報 文

一般報文

(昭和 58 年 7 月 4 日受理)

高分子膜の浸透挙動

名古屋工業大学工学部 木下隆利・滝沢 章・辻田義治

THE OSMOSIS THROUGH POLYMER MEMBRANE

By Takatoshi Kinoshita, Akira Takizawa and Yoshiharu Tsujita

(Department of Polymer Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya, 466 Japan)

The osmosis through dense membrane of cellulose diacetate (CDA), cellulose triacetate (CTA) and of poly(γ -methyl L-glutamate) (PMLG) has been characterized concerning several membrane parameters, such as filtration coefficient, L_p , permeability coefficient of KCl, ω , and reflection coefficient, σ . L_p and ω of PMLG were higher than those of CTA whose equilibrium partition coefficient and degree of hydration were almost identical with those of PMLG. The differences in L_p and ω could be ascribed to the difference of diffusion mechanism of these membranes. On the other hand, reflection coefficient of these membranes, which is directly related to the membrane osmosis, was given by the following order:

$$CDA \approx CTA \gg PMLG.$$

The values of L_p , ω and σ in turn were related to the frictions, f_{wm} (water-membrane), f_{2m} (co-ion-membrane) and f_{2w} (co-ion-water). The order of σ was determined by the fact that f_{2m} of PMG-KCl system was considerably lower than those of cellulosic systems. This difference of f_{2m} is attributable to the fact that α -helical PMLG has loosely packed side chain region through which the solute permeate the membrane easily, on the other hand, cellulosic membranes consisting of linear main chain have no such region.

(Received June 4, 1983)

1. 緒 言

Leob および Sourirajan¹⁾らにより非対称セルロース膜の調製法が確立されて以来、高分子膜を用いた溶質分離に関する研究は、省エネルギー的な分離技術の要請とも相まってその重要性が認識されるようになり、今日も数多くの研究²⁾が進められている。溶質としてはしばしば無機イオンが対象とされるが、この場合分離の機構は、ち密膜(ち密層)への溶質の低い溶解性と拡散性、および膜中の解離基に基づく溶質のドナン排除効果に大別されるように思われるが、著者らは前者の機構に着目し、ち

密膜の構造と溶質分離挙動の関連について一考察を行った。

膜材料としては、溶質分離性の高いセルロース系鎖状高分子としてセルロースジアセテートおよびセルローストリアセテートを用い、また安定ならせん状構造を有するポリアミノ酸としてポリ(γ -メチル-L-グルタマート)を用いた。膜挙動としては、溶質の分離性に関連して主に膜の浸透挙動に着目しその結果を摩擦論的に考慮することにより上記鎖状高分子、らせん状高分子各膜の溶質分離性の差異について基礎的な知見を得た。

2. 実 験

2.1 試 料

セルロースジアセテート(以下CDAと略記する), セルローストリアセテート(以下CTAと略記する)は, 三菱アセテート株式会社より供与されたものでアセチル含有量はおよそ39.3%, 44.1%である。その皮膜はCDA, CTAともに1%ジオキサン溶液より室温にてガラス板を用いてキャスト法で得, メタノールにて十分溶媒置換した後真空乾燥して用いた。一方ポリ(r -メチル-L-グルタメート)(以下PMLGと略記する)は協和醗酵工業株式会社より提供されたもので, その分子量は粘度法³⁾により約15万であることを確かめた。その皮膜は, PMLGのエチレンジクロライド2%溶液よりキャスト法で得, 上記セルロースアセテート膜と同様の処理を行なった。膜厚は各膜とも約5 μ mのものを用いた。

2.2 方 法

2.2.1 透水性⁴⁾

透水性の測定には, 隔膜型透過セルを用い入側に約 1×10^{-2} 気圧の圧力をかけ, 出側に取付けた半径0.124 cmのキャピラリー中の水のメニスカスの移動速度より流束 J_v (cm³/cm²・s)を求めた。この測定より ρ 透過係数 L_p (cm³/dyn・s)が次式を用いて得られた。

$$L_p = (J_v / \Delta p)_{\Delta \pi = 0} \quad (1)$$

ここで Δp は膜を介する圧力差, $\Delta \pi$ は浸透圧差である。

2.2.2 イオン透過性⁵⁾

透水測定と同型のセルを用い, 濃度差により生じるイオンの流束 J_s (mol/cm²・s)をセルの出側塩濃度の経時変化を測定して求めた。塩としてはKClを用い高濃度側セル濃度 c_1 を 1.0×10^{-2} mol/lとし, 低濃度側には純水を満たした。KClの濃度は原子吸光分光光度計(170-30型, 日立製作所)を用いて決定した。この測定と $\Delta \pi$ の理論値 $\Delta \pi_{cal}$ より透過係数 ω (mol/dyn・s)が次式を用いて得られた。

$$\omega = (J_s / \Delta \pi_{cal})_{J_v = 0} \quad (2)$$

2.2.3 反射係数⁶⁾

膜を介する濃度差がある状態で, この浸透圧差 $\Delta \pi$ が作用する方向と逆方向に静水圧差 Δp ($\Delta p > \Delta \pi$)をかける。この時生ずる水の流束 J_v を透水性と同じ方法で測定し, 得られた $J_v \sim \Delta p$ の関係における $J_v = 0$ の時の Δp の値より

$$\sigma = (\Delta p / \Delta \pi_{cal})_{J_v = 0} \quad (3)$$

ここで σ は反射係数, $\Delta \pi_{cal}$ は理想溶液を仮定して求めた浸透圧差であり約 1×10^{-2} 気圧になるように調製した。

2.2.4 膜電位⁷⁾

各膜の有効固定電荷密度 ϕX (eq/l)を求めるため膜電

位の測定を行なった。膜を張ったセルの左右の部屋にそれぞれ濃度の異なるKCl溶液 c_1, c_2 を満たした。濃度比 $r = c_1/c_2$ は4に固定した。電位差は塩橋を介した銀-塩化銀電極を用いエレクトロメータ(TR-8651型, タケダ理研工業株式会社)を用いて測定した。膜電位 $d(\Delta \phi)$ と濃度 c_1 とは高濃度域にて

$$d(\Delta \phi) = \frac{RT}{F} \left(\frac{\phi X}{2K_{\pm}} \right) (r-1) \frac{1}{c_1} \quad (4)$$

の関係⁷⁾があり $d(\Delta \phi)$ と $1/c_1$ をプロットすることによりその傾きから $\phi X/K_{\pm}$ が求まる。さらに分配係数 $K_{\pm}$ を求めることにより有効固定電荷密度 ϕX を得た。

2.2.5 分配係数⁸⁾

分配係数 $K_{\pm}$ は,

$$K_{\pm} = \frac{\bar{c}}{c} \quad (5)$$

で定義される。ここで $\bar{c}$, c はそれぞれ膜内および溶液中の塩濃度である。測定には約0.1gの膜状試料を用い, 1 mol/lのKCl溶液に1週間浸した後取り出して膜表面を洗い, 純水中にひたし塩を脱着させた。脱着平衡時の塩濃度を原子吸光分光光度計を用いて測定し膜内濃度を求め(5)式を使って分配係数 $K_{\pm}$ を得た。

2.2.6 水と度⁹⁾

約0.1gの膜状試料を純水にひたし水が収着平衡に達した後取り出して膜表面に付着した過剰の水を取り去って重量測定を行なった。この値と乾燥時の膜の重さ及び膜の密度の値より次式を用いて水と度 H を得た。

$$H = \frac{V - V_0}{V_0} \quad (6)$$

ここで V は, 含水膜の体積, V_0 は膜の体積である。なお各膜の密度はCDA=1.032 g/cc, CTA=1.302 g/cc, PMLG=1.294 g/ccであった。

3. 実験結果および考察

3.1 ρ 透過係数, イオン透過係数と反射係数

CDA, CTAおよびPMLG各皮膜の透水性測定の際に得られる透過セル出側のキャピラリー中におけるメニスカスの移動距離 Δh (cm)と時間の関係を図1に示した。各膜ともに Δh は時間に対し直線的に増加した。この傾きの値と(1)式を用いて L_p を求め表1に結果を示した。CTA, CDAおよびPMLGの順に L_p の値は増加した。ここでCDAとCTAについて比較すると, 水と度 H の値は表1よりCDAが0.17, CTAは0.09と異なりこの差が主に効いて L_p の差に反映されたのであろう。ところがPMLGの水と度は, 0.106でCTAのそれとほぼ等しいにもかかわらず L_p の値は各膜の中で最も大きい。著者らは, α -ヘリックス構造を有するポリアミノ酸膜の低

Fig. 1 Permeation curves of H_2O -various membrane systems at $25^\circ C$.
CDA: cellulose diacetate,
CTA: cellulose triacetate,
PMLG: poly(*r*-methyl-L-glutamate)

Table 1 Several membrane parameters.

	CDA	CTA	PMLG
H	0.170	0.090	0.106
$K_{\pm}$	0.163	0.059	0.052
ϕX (eq/l)	3.9×10^{-4}	1.1×10^{-4}	2.6×10^{-5}
L_p ($cm^3/dyn \cdot s$)	1.16×10^{-10}	3.19×10^{-11}	1.49×10^{-10}
ω (mol/dyn·s)	6.65×10^{-17}	5.01×10^{-18}	1.94×10^{-17}
σ	8.40×10^{-1}	7.52×10^{-1}	2.38×10^{-1}

分子透過性は主に膜中の側鎖領域を介しており、その結果良好な側鎖分子運動性が効いてこれらポリアミノ酸膜の透過性は比較的高いことを報告した^{5,7,8)}。一方セルロース系皮膜の場合は、ポリアミノ酸膜の比較的疎な側鎖領域に対応するような構造は存在しないであろう⁹⁾。このことから考えて表1の L_p の差は、こうしたセルロース系皮膜とポリアミノ酸膜の構造の違いによると考えられる。つまり α -ヘリックス構造を有するポリアミノ酸膜の相対的な透水性の良好さは、側鎖領域を介する水の拡散性の大きさに起因するものであろう。一方KClの透過性は、図2に示した透過曲線(低濃度側セルのKCl濃度 c_2 と時間の関係)より評価される。各系において c_2 は時間と共に直線的に増加し、その傾きはCDA>PMLG>CTAであった。各系の傾きの値と(2)式より透過係数 ω を求め表1に示した。この表1に示されているKClの分配係数 $K_{\pm}$ と水和度 H の値を参照すると、分配係数 $K_{\pm}$ は0.163(CDA), 0.059(CTA), 0.052(PMLG)であり概略水和度の差と相関がある。つまり溶質の溶解には膜構造の差は特に影響しない。従って表1においてCDA膜の ω が最も高いのは、この水和度の差に基づくKClの溶解性の高さによるものである。一方PMLG膜の ω はCTA膜の値よりも4倍大きい。両者の分配係数、水和度の値がほぼ等しいことから考えて、この ω の差は、 L_p

Fig. 2 Permeation curves of KCl -various membrane systems at $25^\circ C$.

と同様両者の膜構造の差に基づく拡散性の差に起因する。この様に各系の L_p , ω の値はポリアミノ酸とセルロース各膜の構造のちがいにに基づく溶質拡散機構の相違を裏づけた。

溶質の分離性に直接関係づけられる膜パラメータは、反射係数 σ である。膜を介するKClの濃度差に基づく浸透圧差に抗して種々の静水圧差をかけ測定した J_v と Δp の関係を図3に示した。図中の横軸の切片が $(\Delta p)_{J_v=0}$ に対応し、この値を(3)式に代入して各膜の σ を求め表1に示した。CDA, CTA両膜の σ は約0.8であり理想的な半透膜の値 $\sigma=1$ に近い値を示しているのに対しPMLGの値はかなり小さい値を示した。この結果より水和度の低い疎密膜の半透性(この場合は塩分離性)は水和度よりもむしろ膜構造の差異に大きな影響を受けることが示唆される。そこで各膜の浸透挙動の差をより明確にするため3.2におい上記の結果を摩擦論的¹⁰⁾に考察する。

Fig. 3 The relation between J_v and applied pressure at $25^\circ C$.

3.2 摩擦論的解釈

膜を介するイオンの透過性はドナン平衡理論により膜のみかけの固定電荷密度に定量的に律せられる⁷⁾。図4にこの有効固定電荷密度を求めるために行なった濃淡膜電位の測定結果を示した。各膜とも $\Delta(\Delta\phi)$ の値は低い

がみかけ上負の固定電荷の存在を示唆した。図4の結果に(4)式を適用して有効固定電荷密度 ϕX を求め表1に示した。これらち密膜の有効固定電荷密度の値は $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ eq/l}$ とかなり低く、各膜に解離性基が存在しないことから考えて妥当な結果となった。したがって各膜系の L_p , ω , σ の値を用いた摩擦係数の算出には ϕX の寄与を含まない次式がそれぞれ用いられた¹⁰⁾。

$$L_p = \frac{H \bar{V}_w}{f_{wm}} \cdot \frac{1}{\Delta x} \quad (7)$$

$$\omega = \frac{K_{\pm}}{2(f_{2w} + f_{2m})} \cdot \frac{1}{\Delta x} \quad (8)$$

$$\sigma = \frac{\omega \bar{V}_s}{L_p} - \frac{f_{1w} + f_{2w}}{f_{2w} + f_{2m}} \cdot \frac{K_{\pm}}{H} \quad (9)$$

ここで f_{wm} , f_{2m} , f_{2w} はそれぞれ水一膜、副イオン一膜および副イオン一水間の摩擦係数である。 $\bar{V}_w$, $\bar{V}_s$ はそれぞれ水の部分モル体積、イオンの部分モル体積であり、 Δx は膜厚である。これらの関係式に各膜の L_p , ω , σ の値を代入して求めた各摩擦係数の値を表2に示した。 f_{wm} はCTA, CDA, PMLGの順に小さい値となり、CTAとCDAの比較からセルロース系皮膜では、水和水度が高い方が水分子の拡散性も高い事を示した。さらにPMLG膜の f_{wm} が最も低く、先に述べた膜構造の差に基づく水分子の拡散性の差を裏づけた。 f_{2m} も f_{wm} と同様CDA, CTAのセルロース系皮膜では水和水度の高いCDAがイオンの拡散性は高い。またCTAとPMLG両膜の比較では、水和水度がほぼ等しいにもかかわらず、

PMLG膜の f_{2m} はCTAのそれより約1桁低い値となった。これらの結果より非解離性の水分子、解離性のKClを問わずこれらの溶質と膜成分との摩擦は膜構造に強く依存し、ピラノース環を主鎖とする鎖状高分子中における溶質と膜成分との摩擦的相互作用は、らせん状高分子中の比較的疎な側鎖部分と溶質とのそれに比べ数倍から1桁程度高いことが示された。ただしCDAとCTAの f_{wm} , f_{2m} の間にも大きな差異がみとめられる。これは結晶化度あるいは結晶構造といった両者の高次構造の差異に帰せられるのであろうが、くわしい考察は今後の問題として残された。一方 f_{2w} の各系の大小関係は、 f_{wm} , f_{2m} の傾向とは異なり、水和水度の最も高いCDA膜の値が最小値をとり水和水度のほぼ等しいCTA, PMLG両者の f_{2w} がほぼ等しい値をとった。つまりイオンと膜中の水との摩擦的相互作用は、膜の水和水度に律せられると考えられる。ここで f_{2m} と f_{2w} の比較すなわちイオンが膜中において水と膜成分のどちらと強く相互作用しているかを比較してみることは興味深い。表2から明らかにようにセルロース系皮膜中では $f_{2m} > f_{2w}$ であるのに対し、PMLG膜においてはこの関係が逆になり $f_{2m} < f_{2w}$ となっている。膜中の水含率に依存する f_{2w} がCTAとPMLG膜系ではほぼ等しいことから考えて、PMLG膜の $f_{2m} < f_{2w}$ なる関係は、この系の f_{2m} がセルロース系皮膜の値に比べ特に小さいという事実に起因するのではなからうか。

(7), (8)式を用いて(9)式を書き直すと、反射係数 σ は次式で表わされる¹¹⁾。

$$\sigma = 1 - \frac{K_{\pm}}{H} \cdot \frac{1 + \frac{f_{wm}}{2f_{2w}} \frac{\bar{V}_w}{\bar{V}_s}}{1 + \frac{f_{2m}}{f_{2w}}} \quad (10)$$

$$= 1 - A \cdot B \quad (11)$$

(11)式の右辺の A , B は、それぞれ(10)式の $K_{\pm}/H$, $1 + \frac{f_{wm}}{2f_{2w}} \cdot \frac{\bar{V}_w}{\bar{V}_s} / 1 + \frac{f_{2m}}{f_{2w}}$ に対応し σ に与える溶質の溶解項および拡散項とみなすことができる。したがって各膜の σ は A , B の値が小さいほど1に近づくことになる。表2の各摩擦係数を(10)式に代入し、表1の $K_{\pm}$, H の値も用いて各膜系の A , B を求め表3に示した。各膜の A の値を比較するとCDA, CTA, PMLGの順に小さな値となり、KClの溶解性のみから考えるとPMLGの σ が最も大きくなるはずである。一方 B の値は、これとは逆にCDA, CTA, PMLGの順に大きな値をとり、結局のところPMLGの σ が他の膜に比べ小さくなるという事実は、拡散項に起因していることが明らかになる。そこで(10)式の拡散項に注目する。(10)式拡散項分子の摩擦係数の比 f_{wm}/f_{2w} は表3より各系とも $10^{-4} \sim 10^{-6}$ で

Fig. 4 Concentration dependence of membrane potential when the KCl concentration ratio across the membrane is fixed to 4 at 25°C.

Table 2 Frictional coefficients f_{wm} , f_{2m} and f_{2w} .

f ($\frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{mol} \cdot \text{cm}}$)	CDA	CTA	PMLG
f_{wm}	0.53×10^{14}	9.50×10^{14}	0.26×10^{14}
f_{2m}	4.51×10^{18}	1.93×10^{19}	1.36×10^{18}
f_{2w}	3.93×10^{17}	4.29×10^{18}	4.00×10^{18}

Table 3 The effective factors which determine the values of σ .

	CDA	CTA	PMLG
σ	8.40×10^{-1}	7.52×10^{-1}	2.38×10^{-1}
A	0.96	0.66	0.49
B	0.08	0.18	0.75
f_{wm}/f_{2w}	1.35×10^{-4}	2.22×10^{-4}	6.50×10^{-6}
f_{2m}/f_{2w}	11.5	4.50	0.34

あり1に比べ無視し得るために B に与える影響は小さい。それに対し分母の f_{2m}/f_{2w} の値は、比較的大きいため拡散項 B はこのイオンと膜およびイオンと水との摩擦係数の比によって決定されると言えよう。すなわちCDA, CTA膜系の σ が1に近い値をとるのは、これらの膜の f_{2m}/f_{2w} がPMLGのそれより1桁以上大きく、これに起因して拡散項 B が小さくなるためであることがわかる。さらに先にも述べたように f_{2w} が膜構造に依存せず膜の水含率のみに依存するものとすれば、セルロース系皮膜とPMLG膜の σ の差すなわち半透性の差は、膜構造の差異に基づく f_{2m} の差に起因するとの結論が得られる。

4. 結 論

解離性の低い密膜CDA, CTA, PMLGの反射係数 σ は(10), (11)式に示されるように溶質の溶解性と拡散性に律せられるが、特に拡散性の寄与が大である。そしてCDA, CTA膜系の σ が、PMLGのそれより高く理想的な半透膜の値に近いのは、膜成分と溶質(KCl)との摩擦的相互作用が、前者の方が後者に比べ数倍から1桁程度大であるという事実に戻せられた。これは、ピラノース環を主鎖とする鎖状高分子であるCDA, CTA膜中に、PMLG膜中の分子運動性の高い比較的高い側鎖鎖域に対応する構造が存在しないためであろう。

付記：本研究の実験を進めるにあたり御協力下さった名古屋工業大学辻井彰司、浅野克己両氏には心から感謝します。また本研究の概要は、繊維学会昭和58年度年

次大会(東京)で発表しました。なお、本研究は科学研究費補助金一般研究(B) No. 57490012の援助を得遂行いたしました。

文 献

- 1) S. Leob and S. Sourirajan, *Advances in Chem. Ser.*, No. 38, 117 (1963).
- 2) P. Meares Ed., "Membrane Separation Processes", Elsevier, New York (1976).
H. Strathmann, *J. Membr. Sci.*, **9**, 121 (1981).
H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.*, **10**, 81 (1982).
- 3) P. Doty, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 947 (1956).
- 4) A. Gliozzi, R. Morchio and A. Ciferri, *J. Phys. Chem.*, **73**, 3063 (1969).
- 5) T. Kinoshita, S. Hayashi, A. Takizawa and Y. Tsujita, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B17**, 39 (1980).
- 6) A. Gliozzi, V. Vittoria and A. Cifferri, *J. Membr. Sci.*, **8**, 149 (1972).
- 7) T. Kinoshita, T. Yamashita, T. Iwata, A. Takizawa and Y. Tsujita, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B22**, 1 (1983).
- 8) A. Takizawa, T. Hamada, H. Okada, S. Imai and S. Kadota, *Polymer*, **15**, 157 (1974).
A. Takizawa, T. Hamada, H. Okada, S. Kadota and H. Nonoyama, *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 1443 (1974).
A. Takizawa, T. Taniguchi, I. Yamamuro and Y. Tsujita, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B13**, 203 (1977).
T. Kinoshita, N. Okazaki, A. Takizawa and Y. Tsujita, *Polymer*, **20**, 791 (1979).
- 9) H. Strathmann and P. Scheible, *Kolloid-Z.*, **230**, 341 (1969).
- 10) O. Kedem and A. Katchalsky, *Biochim. Biophys. Acta.*, **27**, 229 (1958); *J. Gen. Physiol.*, **45**, 143 (1961).
- 11) K. S. Spiegler and O. Kedem, *Desalination*, **1**, 311 (1966).