酢酸フタル酸セルロース - ポリエチレンオキシド 複合体膜による有機物水溶液の逆浸透除去

上 野 薫・黒 川 洋 一・油 井 敬 夫

東北大学工学部応用理学教室
980 仙台市荒巻字青葉

Reverse Osmosis Separations of Organic Solutes in Aqueous Solutions by Complex (Cellulose Acetate Phthalate-Polyethylene Oxide) Membrane

Kaoru Ueno, Yōichi Kurokawa and Norio Yui

Department of Applied Science, Faculty of Engineering, Tōhoku University
Aoba, Aramaki, Sendai 980 Japan

(Received Sept. 28, 1978)

Cellulose acetate phthalate forms homogeneous blend with water-soluble polyethylene oxide. Reverse osmosis properties of membrane prepared from this blend was investigated using aqueous organic solution. This membrane is highly permeable to the hydrophilic solute, but impermeable to hydrophobic one. Regular solution theory was applied to the rejection of organic solute, assuming that it is primarily determined by the distribution of solute between the membrane and the aqueous solution. It indicates that this treatment can serve a basis for predicting solute rejection in reverse osmosis, if the membrane parameters are estimated reasonably.

1. 緒 言

ポリアクリル酸 (PA), ポリメタクリル酸 (PMA) 等は親水性高分子であるポリエチレンオキシド (PEO) またはポリビニルピロリドン (PVP) と水素結合により高分子間複合体を形成することが知られている^{1,2)}。しかし、複合体の利用についてはあまり調べられていない。著者らは酢酸フタル酸セルロース (CAP) と PEO または PVP が複合体を形成することを認めた³⁾。また、酢酸セルロース膜による有機物水溶液の逆浸透処理で、除去率の推算に正則溶液論がほぼ適用できる可能性が認められた⁴⁾。

本論文では、CAP と PEO から形成される複合体膜を用いて有機物水溶液の逆浸透処理を行い、正則溶液論の

適用を試みる。

2. 実 験

CAP は和光純薬製のものを水洗乾燥したものである。元素分析の結果、ピラノース環の 3 コの OH 基のうち、平均して 0.5 コがフタル基、1.5 コがアセチル基でおきかわっており、他の 1 コが OH 基であると考えられる^{*1}。PEO も同社のもので分子量 2 万のものである。キャスト液としては CAP, PEO いずれもユニットモルで 0.1 M のホルムアミド液を作り^{*2}、これより CAP:PEO の比が 1:1, 1:3 の混合液を用いた。これをシャーレにそそいで 50°C の乾燥器に入れて、24 時間ホルムアミドを蒸発させて均一膜 (膜厚 200 μ) とした。純水中に 3 日間浸し、80 気圧で 2 時間加圧して透過量が一定になってから実験に供した。膜からの PEO の溶出を全有機炭素分析計により調べたところ、1:1 膜では溶出が認められなかったが、1:3 の膜ではいく分溶出が認められたので、

^{*1} 製造元の分析ではアセチル基含量 20%, フタル基 34% である。

^{*2} CAP についてはピラノース環, PEO については ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) についてである。

純水で洗って溶出が認められなくなったものを用いた。

逆浸透装置は回分式のものでセル容量 800cm³、膜面積 31.2cm² で、ジャケットに 25°C の水を通して液温を一定に保つようにした。操作圧は 50 気圧である。原液はアルコールについては 0.02M、エステルについては 0.001M であり試料液の分析は日立 163 型ガスクロマトグラフィーにより行った。カラムはシリカゲル担体に Squalane を固定相液体とした 4m カラムを用いた。除去率は次式で求めた。

$$R' = 1 - \frac{\text{透過液濃度}}{\text{原液濃度}} \quad (1)$$

R' : 除去率

3. 結果と考察

有機物水溶液の逆浸透除去については松浦らにより広範囲に調べられており、その結果、除去率と修正 Small 定数や Taft 定数との間に相関づけが行われている⁵⁾。また、定量的扱いとしては、溶質輸送パラメーターを極性項、立体項等の線型で表わし、それぞれの係数を実測した除去率の回帰分析から求めている⁵⁾。Fang らは分子の大きさが重要であると述べ⁶⁾、Duvel らは分子断面積が重要であると指適しているが、定量的扱いは行っていない⁷⁾。

生体膜透過に対して Collander は溶質の膜への分配が支配的であるとして、透過量と分配係数との間に相関々係があることを認めている⁸⁾。Heyde らも酢酸セルロース膜を用いる逆浸透除去に対して、除去率と分配係数との間に相関々係を認めている⁹⁾。著者らは膜を親水性にすると親水性物質に対しては除去率が減少し、疎水性物質に対しては除去率が増加することを認めた³⁾。以上のことは分配係数が除去率の一応の目安になることを示しているものと考えられる。そこで、分配型であると思われる系について次のような取扱いを試みる。

Johnson は膜透過に対して非可逆熱力学的扱いを行い、透過量が大きいとき次式が得られることを示している¹⁰⁾。

$$R' = 1 - \beta K \quad (2)$$

K : 分配係数

β はカップリング係数で 0~1 の値を取り、 $\beta=1$ は溶質と水の流れがカップリングしていることを示す。Kedoem らの扱いによれば、 β は kinetic 項になることが示されている¹¹⁾。Kraus らは dynamic 膜による脱塩機構の扱いで、電解質と膜との間にドナン効果のような相互作用がある場合に $\beta=1$ として近似している¹²⁾。CAP-PEO (1:1) 膜でプロパノール、iso-プロパノール

水溶液について操作圧を 30, 50, 80 気圧と変化させた実験では除去率 R' は圧によらずほとんど一定であった。

このことは膜に取りこまれる溶質と水の割合が一定で圧によらず、pore 流れ osmosis 流れのような区別がないことを示す。これらのことを考え、 $\beta=1$ と仮定して、(2)式の K に対して、正則溶液論が適用する。したがって溶質濃度が小のとき次式の関係がなりたつ。

$$R' = 1 - K = 1 - \frac{(C_i)_m}{(C_i)_w} \simeq 1 - \frac{(\phi_i)_m}{(\phi_i)_w} \quad (3)$$

C : 容量モル濃度, ϕ : 容積分率, m は膜, w は原液を示す

正則溶液論では溶質は単原子で球状であり、非極性であると仮定し相互作用は分散力のみを考え、しかもそれを単純化して扱っている。しかしながらこの理論は溶解度、接着、抽出等の扱いに広く適用されており汎用性がある。いま、媒体 j に溶質 i が溶解しているとき、分子の大きさを考慮した溶質の活動度 a_i は (4) 式で与えられる¹³⁾。

$$RT \ln a_i = RT \left\{ \ln \phi_i + \phi_i \left(1 - \frac{V_i}{V_j} \right) \right\} + V_i \phi_j (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (4)$$

V : 分子容, δ : 溶解度パラメーター

原液-膜間に溶質 i が分配されているとき、両相で活動度 a_i は等しくなければならない。よって (2)-(4) 式より (5) 式の関係が得られ

$$\ln(1-R') = V_i \left\{ \frac{1}{RT} (\delta_w - \delta_m) (\delta_w + \delta_m - 2\delta_i) + \left(\frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_w} \right) \right\} \quad (5)$$

る。溶解度パラメーター δ_i は Hansen の文献や Polymer Handbook に集録されており、蒸発潜熱や蒸気圧からも算出できる¹⁴⁾。(5)式によれば $\delta_m > \delta_w$ のとき、 δ_i が小さいほどすなわち疎水性物質になるほど、分子容が大きいほど除去率が大になることがわかる。 δ_m は水とセルロースからなるゲル体の溶解度パラメーターであり、セルロースのパラメーター 10.5 と水のそれ 23.5 を用いて各成分の割合の算術和で示すことはできない。透過にあたってはゲル体の非晶質部分であり、その部分は膜物質の親水性基に水分子が強く配向した領域を構成しており、電解質や非電解質が溶解しにくくなっていると考えられる。したがって、この部分の水の δ は通常の水の値 23.5 と異なり、それより大きな値を取ると考えられる。 V_m も透過に与っている膜物質のそれを用いるべきと考えられるが、 δ_m と同様に算出法がないので実測値に合うよう

Fig. 1 Correlation of $\ln(1-R')$ vs. solubility parameter term (eq. 5) for alcohol
 1: *n*-Propanol, 2: *n*-Butanol, 3: *iso*-Butanol, 4: *sec*-Butanol, 5: *n*-Pentanol, 6: *iso*-Pentanol, 7: *tert*-Pentanol 8: 2-Pentanol
 Pure water permeability constant: 3.10×10^{-4} (cm/sec)

Fig. 3 Correlation of $\ln(1-R')$ vs. solubility parameter term (eq. 5) for alcohol
 The numbers in the figure correspond to those in Fig. 1 Pure water permeability constant: 1.12×10^{-5} (cm/sec)

Fig. 2 Correlation of $\ln(1-R')$ vs. solubility parameter term (eq. 5) for ester
 1: *iso*-Butyl Formate, 2: Ethyl *n*-Butylate, 3: *sec*-Butyl Acetate, 4: *n*-Amyl Acetate

Fig. 4 Correlation of $\ln(1-R')$ vs. solubility parameter term (eq. 5) for alcohol
 The numbers in the figure correspond to those in Fig. 1 Pure water permeability constant: 1.23×10^{-6} (cm/sec)

Table 1 Membrane Parameters

 δ_m : solubility parameter, V_m : molar volume

membrane	alcohol		membrane parameter		aromatic hydrocarbon	
	δ_m	V_m	ester δ_m	V_m	δ_m	V_m
CAP	25.2	8.15	24.9	9.00	25.4	8.50
CAP-PEO (1:1)	24.3	11.8	28.2	3.22		
CAP-PEO (1:1)*	24.2	15.9				
CAP-PEO (1:3)	23.4	19.8				

* Annealing in hot water at 80°C, Conditions of RO operation 25°C 50 atm

に定めた。用いたパラメーターを Table 1 にまとめて表わした。1:1 膜についてアルコールについての結果を Fig. 1, エステルについての結果を Fig. 2 に示す。1:3 膜についてアルコールについての結果を Fig. 3 に示した。1:1 膜については透過水量は CAP 単独膜に比してかわらないが、除去率は20%ほど減少しており、1:3 膜では透過水量は10倍になるが、除去率は50%ほど減少した。アルコールよりエステルに対して除去率が高く、PEO の量がふえると除去率が減少している。Fig. 4 は1:1 膜を熱処理 (80°C) し、アルコールについて実験したものである。熱処理により膜の細孔がせまくなったことを示しており、膜の化学的因子の他に物理的因子がきいていることを示す。

(5)式による取扱も、多少ばらつきが認められるがこれまでの結果とも合わせて、分配支配型の膜では正則溶液論的扱いが可能な様に思われる。 δ_i にはすべての相互作用が入っており、分散項、水素結合項に分割してその中の膜透過に有効に働いている項を考えるべきかも知れない。 δ_m , V_m ともにポリマー値としてより、むしろ水のそれに近い。PVP を添加した場合や酢酸セルロース膜を用いた場合も同様であった。これらパラメーターにすべての誤差が取りこまれているので、パラメーターに物理的意味を考えるのは必ずしも適当でない。最初の扱いでは原液-膜間における溶質の分配を取っていたが、得られたパラメーターが水のそれに近いことは、水分子が強く配向した膜の非晶質部分と原液間の分配を意

味していることになるのかも知れない。

文 献

- 1) T. Ikawa, K. Abe, K. Honda, E. Tsuchida: *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, **13**, 1505 (1975)
- 2) F. E. Bailey, R. D. Lundberg, R. W. Callard: *J. Polymer Sci., Part A*, **2**, 845 (1964)
- 3) 第27回高分子学会年次大会講演予稿集 3C07 (1978)
- 4) 第31回コロイド及び界面化学討論会予稿集 2C19 (1978)
- 5) T. Matsuura, J. M. Dickson, S. Sourirajan: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**, 149 (1976)
- 6) H. H. P. Fang, S. S. K. Chian: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 1347 (1975)
- 7) W. A. Duvel Jr., T. Helfgott: *Journal WPCF*, **47**, 57 (1975)
- 8) R. Collander: *Acta Chem. Scand.*, **4**, 1085 (1950)
- 9) M. E. Heyde, D. R. Peters, J. E. Anderson: *J. Colloid Interface Sci.*, **50**, 467 (1965)
- 10) J. S. Johnson Jr., L. Dresner "Principles of Desalination" (K. S. Spiegler ed.) p.373, Academic Press, London (1966)
- 11) K. S. Spiegler, O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1966)
- 12) A. J. Shor, K. A. Kraus, W. T. Smith J. S. Johnson: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2200 (1968)
- 13) J. H. Hildebrand, J. M. Prausnitz, R. L. Scott "Regular and Related Solutions" Van Nostrand Reinhold Co., (1970)
- 14) C. M. Hansen: *J. Paint Tech.*, **39**, 104, 505 (1967)
A. F. M. Barton: *Chem. Revs.*, **75**, 731 (1975)