4-ビニルピリジン-塩化ビニリデン 共重合体の逆浸透膜特性

及川 栄蔵・新井啓太郎・橘 倫造

新潟大学工学部応用化学科 〒950-21 新潟市五十嵐2-8050

Properties of Reverse Osmosis Membranes Prepared from 4-Vinyl Pyridine-Vinylidene Chloride Copolymer

Eizo Oikawa, Keitaro Arai and Rinzo Tachibana

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering Niigata University, Igarashi, Niigata

(Received May 6, 1980)

The characteristics of the membranes of copolymer of 4-vinyl pyridine and vinylidene chloride were investigated with reference to the structure change. The copolymer was spontaneously discolored and insolubilized within several days with elimination of hydrogen chloride. This change could be prevented by storing the copolymer in chloroform solution in cool. The membrane of the copolymer showed higher tensile strength than that of cellulose acetate membrane. With increasing 4VP content in the copolymer water permeability K_1 increased, the strength decreased, and NaCl rejection increased passing a maximum at about 65 mol% 4VP. Addition of 1, 4-diiodobutane (DIB) to the casting solution, increase in 4VP content and increase in drying time gave enhanced dehydrochlorination. However, quaternized and crosslinked membranes with a small amount of DIB showed improved properties; enhanced K_1 and R without considerable decrease in the strength. Dehydrochlorination concurrently brought about the formation of C=C bonds and crosslinking, causing rigid membranes and hence improved K_1 .

1. 緒 言

酢酸セルロース以外にこれまで芳香族ポリアミド、イミド等種々の合成高分子膜について逆浸透膜としての使用が試みられている。それらには窒素や酸素を含んだ環状構造のものが多く、高分子骨格構造が剛く高いガラス転移点をもち、極性基による適度に親水性のある高分子が良好な逆浸透膜となり得るとの報告もある¹⁾。

我々は汎用高分子を利用した逆浸透膜の探索の一環として、三級窒素異節環の 4-ビニルピリジン (4VP) の利用を試みたが、ポリ 4VP (P4VP) 膜は軟かすぎるのでアクリロニトリルとの共重合体膜について検討した。その結果 1,4-ジオードブタン (DIB) による架橋を伴う四級化反応によって膜性能がある程度改善された^{2,3)}。本研

究では、さらに、優れたフィルム形成能を示すと思われる塩化ビニリデン (VdC) との共重合体について組成変化、自発的構造変化および DIB との反応による改質など主に膜材質の構造変化が膜性能にどのような影響を与えるかを検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

4VP と VdC は市販一級品を使用前に蒸留して使用した。溶媒のジメチルホルムアミド (DMF) とクロロホルムは常法により精製した。DIB はテトラヒドロフラン、ヨウ化カリウムおよびリン酸を用いて合成した⁴⁾。

トリエチルアミン塩酸塩は氷浴中で一級トリエチルアミン (NEt_3) のアセトン溶液に濃塩酸を攪拌しながら加

え, 生じた沈殿をろ過して調製した.

2.2 共重合

窒素置換したアンプル中で特級アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を全単量体の 0.2 モル% 使用し, 50°C で 16.5 時間塊状重合した. 生成重合体を DMF-エチルエーテルで, さらにクロロホルム-エチルエーテルで沈殿精製した. 減圧乾燥秤量後約 5% のクロロホルム溶液として冷蔵庫中に保存した.

2.3 共重合体と NEt_3 との反応

共重合体を 6wt/vol % 含むクロロホルム溶液を窒素置換したアンプル中に入れ, 共重合体の 50 モル% に相当する NEt_3 を加えて封管し, 60°C で 48 時間加熱した. 暗褐色溶液をメタノールに加えて重合体を析出除去後, メタノールと水で洗浄しながら, 全体を一定容とし, その一部をとって, 水酸化ナトリウム溶液を加え, フェノールフタレンを指示薬として塩酸水溶液で逆滴定した. 共重合体を含まない溶媒のみの空試験も同様に行って共重合体から脱離した塩化水素を求めた. また別に, 重合体析出後のメタノール溶液の蒸発によって $\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$ 結晶を得た.

2.4 製 膜

20wt % の DMF 溶液を使用しガラス板上で, 両端に同じ厚さになるようにテープを巻いたガラス棒で流延し, 直ちに 80°C で 30 分乾燥した. その後水中に浸し, はく離した膜をさらに一昼夜水に浸漬してから脱塩に使用した. DIB を添加する場合は流延直前に所定量の DIB を秤取混合後同様に操作した. 膜厚は 70~80 μm となった.

酢酸セルロース (CA) 膜は Eastman Kodak 社製アセチル化度 39.8% の試料を使用して Manjikian 法⁵⁾に従って製膜した.

2.5 脱塩試験

有効膜面積 18.1 cm^2 , 容量 300 ml の圧力機器工業社製回分式逆浸透装置を用いて行った. 蒸発面が塩水に接触するようにセットし, 0.35wt % 塩化ナトリウム水溶液を入れ, 窒素圧 80 kg/cm^2 をかけ, 電磁攪拌しながら約 2 時間経過して水透過速度が定常になったことを確認後採取を始め, その重量と所要時間から流速を求めた. 透過液の塩濃度は Mohr 法により定量した. 塩排除率 R は次式によった.

$$R(\%) = 100(c_2' - c_2)/c_2' \quad (1)$$

ここで, c_2' , c_2'' はそれぞれ原液および透過液の塩濃度である. 水透過係数 K_1 は次式で求めた.

$$F_1 = K_1(\Delta P - \Delta \pi)/\Delta x \quad (2)$$

ここで F_1 は流速 (cm/hr), ΔP は圧力差, $\Delta \pi$ は原液と透過液の浸透圧差, Δx は試験後電磁式膜厚計で求めた膜厚であり, K_1 は ($\text{cm}^2/\text{atm} \cdot \text{sec}$) として表わした.

2.6 測 定

含水率: 脱塩試験後の膜を 25°C の水中に 48 時間浸漬後, 湿潤時の重量と乾燥後の重量を測定して全重量に対する wt % として求めた.

強度: 含水率測定と同じ試料を膜厚測定後巾 5~10 mm, 長さ約 40 mm に切り, 巾をノギスで測定し断面積を求めた. 両端をクリップで止め, そのまま小さな水槽に入れて下端を固定し, 上端は滑車をはさんで加重容器と連結した. 一定速度で加重していき, 破断時の荷重を秤量して単位断面積当りの水中浸漬時膜強度を数回の平均で求めた. 一方, CA 膜についても同様の測定を行い, CA 膜に対する相対強度として表わした.

NMR: 日本電子製 JNM-PMX 60 型核磁気共鳴装置を用い, CDCl_3 溶液で測定した.

IR: 日立製作所製赤外分光光度計 215 型を用いて KBr 法により測定した.

3. 結果と考察

3.1 共重合体の構造変化

共重合結果を Table 1 に示した. 全般的に 4VP が多いと固有粘度は増加する傾向があるが, 4VD3 で減少しているのは微量の酸素によって生成する N-オキシドが重合をある程度妨害したためと思われる.

生成共重合体は固体のまま保存中数日以内に自然に着

Table 1 Copolymerization of 4VP and VdC^{a)}

No.	4VP Charged mol %	Yield %	4VP in Copolymer mol % ^{b)}	$[\eta]^c$
4VD 7	30	49.3	50.4	0.660
4VD 6	40	41.3	59.1	0.845
4VD 5	50	61.1	59.5	1.32
4VD 4	60	73.5	66.8	1.33
4VD 3	70	57.2	72.5	1.12
4VD12	30	56.7	46.4	0.73
4VD 9	40	60.4	57.7	0.82
4VD10	50	67.7	66.1	0.85

a) AIBN: 0.2 mol % based on monomers, 50°C, 16.5 hr.

b) 4VD3~7: Determined by NMR. 4VD12, 9 and 10: Determined by elemental analysis.

c) In DMF at 25°C.

色不溶化した。これについては共重合体のクロロホルム溶液を NEt_3 の共存下で加熱すると同様に茶褐色に変色し、白色結晶も単離され、その IR の比較から $\text{HCl} \cdot \text{NEt}_3$ であることが確認されたこと、およびピリジンやナトリウムメトキシのような他の塩基でも同様に変色したことから保存中ピリジン塩基による脱塩化水素が起きていることが確認された。実験の項の逆滴定結果によると共重合体の全塩素の 10.6% が HCl として脱離されていた。生じた塩化水素の一部は $4\text{VP} \cdot \text{HCl}$ 部分として存在していることは、IR の吸収においてピリジン環による 1590cm^{-1} 以外に四級化ピリジン環に基く 1635cm^{-1} の吸収⁶⁾ が弱く認められることからわかる。

VdC 含有重合体に NH_3 またはヒドラジンの添加による脱塩化水素の例⁷⁾ はあるが、本研究では共重合体中のピリジン環の弱塩基性三級窒素によって惹起されるいわば自発的現象といえる。しかしいったん製膜した後は保存中色や膜性能に変化は認められなかった。

不溶化を避けるために試料の保存には、精製後すぐクロロホルム溶液として冷所に置き、その都度沈殿して使用したが数ヶ月以上保存できた。

3.2 共重合体組成依存性

共重合体の単量体組成に対する R と K_1 のグラフを Fig. 1 に、同組成に対する相対強度と含水率のグラフを Fig. 2 に示した。 R は 4VP が約 65 モル%で極大値 93.2 %を示した。しかし K_1 は 4VP の増加とともに単純に増加した。これは 4VP が VdC より親水性であるためと思

Fig. 1 R and K_1 vs. copolymer composition

われる。強度は反対に 4VP とともに減少したが、4VP 約 70 モル%までは CA と同等以上の強さを示しており、これはこの膜の大きな特長である。また 4VP が多くて

Fig. 2 Relative strength and water content vs. copolymer composition

Fig. 3 R of DIB quaternized membranes vs. DIB charged

も必ずしも含水率がふえないことがわかる。

3.3 DIB 架橋四級化膜の特性

K_1 を増加させる目的で製膜時に DIB を添加して反応させた。各試料の 4VP 基準 DIB 添加モル% に対する R と K_1 をそれぞれ Fig. 3 と 4 に示した。 R は

Fig. 4 K_1 of DIB quaternized membranes vs. DIB charged

Fig. 5 Relative strength of DIB quaternized membranes vs. DIB charged

DIB 添加比 4~5 モル% で 97% を越える極大値となり改質効果がみられた。それに対し K_1 は全体としては DIB とともに増加する傾向にあるが、やはり 4~5 モル% で良好な水透過性を示す試料もあるので組成により、特に 4VD6 については、この添加比は効率の良い範囲といえる。その時の K_1 の増加は約 3~4 倍である。 K_1 に重点を置いてみるならば、 R はいずれも無添加膜より上昇しているの、DIB 10 モル% を越える範囲が最適と思われるものもあるが、Fig. 5 に示した相対強度ではほとんどが 1 より小となるために、強度も考慮すれば VdC の最も多い 4VD7 を除いて結局 4~5 モル% が適当と思われる。

Fig. 6 Water content of DIB quaternized membranes vs. DIB charged

Fig. 6 の含水率変化においては、8 モル% までは低下している。この理由の一つとして、DIB 添加による混合物のみかけの密度上昇も考えられる。しかし 4VD5 と 6 の組成の共重合体についてのピクノメーターによる実測結果では密度 $\rho = 1.365 + 0.0055 \times (\text{DIB モル}\%)$ となり、 ρ の上昇率はかなり小さいので、それを考慮して補正しても、やはり含水率は低下する。他の組成の試料についても上昇率に大差ないとすれば結果は同じである。したがって DIB と反応後は四級窒素による吸水性の増大よりも、架橋反応による緻密化の影響が大きかったと考えられる。吸水性の増加は 8 モル% 以上で表面化すると判断される。

このように 8 モル% までは含水率が低下するにもかか

わらず、 K_1 が上昇するという通常と逆の現象が現われる理由としては、四級極性基に水が集中的に吸着しそこを透過していく結果であり、Fig. 5 で強度が DIB 添加によって減少するのもその部分の強度低下が大きな原因となっていると考えられる。強度低下の原因には他に異種化合物の混入による高分子間相互作用の局所的減少も可能性が大きい。共重合体組成の違いによる変化では Fig. 5 において 4VP の多い試料の方が低下率が小さい傾向があり、架橋による補強効果が現われた結果と思われる。

3.4 DIB 四級化反応及び製膜時の共重合体構造の変化

Fig. 3~6 の横軸は DIB の添加率であって実際に反応後に存在している数値ではない。添加した DIB のうちどれだけ反応し、また架橋したかを求めるには前報³⁾のように元素分析からその存在比を、IR から全ピリジン環中の四級化率を求めその両者の結果を使わなければならない。そこで 4VD5 から一枚の大きなシートを作り、80°C で 30, 120, 240, 360 および 480 分経過後にそれぞれ脱塩試験ができる程度の大きさに切り取って元素分析と脱塩試験を行った。ハロゲン分析結果は Table 2 のとおりである。ハロゲンは 240 分まで時間とともに減少したが以後増加した。製膜時に組成変化が起こる場合前報の方法³⁾では計算できないので本研究には適用不能であった。これは 3.1 で述べたような塩化水素の脱離にもよるが、ほかに DIB, I_2 または HI の脱離も考えられる。しかしこれらのいずれかを考慮しても、計算結果は負値または添加量以上の値となって不適当であった。したがって製膜時には脱塩化水素のみが起こっていると

推定される。そのように設定して求めたのが Table 2 の最後の欄である。

一方、IR から求めた吸光度比 J はやはり 240 分まで増加している。同時に、脱塩化水素によって炭素-炭素二重結合 ($C=C$) も増加することが J' からわかる。したがって、生成した $C=C$ の吸収が四級化ピリジン環の吸収と重なっている可能性もある。しかし 1635cm^{-1} の吸収もかなり鋭いことと J から判断して DIB による四級化は約 4 時間まで加熱時間とともに進むと考えられる。それ以後の減少は説明し難いが、くり返して実験しても類似の現象が起こるので、厚さの微小差や反応試薬のわずかな偏在などで部分的な反応率変化があるものと思われる。

Fig. 7 Chlorine eliminated vs. DIB charged

共重合体組成と DIB 添加率の影響については 4VD12, 9 および 10 について行った結果 Fig. 7 のようになった。これから DIB 添加率が高いほど脱離率が高く、機構は不明であるがヨウ化物に脱塩化水素を促進させる効果のあることがわかる。また 4VP の多いものほど高い。これはいわば反応試薬を増したことに相当するので当然と思われる。さらに共重合体全量に対する DIB 添加率の増加も一因となっている。

このようにこの共重合体は DIB を添加するとかなり、無添加でもある程度化学的に変化することがわかったが、

Table 2 Influence of drying time on DIB-quaternized membranes^{a)}

No. ^{b)}	Halogen, % found	calcd.	$J^c)$	$J'^d)$	Cl eliminated
0	24.35	26.65	0.118	0.569	11.7
30	27.73	33.65	0.250	0.587	35.6
120	25.53	33.65	0.487	0.875	47.3
240	22.17	33.65	0.662	0.965	63.9
360	25.29	33.65	0.504	0.747	48.6
480	27.41	33.65	0.420	0.885	37.4

a) For 4VD5 at 80°C with 7.74 mol % DIB based on 4VP. No. 0 includes no DIB.

b) Figures stand for drying time, min.

c) $J = \text{Absorbance}(A)$ at $1635\text{cm}^{-1}/A$ at 1590cm^{-1}

d) $J' = A$ at $3010\text{cm}^{-1}/A$ at 2920cm^{-1}

Fig. 8 R and K_1 vs. drying time at 80°C (4VD5)

Fig. 9 Relative strength and water content vs. drying time at 80°C (4VD5)

逆浸透膜性能の変化はどの程度かを先の 4VD5 の同一シートで作製した膜で検討し Fig. 8 と 9 に結果を示した。 R にはほとんど変化がなくわずかな上昇がみられる程度であるが、 K_1 は漸増する傾向がみられた。それに拘り含水率は 6 時間まではほとんど変化がなく、相対強度は短時間で急に低下しても以後は横這い状態で 8 時間までは 1 以上を保った。含水率にあまり変化がないのに K_1 が上昇したのは、膜中に $\text{C}=\text{C}$ が増え次第に剛くなり、その中に親水性四級窒素が均等に分布され、水の透過に好都合な状態になったためと考えられる。芳香族系のポリアミド、ポリイミド、ポリアミドヒドラジド等が良好な性能を示すのも同様の膜構造が考えられている¹⁾。

結論として、大巾な化学変化と強度低下を伴わない範囲、例えば 5～8 モル% DIB を添加し、 80°C 、4 時間以内で加熱乾燥することは、架橋四級化以外に塩化水素の脱離で $\text{C}=\text{C}$ の形成と架橋が進み、膜が剛くなるため水の透水性が増加し、また CA 膜以上の強度も維持できるので 4VP-VdC 共重合体逆浸透膜を改質する一法であると考えられる。

本研究の一部は第 1 回膜学会年会 (19A12, 1979 年) にて発表した。

文 献

- 1) H. Strathmann, A. S. Michaels: *Desalination*, **21**, 195 (1977)
- 2) 及川栄蔵, 大崎俊行, 西山茂: 高分子論文集, **34**, 705 (1977)
- 3) E. Oikawa, T. Ohsaki: *Desalination*, **25**, 187 (1978)
- 4) H. Stone, H. Schechter: *Org. Synth.*, **30**, 33 (1950)
- 5) S. Manjikian, C. Allen: OSWR&DP Report, No. 378 (1968)
- 6) H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida: *Chem. Lett.*, 1976, 169
- 7) 浜谷健生, 山田純男, 仲川勤: 高分子論文集, **36**, 495 (1979)
- 8) 及川栄蔵, 武井寿雄: 未発表