと考えられる。四級化した親水性のA4qt-1膜は測定初期に膜が破壊した。この膜は膜中に水が存在するため浸透圧によって膜が破壊されたものと考えられる。疎水性のエラストマー、poly(St-co-Bd)を支持体にした4級化p4VPマイクロゲルを

含有する A2qt-1 膜 はほとんど透過性を示さなかった。 $\beta = 1$ でありイオンの反発は認められなかった。この膜の挙動は Cp 膜と著しく異なっている。したがって、溶質は A2qt-1 膜のミクロゲルの中を通らず A2qt-1 ミクロゲルと poly(St-co-Bd)マトリックスの境界面を透過したものと推測される。

これはイオン交換の典型的な挙動である。

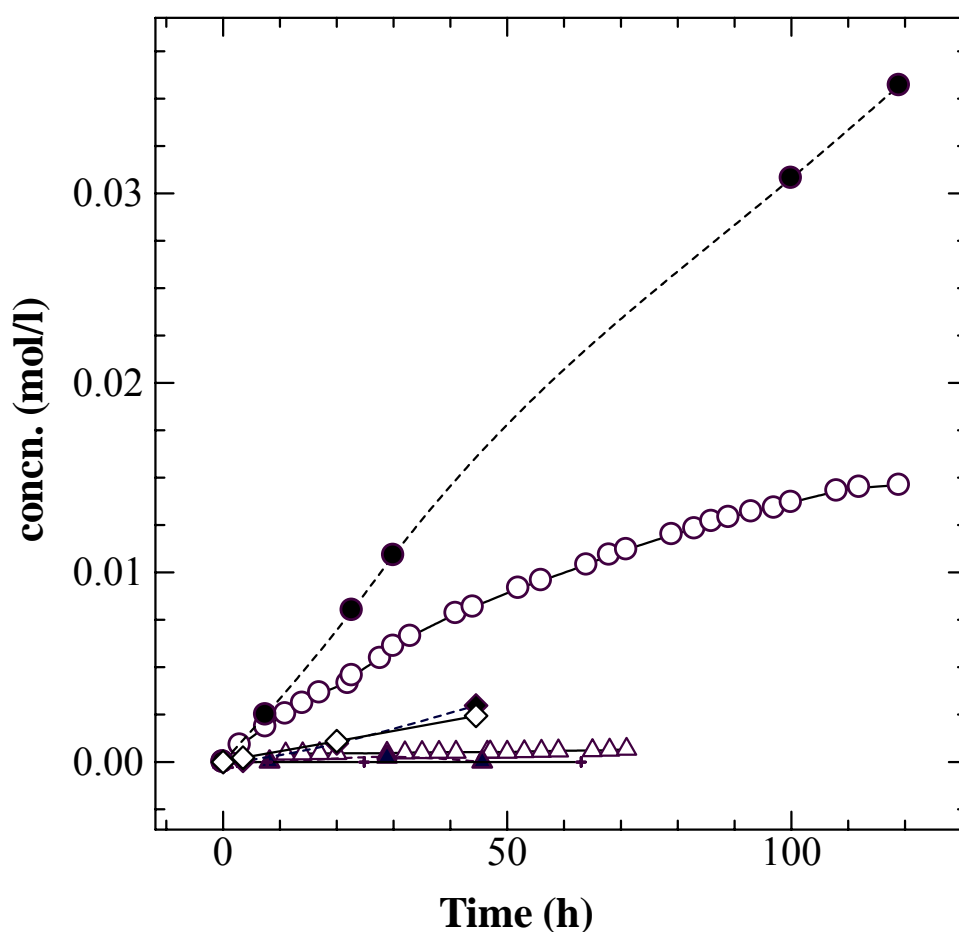


Figure 4-4 Dialysis through ionic exchange membranes composed of Cp, A4 and A2qt-1. Concentration change of solutes (KCl and glucose in C_{II} side) against dialytic time, Cp-membrane; KCl() / glucose() , A4 membrane; KCl() / glucose() , A2qt-1 membrane; KCl() / glucose() , the initial concentration of a mixed concentration of KCl and glucose in C_I are each both each 5×10^{-3} mol/L, volume of solution: 70ml , area of membrane : 1.76 cm^2 .

Table 4-2 Flux (J_{solute}), dialytic separation (α) and $Q^{\text{a)}$ of cation and anion exchange membranes

Charge Membrane	pSSS(unit)/p4VP(unit) mol/mol	J_{KCl} (mol/cm²sec) $\times 10^{-9}$	J_{glucose} (mol/cm²sec) $\times 10^{-9}$	($J_{\text{KCl}} / J_{\text{glucose}}$)	Q %
Cp^{b)}	0 / 1	1.5	2.9	0.51	370
A4qt^{c)}	1 / 0	-	-	-	40.5
A2qt-1^{c)}	1 / 0	0.62	0.48	1.00	-

- a) Equilibrium Swelling Degree.
- b) Cation exchange membrane.
- c) Anion exchange membrane.

4-4-3 荷電モザイク膜の流束(J_{solute})及び透析的分離特性()

陰イオン交換成分として A 成分単独 (A1、 A3、 A4)と混合 (A1/A4(w/w))を使用し、陽イオン交換成分 Cp の中に分散させ、 **プロセス a** の方法でそれぞれの荷電モザイク膜 M1、 M3、 M4、 M4-2¹⁻² を調製した。流束 (J_{solute}) と透析的分離性能 () を Table 4-3 に示した。

Table 4-3 J_{solute} , α , and Q of charge mosaic membranes^{a)}

Membrane	Composition ^{b)}	J_{KCl} (mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$	J_{glucose} (mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$	($J_{\text{KCl}}/J_{\text{glucose}}$)	Q (%)
M1	A1/Cp	1.6	0.43	3.7	108
M3	A3/Cp	3.7	0.33	10.7	75
M4	A4/Cp	5.6	2.9	2.1	122
M4-2	A1/A4/Cp ^{c)}	7.4	0.39	18.1	82

a) Prepared by process-a.

b) p4VP unit / pSSS unit =1 (mol/mol).

c) A1/A4=1(w/w), p4VP/unit / pSSSunit=1(mol/mol).

Cp/A=1(mo/mol)の比率で調製した荷電膜は全て $\alpha > 0$ であり、荷電モザイク膜の特性を有していた。M1、M3、M4 は各々A1、A3、A4 と Cp から調製した A 単独の荷電モザイク膜である。M4 は A1/A4=1(w/w)と Cp から調製した A の混合した荷電モザイク膜である。

A1 と A4 を混合した膜の方が A 単独膜より J_{KCl} と α は大きくなった。

この結果は A1 が A4 によって連結していることを示唆している。

4-4-4 荷電モザイク膜(M4-2)の膜透過特性

M4-2 を用いて透過特性、(KCl の流束 (J_{KCl}))、透過率 (Ps)、体積流束 (Jv)、透析的分離性()を調べた。

M4-2 の膜特性を Table 4-4 に示した。

Table 4-4 Characteristics of M4-2 membrane ^{a)}

Membrane	p4VP ^{b)} /pSSS ^{c)} (mol/mol)	Ion-exchange capacity ^{d)}		Microsphere content ^{d)} (wt%)
		Cation (meqv g ⁻¹)	Anion (meqv g ⁻¹)	
M4-2	1.0/1.0	1.8-2.0	1.8-2.0	23.4-26.1

a) The membranes were adjusted to 100 μ m (dry) in thickness, cast. at room temperature.

b) A1/A4=1 (wt/ wt).

c) Poly(SSS-co-AAm), pAAm(unit)/G.A.=1 mol/mol.

d) Calculated as crosslinking reaction of G.A. / pAAm unit= 1.0-0.5 (mol/mol).

(1) KCl の流束 (J_{KCl})

Figure 4-5 に M4-2 について C_1 側の初期濃度と KCl の流束 (J_{KCl}) の関係を示した。初期濃度(C_1^I)の対数と流束(J_{KCl})はほぼ比例関係にあった。

イオン交換膜では電解質はドナン電位によって反発され、電圧印加しないと電解質は透過できないので、明らかに荷電モザイク膜³とは異なる。

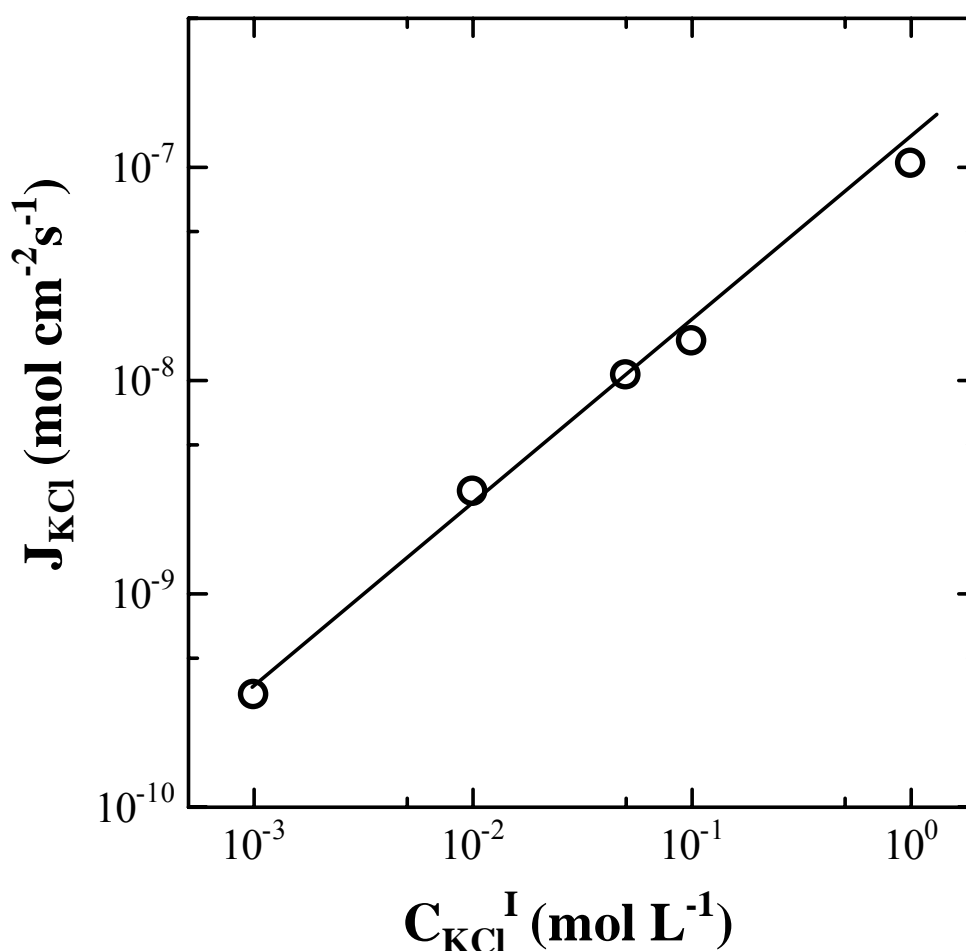


Figure 4-5 KCl flux, J_{KCl} through M4-2 membrane against initial concentration C_{KCl}^I .

(2) **透過率(Ps)**

Figure 4-5 の J_{KCl} と初期濃度より求めた膜透過率(Ps)を Figure 4-6 に示した。

透過率 (Ps) は KCl 初期濃度(C_i^I) の減少と共に増加した。

この膜の Ps は KCl の高濃度領域より低濃度の方が大きい。これは溶液と膜の間に電氣的循環回路が生まれていることを示している。即ち、膜のドナン電位 () が 0 になるようにイオンが移動する電荷流動 (streaming current) が、低濃度下でも自発的に起きていることを示している。

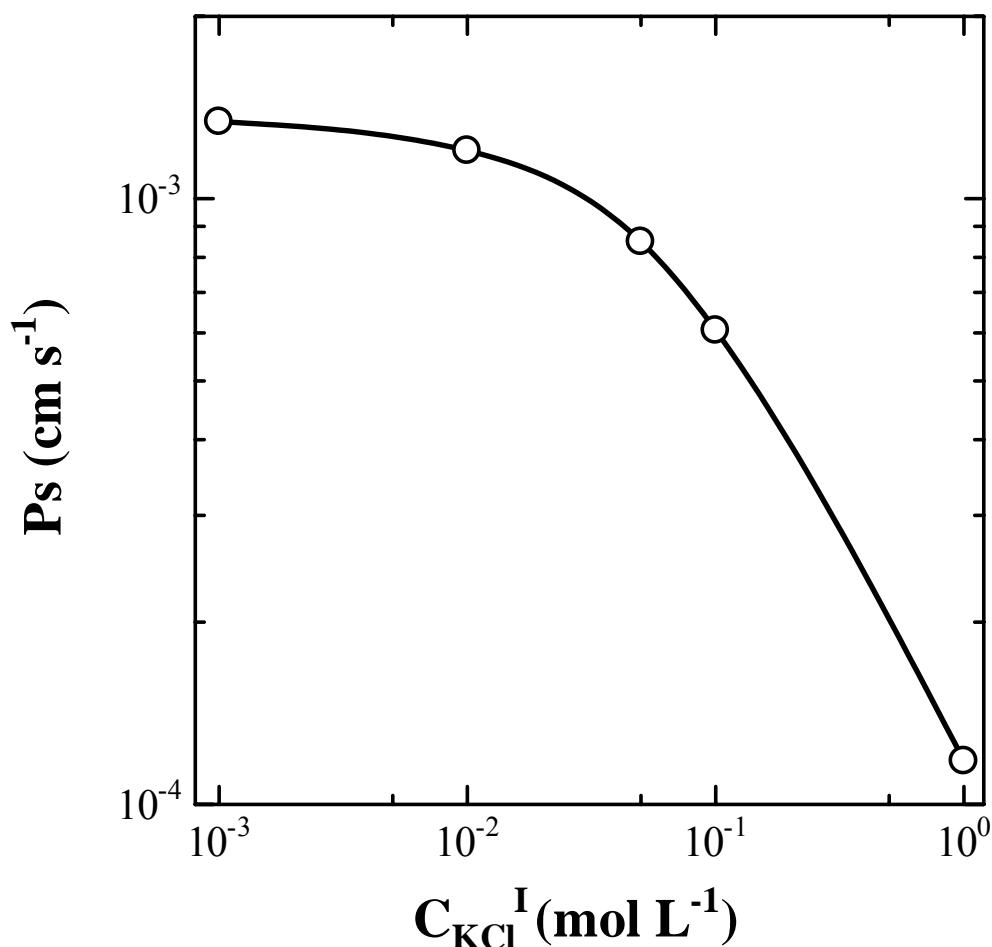


Figure 4-6 Dependence of permeability coefficient, P_s , on KCl initial concentration of C_{KCl}^i in C_i .

(3) 体積流束(J_v)

Figure 4-7 から、体積流束(J_v)は初期濃度(C_i^1)が 1.0 (mol/L)では正の浸透圧 ()であったが 10^{-1} から 10^{-2} (mol/L) 付近で明らかな負の浸透圧が存在していることが判った。この現象は次のように説明される。即ち、水の移動は浸透圧 ()によるものとイオンに付随して透過する水の移動の両方が関与する現象であると考えられる。高濃度領域では浸透圧が支配的に現れ、濃度が下がるとイオン付随して移動する水が多くなりさらに濃度が下がると浸透圧とイオンに付随する水も共に小さくなり 0 に近づく。

一般に水の移動に対しては膜の反発を表す σ は次のように表される。

$$\sigma = -1 / L_p (J_v / \dots) \quad p=0, I=0 \dots \dots \dots (4-2)$$

ここで、 L_p は透過係数で、常に $L_p > 0$ 、浸透圧も > 0 である。溶液 (J_v) が希薄溶液で $J_v > 0$ であるから < 0 となる。

すなわち、イオンが膜を透過する際の随伴水分子の移動によって負の浸透圧が現れる。これを水の流束のみで表現すると式(4-3)で表される。

$$= 1 - (V_s / V_w) \dots\dots\dots (4-3)$$

ここで、 V_s はイオンに付随した水の水速度、 V_w は浸透圧によって移動する水の水速度を表し、 V_s が支配的になれば < 0 となりイオンが膜を透過することで負の浸透圧を示すようになる。

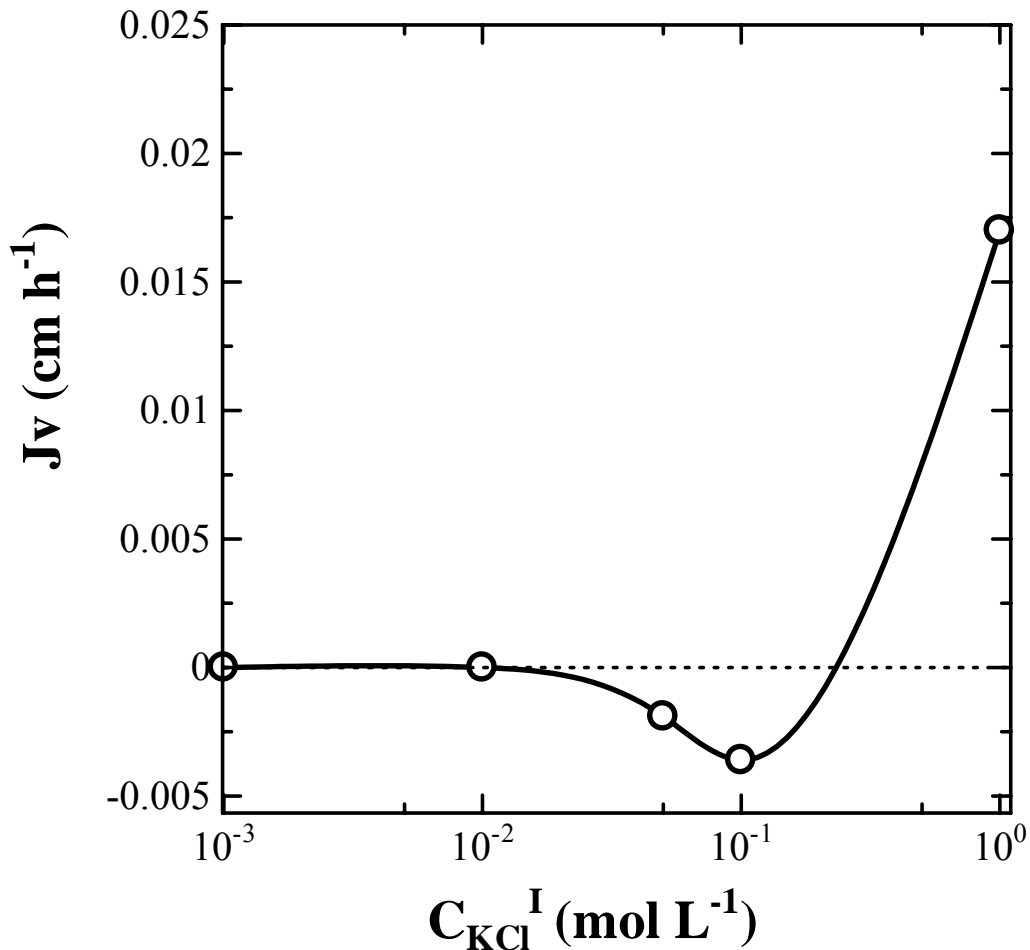


Figure 4-7 Volume flux (J_v) through M4-2 membrane against initial concentration of KCl in C.

結論として、この膜では電位勾配をイオンが移動しその結果水が付随して移

動する電気浸透 (electro-osmosis) 現象がおきていることが判った^{4,6}。

(4) 非電解質と KCl の分離

Figure 4-8 に KCl / glucose、KCl / saccharose の混合溶液の膜透過性を示した。

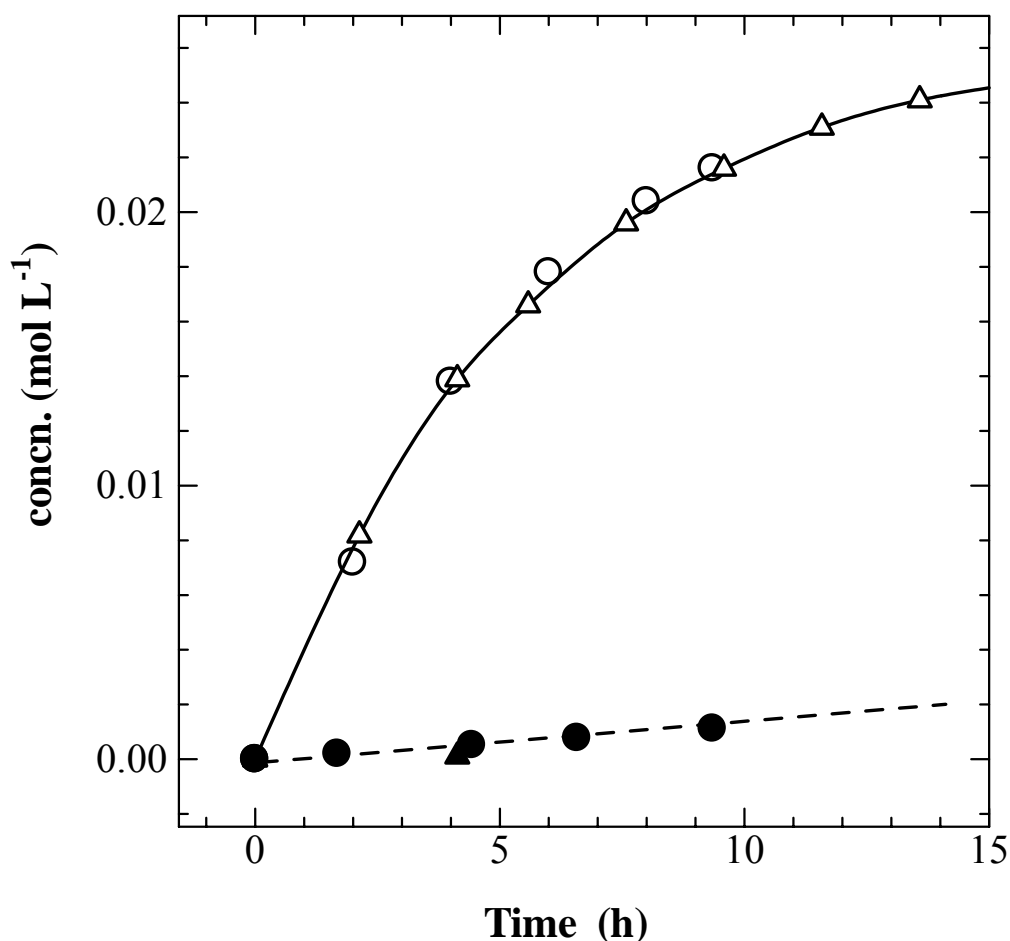


Figure 4-8 Dialytic separation of KCl(○)/glucose(●) and KCl(□)/saccharose (▲) in aqueous solution by M4-2 membrane.

Figure 4-8 より KCl / glucose と KCl / saccharose 混合溶液(C_{II} 容器)中の初期の濃度変化から求めた J_{solute} を Table 4-5 に示した。

KCl は glucose、saccharose に比べ非常に透過速度が速いことが判る、また非電解質において分子量の違いで透過速度の差があることが判った。

Table 4-5 Solute flux ($J_{\text{solute}}^{\text{a)}$) and for KCl /glucose (sacchrose) mix. solution through M4-2 membrane.

J_{KCl} mol/ cm ² sec	J_{glucose} mol/ cm ² sec	$J_{\text{saccharose}}$ mol/cm ² sec	b)	
			$J_{\text{KCl}}/J_{\text{glucose}}$	$J_{\text{KCl}}/J_{\text{sacchrose}}$
1.1×10^{-8}	3.9×10^{-10}	9.6×10^{-11}	28.2	114.7

以上(1)~(4)の結果から、M4-2 は荷電モザイク膜の特性を備えていることが確認された。

Figure 4-9 は KCl の流束を陰・陽イオン交換膜と荷電モザイク膜について比較したものである。この図から荷電モザイクの両構成成分（カチオン性、アニオン性粒子ポリマー）の内の、単独成分で作成した膜（イオン交換膜）に比べ荷電モザイク膜の KCl 透過性が著しく大きいことが判る。

Figure 4-10 は、電解質は KCl 膜を透過するが、非電解質（glucose）は膜透過せず、また、イオンに付随した水の流れと溶質の濃度差によって生じた浸透圧による水の両方が J_v に影響していることを模式的に示したものである。

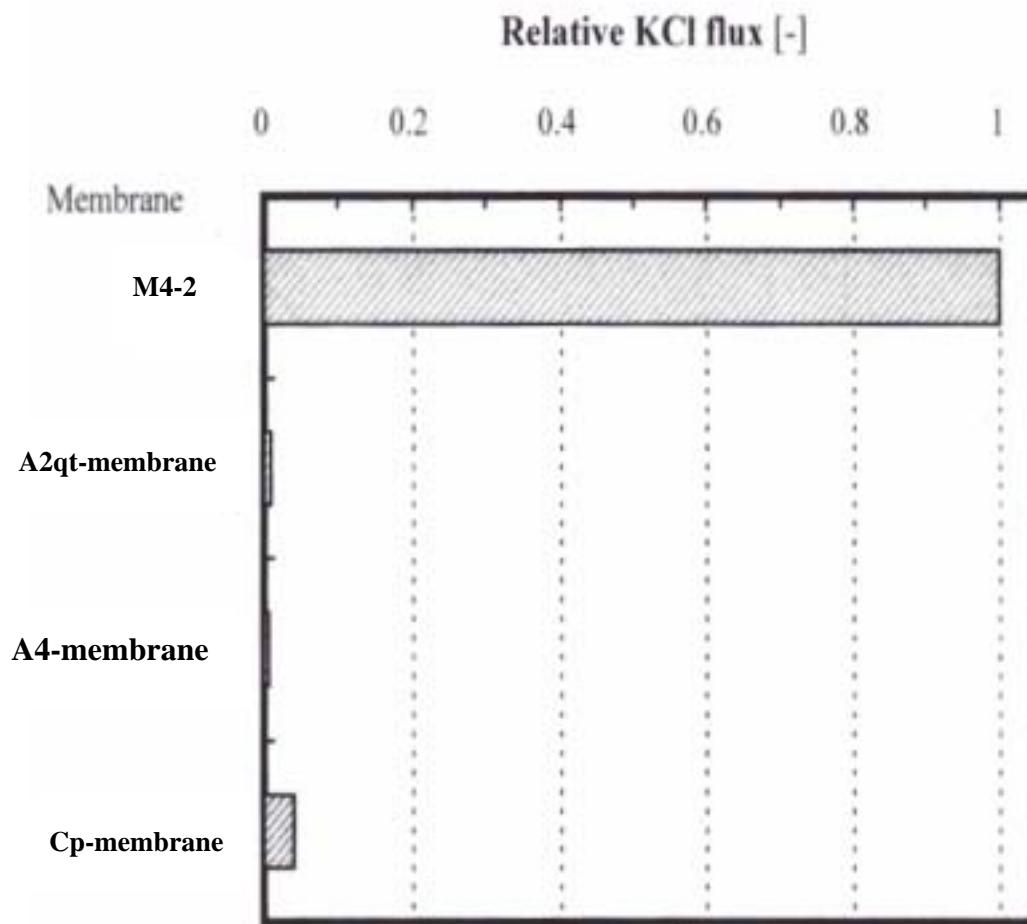


Figure 4-9 J_{KCl} of charge mosaic membrane (M4-2) and ion exchange membranes.

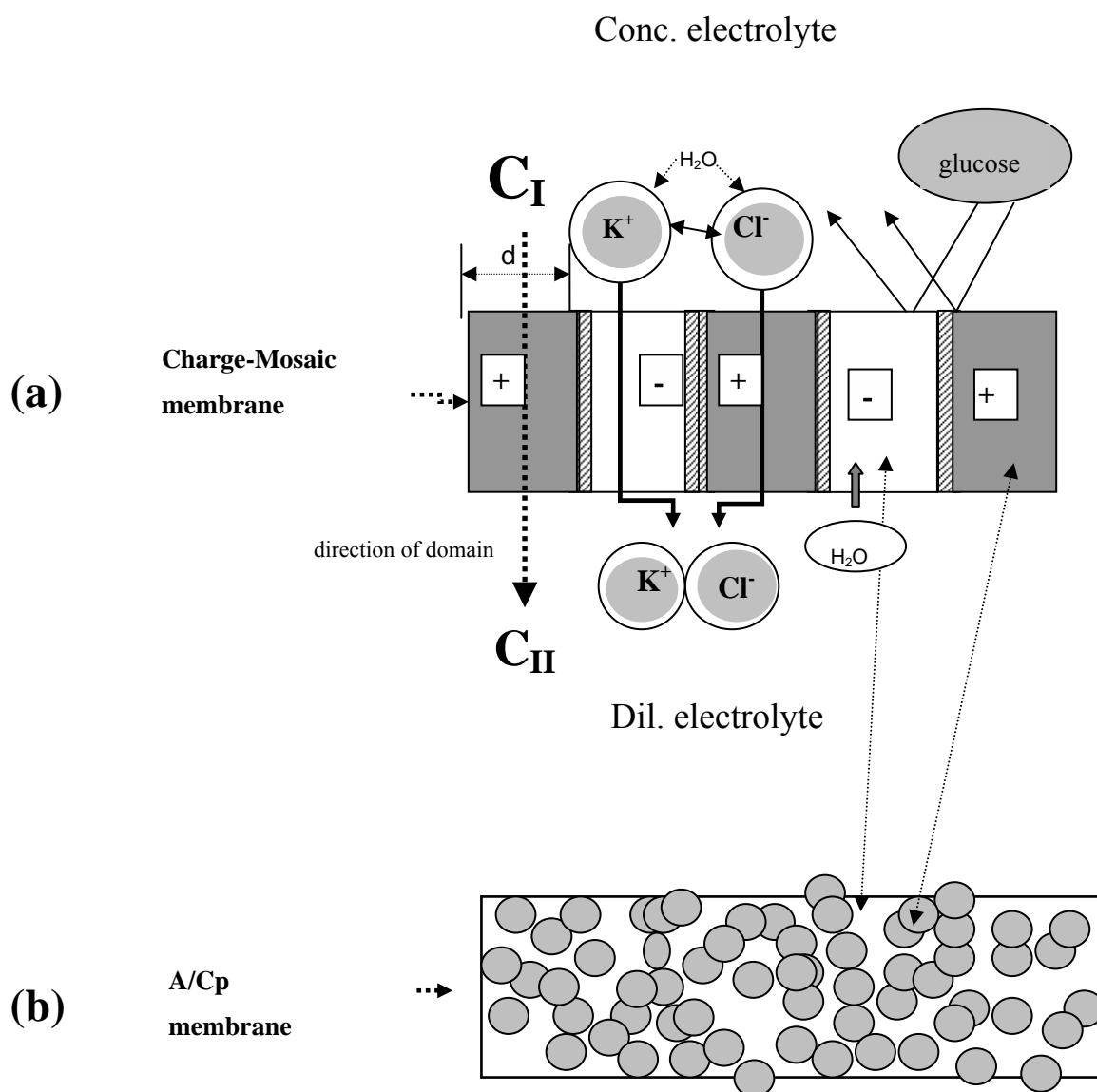


Figure 4-10 Schematic representation of transport of charge-mosaic membrane. (a) Low molecular weight electrolytes (KCl) can pass through sites of cationic domain (+) and anionic domain(-)in charge-mosaic membrane. Water transfers with ions and by osmosis pressure. Electric circuit is formed between the membrane and two solutions. Dielectric matrix \square is formed by polyion complex. Non-electrolyte (glucose) can not pass through charge-mosaic membrane. (b) Charge-mosaic membrane prepared from p4VP microspheres and Cp-matrix.

4-5 結論

荷電膜として陽イオン交換イオン交換成分の Cp 膜、陰イオン交換膜として A4 膜、四級化した A2qt 膜を、また荷電モザイク膜として A1、A3、A4、A1/A4=1 と Cp を同じプロセスで調製した。荷電膜と荷電モザイク膜の特性を比較した。

1. 陽イオン交換膜の Cp 膜は膨潤率が大きく (370%)、KCl もグルコースも共に膜を透過し、グルコースは KCl より大きい流束を示した。また浸透圧によって水は高濃度液側に移動した。陰イオン交換膜 (A4、A2qt 膜) では KCl、グルコース共に流束は極めて小さかった ($\sigma = 0.5$)。
2. A1、A3、A4、A1/A4=1 と Cp から得られた荷電モザイク膜は、単なる荷電膜と比較して KCl の流束は極めて大きく、また KCl とグルコースの透過速度に大きな差が現れ、荷電モザイク膜の特性のひとつを示した。4VP ミクロスフェアを単独で使用したよりも、架橋していない A4 を含む A1/A4/Cp 混合系の荷電モザイク膜の分離性能が最も大きかった。
3. A1/A4/Cp 混合系の荷電モザイク膜は KCl の初期濃度に対する流束 (J_{KCl})、透過率 (P_s)、負の浸透圧 (J_v)、電解質と非電解質の透析的分離 () で明らかな荷電モザイク膜の膜特性を示していた。

4-6 文献

- [1] T.Fukutomi, M.Takizawa, M.Nakamura, *USP*, No 5,543,045, (1996)
- [2] T.Fukutomi, *petrotech*, **18** (2) 115 (1995)
- [3] M.Tasaka, Y.Kondo, and M. Nagasawa, *The Journal of Physical Chem.*, **73** (10) 3181 (1969)
- [4] M.Tasaka, T. Okano, and T. Fujimoto, *Membrane Sci.*, **19**, 273 (1984)
- [5] A. Yamauchi, J. Tateyama, B. Etoh, M. Takizawa, Y. Sugito, S.Doi, *J. Membr.Sci.* **173** (2), 275(2000)
- [6] M.Takizawa, Y.Sugito, N. Oguma, M.Nakamura, S.Horiguchi, T. Fukutomi, *J. Polym.Sci., partA*, **41**, 1251, (2003)

付記

材料

陰・陽イオン交換成分は第2章の A1、A3、A4、Cp を用い、iodomethane (MeI)、diiodobutane(DIB) 、 glutaraldehyde (GA)は和光純薬、poly(St-co-Bd)エマルションは日本ゼオン製の市販品をそのまま使用した。水はイオン交換樹脂（オルガノ社製：G-10 型）で脱イオンし精製したものを使用した。

第 5 章

荷電モザイク膜の内部構造と膜透過性

5-1 はじめに

第 4 章では陰イオン交換成分として架橋型 p4VP ミクロスフェア（マイクロゲル：A1、A3）、非架橋型 p4VP ミクロスフェア(A4) を用い、陽イオン交換成分として直鎖状スチレンスルホン酸ナトリウム (Cp) との混合で調製した荷電モザイク膜の膜特性について検討した。その結果 p4VP ミクロスフェアを用いた荷電モザイク膜は、その荷電モザイク膜の透過特性を具備していることが明らかになった。さらに高架橋密度 4VP ミクロスフェア(A1)と未架橋の 4 VP ミクロスフェア(A4)と混合した荷電モザイク膜 (M4-2)が良好な透析的分離性 () を示していた。

本章では、前章のこの結果をうけ、ドメインの集合形態をより広範囲に変化させ、意図的にドメインを連結させる操作がイオンの透過性をさらに向上させるのではないかと考え、以下の検討を行った。

以上の目的に沿って、I: 未架橋の 4 VP ミクロスフェア(A4)による連結、II: 低架橋密度 4VP ミクロゲル(A3)による連結、III: シード重合型 p4VP ミクロスフェア (A5)による連結について調べた。調製プロセスによって膜の内部微細構造 (TEM 写真による観察) がどのように変わるか、またその変化が荷電モザイク膜の特性にどのように影響するか調べた。

5-2 荷電モザイク膜の調製

膜調製プロセス

膜は次のプロセス aあるいはプロセス bで調製した。

(1) プロセス a

プロセス aは第 4 章で述べたものと同じである (Fig.4-1 参照)。

(2) プロセス b (膜:M4-2b)

混合液をガラスプレートにキャストしたプロセス a をテフロンプレートに変え、酸性下で十分水洗した後、含水膜をアンモニアガスで中和し、減圧乾燥したことを除いてプロセス a と同じである。

製膜の処方を Table 5-1 にまとめた。

Table 5-1 Recipe to prepare charge mosaic membrane composed of connected p4VP particle^{a)}

Membrane Code	Anion exchange element (p4VP unit mol)				
	A1 ^{b)}	A2 ^{c)}	A3 ^{d)}	A4 ^{e)}	A5 ^{f)}
M1	1.00				
M3			1.00		
M4	0.0			1.00	
M4-1	0.70			0.30	
M4-2	0.50			0.50	
M4-3	0.30			0.70	
M3-1		0.50	0.50		
M3-2		0.33	0.33	0.33	
M5-1		(0.5) ^{g)}			1.00
M5-2		(0.5) ^{g)}			1.00

a) A/Cp: p4VPunit/pSSS unit=1 (mol/mol), pAAm/ G.A.=1(mol/mol)

b) High density crosslinked p4VP microgel with pAAm.

c) High density crosslinked p4VP microgel without pAAm, Seed of A5 microsphere.

d) Low density crosslinked p4VP microgel without pAAm.

e) Non-crosslinking p4VP microsphere without pAAm.

f) Seed type p4VP microsphere.

g) Seed polymer : p4VP microgel.

表中の M1、M3、M4 は、アニオン交換成分 A として一種類の 4 VP ミクロスフェアのみを使用した膜である。M4-1、M4-2、M4-3 は、高架橋密度の p4VP ミクロスフェア(A1)と非架橋 4 VP ミクロスフェア(A4)の二種類の 4VP ミクロス

フェアを混合して作成した膜である(I)。M3-1、 M3-2 は、低架橋密度の4VPマイクロゲルA3とA1の二種類、あるいはA1、A3、A4(非架橋マイクロフェア)の三種類の4VPマイクロフェアを混合して得た膜である(II)。M5-1、 M5-2 はシート重合型マイクロフェアA5のみを使用した膜である(III)。M5-1、 M5-2 は、製膜(乾燥)の含水量のみが異なる。

5-3 荷電膜の調製

溶質が透過する膜透過部位を調べるために、荷電モザイク膜の原料である陰・陽イオン交換成分の比率を変えてプロセス aの方法で膜を調製した。

1. **Cp膜**: CP(pSSS (unit)) / G.A. =1 (mol/mol) の混合膜をプロセス a の A-D と F で処理した膜。
2. **Mx膜**: Cp(pSSS (unit)) / A(p4VP(unit), mol/mol : 0.8 / 1、1.0 / 1.0、1.4 / 1.0、2.0 / 1.0、A=A1 / A3=1 (mol/mol) の組成でプロセス aの方法で調製した膜。
3. **A4qt膜**: A4膜をプロセス aの E と F で処理した膜。

5-4 膜透過性評価

第4章の4-3-1と同じ透析装置を用いて、KCl/グルコースの混合溶液の膜透過を調べた。溶質の流束(J_{KCl} 、 J_{glucose})、膜透過の流束比($J_{\text{KCl}}/J_{\text{glucose}} =$)で膜の特性を比較した。M5-1膜を用いて、分子量の異なる非電解質エチレングリコール(MW 62.0)、ジエチレングリコール(MW 106.0)、トリエチレングリコール(MW 150.9)、テトラエチレングリコール、(MW 194.8)、グルコース(MW 180.6)、サッカロース(MW 342)の透過流束を測定し、膜を透過できない非電解質の分子量を決定した。

5-5 結果及び考察

5-5-1 平衡膨潤度 Q と流束 (J_{KCl} 、 J_{glucose}) および α の相関性

調製した荷電モザイク膜の流束 (J_{KCl} 、 J_{glucose}) と α および Q の測定結果を Table 5-2 にまとめた。

Table 5-2 Solute fluxes for KCl and glucose in mixed solution of charge mosaic membranes

Connection	Membran e	J_{KCl}	J_{glucose}	$(J_{\text{KCl}}/J_{\text{glucose}})$	Q^{a} (%)
		(mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$	(mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$		
A1	M1	1.6	0.43	3.7	108
A3	M3	3.7	0.33	10.7	75
A4	M4	5.6	2.78	2.1	122
I ^{b)}	M4-1	3.6	0.48	7.5	87
	M4-2	8.6	0.47	18.3	82
	M4-3	6.9	0.65	10.4	106
II ^{c)}	M3-1	6.2	0.063	95.7	62
	M3-2	6.4	0.19	33.7	73
III ^{d)}	M5-1	6.9	0.47	15.2	81
	M5-2 ^{e)}	18.6	0.37	50.2	74

a) (wet-membrane/dry-membrane)-1 (%).

b) A1/A4 (w/w): 3/7, 5/5, 7/3.

c) M3-1: A1/A3=1(w/w), M3-2=A1/A3/A4=1/1/1(w/w/w).

d) Seed polymer.

e) Proscses-a': moisture contet 10wt% in membrane before HCl-treatment.

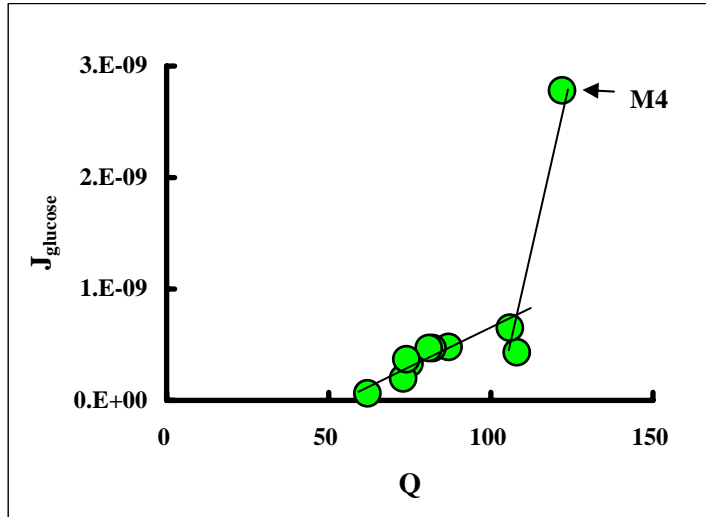


Figure 5-1 Relationship between Q and J_{glucose} of charge mosaic membranes in Table 5-2.

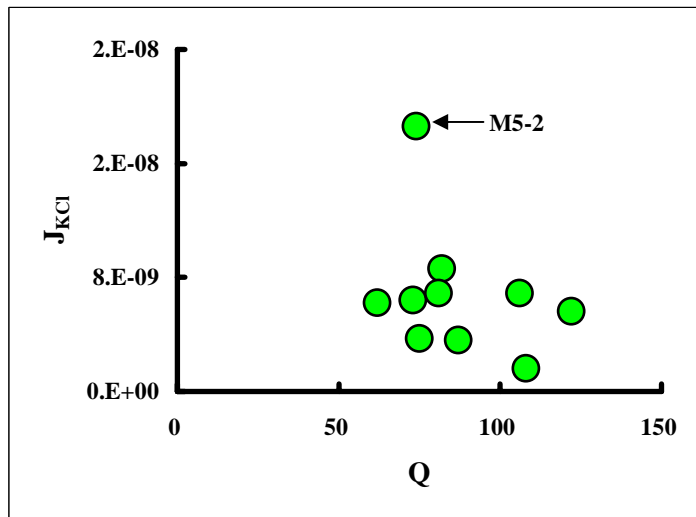


Figure 5-2 Relationship between Q and J_{KCl} of charge mosaic membranes in Table 5-2.

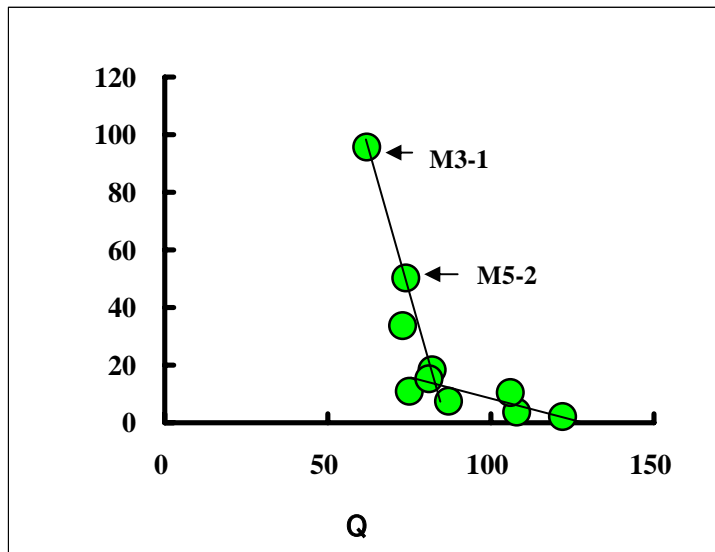


Figure 5-3 Relationship between J_{KCl} and Q for charge mosaic membranes.
(Table 5-2)

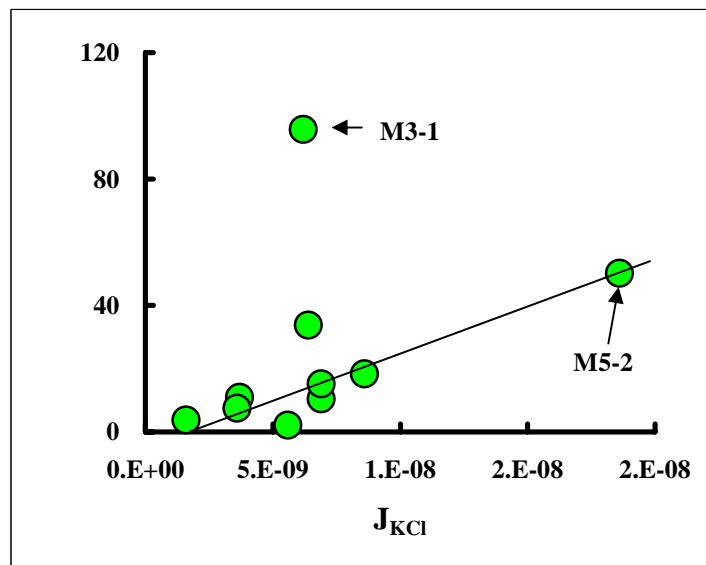


Figure 5-4 Relationship between J_{KCl} and Q of charge mosaic membranes.
(Table 5-2)

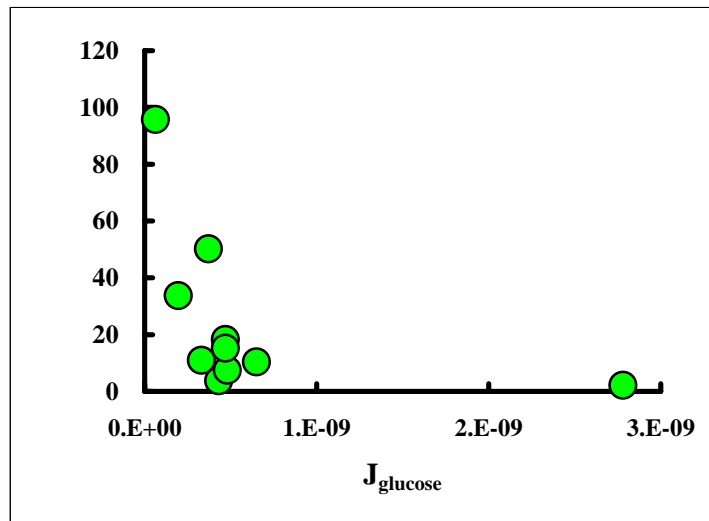


Figure 5-5 Relationship between J_{glucose} and of charge mosaic membranes.
(Table 5-2)

Figure 5-1 に平衡膨潤度 (Q) とグルコースの流束 (J_{glucose}) の関係をまとめた。 Q が 100% 付近を超えると J_{glucose} は急激に大きくなり屈曲点が現れた。M4 は非架橋 4VP ミクロスフェアの A4 から調製した膜であり、A4 が J_{glucose} を大きくすることが判った。

Figure 5-2 に Q と J_{KCl} の関係を示した。 Q が小さくなると J_{KCl} が若干大きくなる傾向にあり、A がコンパクトになっていることが判る。この中で大きい J_{KCl} はシード型ミクロスフェアから調製した膜 (M5-2) であり、A の連結が向上していることを示唆している。

Figure 5-3 に Q と α の関係を示した。 Q が大きくなるに従い α が小さくなり、さらに 80% 付近に屈曲点が現れ、これ以上 Q が大きくなると α は急激に小さくなる。この原因は明らかに J_{glucose} の増大によるものであり、これ以上の Q ではグルコースと KCl の分離は不可能となる。

Figure 5-4 に J_{KCl} と α の関係を示した。 J_{KCl} と α はほぼ比例関係にあるが、 α が著しく大きくなっている膜 (M3-1) がある。 J_{KCl} と α には大幅な変動が無いので、 J_{glucose} が著しく小さな膜であることを示している。

Figure 5-5 に J_{glucose} と α の関係を示した。 J_{glucose} が小さくなると α は急激に大きくなる。

結論として、グルコースは膜の透過速度は膜 Q に大きく依存していることが明らかになった。J_{KCl} は Q による変動があまり大きくない。

5-5-2 荷電に偏りのある荷電膜の膜透過性

溶質が荷電モザイク膜のどの部位を透過するかを調べるために、陰・陽イオン交換成分の比率を変えて荷電膜を調製し、前項と同じ測定を行った。

Q と流束および α の測定結果を Table 5-3 に示した。

Table 5-3 Results of transport characteristics of charge membrane ^{a)}

membrane No	A/Cp ^{a)}	J _{KCl} (mol/cm ² sec) ×10 ⁻⁹	J _{glucose} (mol/cm ² sec) ×10 ⁻⁹	(J _{KCl} /J _{glucose})	Q (%)
Cp	0/1	1.5	2.9	0.51	370
M0.8	0.8/1.0	13.6	0.61	15.7	97.3
M1.0	1.0/1.0	7.4	0.39	18.1	81.5
M1.4	1.4/1.0	3.9	0.36	10.7	87.3
M2.0	2.0/1.0	0.5	0.3	1.5	84.0
A4qt-1	1/0	-	-	-	40.5

a) Process-a

この表から、Cp 含量が大きい膜は Q も大きくなる結果が得られた。

Figure 5-6(1)は広範囲に Q を変え、J_{glucose} とどのような関係があるか見たものである。J_{glucose} は Q の値によって大きく変わる。

Figure 5-6 (2) は、狭い範囲で詳細に J_{glucose} と Q の相関を調べたものであるが、この図でも Figure5-6(1)と同じ結果が顕著に現れた。

Figure 5-7 に J_{KCl} と Q の関係を示した。Q がほぼ一定でも、KCl の透過速度が極端に大きく変わるという結果が得られた。Q 以外の要因として Cp/A=1 より偏りの程度が大きくなるに従い KCl が透過し難くなっていることを示している。

Figure 5-8 に見られるように、Q があまり変わらなくても α が極端に変わるという興味ある結果が得られた。Fig.5-7 と同じ傾向であるが、Cp/A=1 より偏りの程度と KCl

が透過のし難さは一致している。これは膜中にドナン電位の発生によるものと理解される。

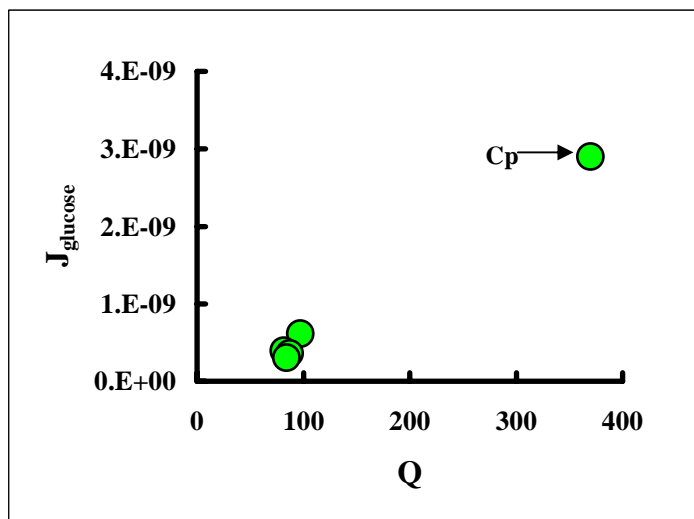


Figure 5-6(1) Relationship Q and J_{glucose} for charge membranes with various composition. (Table 5-3)

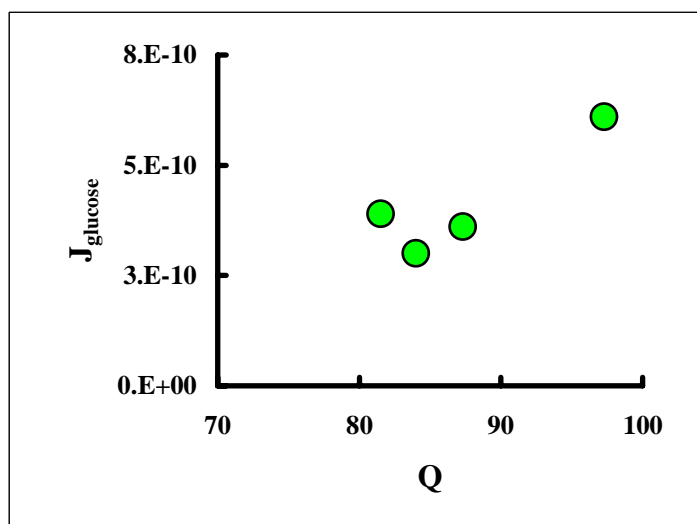


Figure 5-6(2) Relationship between Q and J_{glucose} for charge membranes with various composition. (Table 5-3)

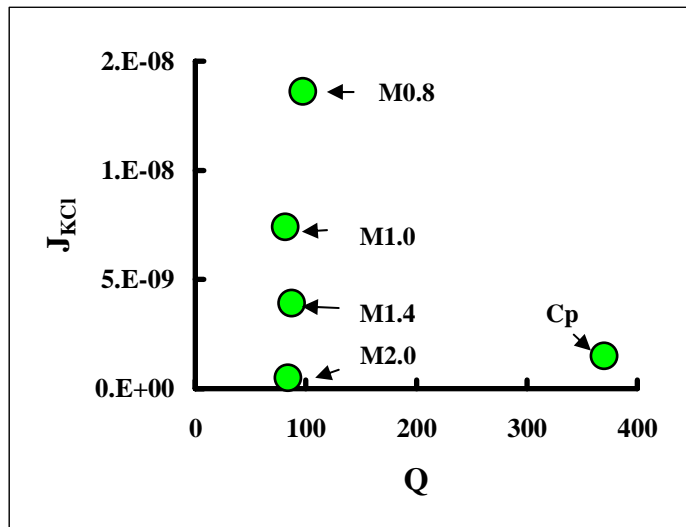


Figure 5-7 Relationship between Q and J_{KCl} for charge membranes with various composition. (Table 5-3).

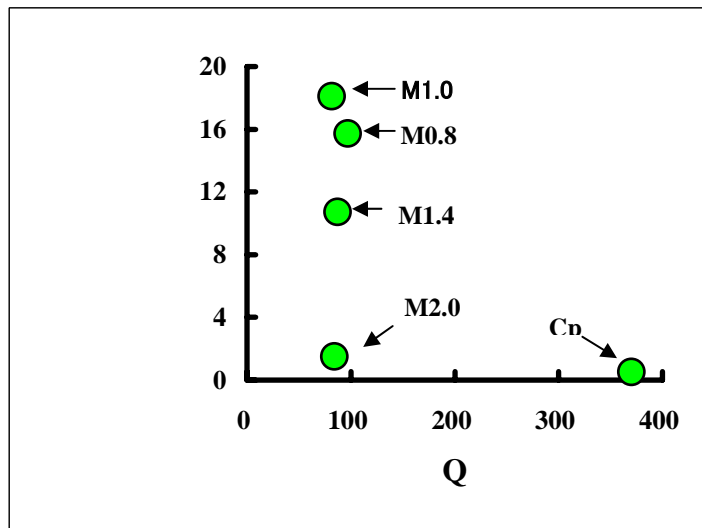


Figure 5-8 Relationship between Q and α of charge membranes with various composition. (Table 5-3).

以上、この結果からグルコースの透過速度は Q によって大きく変わり、 Q の大きい C_p の部位からグルコースが透過していることが判った。

KCl では、 Q 以外の因子が透過速度に非常に大きく影響していると考えられる。

M0.8-M1.4 のシリーズの膜は、pSSS unit が 11mol%過剰 (M0.8) の組成から、p4VP16mol%過剰 (M1.4) にまで変えたものである。この範囲では荷電モザイク膜の特性が現れているが、M1.4 ではすでに KCl の膜透過が小さくなっている。M1.4 では膜の一部がドナン膜電位を生じている部分 (p4VP のみで構成されている部分) があり、電解質は透過しづらくなっているものと思われる。p4VP 33 mol%過剰の M2.0 では KCl の透過はかなり小さくなっている。陽イオン交換膜である C_p 膜は Q が大きいにかかわらず J_{KCl} が小さくなり、荷電モザイク膜とは明らかに異なる膜挙動を示した。

5-5-3 荷電モザイク膜の膜透過特性と膜の微細構造

高架橋密度型マイクロゲル (A_1 、 A_2)の連結性を向上させるために 非架橋 4VP ミクロスフェアの融合特性を利用する方法(I)、低架橋密度 4 VP ミクロゲルを用いて MeOH 蒸気での膨潤を利用する方法(II)、シード型 4 VP ミクロスフェアの二重構造を利用する方法(III)で荷電モザイク膜を調製した。

荷電モザイク膜の膜透過特性の結果を Table 5-2 に示した。

また、膜の形態は TEM で観察した。膜透過特性と膜構造の相関性については以下に述べる。

(1) I 法で連結した荷電モザイク膜

A_1 、 A_4 の荷電モザイク膜

高架橋密度 4 VP ミクロゲル (A_1)を連結させるために非架橋型 4 VP ミクロスフェア(A_4)を用いて、荷電モザイク膜を調製した。荷電モザイク膜の内部の微細構造は TEM 写真によって観察し、膜透過特性との関連性、特に p4VP ミクロスフェア(A)の連結性とその方向性に着目し J_{KCl} 、 $J_{glucose}$ とを関連付けた。

以下、 A_1 、 A_4 を用いた荷電モザイク膜は各々 M1、M4 で表わす。

M1 と M4 の α はほぼ同じであるが、 J_{KCl} と $J_{glucose}$ は対照的であった。即ち、 J_{KCl} では $M1 < M4$ であるのに対して $J_{glucose}$ では $M1 > M4$ の関係であった。M4 については Q が大きいことにより $J_{glucose}$ が大きくなったと考えられる。一方、M1 では J_{KCl} が比較的小さいことにより結果として α は同じ程度となった。

TEM により膜内部の微細構造を観察した。M1 と M4 の TEM 写真を Figure 5-9 に示した。A 成分は濃く着色されている部分であり、Cp 部分は、薄く着色される。

Fig.5-9 (a)と Fig.5-9(b)は各々M1、M4 の TEM 写真である。M1 は Cp マトリックスの中で若干の集合が認められるが、比較的均一に分散している。M4 は A4 が融合した塊状(数ミクロン)であったが、その中に Cp とと思われる成分がサラミ状に分散している。

以上のように M1 と M4 では 4VP ドメインの集合状態とドメインサイズの違いがあった。

A1 が四級化前の分散状態を保持しているのに対し、A4 では四級化反応を行なう際、MeOH 蒸気に暴露されることによって融合し合ったものと思われる。

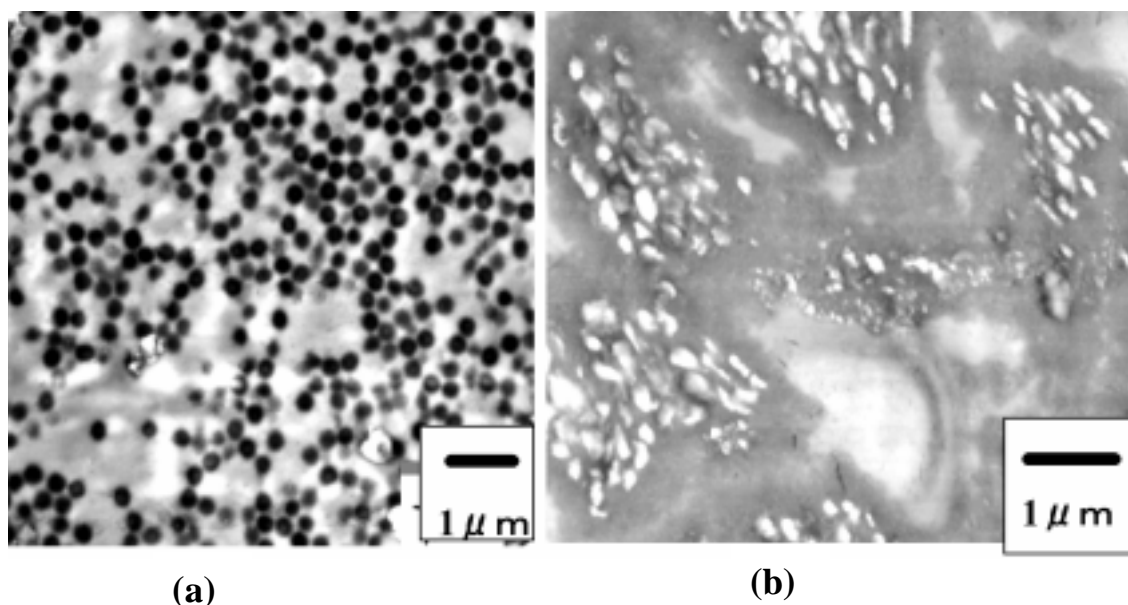


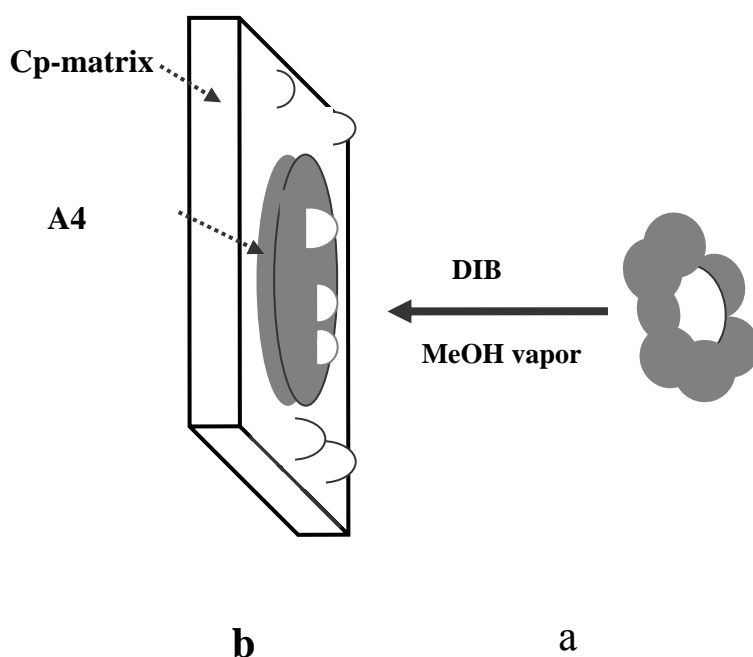
Figure 5-9 TEM image of charge mosaic membranes.

(a) M1 (A1/Cp), (b) M2 (A4/Cp).

M4 では A4 融合体の中に Cp 成分がサラミ状に分散している状態で観察できた。これは A4 が集合する前に Cp マトリックス相中に生成していたものと考えられる。M1 では Cp マトリックスと共架橋できる A1 が分散状態で Cp に固定化されているのに対して、M4 は Cp に固定化されない A4 が Cp 中で集合し融合していることが判る。この形態は福富、井森¹らによってその生成プロセスが検討されたものと同じものと考えられる。彼らは poly(SSS/AAm) (Cp) 共重合体の希薄水溶液中で G.A. と反応させると、マクロゲルは生成せず poly(SSS/AAm) のマイクロゲルが生成するとしている。

濃厚な Cp の相では主にマクロゲルが形成するのであろうが、MeOH で膨潤した 4VP 相の中に一部の Cp が入り込み、マイクロゲルを生成したと思われる。

このスキームを Scheme 5-1 に示した。



Scheme 5-1 Schematic representation of microgel-like Cp formation in A4 bulk (salami structure).

(a) Crosslink Cp-matrix phase, (b) After quaterization with DIB under MeOH vapor.

A1 の一部を A4 に置き換えた M4-1、M4-2、M4-3 の J_{KCl} 、 $J_{glucose}$ 、 α を Figure 5-10 (Table 5-2 参照) に示した。

J_{KCl} は A4 が 50wt%まで増加するに従って J_{KCl} は増加するが、70wt%で若干小さくなる。 $J_{glucose}$ はほぼ一定であった。

この結果から A1 の中に A4 が混在すると J_{KCl} が大きくなることが判った。

M4-1、M4-2、M4-3 膜の TEM 写真を Figure 5-11 に示した。

M4-1 は M1 に比べ A1 がすでにクラスター状になっていことが判る。A4 が 50-70 wt%の M4-2 と M4-3 においてもほぼ同じであるが、A4 が増加するに従って A4 塊状物の中に A1 が埋もれる傾向が認められた。したがって、A1/A4 混合系では A1 が集合したチャンネル構造と A4 融合体 2 種の構造体からなり、この比率が溶質の流束を決定していると考えられる。

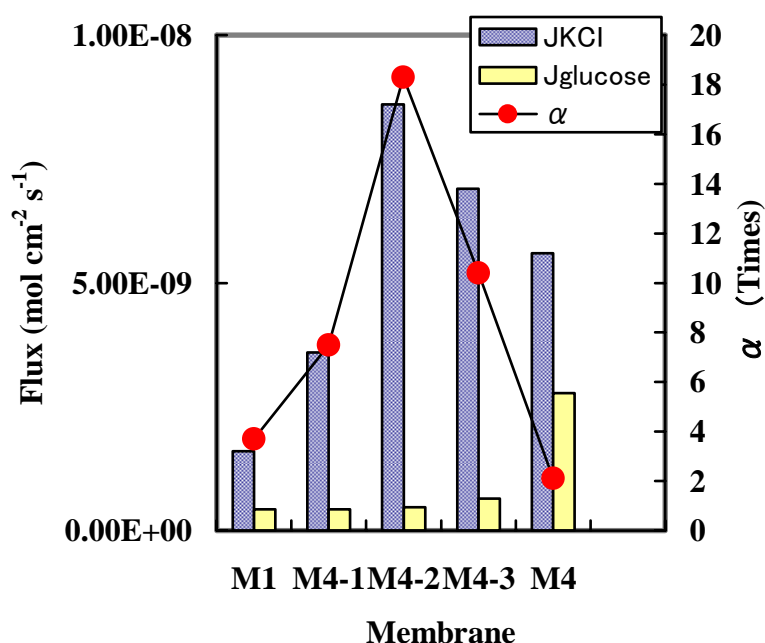


Figure 5-10 Transport Characters for charge mosaic membranes prepared by A1, A4 and Cp.

M1(A1), M4(A4), M4-1: A1/A4 = 0.7/0.3(w/w), M4-2: A1/A4 = 0.5/0.5 (w/w), M4-3: A1/A4 = 0.7/0.3(w/w).

このチャネル構造体は J_{KCl} を大きくし、一方 A4 の融合体はドメインサイズが大きくなりすぎ J_{KCl} の透過を小さくするものと考えられる。

また、大きいドメインは Cp との接触部位は少なくなり、ポリオンコンプレックスの形成が少なくなるので、結果として Q が大きくなる傾向にあり、 $J_{glucose}$ を大きくするものと考えられる。主に、glucose は Cp 部分から透過しているものと考えられる。

この結果、A1/A4/Cp 系の荷電モザイク膜での J_{KCl} は A1/A4=1(w/w)の膜 (M4-2) が最大となった。

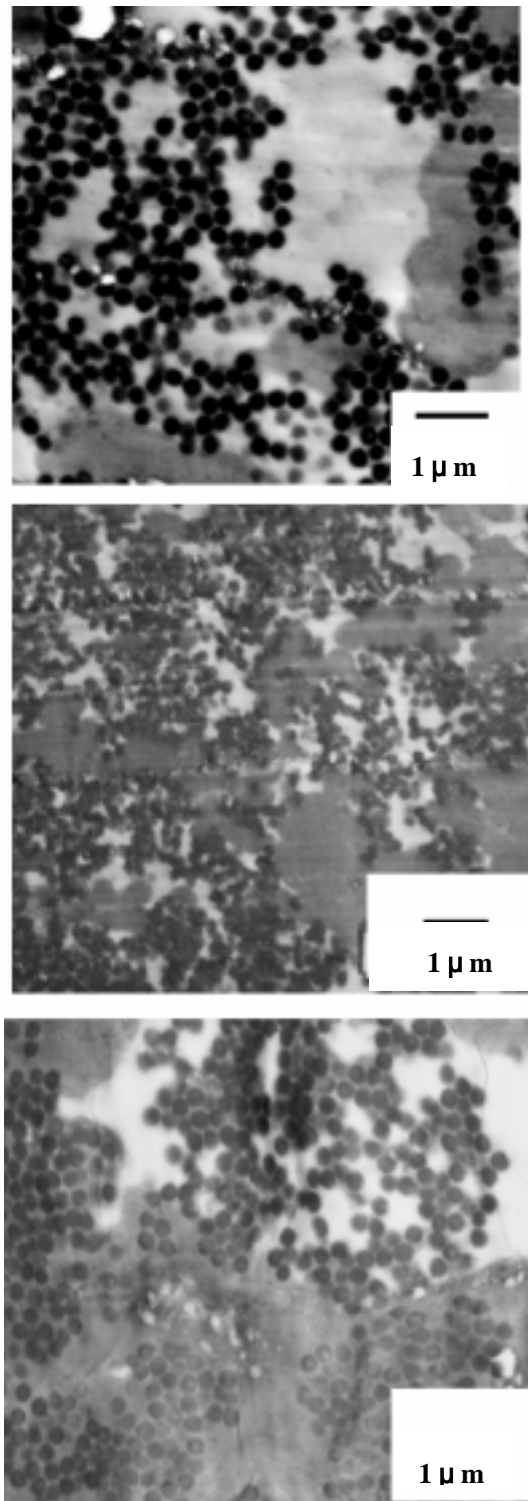


Figure 5-11 TEM image of charge mosaic membrane prepared from 4VPmicrosphere /Cp .
(a) A4/A1=30/70 (w/w), (b) A4/A1=50/50 (w/w), (b) A4/A1=70/30 (w/w)

プロセスの違いと膜透過性

A 成分を $A1/A4 = 1$ (w/w) でプロセスを変えて荷電モザイク膜を調製した。

プロセス a と **プロセス b** の違いはプレートがガラスとテフロンと中和処理法の違いのみである。

Table 5-4 に膜透過性の結果を示した。

Table 5-4 Fluxes and dialysis selectivity of M4-2,b membranes

Membrane NO.	J_{KCl} (mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$	$J_{glucose}$ (mol/cm ² sec) $\times 10^{-9}$	($J_{KCl}/J_{glucose}$)
M4-2 ^{a)}	8.6 (118)	0.43	18.3
M4-2b ^{b)}	0.0725 (1)	0.00158	45.9

a) Process-a, cast on glass plate Q=82%.

b) Process-b, cast on Teflon Q=20-40%.

M4-2b の J_{KCl} は大きいですが溶質の膜透過速度は極めて小さい。Q の差による効果があるが、M4-2 と比べ J_{KCl} の極めて小さいのは膜の内部構造に起因しているものと思われる。

Figure 5-12 は各々 M4-2、M4-2b の膜内部構造を観察したものである。M4-2 はガラスプレート面から大気面まで、M4-2b ではテフロンプレート面から膜の中間までの TEM 写真を示した。Fig. 5-12a は前述したように A1 のチャンネル構造体と A4 の融合体の 2 種類の p4VP ドメイン構造体であるが、プレート境界面は膜の中間より A1 が多いように見える。これはキャストする際に A2 が沈降したか、あるいは A4 が MeOH 蒸気処理によって A1 より A4 が分離した跡と思われる。M4-2 の膜の中間層は A1 が少量の A4 を介して集合し繋がっており樹枝状となっている部分と A4 の塊状部分からなっていた。これに対して M4-2b (Fig.5-12b) はテフロンプレートとの界面では、膜の中間に比べ A1 が若干多いように見えるが、大部分は A4 の融合体がプレートに平行の相になっていた。膜の中間層を拡大した TEM を Figure 5-13 に示した。M4-2a (Fig. 5-13a) では A1

と A4 の分離構造が明確に分かるが、M4-2b (Fig. 5-13b) では A4 融合体の中に A1 が埋没しており、その 4 VP ドメインの方向はキャストしたプレートと平行（膜表面に対して平行）であった。

この形態の差が現れる原因は明らかでない。第 2 章で示したように、4VP ミクロゲルはテフロンプレートにキャストした場合大気面では密に、プレート面では粗になっているのに対し、ガラスプレートの場合膜の裏表は粗の状態になっているのが一因であろう。DIB による架橋は MeOH 雰囲気で行っているため、テフロンプレートキャストした膜では、表裏の面からの MeOH ガス浸入の差が大きく、A1 を A4 が埋没させ、固定化したものと思われる。一方、ガラスへキャストした膜は、膜の両面から同じ量の MeOH ガスが浸入し、膜の表面方向へ A4 を移動させ、このとき A1 から A4 が分離したと思われる。この膜の粗・蜜面と、Cp 中での組織形態の形成過程を Scheme 5-2 に模式図としてまとめた。

結論として、ドメインの配向の違いが、 J_{KCl} の大きさの違いとして現れること、膜調製の処方と条件によって膜中のドメイン配向が変わることが確認できた。

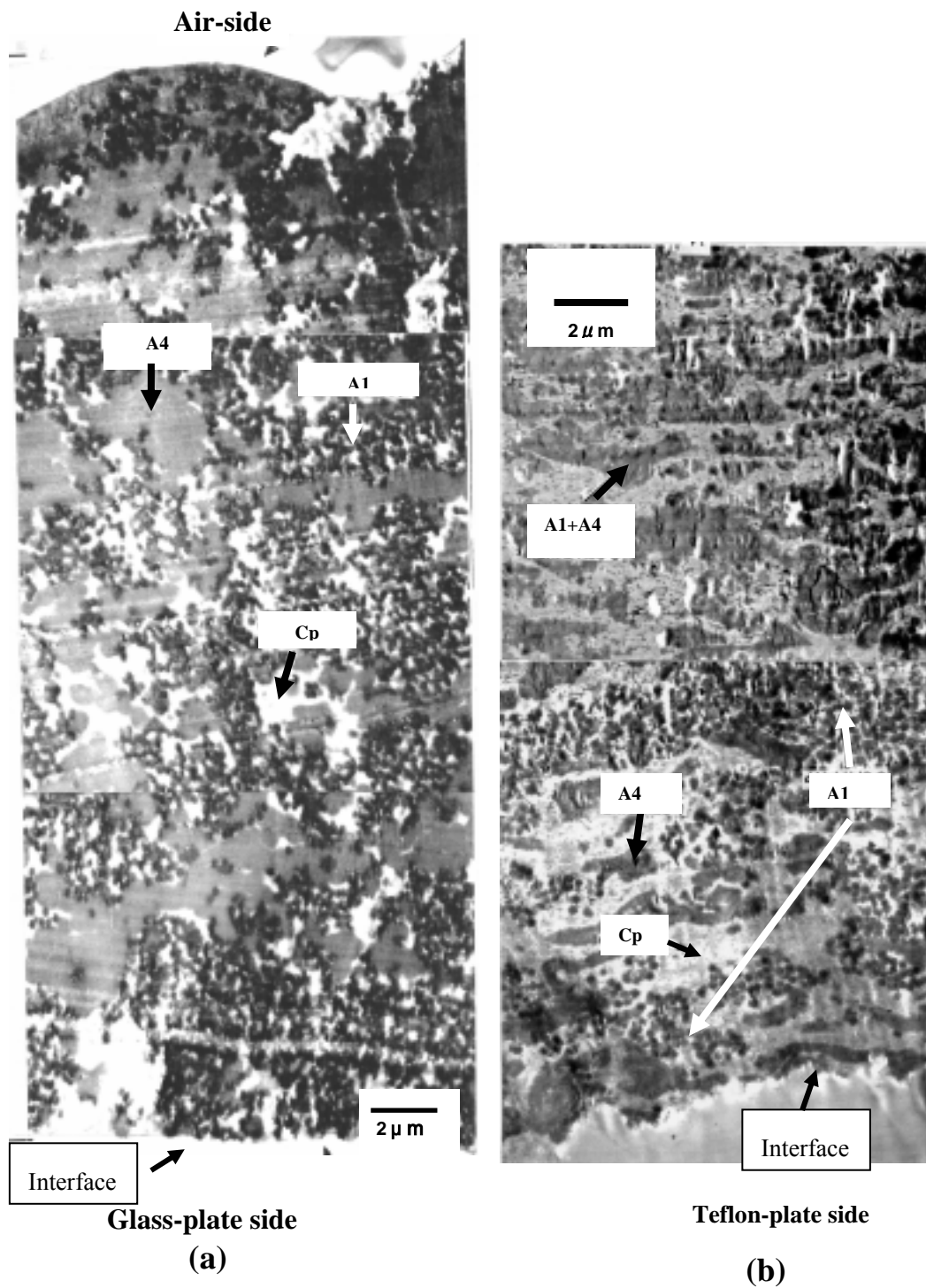


Figure 5-12 TEM image of micro structure of charge mosaic membranes (interface).
 (a) Cast on glass plate (M4-2), (b) Cast on Teflon plate (M4-2b).

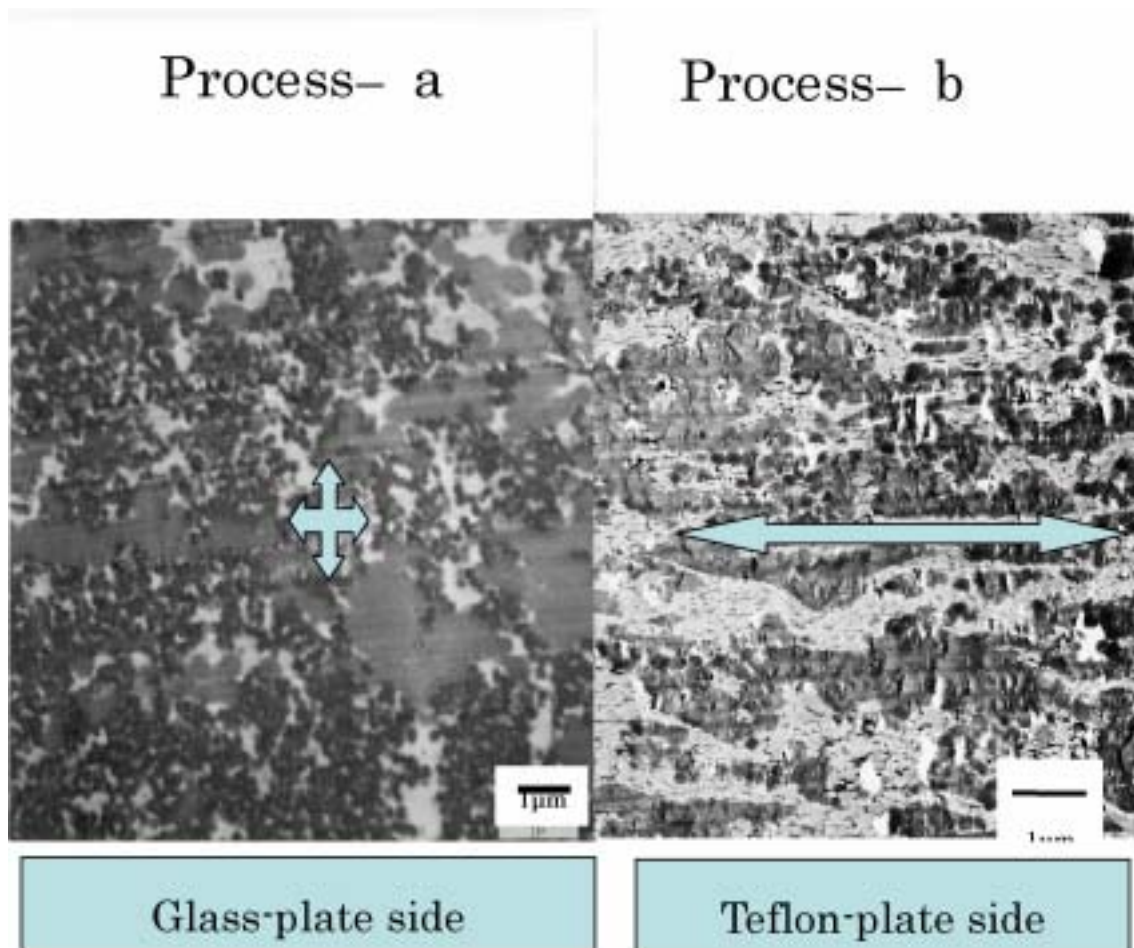
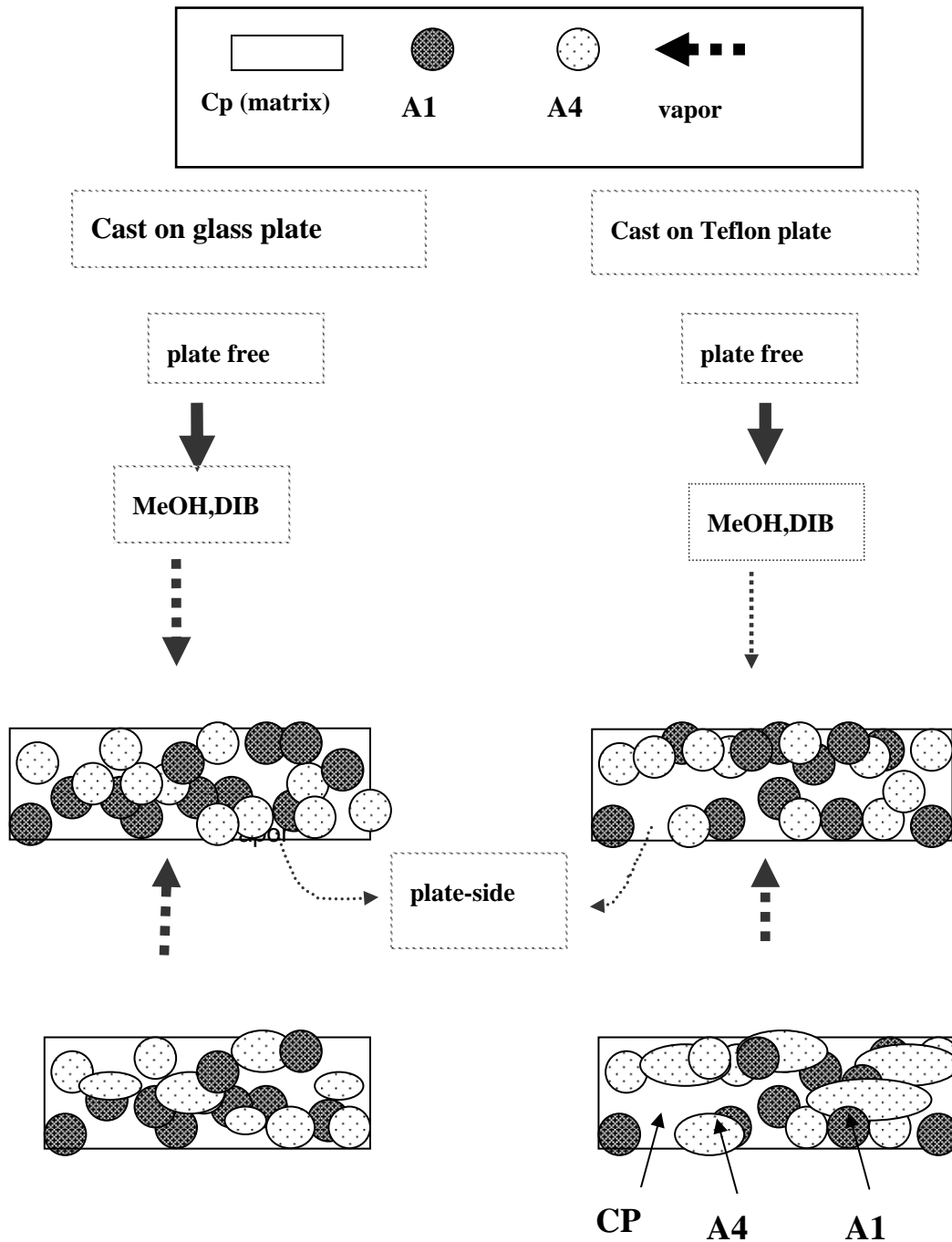


Figure 5-13 TEM image of micro structure in charge mosaic membranes.
(a) Cast on glass plate (M4-2), (b) cast on Teflon plate (M4-2b).

Scheme 5-2 Schematic representation of micro-phase formation of the membranes on Teflon and glass different plates.



(2) II 法で連結した荷電モザイク膜

A3 混合系荷電膜の形態と透析的分離性能

II 法は A3 の MeOH に対する膨潤性を利用し A2 と連結させ後、DIB で固定化する方法である。荷電モザイク膜はプロセス a で調製した。

このモザイク荷電膜の膜特性は Table 5-2 に示した。

M3 は A3 のみの膜であり、A3 の半分を pAAm のない高架橋密度型 4VP ミクロスフェアの A2 に置き換えた膜が M3-1 である。J_{KCl} は M3-1/ M3=1.7、J_{glucose} は M3-1 /M3=0.19 になった。このことから高架橋密度の A2 が入った膜のほうが KCl と glucose の分離性に優れていることがわかった。M3-1 の膜の A2 と A3 の半分を A4 に置き換えた膜が M3-2 である。この膜は M3 と M3-1 の中間の特性を持っていた。J_{KCl} は M3-1=M3-2>M3 であり、J_{glucose} は M3-1<M3-2<M3 であった。この結果は A1 と A3 の共存の膜(M3-1)が優れており、透析的分離性()は 95.7 倍と大きいものとなった。また、A4 はグルコースの透過阻止には適していないことを示している。

M3-1 の TEM 写真を Figure 5-14 に示した。

4VP ミクロゲル(A2、A3)が均質に膜全体に広がり、A2 と A3 のドメイン同士が重なっており(A3 が楕円状(短軸:250-350nm)に変形))、膨潤状態で架橋固定化されていることがわかる。これはプロセス a の工程 E(DIB による MeOH 蒸気雰囲気下で同時に四級化と架橋)において A2 と A3 が MeOH にて膨潤しその状態で架橋されたものと考えられる。A2 と A3 の MeOH に対する膨潤は DLS から各々 490nm(CV=16.6%)、780nm(CV=30%)であり、A3 の膨潤が大きいことを示している。

M3-1 は A2(高架橋密度度 4VP ミクロゲル)の存在が連結の核となって、A3 の変形で連結しており、この均質な変形が膜を緻密にしているものと思われる。

A2、A3 共 PAAm をもっておらず Cp 相とは架橋しないので、歪の少ない膜ができ、その結果、均質が大きい緻密性を有する膜が調製され、Q が小さくなり、これがグルコース透過を阻止する効果を大きくしたものと考えられる。

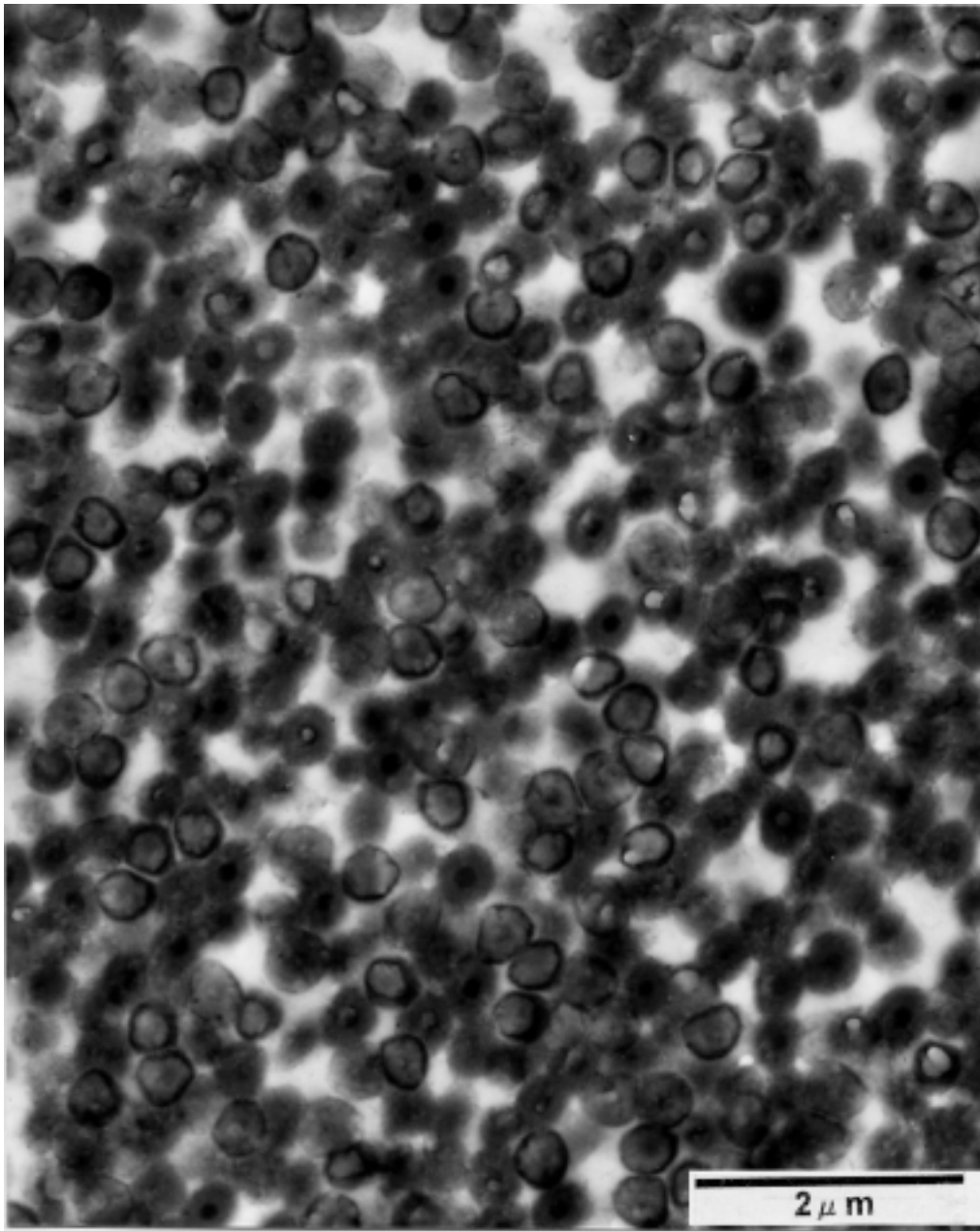


Figure 5-14 TEM image of charge mosaic membrane using 4VP microgels 4VP microgel; A1 / A3 =1 (w/w), matrix ; Cp.

(3) III 法で連結した荷電モザイク膜

A5 荷電膜の形態と透析的分離性能

シード型ミクロスフェアを用いた荷電膜としては M5-1 と M5-2 の 2 種類を調製した。M5-1 はプロセス a で M5-2 はプロセス a' で調製した。プロセス a' はキャスト(B)の工程において、乾燥した膜の含水量を 3-5wt% から 7-10wt% にしたものである。

Table 5-2 に膜透過特性を示した。

これらの膜は A5 の MeOH に対する p4VP 鎖 (lp4VP) の溶出性を利用して、A1 と連結させ後 DIB での固定化を試みたものである。M5-1 と M5-2 は J_{glucose} がほぼ同じであるのに対して J_{KCl} は M5-2 の方が大きく 2 倍となった。

Figure 5-15a,b に M5-1, M5-2 の TEM 写真を示した。

M5-1、M5-2 共にシードの A2 の外側に MeOH によって溶出した lp4VP の相が認められ、その 2 重構造のために粒径は 500nm となり、A5 に対して直径が約 1.4 倍になっていた。M5-1 と M5-2 を比較すると M5-1 より M5-2 の方が、更に溶出した lp4VP で連結されている部分が多いことが分かった。この連結性の違いが M5-2 の J_{KCl} をかなり大きくしていた要因と思われる。

この連結性の違いは膜調製において、架橋工程の前の工程 B にあると考えられる。即ち、M5-1 では含水量が 3-5wt% の状態で架橋処理しているのに対して、M5-2 膜は 10-7wt% の含水量が多い状態で Cp を架橋処理したものである。

工程 E の 4 級化 (MeOH 蒸気) において、A5 から溶出した lp4VP の移動し易さは含水の大きい (密度の小さい) M5-2 の方が大きく、その結果連結性が増したものと思われる。

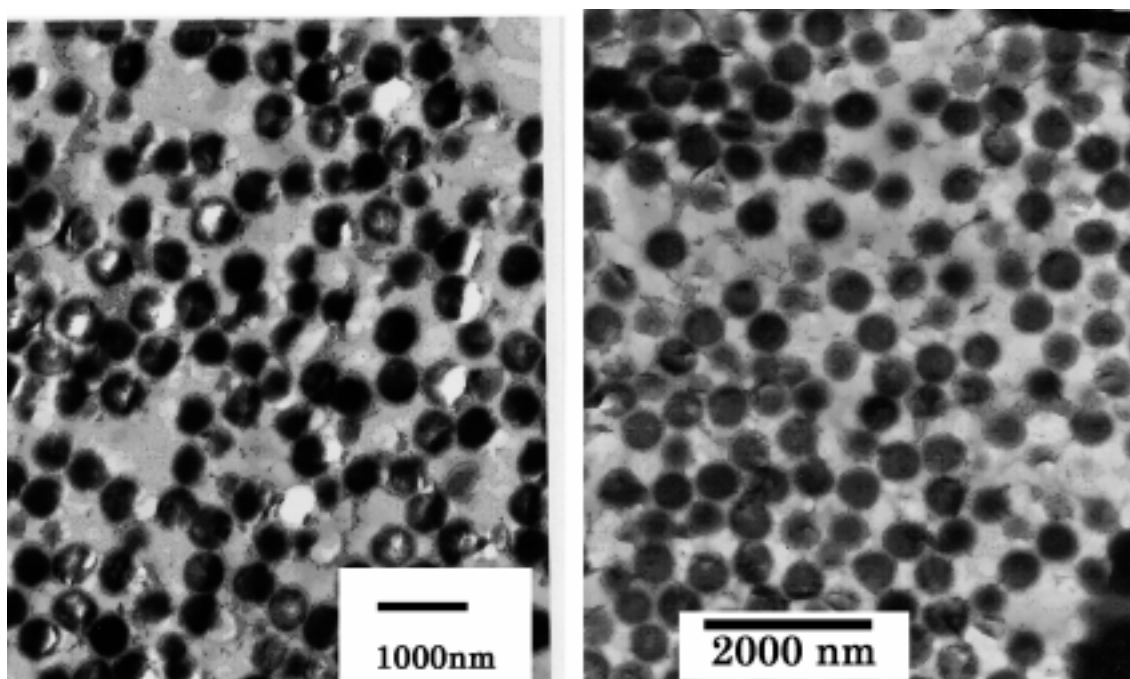


Figure 5-15 TEM image of charge mosaic membrane prepared by 4VP microgel (A5).
4VPmicrogel: A5; A2 (seed) / Ip4VP = 1 (w/w), p4VP unit/ pSSS = 1 (mol/mol).

5-5-4 KClと非電解質混合物の膜透過性

M5-1 膜の KClと非電解質混合物の膜透過性試験を行った。膜は全試験同じ膜を用いた。試験毎に 0.1mol の KCl 溶液に浸漬後十分に水洗し使用した。

非電解質の J_{solute} を Figure 5-16 に示した。これからは非電解質分子量の対数に対する流束は逆比例する直線関係にあることが判る。この結果 M5-1 膜の非電解質の非透過(排除)の分子量は約 250-300 であることが判った。

また、この試験に使用した膜は全て同じ膜を繰り返し使用した。最初の J_{KCl} と 20 回後の J_{KCl} が同じであることを確認している。

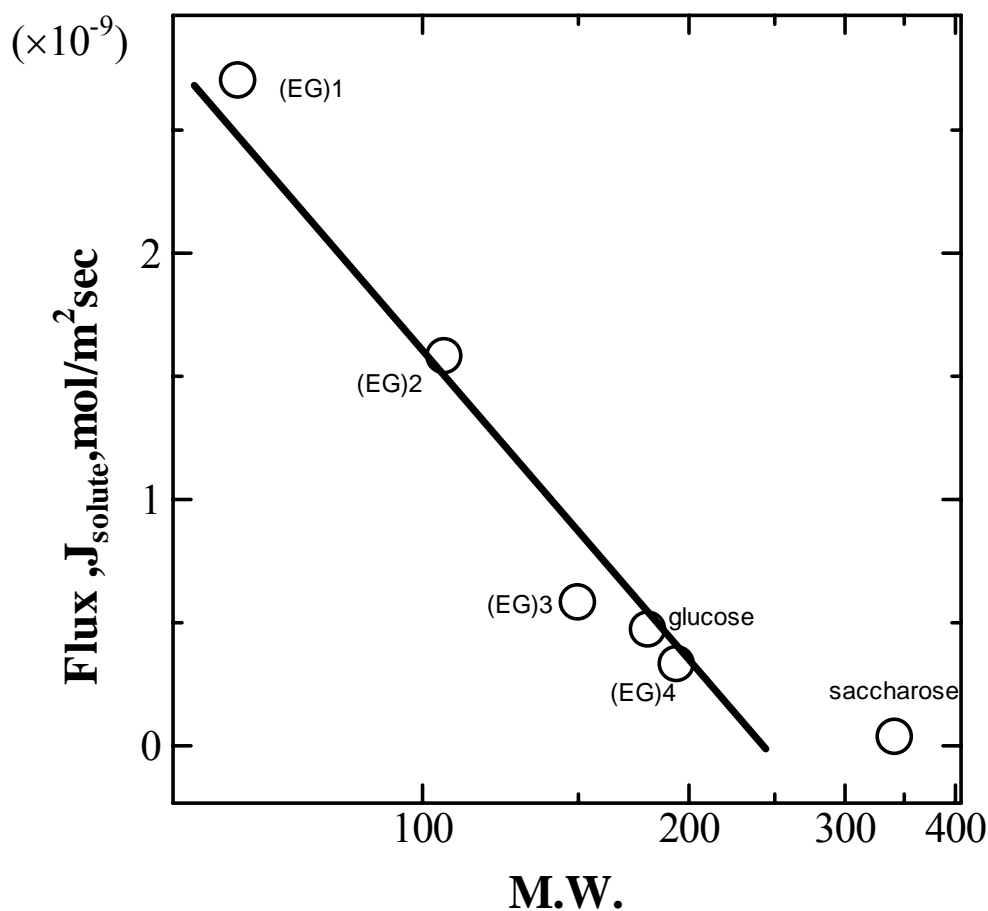


Figure 5-16 Relationship between molecular weight of non-electrolytes and its Fluxes (J_{solute}).

Non-electrolyte: Ethyleneglycol (E.G), Diethyleneglycol (EG2), Triethyleneglycol (EG3)
 Tetraethyleneglycol (EG4), glucose, Saccharose.

5-6 結論

第4章から4VPマイクロスフェアの混合体から調製した荷電モザイク膜が良好な結果を得たので本章では p4VP ミクロスフェアを単独あるいは混合して荷電モザイク膜を調製し膜の内部構造と膜透過性の相関性について調べた。

1. 調製した荷電モザイク膜、荷電膜の Q 、 α 、 J_{KCl} 、 $J_{glucose}$ の相関性を調べた。その結果グルコースはほぼ Q に依存していることがわかった。KCl は Q の依存性は認められるが、他の要素が大きく影響していることが判った。
2. 膜の内部構造を TEM 観察で行った。 J_{KCl} は p4VP ミクロスフェアの連結性と方向

性に大きな影響をうけていることがわかった。

3. 荷電モザイク膜の非電解質の透過する分子量 250-300 以下である。

4 .荷電モザイク膜を 20 回程度繰り返し使用したが性能の劣化は認められなかった。

5-7 文献

[1] T.Fukutomi, Y. Imori, R.Saito, and K. Ishizu, *J. Applied Sci.* **44**, 737 (1992)

5-8 著者関連発表、論文、特許

(ミクロスフェア及び荷電モザイク膜)

発表

[1] 第 7 回高分子ミクロスフェア討論会, 147, (1992, 高分子学会, (神戸大学)

[2] 第 41 回高分子討論会, 1935, (1992), 高分子学会, (岩手大学)

[3] 第 7 回高分子ゲル研究討論会, 27, (1995), 高分子学会, (東京大学)

[4]日本化学会第 69 回春季, 723, (1995), 日本化学会

論文

[1] 瀧澤 稔, 星川 真樹, 福富 兀, 高分子論文集,**50**, 411, (1993)

[2] A. Yamauchi, J.Tateyama, B. Etoh, M.Takizawa, Y.Sugito, and S.Doi, *J. Membrane Sci.*, **173**, 257, (2000)

[3] M.Takizawa, Y. Sugito, S. Doi, Y. Isono, M. Namura, S, Horiguti, and T.Fukutomi, *Current Trends in Polymer Sci.*, **6**, 59(2001)

[4] M.Takizawa, Y. Sugito, N.Oguma, M. Namura, S, Horiguti, and T.Fukutomi, *J. Polym. Sci., PartA, Chem.*, **41**, 1251 (2003)

特許

[1] T.Fukutomi.M. Takizawa, M.Nakamura, USP 5,543,0451 (1996)

[2] T. Fukutomi, Y. Sugito, M. Takizawa, USP 5, 77, 0631(1998)

第6章

結果と総括

荷電モザイク膜とは、

- (1) 陰イオン交換要素および陽イオン交換要素から成り、かつお互いに隣接している2つの微小ドメイン（幅は1 μ m以下）が、膜の表面から裏面に貫通し
- (2) 陰イオン交換要素と陽イオン交換要素が同じイオン交換容量をもち、
- (3) 陰イオン交換要素と陽イオン交換要素が同じ形態である、膜である。

荷電モザイク膜の機能として、この膜で隔てられた溶液のイオンの濃度差、あるいは圧力を駆動力としてイオンは移動し、その移動の速度は大きいと言うことが挙げられる。

この迅速なイオン移動の機構は次のように説明されている。イオン移動を電荷移動として考えれば循環回路が形成されたことに相当する。両ドメインの幅が小さければ、溶液中でのイオン種の移動抵抗も小さくなり、全体として電解質移動は、迅速に行われることになる。膜中へのイオンの収着により低濃度の電解質でも早く透過できる。また、圧力を駆動力に使えば、イオン種（塩）の濃縮も可能である。非電解質にはこのような駆動力が働かないため、透過は極めて遅く、結果として電解質と非電解質の分離が可能となる。

上に述べた理由により、この膜の応用範囲は非常に大きいと考えられ、調製のために様々な試みがなされてきた。しかし、実用に堪えられる荷電モザイク膜は実現されているとは言い難い。本論文は、荷電モザイク膜の新規調製法、この方法で作製された膜の構造、勝れた特性、工業的製造プロセスの可能性について述べたものであり、6章から成る。

第1章「緒言」では、荷電モザイク膜の構造上の特異性、特性、今までになされた調製の試みとその結果について概観した。さらに、本研究を行うに到った動機、および基礎となる考え方について述べた。

第2章「イオン交換成分の調製及び特性」では陰・陽イオン交換の調製成分

と特性付けをおこなった。

陰イオン交換成分としては4-ビニルピリジンマイクロゲル(A1、A2、A3)及びスフェア(A4)、4VPマイクロゲルをサーファクタントフリーの重合法で調製し、さらに4VPモノマーを吸収させた後シード重合させ、マイクロスフェア(A5)を調製した。粒径は合成条件によって、150-350nmの範囲で調整できた。また、キャスト基材とマイクロゲル集合体の形状の関係を調べた結果、(1)4VP-マイクロゲル(A)はガラスあるいはテフロン板上でキャストすると、凝集体の形態に大きな違いがある。(2)ガラス板上では空気面では球形が保たれていたのに対し、テフロンでは最密充填したスフェア表面が変形して球間は閉塞していた。テフロンと接する面は、球の状態が保たれていた。内部架橋したマイクロゲルは球、あるいは多角形の形態を保存していたが、架橋していないマイクロスフェア(A4)はスフェアが融合し原形を止めていなかった。マイクロゲルと非架橋のスフェア(A4)を混合した系では、A4がマイクロゲルを連結した形態が顕著に認められた。

A2のMeIによる4級化の反応は、水系、MeOH系ともほぼ定量的に進行することが分かった。アクリルアミド単位を含む陽イオン交換成分を塩酸ガス雰囲気中、グルタルアルデヒド(G.A.)で架橋すると、不溶のゲル膜になった。

第3章「塩基性マイクロゲルと直鎖状スチレンスルホン酸の挙動」では、荷電モザイク膜を調製するための予備実験としてA/Cpの混合溶液の安定性について調べた。

この系では異種イオンを混合するのにもかかわらず、急速凝集は認めらず、特異な特性を示した。A2に付着しているCp鎖は1mol%でA2の表面の50-60%が覆われていると見積もられた。この表面に付着したCp鎖がA2とCpの混合系を安定にしているのであろうと推定した。

膜中での連結は、膜表面の電子顕微鏡観察(SEM)と電気伝導度から判定した。マトリックス中でマイクロゲルが連結し始める量は20-25wt%であることが判った。

第4章「荷電膜の調製と膜透過特性」では、荷電膜として陽イオン交換イオン交換成分のCp膜、陰イオン交換イオン交換成分のA4膜、四級化したA4膜

を、また荷電モザイク膜として A1、A3、A4、A1/A4=1 と Cp を同じプロセスで調製した。荷電膜と荷電モザイク膜の特性を比較した。

Cp 膜は膨潤率が大きく (370%)、KCl もグルコースも共に膜を透過し、グルコースは KCl より大きい流束を示した。また浸透圧によって水は高濃度液側に移動した。陰イオン交換膜では KCl、グルコース共に流束は極めて小さかった。

A1、A3、A4、A1/A4=1 と Cp から得られた荷電モザイク膜は、単なる荷電膜と比較して KCl の流束は極めて大きく、また KCl とグルコースの透過速度に大きな差が現れ、荷電モザイク膜の特性を示した。4VP ミクロスフェアを単独で使用したよりも、架橋していない A4 を含む A1/A4/Cp 混合系の荷電モザイク膜の分離性能が最も大きかった。これは第 2 章の結果と (ミクロゲル間の連結) と対応するものであった。

A1/A4/Cp 混合系の荷電モザイク膜は KCl の初期濃度に対する流束 (J_{KCl})、透過率 (P_s)、負の浸透圧 (J_v)、電解質と非電解質の透析的分離 () で明らかな荷電モザイク膜の膜特性を示していた。

第 5 章「荷電モザイク膜の内部構造と膜の透過性」では、A/Cp ($A=A1/A4$) 系の荷電膜について A/Cp の比率を変えて、電荷の偏りのある膜を調製した。評価は KCl/グルコース混合溶液の で行った。

及び Q (平衡膨潤率) との相関性を検討した。荷電偏りは両イオン交換膜との当量から 10mol% 以内であれば、荷電モザイク膜の膜特性は十分有していたが 30mol% 程度偏ると膜による KCl の反発現象が明らかに認められた。グルコースの膜透過は Q に依存していた。透過する部位は Cp 相の膨潤が主因であった。

次に、TEM 写真によって観察した膜内部構造と、次のようにアニオン交換成分を変えた場合の透過性、の相関について調べた。(1) A1 / A4 の比率、(2) 低架橋密度 4 VP ミクロゲル(A3)の使用、(3) シード型ミクロスフェア(A5)の使用。膜は Cp/p4VP=1(mol/mol)、プロセス a で全て調製し、膜評価は で行った。

- (1) では、A4 は連結と A1 の集合に係わっていた、KCl の流束は A1 単独の場合より A4 を混入した方が大きかった。A4 単独で作製した膜では、A4 成分の大きな塊の中に Cp と思われるサラミ状構造体が形成されていた。

(2) 膜調製プロセスと荷電モザイクの膜特性の関連を透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真で検証した。キャスト基材と膜処理の膜構造への影響を検討した。ガラスプレートで水膨潤処理 (プロセス a) した場合と、テフロンプレートでアンモニアガス処理 (プロセス b) したものと比較すると、プロセス a で調製した膜はチャンネル構造体となってプレートに対して方向性はなく膜全体に広がっていた。プロセス b の場合はプレート方向に平行なドメインの構造であった。KCl の流束はプロセス b に対してプロセス a は約 120 倍大きかった。この結果はドメインの方向が KCl の流束に対して大きな影響することを示していた。

(3) 低架橋密度 4 VP ミクロゲル (A3) と高架橋密度 4 VP ミクロゲル (A2) の二種類のミクロゲルから調製した荷電モザイク膜は膜全体にミクロゲルが分散し A2 と A3 の連結が認められた。KCl の流束は比較的大きく、グルコースの流束は極めて小さいものであった。は本シリーズ最大となった。グルコースの流束を考慮すると KCl の流束は評価でき、膜の緻密性が良好であること示していた。

(4) シード型 4VP ミクロスフェアから調製した膜は A2 (シード) に含浸した直鎖状 p4VP が溶出し A2 との連結が認められたことが TEM 写真から判った。グルコースの流束は平均であったが KCl の流束は極めて大きいものであった、連結性が KCl の流束を大きくしているもの考えられる。更に、A5 では低分子非電解質の透過性を調べた結果、透過できる分子量は 250-300 程度以下であった。

これらの結果から、(1) から (4) を総括と A1-A4 の単独で調製した膜より、高架橋密度のミクロゲル (A1、A2) の存在した膜の方が KCl の流束は大きくなった。

これは A1、A2 が連結の核となり膜全体にネットワークの形成を容易にし連結による膜の歪を小さくする効果があると考えられる。非架橋型 4VP ミクロスフェア (A4) の場合は A1 を連結させる能力は大きい A4 自身で大きなドメインを作り膜が不均一になり、 J_{glucose} を大きくする要因になっていった。低架橋密度の A3 はドメインの変形は大きい A3 自身の融合はない。A3/A2 の膜は膜全体に

均質に架橋され、その結果 J_{glucose} は極めて小さいものであった。A5 はシード (A2) を中心に連結され、 J_{KCl} は最大となった。これは連結しているドメインの形状が KCl 流束に大きな要因となっていることを示している。

以上より 4 VP ミクロゲルを用いた荷電モザイク膜の調製において、ドメインの(1)サイズ制御、(2)方向性制御、(3)連続性の制御が可能であることを示すことができた。

本研究では直鎖状マトリックスと 4VP ミクロゲルの組み合わせのみの最も単純なプロセスで調製した膜を主として取り上げ研究を対象としたが、第 1 章の組み合わせで示した、ミクロゲル固定化後、モノマー含浸重合する方法、また両イオン交換成分の両方をミクロゲルとし、この系に C_p を添加して急速凝集を阻止できることが判った。さらには両イオン交換成分のミクロゲル同士での急速凝集を防ぐ方法も見いだされた。

即ち、第 1 章で述べた荷電モザイク膜の調製方法は水系においては全て可能となった。

以後研究の水系における対象としては最初に示した荷電モザイク膜の要件で陰イオン交換要素と陽イオン交換要素は同じ形態することが可能になった、両イオン交換成分にミクロゲルを用いミクロゲルを核として連結した相互浸入型のネットワークができれば理想的な荷電モザイク膜ができると考えている。

第 1 章で述べた全プロセスを再検討することによって、さらに特性の向上した膜調製が可能になるであろう。

謝辞

本研究を進めるのにあたり、10年以上にわたり終始暖かく丁寧なご指導を賜りました高知工科大学工学研究科の福富 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。

博士後期課程を快くご許可くださいました大日精化株式会社高橋 靖 社長には深く感謝いたします。

膜理論で貴重な助言を賜りました九州大学山内 昭 助教授には深く感謝いたします。また、本研究の遂行ならびに本論文作成に当たり、多大なご指導を頂きました瓜生 敏之帝京科学大学教授名誉教授（東京大学名誉教授）、廣瀬 幸夫 東京工業大学教授に深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文作成に当たり、多大なご指導を頂きました高知工科大学物質・環境システムコース坂輪 光弘 教授、谷脇 雅文 教授に深く感謝いたします。

大日精化株式会社の工学博士 堀口 正二郎 元副社長、工学博士 中村 道衛 常務取締役には長くにわたりご指導を賜り深く感謝しております。

マイクロゲル理論を応用させて頂きました馬 光輝 北京大学教授、工学博士 小城 善尚 大日精化工業株式会社技術課長、中村 光男氏方々の東京工業大学の旧福富研究室の皆様方には深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文作成に当たり、多大なご指導を頂きました大日精化工業株式会社 技研センター 竹内 斉 元部長、工学博士 吉田 明男 所長、小熊 直実 係長、工学博士 磯野 康幸 係長、佐々木 誠七係長、七五三掛 秀樹 研究員、丸山 統久 元研究員、土居 誠司研究員に深く感謝しております。

共同研究者として目的を一つに励ましあってきた大日精化工業株式会社 技研センター 杉戸 善文副部長には深く感謝いたします。

最後に、このような論文をまとめることができたことを、亡き父久太郎、亡き母雪子、義母静に、また、妻絹江と子供ら友基子、智恵子、誠司に感謝します。

平成 16 年 3 月 14 日