4-ビニルピリジンとアクリログアナミンからの 共重合体膜および三元共重合体膜の溶質分離性

及 川 栄 蔵・鈴 木 修・福 島 充

新潟大学工学部応用化学科 〒950-21 新潟市五十嵐 2-8050

Solute-separating properties of the membranes prepared from the copolymer and terpolymers comprised of 4-vinylpyridine and acryloguanamine

Eizo Oikawa, Osamu Suzuki and Mitsuru Fukushima

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Niigata University, Igarashi, Niigata 950-21

(Received July 28, 1981)

The reverse osmosis properties of the membranes prepared from 4-vinylpyridine (4VP)-acryloguanamine copolymer and terpolymers were investigated. Modification of the copolymer membranes by diiodobutane (DIB) quaternization improved their NaCl rejection R and water permeability, especially in great extent for 4VP poor membranes. A proper charge ratio which showed a maximum of R , was present depending on polymer composition. Essentially all of the DIB charged reacted and crosslinked. The terpolymer membranes including styrene greatly enhanced relative tensile strength and showed an increasing strength with increase of DIB charged. The N-vinyl-2-pyrrolidone-containing terpolymer membranes obtained at suitable drying conditions exhibited a fairly sharp molecular weight cutoff in the range of 20,000 in ultrafiltration.

Key words : 4-Vinylpyridine ; 2,4-Diamino-6-vinyl-s-triazine ; Reverse osmosis ; Ultrafiltration

1 緒 言

ビニルピリジンはイオン性ポリマーの原料となり得る比較的安価で汎用性のあるモノマーである。著者らは、4-ビニルピリジン (4VP) とアクリロニトリル (AN)¹⁾ および塩化ビニリデン (VdC)²⁾ との共重合体をジヨードブタン (DIB) で架橋を伴う四級化を行い、その逆浸透膜としての性質を検討した。その結果 4VP より水素結合能が弱いと考えられる AN および VdC が多い組成の共重合体において、その塩排除率や水透過性に著しい向上がみられた。ポリ AN は硬くてある程度脆さがあり、ポリ VdC は丈夫でフィルム形成能のすぐれたものであるが、ポリ 4VP は非常に軟らかいのでそれらを共重合することによってある程度均衡のとれた共重合体を得られるものと考えられる。アクリログアナミン、すなわち 2,4-ジアミノ-6-ビニル-s-トリアジン (DAVT) もその単独重合体は硬くて脆いものであるが、分子内に 3 個の 3 級窒素と 2 個のアミノ基をもち、かなり親水性または水

素結合性に富むものと思われる。したがって、4VP と DAVT の共重合体は透水性の良い膜を与えると考えられる。本研究では 4VP-DAVT 共重合体の性能、すなわち塩排除率 R 、水透過係数 K_1 および相対引張強度などが製膜条件および DIB による改質によってどのような影響をうけるか、また、4VP と DAVT にさらに疎水性のスチレン (St) または親水性の N-ビニル-2-ピロリドン (NVP) を加えた三元共重合体ではどのような溶質分離性を示すかを検討した。

2 実 験

2.1 試 料

4VP と NVP は市販一級品を使用前に減圧蒸留して使用した。DAVT は 3-ジメチルアミノプロピオニトリルとジシアンジアミドの各市販一級品の付加生成物^{2,4-}ジアミノ-6-ジメチルアミノエチル-s-トリアジンの硫酸ジメチルによるホフマン分解で得た³⁾。St は市販一級品をチオ硫酸ナトリウム溶液、水酸化ナトリウム溶液、水

で順次洗浄後乾燥減圧蒸留して使用した。溶媒の DMSO は市販一級品を減圧蒸留して使用した。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⁾。

2.2 共重合

窒素雰囲気下 Table 1 および 2 で示した条件で重合し、再沈殿精製した。VSD-7 の組成分析は NMR から 4VP と DAVT の比を求め、IR から 4VP と NPD の比を求めた。

2.3 製膜

4VP-DAVT 共重合体については次の 2 種類の流延法によって製膜した。

枠内流延法：市販セロハンを一昼夜水に浸漬し、さらにアセトン、水で洗い乾燥したものをガラス板上に敷き、少量の DMSO で膨潤させ、その上に内径 10cm、高さ 2cm、厚さ 0.5cm の鉄製リングを枠として置き、セロハンを緊張させながらリングを包むように固定した。その中に共重合体の 10wt % DMSO 溶液 4ml を流し、熱風循環式乾燥器中 80°C で所定時間乾燥した。放冷後水中に浸し膜をリングから切離し、一昼夜水に浸漬後セロ

ハンをつけたまま使用した。

ガラス板流延法：ガラス板上にポリアクリルアミドの 1wt % 水溶液を薄く塗布して乾燥後その上に共重合体の 10wt % DMSO 溶液を流し、ガラス棒の両端にテープを同じ厚さになるように巻いたもので流延し、定温乾燥器中 80°C で所定時間乾燥した。その後水中に浸漬してガラス板からはがし、そのまま一昼夜水中に浸漬した。

三元共重合体については 15wt % 溶液でガラス板法によった。ただし、NVP を含む場合は水溶性高分子にメチルセルロースを使い、St を含む場合は直接ガラス板上に流延した。

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。

酢酸セルロース (CA) 膜は Eastman Kodak 社製アセチル化度 39.8% の試料を用いて Manjikian 法⁵⁾に従って製膜した。

2.4 脱塩試験

逆浸透実験は前報²⁾と同様に 25°C、80kg/cm² 窒素圧下 0.35wt % 塩化ナトリウム水溶液について行った。溶液濃度は Mohr 法によって求めた。水透過係数 K_1 は次式で求めた。

$$F_1 = K_1(\Delta P - \Delta \pi) / \Delta x \quad (1)$$

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 (cm²/sec·atm) で表わした。

限外圧過実験は、東洋科学産業株式会社製限外圧過器 UHP-43 (有効面積 11.5 cm²、容積 70 ml) を用い、4.5 kg/cm² の窒素圧下で行った。溶質はポリエチレングリコール (PEG, MW=20,000, キンダ化学) の 0.2wt % 水溶液を、チトクロム C (MW=12,400, アルドリッチ社) とヘモグロビン (MW=67,000, 和光特級) は 1×10^{-5} M の pH 7.4 トリス酢酸緩衝液を用いた。溶液濃

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

No.	4VP Charged mol%	Yield %	4VP in Copolymer mol% ^{b)}	$[\eta]$ ^{c)}
VTO-3	40	57.5	45.6	0.87
VTO-2	50	58.4	59.7	1.28
VTO-4	60	31.7	76.7	0.69

a) Monomers: 20 wt % in DMSO, AIBN: 0.25 mol% based on monomers; 60°C, 5 hr. Precipitant: acetone.

b) Determined by NMR.

c) In DMSO at 25°C.

Table 2 Terpolymerization of 4VP, DAVT and NVP (VPD) or St (VSD)^{a)}

No.	Molar ratio charged 4VP/DAVT/NVP or St	Monomer conc. in DMSO, wt%	Yield %	4VP/DAVT/NVP or St in copolymer mol% ^{b)}	$[\eta]$ ^{c)}
VPD-1	1/1/1	30	85.1	40.2/20.1/39.7	0.51
VPD-2	1/1/0.22	25	91.3	54.8/36.9/8.3	0.47
VPD-3	1/1/2	35	47.8	42.6/40.7/16.7	0.46
VPD-4	1/2/0.22	30	83.5	54.6/41.0/4.7	0.53
VSD-7	1/1/3	40	65.2	24.0/48.9/27.1	0.38

a) AIBN: 0.25 mol% based on total monomers; 80°C, 4 hr except for VPD-3 (3 hr), Precipitant: methanol except for VPD-4 (acetone).

b) Determined by NMR, and for VSD-7 both by NMR and elemental analysis.

c) In DMSO at 25°C.

度の測定には PEG 溶液については精密屈折計を用い、チトクロムCとヘモグロビン溶液については分光光度計を使用してそれぞれ波長 410 と 407.6nm の吸光度より求めた。

2.5 測定

含水率、相対引張強度および NMR と IR の測定は前報²⁾と同様に行った。

3 結果と考察

3.1 DIB 添加率依存性

まず 4VP と DAVT の共重合体膜についての逆浸透実験を行った。DIB の添加率による R と K_1 の変化を Fig. 1 に示した。この場合乾燥時間は枠内およびガラス板流延法ともに 3 時間以降性能に著しい変化が認められなかった。VTO については全て 3 時間とした。Fig. 1 で DIB 0% すなわち無添加膜では K_1 が約 2×10^{-9} であり、これは同条件で製膜した 4VP-AN 共重合体のその約 10 倍¹⁾、4VP-VdC の場合の数倍²⁾である。したがって、DAVT は水透過に関しては良好な性質をもつといえる。また、図から 3 種の組成の共重合体に DIB を添加することによって、 R 、 K_1 ともに上昇し、 R の最高値を示す適当な添加率が存在することがわかる。4VP の多い VTO-4 では低い添加率で R は極大に達して以後減少するし、 K_1 の上昇率も大きい。それに反して 4VP の少ない VTP-3 では、 K_1 、 R ともに増加率は緩慢だが R の極大に達した後低下する割合も小さい。 R と K_1 両者を考慮した一つの指標として Lonsdale は水の流速 J_1 と塩の流速 J_2 を表わす次の式

$$J_1 = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (2)$$

$$J_2 = B \Delta c_2 \quad (3)$$

における係数 A と B を合わせた A^2/B をあげている⁶⁾ (Δc_2 : 原液と透過液の濃度差)。 J_1 と本研究で 0.35% NaCl 溶液に適用した F_1 とを近似的に等しいとみなせば、 K_1 と A には $K_1 = A \Delta c$ の関係がある。 A^2/B の DIB 添加率依存性は Fig. 2 に示した。極大を示す DIB 添加率は Fig. 1 の場合と同じで R の影響がより著しく現われているといえる。 A^2/B の値については 4VP の少ない組成の方が高い傾向がある。

3.2 添加 DIB の反応

製膜する時添加した DIB がすべて四級化しているかどうかを検討した。VTO-4 についての結果を Table 3 に示した。解析方法は前報¹⁾通りである。

Table 3 より、DIB 添加率の低い 4-5 を除いては 80°C 3 時間で、加えた DIB がほとんど定量的に反応して架

Fig. 1 R and K_1 vs. DIB charged
2: VTO-2, 3: VTO-3, 4: VTO-4 Frame casting

Fig. 2 A^2/B vs. DIB charged
Numbers denote the same as in Fig. 1.

橋しているといえる。DIB 添加率の低い場合は四級化ピリジン環の IR 吸光度も小さく、相対誤差が大きくなると考えられる。Table 3 の最後の欄は逆浸透実験前後の膜の元素分析値より計算した値で、ヨウ素イオンが塩

Table 3 Analysis of DIB quaternized VTO-4 membranes (76.7 mol% 4VP)

Membrane No.	DIB—mol% Total 4VP, based on		4VP (Q) ^{a)} Total 4VP mol%			Conversion of DIB (%) based on elemental analysis (C)/2(B)	Iodine exchanged ^{c)} %
	DIB charged (A)	Elemental analysis (B) ^{b)}	From IR (C)	Crosslinked (D)	Monofunctional qtzn. (E)		
4-5	4.1	4.83	7.0	4.34	2.66	72.5	31.2
4-1	8.2	7.25	14.8	15.1	-0.3	102	24.7
4-6	12.7	12.27	24.3	24.1	0.2	99.0	—

a) Q: quaternized

b) From nitrogen content

c) Exchange rate of iodine for chlorine anion; calculated from the results of iodine contents in the membranes before and after the test.

(D)=2(C)-2(B), (E)=2(B)-(C)

Fig. 3 R and K_1 vs. charge density

Numbers denote the same as in Fig. 1.

素イオンによって交換された割合である。この値は4VP-AN 共重合体の場合¹⁾の1/3~1/2であり、このような差の原因は化学種のみならず膜の物理的形態とも関連すると思われるが現在のところ不明である。

Table 3 の結果から得られる添加した DIB がすべて反応するという結論を、他の試料 VTO-2と-3にも適用できると仮定すると、仕込量から膜の単位重量当たりの

電荷密度を求めることができ、それに基づいて R と K_1 の変化を示すと Fig. 3 のようになる。Fig. 1 とくらべて VTO-3 の K_1 の曲線が-2や-4のそれにかかなり近づいており、 R においてもその傾向が認められる。4VP の少ない VTO-3 において、13%以上30%近く DIB を添加した場合でも、同様に100%に近い反応を示すかは不明だが、もし反応率が小さければ電荷密度は計算値より小さくなるので、Fig. 3 の3や2はさらに左へ移動して4に近づく。したがって電荷密度が近づけば R と K_1 も類似してくるといえる。添加 DIB が完全に反応してもなおそれに関与しない4VP がかなり残存しているので、組成比の影響も幾分残るものと思われる。

3.3 製膜法の影響

これまでの結果はすべて枠内流延法であったが、これはいわばセロハンを支持体に使用しているので、ある程度膜形成能の劣る組成の共重合体でも適用できる利点があった。しかし、支持体なしで製膜しようとすると、VTO-3 は亀裂が入って製膜不能であった。その上すべての組成でガラス板に直接流延すると、乾燥後はがれず、水溶性高分子の薄膜を予めつくり、その上に流延してはじめて単独膜が得られた。そこで同一試料 VTO-2 について両方法から得られた膜を比較すると、Fig. 4 のようになった。ガラス板法は枠法にくらべて R が高く(最高96%)、 K_1 はやや劣る。 A_2/B でも差が認められる。相対強度の値もガラス板法の方がやや高かったことから、これはやはり流延する時の機械的な引張が高分子の配列などに影響を与える結果と考えられる。他の組成でも同様の結果を示した。

3.4 相対強度の含水率

CA に対する相対強度と含水率を各組成のセロハンを

Fig. 4 R , K_1 and A^2/B vs. DIB charged in VTO-2

F: frame casting, $\Delta x=60\sim 90\text{m}\mu$

G: Glass plate casting, $\Delta x=40\sim 60\text{m}\mu$

Fig. 6 R and K_1 vs. DIB charged in VSD-7

Cast on glass plate and dried at 80°C for 4hr

Fig. 5 Relative strength and water content vs. DIB charged

Numbers denote the same as in Fig. 1.

Fig. 7 Relative strength and water content vs. DIB charged in VSD-7

The same membrane as in Fig. 6

取除いた膜について測定した結果は Fig. 5 に示した。DIB 無添加の場合は強度が最も高く、4VP の少ないものほど大きい。DIB を添加することによっていずれも

含水率は上昇しており、それにつれて強度は低下している。架橋は形成していても電荷による吸水が著しいためと考えられる。組成による差も明らかで、4VP の多いも

のほど変化が早い。Fig. 5 を Fig. 1 と比較してわかるように、 R または A^2/B の最高値を示す DIB 添加率では強度が CA の 20~40% である。このような強度の欠点を補うために、St を加えた三元共重合体 VSD-7 について同様な検討を行ったところ Fig. 6 と 7 のようになった。Fig. 7 より強度は CA より高くそれに DIB を反応させるとさらに強度は上昇し、架橋効果の現われていることがわかる。Fig. 6 では、DIB 無添加膜は R が 4VP-DAVT のそれと同程度で K_1 は約 1/10 であり、それに DIB を添加すると K_1 の上昇はあまりみられなかったが、 R は著しく改善されている。この例および Fig. 1 の VTO-3 の例でもみられるように、疎水性グループの多い組成を DIB で改質するとその R の上昇は顕著であった。これは 4VP-AN 共重合体でも同様の結果が得られている¹⁾。

3.5 三元共重合体膜の性能

St を加えることによって強度および R の上昇が顕著ではあったが、 K_1 は St のない場合の約 1/10 に低下した。St を減らせば K_1 は上昇し強度は減少するだろうが、このような St による背反現象は不可避免なことと思われる。組成の異なる三元共重合体膜についての結果で単純に St 含有率のみに着目しても、無添加膜で CA に匹敵する強度を得るには約 20 モル% は必要のようである。全般に St を 4~60 モル% の範囲で変化させても、 R は 40~50% であり変化はなく、それに対応して K_1 は 4×10^{-9} ~ 1×10^{-10} 程度の範囲で変化した。

このように St を加えた三元共重合体は強度が高くて水透過性の低いものであったが、St の代わりに親水性の NVP を加えた三元共重合体では K_1 の上昇が期待される。Table 2 の組成範囲では 1~3 時間の乾燥で、 $R = 4.6 \sim 55\%$ 、 $K_1 = 12.1 \sim 0.1 \times 10^{-7}$ および相対強度最高 60% で、 R と相対強度に難があった。しかしこの共重合体は透水性がすぐれているので、適度な時間の乾燥で限外ろ過膜としての性能が期待できる。そこで分子量の異なる溶質について限外ろ過試験を行ったところ、Fig. 8 のようになった。市販の UP-20 と比較しても分子量 2 万の分画性が良好なことがわかる。ただしこれらの膜は流速が UP-20 の約 1/10 で、相対強度は最高 CA の約 30% と低い。したがって支持体を使用することが適当と判断される。

4 結 言

以上の考察をまとめると次のようになる。

Fig. 8 R vs. molecular weight of solute in ultrafiltration with VPD membranes

60, 45 and 40 denote drying time, min, at 80°C after casting of 15wt% soln, on glass plate. UP-20: a commercial membrane

- 1) 4VP-DAVT 共重合体は DIB で R 、 K_1 ともに改善され、組成によって適当な添加率が存在した。疎水性モノマーの多い組成では DIB による R の改善は特に著しい。
- 2) 添加した DIB はほとんどすべて反応して架橋状態になっている。組成の異なる共重合体でも電荷密度が近いと同様の R と K_1 を示す傾向があった。
- 3) 膜強度は St を加えて三元共重合体にすると CA よりも強くなり、また DIB による架橋効果がみられた。
- 4) NVP を加えた三元共重合体膜は適当な乾燥条件で分子量 2 万の良好な分画性を示す限外ろ過膜が得られた。

本研究は第 3 回膜学会年会 (16A18, 1981) にて発表した。

文 献

- 1) E. Oikawa, T. Ohsaki: *Desalination*, **25**, 187 (1978)
- 2) 及川栄蔵, 新井啓太郎, 橘倫造: 膜, **5**, 323 (1980)
- 3) Farbwerke Hoechst Akt; Fr. 1,563,255 (1969)
- 4) H. Stone, H. Schechter: *Org. Synth.*, **30**, 33 (1950)
- 5) S. Manjikian, C. Allen: OSWR&DP Report, No. 378 (1968)
- 6) H. K. Lonsdale: *Desalination*, **13**, 317 (1973)