

UCST 型温度応答性高分子を用いた 正浸透システムによる水処理技術

日大生産工 ○森藤 佳帆 日大生産工 高橋 智輝, 保科 貴亮

1. 緒言

近年, 地球規模での水不足やエネルギー需要の増大が深刻化しており, 特にシェールガス開発では大量の水使用と排水処理が環境問題となり, その解決方法として, 膜分離法が注目されている。特に半透膜を介した溶液間の浸透圧差を駆動力とする正浸透 (Forward osmosis, FO) 法を利用した水処理プロセス (Fig.1) は, 自発的な水透過現象を利用するため, 従来の逆浸透膜 (Reverse osmosis, RO) 法と比較して大幅な省エネルギー化が可能な点で注目されている¹⁾。

FOシステムによる水処理技術の確立に向けては, 高い浸透圧を発現し且つ容易に再生・回収が可能な駆動溶液 (Draw solution, DS) の開発が必要である。特にDS再生におけるエネルギー消費を抑えるために, 未利用熱エネルギーである低品位排熱を有効活用することが提案されている。すなわち, 熱に応答して濃厚相と希薄相に液液相分離する温度相転移型DSの開発が必要である。

一方, Fig.1に示すように, 液液相分離した希薄相に溶存するDSを回収するとともに, FOシステムにより高度処理水を得るためには, 低圧 (Nano filtration, NF) 膜処理を行う必要がある。

そこで本報告では, 上限臨界共溶温度 (Upper critical solution temperature, UCST) 型の温度応答性を示すアクリロニトリル (Acrylonitrile, AN) とアクリルアミド (Acrylamide, AAm) の共重合体²⁾水溶液 (以

下, UCSTポリマー水溶液) について, 相分離条件 (分画) によるポリマー成分の組成や構造変化 (分子量) がDS特性 (相図, 浸透圧) 並びに後段のNF膜処理に与える影響について調査したので報告する。

2. 実験装置及び方法

2.1 UCSTポリマー水溶液の分画および濃度決定

共同研究先より提供されたUCSTポリマー水溶液 (オリジナル試料, 50 wt%) を純水で希釈し, 所定濃度 (10, 20, 30 wt%) の水溶液を調製した。これらの溶液を所定温度 (10, 25, 40℃) に設定した恒温槽内で72時間静置し, 液液相分離を行った。得られた上層 (Upper layer, UL) および下層 (Lower layer, LL) はピペットで分取した。

これにより, 各条件における分相後のULおよびLLの計18試料を得た。分画条件の略号は「濃度-温度-相」の順に表記した (例: 20 wt%-25 °C-UL)。

各試料中の高分子濃度は, 乾燥質量法により決定した。試料約1 gをアルミホイル皿に取り, 150 °Cのホットプレート上で約1時間加熱した後, デシケーター内で10分放冷して質量を測定した。加熱と測定を繰り返し, 質量が変化しなくなった時点の値を最終質量とし, これを用いて高分子濃度を算出した。

試料によっては, より高濃度域を得るためにエバポレーターで濃縮を行った。

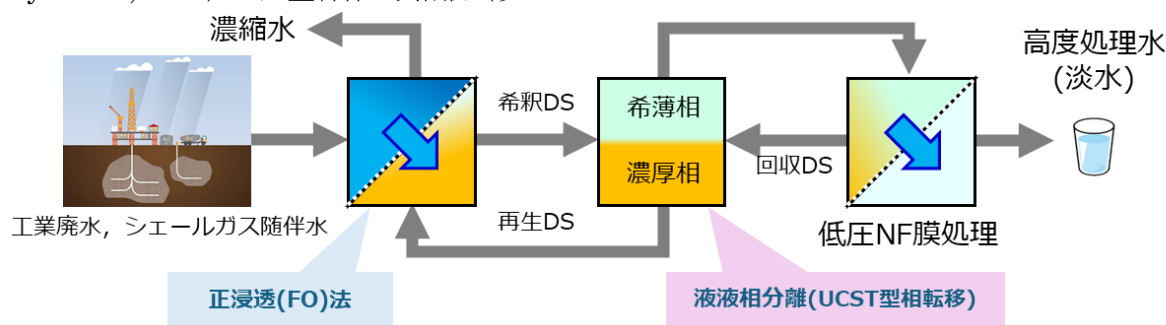


Fig.1 Water treatment technology using a forward osmosis system

Water Treatment Technology Using a Forward Osmosis System
with UCST-Type Temperature-Responsive Polymers

Kaho MORIFUJI, Tomoki TAKAHASHI and Taka-aki HOSHINA

2.2 UCSTポリマー水溶液の相図作成

相図の作成には、2.1で分画した18試料および提供試料（計19種類）を用いた。

純水を用いて任意の濃度に調製した試料を攪拌しながら加熱または冷却し、水溶液が濁り始める温度（相分離温度）を記録した。得られた濁点温度を濃度に対してプロットし、相図を作成した。

2.3 水分活性測定による浸透圧評価

浸透圧評価には、2.1で分画した試料のうち20 wt%-25 °C-UL, 同-LLおよび提供試料の計3種類を用いた。

測定には水分活性装置（Aqualab Series 4TDL, METER）を用い、所定濃度（10～70 wt%）の水溶液について、25, 40, 50°Cにおける水分活性（ a_w ）を測定した。

得られた a_w から以下の式により質量オスモル濃度（Osmolality, b ）並びに浸透圧（Osmotic pressure, π ）を算出した。 M_{H_2O} は水のモル質量である。

$$b \left[\frac{\text{mol}}{\text{kg}} \right] = \frac{1 - a_w}{M_{H_2O} \times 10^{-3}} \quad (1)$$

$$\pi [\text{bar}] = bRT \quad (2)$$

2.4 GPCによる分子量測定

数平均分子量（ M_n ）および重量平均分子量（ M_w ）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定した。

装置は高速液体クロマトグラフ LC-10（島津製作所）を使用し、カラムには Shodex KD-803 を用いた。移動相は DMSO（0.01 mol/L LiBr 含有）、流速 0.5 mL/min、カラム温度 40°C、検出器は示差屈折率（RI）を検出器とした。プルラン標準試料（Shodex P-82 分子量範囲 1,260-800,000）を用いて検量線を作成し、相対分子量を算出した。

2.5 ^{13}C -NMRによる共重合比解析

AAM と AN の共重合比は、 ^{13}C -NMR により決定した。測定には JEOL JNM-ECZ500R/S1（100 MHz for ^{13}C ）を用いた。試料は重水素化ジメチルスルホキシド（DMSO- d_6 ）に溶解し、測定温度は 25 °C とした。残存溶媒ピークを内部標準とし、AN 由来の $-\text{CN}$ 炭素および AAM 由来の $-\text{CONH}_2$ 炭素のピーク積分比から組成比を算出した。

3. 実験結果及び検討

3.1 分画条件によるポリマー成分の構造変化（分子量）

各分画条件におけるポリマーの重量平均分子量（ M_w ）および、数平均分子量（ M_n ）の関係を Fig.2（Table.1 参照）に示す。

分画によって得られた上層は主に低分子量画分、下層は高分子量画分であった。また、 M_w と M_n の関係に同程度の線形性が見られることから、分散度は同じ程度（1.6～2.0）であることが示された。

Table.1 List of symbols used in figures2, 3 and 4

	10°C	25°C	40°C
10wt% UL/LL	○/●	○/●	○/●
20wt% UL/LL	△/▲	△/▲	△/▲
30wt% UL/LL	□/■	□/■	□/■

× : Original Polymer

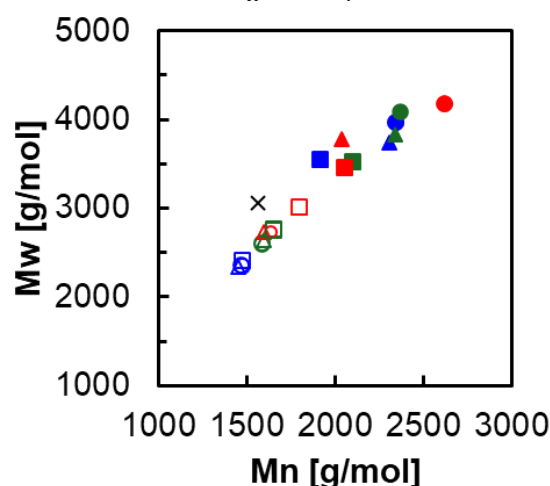


Fig.2 Correlation between M_w and M_n for polymers fractionated by phase separation

3.2 UCSTポリマー水溶液の温度応答性

UCST ポリマー水溶液の相図を Fig.3（Table.1参照）に示す。

オリジナルポリマー試料の相図と比較して、分画によって得られた上層は相転移温度が低く、下層は高い相転移温度を示した。

また、分画条件として静置温度が一定の場合、仕込み濃度が低いほど、下層の相転移温度は上昇し、上層の相転移温度は低下した。また、仕込み濃度が一定の場合、仕込み温度が高いほど、上層の相転移温度が顕著に増加した。

さらに、すべての画分において、相転移温度のピークトップを与えるポリマー濃度は約7 wt%であった。

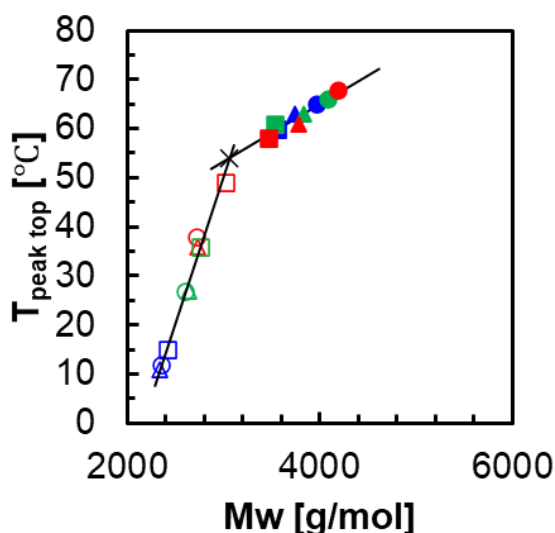


Fig.3 Phase transition temperature for polymers fractionated by phase separation

3.3 ポリマー成分の構造（分子量）が転移温度に与える影響

Fig.2 と Fig.3 の傾向より、ポリマー成分の構造（分子量）が転移温度に影響を与えていると考えた。各分画成分における相転移温度のピークトップ ($T_{\text{peak top}}$) と GPC から得られた Mw との関係を図.4 (Table.1 参照) 示す。

上層画分の Mw は 2,300~3,000 で $T_{\text{peak top}}$ は 10~50 °C、下層画分の Mw は 3,400~4,200 で $T_{\text{peak top}}$ は 50~68 °C であり、オリジナルポリマー試料の値を境界に、異なる相関性を示した。すなわち、上層は仕込み温度依存性が強く、下層は、仕込み濃度依存性が高い傾向が見られた。

以上のことから、共重合組成（AN の配合の割合）が分子量および相転移性に影響していることが考えられるため、現在、 ^{13}C -NMR による分析を進めているところである。

3.4 UCSTポリマーの浸透圧測定

UCSTポリマー水溶液の浸透圧を図.5に示す。すべてのサンプルについて、測定温度が高温ほど高い浸透圧を示した。また、オリジナルポリマー試料に対して、分画によって得た上層の浸透圧は高く、下層の浸透圧は低い傾向を示した。浸透圧は束一的性質であるため、浸透圧の低下は見かけの粒子数の減少、すなわち、疎

水性相互作用および高分子鎖の絡み合いによる凝集を示唆している。

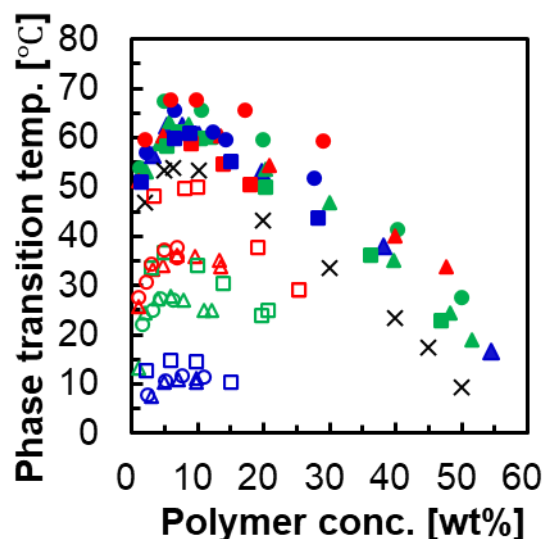


Fig.4 Effect of molecular weight of polymer fraction on phase transition temperature

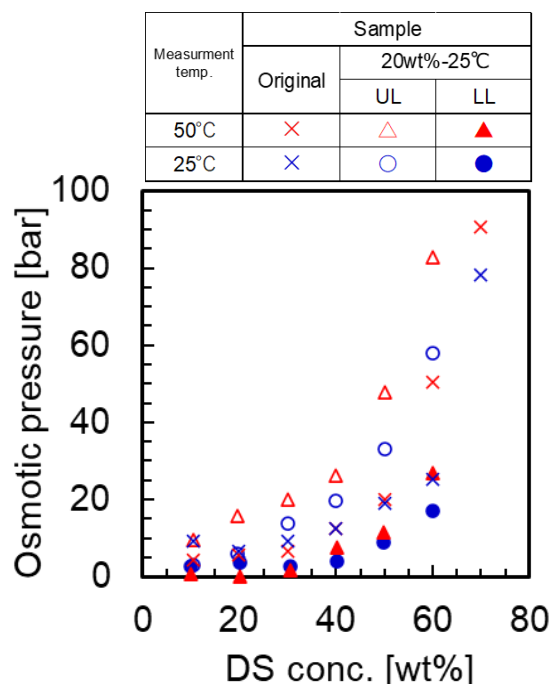


Fig.5 Osmotic pressure of UCST polymers

参考文献

- 1) T. Y. Cath et al., *J. Membr. Sci.* **281** (2006) 70-87.
- 2) J. Seuring et al., *Macromolecules* **45** (2012) 3910-3918.