

ポリビニルアルコール膜の不溶化 Insolubilization of Poly(vinyl alcohol) Membranes

沼田 みゆき・仲西 正

Miyuki NUMATA・Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに

ポリビニルアルコール (PVA) は OH 基を有する親水性のポリマーである。OH 基は反応基としても利用可能であるので、PVA には様々な修飾を行うことができる。また、顕著な物理的・化学的安定性により、膜の調製に適した物質であると考えられている。PVA を水に溶解し乾燥しただけの未処理膜は水溶性が高いので、PVA 膜の応用では不溶化に関する技術を選択し、耐水化の程度を調節することが重要である。PVA の溶解と不溶化には OH 基による強力な水素結合が関係している。PVA を溶解させる場合には、この水素結合を切断すればよく、逆に不溶化させる場合には、この水素結合を強めて結晶性を向上させることが必要となる。不溶性で安定性の高い PVA 膜を調製するために、熱処理や架橋反応といった様々な技術と調製された PVA 膜の特性に関して研究が数多くされてきた^{1,2)}。生活材料物性研究室においても、従来からグルタルアルデヒドを用いた架橋反応により、安定性の高い PVA 膜を調製し、塩の選択透過性について研究してきた。本報告では PVA 膜特性を決定するための重要な因子である、不溶化のための技術ならびに完全換化型 PVA からなる膜の特性に関する研究についてまとめる。

2. 熱処理による不溶化³⁾

PVA における熱処理効果には、温度変化と処理時間変化とがある。結晶化度は熱処理温度に一義的に支配され、熱処理温度を上昇させ、また、架橋処理時間を長くすることにより PVA は耐水化される。幅 5mm の PVA の皮膜に 2g の荷重をかけたものを水中に入れて温度を上昇させた場合の、耐熱水温度と熱処理温度との関係を Fig. 1 に示す。熱処理しない皮膜は 60℃程度で溶断するが、熱処理温度の上昇とともに溶断温度は上昇する。しかし、処理温度が 200℃であっても沸騰水中では溶断する。このように PVA 皮膜の耐水性は熱処理によって改善されるが、沸騰水に耐えるようにすることはできない。水に対する溶解性の点から耐水性を付与するためには、できるだけ高い温度で熱処理する必要があるが、200℃以上になると PVA の熱分解が起こるので、180℃程度にすることが望ましいとされている。

Amanda⁴⁾らは熱処理をした PVA 膜が未処理の PVA 膜と比べて、高い L-トリプトファン選択性をもつことを

示した。10%PVA 水溶液を乾燥させた未処理膜と 100℃で 1 時間熱処理をした膜の L-トリプトファンの拡散係数を Table 1 に示した。熱処理をした PVA 膜は未処理の PVA 膜に比べて拡散係数は 40%低く、透過係数においては 55%低いことがわかった。Katz と Wydeven⁵⁾は熱処理をした PVA 膜は未処理と比べて、高い NaCl 選択性をもつことを示した。Fig. 2 に未処理と熱処理をした PVA 膜の塩排除に対する塩供給濃度依存性を示す。研究に用いた PVA は 2 種類であり、分子量 86,000 (80PVA) と分子量 115,000 (90PVA) である。8-10%の PVA 水溶液を乾燥させて未処理膜を調製した。PVA 膜の熱処理条件は Table 2 にまとめた。Fig. 2 より架橋温度が高いほど、塩排除効果が大きいことがわかった。また、Fig. 3 に熱処理時間の関数として 175℃で熱処理をした PVA 膜の 30℃での水透過係数と塩透過係数を示す。このデータから、熱処理した PVA 膜の塩透過係数は水透過係数よりも、熱処理時間と共に大きく減少していることがわかる。30 分間熱処理をした PVA 膜に対して水の透過係数は約 88%減少しているのに対し、塩の透過係数は約 98.5%まで減少している。この現象は Donnan 型イオン排除機構により説明できるとしている。

Table 1 Diffusion coefficients

	L-tryptophan diffusion coefficients ($\times 10^9 \text{cm}^2/\text{s}$)
Uncrystallized PVA	10.5 \pm 1.59
Crystallized PVA	6.73 \pm 0.557

Table 2 Heat treatment conditions of the investigated PVA membranes.

Treatment	Temperature (°C)	Duration (min)
0	Untreated	
1	120	80
2	160	70
3	175	30
4	175	70

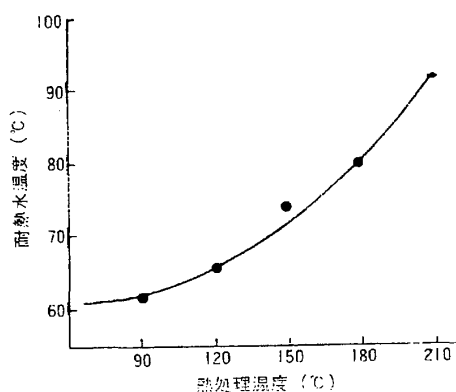


Fig.1 Crosslinking temperature and insolubilization.

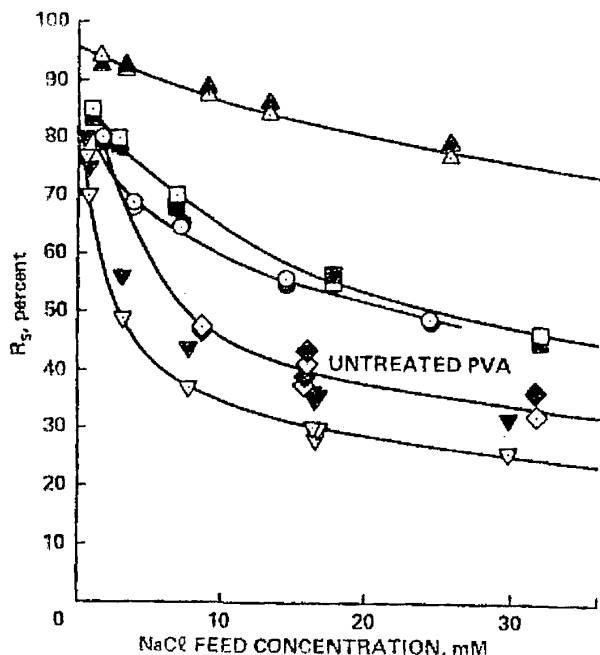


Fig.2 Feed concentration dependence of the salt rejection of untreated and heat treated PVA membranes.

(▽) treatment1(90PVA), (▼) treatment1(80PVA),
 (○) treatment2(90PVA), (●) treatment2(80PVA),
 (□) treatment3(90PVA), (■) treatment3(80PVA),
 (△) treatment4(90PVA), (▲) treatment4(80PVA).

3. 架橋反応による不溶化⁹⁾

架橋剤は大きく分けると7つに分類される。アルデヒド類、メチロール化合物、活性化ビニル化合物、エポキシ化合物、エステル、ジイソシアネート、無機系架橋剤である。ここでは、一般的によく用いられるアルデヒド類についての研究を取り上げる。

PVAは酸を触媒として、各種のアルデヒドと反応し、アセタール化反応によるOH基の減少により、耐水化される。この反応の様子をFig.4に示す。Fig.4の(a)のように分子内の隣り合った水酸基間に6員環の分子内アセタールを形成するが、(b)のように他の分子の水酸基間に分子間アセタールを形成して、分子間橋かけをする場合もある。また、市販のPVAには(a)のような1-3グリコール

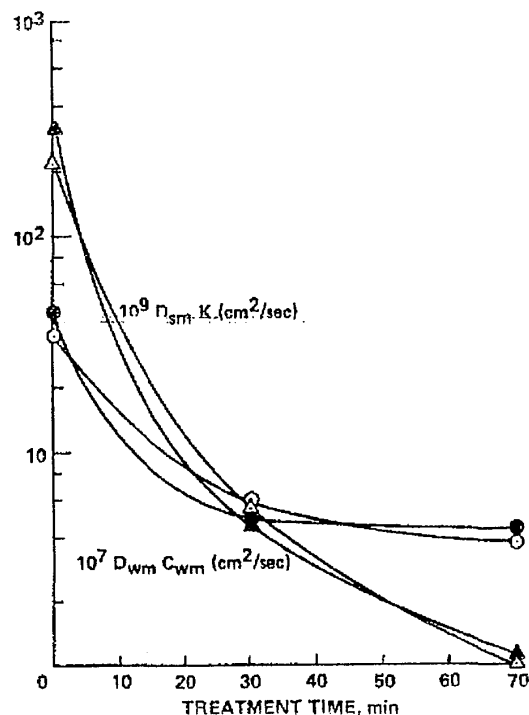


Fig.3 Effect of the duration of heat treatment at 175°C, on salt and water permeabilities of PVA at 30°C. (○,△) 90PVA, (●,▲) 80PVA.

結合ばかりではなく、1~2%の1-2グリコール結合が存在するので、(c)のような5員環アセタールの形成も考えられる。グルタルアルデヒドで架橋をしたPVA膜に関しては特に数多くの研究^{6,7)}がある。グルタルアルデヒドが一般に広く用いられる理由として、PVAとグルタルアルデヒドの反応が容易に進行し、できた物質が安定であること、また生成物は水であり、反応から有害な物質が生まれないことが挙げられる。架橋方法も様々あるが、代表的な架橋方法として2つを挙げる。一つはPVA水溶液を乾燥させて未処理のPVA膜を調製した後、架橋溶液に浸漬させて架橋を行う方法である。Dai⁸⁾らは架橋剤としてグルタルアルデヒドを用いて孔のサイズが非対称であるPVAハイドロゲル膜を調製した。これらの膜は非対称性をつくるために、ハイドロゲルの厚さに対してグルタルアルデヒド濃度勾配を設定している。もう一つはPVA水溶液にあらかじめグルタルアルデヒドを溶解させてから、乾燥させる方法である。

グルタルアルデヒドで架橋したPVA膜の輸送特性に関する研究も多く見られる。Li⁹⁾は牛血清アルブミン(BSA)の排除効果を調べ、グルタルアルデヒド濃度が増加するほど排除効果は高いことを示した。分子量11,000-31,000のPVAを用い、0.3-1.0wt%のPVA水溶液に架橋剤であるグルタルアルデヒドと触媒である硫酸、緩衝として酢酸、媒体としてメタノールを加えて、乾燥させて膜を調製した。グルタルアルデヒド濃度に対する

PVA膜のタンパク除去率をFig.5に示す。グルタルアルデヒド濃度は0.1-1.2vol%で変化させ、他のパラメーターは固定した。グルタルアルデヒド濃度が増加するにつれて、BSA排除効果は高まり、水の流束は減少した。また、Yuら¹⁰⁾はグルタルアルデヒド濃度が増加するにつれて、PVA膜のイソプロパノール(IPA)透過率が減少することを示した。架橋後のPVA膜に対するグルタルアルデヒド濃度のIPA選択性の効果をFig.6に示す。用いたPVAの分子量は89,000-98,000であり、10%水溶液を乾燥させて未処理膜を調製し、所定のグルタルアルデヒド濃度で架橋した。Fig.6から、グルタルアルデヒド濃度が増加するにつれて水に対する選択性が増加することがわかる。これはIPAの透過流束が水の透過流束よりも大きく減少するためである。以上の結果は、反応溶液中のグルタルアルデヒド濃度と反応溶液中への浸漬時間が増加するにつれて、架橋度が増加することによって考えられる。Yeomら¹¹⁾やKusumocahyo⁹⁾の研究を紹介する。Kusumocahyoは10%PVA水溶液を乾燥させて未処理の

PVA膜を調製した後、架橋溶液(5vol%グルタルアルデヒド、0.12vol%酸触媒と溶媒としてアセトン)に未処理のPVA膜を313Kで6-48時間浸漬させて架橋を行った。架橋時間と架橋密度の関係をTable 3に示す。高いグルタルアルデヒド濃度と浸漬時間の増加により、調製された膜はより密なネットワーク構造となり、高分子鎖が動きにくくなる。それゆえ透過分子の溶解性と拡散性を減少させると考えられる。

Table 3 Crosslinking density of PVA membranes with different crosslinking time

Crosslinking time (h)	Crosslinking density (kmol/m ³)
6	1.243
24	1.749
48	5.443

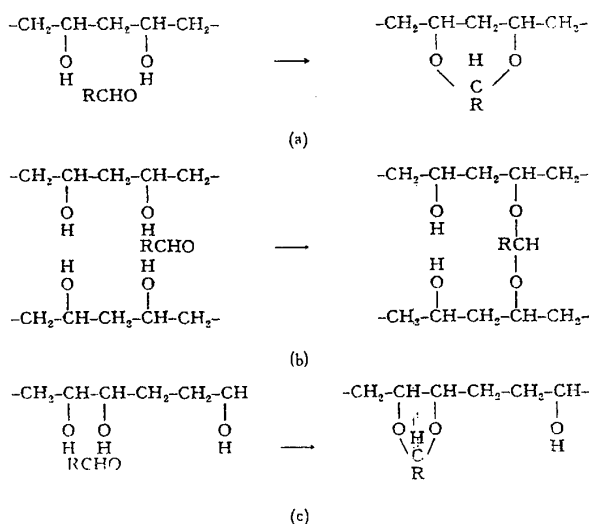


Fig.4 Acetalization of PVA.

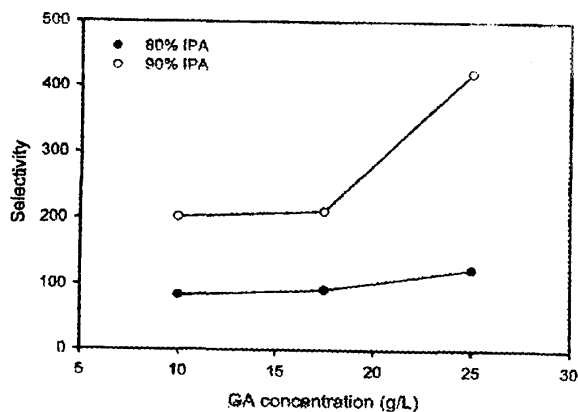


Fig.5 Effect of glutaraldehyde concentration in PVA casting solution on the PVA membranes.

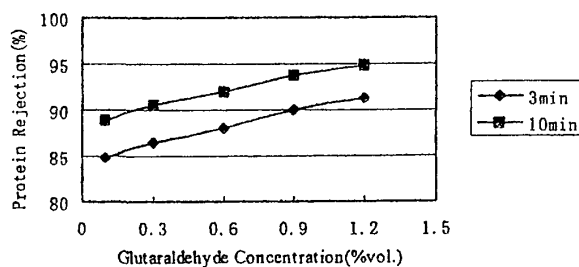


Fig.6 Effect of glutaraldehyde concentration on selectivity with 10wt% PVA membranes.

Table 4 Salt permeabilities of untreated, heat treated, and radiation-crosslinked PVA membranes

Heat treatment conditions		Water (cm ² /s)	Salt (cm ² /s)	NaCl feed concentration (mM)
Temperature (°C)	Duration (min)			
Untreated		0.18±0.04	19±6	15.8
120	80	0.14±0.04	14±9	16.6
160	70	0.27±0.1	3±3	25.0
175	70	0.13±0.03	62±20	26.0
Radiation crosslinked		0.10±0.01	14±3	20.0

5. 放射線, 紫外線による不溶化

水膨潤フィルムまたは水溶液を酸素が補給されにくい状態で, 放射線や紫外線を照射すると PVA を容易に架橋することができる. Katz と Wydeven^{5,12)} は照射架橋した PVA 膜と未処理の PVA 膜と熱処理した PVA 膜に対して水と塩の透過係数を測定した. 結果を Table 4 に示す. 照射架橋した PVA 膜は未処理に比べて塩選択性がいくぶん高い. これは架橋されたネットワークによる比較的高い自由体積が原因である. また, 熱処理した PVA 膜が照射した PVA 膜よりも高い塩選択性を持つこと, そして 120°C で 80 分間熱処理をした PVA 膜は, 照射した PVA 膜と同じくらいの水と塩の選択透過性を持つことを示した. 2 つの異なる方法を用いて架橋した PVA 膜ではあるが, 同様な構造や膜特性をもつと考えられる.

架橋間分子量が 3500 から 8000 の間の照射架橋したハイドロゲルは弱く, 簡単に破れ, 非常に低い引張弾性率を持ち (70psi まで), 破断強度は 10psi であった¹⁴⁾. 結晶性を高めるために Peppas らは, 照射架橋した後に, 室温でゆっくり脱水和させ熱処理をするなど, 架橋を 3 段階に分けて行った PVA ハイドロゲルを調製した. 照射架橋しただけの PVA ゲルの極限弾性率は 5-25psi の間であったが, 熱処理を加えた PVA ゲルの極限弾性率は 500 から 1500psi の値となり, 熱処理温度が上昇または熱処理時間が増加するにつれて, 高弾性となった. 照射架橋したハイドロゲルも熱処理により高い弾性率を持つことができる.

6. まとめ

不溶化のための技術の選択は PVA 膜の性質を決定づける要因となる. 用いる技術はひとつだけとは限らず, 熱処理とアルデヒドによる架橋反応といった両方を用いた PVA 膜の特性に関する研究¹⁵⁾もあり, 用途によって使い分けることが必要となる. 今回は熱処理, アルデヒドに関する架橋反応, 放射線や紫外線による架橋といった基本的な架橋方

法について述べたが, 他にもさまざまな架橋剤や架橋方法が存在する. 特に架橋剤の種類が異なる PVA 膜の特性について注目することは, 透過性制御の観点から興味深いのではないかと考えている. 生活材料物性研究室ではジアルデヒドと側鎖アルデヒドを用いて PVA 膜を架橋し, PVA 膜中の水の状態そして膜の特性である塩収着について検討する予定である.

【文献】

- 1) M.Higa, M.Koga, A.Tanioka, SEN'I GAKKAISHI, 56, 290 (2000).
- 2) J.W.Rhim, C.K.Yeom, S.W.Kim, J.Appl.Polym.Sci., 68, 1717 (1998).
- 3) 長野, 山根, 豊島, ポパール, 高分子刊行会 (1992).
- 4) A.Amanda, A.Kulprathipanja, M.Toennesen, S.K.Mallapragada, J.Membr.Sci., 176, 87 (2000).
- 5) M.G.Katz, T.Wydeven, J.Appl.Polym.Sci., 26, 2935 (1981).
- 6) S.P.Kusumocahyo, K.Sano, M.Sudoh, M.Kensaka, Sep.Purif.Technol., 18, 141 (2000).
- 7) N.D.Hilmioglu, A.E.Yildirim, A.S.Sakaoglu, S.Tulbentci, Chem.Eng.Process., 40, 263 (2001).
- 8) W.S.Dai, T.A.Barbari, J.Membr.Sci., 156, 67 (2000).
- 9) Li Na, Liu Zhongzhou, Xu Shuguang, J.Membr.Sci., 169, 17 (2000).
- 10) J.Yu, C.H.Lee, W.H.Hong, Chem.Eng.Process., uncorrected proof (2001).
- 11) C.K.Yeom, K.H.Lee, J.Membr.Sci., 109, 257 (1996).
- 12) M.G.Katz, T.Wydeven, J.Appl.Polym.Sci., 27, 79 (1982).
- 13) N.A.Peppas, W.Merrill, J.Polym.Sci., 14, 441 (1976).
- 14) W.-I.Cha, S.-H.Hyon, Y.Ikada, Makromol.Chem., 194, 2433 (1993).