

プロジェクト2

グラフト化ヒドロゲル膜によるイオン化合物の吸着除去

山田 和典 (応用分子化学科)

1 緒論

種々の合成膜を用いた膜分離技術が近年、省エネルギー化、環境保全などの方面で注目されており、イオン交換膜を用いて pH や電位差などを駆動力とした系や化学反応を利用した物質透過制御などこれまでも幅広い検討がなされている。従来のイオン交換膜に関する研究では、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。

また、イオン交換膜の調製では、強度面の向上を図るため、高分子鎖同士を架橋構造によって化学的に結合させるが、高く架橋されると、含水性や高分子量物質に対する透過性などが低下するといった問題点が生じる。これに対して本研究で用いているグラフト重合では性質の異なる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。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へ種々の親水性モノマーを光グラフト重合し、ぬれ性、接着性、自着性といった表面特性の向上を目指して研究を進めてきた。また、基質を PE フィルムとして光グラフト重合を行うと、PE フィルム全体が改質され、その結果物質透過性が発現し、機能性膜としての応用が見出された[1-4]。これまでにメタクリル酸 (MAA)やメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル(DMAEMA)などのイオン性モノマーをグラフト重合した PE フィルムを用いて温度[1]、pH[2]、電位差[3]などによる有

機電解質の透過制御、選択分離、濃縮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 フィルム全体が低グラフト量で改質され、PE-g-PDMAEMA フィルムが高い含水性と透過性を示す[4]。

また、基質として延伸や多孔質ポリテトラフルオロエチレン(ePTFE and pPTFE)フィルムを用いると、PE フィルムに比べて比表面積が大きいことから、種々のイオン化合物に対する選択分離や吸着濃縮などの諸特性の向上が期待できる。PTFE へ高分子鎖を導入させるには、グラフト重合前にプラズマ処理による表面活性化(前処理)が必要であるので、本研究では、プラズマ処理と光グラフト重合を併用してグラフト化 ePTFE フィルムを調製した[5]。さらに、合成膜を用いた膜分離としてイオン吸着に着目し、カチオン性の DMAEMA をグラフトした PE や ePTFE (PE-g-PDMAEMA と ePTFE-g-PDMAEMA)フィルムによる pH 差を利用した吸・脱着特性を数種のアニオン染料を用いて ePTFE-g-PDMAEMA による pH 差を利用した吸・脱着特性を数種のアニオン染料を用いて評価した。また、純水中での温度変化を利用して吸・脱着する熱再生イオン交換膜としての開発にも取り組んだ[6-8]。

2 実験

1. 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 75 μm 、平均孔径 3 μm 、空隙率 83%(いずれも公称値)の ePTFE フィルムを基質として利用した。PE と ePTFE フ

Adsorption and Removal of Ionic Compounds with Grafted Hydrogel Membranes

Kazunori YAMADA

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。前処理として内圧 6.67Pa(0.05Torr)の酸素雰囲気下で ePTFE フィルムの両面を出力 200W で 120 秒間酸素プラズマ処理し、グラフト重合の活性点となる酸素含有基を形成させた[5]。

グラフト重合に使用したモノマーは弱塩基性の DMAEMA であり、市販品をそのまま使用した。増感剤であるベンゾフェノン 0.25 g を溶解したアセトン溶液 50cm³ に PE またはプラズマ処理した ePTFE フィルムを 1 分間浸漬することによって増感剤を塗布した。重合時の PDMAEMA の溶解性を高めるため、濃度 1.0M の DMAEMA 水溶液の pH を濃塩酸で 8.0 に調整した後、Pyrex 製のガラス反応管中で増感剤を塗布した PE と ePTFE フィルムを DMAEMA モノマー溶液に浸漬し、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。グラフト量は、フィルム 1 g 当たり結合した DMAEMA モノマー量として mmol/g 単位で求めた。

2. pH と温度差を利用した吸・脱着

吸着物質とし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])を選び、PE-g-PDMAEMA フィルムでの pH 変化に対する吸・脱着特性を評価し、吸・脱着を繰り返す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、pH3.0 で 3 種類の染料をイオン吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムを pH2.0~13.0 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。また、吸着平衡に達した PE-g-PDMAEMA フィルムを所定温度(40~80°C)と 20°C の純水に交互に浸漬させることで、染料アニオンの脱着を行い、熱再生特性を検討した。さらに、比表面積の大きい ePTFE フィルムを基質として調製した ePTFE-g-PDMAEMA フィルムを用いて同様に温度変化を利用した脱着性を評価し、

熱再生特性の向上を試みた。

3 結果及び考察

1 膜特性

PE フィルムに DMAEMA を光グラフト重合すると、他の親水性モノマーに比べて低グラフト量でフィルム全体が改質された。また、得られた PE-g-PDMAEMA フィルムは、高い含水性があり、元の PE フィルムに比べて低下はするものの実用的強度も保持した。また、ePTFE フィルムでは、DMAEMA のグラフト重合が繊維状をした部分で起こり、空隙率が高いため PE フィルムに比べて容易にグラフト重合がフィルム内部に進行した。また、ePTFE-g-PDMAEMA フィルムのグラフト量は PE に比べて疎水性が高いため、PE-g-PDMAEMA に比べて少ないが、含水性は高い値を示した。

PE-g-PDMAEMA フィルムのイオン交換容量はグラフト量が多いほど高い値を示し、イオン交換率はいずれも 95%以上を示した。この結果は、PDMAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基のほとんどが吸着サイトして機能することを示す[6]。

2 PE-g-PDMAEMA フィルムの吸・脱着特性 (pH と温度依存性)

初期 pH を 2.0~12.0 とした濃度 0.5mM の染料水溶液中で、グラフト量 10.5mmol/g の PE-g-PDMAEMA フィルムの吸着性を調べた結果、図 1 に示すように pH が上昇すると、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ので、吸着量も減少し、平衡 pH 3 付近で最大となった[7]。pH 3 以下では pH 調整のために加えた HCl によるイオン強度の上昇が吸着性を低下させたと考えられる。染料アニオン中のスルホン基数で比較すると、1 分子中に存在するスルホン基数が多いほど、スルホン基間での静電的反発が関与しやすくなるため、吸着量は低下した。また、浸漬時間と吸着量の関係から求めた吸着速度定数 k は pH 6 付近で最大となり、スルホン基数が多いほど、吸着が PE-g-PDMAEMA フィルムの表面に限定される傾向があるので、吸着平衡に達する時間が短くなると

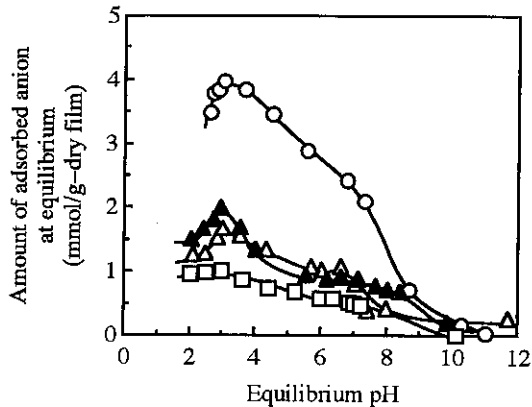


Figure 1 Variations in the amount of adsorbed dye anions with the equilibrium pH value at 25°C for a PE-g-PDMAEMA film of 10.5mmol/g. Initial concentration = 0.5 0mmol/dm³
Anion -
○ : MY, △ : OG, ▲ : SY, □ : AM

Table 2 Adsorption properties of a PE-g-PDMAEMA film of 10.5mmol/g to MY, SY and AM anions at different temperatures.

	Temperature(°C)	20	30	40	50
MY	Amount of adsorbed (mmol/g-dry film)	3.82	3.52	3.48	3.36
	Kinetic constants of adsorption × 10 ⁵ (1/s)	2.560	4.701	7.331	10.77
SY	Amount of adsorbed (mmol/g-dry film)	1.81	1.78	1.71	1.63
	Kinetic constants of adsorption × 10 ⁵ (1/s)	4.204	5.949	8.601	11.22
AM	Amount of adsorbed (mmol/g-dry film)	1.26	1.22	1.20	1.18
	Kinetic constants of adsorption × 10 ⁵ (1/s)	5.641	9.138	12.20	14.97

ともに吸着速度定数 k は大きくなった。更に、吸着の温度イオン性を調べた結果、表 1 に示すように温度の上昇とともに吸着平衡に達する時間が短縮されるので、吸着速度定数 k は温度とともに上昇したが、平衡吸着量はいずれの染料アニオンに対しても熱応答性を示す PDMAEMA グラフト鎖の収縮や温度上昇に伴うプロトン化度の低下などにより温度上昇に対してわずかに低下した。

pH3.0 で平衡吸着に達したグラフト量 10.5mmol/g の PE-g-PDMAEMA フィルムを pH2.0~13.0 の HCl または NaOH 水溶液に浸漬すると、pH が高いほど脱着率は上昇し、平衡 pH 9 以上では 100% となった。

この吸・脱着の pH 依存性の結果より pH3.0 での吸着と pH11.0 での脱着を繰り返して行い、再生可能なイオン交換膜としての

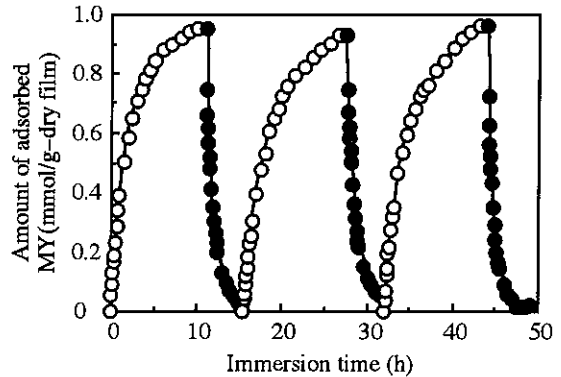


Figure 2 Alternately repeated cyclic process of adsorption of MY at the initial pH value of 3.0 (○) and desorption at the initial pH value of 11.0 (●).

応用を検討した。図 2 に示すように、吸・脱着を繰り返し行っても MY の吸・脱着量は、ほぼ一定であり、他の染料アニオンについても同様に繰り返し吸・脱着を行うことができた。

pH3.0 で染料アニオンを吸着したグラフト量 10.5mmol/g の PE-g-PDMAEMA フィルムを 20°C の純水で洗浄した後、40~80°C の純水に浸漬すると、図 3 に示すように 80°C の純水に MY アニオンを吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムを浸漬時間とともに上昇した。脱着平衡に達した PE-g-PDMAEMA フィルムを 20°C の純水に浸けた後、再び 80°C の純水に浸漬すると MY アニオンの脱着が起きた。以後のこの操作を繰り返して行い、40, 60, 80°C での操作ごとの MY アニオンの脱着率とその総和を表 2 にまとめた。脱着率は、純水の温度が高いほど大きく、その合計値も高くなった。このような脱着率の上昇は吸着時と脱着時の溶液の pH の差により PDMAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基の脱プロトン化が起こりやすくなることと純水中での温度上昇による PDMAEMA グラフト鎖の収縮に伴う搾り出し効果のためと考えられ、溶離液としての働きをする純水の体積を増加させることで 1 回の操作での脱着率を上昇させることができた。また、染料アニオンのスルホン基数が多くなると、1 染料分子中にある複数のスルホン基が PDMAEMA グラフト鎖中のプロトン化したジメチルアミノ基とイオン結合するため、放出されにくくなり、脱着率が低下す

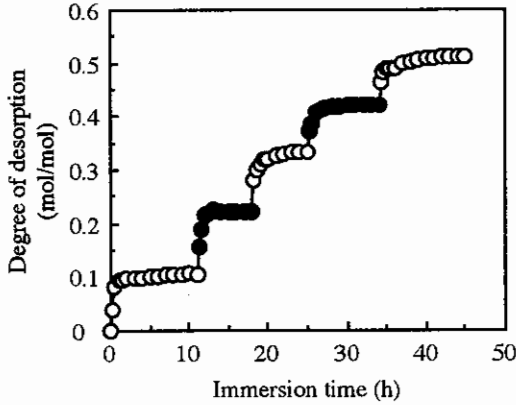


Figure 3 Desorption of MY anions by fluctuating the temperatures between 25 and 80°C in water. Temperature of adsorption : 25°C (pH3.0) Temperature of desorption : 80°C (in water) Run number - ○: 1st, ●: 2nd, ○: 3rd, ●: 4th, ○: 5th

Table 2 Degrees of desorption of MY anions in the first to the fifth runs at 40, 60, and 80 °C for a PE-g-PDMAEMA film of 10.5 mmol/g.

Temp. (°C)	1st	2nd	3rd	4th	5th	total
40	1.8%	2.4%	2.1%	2.2%	1.8%	10.3%
60	5.2%	6.5%	7.0%	5.7%	3.7%	28.1%
80	10.5%	11.7%	10.9%	9.0%	9.2%	51.3%

ることとなった。しかし、従来の熱再生特性は、弱酸性と弱塩基性のモノマーからなる共重合体に多く見られ、さらに、熱再生特性を示す高分子材料の多くは樹脂状である。本研究のように単一の弱塩基性高分子からなる膜が熱再生特性を示すという報告例は非常に少なく、取り扱いの容易さと併せて有意義な結果であるといえる。

3 PE-g-PDMAEMA フィルムの吸・脱着特性 (温度依存性)

PE-g-PDMAEMA フィルムにおいて上述したような熱再生特性が見出されたので、空隙が大きく、グラフト重合の位置が基質の表面により限定される ePTFE-g-PDMAEMA フィルムの熱再生特性を評価した。ePTFE-g-PDMAEMA フィルムのグラフト量は PE-g-PDMAEMA フィルムに比べて 1 mmol/g 程度と少ないが、グラフト重合の位置が基質の表面により限定されているので、操作回数ごとの脱着率が大きく、かつ速いことが特徴である。脱着率の合計も高い値を示した。ePTFE-g-PDMAEMA フィルムでは、表 3 に示すようにグラフト量

Table 3 Degrees of desorption of MY anions in the first to the fourth runs at 80 °C for a ePTFE-g-PDMAEMA films of different grafted amounts.

grafted amount (mmol/g)	1st	2nd	3rd	4th	total
0.33	19.4%	2.4%			21.8%
0.85	43.2%	27.3%	9.6%		80.1%
1.09	36.5%	31.5%	22.6%	1.2%	91.8%

が増加すると、脱着率が増加し、低グラフト量では基質の疎水性の影響を受けるとも考えられるが、グラフト量 1.09mmol/g では、20°C と 80°C の純水への浸漬を 4 回繰り返すことによって 90% 以上の脱着率が得られた。PE-g-PDMAEMA フィルムとは、基質フィルムの化学的及び物理的構造やグラフト量が異なるので、直接の比較はやや困難ではあるが、ePTFE-g-PDMAEMA フィルムが PE-g-PDMAEMA フィルムに比べて低グラフト量ではあるが、優れた熱再生特性を有していることが明らかとなった。

4 参考文献

1. K. Yamada, T. Sato, S. Tatekawa, and M. Hirata, *Polym. Gels Networks*, **2**, 323 (1994).
2. K. Yamada, K. Sato, and M. Hirata, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1081 (1999).
3. K. Yamada, K. Sasaki, and M. Hirata, *ACS Symp. Ser.*, **726**, 16 (1999).
4. T. Taki, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 553 (1999).
5. K. Yamada, T. Ebihara, T. Gondo, K. Sakasegawa, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1899 (1996).
6. M. Tojo, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 545 (1999).
7. M. Shibuya, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 1327 (2001)
8. 山田和典, 平田光男, 渋谷正直, "温度変化で脱着可能なイオン交換膜", 特願 2001-356861.