

ヒドロゲル膜による環境中の物質分離と特定金属イオンの抽出・濃縮

山田和典(応用分子化学科)

【緒論】

合成膜を用いた膜分離技術は近年、省エネルギー化、環境保全、医療工学などの広い領域に渡る技術として注目されている。この中で、イオン交換膜を用いて pH や電位差を駆動力とした系や化学反応を利用した物質透過制御が検討され、電気輸送、上り坂輸送、イオン及びキレート吸着などによるイオン化合物の選択分離・濃縮について幅広く多方面に渡って研究が行われている。従来のイオン交換膜に関する基礎研究では、透過物質として金属イオンやハロゲン化物イオンなどの低分子イオンが多く用いられ、有機イオンのような比較的分子量の大きいイオンの透過性や分離・濃縮特性についての研究が少ないのが現状である。

これまでのイオン交換膜では、力学的安定性の向上と過度な膨潤を避けるために高分子同士が高度に架橋されているので、透過物質の分子量が大きいほど、透過性が低下する傾向にある。これに対してグラフト共重合体では性質の異なる2種類の高分子鎖を架橋剤を用いることなく相溶できることが特徴である。我々は光グラフト重合法により低密度及び高密度ポリエチレン(LDPE及びHDPE)、ポリプロピレン(PP)などの疎水性汎用高分子材料の表面にメタクリル酸(MAA)、アクリル酸(AA)、メタクリル酸-2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEMA)、メタクリルアミド(MAAm)などの親水性モノマーをグラフト重合すると、グラフト重合の位置が基質の表面近傍に限定され、ぬれ性や接着強度などの表面特性が向上するだけでなく自着強度の発現が可能であることを報告した[1~3]。改質された表面の特性は従来の酸素含有基の導入を主たる反応とする薬液処理やプラズマ処理に比べて長期的に安定である。基質としてPE板の代わりにPEフィルムを用いて光グラフト重合を行うと、PEフィルム全体が改質されるので、物質透過性が発現し、機能製膜としての利用が可能となる。これまでにMAAやDMAEMAグラフト化PE(PE-g-PMAAとPE-g-PDMAEMA)フィルムを用いて温度、pH、電位差などによる有機電解質の透過制御[4]、選択分離、濃縮[5~8]が可能であることを明らかにしてきた。特にPEフィルムにPDMAEMAを光グラフト重合すると、PEフィルムが低グラフト量で改質されるので、PE-g-PDMAEMAフィルムは高い含水性と膨潤状態で優れた強度と高い透過性を示す[4]。

グラフト重合することによってPEフィルムに導入された官能基を利用することによってグラフト化PEフィルムを機能製膜として応用できるが、グラフト重合によって導入された官能基を利用するだけでは、機能製膜としての応用範囲が限定されるので、グラフト鎖中の官能基を化学改質して新規の官能基に変換できれば、機能製膜としての応用範囲は更に広がる。そこで、本報告では、グラフト化PEフィルムによる金属イオンや有機イオン化合物の吸着除去・濃縮などを目的として(1)PE-g-PDMAEMAフィルムによるアニオン染料の吸・脱着、(2)キレート形成基であるイミノジ酢酸基を導入したグラフト化PEフィルムによる金属イオンの吸・脱着、(3)染料配位子を結合したグラフト化PEフィルムによる金属イオンの吸着などについてまとめ、以下に述べる。

【実験】

1. 光グラフト重合によるグラフト化膜の調製

厚さ30 μm 、密度0.924g/cm³の低密度PEフィルムと厚さ100 μm 、孔径30 μm 、空隙率30%（いずれも公称値）の多孔質PE(pPE)フィルムを基質として利用した。PEとpPEフィルムを純水、メタノール、アセトンの順で洗浄した後、減圧乾燥した。グラフト重合に使用したモノマーはDMAEMA、メタクリル酸グリシジル(GMA)及びメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル(HEMA)であり、常法により減圧蒸留した中間溜分を使用した。増感剤であるベンゾフェノン0.25gを溶解したアセトン溶液にPEとpPEフィルムを1分間浸漬することによってフィルム表面に増感剤を塗布した。モノマー濃度が1.0MとなるようにDMAEMAを純水に溶解

し、PDMAEMA の溶解性を高くするため、濃塩酸で pH を 8.0 に調整した。GMA と HEMA のグラフト重合では 20vol% のメタノールを溶媒として使用した。Pyrex 製のガラス反応管中で増感剤を塗布した PE と pPE フィルムをモノマー溶液に浸漬した後、60°C で 400W 高圧水銀灯からの紫外線照射によって光グラフト重合を行った。

2. イオン吸着による有機アニオンの吸・脱着

PE-g-PDMAEMA フィルムを用いてスルホン基数の異なる 3 種類の染料物質の（スルホン基数 1：メタニルイエロー[MY]，2：インジコカルミン[IC]，アマランス[AM]）に対する吸・脱着実験を行い、吸・脱着の pH 依存性や吸・脱着を繰り返し行うイオン交換膜としての再利用性を検討した。25°C で初期 pH を 2.0～12.0 に設定した容量 50cm³、濃度 0.5mM の染料水溶液に PE-g-PDMAEMA フィルムを浸漬し、所定時間ごとに吸光度を測定することによって吸着量を求めた。また、pH 3.0 で 3 種類の染料をイオン吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムを pH 2.0～13.0 の HCl または NaOH 水溶液に浸漬し、脱着量を経時的に測定した。

3. キレート形成基の導入と金属イオンの吸・脱着

水媒体中の重金属イオンの吸着除去を目的としたキレート交換膜の調製を行った。GMA グラフト化 PE (PE-g-PGMA) フィルムをジメチルスルホキシド (DMSO) を溶媒とした濃度 0.425M のイミノ酢酸ジナトリウム (IDA-2Na) に浸漬させ、80°C で所定時間反応させることによって PE-g-PGMA フィルムにキレート基であるイミノ酢酸 (IDA) 基を導入した[9,10]。IDA 基を結合した PE-g-PGMA (IDA-(PE-g-PGMA)) フィルムに対する Cu²⁺ と Fe³⁺ イオンの吸着測定を pH や温度を変えて行い、所定時間ごとに測定した吸光度から吸着量と吸着率を算出した。また、pH 5.0 で Cu²⁺ イオンを吸着した IDA-(PE-g-PGMA) フィルムを濃度 0.05～1.0M の HCl 水溶液に浸漬し、脱着量と脱着率を算出した。

4. 染料配位子を利用した金属イオンの吸着

吸着時間を短縮するために PE フィルムに比べて比表面積の大きい pPE フィルムを基質として用い、HEMA グラフト化 pPE (pPE-g-PHEMA) フィルムに染料配位子であるチバクロンブルー (CB) を共有結合させた。CB は金属イオンをキレート吸着する配位子として作用し、更にこの吸着サイトにキレート結合した Fe³⁺ イオンがフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) 中のリン酸基やプロトポルフィリン環に対して高い親和性を示すので、構造中にこれらの骨格を有するグルコースオキシダーゼ (GOD) やカタラーゼなどの酵素に対して高い吸着性を示すと考えられ、タンパク質分離へも応用できる[11,12]。pPE-g-PHEMA フィルムを CB 0.30 g を含む 1.0M の NaOH 水溶液 100cm³ 中に浸漬して 80°C で所定時間反応させることによって PHMEA グラフト鎖中の側鎖末端の -OH 基に CB を結合させた。CB を結合した pPE-g-PHEMA (CB-(pPE-g-PHEMA)) フィルムを pH 1.0～5.0 の緩衝溶液 (I=0.05M) 中で膨潤させた後、0.1M FeCl₃ 緩衝溶液に入れ、所定時間ごとに Fe³⁺ イオンの吸着量を求めた。

【結果及び考察】

1. イオン吸着による有機アニオンの吸・脱着

3 種類の染料 (MY, IC 及び AM) 水溶液に PE-g-PDMAEMA フィルムを浸漬すると、浸漬時間とともに吸着量は増加した後、吸着平衡に達した。初期 pH を 2.0～12.0 に調整した濃度 0.5mM の染料水溶液中でグラフト量 10.5mmol/g-PE の PE-g-PDMAEMA フィルムを用いて吸着実験を行った際の染料アニオンの吸着量は図 1 に示すように平衡 pH 3.0 で最大となった。これは pH が上昇するとともに PDMAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基のプロトン化度が低下するためであり、pH 3 以下では pH を調整するために加えた HCl によるイオン強度の増加が吸着量の低下を引き起こしたと考えられる。また、染料分子中のスルホン基数が少ないほど、平衡吸着量は高くなった。これは染料アニオンの吸着は PE フィルムの表面近傍に位置するグラフト鎖に対して起こり、スルホン基数が増加すると、プロトン化したジメチルアミノ基にイオン結合した染料アニオン中のフリーなスルホン基と媒体中の染料アニオン間での静電的な反発効果が吸着量を低下させると考えられる。更に、吸着反応の反応次数を一次として吸着速度定数を求めた結果、いずれの染料アニオンに対しても平衡 pH 6 前後で最大となったが、AM の吸着速度定数は吸着現象が PE-g-PDMAEMA フィルムの表面に限定されるため、他の染料アニオンに比べて高い値となった。

pH 3.0 で染料アニオンをイオン吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムを初期 pH 2.0~13.0 の HCl または NaOH 水溶液中に浸漬すると、図 2 に示すように pH が高いほど脱着率は増加し、pH 8 以上ではほぼ 100% の脱着率を示した。これらの結果を基にして、pH 3.0 での吸着と pH 11.0 での脱着を繰り返し行い、PE-g-PDMAEMA フィルムの再生を検討した。図 3 に MY の吸・脱着を繰り返し行った際の結果を示す。吸脱着の操作回数を重ねても平衡に達する時間や吸脱着量はほぼ一定であった。これらの結果から、アニオン化合物の吸脱着を繰り返し行う再生可能なイオン交換膜として PE-g-PDMAEMA フィルムが利用できることが明らかとなった。

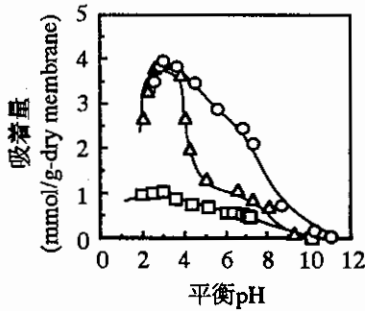


図1 平衡pHに対する染料アニオン吸着量の変化。
初期染料濃度 = 0.5 mM
染料アニオン -
○: MY, △: IC, □: AM

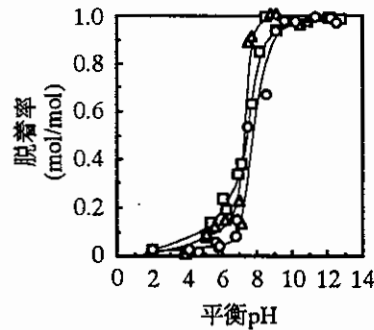


図2 平衡pHに対する脱着率の変化。(pH 3.0で吸着)
染料アニオン -
○: MY, △: IC, □: AM

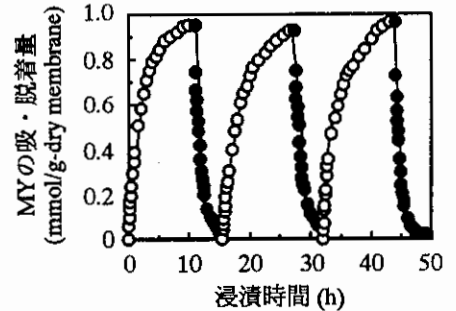


図3 MYでの初期pH3.0での吸着と初期pH11.0での脱着の繰り返し

3. キレート形成基の導入と金属イオンの吸・脱着

溶媒中の DMSO 体積比を 55% にすることによって PGMA グラフト鎖中のエポキシ基を高転化率で IDA 基に転化でき、転化率は 90% まで上昇した。また、PE-g-PGMA フィルムに IDA 基を導入すると、フィルムの親水化により含水性が付与され、表面積はグラフト量 30mmol/g-film で PE フィルムの PE フィルムの約 5 倍に拡大した。グラフト量 15mmol/g-PE の IDA-(PE-g-PGMA) フィルムを用いて金属イオン吸着の pH と温度依存性を検討した。図 4 に示すように Cu^{2+} イオンの吸着率は pH 1.0~5.0 の範囲では pH が高いほど上昇し、pH 5.0 での平衡時の溶液濃度 (C_{eq}) と Cu^{2+} イオンの平衡吸着量 (Q_{eq}) の関係を Langmuir 吸着等温式に当てはめると、平衡濃度と C_{eq}/Q_{eq} の関係は直線関係となり、 Cu^{2+} イオンが IDA 基と 1:1 で配位結合すると考えられる。また、吸着時の温度を上昇させると、20~50°C の範囲で Cu^{2+} イオンの吸着量は温度に関わらず 85% で一定となったが、温度を 20°C から 50°C に上昇させることによって吸着平衡に達する時間を 1/4 に短縮できた (図 5)。

pH 5.0 で吸着平衡に達した IDA-(PE-g-PGMA) フィルムを HCl 溶液に浸漬すると、 Cu^{2+} イオンが脱着した。HCl 濃度が高いほど、脱着率は上昇し、脱着平衡に達する時間も短縮した。また、HCl 濃度 0.5M 以上では脱着率はほぼ 100% となった。上記の結果を基にして、pH 5.0 での吸着と HCl 濃度 1.0M での脱着を繰り返し

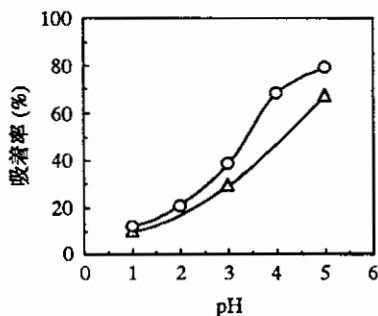


図4 30°CでのpHに対する Cu^{2+} (○)と Fe^{3+} (△)イオンの吸着率の変化

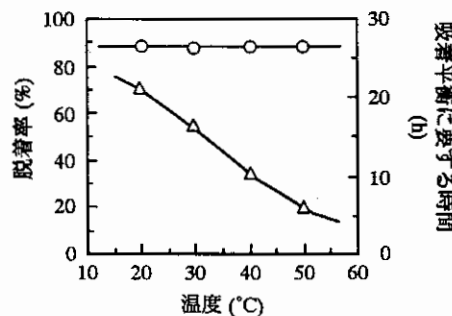


図5 グラフト量15.3mmol/gのIDA-(PE-g-PGMA)フィルム(IDA転化率80%)での温度に対する Cu^{2+} イオンの吸着率(○)と吸着平衡に要する時間(△)の変化

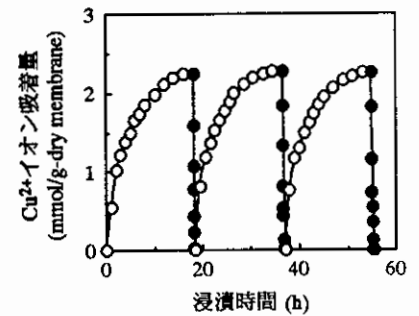


図6 pH5.0の緩衝溶液中での吸着(○)と濃度1.0MのHCl水溶液中での脱着(●)の繰り返し

行った結果を図6に示す。操作回数を重ねても Cu^{2+} イオンの吸脱着挙動はほぼ同一であり、IDA-(PE-g-PGMA) フィルムを繰り返し利用できることがわかった。

4. 染料配位子を利用した金属イオンの吸着

pPE-g-PHEMA フィルムへの CB 結合量は反応時間とともに増加するが、高グラフト量の試料に対して高結合率で CB を結合させるには反応時間を長くする必要があった(約 72 時間)。CB-(pPE-g-PHEMA) フィルム(グラフト量: 14.5mmol/g-pPE, CB 結合率: 9.3%) の Fe^{3+} イオン吸着は図7に示すように 60 分程度で平衡に達し、pH 1.0~5.0 の範囲では pH が高いほど吸着量は上昇した。また、CB 結合率の異なるグラフト量 30.1mmol/g-pPE の CB-(pPE-g-PHEMA) フィルムを用いて 30°C, pH 5.0 で Fe^{3+} イオン吸着を測定した結果、図8に示すように CB 結合量が増加するほど、吸着量は増加したが、CB 結合率が増加するとグラフト層内部の PHEMA グラフト鎖に結合した CB と Fe^{3+} イオンの接触性が低下するため、吸着率は緩やかに低下した。しかし、高結合率の場合でも Fe^{3+} イオンの吸着率は 90% 以上を示し、PHEMA グラフト鎖に結合した CB が Fe^{3+} イオンの吸着サイトとして有効に作用すると言える(図9)。

以上の結果から、グラフト重合によって高分子担体に結合したグラフト鎖中の官能基やグラフト鎖の改質によって導入された吸着サイトを利用することによって溶液媒体中の金属イオンや有機イオン化合物を吸着除去することを明らかとし、種々のグラフト化 PE フィルムを利用した物質除去複合膜システムの構築への可能性を見出したと言える。

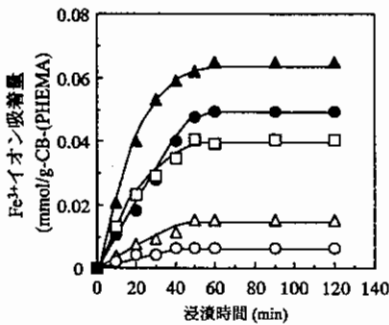


図7 グラフト量14.5mmol/g-pPE, CB結合率9.3%のCB-(pPE-g-PHEMA)フィルムでのpH1.0 (○), 2.0 (△), 3.0 (□), 4.0 (●), 5.0 (△)での浸漬時間に対する Fe^{3+} イオンの吸着量の変化

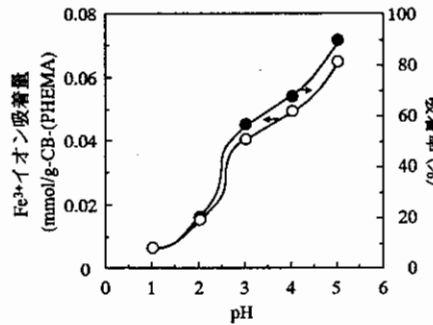


図8 25°CでのpHに対する Fe^{3+} イオンの吸着量と吸着率の変化

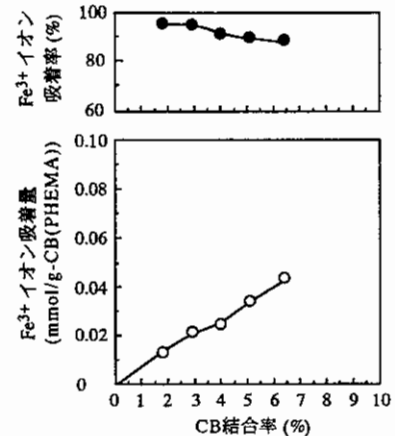


図9 CB結合率に対する Fe^{3+} イオンの吸着量と吸着率の変化

【参考文献】

1. K. Yamada, T. Kimura, H. Tsutaya, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 993 (1992).
2. K. Yamada, H. Tsutaya, S. Tatekawa, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1065 (1992).
3. 齋藤知紀, 山田和典, 平田光男, 第 49 回高分子討論会, III Pc 073, p4399 (2000).
4. K. Yamada, T. Sato, S. Tatekawa, and M. Hirata, *Polym. Gels Networks*, **2**, 323 (1994).
5. K. Yamada, K. Sato, and M. Hirata, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1081 (1999).
6. K. Yamada, K. Sasaki, and M. Hirata, *ACS Symp. Ser.*, **726**, 16 (1999).
7. T. Taki, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 553 (1999).
8. M. Tojo, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 545 (1999).
9. H. Yamaguchi, K. Saito, S. Furusaki, T. Sugo, and I. Ishigaki, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2234 (1991).
10. S. Konishi, K. Saito, S. Furusaki, and T. Sugo, *J. Membrane Sci.*, **111**, 1 (1996).
11. M. Y. Arica, A. Denizli, B. Salih, E. Piskin, and V. Hasirci, *J. Membrane Sci.*, **129**, 65 (1997).
12. M. Y. Arica, H. N. Testereci, A. Denizli, *J. Chromatography A*, **799**, 83 (1998).