

相互侵入高分子網目ゲル膜中の水の状態

State of water in the gel membranes of the interpenetrating polymer networks

ライフサイエンス専攻 0540420 富樫 幸子 Yukiko TOGASHI

1. 緒言

ゲル膜中の水の状態を知ることは、膜の分離プロセスにおいて溶質の輸送挙動を解釈し、膜の透過メカニズムを解明する上で重要である。膜中の水は、分子配列や運動性がバルク水とは異なるため、膜の溶質選択性に特異的な効果をもたらす。これまでの研究で自由水よりも凍結結合水の溶質選択性が高いことがわかっているが、架橋条件調節による含水率変化によって膜中の水の状態を変化させると、含水率の低い膜の方が凍結結合水の割合が多くなる。しかし、分離膜としての利用を考えると含水率の低下は透過速度の低下を意味し望ましくない。本研究では、ゲル中の水の構造制御をより高度に行うことにより、膜に高選択性を付与できると考え、親水性高分子としてポリビニルアルコール(PVA)を、疎水性高分子としてポリ(4-ビニルピリジン)(P4VP)を用いて相互侵入高分子網目(IPN)ゲル膜を調製し、示差走査熱量分析により膜中の水の状態を調べた。

2. 実験

メタノールで精製した分子量約8万8千の完全鹼化型PVAと分子量約6万のP4VPの12 wt% DMSO溶液をそれぞれ調製した。P4VPのピリジン残基を1-ブロモブタンで0.56 mol%部分四級化した。P4VP溶液に架橋剤1, 6-ジブロモヘキサンを所定量加えた後、2つの溶液を混合した。混合溶液をガラス板上にキャストし、70°Cで3h、P4VP部分の架橋と膜の乾燥を行った。膜をメタノール中で膨潤させ、未反応物質を除去し、ガラス板よりはがした。ろ紙にはさんだ膜を5 wt% NaCl水溶液中に浸し、架橋剤グルタルアルデヒドと触媒塩酸を加え、40°CでPVA部分を架橋した。架橋膜はイオン交換水で洗浄し塩酸などを除

去した後、蒸留水中に保存した。対照実験として、PVAのみ、P4VPのみの膜も同様に調製した。濾紙でプロットした膨潤膜をアルミシールセル中に密封し、-70°Cまで急冷後、昇温速度5°C/min、温度範囲-70~25°Cで示差走査熱量分析(島津DSC-60)を行った。膜の含水率 ϕ は、膨潤時の質量 W_w と、110°Cで約3日間、真空乾燥させた乾燥時の質量 W_d を用い、次式より求めた。

$$\phi = (W_w - W_d) / W_w$$

3. 結果と考察

Table 1にPVAとP4VPを質量混合比5:1で混合したM51膜の調製条件と含水率を示す。3:1で混合したM31膜も同様の条件で架橋し、 $\phi = 0.44 \sim 0.68$ の膜が得られた。

Table 1 Preparation of M51 IPN membranes.

| Membrane | GA* (wt%) | HCl (wt%) | Crosslinking time(PVA) | Water content ϕ |
|----------|--------------|--------------|---------------------------|----------------------------|
| M51-61 | 0.5 | 0.03 | 5min | 0.61 |
| M51-59 | 0.5 | 0.03 | 2h | 0.59 |
| M51-57 | 0.5 | 0.03 | 4h | 0.57 |
| M51-55 | 0.5 | 0.03 | 6h | 0.55 |
| M51-57' | 0.5 | 0.03 | 8h | 0.57 |
| M51-54 | 0.5 | 0.03 | 10h | 0.54 |
| M51-52 | 1.0 | 1.0 | 15min | 0.52 |
| M51-46 | 1.0 | 1.0 | 1h | 0.46 |
| M51-43 | 1.0 | 1.0 | 3h | 0.43 |
| M51-39 | 1.0 | 1.0 | 8h | 0.39 |

*GA: Glutaraldehyde

Fig.1に架橋条件によるM51膜とM31膜の含水率変化を示す。横軸の左側6つが、グルタルアルデヒド濃度が0.5 wt%、塩酸が0.03 wt%の膜を架橋時間順に並べたもので、右側の4つがグルタルアルデヒドと塩酸濃度が1.0 wt%の膜を架橋時間順にならべたものである。どちらの条件の膜も、架橋時間とともに含水率は低下した。また、同条件で架橋した場合、M51膜よりもM31膜の方が

含水率の高い膜が得られた。四級化ピリジン荷電基の割合が高いことによると考えられる。

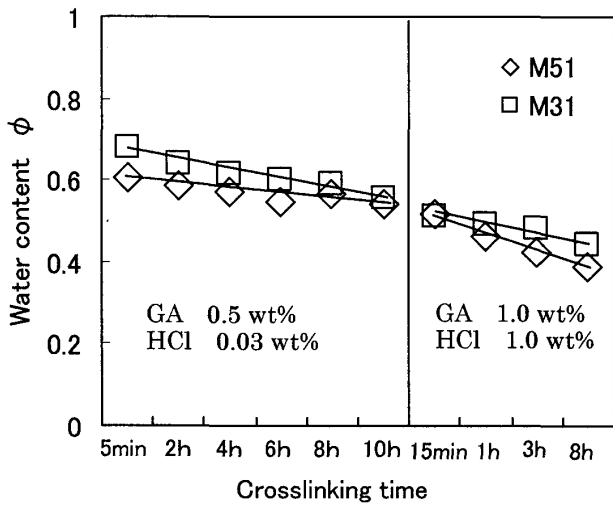


Fig.1 Water contents for M51 and M31 membranes.

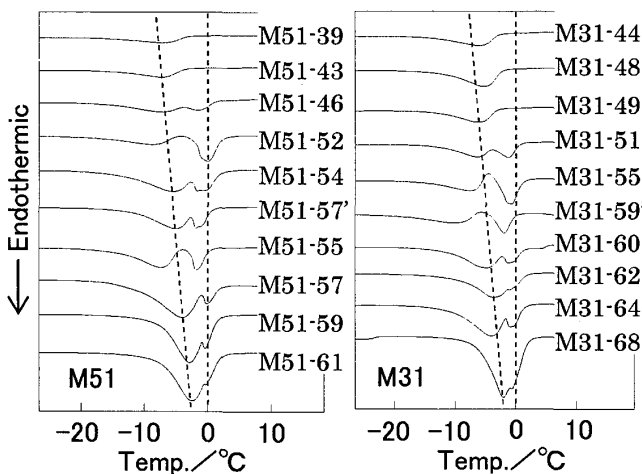


Fig.2 Heating DSC curves for M51 and M31 membranes.

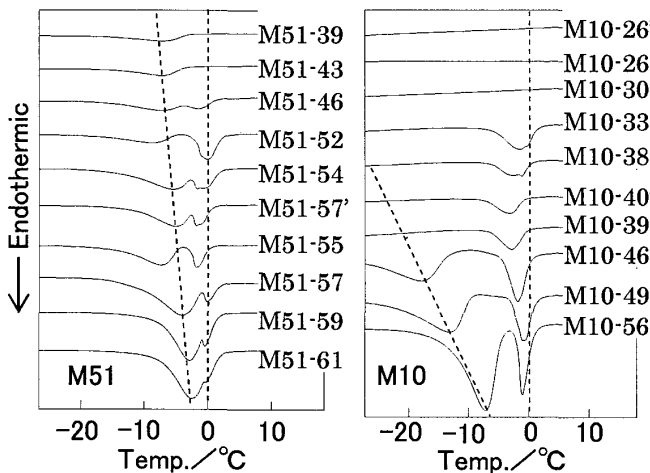


Fig.3 Heating DSC curves for M51 and M10 membranes.

Fig.2 に M51 膜と M31 膜の DSC 曲線を示す。横軸が温度で縦軸の下向きが吸熱を示し、下側の

曲線ほど含水率の高い膜である。0°Cのピークが自由水に対するもので、0°C以下のピークが凍結結合水に対するものと考えた。含水率の低下とともに、M51 膜と M31 膜はよく似た変化を示す。最初 2 つの重なりあったピークが含水率の低下とともに徐々に小さくなり、含水率約 0.5 以下で、1 つのピークになった。しかし、M51-61 と M31-62 膜のように同じような含水率の膜を比べると、ピーク面積の大きさから M31 膜の凍結水量が少ないことがわかる。PVA 膜と IPN 膜中の水の状態を比較するために、Fig.3 に IPN の M51 膜と PVA のみ膜(M10)の DSC 曲線を示す。M10 膜の場合、架橋条件を強くすると凍結水量は減少し、凍結結合水のピーク温度は-20°C付近まで低下し、最後にピークは消失するが、M51 膜では凍結水量は減少するものの、消失はしなかった。また、凍結結合水のピーク温度はほとんど低下しなかった。四級化ピリジン荷電基による含水率の増加と、IPN 構造により PVA 鎖の凍結結合水への相互作用が P4VP 鎖によって弱められていることが考えられる。

4. まとめ

本研究では PVA と P4VP からなる IPN 膜の調製と膜中の水の状態の DSC 解析を行った。PVA 膜を IPN 化することで、高い含水率を保持した状態で、自由水より塩選択性の高い凍結結合水の割合の高いゲル膜を調製できた。IPN 膜は、膜中の水の状態を高度に制御することを可能にし、高選択性と高透過性を兼ね備えた機能分離膜として有効であると考えられる。

【発表状況】

生活工学研究, 7(2), 186-189 (2005).
 生活工学研究, 8(1), 144-147 (2006).
 生活工学研究, 8(2), 212-215 (2006).
 繊維学会予稿集, 61(3), 85 (2006).
 日本学術振興会 繊維・高分子機能加工第 120 委員会年次報告, 57, (2006), 印刷中.

(指導教員 仲西 正)