

逆浸透法による
有機溶質の分離に関する研究

木曾祥秋

逆浸透法による有機溶質の分離に関する研究

1979年1月

木曾祥秋

目 次

第1章 緒 論

1・1	はじめに	1
1・2	研究の目的	1
1・3	逆浸透法における膜透過現象に関する理論	3
1・3・1	概論	3
1・3・2	溶質透過係数(B)	6
1・3・3	純水透過係数(A)	8
1・3・4	溶質の膜透過モデル	9
1・4	逆浸透法の従来の研究	10
1・4・1	半透膜の開発	10
1・4・2	溶質の分離特性	12

第2章 有機電解質の膜透過性

2・1	はじめに	21
2・2	実験	22
2・2・1	逆浸透装置	22
2・2・2	製膜	23
2・2・3	逆浸透実験	23
2・2・4	測定	24
2・2・5	核磁気共鳴スペクトル (NMR)	24
2・3	置換ベンゼンスルホン酸	24
2・4	テトラアルキルアンモニウム塩	30
2・5	長鎖アルキル基をもつ有機電解質	38
2・6	まとめ	44

第3章 アミド・尿素化合物の膜透過性

3・1	はじめに	48
3・2	実験	49
3・2・1	単一成分の逆浸透実験	49
3・2・2	アミド化合物と塩化ナトリウム混合系の逆浸透実験	49
3・2・3	測定	50
3・2・4	電子密度の計算	50
3・3	単一成分系における結果	50
3・4	考察	52
3・4・1	カルボニル基の塩基性	52
3・4・2	溶質の親水性	55
3・4・3	Taftの置換基定数	62
3・5	アミド化合物と塩化ナトリウム混合系における分離特性	68
3・6	まとめ	69

第4章 高分子溶液による膜面汚れ・ダイナミック膜の形成

4・1	はじめに	73
4・2	実験	73
4・2・1	逆浸透実験	73
4・2・2	測定	74
4・2・3	高分子溶液に対するビフェニルの溶解度の測定	74
4・3	溶液透過速度の経時変化	75
4・3・1	長時間運転における経時変化	75
4・3・2	溶液透過速度の初期変化	78
4・4	非電解質高分子溶液	79
4・4・1	溶質濃度と溶液透過速度	79
4・4・2	溶液透過速度の圧力依存性	84
4・4・3	分子量依存性	87
4・4・4	高分子の疎水性とゲル層の形成	87
4・5	高分子電解質溶液	91

4・6	まとめ	94
-----	-----	----

第5章 膜面汚れにおよぼす共存塩の影響

5・1	はじめに	98
5・2	実験	98
5・2・1	逆浸透実験	98
5・2・2	三塩化ヘキサアンミンコバルトの合成	99
5・3	非電解質高分子	100
5・4	高分子電解質	103
5・4・1	カルボキシルメチルセルロース (CMC)	103
5・4・2	ポリアクリル酸ナトリウム (PAA)	113
5・4・3	低分子電解質のゲル層におよぼす影響	117
5・4・4	電解質混合系でのイオンの透過性	121
5・5	まとめ	127

第6章 膜透過モデルに関する一考察

6・1	はじめに	131
6・2	従来の透過モデル	131
6・3	膜透過モデル	134
6・4	溶質の水和と膜透過性	140

第7章 結 論

		144
--	--	-----

第1章 緒論

1・1 はじめに

水環境が種々の化学物質に汚染されていく現状にあって、現在の水環境から各ニーズに見合った水を造り出すこと、また廃水の中から環境汚染にインパクトを与える物質を除去することへの要求が高く、水処理技術は対象となる水質、水量、さらに社会経済的環境の中で極めて、多種多様な開発がなされている。溶質の側から見れば、基本的には (1)溶質の分解を伴うもの (2)分解を伴わず相分離によるものに分類される。これらの方法のいずれか一方または、その両方をいくつか組合わせたものとして実際の水処理技術が成り立っている。相分離の方法の中で膜を用いるものとして、膜濾過、限外濾過、逆浸透法、透析法などがあり、膜の機能性によって分類される。この中で逆浸透法は水と同程度もしくは数10倍程度の分子に対して半透性をもった膜を用い、分離の駆動力として、圧力を用いるものである。膜による分離技術の中でも濾過や透析法は、比較的古くから知られているものであるが、溶質としてのイオンまたは分子のサイズが極めて小さいものを対象とする逆浸透法は、1960年代にLoebらのセルロースアセテート膜の発明によって、初めて可能性をもったものとなった。海水の淡水化の方法として研究された逆浸透膜は、溶質（とりわけイオン）に対する選択透過性が、広い範囲にわたることから廃水処理への応用についても注目すべき技術のひとつと考えられる。しかし、この場合には対象となる溶質が必ずしも無機イオンとは限定されず、有機溶質についても分離特性が検討されなければならない。逆浸透法は、他の水処理技術に比べて対象とする溶質に対する選択性は低く、広範な水質に対する応用の可能性が考えられたが、有機溶質の場合には、極めて分離され難いものがあることや、巨大分子または、コロイド物質などが存在する場合に、処理水量が低下するという問題などをもっており、十分に確立された技術には至っていない。

1・2 研究の目的

1960年代初期にSourirajanらによって開発された逆浸透法は、脱塩をおもな目的としていたことから、塩化ナトリウムを中心とした無機電解質の分離に関する研究が精力的になされてきた。しかし、逆浸透法の廃水処理技術への応用を考える場合には無機電解質だけではなく、有機化合物の分離特性についての検討が必要とされる。有機化合物を溶質とした研究は、1960

年代の後期からなされるが、1970年代になってカナダのNational Research Council(NCR)のグループによって系統的な研究が始められた。しかしながら広範な有機化合物についての逆浸透法に関する研究は、端緒についたのが現状である。本研究では、セルロースアセテート膜を用いた逆浸透法において有機化合物を溶質とした場合の分離特性について、大きく分けて2つの側面から検討を加えた。ひとつは、膜を透過しうる低分子化合物を用いた、溶質の透過性に関するもの(2、3章)であり、もうひとつは、膜を透過し得ない高分子化合物を溶質とした場合の溶液透過速度の低下に関するもの(4、5章)である。このような現象に対して、有機化合物の構造との関連性について検討を加えることを目的とし、次に示すような諸点について考察を行った。

- (1) 2章では、有機イオンの透過性について検討することを目的とし、無機イオンの分離特性との関係について調べる。このために、有機電解質の中でも、水溶液中で完全解離するものとして、ベンゼンスルホン酸類、テトラアルキルアンモニウム塩、イオン性界面活性剤を溶質として用いて、イオンの透過性におよぼすイオンの構造の影響について検討を加える。
- (2) 非電解質の中でも炭素数の少ない化合物は、一般的にセルロースアセテート膜によって分離され難いことが知られている。
3章において種々の置換基をもつアミド、尿素化合物を溶質として、その透過性を調べる。さらに溶質の透過性について、溶質分子の構造因子、たとえば官能基の塩基性、分子の親水性などとの関係について検討を加える。
- (3) 溶液透過速度は、膜自体の性質による側面とは別に、実際の水処理過程においては、溶液中の巨大分子やコロイド物質などによって膜表面が被覆されるために、溶液透過速度が減少する膜面汚れ現象が生じる。4章では、有機溶質の中でも巨大分子によって膜面汚れ現象が生じることをとらえ、その形成機作について基礎的な検討を加える。また、高分子の性質と膜面汚れ現象の起こりやすさとの関係についても考察を加える。
- (4) 水処理過程において膜面汚れが生ずる場合には、通常多くの電解質や低分子化合物を含んでいる。このような場合の膜面汚れについて、基礎的な検討を加えるために5章においては高分子溶質と電解質混合系での透過現象について調べる。電解質の種類および濃度が溶液透過速度におよぼす影響、そして電解質の分離度の変化について検討を加える。さらに、このような現象を高分子ゲルの膨潤現象との関連性から、理論的な考察を加える。
- (5) 本研究において得られた有機化合物の透過性についての知見および文献などから得られる結果から、逆浸透法に関する膜透過モデルについて、従来提唱されているモデルを再検討する。

1・3 逆浸透法における膜透過現象に関する理論

1・3・1 概論

膜で隔てられている2つの溶液に、何らかの外力を働かせるとそれに対応して溶液の移動が観測される。逆浸透法は濃度の異なる2つの溶液を膜で隔て、濃度の高い側の溶液に駆動力として圧力を用いて溶媒を低濃度側に移行させるものである。

今、図1-1のような膜Mで隔てられた2つの溶液IとIIについて考える。

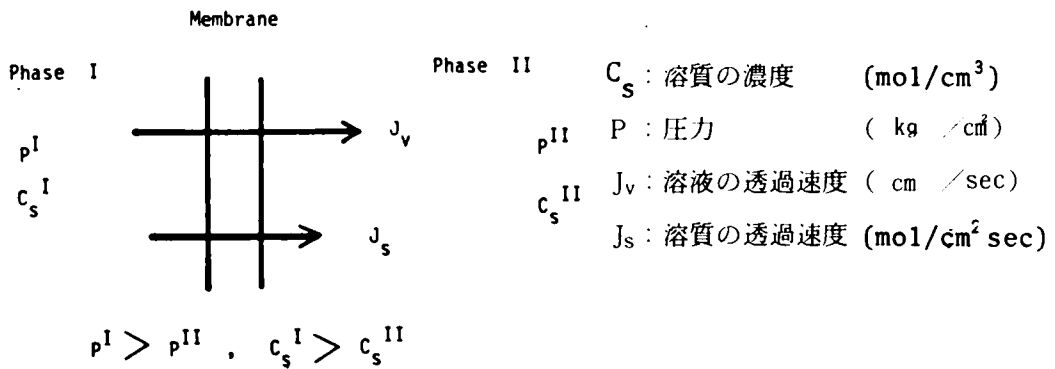


Fig. 1 - 1 The scheme of material flow

逆浸透法において直接知ることのできる量は、 C_s^I 、 C_s^{II} 、 J_v 、 P^I 、 P^{II} であり、 J_s は次式によって求めることができる。

$$J_s = C_s^{II} J_v \quad (1-1)$$

また、膜Mによる溶質の分離度 f は次式で定義される。

$$f = 1 - \frac{C_s^{II}}{C_s^I} \quad (1-2)$$

溶液I、IIにおける水および溶質のそれぞれの物理化学ポテンシャルを μ_w^I 、 μ_w^{II} 、 μ_s^I 、 μ_s^{II} とすると、この2つの溶液間に J_v 、 J_s という物質の流れが存在し、非平衡の状態にあることから、次の不等式が成り立つ。

$$\mu_w^I > \mu_w^{II} , \mu_s^I > \mu_s^{II} \quad (1-3)$$

水および溶質の移動の駆動力は、ポテンシャルの差によるものであるから、各相におけるそれぞれの物理化学ポテンシャルは、非電解質の場合、次のようになる。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_w^I = \mu_w^\circ + RT \ln a_w^I + \bar{V}_w^I P^I \\ \mu_w^{II} = \mu_w^\circ + RT \ln a_w^{II} + \bar{V}_w^{II} P^{II} \end{array} \right. \quad (1-4)$$

$$(1-5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s^I = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^I + \bar{V}_s^I P^I \\ \mu_s^{II} = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^{II} + \bar{V}_s^{II} P^{II} \end{array} \right. \quad (1-6)$$

$$(1-7)$$

ここで、 μ^0 は標準化学ポテンシャル、 a は活度度、 \bar{V} は部分モル溶積であり、 w 、 s はそれぞれ水、溶質、 I 、 II は各相を表わすものとする。水および溶質に関して非圧縮性であると仮定すると $\bar{v}_w^I = \bar{v}_w^{II} = \bar{v}_w$ 、 $\bar{v}_s^I = \bar{v}_s^{II} = \bar{v}_s$ となり、水の透過の駆動力となる物理化学ポテンシャル差 $\Delta\mu_w$ は、

$$\Delta\mu_w = \mu_w^I - \mu_w^{II} = RT \ln \frac{a_w^I}{a_w^{II}} + \bar{V}_w (P^I - P^{II}) \quad (1-8)$$

I 、 II の各相における水のモル分率は 1 に近く、両相における水の活動度は等しいとおけるから

$$\Delta\mu_w = \bar{V}_w (P^I - P^{II}) \quad (1-9)$$

となり、水の透過は圧力差によって生じるものとなる。このことから I 、 II 層の外圧の差を ΔP 、浸透圧差を $\Delta\pi$ とする場合、純水透過速度 J_w は一般的に次のように書けることになる。

$$J_w = A (\Delta P - \Delta\pi) \quad (1-10)$$

この A を純水透過係数と言う。

溶質の物理化学ポテンシャル差 $\Delta\mu_s$ は次のように書ける。

$$\Delta\mu_s = \mu_s^I - \mu_s^{II} = RT \ln \frac{a_s^I}{a_s^{II}} + \bar{V}_s (P^I - P^{II}) \quad (1-11)$$

膜 M を多くの体積素片に分けて考え、 $I \rightarrow II$ へ向って距離 x の点での物理化学ポテンシャルを μ_s とすると、物理化学ポテンシャルの勾配 $d\mu_s/dx$ は次式で示されることになる。

$$\frac{d \mu_s}{d x} = RT \frac{d \ln a_s}{d x} + \bar{V} \frac{d P}{d x} \quad (1-12)$$

点 x における溶質の透過速度 J_s は、その点における濃度 C_s とポテンシャル勾配に比例すると考えられる。

$$J_s = - m_s C_s \frac{d \mu_s}{d x} \quad (1-13)$$

(1-12) 式で、一般に右辺の第2項の圧力項は無視できるので(1-13)式はさらに、次のようになる。

$$J_s = - m_s C_s RT \frac{d \ln a_s}{d x} \quad (1-14)$$

$$a_s = f_s C_s \quad f_s ; \text{活動度係数}$$

の関係から

$$\begin{aligned} J_s &= - m_s C_s RT \frac{d \ln f_s C_s}{d x} \\ &= - m_s RT \left(1 + \frac{d \ln f_s}{d \ln C_s} \right) \left(\frac{d C_s}{d x} \right) \end{aligned} \quad (1-15)$$

ここで、 $m_s RT \left(1 + \frac{d \ln f_s}{d \ln C_s} \right)$ は、膜内部での溶質の拡散係数に相当するものである。膜が均一であり、各体積素片において、濃度勾配が一定であるとして膜表面での溶質の濃度分極が存在しないという仮定のもとでは J_s は一般に次の式で表わされ、膜の両側の溶質の濃度差に比例することになる。

$$J_s = B (C_s^I - C_s^{II}) \quad (1-16)$$

この B を溶質透過係数と言う。

溶質の透過が拡散だけによらず、膜の不均一性から溶媒の体積流によっても起こると考えると、

(1-16) 式はさらに次のように修正される。¹⁾

$$J_s = B (C_s^I - C_s^{II}) + (1 - \alpha) \bar{C}_s J_v \quad (1 - 17)$$

\bar{C}_s は膜の両端の平均濃度である。 α は反射係数と言われ、 $\alpha=0$ の場合、膜は全く選択透過性をもたず半透性はなくなる。通常、セルロースアセテート膜では $\alpha=1.0$ とされることが多い。

溶液透過速度 J_v は、 J_w と J_s を用いて

$$J_v = J_w + J_s \bar{V}_s \quad (1 - 18)$$

とあらわされるが、希薄溶液の膜透過の場合 (1-18) 式の右辺第2項は第1項に比べて小さく、 J_v と J_s は次のように書ける。

$$\left\{ \begin{array}{l} J_v = A (\Delta P - \Delta \pi) \\ J_s = B (C_s^I - C_s^{II}) \end{array} \right. \quad (1 - 19)$$

この2つの式に (1-1) 式の関係を用いて分離度 f に関する (1-2) 式に代入すると、 J_v と B を用いて分離度 f が表わされる。

$$f = \frac{J_v}{J_v + B} \quad (1 - 20)$$

B は、膜と溶質によって定まる定数であり、 J_v が小さくなるにしたがって、すなわち外圧差が小さくなるにしたがって分離度 f も低下することを示している。Kedem¹⁾は (1-17)式における α が1.0に近い値として (1-20) に対応する関係式が次のようになることを示した。

$$f = \frac{J_v}{J_v + B/\alpha} \quad (1 - 21)$$

これらの関係式は、膜現象の物質移動の駆動力をいんんすることから導けるものであり、溶質透過係数 B はさらに次の項で述べるような内容をもったものである。

1・3・2 溶質透過係数 (B)

(1-15) 式に示したように膜の内部において、溶質はFickの拡散式と同じ形をもつものである。今、溶質の透過は膜内における拡散過程が律速であると仮定して、膜で隔てられた2相の化学ポテンシャルと濃度のプロファイルは図1-2に示すようになる。

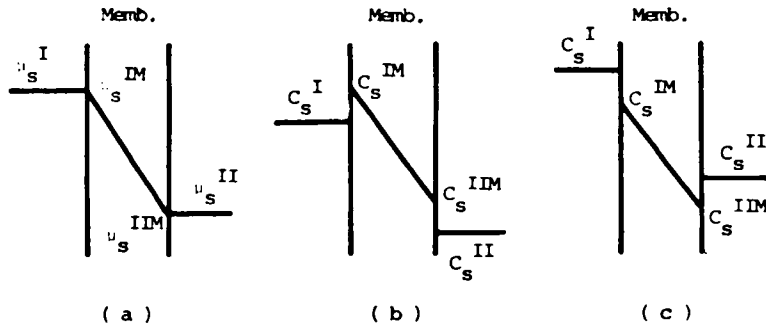


Fig. 1 - 2 The profile of chemical potential and concentration of solute

ここでIM、IIMはI相およびII相に接続した膜表面を表わしている。

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s^I = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^I \\ \mu_s^{IM} = \mu_s^{\circ M} + RT \ln a_s^{IM} \end{array} \right. \quad (1-22)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s^{II} = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^{II} \\ \mu_s^{IIM} = \mu_s^{\circ M} + RT \ln a_s^{IIM} \end{array} \right. \quad (1-23)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s^{II} = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^{II} \\ \mu_s^{IIM} = \mu_s^{\circ M} + RT \ln a_s^{IIM} \end{array} \right. \quad (1-24)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_s^{II} = \mu_s^\circ + RT \ln a_s^{II} \\ \mu_s^{IIM} = \mu_s^{\circ M} + RT \ln a_s^{IIM} \end{array} \right. \quad (1-25)$$

膜内の拡散が律速であるとする、各液-膜界面で平衡がすみやかに成り立っているから、2つの化学ポテンシャルは等しい。

$$\mu_s^I = \mu_s^{IM}, \quad \mu_s^{II} = \mu_s^{IIM}$$

この関係から次の関係が成り立つ。

$$b_s = \frac{a_s^{IM}}{a_s^I} = \frac{a_s^{IIM}}{a_s^{II}} = \exp \left(- \frac{\mu_s^{\circ M} - \mu_s^\circ}{RT} \right) \quad (1-26)$$

この b_s は、膜-溶液間の溶質の分配係数である。

溶質の膜内の拡散係数を D^M とし、膜内の点 x における濃度を C_s とすると Fick の拡散式と同じように次式が成り立つ。

$$J_s = -h D^M \frac{d C_s}{d x} \quad (1-27)$$

ただし、 h は膜によって定まる定数である。膜の厚さ l として、解くと

$$J_s = \frac{h D^M}{l} \left(C_s^{IM} - C_s^{IIM} \right) \quad (1-28)$$

となり、さらに(1-26)式を用いて活動度係数を1とすると

$$J_s = \frac{h D^M b_s}{l} \left(C_s^I - C_s^{II} \right) \quad (1-29)$$

となる。この式と(1-16)式から溶質透過係数は次のようになる。

$$B = \frac{h D^M b_s}{l} \quad (1-30)$$

すなわち、溶質透過係数は溶質の膜への分配係数、膜内での拡散係数、膜の厚さおよび膜による他の抵抗因子を含んだものであることがわかる。

1・3・3 純水透過係数(A)

純水透過係数Aは、低圧部では一定であるが、圧力が高くなると減少する傾向をもち、経験的には次式で圧力依存性が、示される。

$$A = A_0 \exp(-\alpha \Delta P) \quad (1-31)$$

この現象は、膜が外部圧によってより緻密になることに起因すると考えられ圧密化と言われる。圧密化の影響は、膜の熱処理温度の低いものほど大きいことが知られている。²⁾

Aの値は、溶液の温度によって変化するが、Sourirajanらは純水透過速度(J_w)と純水の粘度(η)との積が、一定になることを示した。³⁾

$$J_w \times \eta = \text{const.}$$

しかし溶液の場合は、希薄な溶液の場合にも J_w と η の積が一定にはならないとも報告されている。⁴⁾ このような係数Aについて Rosenbaum は水の膜に対する分配係数(K)、膜内の拡散係数(D)、および膜の内部圧(\bar{P})の関数となることを示している。⁵⁾

$$A = \frac{D K}{RT} \exp \left(- \frac{V_w}{RT} \bar{P} \right) \quad (1 - 32)$$

1・3・4 溶質の膜透過モデル

溶質の膜透過モデルについては、6章で検討を行うがここでは代表的なモデルについて概観しておく。透過現象をモデル化する場合に、膜をブラックボックスとして考えているものと、膜に細孔 (pore) が存在し、その細孔の機能について考えたものとに分類できる。膜をブラックボックスとして取り扱うものには(1)非平衡の熱力学を基礎とした摩擦モデル⁶⁾、(2)溶解拡散モデル^{5) 7)} (3)自由体積モデル⁸⁾などがある。(1-19)、(1-16)式は溶解拡散モデルから導かれる式と同型であり、Sourirajan⁹⁾らも別の立場から同様の式を導いている。膜の細孔の機能に着目したモデルとしては、(4) Reid らのホール拡散と配列拡散 (found - water hole and alignment type diffusion)¹⁰⁾モデル、(5)Sourirajan による選択吸着 (preferential sorption and capillary flow)モデル¹¹⁾、(6)Glueckauf らによる細孔モデル¹²⁾などがある。これらのモデルの中でも定性的なもの(4)、(5)と定量的に議論が進められているもの(1)、(2)、(3)、(6)などにわけられ、また溶質と膜との直接的な相互作用 (溶解性、吸着、反挽)などを仮定しているもの、(2)、(4)、(5)とそうでないもの、(1)、(6)がある。

Gluecaufらのモデルは、細孔内へのイオンの分配を理論的に考察しうることを示している点で、他のモデルとはきわだっている。

彼は、セルロースに半径 r の細孔を仮定し、バルク溶液中のイオンが細孔内において細孔の入口から $1/4$ だけへだたった点に移されるのに必要なエネルギーを Born の水和式から求めている。このエネルギー差から、イオンが細孔内に分配される確率を導き、細孔内のイオン濃度を推定している。

Bean¹³⁾は、Glueckaufと同様の考え方に加え、細孔内の水の粘性流によってイオンが運ばれることをも考慮して、分離度 (R) を次式で表わした。

$$R = \frac{\{ 1 - \exp(-\Delta E/kT) \} \{ 1 - \exp(-P/P^*) \}}{1 + \{ \exp(-\Delta E/kT) - 1 \} \exp(-P/P^*)} \quad (1 - 33)$$

ΔE : 膜外および細孔内におけるイオンのエネルギー差

k : ボルツマン定数

T : 絶対温度

P : 操作圧

$$P^* = 8 \eta D / r^2$$

D : 水中における溶質の拡散係数

η : 細孔内における溶液の粘度

さらに菅原¹⁴⁾は、膜の細孔径に分布を考えたモデルを示している。以上のモデルにおいて溶質は電荷をもったイオンであり、エネルギー項は、イオンの水和エネルギーが用いられるが、戸沢らは有機化合物の非極性基が、細孔内に移行した場合の疎水作用のエネルギー変化量を、London-van der Waals 分散力による相互作用エネルギーをもとにして計算している。

Glueckauf, Beanらの研究からイオンと溶媒との相互作用エネルギーが溶質の透過において重要な因子となると言える。このことから(1-30)式における溶質透過係数(B)に含まれる分配係数、および膜内の拡散係数は溶質と溶媒との相互作用力に基づくものと考えられることができる。Matsuura-Sourirajanはこの点に着目して、多くのイオンについて、膜透過における相互作用力に関するパラメーターを経験的に求めている。¹⁶⁾

1・4 逆浸透法の従来の研究

膜による分離法の中でも、逆浸透法では低分子化合物、低分子イオンを膜によって阻止し、溶媒としての水分子を透過するという点で、従来の限外濾過法に用いられた半透膜に比べると水の透過性を保持しつつ、細孔径の小さい膜が要求される。限外濾過法と逆浸透法の区別は必ずしも明確なものではないが、だいたい分子量が数百以上の有機物質、高分子有機化合物(タンパク質、多糖類など)、有機ならびに無機コロイド粒子などの分離を目的とする場合を限外濾過といい、塩化ナトリウムのような無機電解質から、水の分子量の10倍程度の分子量をもつ分子を阻止する場合を逆浸透法といている。水分子の、2つの水素原子間の距離は1.54 Åであり¹⁷⁾、一方モル分子容積から水分子を球体として考えた場合の分子半径は、約2.34 Åであるがナトリウムイオン、塩素イオンの結晶イオン半径¹⁸⁾は、それぞれ、0.95 Å、1.81 Åであることから、逆浸透法による分離過程は限外濾過法のように、分子ふるい作用で説明することでは十分ではない。そしてこのような小さいイオンを分離しうる半透膜の開発によって、逆浸透法の研究が始められた。

1・4・1 半透膜の開発

塩化ナトリウムの透過を阻止する半透膜として、セルロースアセテート膜が利用できることを、1950年代にBretonらが示した。¹⁰⁾この膜は、塩化ナトリウムに対して96%以上の分離度を示したが水の透過性が低く、水の透過流速は100 kg/cm²の圧力で3×10⁻⁵ cm/sec程度であり、現在用いられている膜の10分の1から100分の1程度であった。1960年にLoebとSourirajanは、セルロースアセテートを用いて、塩化ナトリウムの分離が高く、かつ、水の透過性が高い

新しい非対称膜を作成し、現在用いられているセルロースアセテート膜の原型となった。¹⁹⁾ 彼等は過塩素酸マグネシウム溶液がセルロースアセテートを膨潤させ、半透性を有する膜を形成することから、セルロースアセテート-膨潤剤-溶媒の3成分系のキャスト液を作り、それをガラス板上でキャストして脱塩性のある半透膜を作成した。この膜は熱処理を行うことによって、さらに緻密な膜となるので、熱処理温度によって適当な半透性を有する膜を作成できるという大きな特徴をもっている。しかし、この方法は、キャスト液を0～-10°Cの低温に保たなければならなかったが、Manjikianらは膨潤剤としてホルムアミドを用いることによって、室温でキャストできる方法を開発した。²⁰⁾ 本研究においては、Manjikianの方法に従ってセルロースアセテート膜を作成した(2章)。Loeb型のセルロースアセテート膜の作成には膨潤剤を種々変化させたものや、溶媒をアセトン、ジオキサン、または、それらの混合溶媒を用いたものなどが知られている。²¹⁾

これらの研究によって、脱塩性のある半透膜の可能性が示されると同時に、膜を構成する高分子材質、膜の形態の両面において、飛躍的に研究開発がなされた。高分子材質の面から大きく分類すると次のようになる。

- (1) セルロース系膜
- (2) 非セルロース系高分子膜
- (3) ダイナミック膜

また、膜の形態としては、平膜が主なものであったが中空繊維膜(ホローファイバー)が開発され、膜の表面積を極めて大きくすることができるようになった。

- (1) セルロース系膜

セルロース誘導体を用いた膜は、最も開発の早いものであり、セルロースアセテートを主体にしたものである。セルロースアセテートには、アセチル基の置換度(アセチル化度)が種々異なるものがあり、アセチル化度が膜性能に影響をおよぼす。一般にアセチル化度が高くなるにしたがって、塩化ナトリウムの膜内の拡散係数は低くなり高い脱塩性が得られる。その他のセルロース誘導体としては、エチルセルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロースなどを用いた半透膜について研究がなされている。

- (2) 非セルロース系膜

セルロースアセテート膜は、脱塩性、水の透過性に関しては、十分な性能をもつものであるが、一方pHが低い領域又は高い領域では加水分解を受けやすく、²²⁾ 高温での使用は膜を熱処理している状態になることから膜の性質が変化する。他にも、微生物による分解を受けやすいなどの問題点をもつことから、合成高分子による半透膜の研究がなされている。膜が半透性をもつためには水の透過性が十分であることがまず第1の要件として存在する。

このような点に着目して、合成高分子膜が開発された。

合成高分子によって、半透膜を作るためには膜の親水性と疎水性のバランスがまず問題となり、現在まで研究されている合成高分子膜をその反応様式、または結合様式でみるならばほとんど全ての反応様式、結合様式のものを作られている。²²⁾ これらの合成高分子膜の研究を高分子の親水性と疎水性とを適当にバランスさせるという方法からまとめると次のように整理される。

(a)水溶性高分子を架橋して、膜にする。

(b)親水性モノマーと疎水性モノマーの共重合

(c)疎水性高分子に極性の高い置換基、または親水基を付加、または置換する。

(d)極性の高い部分と、非極性部分を合せもった高分子を用いる。

(3) ダイナミック膜 (Dynamic Membrane)

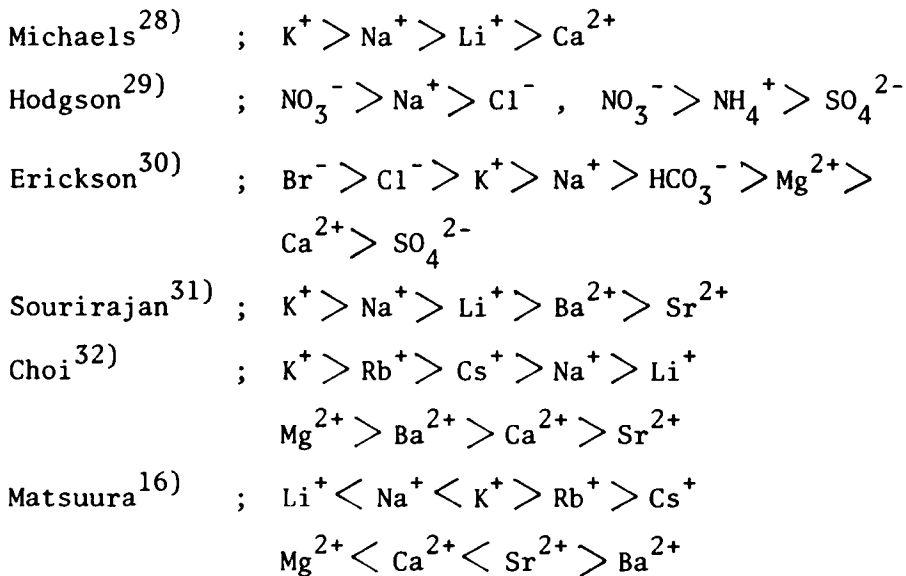
ダイナミック膜は、既に述べたような膜とは異なり、多孔性の支枝体の上に、コロイドまたは微粒子の層を形成させた。半透性をもったゲル状の膜のことを言う。ダイナミック膜に関しては、1966年に Marcinkowsky によって初めて報告され、Th (IV)、Zr (IV)、Fe (III)の水酸化物のコロイドを500～1200 psiの圧力下で、0.2～0.8 μの細孔をもつ銀フリットの上にゲル層を形成させたものであった。^{23) 24)} この時の塩化ナトリウムの排除率は、50～67%であり必ずしも十分なものではなかった。Johnsonらは、Zr (IV)の水酸化物のダイナミック膜の上に、ポリアクリル酸 (PAA) を付着させた2重のダイナミック膜によって、塩化ナトリウムの排除率が、94%まで得られることを示した。²⁵⁾ これらのことによって、ダイナミック膜が従来の逆浸透膜に匹敵しうる新たな膜として認識された。ダイナミック膜を形成する物質は、多価金属の水酸化物、(Zr (IV)、Th (IV)、Fe (III)、Pb (II)、V (VI)、Al (III))、水溶性高分子 (ポリアクリル酸、フミン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピロリドン、ポリグルタミン酸、メチルロース等)、イオン交換樹脂、または酸化黒鉛の微粉末、その他には各種廃水中に存在するようなコロイド状の物質などである。²⁶⁾ ここにあげた多くの物質から考えられるように、ダイナミック膜はそれ自体電荷をもったものが多く、一般にDonnan平衡によってイオンを排除する点が、セルロールアセテート膜のような電荷をもたない膜による分離の機構とは異なり、イオン交換膜に類似したものと言える。ダイナミック膜の形成、それ自体は逆浸透法または膜による脱塩という点だけでなく、限外濾過法におけるコロイド、または高分子の膜面への付着という問題、さらに逆浸透法における膜の目づまり (膜面汚れ) 現象²⁷⁾ として現われる問題にも関係すると考えられている。

1・4・2 溶質の分離特性

脱塩を目的として開発されてきた逆浸透法は、膜の開発と同時に溶質分離の機構についても研究がなされ、種々の無機電解質、有機化合物を溶質とした逆浸透法による分離に関する研究

がなされている。逆浸透膜は理想的な半透膜ではなく、溶質の一部が低圧側へ透過してくる。この場合、溶質の透過性は溶質の膜（または膜内部の水）への分配と溶質の膜内部（膜内部の水中）での拡散係数に依存することは既に述べた。水溶液中の溶質の拡散係数、および水和の自由エネルギーが溶質によって異なることから、膜透過に、関しても溶質によって差があること、すなわち溶質に対して膜が選択性をもつことが、推察される。

無機電解質の分離特性は、イオン価数、イオンの大きさなどに依存することが知られており、イオンの分離機構に関する研究の中でイオンが膜内を拡散すると考え、膜内の拡散係数が求められている。報告されている無機イオンの透過性の序列の主なものは次のようなものである。



拡散係数の序列と分離度の序列とは、逆の関係をもっており拡散係数の小さいイオンほど膜によって分離されやすいことを示している。重金属塩としては、Cu、Ni、Zn、Cd、Pb、Hgなどに関する分離特性について、菅原らが報告している³³。これらの重金属イオンには、pHによって溶解性が異なるものがあり、一般に低いpH領域においては単独イオン種として存在するし、PHによる分離度の変化をみると低いpH領域または高いpH領域において、分離度が高くなるという傾向を示している。イオン種を3種類以上含む多成分系における溶質の分離特性は2成分系、すなわち単一の塩の場合にくらべて複雑な挙動をする。上に述べたpH依存性も3成分系のひとつである。Agrowalら³⁴は、アルカリイオン、アルカリ土類イオンについて、菅原ら³³はそれに加えて、重金属イオンなどの多成分系について分離特性を調べている。分離度はイオン濃度、およびイオン種の濃度比に依存し、単一電解質系（2イオン系）の分離度とは異なることを示した。Hodgeson²⁹の結果などをも考慮すると、一般的に、単一電解質系におい

で分離度の高い方のイオン種は、混合系においては分離度がより高くなり、単一電解質系において分離度の低い方のイオン種は混合系においては分離度がより低くなると言える。中垣らは電解質混合系の見かけの拡散係数を調べて、移動度の大きいイオンの見かけの拡散係数は、移動度の小さいイオンを添加すると大きくなり、移動度の小さいイオンの見かけの拡散係数は移動度の大きいイオンの添加量が大きくなるにつれて小さくなるということを示した。^{35, 36}

逆浸透法における電解質混合系の分離度の傾向から考えて、イオンの見かけの膜透過性は、中垣らが示した、見かけの拡散係数と同様の傾向をもつものと言える。

有機化合物は無機電解質に比べて、その種類は極めて多く分子量、官能基、置換基等によって分子の物理化学的性質が大きく異なることから、逆浸透法による有機溶質の分離に関する研究も多方面にわたっている。1965年に Sourirajan は、22種類の有機溶質の膜透過性を調べた結果、炭化水素の側鎖の分枝度の高いものほど分離度が高くなることを示した。³⁷ 同様に分子の分枝の型に注目して、Anderson らはアルコール類の分離度について次のような結果を得た。³⁸

分枝のない第1アルコール < 1つのメチル基の分枝のあるアルコール、第2アルコール < 第3アルコール、2個の分枝をもつ第1、第2アルコール

Duvel らも同じ方向で研究を行い、 $C_1 \sim C_8$ のアルコールの分子断面積（部分モル容積を分子の最長の長さで除したもの）が大きいものほど分離度が高くなることを報告した。³⁹

一方、有機電解質の膜透過性に関してフェノールの分離における特異な現象が Lonsdale らによって報告された。⁴⁰ フェノールはセルロースアセテート膜によっては分離されず、透過液の方が逆に高濃度になる負の分離度をもつ。神沢らも5種類のカルボン酸の分離度を調べて、吉草酸において負の分離度となることを示した。⁴¹ また、カルボン酸の分離度は一般に低い値であるが、そのナトリウム塩での分離度は、塩化ナトリウムの分離度と同じ程度になっており、カルボン酸が解離した状態で存在する場合と、分子状態で存在する場合とで分離度が異なることも示した。

Matsuura らはフェノール、p-クロロフェノール、p-クレゾール、アニリンを溶質として溶液のpHを変化させて分離度を求めた結果、これら溶質の未解離状態での分離度はゼロに近いが、解離度の増加にしたがって分離度も増加し、膜分離を支配するものが溶質中のイオン種であることを示した。⁴² また、多くのカルボン酸の解離定数pKaおよび解離度と膜による分離特性を調べ、溶液中でのイオン種の分率が分離度を支配していることを示した。^{43, 44} アミノ酸、アミノ安息香酸のような両性電解質についても、pHによって解離状態を変化させた場合の分離度の変化が求められており、等電点で分子内塩を形成し、未解離状態で存在する分子の場合も分離度は低い。^{45, 46} 菅原の熱処理脱離液の分離に関する研究でも等電点付近での分離度の低下が報告されている。⁴⁷

非電解質の膜透過性に関して、前述の Anderson³⁸⁾ や Duvel³⁹⁾ らのように分子の幾何学的形状との関係を求めたものとは異った方向のものとして、Matsuura - Sourirajan の研究がある。彼等は、アルコール、アルデヒド、ケトン、エーテル、エステルなどの官能基の水素結合能力と分離度の関係について検討している。^{43) 48)}

プロトニックな官能基をもつアルコールは Lewis 酸として働き、アプロティックな官能基をもつアルデヒド、ケトン、エーテル、エステル等は、Lewis 塩基として働いて水または膜と水素結合をすると考えた。この水素結合能力の尺度としてアルコール類では四塩化炭素溶媒中と、ジメチルエーテル溶媒中での赤外領域におけるアルコールの $-O-H$ 伸縮振動の吸収波長のシフト ($\Delta\nu_s \text{ cm}^{-1}$) を用いている。一方、Lewis 塩基の方はベンゼン溶媒中での CH_3OD の $-O-D$ 伸縮振動の波長と、エーテル、エステル等の Lewis 塩基を溶媒として CH_3OD の $-O-D$ 伸縮振動の波長を測定し、そのシフト ($\Delta\nu_s (\text{base}) \text{ cm}^{-1}$) を水素結合能力の尺度として用いた。アルコールにおいては $\Delta\nu_s$ が小さいすなわち、水素結合能力が弱いほど分離度が高くなり、エステルなど Lewis 塩基では $\Delta\nu_s (\text{base})$ が大きくなるにしたがって、分離度も高くなることを示した。このことから分離度が分子の水素結合能力と相関すると言うよりも、むしろ官能基の塩基性が大きくなるにしたがって分離度が増加するという傾向があると言える。また、一定の官能基に対する置換基の影響を Taft の置換基定数によって表わし、それと膜透過性との関係についても検討を進めている。^{49) 50) 51)} また、官能基をもたない無極性化合物では、水に対する溶解度が低く疎水性の高い分子ほど分離度が高くなる傾向をもつことが報告されている。⁵²⁾

有機溶質の分離に関する研究は、以上のような単純な構造をもつ溶質以外に天然有機化合物 (糖、アミノ酸等)、COD、BOO、油分等というように多成分の溶質を一括して取り扱った研究がある。これらの場合は、逆浸透法の実用化に向けての研究においておもに行われている。廃水処理技術としての逆浸透法の研究は Wiley らのパルプ廃水処理^{53) 54)} メッキ、染色、その他の産業廃水処理⁵⁵⁾、食品工業⁵⁶⁾ などがあり、食品工業における廃水処理では、逆浸透法によって溶質が濃縮されることに着目して、廃水処理と資源回収を兼ねたプロセス等も考えられている。⁵⁷⁾ 下水処理プロセスの高度処理に逆浸透を利用する試みもなされており、その一例⁵⁸⁾ を表 1-1 にあげておく。廃水処理ではないが、特別な溶質を取り上げて研究したものとして、Chian らの農薬を逆浸透法によって分離する研究がある。⁵⁹⁾ 彼らは、有機塩素系農薬を中心に 15 種類の農薬を用いており、これらはいずれも高い分離度を示している。系統的な研究とは言えないが、比較的広範な有機化合物の膜分離についての Hinden ら^{60) 61)} の結果を表 1-2 に示しておく。

Table 1 - 1 Typical water quality of renovated domestic wastewater

Contaminant	Raw domestic sewage (ppm)	After bio-chem. treatment (ppm)	After filtration (ppm)	After RO (ppm)
Suspendid solids	122.0	5.9	1.5	0.0
BOD ₅	124.0	2.4	1.8	-
Tortal organic carbon	93.0	3.9	0.9	0.5
Soluble organic carbon	37.3	3.5	0.7	0.5
Phosphate (PO ₄)	20.0	1.0	-	0.5
Ammonia (N)	20.0	0.4	0.4	0.4
Kjeldahl-N	28.0	0.4	0.4	0.4
Nitrate-N	2.5	5.9	-	5.0
Total dissolved solids	503	555	551	200
Turbidity (JTU)	75	1.2	0.2	0.1
Coliforms (N/100ml)	10 ⁷	1.6	-	0.0

Table 1 - 2 Rejections of organic species in aqueous solution by high salt rejection membrane

Solute	Rejection (%)	Solute	Rejection (%)
Alkyl benzene sulphonate	82 - 94	Mortor oil, SAE-20	99.7
Linear alkyl benzene sulphonate (LA)	97 - 99.3	Tannic acid	90 - 94
Sodium oleate	99.9	Lindane	73 - 84
Sodium stearate	99.9	p,p'-DDT	97 - 99
Sodium laurate	99.9	Technical TDE (DDD)	99.9
Peptone	99.0	Benzene hexachloride(BHC)	52
Soluble starch	91 - 97	Casein	99
p-Chloronitrobenzene	26 - 40	Cellulose	61 - 69
Methyl acetate	44	Technical humic acid	99
Acetone	33 - 47	Methyl formate	14
2,4-D Isopropyl ester	84 9-99.0	L-Glycine	50
Phenol	14 - 21	L-Lysine	95
Chlorophenol	36 - 87	L-Phenylalanine	95
Metyl propionate	51	Sodium propionate	64 - 75
Ethyl propionate	56	Ethyl acetate	66
Sodium acetate	64 - 84	Carbohydrate	56
Sodium butyrate	65 - 80	Pectin	91
Sodium valerate	69 - 72	Cellobiose	95
Sodium isovalerate	65 - 72	Neutral Lipids	90
Microorganisms ;			
Caliform	100	Coliphage T-7	100
E. Coli	100	S. marcescens	100
Coliphage	100	A. aerogenes	100

文 献

- 1) O. Kedem; " Reverse Osmosis Membrane Research " (ed. H. K. Lonsdal & H. E. Podall) Plenum (1971) P.17
- 2) 鈴木彰「膜・その創造と展開」化学増刊64 (1975) P.33
- 3) J. Kopecek, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 13, 637 (1969)
- 4) 北尾高嶺, 菅原正孝, 尾崎博明; 第30回土木学会年次学術講演 (1975)
- 5) S. Rosenbaum; J. Polym. Sci. B, 6, 307 (1968)
- 6) K. S. Spiegler, and O. Kedem; Desalination, 1, 311 (1966)
- 7) H. K. Lonsdal, U. Merten, and R. L. Reily; J. Appl. Polym. Sci., 9, 1341 (1965)
- 8) H. Yasuda, and C. E. Lamaze; J. Polym. Sci. A-2, 9, 1537 (1971)
- 9) S. Kimura, and S. Sourirajan; A. I. Ch. E. J., 13, 497 (1967)
- 10) C. E. Reid, and E. J. Breton, Jr.; J. Appl. Polym. Sci., 1, 133 (1959)
- 11) S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 51 (1963)
- 12) E. Glueckauf; Proc. First Inter. Symp. Water Desalination, (1965) P.143
- 13) C. P. Bean; OSW Research and Development Progress Report, No.465 (1969)
- 14) M. Sugahara; " Operational Parameters of Reverse Osmosis Process, Applied to Waste Treatment " (1978) Chap. 4
- 15) 戸沢修美, 野村男次; 日化誌 1978, 1291
- 16) T. Matsuura, L. Pageau, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 19, 179 (1975)
- 17) O. Ya. Samoilov, 上平恒訳「イオンの水和」地人書館 (昭和42年) P.21
- 18) L. Pauling, 小泉正夫訳「化学結合論」共立出版 (昭和37年) P.466
- 19) E. Kedem, and J. K. Smith; " Reverse Osmosis Membrane Research " (ed. H. K. Lonsdal & H. E. Podall) Plenum (1971) P.61
- 20) S. Manjikian, S. Loeb, and J. W. McCutchan; Proc. First Inter. Symp. Water Desalination (1965)
- 21) T. A. Tweddle, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 22, 2265 (1978)

- 22) K. Vos, F. Burris, R. L. Riley; J. Appl. Polym. Sci., 10, 825 (1966)
- 23) K. A. Kraus, and A. E. Marcinkowsky; Science, 151, 194 (1966)
- 24) A. E. Marcinkowsky, K. A. Kraus, H. O. Philips, J. S. Johnson, and A. J. Shor; J. Amer. Chem. Soc., 88, 574 (1966)
- 25) J. S. Johnson, R. E. Minture, and R. H. Wadia; J. Electroanal. Chem., 37, 267 (1972)
- 26) 井川学; 環境技術, 6, 594 (1977)
- 27) E. Dorioli, H. K. Lonsdal, and W. Push; J. Colloid Interface Sci., 51, 355 (1975)
- 28) A. S. Michaels, H. A. Nixler, and R. H. Hodges, Jr.; J. Colloid Sci., 20, 1034 (1965)
- 29) T. D. Hodgeson; Desalination, 8, 99 (1970)
- 30) D. Erickson, J. Glater, and L. W. McCutchan; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 5, 205 (1966)
- 31) S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, 207 (1964)
- 32) K. W. Choi, and D. N. Bennion; Ind. Eng. Chem. Fundam., 14, 296 (1975)
- 33) M. Sugahara, Y. Kiso, T. Kitao, Y. Terashima, and S. Iwai; J. Chem. Eng. Japan, 11, 366 (1978)
- 34) J. P. Agrowal, and S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 9, 12 (1970)
- 35) 中垣正幸, 小林征雄; 薬誌, 92, 1204 (1972)
- 36) Idem.; ibid., 93, 287 (1973)
- 37) S. Souriraja-; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 4, 201 (1965)
- 38) J. E. Anderson, S. J. Hoffman, and C. R. Peters; J. Phys. Chem., 76, 4006 (1972)
- 39) W. A. Duvel, Jr., and T. Holfgott; J. W. P. C. F., 47, 57 (1975)
- 40) H. K. Lonsdal, U. Merten, and M. Tagami; J. Appl. Polym. Sci., 11, 1807 (1967)
- 41) 神沢千代志, 石坂誠一; 工化誌, 72, 1227 (1969)
- 42) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 16, 2531 (1972)
- 43) Idem.; ibid., 15, 2905 (1971)
- 44) Idem.; ibid., 17, 3661 (1973)

- 45) Idem.; *ibid.*, 18, 3593 (1974)
- 46) C. Kamizawa, H. Masuda, and S. Ishizaka; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2964 (1972)
- 47) 菅原正孝, 北尾高嶺, 寺島泰, 岩井重久; *化学工学論文集*, 4, 43 (1978)
- 48) T. Matsuura, and S. Sourirajan; *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 1663 (1972)
- 49) T. Matsuura, M. E. Bednas, J. M. Dickson, and S. Sourirajan; *ibid.*, 18, 2829 (1974)
- 50) T. Matsuura, P. Blais, J. M. Dickson, and S. Sourirajan; *ibid.*, 18, 3671 (1974)
- 51) T. Matsuura, M. E. Bednas, J. M. Dickson, and S. Sourirajan; *ibid.*, 19, 2473 (1975)
- 52) T. Matsuura, and S. Sourirajan; *ibid.*, 17, 3683 (1973)
- 53) A. C. F. Ammerlaan, and A. J. Wiley; *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. Water Desalination*, 65, 148 (1969)
- 54) J. A. Wiley, G. A. Dubery, J. M. Holderby, and A. C. F. Ammerlaan; *J. W. P. C. F.*, 42, 279 (1970)
- 55) H. Cohen, and S. Loeb, " Reverse Osmosis and Synthetic Membranes " (ed. S. Sourirajan) *National Research Council Canada* (1977) P.511
- 56) I. von Bockelmann, P. Dejimek, G. Erickson, and B. Hallström; *ibid.*, P.445
- 57) 橋本光一, 「膜・その創造と展開」*化学増刊* 64, 69 (1975)
- 58) F. Besik; *ref. No. 55*) P.495
- 59) E. S. K. Chian, W. N. Bruce, and H. H. P. Fang; *Envi. Sci. Technol.*, 9, 52 (1975)
- 60) H. Hindin, and P. H. Bennet; *Water & Sewage Works*, 116, 66 (1969)
- 61) H. Hindin; *ibid.*, 116, 466 (1969)

第2章 有機電解質の膜透過性

2・1 はじめに

溶質の膜透過性を支配する因子として、溶質の膜（または膜内部の細孔）への分配、膜（または膜内細孔）部での拡散という2つの過程があるが、このいずれの過程においても、溶質-膜、溶質-水間の相互作用力の差が溶質の膜透過性に関与すると考えられる。溶液内の溶質の状態としてはイオンであるものと分子状態であるものがあり、両者においては溶質-水間の相互作用は全く異質なものである。無機電解質の場合、多くは水中で完全に解離しており、水和イオンの状態で膜を透過し、全体的に高い分離度となる。一方、無機電解質の中でも、塩化第二水銀の分離度は、他のものから比較すると、極めて低くあらわれるが、これは塩化第二水銀が HgCl_2 または $\text{HgCl}(\text{OH})$ などの分子状で存在するためと考えられた。¹⁾ このように溶質の水中での存在形態が、分離度に影響することが認められる。

有機化合物を溶質とする場合も、電解質、非電解質によって水中での存在形態が異なることから、本章においては有機電解質の膜透過性について検討を加える。

有機電解質として存在するものの多くの解離基は、カルボン酸、フェノール、アミンであり、これらは水溶液中で必ずしも完全には解離しない。酢酸の pK_a は4.76であり、モノカルボン酸の多くは pK_a が3以上である。また、多くのアミンの pK_b も3以上であることから、これら化合物を溶質とする場合、通常のパH領域において、解離度はpHに依存する。電解質が部分的に解離した状態では溶質には、未解離分子と解離した2種類のイオンを含むことになり、解離度によって膜透過性は異なるし、また、膜透過性の測定自体、これら3種類の溶質の総計としてしか観測されない。神沢らは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_3$ のモノカルボン酸と、そのナトリウム塩の膜透過性を調べ、酢酸ナトリウムの分離度が98.5%であるのに比べ酢酸では8.0%と極めて低くなり、カルボン酸の解離度による影響と考えた。²⁾ Matsuuraらは、フェノール、*p*-クロロフェノール、クレゾールを溶質として、溶液のpHを変化させて、解離度を順次変化させた場合の分離度を求めた結果、解離度が増加するにしたがって分離度も増加することを認めた。³⁾ 酢酸やフェノールの場合、未解離分子の分離度は、ゼロに近いが、むしろ負の値をもつことから、これらの化合物を溶質とした場合の分離度は、ほぼ完全に解離したイオンに支配されることになる。アミノ酸のような両性電解質の場合も分離度のpH依存性が現われる。アミノ安息香酸の場合、等電点付近では、アミノ基、カルボン酸基ともに未解離となり、極めて分離度が低くなるが、順次

pHを下げると分離度が高くなる⁴⁾。さらに、L-ロイシンのようなアミノ酸では、等電点においても分子内塩を形成し、電荷をもたない種が少ないために、分離度がほとんど変化しないことも報告されている⁴⁾。

Matsuuraらは、19種類のモノカルボン酸と、7種類のジカルボン酸⁵⁾を用いて、また、一級二級、三級アミンを用いて、pKaまたはpKbと分離度の関係を求めている。この場合の分離度には、未解離分子の分離度と解離したイオンの分離度とが区別されておらず、一般的にブレンステッド酸・塩基性の強い分子ほど分離度が高くなることを示している。

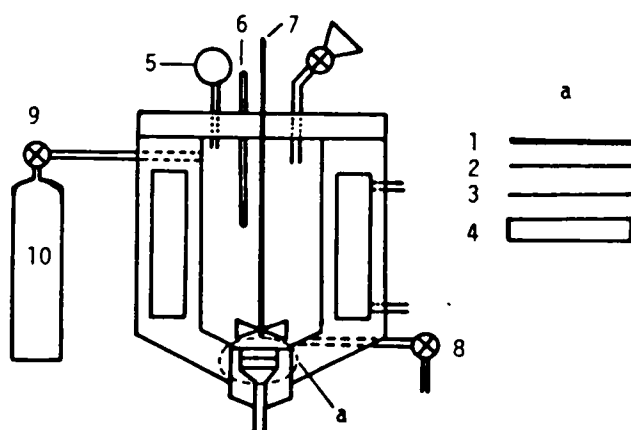
有機電解質の膜透過性は、解離イオンによって支配される側面が強いと考えられるが、解離イオンの透過性を検討しようとする場合、溶質を完全解離の状態にするか、または、未解離分子の透過性を適当な方法で分離して測定しなければならない。しかし、透過液のpHは元の溶液のpHとは一般に異なるものであり、膜透過の過程においても、解離度の変化を受けることを当然考えなければならない。溶液のpHを変化させる場合、セルロースアセテート膜では、低いpH領域、または、高いpH領域において、膜が膨潤したり加水分解を受け易く、膜の性質が変化するという問題点を内包している。このため、有機イオン自体の透過性は十分に検討されているとは言えない。

本章においては、pHに依存することなく、水中で完全解離する有機電解質として、テトラアルキルアンモニウム塩と置換ベンゼンスルホン酸をおもに用いて、有機イオンの構造が膜透過性におよぼす影響について検討を加える。テトラアルキルアンモニウム塩はイオンの大きさと分離度との関係について、アルカリハライドとの関連において検討し、置換ベンゼンスルホン酸については、分離度におよぼす置換基の極性効果について検討を加える。さらに、これらのイオンの中で、界面活性をもつ長鎖アルキル基が置換したアンモニウムイオン、または、スルホン酸イオンの膜透過性の特異な挙動についても検討を加え、透過性に関する溶質の構造因子について考察を行う。

2・2 実験

2・2・1 逆浸透装置

逆浸透装置は容量5ℓのオートクレーブで、図2-1に示すように、外側はウォータージャケットとなったものを用いた。攪拌器は、磁気誘導型の攪拌器で最大回転数は、1,500 r. p. m.のものである。攪拌速度は磁気誘導型回転計を用いて測定した。オートクレーブ底部に取り付けた逆浸透膜の有効膜面積は9.0 cmであった。溶液の加圧には窒素ボンベからの窒素ガスを用いて行った。



1: Rubber O-ring, 2: Membrane, 3: Filter paper,
 4: Sintered alloy plate, 5: Pressure gage,
 6: Thermometer, 7: Stirrer, 8: Drain, 9: Pressure
 regulator, 10: Nitrogen bomb

Fig. 2 - 1 Experimental apparatus

2・2・2 製膜

逆浸透用の半透膜は、Loeb-Sourirajan型の非対称セルロースアセテート膜⁷⁾である。ドープ液はManjikianの方法⁸⁾により、セルロースアセテート(Eastman Kodak社製E-398-3) 25gにホルムアミド30gを加え、さらにアセトン45gを加えて、振とう機でよく振とうして、均一な溶液とする。このドープ液の気泡が十分になくなってから室温(21~22°C)でガラス板上に、100~200 μm の厚さに流延し、30秒間室温で溶媒を蒸発させた後、ガラス板ごと水中に入れ、1時間以上浸漬してアセトン、ホルムアミドを抽出した。この膜は使用に先だって、79~80°Cの水浴中で10分間の熱処理を行い、膜を緻密化し、半透性を高めた。

2・2・3 逆浸透実験

熱処理したセルロースアセテート膜は、逆浸透実験に供する前に、60~80 kg/cm^2 の圧力で約2昼夜加圧し、膜に十分な圧密化を加えておいた。さらに、各透過試験に供する前には、40 kg/cm^2 の圧力で一夜加圧してから使用した。テトラアルキルアンモニウム塩、ベンゼンスルホン酸塩、アルカリ金属塩等用いた試薬は全て市販品であり、それをそのまま蒸留水に溶解させて、所定の濃度の溶液とし、逆浸透実験用の原液とした。溶液濃度は、0.1~2.0 mol/ℓ とし、界面活性のあるセチルトリメチルアンモニウムクロリド、ラウリルベンゼンスルホン酸钠、ラウリル硫酸ナトリウムの濃度は全て臨界ミセル濃度(c.m.c.)以下である。逆浸透装置は、20~22°Cの恒温室内に設置し、さらにオートクレーブの周壁に水を通じて、内

部の溶液の温度を21~22°Cと一定に保った。攪拌の回転数は500r. p. m.とした。回転数が300 r. p. m.以下では、膜面上での溶質の濃度分極現象が強く現われ、溶液透過速度、および溶質分離度は回転数の影響を強く受けるが、400r. p. m.以上では、回転数によらず、溶液透過速度および溶質分離度が一定であることが確かめられた。

調製した溶液をオートクレーブに入れ、攪拌しながら所定の圧力(30または40kg/cm²)まで加圧し、その後、2時間以上経過した後、溶液透過速度および透過液の溶質濃度が一定になっていることを確かめて、それぞれの測定値とした。溶質の分離特性の圧力依存性を調べる場合は、高圧力側において測定した後、順次低圧力側へと減圧し、各圧力下で2時間以上たってから、溶液透過速度、透過液の溶質濃度を測定した。

2・2・4 測定

溶液透過速度は、逆浸透装置の低部の透過液出口から滴下する溶液の一定時間の重量を測定した。溶液の密度を1.00と近似し、単位面積、単位時間あたりの溶液透過速度(J_v [cm/sec])を求めた。

逆浸透実験に供した各溶液および透過液の溶質濃度は、電気伝導度計(東亜電子モデルCM-6A)を用いて測定した。アニオンが塩素イオン、フッ素イオンの場合は、イオンメーター(Orion Research Ionanalyger Model 407)をも併用し、また、ベンゼンスルホン酸塩または、アルキル基の大きいイオンについては、TOC分析計(Oceanography International Corp. Model O524 BHR)をも併用し、溶質濃度を測定した。みかけ上の溶質分離度(f)は、次式で表わされる。

$$f = 1 - \frac{C_2}{C_1} \quad (2-1)$$

C_1 ; 原液濃度 C_2 ; 透過液濃度

2・2・5 核磁気共鳴スペクトル(NMR)

製膜に用いたセルロースアセテート(Eastman Kodak社製E-398-3)の粉末を室温で真空下(<10⁻⁵mm Hg)で一週間減圧乾燥したものを用いた。この乾燥したセルロースアセテートを正確に秤取りし、それに蒸留水を添加した後、再度秤量して、水の添加量を測定した。水を添加した後、容器に栓をして、よく振とうしてから一昼夜以上放置したものをNMR用試料とした。測定にはキャピラリーに封入したアセトンを外部標準として用いた。測定は、60MHzの高分解能NMR(JNM-PMX60NMR Spectrometer)で測定温度は、35°Cで行った。

2・3 置換ベンゼンスルホン酸²⁵⁾

ベンゼンスルホン酸イオンに種々の置換基が存在する場合、置換基の極性によって分離度に

どのような影響がおよぼされるかという点について検討した。用いた溶質は、p-アミノベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、m-ニトロベンゼンスルホン酸およびそれらのナトリウム塩である。これらを溶質とし、2.0 mol/l の濃度における分離度 (f) と溶液透過速度 (J_v) の結果を表 2-1 に示す。ここで用いた膜による臭化ナトリウムの分離度が 85.0% であるのに対して、置換ベンゼンスルホン酸の分離度は 86.5 ~ 89.5%、それらのナトリウム塩では 86.8 ~ 93.8% となっており、ベンゼンスルホン酸イオンの膜透過性は、いずれも臭化ナトリウムのそれより小さいことがわかる。また、酸の方がナトリウム塩よりも全体的に高い分離度を示したが、このことは、カルボン酸²⁾ やフェノール³⁾ の場合とは逆の傾向であった。ベンゼンスルホン酸は、水溶液中では塩酸、硫酸と同じく強酸であり、その強さをギ酸溶媒中での酸の強さから推定すると、硝酸 > 塩酸 > ベンゼンスルホン酸 > 硫酸 > 過塩素酸の順となっている⁹⁾。このことから、ベンゼンスルホン酸、およびそのナトリウム塩の透過は当然イオン種としての透過を意味しており、ベンゼンスルホン酸類の分離度の差は、イオンにおよぼす置換基の影響と考えることができる。

Table 2 - 1 Experimental results of substituted benzene-sulfonic acids and their sodium salts

X ^(a)	Acids		Sodium salts	
	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%) ^(b)	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%) ^(b)
p-NH ₂	7.543	93.8	7.434	89.0
p-OH	7.541	92.2	8.031	89.5
p-CH ₃	7.622	89.3	7.472	87.0
H	7.378	87.1	7.656	87.2
p-Cl	7.772	86.8	7.322	86.5
m-NO ₂	7.282	89.2	7.659	87.6

(a) Substituents.

(b) Solute separation.

(c) Conditions ; Pressure : 30 kg/cm² , Temp. : 20°C ,

Membrane : NaBr separation 85%

置換基がベンゼン核、またはスルホン酸基におよぼす極性の効果は Hammett の置換基定数 σ を用いて表わすことができる。安息香酸の解離定数を K_0 とし、置換基をもつ安息香酸の解離度 K とするとき、置換基定数 σ は (2-2) 式で定義され、一般の反応においては (2-3) 式が成り立つ。

$$\log K / K_0 = \sigma \quad (2-2)$$

$$\log K / K_0 = \rho \sigma \quad (2-3)$$

ここで ρ は反応によって異なる係数であり、 σ が置換基に固有の値として得られている。⁹ σ が負の置換基の場合、解離定数が大きくなることを意味するが、ベンゼンスルホン酸のように解離したイオンでは、 σ 値が負の置換基はベンゼン環に対し電子供与性であることから、スルホン酸イオンの電子密度を増す方向に働き、逆に、 σ 値が正のものは、スルホン酸イオンの電子密度を減少させる方向に働くと言える。この Hammett の置換基定数と分離度との関係を図 2-2 に示す。ベンゼンスルホン酸類では、 σ の値が小さくスルホン酸イオンの電子密度が高くなるにしたがって、分離度が高くなる傾向を示している。ナトリウム塩の場合は、置換基の影響が小さいが、*p*-アミノベンゼンスルホン酸、*p*-ヒドロキシベンゼンスルホン酸においては分離度が高くなった。この傾向は次節の 2・4 に示すアルカリカチオンにおいても、イオンの表面荷電密度が高いものほど分離度が高くなっていること、さらにアルコール、ケトン、エステルなど非電解質においても、官能基の塩基性が増加するにしたがって分離度が増加するという傾向⁶と類似の関係にあり、解離したベンゼンスルホン酸イオンにおいても、分離度におよぼす影響は小さいながらも、イオンの塩基性が増すにしたがって分離度が増加するという一般的傾向が認められる。セルロースアセテート膜には、水酸基、エステル結合、エーテル結合が存在し、これらに含まれる酸素は塩基として作用すること、また、セルロースアセテート膜の膜電位が小さいながらも負の値を示すことから、¹⁰ アニオンと膜との反撓が考えられる。また、塩基性の高い溶質ほど膜と反撓することから分離度が高くなると言える。Glueckauf¹¹ や Sugahara¹² が示したように、膜内細孔へのイオンの移動に伴うエネルギー変化量もイオン電荷に依存し、電荷の大きいイオンはこのエネルギー変化量が大きいことを示している。

ニトロ基は強い電子求引基であるが、*m*-ニトロベンゼンスルホン酸イオンの分離度は、ベンゼンスルホン酸イオンと同程度 (ナトリウム塩) それ以上の値 (酸) を示しており、必ずしも極性効果だけで膜透過性が支配されるのではなく、ニトロ基やヒドロキシル基のような親水性の高い置換基の場合は、置換基自体の水和の影響も受けるものと考えられる。

Table 2 - 2 Physico-Chemical constants and solute permeability coefficients of substituted benzenesulfonic ions

$X^{(a)}$	Hammett's σ value	Π	$\ln(D_{AM} / K_d)$	
			Acids	Sodium salts
p-NH ₃	-0.66	-1.63	-9.30	-9.92
p-OH	-0.37	-0.87	-9.27	-9.66
p-CH ₃	-0.17	+0.48	-9.10	-9.30
H	0.00	0.00	-9.09	-9.12
p-Cl	+0.23	+0.93	-9.08	-9.04
p-NO ₂	+0.71	+0.54	-9.13	-9.34

(a) Substituents

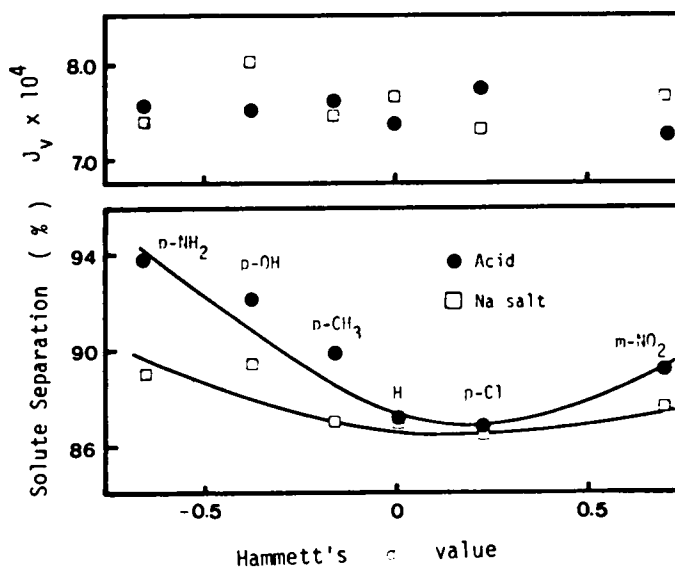
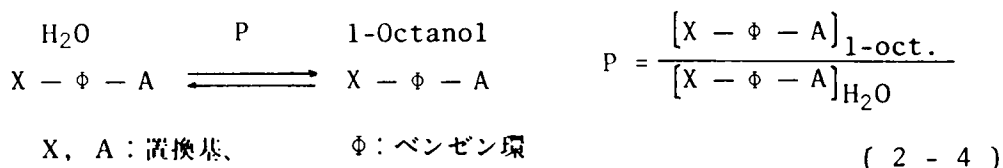


Fig. 2 - 2 Relationship between solute separation and Hammett's σ value

Hammettの置換基定数 σ は本来、酸、塩基の解離平衡によって定義され、求核反応、親電子反応などへ拡張されているが、これらはすべて化学反応を伴う系に関して成り立つ経験則である。しかし、置換基定数 σ は、定義された式(2-2)からわかるように、自由エネルギーに関係した量であることから、反応を伴わない系に対しての適用も考えられた。Fujitaら^{13,14}は水-1-オクタノール系での分配係数(P)とHammettの σ 値とが相関することを経験則として見出した。水-1-オクタノールにおける分配係数Pは次式で示される。



ここでX- ϕ -AとX- ϕ -Bとの分配係数を P_A, P_B とすると、 $\log(P_A/P_B) = \pi$ が置換基AとBによる分配に関する自由エネルギー差に対応する。この2置換ベンゼンの π と1置換ベンゼンの π との差 $\Delta\pi$ がHammettの σ と次のような関係をもつことを示した。

$$\Delta\pi = k\sigma \quad (2-5)$$

このことからHammettの置換基定数を用いた自由エネルギー直線関係が、水和エネルギーに関する範囲にもある程度拡張されることがわかる。

Fujitaらが求めた種々の芳香族化合物に関するものの中で、強酸であるフェノール類における各置換基の π の値は、フェノールを基準とすると、p-Cl(0.93 \pm 0.01)、p-CH₃(0.48 \pm 0.01)、p-OH(-0.87 \pm 0.03)、p-NH₂(-1.63 \pm 0.02)、p-NO₂(0.54 \pm 0.02)である。ただし、フェノールの π の値は0としている。¹⁰ この π 値と分離度の関係を求めたものが、図2-3である。 π の値が小さく、水に対する分配が大きく、置換基によって親水性が高くなるにしたがって分離度も高くなる傾向を示している。この π の値には、極性効果だけでなく、置換基自体の水和の影響を含んでいると考えられ、m-ニトロベンゼンスルホン酸の場合にも相関が良いものといえる。

溶質の膜透過過程には、1)溶質の膜への分配、2)溶質の膜内部での拡散の2つの項をもっている。Sourirajanらの言う溶質の膜透過パラメーター(D_{AM}/K_d)は、(1-25)式で示した溶質透過係数Bと同じものと考えられ、分配係数 b_s と膜内拡散係数 D^M の項を含み、 b_s は(1-22)式に示されるように、また拡散係数は、拡散の活性化エネルギーと関係づけられる¹⁵⁾ことから、 $\ln(D_{AM}/K_d)$ は溶質の膜透過過程の自由エネルギー項となる。

実験は希薄な溶液を用いており、かつ、攪拌の回転数が400 r. p. 以上では、分離度が一定になったことから、膜面上での濃度分極の影響が小さいとして、 $\ln(D_{AM}/K_d)$ を求め、表2-1に示した。 $\ln(D_{AM}/K_d)$ とHammettの σ 値、またFujitaらの π 値との関係を図2-4、

2-5に示す。 $\ln(D_{AM}/Kd)$ と σ とは、 $\sigma < 0.23$ の範囲では、よい直線性を示しており、 $\ln(D_{AM}/Kd)$ と σ との関係式は次のように求められた。

スルホン酸： $\ln(D_{AM}/Kd) = 1.07\sigma - 9.20$ (2-6)

ナトリウム塩： $\ln(D_{AM}/Kd) = 0.29\sigma - 9.11$ (2-7)

すなわち、置換基自身の親水性の影響が小さいと考えられる場合には、置換基の極性の影響が大きく Hammett の σ 値と $\ln(D_{AM}/Kd)$ との間に直線関係をもつと言える。

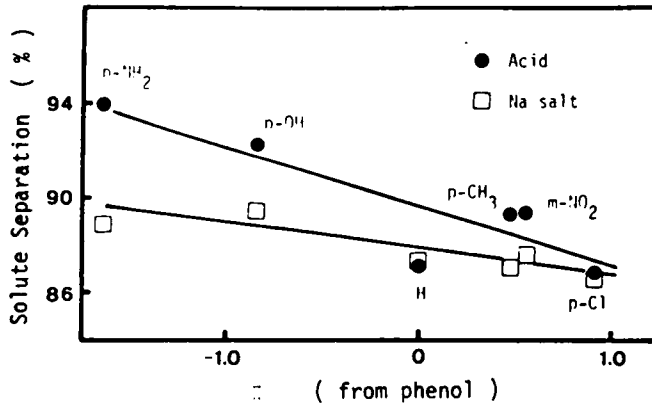


Fig. 2 - 3 Relationship between solute separation and partition coefficient of substituent

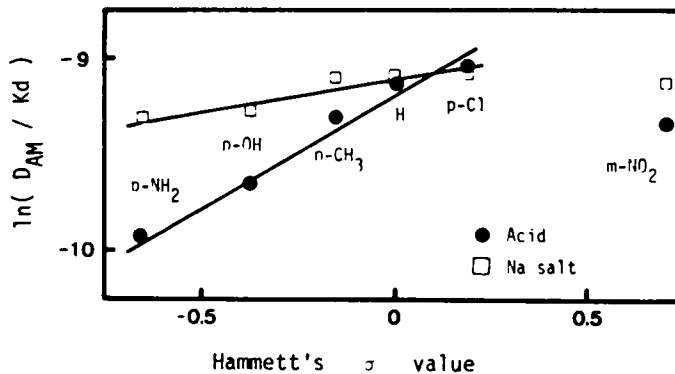


Fig. 2 - 4 $\ln(D_{AM}/Kd)$ vs. Hammett's σ

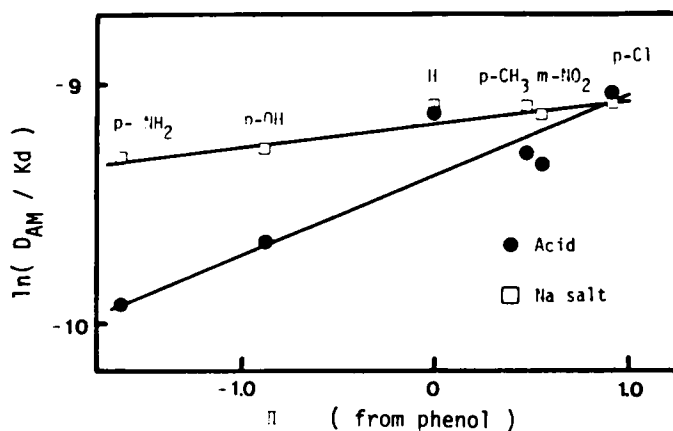


Fig. 2 - 5 $\ln (D_{AM} / K d)$ vs. π

2・4 テトラアルキルアンモニウム塩²⁴⁾

有機カチオンをもつ完全解離する電解質として、テトラアルキルアンモニウム塩を用いると、アルキル基を種々変化させることによって、イオン半径の異なるものが容易に得られる。ここでは、対称性のよいテトラメチルアンモニウムブロミド (Me_4NBr)、テトラエチルアンモニウムブロミド (Et_4NBr)、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムブロミド ($n-Pr_4NBr$)、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロミド ($n-Bu_4NBr$)、テトラ-*n*-ペンチルアンモニウムブロミド ($n-Pen_4NBr$)をおもに用いた。これらのカチオンは、 Me_4N^+ から $n-Pen_4N^+$ へと炭素数が増加するにしたがって、イオン半径は増加するが、イオン半径が大きくなるにしたがって分離度が高くなるというような傾向は認められなかった。NaBrの分離度が異なる種々の膜を用いて、テトラアルキルアンモニウム塩の分離度を調べた結果を図2-6に示す。

NaBrに対して分離度が比較的高い膜 (Memb. 1、Memb. 2) ではテトラアルキルアンモニウム塩の分離度の序列は、 $n-Bu_4N^+ < Me_4N^+ < Et_4N^+ < n-Pr_4N^+ < n-Pen_4N^+$ となっており、 $n-Bu_4N^+$ のイオンの分離度が最も低かった。NaBrに対する分離度が、75.4%の膜 (Memb. 3) を用いた結果では、 $n-Pr_4N^+ < Et_4N^+ < n-Bu_4N^+ < Me_4N^+ < n-Pen_4N^+$ となり、分離度の序列が膜の種類によって異なることがわかった。個々のイオンについて、膜の種類によって分離度がどのように変化するかをみるために、各溶質の分離度を膜のNaBrの分離度に対してプロットしたものを図2-7~2-9に示す。この結果、 Me_4NBr は、NaBrの分離度に対し常にほぼ等しく、 $n-Bu_4NBr$ では常に少し低い。また $n-Pen_4N^+$ は常にNaBrの分離度より高くなって

いる。しかし $n\text{-Pr}_4\text{NBr}$ では、 NaBr の分離度が77%以上の膜では、 NaBr の分離度より高くなるが、それ以下の膜では逆に $n\text{-Pr}_4\text{NBr}$ の分離度の方が低くなるという結果が得られた。 Et_4NBr においても $n\text{-Pr}_4\text{NBr}$ とほぼ同様の傾向が認められた。このような傾向は無機イオンには認められない特異な現象と考えられる。

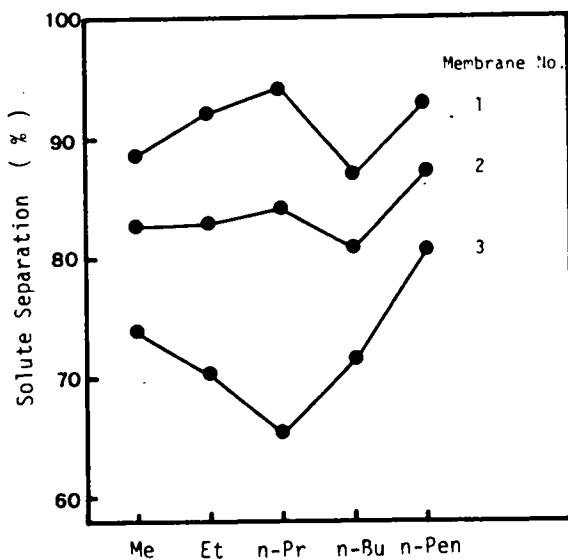


Fig. 2 - 6 Solute separation of $(R)_4\text{NBr}$

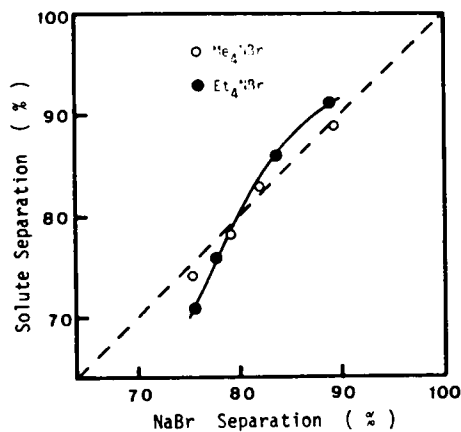


Fig. 2 - 7 Solute separation by several membrane

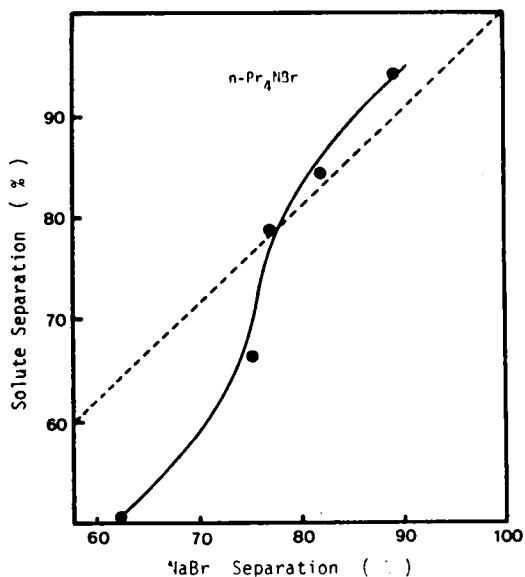


Fig. 2 - 8 Solute separation by several membrane

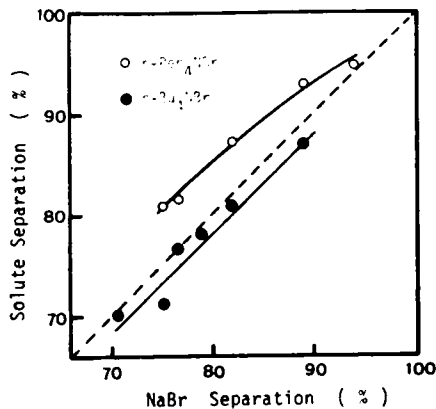


Fig. 2 - 9 Solute separation by several membrane

カチオンをテトラエチルアンモニウムイオンに固定し、アニオンを F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- と変えた場合の分離度を図2-10に示す。 F^- を除いてイオンが大きくなるにしたがって分離度が低くなっており、次に述べるアルカリハライドの場合と同様な傾向であった。

アルカリカチオンの膜分離性に関しても、研究者によって必ずしも一致した分離度の序列が示されているわけではないので(1・3・2)、テトラアルキルアンモニウム塩の透過性を比較するために、アルカリハライドの分離度についても検討を行った。 M^+Br^- ($M^+=Li^+$ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+)と、 Na^+X^- ($X^-=F^-$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)を溶質とした場合の結果を表2-3に示す。 M^+Br^- では、分離度の差はカチオンに起因し、 Na^+X^- ではアニオンに起因するものと考え、各イオンについてPaulingの結晶イオン半径 r_i^c ¹⁶⁾に対して分離度をプロットしたものが図2-11である。アニオンに比べカチオンの方が分離度の差は小さいといえる。アニオンについての分離度の順序は、 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ でありSourirajan¹⁷⁾の序列と同じであった。カチオンの分離度の序列は、 $Li^+ > Na^+ > K^+ > Cs^+ > Rb^+$ となっており、Matsuuraの結果¹⁸⁾またはBennionらの膜拡散の結果¹⁹⁾と同じ序列であった。

アルカリハライドの結果からは、イオン半径が大きくなるにしたがって分離度が減少する傾向があり、NaBrの分離度の高い膜を用いた場合のテトラアルキルアンモニウム塩の分離度の結果は、イオン半径が大きくなるにしたがって分離度が高くなるという逆の傾向を示している。テトラメチルアンモニウムイオンは、ナトリウムイオンに比べてイオン半径は十分に大きいにもかかわらず、全ての膜においてNaBrの分離度にはほぼ等しく、またテトラ-*n*-ブチルアンモ

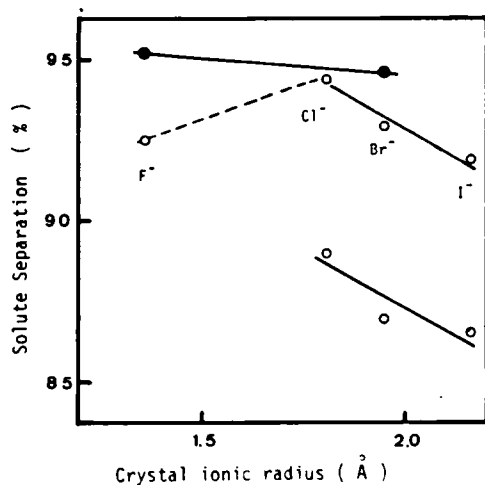


Fig. 2 - 10 Solute separation of $\text{Et}_4\text{N}^+\text{X}^-$
 $\text{X}^- = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$

Solute	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%)
LiBr	8.766	85.4
NaBr	8.783	85.1
KBr	8.701	84.3
RbBr	8.916	84.3
CsBr	8.667	84.5
NaF	8.587	87.7
NaCl	8.541	86.0
NaI	8.514	83.7

Table 2 - 3 Experimental results of alkali halides

ニウム塩では NaBr の分離度より常に低いという現象があり、溶質分離の過程として、イオンの嵩だかさによる篩効果によるものではないことは明らかである。

ここで用いたカチオンは全て、一価であり、かつ球対称イオンであるので、イオンを球と考えれば、イオン半径が大きくなると、イオン球の表面荷電密度が減少する傾向をもつ。アルカリカチオンでは、イオンの表面荷電密度が高いものほど分離度が高いという傾向を示すが、一方、テトラアルキルアンモニウム塩では逆の方向を示す。NaBr に対する分離度の似かよった

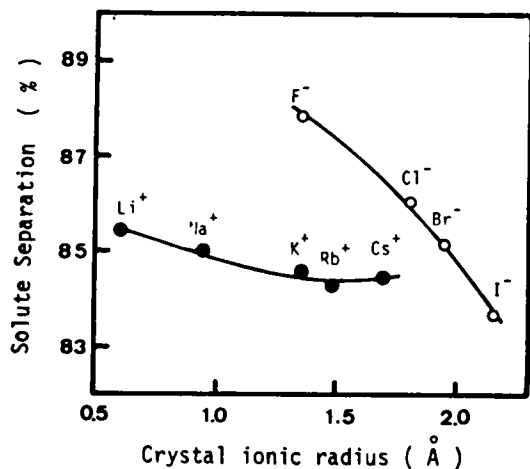


Fig. 2 - 11 Solute separation of alkali halides

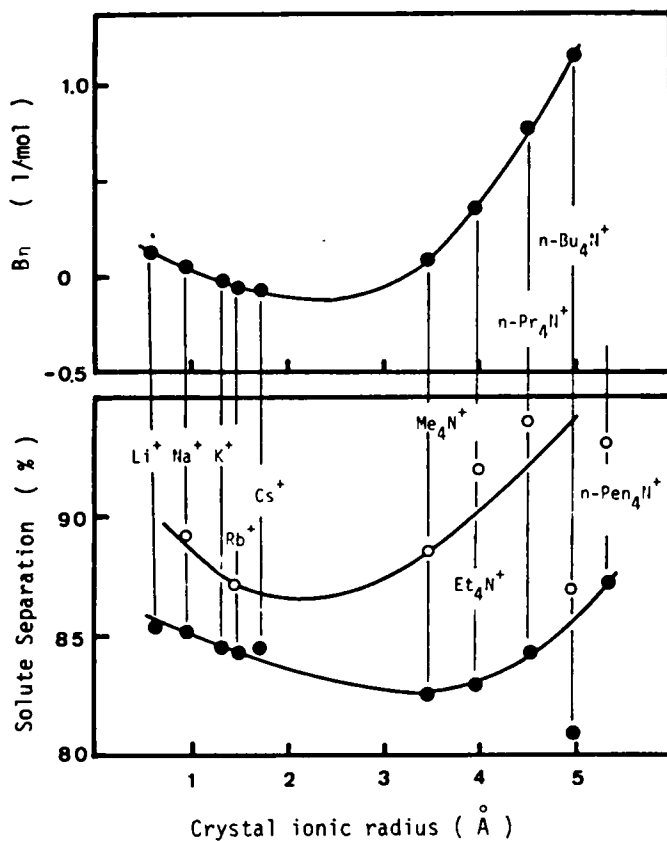


Fig. 2 - 12 Solute separation and B_n of cations

膜によるアルカリイオンと、テトラアルキルアンモニウムイオンの分離度をまとめたものが図 2-12 の下の図である。この図はイオンの荷電密度と分離度との間に極小をもつことを示している。Glueckauf らの細孔モデル¹¹⁾ や、溶質の塩基性と膜との静電反挽という作用因子⁶⁾ では、大きな有機イオンの膜透過性を説明することはできない。イオン半径によって、イオンの水和構造が変化するが、Glueckauf らは、このことを十分に考慮していないためであると考えられる。

セルロースアセテート膜表面の水分子について、Sourirajan は水の選択的吸着を考慮しており、吸着分子の mobility は低いと考えている²⁰⁾。セルロースアセテート膜近傍の水分子についての知見を得るために、セルロースアセテートの粉末と水の混合系における高分解能核磁気共鳴 (NMR) による水の吸収を測定した。図 2-13 にそのチャートを示すように、2 つの異なる水のシグナルが得られ、セルロースアセテート膜近傍の水分子は自由水とは異なったものであることが確認された。膜近傍の水分子のピーク巾は、自由水のそれに比べて広いことから、この水分子の mobility が小さいことがわかる。6 章で述べるようにセルロースアセテートの疎水性のために、水分子の水素結合性が増加し、クラスターの形成がより発達しているものとも考えられる。イオンが膜内部に入るということは膜近傍の水和水の部分にイオンが溶解することであり、この溶解性は、イオンの水和構造にも依存すると考えられる。

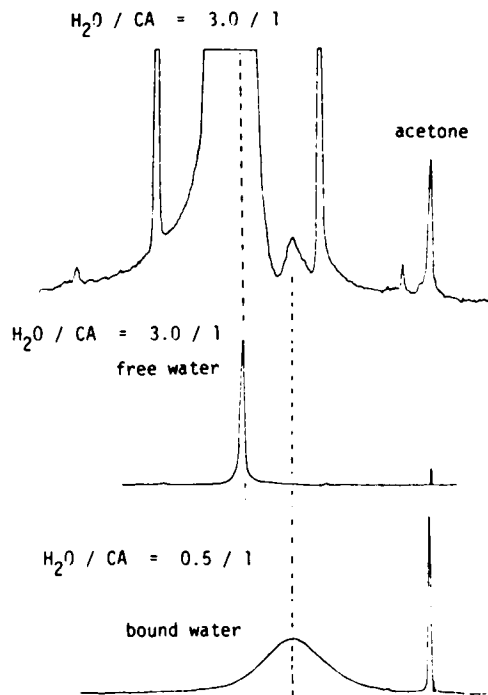


Fig. 2 - 13 NMR spectrum of water in water-celluloseacetate system

イオンの周りの水分子は、イオンのクーロン力によって水の双極子が配向し、水構造を形成するもの (structure making) とクーロン力と水分子の水素結合力がつりあって、本来の水構造を破壊するもの (structure breaking)、さらにクーロン力が弱く、イオンの囲りが炭化水素のような疎水基で取り囲れているような場合には、水分子間の水素結合性がより大きくなって、水構造を形成する (structure making) ものがある。このような水和構造に関与する溶液性質としては、溶液粘度の濃度依存性に関する Jones-Dole の式がある。

$$\eta_r = 1 + A_\eta \sqrt{C} + B_\eta C \quad (2-8)$$

この係数 A_η は理論的に求められるものであり、係数 B_η は、1) 遠距離クーロン力、2) 流体力学的な粒子の大きさと形、3) 溶質-溶媒の相互作用による溶媒の構造的変化によって定まる量であると考えられている²⁰⁾。この溶液粘度の B_η 係数を結晶イオン半径に対してプロットしたものが図 2-12 の上の図である。この B_η 係数もイオン半径に対して極小をもつものであり、図 2-12 の下の図の分離度の曲線との相似性が高いと言える。さらに無限希釈における溶質の部分モル容積 \bar{V}_0 と B_η は、理想溶液では、

$$B_\eta = 0.0025 \bar{V}_0$$

という関係をもつが、実際の溶質では $(B_\eta - 0.0025 \bar{V}_0)$ がゼロとはならない。 $(B_\eta - 0.0025 \bar{V}_0)$ が正の場合、その溶質は水構造形成子 (structure maker) と考えられ、負ならば、その溶質は水構造破壊子 (structure breaker) と考えられる。これらの値を表 2-4 に示す。この表から、 Li^+ 、 Na^+ 、 $n\text{-Pr}_1\text{N}^+$ 、 $n\text{-Bu}_1\text{N}^+$ などは水構造形成子と見なせるし、 $n\text{-Pen}_1\text{N}^+$ もイオンの大きさから考えて、水構造形成子と考えられる。また、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 NH_4^+ 、 Me_4N^+ は水構造破壊子と見なせる。

このことと図 2-12 の結果を比較するならば、イオン半径の小さいものから、水構造形成子 → 水構造破壊子 → 水構造形成子となっており、水構造破壊子であるイオンの分離度は低くなる傾向を示している。

アニオンについても表 2-4 にあげておいたが、 F^- 、テトラフェニルボラン $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ は水構造形成子であり、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- は水構造破壊子と言える。 NaBr の分離度が 94.0% の膜によるナトリウムテトラフェニルボラン ($\text{Na}[\text{B}(\text{Ph})_4]$) の分離度は、94.2% であり、 $[\text{B}(\text{Ph})_4]^-$ のイオン半径が、4.62 Å と大きいにもかかわらず、分離度は Br^- イオンとほとんど変わらなかった。アニオンについても結晶イオン半径と分離度および溶液粘性の B_η 係数との関係を図 2-14 に示しておく。アニオンについては、十分なデータはないが、カチオンの場合と同様に水構造形成子は分離度が高く、水構造破壊子は、分離度が低くなるという傾向を伺わせるものがある。

Table 2 - 4 The properties of ions in aqueous solution

Ion	Crystal ionic radius (Å)	$B\eta$ (l/mol) ^(b)	\bar{V}° (cm ³ /mol) ^(b)	$(B\eta - 0.0025\bar{V}^\circ)$ (l/mol) ^(b)
Li ⁺	0.60 (a)	+0.124	-6.3	+0.140
Na ⁺	0.95 (a)	+0.066	-6.6	+0.083
K ⁺	1.33 (a)	-0.026	+3.2	-0.034
Rb ⁺	1.48 (a)	-0.053	+8.7	-0.075
Cs ⁺	1.69 (a)	-0.064	+15.9	-0.104
F ⁻	1.36 (a)	+0.155	+4.2	+0.144
Cl ⁻	1.81 (a)	+0.014	+23.6	-0.044
Br ⁻	1.95 (a)	-0.021	+30.9	-0.098
I ⁻	2.16 (a)	-0.060	+42.2	-0.166
NH ₄ ⁺	1.48 (c)	-0.021	+12.4	-0.052
Me ₄ N ⁺	3.47 (c)	+0.099	+83.4	-0.110
Et ₄ N ⁺	4.00 (c)	+0.359	+143.7	0.000
n-Pr ₄ N ⁺	4.52 (c)	+0.780	+208.5	+0.258
n-Bu ₄ N ⁺	4.94 (c)	+1.168	+270.1	+0.492
n-Pen ₄ N ⁺	5.33 (d)	-	-	-
B(Ph) ₄ ⁻	4.62 (c)	+1.144	+283.6	+0.435

(a), (b), (c), and (d) mean the reference No. 16), 22), 23), and 24)

小さなイオンは、クーロン水和によって、また大きな有機イオンは、非極性基のまわりの水分子の水素結合の安定化の傾向（疎水性水和）によって、水構造形成能をもち、 $B\eta$ も正の値となる。 $B\eta$ が正であることは、水和水中の水分子および溶質分子の運動が妨げられていることを意味し、この傾向が強いイオンほど膜透過性が低く、分離度が高くなると言える。また、1価イオンより分離度の高い2価イオンである、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 SO_4^{2-} 、などは強い水構造形成子であるとされている。イオンの膜透過性は3章で述べる非電解質の分離度より高く、基本的には Glueckauf ら^{11) 12)} が示すように静電作用によって支配されていると考えられるが、イオンの大きさに依存する表面荷電密度によっては、大きな有機イオンの透過性を十分に説明することはできない。イオン間の透過性の微少な差はイオンの水和構造に依存したもの

と考えることができる。

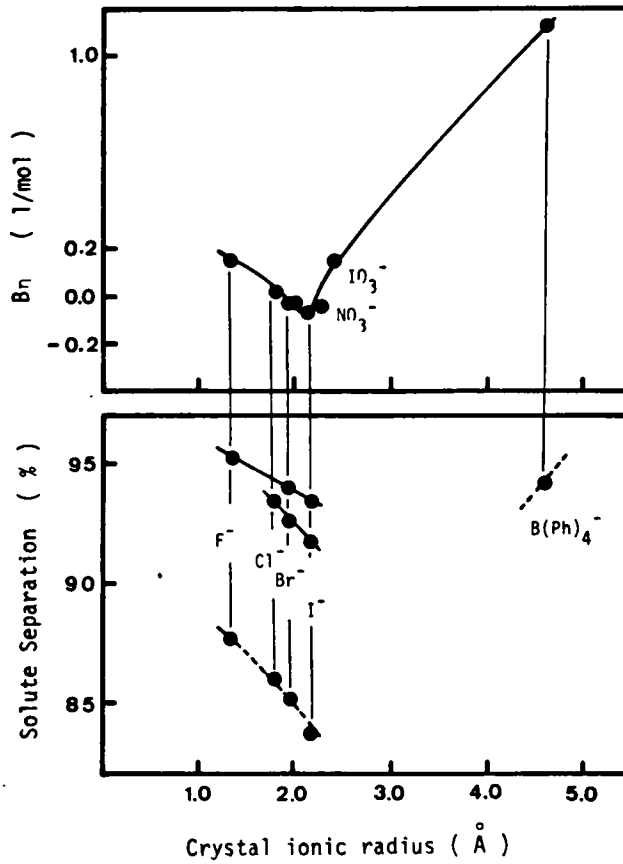


Fig. 2 - 14 Solute separation and B_n of anions

2・5 長鎖アルキル基をもつ有機電解質⁽²⁵⁾

今までの節においては、有機電解質の中でも置換基のアルキル基が比較的小さく球対称のもの、または、ベンゼンスルホン酸のように対称性はなくとも小さいイオンを取り扱ってきたが、本節では長鎖のアルキル基をもつ有機イオンの膜透過性について、前の2つの節で取り上げた溶質と比較した。カチオン性のもので、トリメチルセチルアンモニウムクロリド ($\text{Cetyl}(\text{Me})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$)、テトラエチルアンモニウムブロミド ($\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$)、テトラ- n -ペンチルアンモニウムブロミド ($n\text{-Pen}_4\text{N}^+\text{Br}^-$) を用い、アニオン性のもので、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム (LBS) と、ベンゼンスルホン酸ナトリウム (BS)、または、ラウリル硫酸ナトリウム (LS) と、メチルスルホン酸ナトリウム (MS) を用いた。

長鎖アルキル基をもつイオンの30kg/cm²における分離度は、一般にNaBrや低分子イオンの分離度より高い値を示した。溶液透過速度(J_v)は、全ての溶液において圧力に正比例したが、分離度の圧力依存性は低分子イオンと長鎖アルキルイオンでは異なる挙動を示した。各溶質の分離度の圧力依存性を図2-15~2-18に示す。テトラエチルアンモニウムブロミド、テトラ-n-ヘンチルアンモニウムブロミド、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、メチルスルホン酸ナトリウムのような低分子イオンでは、圧力の減少にともなって、分離度は一様に減少する傾向をもつのに対し、長鎖アルキル基をもつイオンは、圧力の減少にともなって極小極大をもった。無機電解質の分離度の圧力依存性は、上に述べた低分子イオンと同じ傾向を示すものであることから、長鎖アルキル基をもつイオンの分離度の圧力依存性は特異な現象と言える。このように圧力によって分離度が極大、極小をもつ溶質として、Matsuuraらは、p-クロロフェノール³⁾やクメン²⁰⁾などを報告している。

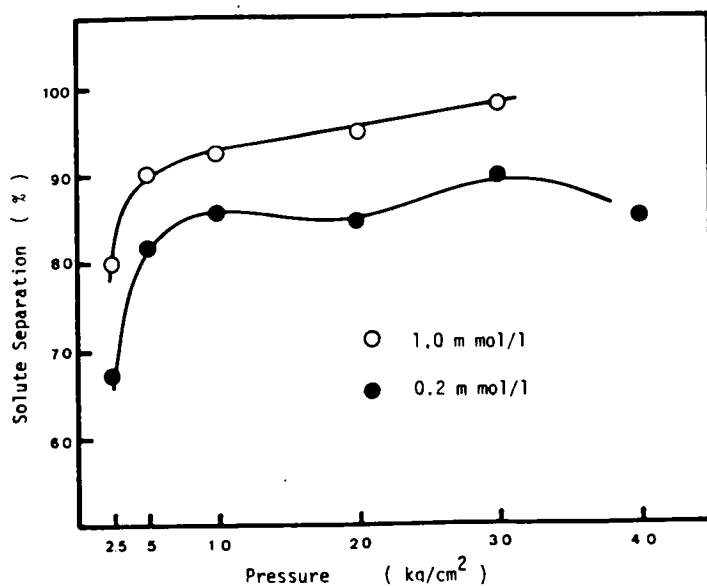


Fig. 2 - 15 Solute separation of Cetyl (Me)₃N⁺Cl⁻ vs. pressure

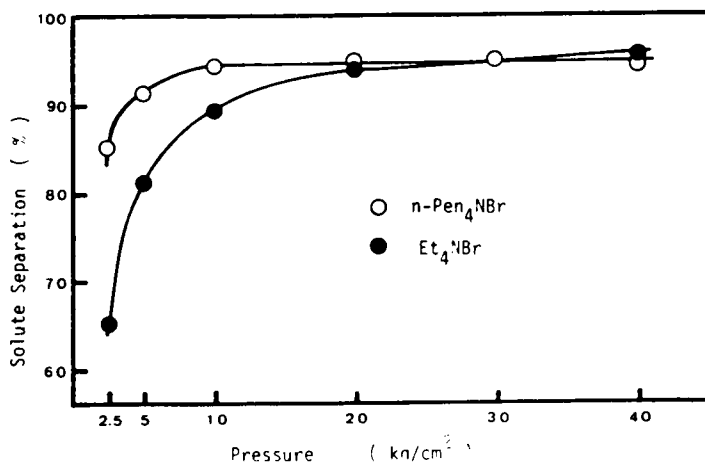


Fig. 2 - 16 Solute separation of $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ & $(\text{n-Pen})_4\text{N}^+\text{Br}^-$ vs. pressure

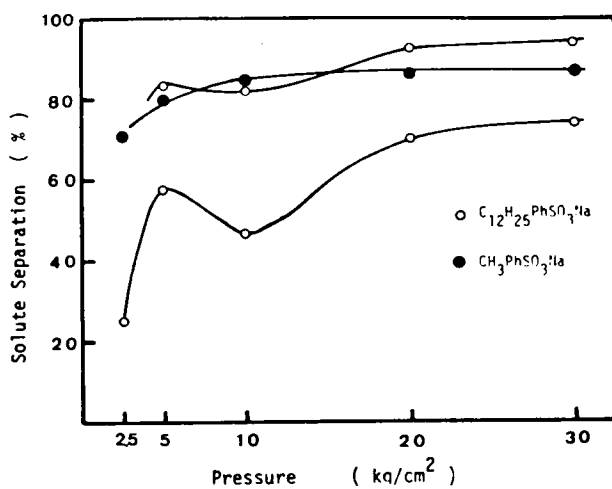


Fig. 2 - 17 Solute separation of $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{PhSO}_3\text{Na}$ & $\text{CH}_3\text{PhSO}_3\text{Na}$ vs. pressure

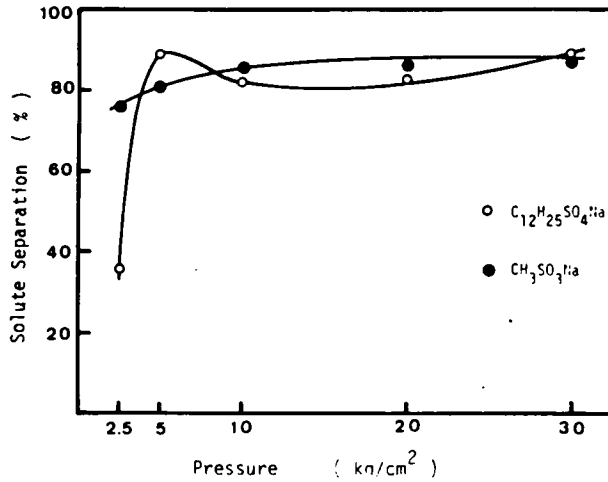


Fig. 2 - 18 Solute separation of $C_{12}H_{25}SO_3Na$ & CH_3SO_3Na vs. pressure

溶質透過速度の圧力依存性について検討するために、これら溶質によって用いた膜が異なり、また、溶質濃度の異なるものもあるので、次に示すような溶質透過速度 (J_s) に比例する量を考える。

$$\left\{ \begin{array}{l} J_V = A (\Delta P - \Delta \Pi) \quad (2-9) \\ J_S = C^{II} J_V \quad (2-10) \\ f = 1 - C^{II} / C^I \quad (2-11) \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} J_S = C^{II} J_V &= A C^I (1 - f) (\Delta P - \Delta \Pi) \\ &\doteq A C^I (1 - f) \Delta P \quad (2-12) \end{aligned}$$

C^I 、 C^{II} : 原液および透過液の溶質濃度

(2-12) 式の右辺の $(1 - f) \Delta P$ は、膜、原液濃度によらず、かつ、溶質透過速度に比例する量である。この値と圧力の関係を図 2-19~2-21 に示す。これらの図において低分子イオンの溶質透過速度は、圧力に対してほぼ直線関係をもっているが、長鎖アルキルイオンは直線関係をもたず、圧力の高い部分では、溶質透過速度の増加率が小さくなっていることが明らかとなった。

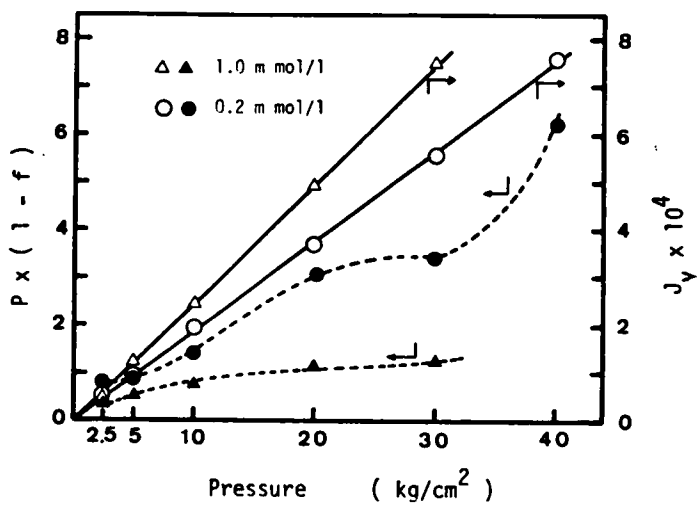


Fig. 2 - 19 $P (1 - f)$ vs. P ;
Cetyl $(\text{Me})_3\text{N}^+\text{Cl}^-$

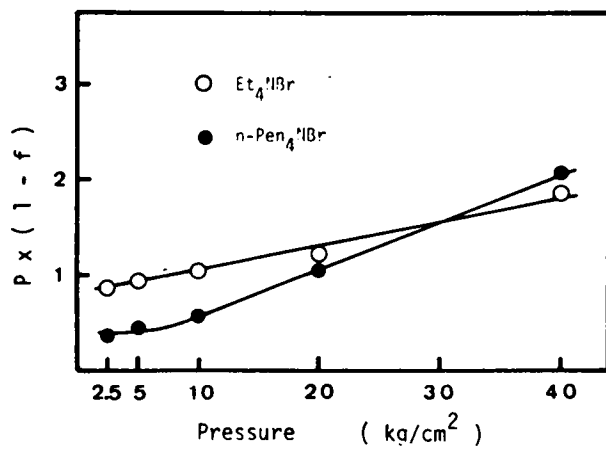


Fig. 2 - 20 $P (1 - f)$ vs. P ;
 $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ & $(n\text{-Pen})_4\text{N}^+\text{Br}^-$

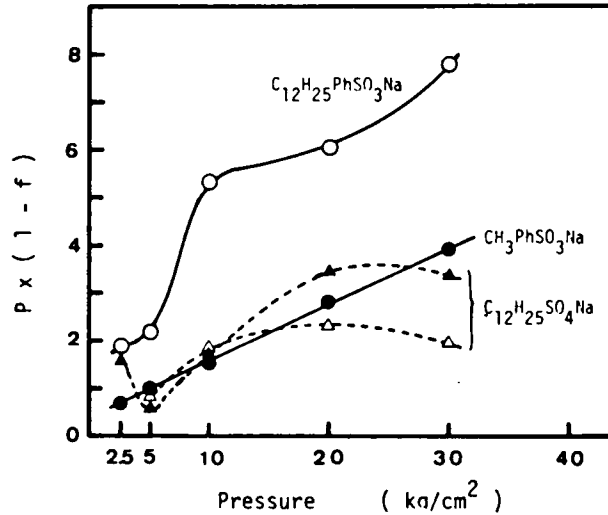
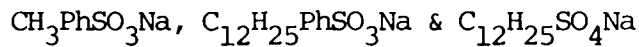


Fig. 2 - 21 $P (1 - f)$ vs. P ;



Kesting らは、²⁸⁾ 界面活性剤が、セルロースアセテート膜上に液体膜を形成することを示しており、また、Kamizawa らは、²⁹⁾ 界面活性剤が臨界ミセル濃度より少し低い濃度においても、溶質透過速度が急激に低下することを示している。これらのことから界面活性のある長鎖アルキルイオンはセルロースアセテート膜に対する親和性が高く、セルロースアセテート膜に吸着しやすいと考えられる。低分子イオンの透過過程は膜内の細孔部への分配と細孔内での拡散と考えられたが、膜に吸着した分子では、拡散ではなく、細孔内壁での表面流が考慮されなければならない。この場合、溶質透過速度は、細孔内の吸着分子の mobility による。セルロースアセテート膜に長鎖アルキルイオンが吸着する場合、他のイオン種の挙動から考えて、疎水基による吸着と考えられる。低圧部では、疎水基の膜への吸着点が多く、分子が比較的伸びた状態にあって、比較的 mobile であるが、圧力の増加とともに、疎水基の膜への吸着点が増加し、分子がコイル状に近い状態になり、immobile になってくると仮定すると、圧力が高い領域で溶質透過速度 (J_s) の増加率が低下するという図 2 - 19 ~ 2 - 21 の結果が説明できる。

Sugahara も非イオン性界面活性剤について、ここで示したイオン性界面活性剤の場合と同様に分離度が圧力によって、極大極小をもつことを示している。³⁰⁾ Matsuura ら²⁷⁾ も、p-クロルフェノール、無極性化合物の膜透過の特異な挙動を、溶質の吸着による細孔内表面流を仮定することによって説明できることを示しており、溶質の膜透過過程には、2つのプロセスが存在しうると考えられる。ひとつは、細孔内を拡散によって透過するものであり、もうひとつは、細

孔内を表面流によって透過するものである。イオン性溶質の中でも界面活性剤の場合には、分離度の圧力依存性の結果などからも表面流による透過と考えられる。

2・6 まとめ

有機イオンの分離特性についての本章の結果は次のようにまとめられる。

(1)ベンゼンスルホン酸イオンの分離度は Na^+ よりも高く、酸の方がナトリウム塩より高い分離度を示した。ベンゼンスルホン酸の置換基の電子供与性が高いものほど、すなわち、スルホン酸イオンの電子密度が高くなるほど、分離度が高くなる傾向を示した。*m*-ニトロベンゼンスルホン酸イオンだけは、ベンゼンスルホン酸イオンよりもスルホン酸イオンの電子密度は低いにもかかわらず、分離度が高くなるという逆の傾向を示したが、ニトロ基の親水性が高いため、膜への分配が低くなったためと考えられる。

(2)溶質の膜透過パラメーター $\ln(D_{AM}/Kd)$ と、Hammettの置換基定数 σ との間には直線関係が認められ、ここで用いた膜においては、次式のように整理された。

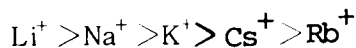
$$\text{酸} \quad : \ln(D_{AM}/Kd) = 1.07\sigma - 9.20$$

$$\text{ナトリウム塩} : \ln(D_{AM}/Kb) = 0.29\sigma - 9.11$$

(3)テトラアルキルアンモニウムイオンの分離度の序列は、 NaBr に対する分離度の高い膜と低い膜とで異なる。 NaBr の分離度の高い膜では、 $n\text{-Bu}_4\text{N}^+ < \text{Me}_4\text{N}^+ < \text{Et}_4\text{N}^+ < n\text{-Pr}_4\text{N}^+ < n\text{-Pen}_4\text{N}^+$ となり、 NaBr の分離度の低い膜では、 $n\text{-Pr}_4\text{N}^+ < \text{Et}_4\text{N}^+ < n\text{-Bu}_4\text{N}^+ < \text{Me}_4\text{N}^+ < n\text{-Pen}_4\text{N}^+$ となった。 NaBr の分離度の異なる種々の膜を用いて、 NaBr の分離度とテトラアルキルアンモニウム塩の分離度の関係を調べた結果、 $n\text{-Rn}_4\text{N}^+$ の分離度は Na^+ の分離度より常に低く、 $n\text{-Pen}_4\text{N}^+$ は常に高く、 Me_4N^+ は Na^+ の分離度とほぼ同じであった。

Et_4N^+ と $n\text{-Pr}_4\text{N}^+$ とは、 NaBr の分離度が低くなると、急激に分離度が低下する傾向があった。

(4)アルカリハライドの分離特性から、各イオンの分離度の序列は次のようであった。



(5)アルカリハライドとテトラアルキルアンモニウム塩の分離特性から、イオンの表面荷電密度だけで膜分離の作用因子を説明することはできない。結晶イオン半径と分離度の関係は、結晶イオン半径と溶液粘度の $B\eta$ 係数との関係に類似しており、イオンの水和構造に関係があることを示唆することができる。定性的には、イオンが水構造破壊子である方が分離度が低く、水構造形成能が大きいほど分離度が高いという傾向が認められた。

(6)界面活性をもつ長鎖アルキルイオンの分離度の圧力依存性は低分子イオンの場合と異なり、

極大、極小をもつことがわかった。界面活性剤がセルロースアセテート膜上に吸着しやすいことから、溶質の透過が細孔内拡散によるのではなく、吸着した分子の細孔内での表面流が支配的であると考えられた。

文 献

- 1) M. Sugahara, Y. Kiso, T. Kitao, Y. Terashima, and S. Iwai;
J. Chem. Eng. Japan, 11, 366 (1978)
- 2) 神沢千代志, 石坂誠一; 工化誌, 72, 1227 (1969)
- 3) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 16, 2531
(1972)
- 4) C. Kamizawa, H. Masuda, and S. Ishigami; Bull. Chem. Soc. Japan,
45, 2964 (1972)
- 5) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 17, 3661
(1973)
- 6) Idem.; ibid., 16, 1663 (1972)
- 7) S. Loeb, and S. Sourirajan; Adv. Chem. Ser., 38, 117 (1962)
- 8) S. Manjikian, S. Loeb, and J. W. McCutchan; Proc. First Inter.
Symp. Water Desalination, (1965)
- 9) L. P. Hammett; " Physical Organic Chemistry " McGraw-Hill
(1940) P.261
- 10) 井川学, 吉田章一郎, 山田武郎; 日化誌, 1975, 1713
- 11) E. Glueckauf; Proc. First Inter. Symp. Water Desalination, 1,
143 (1963)
- 12) M. Sugahara; " Operational Parameters of Reverse Osmosis,
Applied to Waste Treatment " (1978) Chap. 4
- 13) C. Hansh, P. D. Maloney, T. Fujita, and R. M. Muir; Nature,
194, 178 (1962)
- 14) T. Fujita, J. Iwasa, and C. Hansh; J. Amer. Chem. Soc., 86,
5175 (1964)
- 15) O. Ya. Samoilov,
上平恒夫訳「イオンの水和」地人書館(昭和42年) P. 49
- 16) L. Pauling, 小泉正夫訳「化学結合論」共立出版(昭和37年) P. 466
- 17) S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Fundam., 3, 206 (1964)
- 18) T. Matsuura, L. Pageau, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sic.,
19, 179 (1975)
- 19) M. F. Re, and D. N. Bennion; Ind. Eng. Chem. Fundam., 12, 69
(1973)

- 20) S. Sourirajan; *Ind. Eng. Chem.*, 2, 51 (1963)
- 21) M. Kaminsky; *Discuss. Faraday Soc.*, 24, 171 (1957)
- 22) 竹口紀晃, 「水構造と物性」(中垣正幸編) 化学の領域増刊106号 P.116
- 23) F. J. Millero; " Water and Aqueous Solutions; Structure, Thermodynamics and Transport Process " (ed. R. A. Horne) John Wiley, (1972) P.545
- 24) C. V. Krishnan, and H. L. Freidman; *J. Phys. Chem.*, 73, 3934 (1969)
- 25) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 大槻芳伸, 岡崎誠, 木曾祥秋; 日化会第33回秋季年会 (1975)
- 26) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 大槻芳伸, 岩井重久; 日化誌, 1978, 1
- 27) T. Matsuura, and S. Sourirajan; *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 3683 (1973)
- 28) R. E. Kesting, W. J. Subcasky, and J. D. Paton; *J. Colloid Interface Sci.*, 28, 156 (1968)
- 29) C. Kamizawa, and S. Ishizaka; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2967 (1972)
- 30) M. Sugahara; ref. No.12, Chap. 3

第3章 アミド・尿素化合物の膜透過性

3・1 はじめに

非電解質化合物は、前章で検討した有機イオンのように静電力をもたないので、水分子、または膜との相互作用力の駆動力においても、イオンの場合とは全く異なる、と考えられる。非電解質有機化合物の膜透過性に関する初期の研究は、分子の幾何学的形状に着目して検討が進められたが、^{2) 3) 4)} 前章におけるテトラアルキルアンモニウムイオンの例でもわかるように、溶質が膜によって阻止されるのは篩効果によるものではないので、分子の幾何学的形状によって膜透過性を論じることは十分ではない。置換ベンゼンスルホン酸イオンの場合には、置換基のおよぼす極性効果と分離度との間に相関が認められたことを考えれば、官能基をもつ有機化合物では、官能基の極性のわずかな変化が分離度に影響をおよぼすのではないかと考えられる。このことは Matsuura - Sourirajan の研究においても示唆されている。^{5) 6) 7)}

逆浸透法は、本来溶質の透過性に関して選択性が低く、分離度に大きな差が生じないと考えられたが、フェノール類^{8) 9)}やモノカルボン酸¹⁰⁾の未解離分子がセルロースアセテート膜によって分離されないことや、また、*n*-アルコール⁴⁾、ケトン¹¹⁾などの分子量の低い水溶性の溶質の分離度は通常極めて低く、また、溶質の種類によって分離度は大きく異なることが知られている。本章では、水溶性の高い有機化合物の中でもセルロースアセテートの膨潤剤として用いられるホルムアミド¹²⁾は、膜に対する親和性が高く、分離度が低いものと予想されること、また、類似の官能基をもつ尿素の分離度も低いことから、種々の置換基をもつアミド、尿素化合物を用いて、分離度におよぼす置換基の影響について検討を加える。置換基によって、水に対する溶解性が変化するし、また官能基に対する極性効果が異なることに着目して、膜透過性との関連を検討する。また、アミド、尿素化合物のカルボニル基は、水分子との水素結合では Lewis 塩基として働き、置換基によって塩基性が変化する。官能基の塩基性を検討するために、カルボニル基の酸素原子上の電子密度を分子軌道法によって求めた。

また、アミド化合物と塩化ナトリウムが共存する系においては、溶質の分離度がどのように影響を受けるかという点についても検討を加える。

3・2 実 験

3・2・1 単一成分系の逆浸透実験

逆浸透装置は、3章で述べたものを用い、逆浸透膜も同様に前述の製法による Loeb - Sourirajan 型の非対称セルロースアセテート膜を用いた。この膜は $79 \sim 80^\circ\text{C}$ で10分間熱処理を行ない、 $60 \sim 80 \text{ kg/cm}^2$ の加圧下で2昼夜圧密化させた後、透過実験に供した。アミド化合物、尿素化合物は市販品をそのまま用いた。溶液濃度は $1.0 \sim 5.0 \text{ mmol/l}$ とした。溶液の温度は $21 \sim 22^\circ\text{C}$ で攪拌の回転数は 500 r.p.m. 操作圧力は 30 または 40 kg/cm^2 で行なった。加圧開始後2時間以上経過した後、溶液透過速度および透過液の溶質濃度が一定になっていることを確かめてから測定を行なった。

3・2・2 アミド化合物と塩化ナトリウム混合系の逆浸透実験

逆浸透装置は容量 2 l 、膜面積 67.2 cm^2 の回分式オートクレーブで、攪拌器はベルトドライブ式のもので 図3-1 に示す。加圧には窒素ガスを用い、容器の周壁に水を通じて操作温度を一定に保った。逆浸透膜は 3・2・1 に示したものと同様のものを用いた。操作条件は、 40 kg/cm^2 、 800 r.p.m. 、 $28.7^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ とした。アミド化合物の濃度は約 10 mmol/l 、塩化ナトリウムの濃度は $10 \sim 30 \text{ mmol/l}$ として、加圧開始後約1時間後から透過速度および透過液の溶質濃度を測定した。

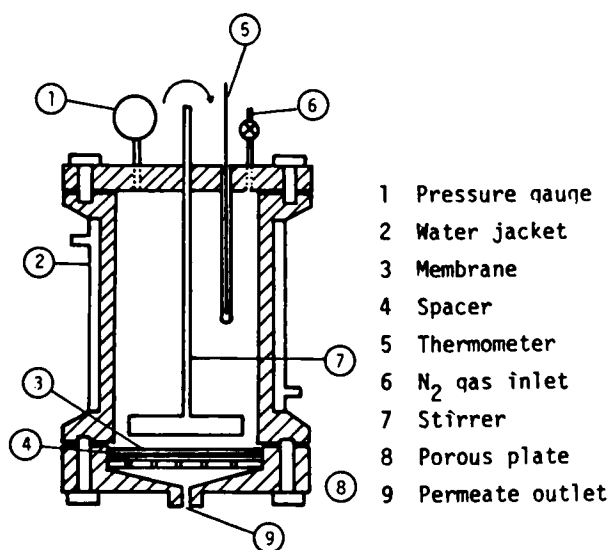


Fig. 3 - 1 Reverse osmosis cell

3・2・3 測 定

セルロースアセテート膜の膜性能を調べるために用いた塩化ナトリウムまたは臭化ナトリウム溶液の分析には電気伝導度計を用いた。アミド、尿素化合物の分析にはおもに TOC 分析計を用いた。また、一部のアミド、尿素化合物の分析には水素炎検知式ガスクロマトグラフを併用した。使用したカラムはクロモソルブ 103 (60~80 メッシュ) 1.5 m で、カラム温度は 200~300 °C の範囲で適当な条件を選び、キャリアガスには窒素を用いた。

3・2・4 電子密度の計算

アミド化合物、尿素化合物の全原子上の電子密度の計算は、CNDO/2 (Complete Neglect of Differential Overlap) 法によって求めた。計算には京都大学計算機センターの Facom 230-60 を用いた。プログラムは京都大学工学部石油化学科炭化水素物理化学研究室所有のものを借用した。また、分子軌道法の計算に必要な各分子の分子座標は、図 3-2 に示すホルムアミド、および尿素の骨格を基にした^{13)~16)} 置換基での結合距離、結合角は次の値を用いた。アルカンでは、C-C: 1.54 Å, C-H: 1.09 Å, C-N: 1.47 Å, C-Cl: 1.77 Å, \angle C-C-C: 109° 28', \angle C-C-H: 109° 28', \angle H-C-H: 109° 28', ベンゼンについては、C-C: 1.39 Å, C-H: 1.08 Å, \angle C-C-C: 60°, \angle C-C-H: 60°¹⁷⁾ とした。

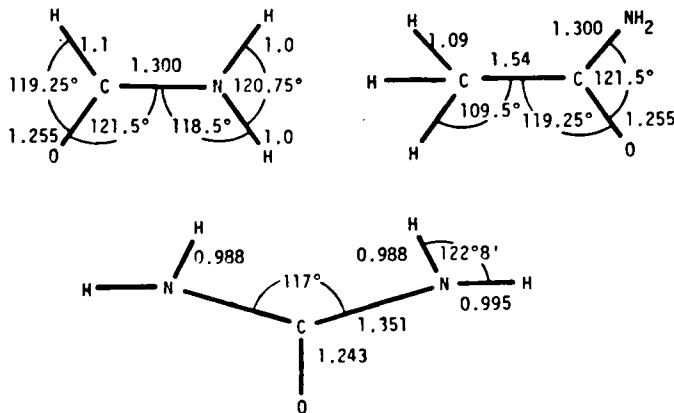


Fig. 3 - 2 Molecular structure of formamide and urea

3・3 単一成分系における結果

アミド化合物としては、C₁~C₄ のC-アルキル化アミド、C₁~C₈ のN-アルキル化ホルムアミド、N-アルキル化アセトアミド、および、ベンズアミド、p-ニトロベンズアミドを溶質

とし、尿素化合物としては、尿素、チオ尿素、エチル尿素、N,N'-ジメチル尿素、テトラエチル尿素を溶質として用いた。これら溶質の分離度を表3-1、3-2に示す。以下図中では表3-1、3-2に示したシンボルによって溶質を示す。

Table 3-1 Experimental results of amides

Solute & Symbol	Membrane No. 1			Membrane No. 2		
	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%)	$\ln(D_{AM}/Kd)$	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%)	$\ln(D_{AM}/Kd)$
Formamide F	8.699	16.0	-5.389	5.392	10.1	-5.340
Acetamide A	8.919	29.3	-6.141	5.149	30.5	-6.964
Propionamide P	9.080	34.7	-6.372			
Butyramide B	9.024	41.5	-6.667	5.031	43.1	-7.317
N-Methyl-formamide MF	8.536	23.9	-5.908	4.358	22.6	-6.507
N,N-Dimethyl-formamide DMF	8.486	37.2	-6.550	4.850	38.4	-7.159
N,N-Diethyl-formamide DEF	8.430	50.0	-7.079			
N,N-Dibutyl-formamide DBF	8.375	60.9	-7.527	4.593	58.1	-8.013
N-Methyl-acetamide MA	8.319	39.3	-6.659			
N,N-Dimethyl-acetamide DMA	8.147	56.8	-7.386			
N-Ethyl-acetamide EA	8.214	42.7	-6.812			
Chloroacetamide Cl1	8.969	13.8	-5.185	5.637	9.0	-5.167
Dichloro-acetamide Cl2	8.869	17.0	-5.442	5.604	6.6	-4.837
Trichloro-acetamide Cl3	8.808	28.5	-6.115	5.526	9.8	-5.281
Benzamide Ph	8.591	10.0	-4.862	5.932	7.5	-4.918
p-Nitro-benzamide NO ₂ Ph				5.681	6.0	-4.772

Membrane No. 1 ; NaBr separation, 88%

Membrane No. 2 ; NaBr separation, 82%

表3-1には、NaBr の分離度が88%の膜 (Memb. 1) と82% (Memb. 2) の2種類の膜を用いた結果を示しているが、アルキルアミド類の分離度はほぼ等しく、この程度の膜性能の差はアミド類の分離にそれほど影響していないことがわかる。ホルムアミド、尿素ともに

Table 3 - 2 Experimental results of ureas

Solute & Symbol	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	f (%)	$\ln(D_{AM}/Kd)$
Urea U	5.053	16.7	-5.983
Methylurea MU	4.941	18.2	-6.110
Ethylurea EU	4.828	20.5	-6.281
N,N'-Dimethylurea DMU	4.884	33.7	-6.948
Tetramethylurea TMU	5.063	39.4	-7.158
Thiourea TU	4.809	10.0	-5.443

Membrane No. 2 ; NaBr separation, 82 %

セルロースアセテート膜による分離度は極めて低く、それぞれ 10.1 ~ 16.0 % および 16.7 % であったが、アルキル置換基が増加するにしたがって、また、アルキル鎖が大きくなるにしたがって分離度が高くなった。芳香族置換基をもつベンズアミド、p-ニトロベンズアミドの分離度は 6.8 ~ 10.0 % および 6.0 % となっており、ホルムアミドの分離度よりも低い値を示した。

尿素化合物の場合、尿素、メチル尿素、エチル尿素の分離度の差は 4 % 程度しかなく、また、テトラメチル尿素の分離度も 39.4 % と低い。ここに用いたアルキル鎖の小さい尿素の分離度は、アミド化合物に比べて置換基による影響は小さいと言える。またチオ尿素は、尿素の酸素のかわりに電気陰性度の大きいイオウが結合したものであり、官能基が変化したものであるが、その分離度は 10.0 % と尿素よりも低い値を示した。表 3-1, 3-2 には、溶質透過パラメーター (D_{AM}/Kd) の対数の値もあげておく。

3・4 考 察

3・4・1 カルボニル基の塩基性

ベンゼンスルホン酸イオンの場合、同一価数のイオンにおいても、イオンの荷電密度が増加するにしたがって分離度も増加する傾向がすでに認められ、それは水和状態に差を生じさせることに起因するためと考えられた (2・3)。アミド、尿素化合物のカルボニル基は通常わずかに分極しており、酸素原子上に過剰電子が存在し、水分子との水素結合を形成しうる。官能基の水素結合能は、種々の方法によって見積られる。Barrow¹⁸⁾ や Kagiya¹⁹⁾ は、無極性溶媒

中と極性溶媒中での重水素化したメタノール CH_3OD の赤外吸領域における -O-D 伸縮振動の吸収波長のシフトから極性基の水素結合性を求めたし、他にも、誘電率や分極率からも見積られる。²⁰⁾ 本節では、カルボニル基の塩基性を、分子軌道法によって酸素原子の過剰電子密度を求めることによって見積った。この計算には分子軌道法の中でも Pople らによって導かれた半経験的方法である CNDO/2 (Complete Negrect of Differential Overlap) 法によって求めた。²¹⁾ 求められた全ての電子密度のうち、アミド基、および尿素基の酸素、窒素原子上に帰属される全電子密度を表 3-3, 3-4 に示す。酸素および窒素原子の原子価は、それぞれ 6, 5 であるから、表 3-3, 3-4 の全電子密度から原子価を引いた電子密度が過剰電子密度となる。

Table 3 - 3 Electron-density on Oxygen and Nitrogen atom of amides

Compound	Electron-density	
	O	N
Formamide	6.3566	5.2215
Acetamide	6.3837	5.2309
Propionamide	6.3901	5.2318
Butyramide	6.3901	5.2311
N-Methylformamide	6.3589	5.1748
N,N-Dimethylformamide	6.3611	5.1266
N-Methylacetamide	6.3589	5.1837
N,N-Dimethylacetamide	6.3781	5.1370
Chloroacetamide	6.3662	5.2278
Dichloroacetamide	6.3585	5.2261
Trichloroacetamide	6.3444	5.2251
Benzamide	6.3795	5.2337

この結果から酸素原子、窒素原子に過剰電子が存在し、 >C=O 結合の分極は次のようになり、アルキル基の置換によってカルボニル基の酸素原子の塩基性が増すことがわかる。

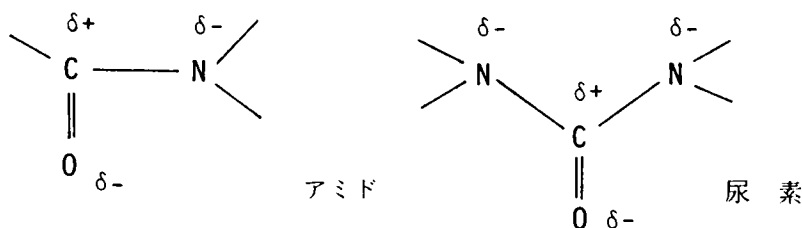
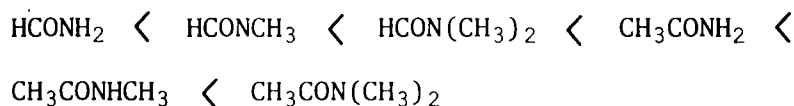


Table 3 - 4 Electron-density on Oxygen and Nitrogen atom of ureas

Compound	Electron-density		
	O	N ₁	N ₂
Urea	6.4231	5.2759	5.2759
Methylurea	6.4229	5.2203	5.2777
Ethylurea	6.4258	5.2313	5.2780
N,N-Dimethylurea	6.4239	5.1757	5.2846
Tetramethylurea	6.4198	5.1791	5.1791

N₁ means the Nitrogen atom substituted alkyl group in the case of asymmetric ureas.

C-アルキル化アミドとN-アルキル化アミドを比較すると、C-アルキル置換基の方が電子密度を増加させる程度が大きい。アミド基の酸素原子の電子供与性を、Chang らはアミド化合物のキ酸溶液の電気伝導度，誘電率，赤外吸収スペクトルの結果から検討し、その大きさの序列を次のように示したが、²²⁾ この傾向は酸素の電子密度の序列とよい一致が認められる。



溶質の分離度と酸素の電子密度との関係は、図3-3, 3-4 に示すように、アミド化合物では電子密度が高く、官能基の塩基性が強くなると分離度が高くなる傾向をもっている。しかし、N-アルキル化アミドは、C-アルキル化アミドに比較して、電子密度の変化が微小であっても分離度は大きく変化している。尿素化合物のように置換基が全て窒素原子に結合している場合には、この傾向はさらに強くなり、電子密度と分離度との間に相関はほとんど認められなくなっている。アルコールやエステルの場合において、官能基の塩基性が高くなるにしたがって分離度が増加するという傾向を Matsuura ら^{5) 6)} が示しているが、アミド，尿素化合物では十分には認められなかった。

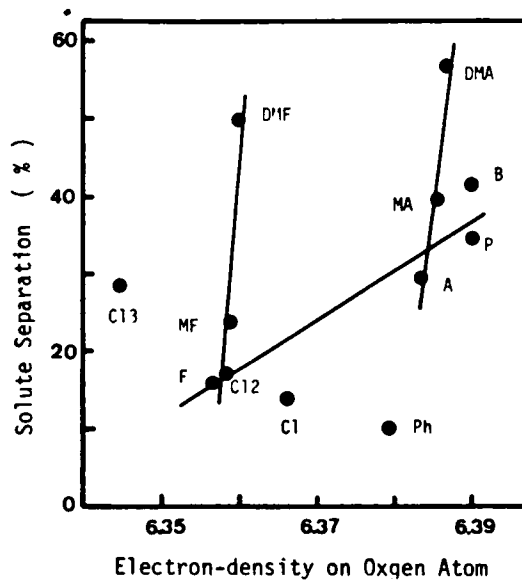


Fig. 3 - 3 Solute separation of amides vs. electron-density on oxygen atom

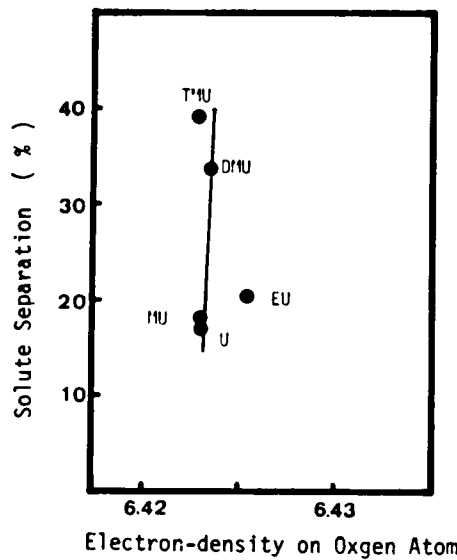
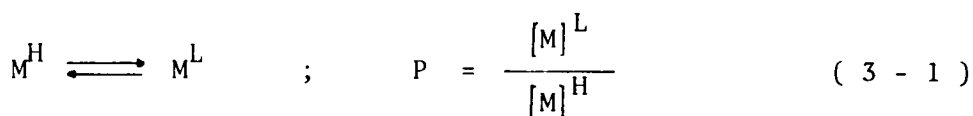


Fig. 3 - 4 Solute separation of ureas vs. electron-density on oxygen atom

3・4・2 溶質の親水性

アルキル基などの疎水基が存在する分子では、官能基の塩基性だけでは溶質の水和を十分に反映しているとはかぎらない。分子全体の水和に関する物理化学的な現象のひとつに、溶質の水・有機溶媒間の分配係数を考えることができる。分配係数(P)は次式で定義される。



$[M]^H$: 水溶液中のM分子の濃度

$[M]^L$: 有機溶媒中のM分子の濃度

分配係数が小さいということは、溶質が水中に移行する際に必要とする自由エネルギーが大きいことを意味している。分配係数(P)は用いる溶媒によって異なる値をもつが、種々の溶媒における log 値から、必要とする溶媒系における log P 値に換算することができることが知られているので、²²⁾ 一般的によく用いられる 水-1-オクタノール系の log P 値を用いることとする。しかし、本研究で用いたアミド、尿素化合物すべてについて、分配係数が測定されていないので、Leo²³⁾ や Aveyard ら²⁴⁾ の方法にしたがって log P 値を計算によって求めた。log P 値が有機化合物の構造の加成性をもっているという経験則にしたがい、分子のそれぞれの置換基ごとの log P 値(π)の総和から log P を求めた。

$$\log P = \sum_i \pi_i \quad (3-2)$$

分子の各置換基に対する π の値を表3-5に、また、アミド、尿素の log P 値の実測値と

Table 3-5 Partition coefficient of functional groups

Group	π
- CH ₂ -	0.50
Branching	
(a) in C chain	-0.20
(b) of functional group	-0.20
- CONH ₂	
(a) aliphatic	-1.71
(b) aromatic	-1.49
- Cl	0.39
- NH ₂	-1.19
- CH ₃ in - N (*)	-0.30

(*) Calculated with the partition coefficients of N,N-Dimethyl-formamide, N,N-Dimethylacetamide, N,N'-Dimethylurea, and Urea.

計算値を表3-6に示す。ただし計算においては、ホルムアミドの log P を -1.71 とし、尿素の log P を -2.75 とし、これらを基準にして各溶質の log P 値を求めた。例えば、*n*-ブチルアミドは次のように計算される。

$$\begin{aligned} \log P (C_3H_7CONH_2) &= \Pi (CH_3CH_2CH_2-) + \Pi (-CONH_2) \\ &= 3\pi (CH_2) + \Pi (functional) + \Pi (-CONH_2) \\ &= 3 \times 0.5 - 0.2 - 1.71 = - 0.41 \end{aligned}$$

Table 3 - 6 Partition coefficients of amides and ureas

Compound	Experimental		Calculated	
	log P	$\Delta \log P$	log P	$\Delta \log P$
Formamide	-1.64	0.00	-1.71	0.00
Acetamide	-1.44	0.20	-1.41	0.30
Propionamide	-0.83	0.81	-0.91	0.80
Butyramide	-0.34	1.30	-0.41	1.30
N-Methylformamide			-1.41	0.30
N,N-Dimethylformamide	-0.73	0.91	-0.82	0.89
N,N-Diethylformamide			+0.18	1.89
N,N-Dibutylformamide			+2.18	3.89
N-Methylacetamide	-1.05	0.59	-1.10	0.60
N-Ethylacetamide			-0.61	1.10
N,N-Dimethylacetamide	-0.77	0.78	-0.52	1.19
Chloroacetamide	-0.60	1.04	-1.02	0.69
Dichloroacetamide			-0.63	1.08
Trichloroacetamide	+0.99	2.63	-0.24	1.47
Urea	-2.75	0.00	-2.90	0.00
Methylurea	-1.80	0.95	-2.60	0.30
Ethylurea	-1.66	1.15	-2.10	0.80
N,N'-Dimethylurea	-2.10	0.65	-2.30	0.60
Tetramethylurea			-1.70	1.20

表 3-5, 3-6 において、各溶質間の $\log P$ の差 $\Delta \log P$ 値は、クロロアセトアミド類を除いて比較的良く一致している。

溶質の分離度と、 $\log P$ の計算値との関係を 図 3-5, 3-6 に示す。この結果は一般に $\log P$ 値が大きくなり、疎水性が増加するほど膜透過性が低いことを示している。一価イオンの場合と同様、水和構造と関連させて考えるならば、親水性が強く、膜透過性の大きいホルムアミド、尿素、メチル尿素、エチル尿素などは、水構造破壊子として働き、アルキル基の増加にともない疎水性水和によって水構造形成子となるもの²⁵⁾は分離度も高くなっており、分離度におよぼす水和構造の影響は、イオンでも非イオンでも同じ傾向であると言える。非イオン性溶質の場合は、クーロン力による水和因子をもたないことから、膜内の細孔部に分配される際の自由エネルギー変化量が小さいために、水和構造の変化が分離度に大きく影響しているものと考えられる。

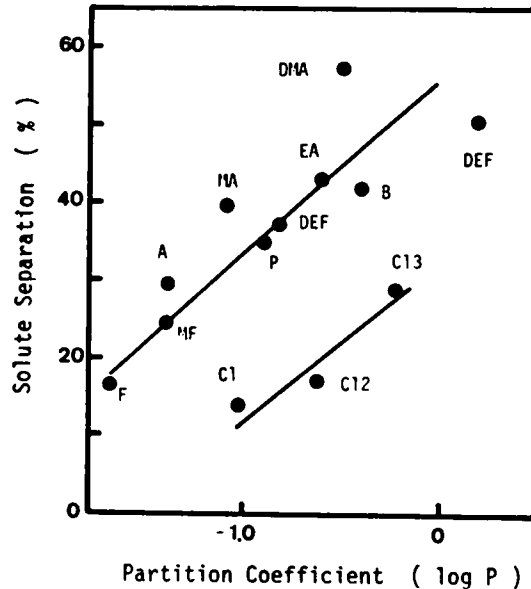


Fig. 3-5 Relationship between solute separation of amides and partition coefficient

溶質 溶媒間に働く分子間力は、Hildebrand によって正則溶液の混合エンタルピーと関係づけられたことから、溶解パラメーター (Solubility parameter ; δ) を用いて考えることもできる。混合のエンタルピー変化を ΔH とすると、正則溶液では次式で表わされる。

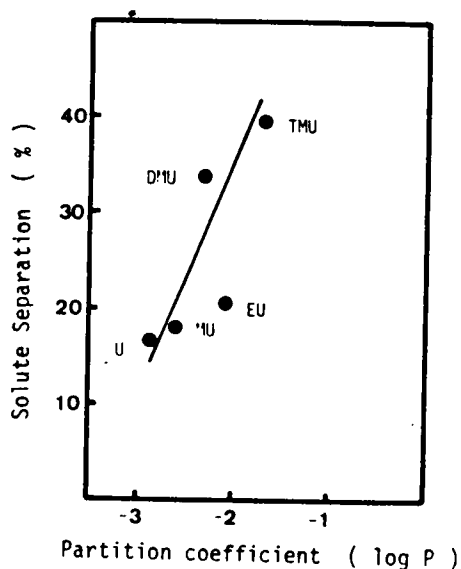


Fig. 3 - 6 Relationship between solute separation of ureas and partition coefficient

$$\Delta H = \frac{n_1 V_1 n_2 V_2}{n_1 V_1 + n_2 V_2} \left\{ \left(\frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right\}^2 \quad (3-3)$$

n_1, n_2 : 成分1, 2のモル数

V_1, V_2 : 成分1, 2のモル容積

$\Delta E_1, \Delta E_2$: 成分1, 2の蒸発潜熱

ここで $(\Delta E/V)$ は凝集エネルギー密度 (cohesive energy density) といわれるものであり、溶解パラメーター (δ) は次式で定義される。

$$\delta = \left(\frac{\Delta E_i}{V} \right)^2 \quad (3-4)$$

正則溶液論から導かれる溶解パラメーターは、本来、分散力 (London力) のみを考慮されたものであるが、その後、極性効果、水素結合性などを含んだ経験的なパラメーターとして用いられている。アミド化合物の溶解パラメーターを Small の方法²⁶⁾に従って次式から求めた。

$$\delta = \frac{\sum F_i}{V} \quad (3-5)$$

Fi : 置換基の分子引力定数 (molar attraction constant) [$\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$]

V : モル容積 (cm^3/mol)

計算に用いた Fi の値を表 3 - 7 に示す。アミド基に対する F の値は、ホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミドのそれぞれの溶解パラメーター (δ) の値 17.9, 12.1, 11.1²⁷⁾ と各分子の比重から求めたモル容積と表 3 - 7 の値とを用いて求めた。その結果、-CON< に対する F の値は 400 ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$) であり、この値を用いて他のアミド類について求めた δ 値を表 3 - 8 に示す。溶解パラメーター (δ) と分離度の関係は図 3 - 7 に、また、 $\ln(D_{AM}/K_d)$ との関係を図 3 - 8 に示す。水の δ の値は 23.0 であるので、 δ の値の大きな分子ほど ΔH は小さく、水分子との相互作用エネルギーは小さい。このような分子ほど膜透過性が高い傾向を示している。

以上の結果から溶質分子の親水性が高いものでは透過性が高く、親水性の低下とともに透過性も低くなる傾向がある。このことは、親水性の高い分子ほど溶質分子が bulk 溶液から膜内細孔部に移行する際の自由エネルギー変化量が少ないことを示唆しているものと考えられる。

Table 3 - 7 Small's number

Group	F ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$)	Group	F ($\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$)
CH ₃	214	H	80 - 100
CH ₂	133	O (ether)	70
CH } Singl-bond	28	CO (ketones)	275
C } Singl-bond	-93	COO (esters)	310
CH ₂ = } double-bond	190	CN	410
-CH = } double-bond	111	Cl (mean)	260
>C = } double-bond	19	Cl (singl)	270
CH≡C-	285	Cl as in CCl ₂	260
-C≡C-	222	Cl as in CCl ₃	250
Phenyl	735	ONO ₂ Nitrous	440
Phylene	658	NO ₂ (aliphatic)	440

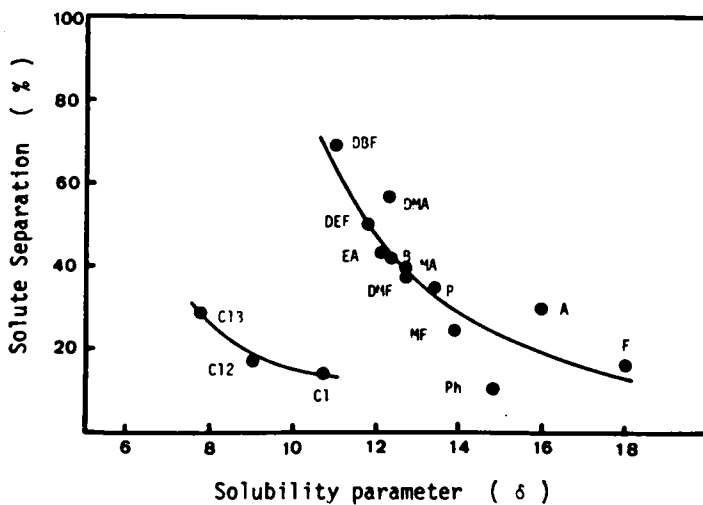


Fig. 3 - 7 Relationship between solute separation of amides and solubility parameter (δ)

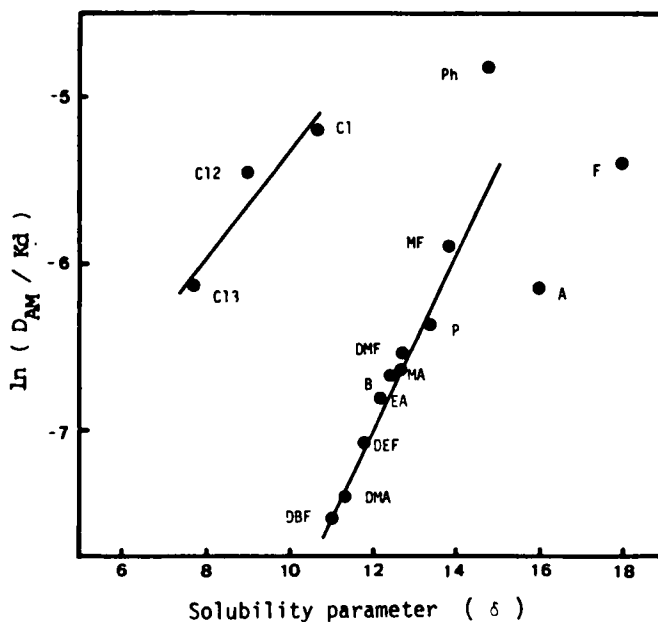


Fig. 3 - 8 Relationship between $\ln(D_{AM} / K d)$ and solubility parameter (δ)

Table 3 - 8 Solubility parameters of amides

Amide	$\delta_{\text{cal.}}^{(a)}$	$\delta_{\text{obs.}}^{(a)}$
Formamide	17.9	17.9
Acetamide	16.0	
Propionamide	13.4	
Butyramide	12.4	
N-Methylformamide	13.8	
N,N-Dimethylformamide	12.7	12.1
N,N-Diethylformamide	11.8	
N,N-Dibutylformamide	11.0	
N-Methylacetamide	12.7	
N,N-Dimethylacetamide	11.3	11.1
Ethylacetamide	12.2	
Chloroacetamide	10.7	
Dichloroacetamide	9.0	
Trichloroacetamide	7.7	
Benzamide	14.8	

(a) $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{3/2}$

3・4・3 Taft の置換基定数

ベンゼンスルホン酸イオンの透過性におよぼす置換基の影響を Hammett の置換基定数を用いて検討したが、これに対応して、非芳香族系の化合物については Taft の置換基定数を用いて官能基に対する置換基効果を表わすことができる。Taft の極性置換基定数 (σ^*) は酢酸エステルの加水分解の反応速度定数 (k) との比を、酸触媒 (A) とアルカリ触媒 (B) において測定した結果から次式で定義される。²⁸⁾

$$\sigma^* = \frac{1}{2.48} \left\{ \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_A - \log \left(\frac{k}{k_0} \right)_B \right\} \quad (3-6)$$

また、ひとつの官能基に複数の置換基が結合している場合、置換基の変化によって生ずるエントロピーの変化が一定である場合と、立体因子や水素結合の影響がない場合には置換基の加性が成り立つ。アミド基には3つ、尿素基には4つの置換基が存在し、極性置換基効果 ($\Sigma\sigma^*$) はそれぞれ次のように表わした。

$$R_1\text{CONR}_2\text{R}_3 \quad : \quad \Sigma\sigma^* = \sigma^*_{R_1} + \sigma^*_{R_2} + \sigma^*_{R_3} \quad (3-7)$$

$$R_1\text{R}_2\text{NCONR}_3\text{R}_4 \quad : \quad \Sigma\sigma^* = \sigma^*_{R_1} + \sigma^*_{R_2} + \sigma^*_{R_3} + \sigma^*_{R_4} \quad (3-8)$$

アミド基の置換基は、炭素に置換したものと窒素に置換したものとがあり、電子の遮蔽効果は

異なると考えられるが、ここでは無視して $\sum\sigma^*$ を求めた。Taft の立体効果 (E_s) についても同様にして求め、それらの結果を 表3-9 に示す。極性置換基定数 ($\sum\sigma^*$) と分離度との関係を 図3-9, 3-10 に示す。

Table 3 - 9 Taft's constants

Compound	$\sum\sigma^*$	$\sum E_s$	Compound	$\sum\sigma^*$	$\sum E_s$
Formamide	1.470	3.72	Chloroacetamide	2.030	2.24
Acetamide	0.980	2.48	Dichloroacetamide	2.920	0.94
Propionamide	0.880	2.41	Trichloroacetamide	3.630	0.42
Butyramide	0.865	2.11	Benzamide	1.580	3.72
N-Methylformamide	0.980	2.48			
N,N-Dimethylformamide	0.490	1.24			
N,N-Diethylformamide	0.29	1.24	Urea	1.96	4.96
N,N-Dibutylformamide	0.230	0.52	Methylurea	1.47	3.72
N-Methylacetamide	0.490	1.24	Ethylurea	1.37	3.65
N,N-Dimethylacetamide	0.000	0.00	N,N-Dimethylurea	0.98	2.48
N-Ethylacetamide	0.390	1.17	Tetraethylurea	0.00	0.00

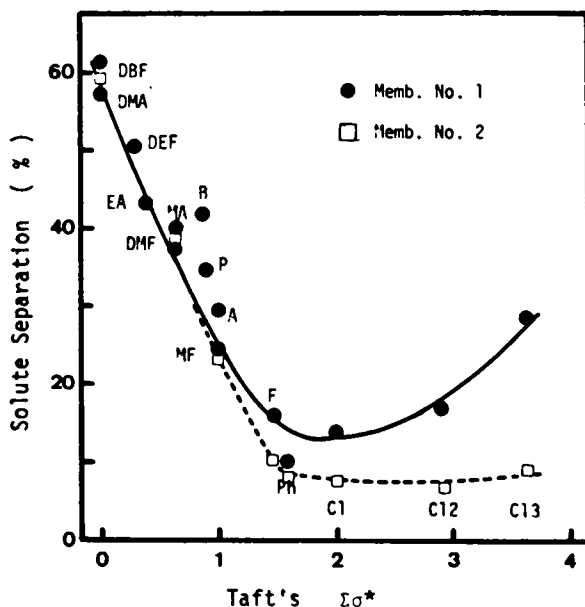


Fig. 3 - 9 Relationship between solute separation of amides and Taft's $\sum\sigma^*$ value

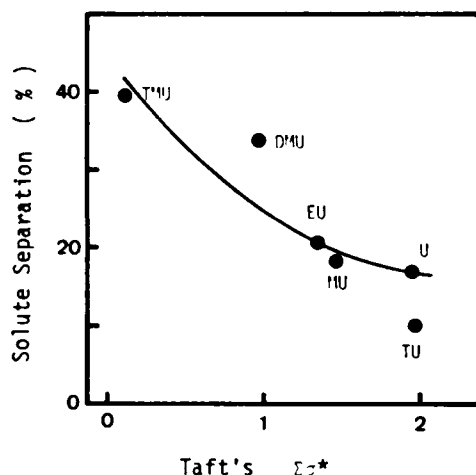


Fig. 3 - 10 Relationship between solute separation of ureas and Taft's $\Sigma\sigma^*$ value

アミド、尿素化合物ともに $\Sigma\sigma^*$ 値が大きくなると分離度が減少する傾向を示し、カルボニル基の塩基性（電子密度）や、水和状態（分配係数 P または溶解パラメーター）などとの関係よりもその相関が強いと判断できる。アミド化合物では、 C -アルキル化アミドの $\Sigma\sigma^*$ に対する分離度の値は、 N -アルキル化アミドのそれに比べて高くなっており、(3-7) 式によって求めた $\Sigma\sigma^*$ 値が必ずしも妥当なものでないかもしれない。表 3-3 の電子密度を見ると、 N -アルキル基の置換によってはカルボニル酸素上の電子密度はほとんど増加せず、アルキル基の電子供与性に対して窒素が遮蔽効果をもつことを示唆しているが、Taft の極性置換基効果に対する窒素原子の遮蔽効果は不明であり、かつ、以下の議論においても必ずしも重大な影響をもつと考えられない。

クロロアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミドの3つは、 $\Sigma\sigma^*$ 値の増加にもかかわらず分離度が大きくなる傾向を示し、他のアミド化合物とは逆の傾向であった。しかし、膜 2 (NaBr の分離度 $f = 82\%$) を用いた場合、 $\Sigma\sigma^*$ 値が 1.5 以下の溶質の分離度は、膜 1 (NaBr の分離度 $f = 88\%$) の場合とはほぼ等しいが、上記 3 種類の溶質は膜 1 に比べて分離度が大きく低下し、かつ、 $\Sigma\sigma^*$ 値によらずほぼ一定の値を示した。これらクロロアセトアミド類は、分配係数 (P)、溶解パラメーター (δ) と分離度とを比較した場合の 図 3-5、3-7 に示すように、他のアミド類とは異なったグループに属してはいるが、その傾きにおいては同じ傾向であったことを考慮すれば、置換基の極性効果だけの影響と考えることは十分ではない。置換基は、官能基の極性におよぼす影響の他に立体的な影響因子をもっており、Taft は立体反換因子 E_s を $\Sigma\sigma^*$ とは分離して求めている。²⁸⁾ クロロアセトアミド類の E_s

値はそれぞれ、 ClCH_2- (-0.24), $\text{Cl}_2\text{CH}-$ (-1.54), $\text{Cl}_3\text{C}-$ (-2.06) であり、 CH_3- (0.00), $n\text{-C}_3\text{H}_5-$ (-0.36) に比べて立体的な反換の影響が大きく、表 3-9 からわかるように立体反換因子 E_s が大きくなるにしたがって分離度が高くなる。また、クロロアセトアミド類のように E_s 値と分離度の関係が支配的である場合には、膜の性能にも依存し、NaBr の分離度の低い膜 (Memb. 2) においては立体反換因子の影響は小さいといえる。すなわち膜の緻密さは溶質の極性因子よりも立体因子の方に大きく影響するといえる。

溶質の膜透過における自由エネルギー関数である溶質透過パラメーター (D_{AM}/Kd) と、Taft の $\Sigma\sigma^*$ 値との関係を 図 3-11, 3-12 に示す。立体因子 E_s の影響を強く受けるクロロアセトアミド類を除いて、 $\ln(D_{AM}/Kd)$ と $\Sigma\sigma^*$ の間には直線関係が成り立った。最小二乗法によって求めた直線式はそれぞれ次のようになった。

膜 1, アミド $\ln(D_{AM}/Kd) = 1.47 \Sigma\sigma^* - 7.48$ (3 - 9)

膜 2, アミド $\ln(D_{AM}/Kd) = 1.92 \Sigma\sigma^* - 8.49$ (3 - 10)

膜 2, 尿 素 $\ln(D_{AM}/Kd) = 1.52 \Sigma\sigma^* - 7.54$ (3 - 11)

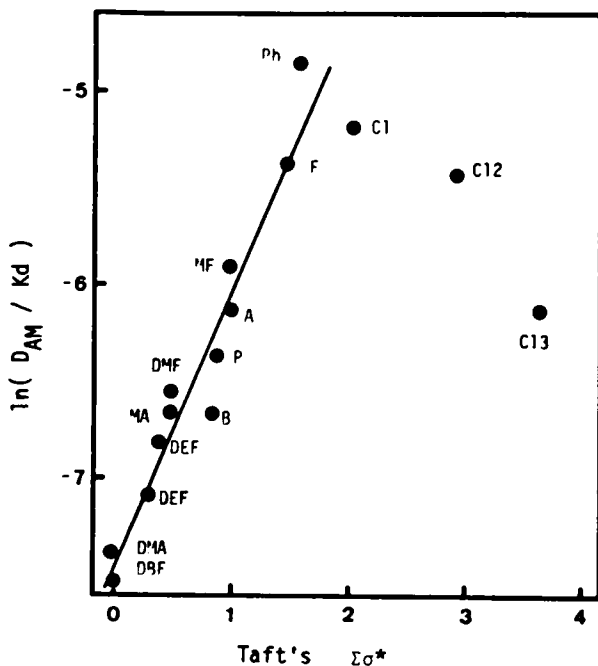


Fig. 3 - 11 $\ln(D_{AM}/Kd)$ vs. Taft's $\Sigma\sigma^*$;
amides

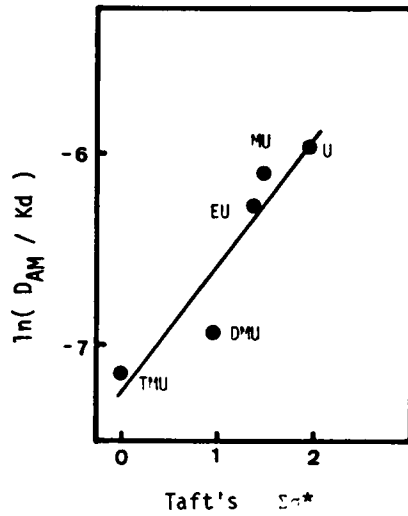


Fig. 3 - 12 $\ln (D_{AM} / K d)$ vs. Taft's $\Sigma\sigma^*$;
ureas

また、クロロアセトアミド類に顕著に現われる立体因子の影響をも含めるために、 $\Sigma\sigma^*$ と ΣEs を一次結合とした (3-12) 式を用いて検討した。

$$\ln (D_{AM} / K d) = \ln C + \rho^* \Sigma\sigma^* + \delta^* \Sigma Es \quad (3 - 12)$$

(C : 定数)

2 種類の膜において、アミド化合物について二重回帰法によって求めた式は次のようになった。

$$\text{膜 1} \quad \ln (D_{AM} / K d) = 0.47 \Sigma\sigma^* + 0.46 \Sigma Es - 7.59 \quad (3 - 13)$$

$$\text{膜 2} \quad \ln (D_{AM} / K d) = 0.97 \Sigma\sigma^* + 0.41 \Sigma Es - 7.63 \quad (3 - 14)$$

(3-13), (3-14) 式の右辺の値と、表 3-1 に示した $\ln(D_{AM}/Kd)$ との関係を図 2-13, 2-14 に示す。

$\ln(D_{AM}/Kd)$ と Taft の $\Sigma\sigma^*$, ΣEs 値との間に直線関係が成り立つことは Matsuura ら^{29) - 31)} や野村³²⁾ によっても示されており、官能基をもつ広範な非電解質化合物の透過性を置換基効果として整理できると言える。

Taft の置換基定数は、溶質の分離度、膜透過パラメーターを予測する上で重要な因子となっていることが明らかとなった。(D_{AM}/Kd) は (1-20) 式における係数 B と等しく、分離度 (f) と $\Sigma\sigma^*$, ΣEs との関係は次のように表わすことができる。

$$f = \frac{J_V^*}{J_V + C \exp(\rho^* \Sigma \sigma^* + \delta \Sigma E_s)} \quad (3 - 15)$$

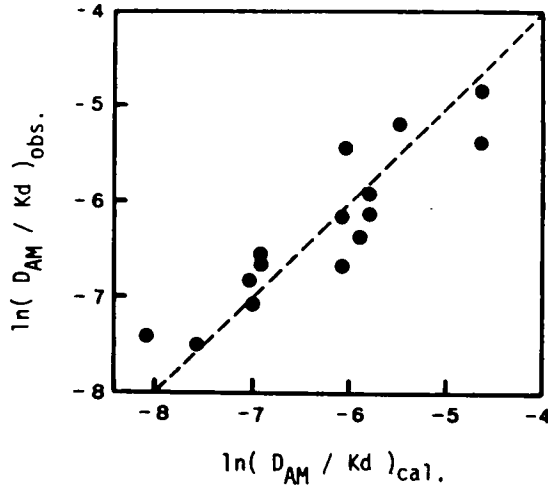


Fig. 3 - 13 $\ln(D_{AM} / Kd)_{cal}$ vs. $\ln(D_{AM} / Kd)_{obs}$
Memb. No. 1

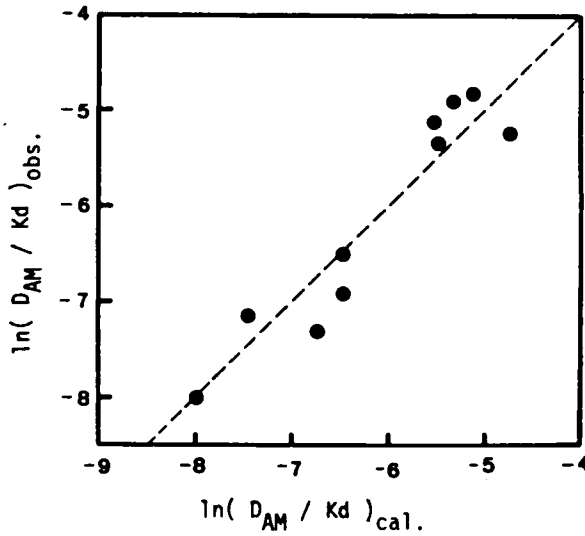


Fig. 3 - 14 $\ln(D_{AM} / Kd)_{cal}$ vs. $\ln(D_{AM} / Kd)_{obs}$
Memb. No. 2

Hammett や Taft の置換基定数は、本来の定義式 (3-6) から、官能基の求核反応における反応の活性化エネルギーにおよぼす置換基効果として考えられたものであり、溶質の膜透過のように反応を伴わない系においても Taft 則が成り立つという理論的根拠は十分ではない。しかし、水-1-オクタノール系の分配係数 (P) が Hammett の置換基定数とよい相関をもつことなどもあり³³⁾ また、分配係数 (P) や溶解パラメーター (δ) のような自由エネルギー関数が、分子中の各構成要素の和として近似しうるように、有機化合物の自由エネルギー関数はその構造との間に経験則として自由エネルギー直線関係 (FELR) をもつことが多い。非電解質有機化合物の膜透過においても、何らかの自由エネルギー直線関係が認められ得るだろうし、この場合、Taft の置換基定数との相関が最も高かったものと言える。Glueckauf³⁴⁾ や菅原³⁵⁾ の細孔モデルのように理論的に溶質の膜透過性を推定できるというものではないが、彼らのモデルは、溶質がイオンである場合にはほぼ限られることを考えるならば、(3-12) 式は経験則として十分意味をもつと考えられる。

3・5 アミド化合物と塩化ナトリウム混合系における分離特性

アミド化合物の単一成分系での逆浸透法による透過性について今まで検討してきたが、さらに、アミド化合物と塩化ナトリウム混合系では、それぞれの溶質の透過性がどのような影響を受けるかという点について検討を加える。用いたアミド化合物は、1) ホルムアミド、2) アセトアミド、3) ブチルアミド、4) N, N-ジメチルホルムアミド、5) N, N-ジブチルホルムアミドである。アミド化合物の濃度は約 10 mmol/l、塩化ナトリウムの濃度は 10~30 mmol/l とした。混合系における溶質分離度 (f) を、それぞれの溶質の単一成分系における分離度と比較した。表 3-10 に示すように、塩化ナトリウムの分離度は、混合系においてもほとんど変化しないが、ごくわずかに低下する傾向があった。ホルムアミドは、単一成分系で $f = 8.52$ (%) に対し、NaCl の添加によって $f = 16.3 \sim 18.8$ (%) と分離度は高くなった。アセトアミドにおいても分離度が 3~9% 程度増加しているが、他のアミド化合物では分離度の増加は 3% 以内であった。単一成分系で分離度の低い溶質は、NaCl の添加によって分離度が高くなる傾向が強いと言える。

菅原³⁶⁾、Hodgeson³⁷⁾、Agrowal³⁸⁾ らによる電解質混合系に関する研究、また、5 章における結果から、電解質のみを溶質とする場合、単一成分において分離度の低い溶質は、混合系においてはより低くなる傾向がある。また、Matsuura ら³⁹⁾ によると、アルコール類の混合系に関するものでは、混合系においても分離度に変化がないことを示している。アミド-NaCl 系の場合は、これらのいずれの傾向とも異なったものであり、NaCl の共存によってアミド化合

物のセルロースアセテート膜に対する分配が小さくなる傾向があると考えられる。

Table 3 - 10 Experimental results of amide and NaCl mixture system

Amide & conc. (m mol/l)	NaCl conc. (m mol/l)	$J_v \times 10^4$ (cm / sec)	Solute Separation (%)		
			Na ⁺	Amide	
Formamide	-	9.6	5.644	97.6	-
	8.80	-	5.292	-	8.52
	9.65	9.7	5.108	97.4	16.3
	9.45	22.6	4.999	97.6	18.8
	9.65	36.0	4.894	97.4	17.8
Acetamide	-	9.9	4.919	98.0	-
	9.97	-	4.830	-	23.1
	10.3	9.5	4.756	97.1	26.3
	10.7	20.7	4.595	96.4	31.6
	10.9	32.8	4.503	96.1	29.7
Butyramide	-	12.2	4.713	97.1	-
	11.1	-	4.751	-	42.6
	11.0	10.5	4.642	96.7	42.5
	10.6	21.3	4.665	96.1	38.4
	11.0	34.0	4.415	95.9	43.0
N,N-Dimethyl-formamide	-	11.3	5.128	97.6	-
	10.0	-	5.025	-	40.5
	10.2	9.7	4.937	97.1	43.4
	10.6	21.2	4.864	96.8	43.3
	10.7	35.5	4.661	96.8	42.1
N,N-Dibutyl-formamide	-	14.1	4.921	97.8	-
	8.85	-	3.562	-	44.0
	9.06	9.6	3.418	97.6	46.2
	9.43	20.5	3.081	97.3	47.0
	9.24	33.5	3.302	97.3	45.0

3・6 ま と め

アミド、尿素化合物のセルロースアセテート膜による分離に関する実験的な検討を行ってきたが、その結果は次のようにまとめることができる。

- (1) アミド、尿素化合物は、NaCl などのような電解質に比べて極めて分離度が低く、かつ、置換基の炭素数が増加するにしたがって分離度は増加する。種々の溶質間の分離度の差は、2章で示したような電解質の場合よりも大きいものであった。
- (2) アミド化合物と NaCl 混合系においては、それぞれの単一成分系における分離度に比べて NaCl の分離度はいくぶん低下し、アミド化合物の分離度は高くなる傾向を示した。とくに、ホルムアミド、アセトアミドではこの傾向は著しかった。
- (3) カルボニル基の酸素原子上の電子密度と分離度との間に相関は認められず、官能基の塩基性が溶質の透過性を支配する因子とは言えなかった。一方、溶質分子の親水性が高いもの(水-1-オクタノール系での分配係数が小さい、または、溶解パラメーターが大きい)ほど、溶質透過性が高くなる傾向が認められた。
- (4) 溶質の透過性は、Taft の置換基定数 ($\Sigma\sigma^*$, ΣE_s) との間により相関が認められ、溶質透過パラメーター $\ln(D_{AM}/Kd)$ および、分離度 f と Taft の置換基定数とは次の関係をもつことが明らかとなった。

$$\ln(D_{AM}/Kd) = \ln C + \rho^* \Sigma\sigma^* + \delta^* \Sigma E_s$$

$$f = \frac{J_v}{J_v + C \exp(\rho^* \Sigma\sigma^* + \delta^* \Sigma E_s)}$$

この結果、官能基をもつ多くの非電解質化合物の Taft の置換基定数から、透過性を比較することができる。

文 献

- 1) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 大槻芳伸, 岩井重久: 日化, 1978, 1
- 2) S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 4, 201
(1965)
- 3) J. E. Anderson, S. J. Hoffman, and C. R. Peters; J. Phys. Chem.,
76, 4006 (1972)
- 4) A. W. Duvel, Jr., and T. Holfgott; J. W. P. C. F., 47, 57 (1975)
- 5) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 15,
2905 (1971)
- 6) Idem.; ibid., 16, 1663 (1972)
- 7) Idem.; ibid., 17, 3661 (1973)
- 8) H. K. Lonsdal, U. Merten, and M. Tagami; ibid., 11, 1807 (1967)
- 9) T. Matsuura, and S. Sourirajan; ibid., 16, 2531 (1972)
- 10) 神沢千代志, 石坂誠一; 工化誌, 22, 1227 (1969)
- 11) E. Hindin, P. J. Bennett, and S. S. Narayanan; Water & Sewage
Work, 116, 466 (1969)
- 12) S. Manjikian, S. Loeb, and J. W. McCutchan; Proc. First Inter.
Symp. Water Desalination, (1965)
- 13) I. O. Blake, and M. Rubio; Theoret. Chim. Acta., 36, 221 (1975)
- 14) J. Ladell, and B. Post; Acta. Cryst., 7, 559 (1954)
- 15) S. T. Elbert, and E. R. Davidson; Int. J. Quantum Chem., VIII,
857 (1974)
- 16) J. E. Warsham, Jr., H. A. Levy, and S. W. Peterson; Acta. Cryst.,
10, 319 (1957)
- 17) L. Pauling, 小泉正夫訳「化学結合論」共立出版 (昭和37年) P. 201
- 18) S. Searles, M. Tamres, and G. M. Barrow; J. Amer. Chem. Soc.,
75, 71 (1953)
- 19) T. Kagiya, Y. Sumida, and T. Inoue; Bull. Chem. Soc. Japan, 41,
767 (1968)
- 20) ref. No. 17), P. 405
- 21) J. A. Pople, and D. L. Beveridge; " Approximate Molecular Orbital
Theory " McGraw-Hill, (1970)

- 22) C. C. W. Chang, C. A. Veis, and F. Jacobs; J. Amer. Chem. Soc., 89, 2219 (1965)
- 23) A. Leo, C. Hansh, and D. Elkins; Chem. Rev., 71, 525 (1971)
- 24) R. Aveyard, and R. W. Mitchell; Trans. Faraday Soc., 65, 2645 (1969)
- 25) 竹口紀晃, 「水の構造と物性」(中恒正幸編) 化学の領域増刊 106号 (1974) P. 116
- 26) P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- 27) A. F. Barton; Chem. Rev., 75, 731 (1975)
- 28) R. W. Taft, Jr., " Steric Effects in Organic Chemistry " (ed. M. S. Newman) John Wiley & Sons, (1965) Chap. 13
- 29) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 17, 1043 (1973)
- 30) Idem.; ibid., 18, 3593 (1974)
- 31) T. Matsuura, M. E. Bednas, J. M. Dickson, and S. Sourirajan; ibid., 19, 2473 (1977)
- 32) 野村男次, 戸沢修美; 膜, 2, 65 (1977)
- 33) T. Fujita, J. Iwasa, and C. Hansch; J. Amer. Chem. Soc., 80, 5175 (1964)
- 34) E. Glueckauf; Proc. First Inter. Symp. Water Desalination, (1965) P.143
- 35) M. Sugahara; " Operational Parameters of Reverse Osmosis Process, Applied to Waste Treatment " (1978) Chap. 4
- 36) M. Sugahara, Y. Kiso, T. Kitao, Y. Terashima, and S. Iwai; J. Chem. Eng. Japan, 11, 366 (1978)
- 37) T. D. Hodgeson; Desalination, 8, 99 (1970)
- 38) J. P. Agrowal, and S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 9, 12 (1970)
- 39) T. Matsuura, M. E. Bednas, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 18, 567 (1974)

第4章 高分子溶液による膜面汚れ ダイナミック膜の形成

4・1 はじめに

高分子やコロイド溶質の膜分離の研究の多くは、限外濾過法によって行われており、分離・濃縮を目的とする限りでは、操作圧の低い限外濾過法は有効性がある。脱塩性の高い逆浸透膜では、巨大分子やコロイドは、膜の篩作用によってほぼ完全に阻止され、限外濾過法などの後の高次処理法として逆浸透法が用いられる例がある²⁾。膜法による水処理（濃縮）においては分離性に加えて、溶液の透過速度を高い状態に維持することが要求される。逆浸透法を長時間連続運転すると、膜自体の変性（圧密化・加水分解・微生物の繁殖等）や、コロイドなどの沈着による膜汚れによって、透過速度が減少し、膜の交換・洗浄または廃水の前処理（懸濁物質の除去・pH調整など）が必要とされる。本章では、逆浸透法を廃水処理に利用する上で問題となる膜面汚れの形成に関して、基礎的な検討を加える。この現象は、溶液中のコロイドや懸濁物質が膜面上にゲル層を形成するためと考えられており³⁾、限外濾過法の目づまり現象や、ダイナミック膜の研究に負うところが大きい。

コロイド物質や懸濁物質によってゲル層が形成される程度は、溶質の形・大きさ・水和の程度によって異なり、Blattら⁴⁾が限外濾過膜に対して示した目安は、次のようなものである。

主鎖がフレキシブルな糸状水溶性高分子	2～3 wt %
多糖類のように主鎖がフレキシブルでない水溶性高分子	< 1.0 wt %
タンパク質・核酸などの高次構造の高分子	10～30wt %
直径1 μm以下の顔料や鉱物性分散物	5～25vol %
ポリマーラテックス	50～60vol %

しかしながら、溶質のゲル層形成の機作については、十分な研究がなされているとは言えない。水溶性の合成高分子を溶質とした場合のゲル層の形成能を調べ、ゲル層の形成機作について検討を行い、さらに2・3章で述べた低分子溶質の膜透過性との関連についても検討を加えた。

4・2 実 験

4・2・1 逆浸透実験

逆浸透装置は、2章で述べた回分式オートクレーブを用い、セルロースアセテート膜も同様の方法で製膜したものをを用いた。膜は、80~83°Cで熱処理したものを、80kg/cm²で2昼夜圧密化したものを実験に供した。溶液透過速度の長時間にわたる経時変化を測定する場合、適宜、透過液を原液側にもどして、原液の濃度変化が少なくなるように注意した。経時変化を測定しない場合には、加圧開始後、2時間以上経過した後、溶液透過速度が一定になっていることを確かめて、それを測定値とした。操作温度は21~22°Cとし、操作圧力は通常30kg/cm²とした。溶液透過速度の圧力依存性は5~60kg/cm²の範囲で調べ、その場合、最も高い圧力で測定した後、順次減圧して、所定の圧力に調整してから、2~3時間経過したあと安定した溶液透過速度を測定した。攪拌速度については通常500r.p.m.で行ったが、低分子溶質の場合とは異なり500r.p.m.以上においても攪拌速度が透過性に影響をおよぼす場合があり、この場合、500~1000r.p.m.の範囲で所定の攪拌速度において実験を行った。

実験に使用した溶質は高分子電解質として、カルボキシメチルセルロース・ナトリウム塩 (CMC)、ポリアクリル酸ナトリウム (PAA、平均重合度 D.P. = 30 000~40 000)、ポリエチレンイミン (PEI)を用い、非電解質としては次のものをを用いた。ポリエチレングレコール (PEG) 600, (Mwt = 570~630), 2 000 (Mwt = 1 800~2 200), 6 000 (Mwt = 15 000) ポリビニルアルコール (PVA) (D.P. = 500), ポリアクリルアミド (PAA) (D.P. = 10 000), デキストラン (Mwt = 195 000), ポリビニルピロリドン (PVP) 25, (Mwt = 24 500), PVP (K-90) (Mwt = 700 000), メチルセルロース (MC) -15, MC-8 000。これら溶質を市販品のまま使用し、濃度は0.5 g/kgH₂O~10g/kgH₂Oの範囲とした。溶液の調整は、60°~70°Cに加温して、攪拌器で激しく攪拌しながら溶解させた。ただし、デキストランは加温せずに溶解させた。1昼夜以上の攪拌の後でも非溶解成分が存在する場合には、グラスフィルター (G-1)を用いて濾過した溶液を用いた。この非溶解成分の重量は無視しうる程度に十分小さいものであった。高分子電解質のpHを変化させる場合は、塩酸 (1:1)を用いてpHメーターによって調整した。

4・2・2 測定

高分子溶質の濃度測定は、TOC分析計 (Oceanography International Corp. Model 0524 BHR)を用い、各高分子溶液を標準試料として行った。

高分子溶液の粘度の測定は、オストワルド型の粘度計を用いて純水に対する相対粘度を求めた。溶液の調整は前述の方法にしたがい、濃度は1 g/kgH₂Oと10 g/kgH₂Oとした。測定は25°Cの水浴中で行った。

4・2・3 高分子溶液に対するビフェニルの溶解度の測定

各高分子の単量体当りの濃度が0~0.5 (mono mol/l)となるものを数種類調整し、それ

を約20mlずつ試験管に入れる。次に、よく粉碎したビフェニル（約0.2 g）を加え、試験管に栓をして激しく振とうした後、この試験管を60℃の水浴中に浸した。時々振とうしながら、水浴中で約3時間加熱し、ビフェニルを溶解させた後、20～22℃の恒温室で平衡になっている水浴（20～21℃）中に浸して、1週間以上静置し、ビフェニルの溶解が平衡に達するようにしてビフェニルの溶解度を測定した。測定に際し、不溶のビフェニルを除去するために、ガラスウールをつめたゴム管を先端に取り付けたビベットを用いて、試料を採取した。この試料中のビフェニル濃度を紫外分光光度計（島津製作所 Model UV-200）を用い、ビフェニルの最大吸収波長である248 nmにおける吸光度から求めた。この場合対照溶液としては、同一濃度の高分子溶液を用いた。水に対するビフェニルの溶解度は 4.85×10^{-5} mol/l とした⁵⁾。

4・3 溶液透過速度の経時変化⁶⁾

4・3・1 長時間運転における経時変化

逆浸透において、溶液透過速度を低下させる要因のうち、高分子溶質によって膜面汚れが起る場合の透過速度の経時変化について、検討を行った。逆浸透膜は実験に供する前に80kg/cm²の圧力で十分に圧密化を加えており、実験の前後で、純水透過速度に差はなかった。PEG（600、2000、6000、20000）の0.5～1.0 g/kgH₂O 溶液の結果を図5-1～5-4に、PVA、1.0 g/kgH₂O、PVP（25）、CMC各0.1 g/kgH₂Oの結果をそれぞれ、図4-5～4-7に示す。各溶液において、5日間前後の連続運転では、透過速度（Jv）は、ほとんど減少せず、加圧開始から数時間で、比較的安定した透過速度を得ることができた。PVP 25、PEG 600 溶液の濃度の低い場合には、時間経過とともに、Jvはいくぶん低下するが、濃度が高い場合、Jvの経時変化は少なかった。

ほとんどの溶質について、分離度は99%以上であり、膜によって高分子は、ほぼ完全に阻止されているが、分子量の低いPEG 600、PEG 2000では、分離度が90～98%となり、溶質が膜透過性をもつことがわかる。高分子の分子量は、平均分子量で表わされているので、セルロースアセテート膜ほどの程度の分子分画性があるのか正確に定できないが、3章で用いたジブチルホルムアミド（DBF）の分子量が158であることをも考慮すると、分子量が数百程度のものであれば、膜透過性をもつと言える。

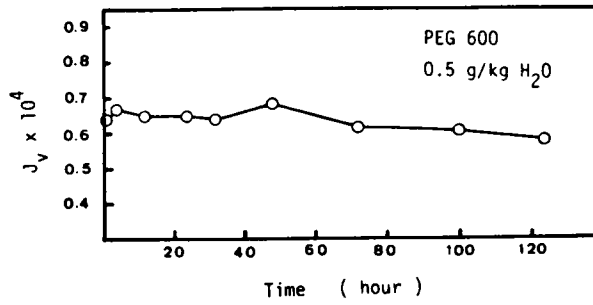


Fig. 4 - 1 Relationship between J_v and time

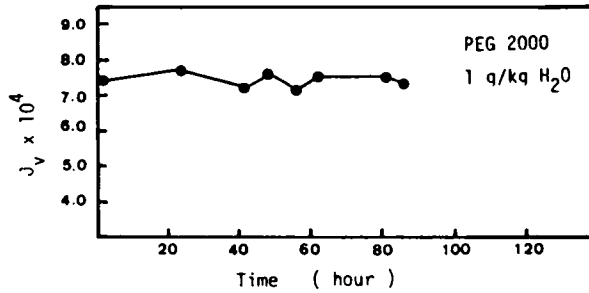


Fig. 4 - 2 Relationship between J_v and time

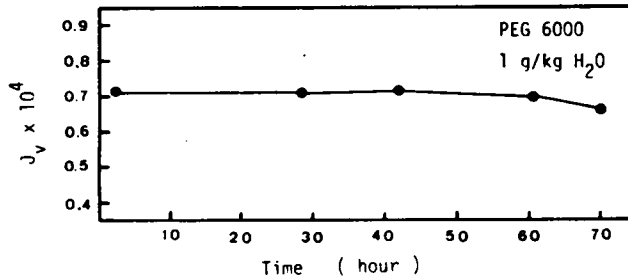


Fig. 4 - 3 Relationship between J_v and time

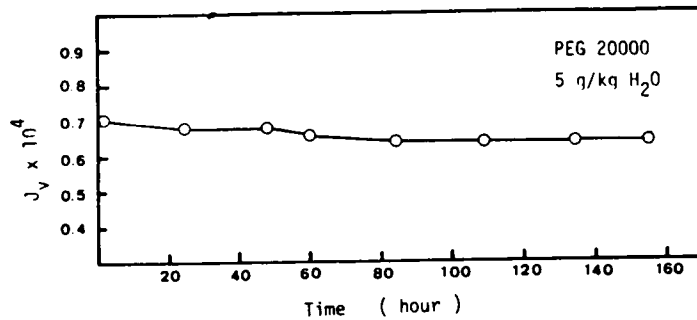


Fig. 4 - 4 Relationship between J_v and time

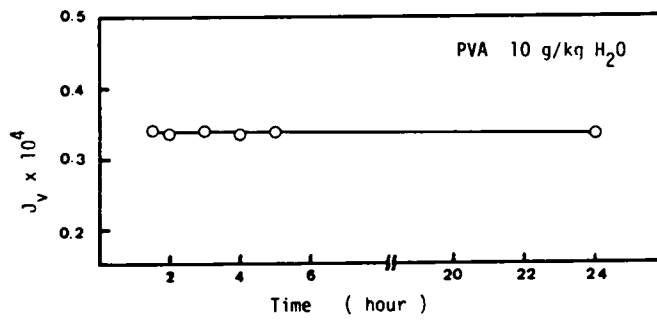


Fig. 4 - 5 Relationship between J_v and time

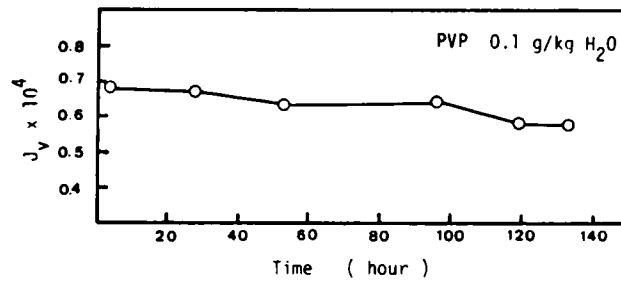


Fig. 4 - 6 Relationship between J_v and time

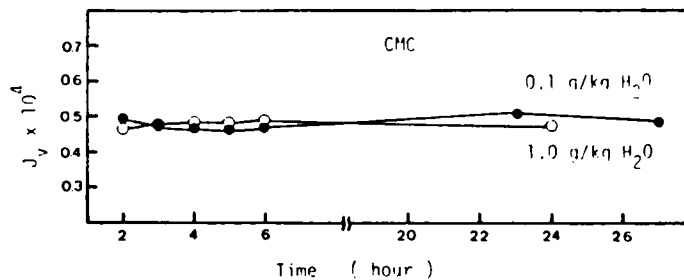


Fig. 4 - 7 Relationship between J_v and time

4・3・2 溶液透過速度の初期変化

溶液透過速度は、加圧開始後、数時間程度で安定化することがわかったことから、各溶質の膜汚れ現象を比較するためには、比較的短時間において、安定した溶液透過速度を用いて行うことができる。このため加圧開始後数時間の溶液透過速度 (J_v) の経時変化を求め、図4-8～4-13に示す。 J_v の安定期までは、次式に示すような傾向をもって J_v は減少するが、約2～3時間で J_v は安定することがわかった。

$$J_v = J_{v1} t^{-\alpha} \quad (4-1)$$

J_{v1} : 加圧1時間後の J_v t : 時間

α : 定数

このように、比較的高濃度な分子コロイドを含む溶液による膜汚れ現象は、原液濃度を一定に保てば、運転時間にはあまり影響を受けず、むしろ溶質の種類、およびその濃度によって、大きな影響を受けることがわかった。

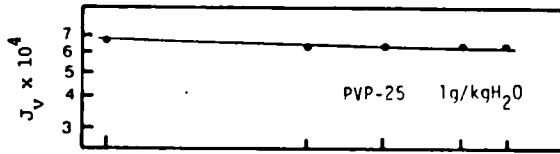


Fig. 4-8

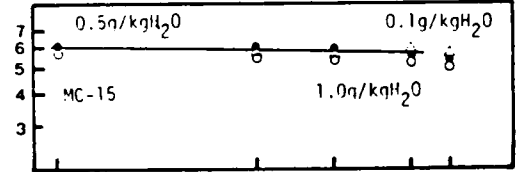


Fig. 4-11

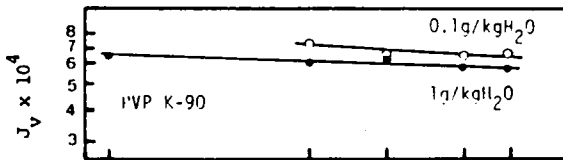


Fig. 4-9

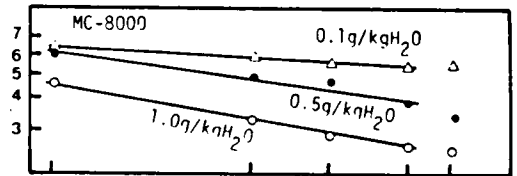


Fig. 4-12

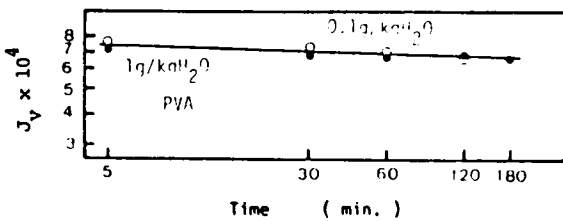


Fig. 4-10

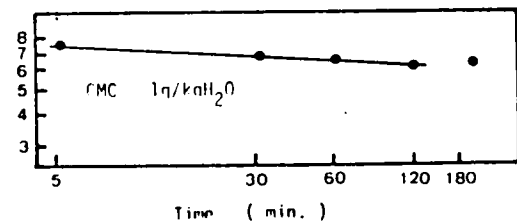


Fig. 4-13

Relationship between J_v and time

Relationship between J_v and time

4・4 非電解質高分子溶液

4・4・1 溶質濃度と溶液透過速度

ポリエチレングリコール (PEG 20 000) , ポリビニルアルコール (PVA) , ポリビニルピロリドン (PVP K-90, PVP25) , デキストラン, ポリアクリルアミド (PAAm) , メチルセルロース (MC 15, MC 8 000) などの非電解質高分子の 1 g/kgH₂O, または、10 g/kgH₂O 溶液、およびカルボキシメチルセルロースナトリウム塩 (CMC) , ポリエチレンイミン (PEI) , ポリアクリル酸 (PAA) など電解質高分子の 1 g/kgH₂O 溶液の透過試験を、通常 500 r.p.m. PAAのみは、1000r.p.m. の攪拌速度で行い、膜面汚れによる溶液透過速度の低下を調べた。その結果を純水透過速度 (J_w) に対する溶液透過速度 (J_v) の比で表わし、表 4-1 に示す。また表 4-1 には、各水溶液の水に対する相対粘度も示しておく。ここで用いたセルロースアセテート膜の NaCl の分離度は85%であり、これら溶質の分離度は全て99%以上であった。

Table 4 - 1 The permeability^(a) and the relative viscosity of polymer solutions

Polymer	1 g/kg H ₂ O		10 g/kg H ₂ O	
	J _v / J _w	[η] _{rel}	J _v / J _w	[η] _{rel}
PEG #20,000	0.835	1.062	0.908	1.515
PVA	0.858	1.037	0.807	1.467
PVP 25	0.844	1.014	-	-
PVP(K-90)	0.686	1.078	0.438	3.784
MC #15	0.727	1.167	-	-
MC #8000	0.325	2.048	-	-
PAAm	0.587	-	-	-
Dextrane	0.888	-	-	-
CMC	0.983	3.211	0.820	-
PEI	0.921	-	-	-
PAA ^(b)	0.934	-	-	-

(a) Pressure; 30 kg/cm², 500 r.p.m.

(b) Pressure; 30 kg/cm², 1000 r.p.m.

電解質高分子 (CMC, PAA, PEI) に比べ、非電解質高分子では、全体的に J_v/J_w は低く膜面汚れ現象が顕著であると言える。溶液透過速度の低かった PVP K-90, MC 8 000 溶液では、透過試験の終了後、セルロースアセテート膜を取り出すと、膜表面にゲル状物質が付着し

ていることが確認されたが、CMC, PAA のように溶液透過速度の大きいものでは、膜面上にゲル状物質は確認されなかった。PVP K-90, MC 8000 の場合のゲル層を濾紙を用いて拭き取り、純水で洗浄すると、容易に純水透過速度は元の値に回復した。溶液透過速度の著しい低下は、このようにセルロースアセテート膜面上にゲル層が形成されて、二重膜による抵抗を受けるためと考えられる。また、このゲル層は、簡単な洗浄で除去されることから、溶質高分子がセルロースアセテート膜の内部に侵入したものではなく、膜表面にブロックされて存在するものと考えられる。井川ら⁷⁾は、セルロースアセテート系の支持膜上に、MC を用いてダイナミック膜を形成させた後、電子顕微鏡を用いて、膜の断面を観察した結果、MC 分子がセルロースアセテート膜内部に侵入していないことを確認している。しかし、セルロースアセテートを裏返して用いた場合、PEG (1 g/kgH₂O) 溶液の J_v/J_w の値は、0.386 となり、正常な膜使用の場合の $J_v/J_w = 0.835$ に比べて極めて低く、かつ濾紙による拭き取りと、純水での洗浄によっては、純水透過速度は元の状態に回復しなかった。膜を正常な向きに装着して、長時間純水を透過させることによって、はじめて回復させることができた。セルロースアセテート膜を裏返した場合には、非対称膜であるセルロースアセテート膜のスポンジ層の内部に PEG が侵入するために、ゲル層の形成が容易となり、かつ、物理的洗浄では、容易に除去できなかったものと考えられる。ダイナミック膜の形成は、支持膜の細孔の大きさに依存すると判断できるが、逆浸透膜の正常な使用においては、膜の緻密層の表面に、溶質高分子がブロックされた型のゲル層と言える。

溶液透過速度と、各溶液の相対粘度との関係を比較すると、CMC のように相対粘度の高い溶液でも J_v/J_w が大きく、他の非電解高分子の場合でも、異なる溶液間においては、相対粘度の高いものほど、溶液透過速度が小さくなるという傾向は認められなかった。同種の高分子では、粘度の高いものは透過性が小さくなるが、これは後で述べる溶質の分子量依存性と区別して考えることはできない。

つぎに、高分子濃度と溶液透過速度の関係を検討するために、CMC, MC 8000, PVP K-90, PVA, PEG のそれぞれ 50mg/kgH₂O ~ 10 g/kgH₂O の濃度範囲における J_v/J_w を求めた結果を図 4-14 に示す。この結果から、溶質によって、溶液透過速度の濃度依存性は異った傾向をもっていることが明らかとなり、次のように分類することができる。

- (1) 低濃度領域から濃度依存性を示すもの (MC, PVP)
- (2) この濃度範囲では、濃度依存性を示さず、 $J_v/J_w = 0.8$ と一定であるもの (PEG, PVA)
- (3) 高粘性溶液にもかかわらず、溶液透過速度が純水透過速度にほぼ等しく ($J_v/J_w > 0.9$)、濃度依存性が少ないもの (CMC)

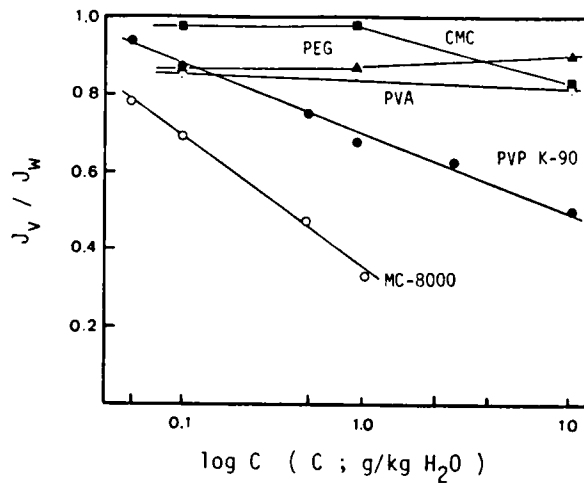


Fig. 4 - 14 Relationship between J_v / J_w and polymer concentration

溶液透過速度は、通常、攪拌速度にも依存すると考えられるが、30 kg/cm²の圧力下においては、上記(2), (3)グループに属するPEG, PVA, CMCにおいては、500 r.p.m.における溶液透過速度はほぼ一定であった。また、 J_v/J_w の低いMC (1.0 g/kgH₂O)でも、500 r.p.m.において、 $J_v/J_w = 0.329$ に対し、1000 r.p.m.において $J_v/J_w = 0.375$ であり、回転数の増加によって、それほど溶液透過速度は大きくならなかった。PVPは、これら溶質の中で最も攪拌速度によって溶液透過速度が変化したものであり、図4-15に示すように、1000 r.p.m.では、 J_v/J_w の値は大きくなったが、800 r.p.m.と1000 r.p.m.では、差はわずかであった。

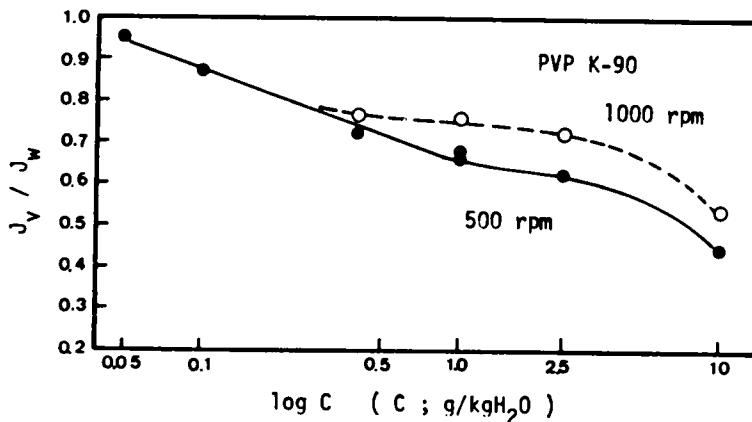


Fig. 4 - 15 The effect of stirring velocity on J_v / J_w

高分子溶液の透過現象のうち、膜面上にゲル層が形成されうる場合、透過速度を支配する因子は、(a)膜の抵抗、(b)ゲル層の抵抗、(c)ゲル濃度分極のいずれか、または、それらの和と考えられる。このうち、ゲル濃度分極は、図4-16に示すモデルで考えられる。

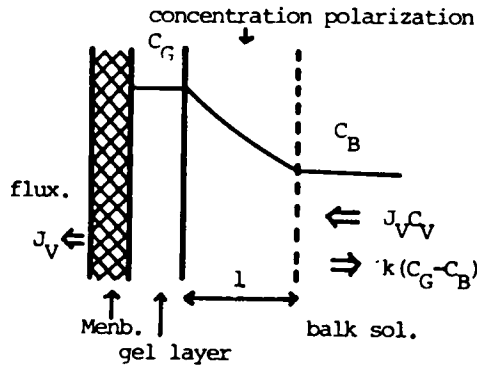


Fig. 4 - 16 The scheme of concentration polarization

J_V を溶液透過速度、 C を濃度境界層内で、バルク液との界面より距離 x の点における濃度、 D を溶質の拡散係数とすると、定常状態では次式となる。

$$J_V C = D \frac{dC}{dx} \quad (4-2)$$

膜面でのゲル層濃度 C_G 、バルク液濃度 C_B 、濃度分極層の厚さ l として (4-2) 式を積分すると次式を得る。

$$J_V = \frac{D}{l} \ln \frac{C_G}{C_B} \quad (4-3)$$

この式からは、膜透過速度は、膜間の圧力、逆浸透膜とは無関係であり、溶質の性質 (D 、 C_G) と、 l にのみ依存する。限外濾過法では、通常、膜の抵抗が無視され、(4-3) 式がよく用いられるが、逆浸透膜を用いる場合、膜による抵抗が大きく、透過速度の律速段階が、ゲル層および、ゲル濃度分極層だけと考えることはできない。そこで、逆浸透膜の溶液透過係数を A 、ゲル層および、ゲル濃度分極層の総括の溶液透過係数を A_G とすると、次のような関係式が成り立つ。

$$\left\{ \begin{array}{l} J_w = A_w \cdot \Delta P \quad (4-4) \\ J_v = A_G \cdot \Delta P_1 = A \cdot \Delta P_2 \quad (4-5) \\ \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 \quad (4-6) \end{array} \right.$$

ただし、 J_w は純水透過速度、 A_w は膜の純水透過係数、 A は膜の溶液透過係数であり、逆浸透膜によって高分子溶質はほぼ完全に除去されるから、 $A_w = A$ とおける。 ΔP_1 、 ΔP_2 はそれぞれ、ゲル層、膜における圧力降下を表わす。(4-3) ~ (4-5) を用いて、ゲル層の溶液透過係数 A_G を求めると、

$$A_G = A / \left(1 - \frac{J_v}{J_w} \right) \quad (4-7)$$

となる。Wang ら⁹⁾ も、限外濾過法においても、膜抵抗を考慮して(4-4) ~ (4-6) 式の関係と類似した関係式を導いている。

ゲル層の溶液透過係数 A_G と、溶液濃度との関係について PVP K-90, MC 8000 溶液における結果を図 4-17 に示す。PVP K-90, MC 8000 とともに $\ln A_G$ と $\ln C$ との間に直線関係が認められ、図 4-17 に示した濃度範囲では、次のような実験式が得られた。

$$\text{PVP K-90 : } A_G = 1.131 \times 10^{-4} \times C^{-0.50} \quad (500 \text{ rpm}) \quad (4-8)$$

$$\text{PVP K-90 : } A_G = 1.762 \times 10^{-4} \times C^{-0.52} \quad (800-1000 \text{ rpm}) \quad (4-9)$$

$$\text{MC 8000 : } A_G = 1.263 \times 10^{-4} \times C^{-0.66} \quad (500 \text{ rpm}) \quad (4-10)$$

$$A_G \text{ (cm/sec kg) } , \quad C \text{ (g/kg H}_2\text{O)}$$

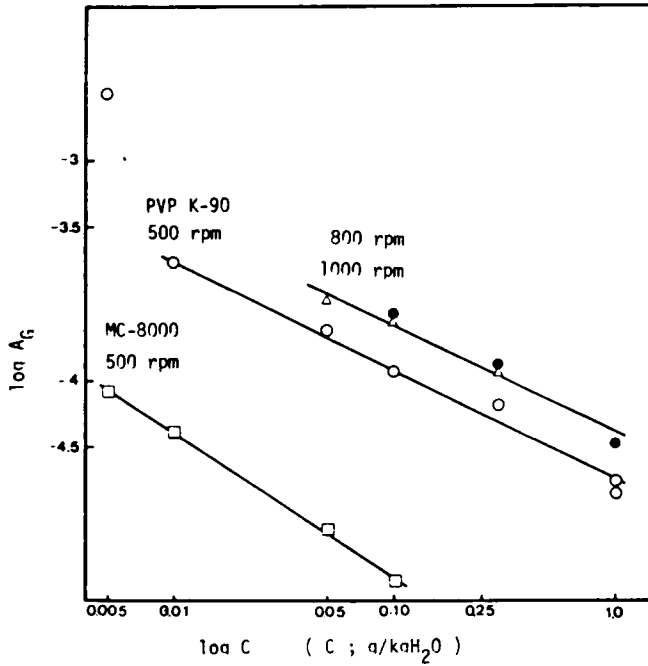


Fig. 4 - 17 $\log A_G$ vs. $\log C$ (C ; m mol/l)

4・4・2 溶液透過速度の圧力依存性

セルロースアセテート膜の純水透過速度は、高圧領域では、必ずしも、膜間圧力差に比例しないが、¹⁰⁾ 比較的低圧領域では、ほぼ圧力に比例する。図4-14において、 J_v/J_w が低い値を示したPVP (K-90) とMC-8000 1g/kg H₂O 溶液の透過速度の圧力依存性は、図4-18に示すように、圧力に比例する関係ではなく、圧力が高くなるにしたがって、溶液透過速度の増加率は、減少する傾向を示した。膜抵抗の小さい限外濾過法によって、高分子溶液を分離しようとする場合、膜間圧力差が数kg/cm以上になると、溶液透過速度は、圧力依存性を示さず、おもに、溶質の種類、溶質濃度、攪拌速度に依存するだけであることが知られている。^{8) 11) 12)}

溶液透過速度が圧力依存性を示さない範囲では、ゲル濃度分極モデルが有効であることは（4-3）式から明らかであるが、膜抵抗が大きく、かつ高い圧力領域においても、圧力依存性を示す場合、ゲル濃度分極モデルで議論することは十分でないことがわかる。

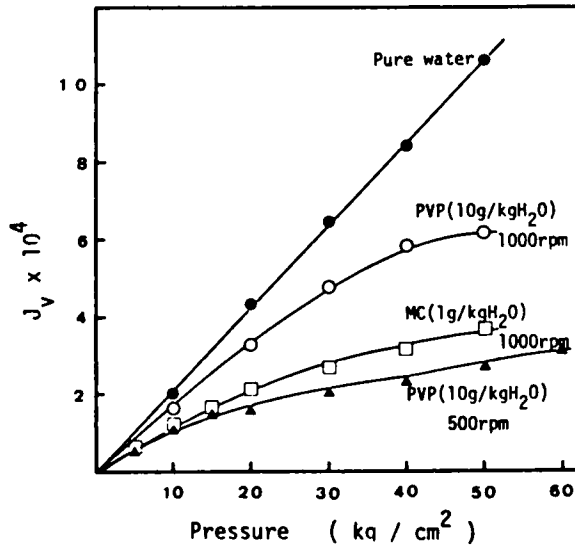


Fig. 4 - 18 The effect of pressure on J_V

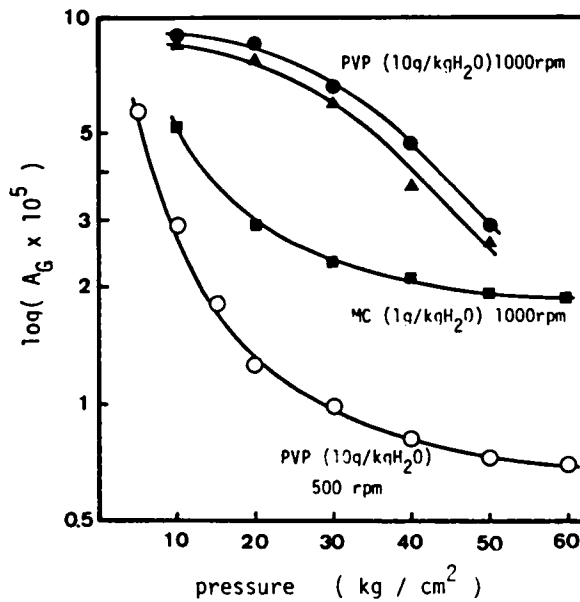
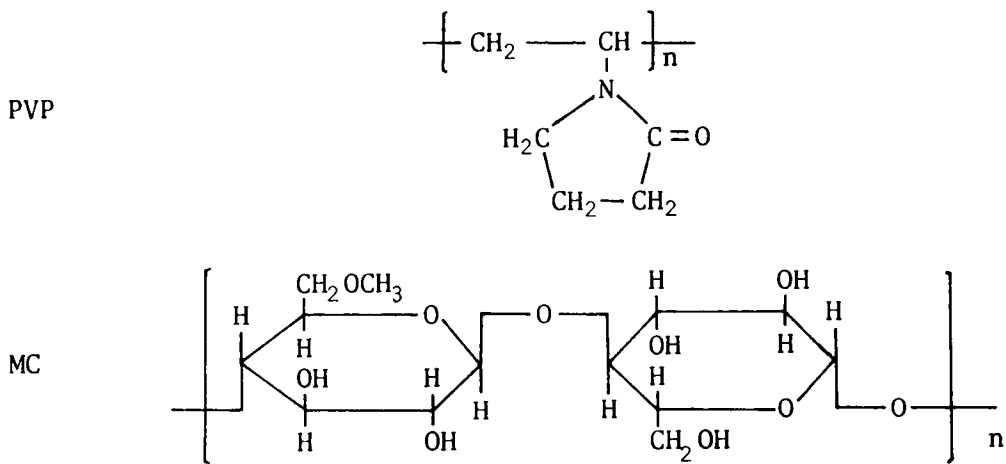


Fig. 4 - 19 The effect of pressure on A_G

膜間圧力差が60kg/cm²までは、膜の純水透過係数(A)は一定であったので、このAを用いて、(4-4)～(4-7)式に示すゲル層の溶液透過係数(A_G)を求め、A_Gと圧力との関係を検討し、その結果を図4-19に示す。PVP(K-90)は、攪拌速度の影響を受けやすいことが知られているので、500 r.p.m.と1000 r.p.m.における結果を示しておく。PVP・CMCともに、圧力の増加にしたがって、A_Gが低下しているが、これはゲル層が圧密化を受け、ゲル層の空隙率が減少して、ゲル層の抵抗が増大したことに起因すると考えることができる。PVP溶液の500 r.p.m.の場合と、1000 r.p.m.の場合を比較すると、500 r.p.m.の方では、低圧領域において、圧力効果が大きく、20 kg/cm²以上では、圧力効果が小さくなっているが、1000 r.p.m.では、逆に20 kg/cm²以上において、顕著な圧力効果を示している。攪拌速度は、おもにゲル層の厚さに影響し、攪拌速度の低い場合には、ゲル層の厚さが大きいと考えられることから、ゲル層が厚い場合ほど、圧密化を受けやすいと言える。また、MC溶液は、PVPに比べると圧密化を受ける程度は小さいと言える。ゲル層が圧密化を受ける場合は、高分子ゲルの弾性に関わるものであり、高分子鎖の長さ、およびその網目構造に依存すると考えられる。¹³⁾ PVPとMCの基本構造は下に示すものであり、一般的にMCの方が分枝が多いために、弾性率はPVPより小さく、そのためにゲル層が圧力によって変形する程度も小さくなり、A_Gの圧力依存性が小さく現われたものと考えられる。



この傾向は、Blattら⁴⁾が指摘した傾向と定性的に同じことである。このようにA_Gの圧力依存性から考えると、膜面汚れを起こす場合には、操作圧を高くすることが有利な操作条件とはならないことがわかる。

4・4・3 分子量依存性

高分子溶質は、モノマーの構造以外に、重合度によっても溶液透過性に影響を与えることは表4-1からも指摘されるが、この点を検討するために、PEG、PVP、MCの平均分子量の異なるものをえらび、1g/kgH₂O濃度における J_v/J_w を測定した結果を表4-2に示す。ただし、メチルセルロース（MC）に関しては、平均分子量ではなく、1%濃度での粘度（cps）で分類されているものを用いた。各溶質とも、平均分子量が大きいものほど、溶液透過速度が低くなる傾向を示した。

Table 4 - 2 The dependence of J_v / J_w on molecular weight of polymer

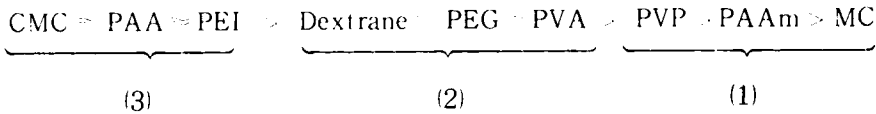
Polymer	av. mol. weight	J_v / J_w
PEG # 6000	7,800 - 9,000	0.872
PEG # 20000	ca. 15,000	0.835
PVP 25	24,500	0.844
PVP(K-90)	700,000	0.614
MC # 15		0.781
MC # 1000		0.618
MC # 1500		0.428
MC # 4000		0.404
MC # 8000		0.371

同一のモノマーから構成される高分子では、分子量が大きくなるにしたがって、溶液透過速度は低下する。表4-2の結果は、溶液粘度の増加にしたがって、溶液透過速度が低下する傾向を示しているようにも見られるが、すでに表4-1で示したように、異種高分子間においては、溶液透過性と粘度との間に相関が認められなかったことから、表4-2の結果を、粘度依存性として考えることはできない。むしろ、分子量が大きくなるにしたがって、高分子の溶解性が低下するために、ゲル層が形成しやすくなったものと考えられることができる。ゲル層の形成と溶解性との関係は、次項でさらに検討を加える。

4・4・4 高分子の疎水性とゲル層の形成

高分子の種類によって、溶質透過速度は大きく異なり、また、高分子の分子量にも依存する

が、本節で用いた分子量の最も大きい高分子でもって、溶液の透過性を比較すると、表 4-1, 図 4-14からはほぼ次のような傾向となる。



ただし、(1), (2), (3)は、4・4・1で述べた分類を示すものである。

溶液透過速度の低下は、ゲル層およびゲル層とバルク液側との境界における濃度分極層とによって支配されるが、 J_v/J_w の低い(1)グループの溶液の透過試験後取り出した膜には、明らかにゲル状物質の付着が認められた。ゲル層は、(a)溶質高分子がセルロースアセテート膜と親和性が高く、膜に吸着されやすい。(b)膜に吸着した高分子に対して、凝集する傾向が強いものによって、形成されやすいと言える。

低分子化合物の場合は、膜自体に吸着した状態と、膜の細孔内に水和した状態で侵入した状態と区別することは困難であるが、高分子溶質は、細孔内に侵入しないことから、吸着現象が認められるならば、膜自体への吸着と見なすことができる。ゲル層が形成される場合、まず、溶質高分子が膜に吸着し、immobileな高分子層が形成されると考えると、上に示した溶液透過性の序列は、高分子溶質の膜へ吸着の起こり易さと見なせる。この序列から一般的な傾向として、疎水性の高い分子がセルロースアセテート膜に吸着しやすいと言える。低分子溶質の場合においても、明らかに膜に吸着した現象と考えられるものがあり、2章で示した界面活性剤の透過速度の圧力依存性の特異な挙動などもそのひとつである。^{14) 15)} この場合には、溶質が膜の細孔壁を表面流によって透過すると考えられたが、Matsuuraら¹⁶⁾も無極性化合物を溶質とした場合、その透過は表面流によるものとしている。このように、膜自体への吸着現象と考えられる溶質は、疎水性の高い分子であることがわかり、高分子溶質の場合にも同様であり、ただこの場合には、ゲル層の形成といった異なった現象となって現われるものと言える。高分子溶質の疎水性、または、もっと広義に考えて、水に対する溶解性というものは、低分子化合物のように、官能基、置換基だけではなく、重合度・架橋度などによっても変化するので、モノマーの構造だけから、膜に対する親和性を判断することは十分ではない。

高分子溶質の疎水性は、高分子溶液に対するビフェニルなど、無極性化合物の溶解度を用いて比較することができる。純水に対するビフェニル溶解度を m_{31} , 高分子溶液に対するビフェニル溶解度を m_{32} とすると、次式で定義される γ は、高分子の無極性化合物であるビフェニルに対する親和性の尺度となる。

$$\gamma = m_{31} / m_{32} \quad (4-11)$$

$\gamma = 1.0$ となる高分子は、高分子の周りの水分子の疎水性水和が発達しており、ビフェニルの

ような疎水性水和した溶質に対して相溶性が高くなったものと言える。種々の高分子濃度における γ を測定した結果を図4-20に示す。ここで高分子濃度はモノマー濃度に換算したものをを用いている。

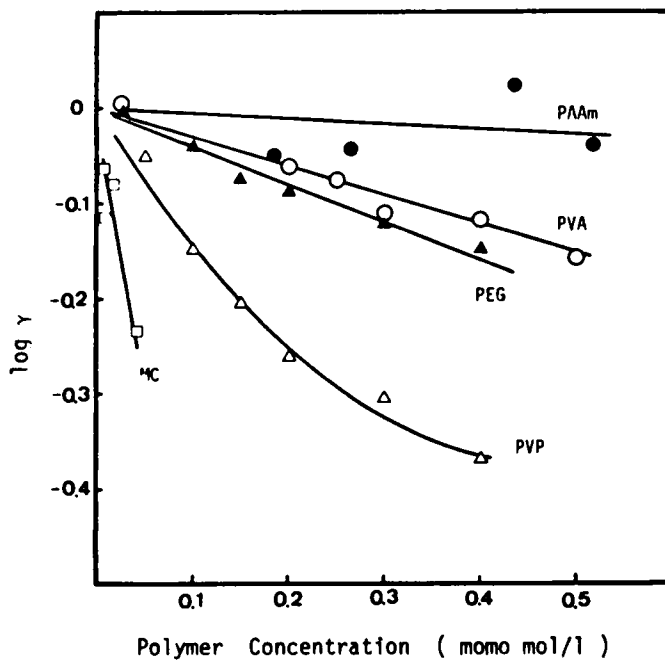


Fig. 4 - 20 Solubility of biphenyl in polymer solutions

Table 4 - 3 Setchénow constants of biphenyl

Polymer	$k_{32} / 2.303$ (1/mono mol)	
	from Fig.4-19	by Ise(ref.5)
PAAm	-0.06	-0.12
PVA	-0.30	-
PEG	-0.40	-0.25
PAA	-	-0.81
PVP	-1.32	-2.26
MC	-5.95	-

$\log r$ の高分子濃度 (m_2) に対する傾き k_{32} は Setchénow 定数と言われるものであり、高分子の疎水性を比較する上で有効である。¹⁷⁾ 図 4-20 から求めた Setchénow 定数と Ise ら⁵⁾ が求めた値とを表 4-3 に示す。この結果から、高分子の疎水性は次のような順に大きくなっていくと言える。

$$PAAm < PVA < PEG < PVP < MC$$

この序列は、先に述べた溶液透過速度の大きさの順序のほぼ逆であることがわかり、高分子のセルロースアセテート膜への吸着が、疎水結合によって起こるものであると判断することができる。

溶解パラメーター (δ) も疎水性に関する情報を与えるが、本来的には、分子の凝集エネルギー密度によって定義されているものであり、高分子間の相互作用、高分子-膜間の相互作用についての定性的な傾向を示すものである。この溶解パラメーター (δ) と、 J_v/J_w の関係を図 4-21 に示す。この溶解パラメーターの値は、種々の測定法によって異なり、それらの測定値と、^{18) 19) 20)} また、3章において述べたような Small の方法²¹⁾ に従って求めた値とを帯状にして示したものである。

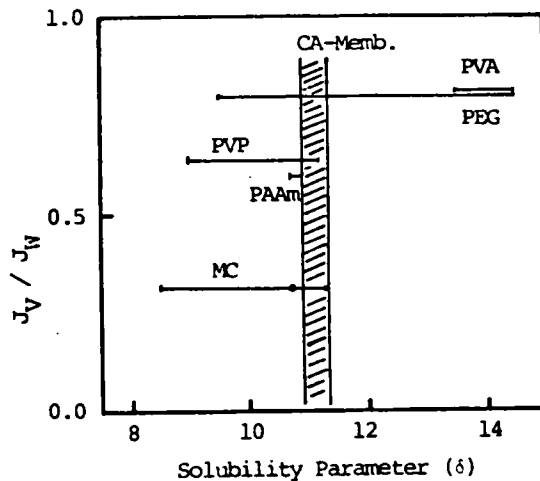


Fig. 4 - 21 Relationship between J_v / J_w and solubility parameter (δ)

溶液透過性が低かった(1)グループの溶質の δ は、セルロースアセテートより低い範囲にありまた(2)グループの溶質の δ は、セルロースアセテートより高い範囲に存在することがわかった。デキストランの δ の値は知られていないが、Hansen ら²²⁾ によると、PVP よりも大きい値であるとされており、上に述べた傾向と一致すると言える。

以上のように、セルロースアセテート膜面でのゲル層の形成能は、溶質の疎水性によって支

配され、CMC、PVA、PEG、デキストランのような親水性の高い高分子はゲル形成が小さく、溶液透過速度は低下しない。一方、MC、PVPのように、疎水性の高い高分子では、ゲル層が形成され易く、膜面汚れ現象が起りやすいという傾向が認められ、セルロースアセテート膜に対する吸着は、おもに疎水結合によるものと判断することができる。

4・5 高分子電解質溶液

高分子電解質溶液は、前節に述べたように、1g/kgH₂O 溶液では溶液粘性が高いにもかかわらず、J_v/J_wの値が、0.9以上であり、純水透過速度に近い値を示した。カルボキシルメチルセルロースナトリウム塩（CMC）、ポリエチレンイミン（PEI）は、攪拌速度が、500～1000 r.p.m.の範囲ではほとんど、透過速度に影響しなかったが、ホリアクリル酸ナトリウム（PAA）は、攪拌速度による影響を強く受けた。PAA 1g/kgH₂Oの溶液のpHは、8.50であり、このとき、1000r.p.m.ではJ_v/J_w = 0.934であったが、500r.p.m.では、J_v/J_w 0.93と大巾に低下した。しかし、pH = 3.85に調整した溶液では、1000r.p.m.でJ_v/J_w = 0.73となり、攪拌速度の影響は小さくなっていった。pHの高い領域では、PAAが解離しており、チクソトロピーとしての性質を強くもつために、溶液透過速度は、攪拌速度の影響を強く受けたものと考えられる。

Goldsmithら²³⁾も、限外濾過膜を用いて活性汚泥の濃縮を試みた結果、圧力損失が1kg/cm²以下であるにもかかわらず、透過速度が小さかったが、この原因をスラッジのチクソトロピー的性質に求めている。

高分子電解質では、解離基の存在が膜透過性を支配していることは、非電解質高分子溶液の透過性と比較すると明らかである。セルロースアセテート膜は、それ自体わずかに負の荷電をもっており、^{24) 25)} CMC、PAAの解離したカルボン酸基との間に静電反撓が生じると考えられる。CMC、PAA溶液のpHを変化させて、カルボン酸基の解離度を変化させた場合の膜透過の結果を表4・4および、図4・22に示す。解離度(α)は、次に示すKernの式²⁶⁾にしたがって求めた。

$$\alpha = \frac{1}{1 + (a_H / K_m)^{1-A}} \quad (4 - 12)$$

α：平均解離度， a_H：水素イオン濃度

K_m：基準解離定数， A：定数

K_mおよびAの値は、香川ら²⁷⁾の値を用いて、PAAではpK_m=6.16、A = 0.54、CMCでは

pK_m = 4.54 , A = 0.43 とした。

Table 4 - 4 The effect of pH on the permeability of solution

pH of feed sol.	Degree of dissociation	J _v / J _w		pH of flux
		1000r.p.m.	500r.p.m.	
CMC (1 g/kg H ₂ O)				
3.27	0.159	0.904		6.35
4.41	0.457	0.915		-
5.00	0.647	0.925		6.40
5.80	0.839	0.936		6.35
6.85	0.954	0.939		6.12
CMC (10 g/kg H ₂ O)				
3.45	0.193	0.693	0.637	6.45
6.88	0.956	0.701	0.663	6.60
PAA (1 g/kg H ₂ O)				
3.85	0.080	0.773	0.738	5.50-5.90
6.30	0.537	0.851	0.617	6.45
8.50	0.923	0.934	0.693	7.35

CMC 溶液では、pH による影響はわずかではあるが、pH が低下するにしたがって、溶液透過速度も低下する傾向が認められた。PAA 溶液は、全体に攪拌速度の影響を強く受けるが、1000 r.p.m.の結果では、pH が低く、解離度が低下するにしたがって、溶液透過速度は大きく低下した。pH が高く、ほとんどのカルボン酸基が解離した状態では、高分子鎖は、分子内のイオン間の反撓によって、伸びた状態になり、高分子鎖の表面荷電密度は大きくなる。この高分子の負電荷と、セルロースアセテート膜の弱い負電荷の間の静電的反撓によって、高分子が膜に接近することが防げられるために、ゲル層が形成され難いものと考えられる。解離度が低くなると、高分子自身でも静電的反撓が小さくなり、高分子鎖が糸まり状になるため、高分子の荷電密度は小さくなって、膜との反撓が小さくなり、ゲル層を形成しやすくなる。低分子カルボン酸の膜透過において、解離したカルボン酸イオンは膜との反撓によって、高い分離度をもつが、未解離カルボン酸は、ほとんど分離されないか、または負の分離度を示し、膜に対する親和性が水分子と同等、もしくはそれ以上であると言われている。CMC, PAA が未解離の場合も、膜に吸着しやすくなると考えられるが、一部解離したイオン基は、糸まりの外側に存在

しやすくなるために、高分子の表面荷電密度は、平均解離度から予測されるものより高くなっていると考えられ、解離基がわずかに存在する場合においても、膜との反撥は無視されなくなる。一方、解離度が低くなると、溶液の粘度も低くなることから、²⁷⁾ 濃度分極の形成も低下すると考えられる。図4-22の結果は、これらの因子が総合的に働いて、影響した結果と考えられる。

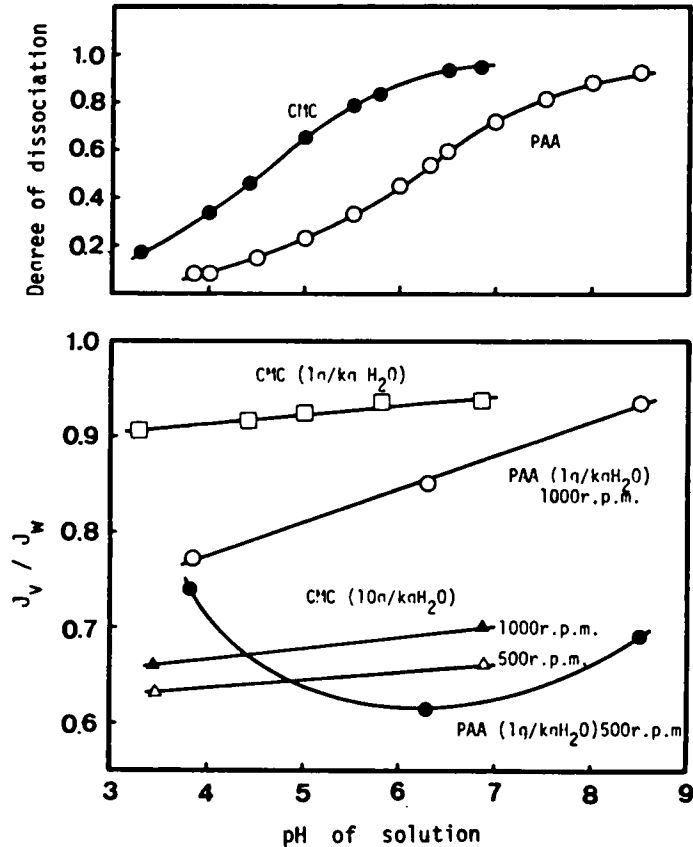


Fig. 4 - 22 The effect of pH on J_v / J_w

菅原ら³⁰⁾が熱処理脱離液を逆浸透法で処理した場合、等電点より低いpH領域で、溶液透過速度、および溶質分離度が急に低くなることを示しているが、コロイドの荷電密度が低下するために膜に吸着しやすく、かつ、コロイドの凝集が起りやすくなったためと考えられる。透過液のpHについてみると、すべて5.50~7.35の範囲にあり、溶液側のpHにかかわらず、透過液は中性に近くなった。高分子溶質は、膜によってほぼ完全に阻止されているために、Donnan平衡によって、イオンの易動度が低くなったものと考えることができる。

逆に非電解質に何らかの形で荷電をもたすことができれば、ゲル層の形成がおさえられて、

溶液透過速度は高くなるのではないかと考えることができる。PVP (K-90) は、 J_v/J_w が低く、膜にゲル層が存在することが確認されたことは、前節において示したが、これに、ラウリル硫酸ナトリウムを添加すると、溶液透過速度が高くなることが確認された。圧力 30kg/cm^2 攪拌速度 500 r.p.m. で、PVP (K-90) $5.0\text{ g/kgH}_2\text{O}$ 溶液の J_v/J_w は、 0.685 であったが、これにラウリル硫酸ナトリウムを 20 mol/l となるように添加した場合、 $J_v/J_w = 0.806$ となり、溶液透過速度は12%程度高くなった。PVP と、ラウリル硫酸ナトリウムのアルキル基の疎水結合によって、高分子電解質のような働きをもつ複合体が形成されることが知られている^{31,32}。このように PVP とラウリル硫酸ナトリウムが、比較的安定な複合体を形成するため、ラウリル硫酸イオンの静電反撥によって、ゲル層の形成がいくぶん阻害されたものと考えられる。

また、魚肉中の水溶性タンパク質を含んだ魚肉さらし水の排水処理を、限外濾過法によって処理回収する場合に、高分子電解質のグリコールキトサンを添加することによって、透過速度が2倍程度大きくなったという報告がある³³⁾ が、これも同じ原因によるものであろう。

以上のように、高分子電解質での膜面汚れ現象は、おもに、電解質の解離度によって支配されることから、pH 調整によって解離度を大きくすると、膜面汚れを低減することができる。しかし、セルロースアセテート膜は、 $\text{pH} < 3$ 、または $\text{pH} > 10$ の範囲では、膜自体が加水分解を受けて変成するので、溶液の pH 調整は、この範囲内にとどめることが望ましい。また、非電解質であっても、界面活性剤や高分子電解質をさらに添加することによって、電荷をもった複合体にすることができれば、膜汚れは小さくなると言える。

4・6 ま と め

種々の合成高分子溶質による膜面汚れについて検討してきた結果をまとめると、次に示すように要約することができる。

- (1) 比較的濃度の高い溶液では、溶液透過速度は加圧後2～3時間で安定し、以後5日間程度での透過速度の低下は、認められないか、または、ごくわずかなものであり、膜面汚れ現象はおもに溶質の種類と濃度によって決まる。
- (2) 膜面汚れ（ゲル層の形成）と、溶質濃度の関係は、溶質の種類によって次のように分類される。
 - 1) 低濃度領域（約0.1%以下）において濃度依存性を示すもの。（MC, PVP）
 - 2) 約1%以下の濃度範囲では濃度依存性を示さず、 J_v/J_w が、0.8程度で一定となるもの。（PEG, PVA, Dextrane）
 - 3) 溶液の粘度が高いにもかかわらず、 $J_v/J_w = 0.9$ となり、純水透過速度に近いもの。

(CMC , PAA , PEI)

- (3) ゲル層の形成は、攪拌速度の影響をうけるが、500~1000 r.p.m.の範囲では、PVP (K-90)を除いて、それほど大きな影響を受けなかった。むしろ圧力によって、ゲル層が圧密化を受ける影響の方が大きく、膜面汚れが起こる場合には、操作圧を高くすることは必ずしも有効でないと言える。
- (4) 分子量の大きい溶質ほど、ゲル形成能は高くなるが、そのことをも含めて一般的な傾向としては、分子の疎水性が高いものほどゲル層を形成しやすい。溶質の溶解パラメーター(δ)が、セルロースアセテートのそれ($\delta = 10.4 \sim 11.35$)より小さい場合には、上に示した分類において①に属し、 $\delta > 11.35$ の溶質は②に属するということができる。このことからゲル層の形成は、高分子の膜に対する疎水結合による吸着と、高分子相互の疎水性に起因する凝集という2つの要因によると考えられる。
- (5) 高分子電解質は、上に示した分類で③に属するが、pH を変化させて解離度を低くすると溶液透過速度の低下が認められた。このことから、高分子電解質では、高分子イオンと膜との静電的反働によって、溶質が膜に接近することが妨げられる結果、ゲル層が形成され難かつ、溶液透過速度も高かったものと考えられる。
- (6) PVPのような非電解質においても、ラウリル硫酸ナトリウム (SLS) の添加によって、高分子電解質様の複合体にすると膜透過性が高くなり、膜面汚れを防ぐ効果のあることがわかった。

文 献

- 1) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 菅原正孝, 寺島泰; 日化, 投稿中
- 2) R. I. F. May, C. G. Hill, Jr., C. H. Amunsen, and P. D. Auclear; Chem. Eng. Progr. Sump. Ser., 68, (No.120), 31 (1971)
- 3) E. Dorioli, H. K. Lonsdal, and W. Push; J. Colloid Interface Sci., 51, 355 (1975)
- 4) W. F. Blatt, A. Dravid, A. S. Michaels, and L. Nelson; " Membrane Science and Technology " (ed. J. E. Flinn) Plenum (1970) P.55
- 5) T. Okubo, and N. Ise; J. Phys. Chem., 73, 1488 (1969)
- 6) 木曾祥秋, 菅原正孝, 北尾高嶺, 寺島泰; 衛生工学研究シンポジウム講演論文集 (昭和53年) P. 182
- 7) M. Igawa, M. Seno, H. Takahashi, and T. Yamabe; J. Appl. Polym. Sci., 22, 1607 (1978)
- 8) A. S. Michaels; Chem. Eng. Progr., 64, 31 (1968)
- 9) D. I. S. Wang, A. J. Sinskey, and T. Sonoyama; Biotechnol. Bioeng., 11, 983 (1969)
- 10) 中根堯, 石坂誠一; 日化, 1976, 1760
- 11) R. L. Goldsmith; Ind. Eng. Chem. Fundam., 10, 113 (1971)
- 12) M. C. Porter; A. I. Ch. E. Symp. Ser., 68, (No.120), 21 (1972)
- 13) P.J.Flory; 岡小天, 金丸競訳「高分子化学」丸善 (昭和31) P. 398
- 14) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 大槻芳伸, 岡崎誠, 木曾祥秋; 日化会第33秋季年会 (1975)
- 15) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 木曾祥秋, 大槻芳伸; *ibid* (1975)
- 16) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 17, 3683 (1973)
- 17) F. A. Long, and W. F. McDevic; Chem. Rev., 57, 119 (1952)
- 18) A. F. M. Barton; *ibid.*, 75, 731 (1975)
- 19) J. L. Gardon; Encyclopedia of Polymer Science and Technology, vol. 3, 883 (1965)
- 20) 日本化学会編「化学便覧応用編」 (1973) P. 831
- 21) P. A. Small; J. Appl. Chem., 3, 71 (1953)
- 22) H. M. Hansen; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 8, 2 (1969)

- 23) R. L. Goldsmith, R. P. dePhilippi, and S. Hossain; Chem. Eng. Progr. Symp. Ser., 68, (No.120), 7 (1972)
- 24) 井川学, 占田章一郎, 山辺武郎; 日化, 1975, 1713
- 25) K. W. Choi, and N. Bennion; Ind. Eng. Chem. Fundam., 14, 296 (1975)
- 26) W. Kern; Z. Physik. Chem. (A), 181, 249 (1938)
- 27) 香川毓美, 津村健児; 工化, 47, 435 (1944)
- 28) 神沢千代志, 石坂誠一; 工化, 72, 1227 (1969)
- 29) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 17, 3661 (1973)
- 30) 菅原正孝, 北尾高嶺, 寺島泰, 岩井重久; 化学工学論文集, 4, 43 (1978)
- 31) 中垣正幸, 嶋林三郎; 日化, 1972, 1496
- 32) 中垣正幸, 嶋林三郎; 日化, 1973, 1174
- 33) 萩原文二, 橋本光一, 「膜による分離」講談社 (1974) P. 102

第5章 膜面汚れにおよぼす共存塩の影響

5・1 はじめに

膜面汚れの形成は溶質の疎水性、電荷の有無などによって大きく左右されることは既に述べたが、逆浸透法による水処理過程で膜面汚れが起こる場合、通常は溶液中に多くの塩類が含まれており、膜面汚れはこれらの共存塩の影響をも受けているものと考えられる。本章では、高分子溶液による膜面汚れに対して塩類を添加した場合に、溶液透過速度、および、塩類の分離度がどのように変化するかという点について検討を加える。

高分子溶液による膜面汚れは、高分子ゲルが膜面上に形成される一種のダイナミック膜の形成であり、電解質添加の影響はダイナミック膜（ゲル層）に変成を生じさせることによるものであり、また、電解質の分離の過程は、ゲル層によるものと、逆浸透膜によるものとの2つの過程をもつものと考えられる。

ダイナミック膜による無機塩類の分離は、Marcinkowskyら¹⁾²⁾が、Zr(IV)のコロイドを用いて脱塩を試みたことに始まり、無機コロイドとしては、Fe(III)、Pb(II)、U(VI)³⁾などが用いられ、さらに高分子電解質であるポリアクリル酸(PAA)⁴⁾⁵⁾⁶⁾などを用いて、塩化ナトリウムの分離に関する研究が行われている。これらの研究は脱塩を目的としたものが多く、塩化ナトリウム以外の電解質に関するものは比較的少なく、パイロットプラントによる研究で取り上げられている例が多い。⁴⁾⁵⁾ しかしながら、多成分の電解質を含む系での溶質の透過性および、共存塩がダイナミック膜におよぼす影響については、十分な研究がなされていない。本章では膜面汚れという点から共存塩の影響について、基礎的な検討を加える。

5・2 実 験

5・2・1 逆浸透実験

逆浸透装置は、図2-1に示した回分式オートクレーブを使用し、セルロースアセテート膜も2章に示した製法にしたがって作成した。膜は83~86°Cで10分間熱処理を行った。逆浸透実験に供する前に、この膜を80kg/cm²で2昼夜加圧し、十分に圧密化させておいた。逆浸透実験は21~22°Cで行い操作圧力は40kg/cm²とした。攪拌速度は通常500 r.p.mとし、ポリアクリル酸ナトリウム溶液は1000 r.p.mとした。使用した高分子溶質は、ポリエチレングリコール

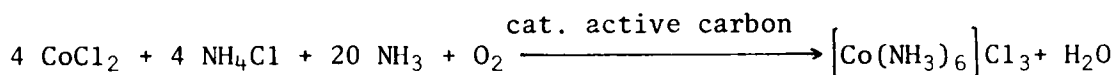
(PEG, Mwt = 20000), ポリビニルピロリドン (PVP・K-90, Mwt = 700000), メチルセルローズ (MC-8000), カルボキシメチルセルローズ・ナトリウム塩 (CMC), ポリアクリル酸ナトリウム (PAA) で、1~10 g/kgH₂O の濃度範囲とした。添加した電解質は 1 価 1 価電解質; NaCl, KCl, LiCl, 1 価 3 価電解質; クエン酸ナトリウム, 2 価 1 価電解質 MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, 3 価 1 価電解質; AlCl₃, LaCl₃, 三塩化ヘキサアンミンコバルト ([Co(NH₃)₆]Cl₃) であり、添加塩の濃度は 2~60 m mol/l の範囲であった。さらに、界面活性剤として、ラウリル硫酸ナトリウム (SLS), セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTMA) を添加塩として用い、その濃度は 5~10 m mol/l とした。高分子溶質および、三塩化ヘキサアンミンコバルト以外の電解質はすべて市販品をそのまま用いた。

電解質の添加による影響を調べるために、まず、高分子溶液のみで透過試験を行い、その測定が終了した後、常圧まで減圧し、所定の濃度になるように秤取した電解質を少量の蒸留水に溶かしたものをオートクレーブ内に入れて、激しく攪拌した後再度所定の圧力まで加圧した。すべて測定は、加圧開始後 2 時間以上経過し、溶液透過速度および透過液の溶質濃度が一定であることを確かめてから行った。また、高分子溶液に、電解質を添加した溶液を前もって調整しておいた場合でも、溶液透過性には差が認められなかった。

透過液の溶質濃度を、有機溶質は TOC 分析計により、金属イオンは、蛍光分析または原子吸光分析によって求めた。

5・2・2 三塩化ヘキサアンミンコバルトの合成⁷⁾

三塩化ヘキサアンミンコバルト [Co(NH₃)₆]Cl₃ は次の反応式に示される方法で合成した。



塩化コバルト (CoCl₂・6H₂O) 70 g と塩化アンモニウム (NH₄Cl) 45 g を 100 ml の水に溶かし、1 l の三角フラスコに入れる。さらに活性炭 2 g と、濃アンモニア水 140 ml をそこに加える。三角フラスコの口に、2 本のガラス管を取り付けたゴム栓をして、一方をアスピレーターで吸引しながら、室温で、溶液の色が赤褐色から黄褐色に変化するまで、約 6 時間空気酸化を行った。反応終了後、溶液を濾過し、固体を希塩酸 410 ml (塩酸 10 ml + 水 400 ml) の中に加え、水浴上で 80~85℃ で加熱溶解させた。この溶液を熱時濾過し、活性炭を濾別した。濾液に濃塩酸 110 ml を加え、黄色の沈澱を生じさせた後、放冷して室温まで冷却してから水を用いて 0℃ までさらに冷却した。この溶液中の沈澱物を濾過し、この沈澱物をまず 60% のエタノール

ールで洗浄しついで95%のエタノールで洗浄した後、80~100℃で2昼夜乾燥させた。

この沈澱物の水溶液の可視部における吸収は、第1吸収帯が $\lambda_{\max} = 476.9 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 47.9$)、第2吸収帯が $\lambda_{\max} = 339.8 \text{ nm}$ ($\epsilon_{\max} = 39.8$)であり、文献値⁸⁾と一致していることが判った。また、この沈澱物をKBr円板法によって赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1610 cm^{-1} 、 1330 cm^{-1} 、 825 cm^{-1} に吸収があり、これも文献値⁸⁾との一致が確認され、これらことから、黄色の沈澱物は、三塩化ヘキサアンミンコバルト $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ であると確認した。

5・3 非電解質高分子

非電解質高分子は、高分子電解質に比べると、ゲル層が形成しやすく、膜面汚れ現象が顕著であったが、例えば、PVP (K 90) にラウリル硫酸ナトリウムを添加すると、ゲル形成が低減⁹⁾するというように、形成されたゲル層は、第2の溶質として存在する塩類によっても影響を受ける可能性がある。非電解質高分子であるPEG 20000、PVP (K 90)、MC-8000 PAAmの各1g/kgH₂O溶液に対して、塩化ナトリウムを添加した場合の、溶液透過性と塩化ナトリウムのみかけ上の分離度 (f_{obs}) を表5-1に示す。また、MC-8000 (1g/kgH₂O)溶液に塩化カルシウム、ラウリル硫酸ナトリウム (SLS)、セチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTMA) を添加した場合の結果と、PVP (K-90) (5g/kgH₂O) にSLSを添加した場合の結果を表5-2に示す。ここでみかけ上の分離度 (f_{obs}) としたのは、共存塩がセルロースアセテート膜だけでなく、ゲル層およびゲル濃度分極層によっても、分離されるので、その両者の作用を総括的に受けて、透過液側の塩濃度として現われるからである。

$$f_{\text{obs}} = 1 - C_3 / C_1 \quad (5-1)$$

C_1 : 原液濃度、 C_3 : 透過液濃度

表5-1から明らかなように、どの高分子溶液においても、塩化ナトリウムの添加によって溶液透過性はわずかに増加する傾向をもち、膜面汚れ現象が抑制されている。しかしながら、このような傾向は必ずしも一般的なものではない。MC溶液に対して、塩化ナトリウムの添加量を増すと、溶液透過性は低下し、60mmol/l 添加の場合には無添加の場合と同程度になっている。また、表5-2における塩化カルシウムを添加した場合の結果では、塩化ナトリウムの場合とは逆に、塩の添加によって、溶液透過性は低下し、また添加塩濃度の影響も小さかった。

Table 5 - 1 The effects of NaCl addition on poly-nonelectrolytes solutions^(a)

Polymer ^(b)	NaCl conc. (m mol/l)	$J_V \times 10^4$ (cm / sec)	f_{obs}	$f^{(c)}$	f_G
PEG	0	10.367	-	-	-
PEG	20	10.367	0.689	0.625	0.171
PVP(K-90)	0	9.052	-	-	-
PVP(K-90)	20	8.841	0.542	0.445	0.160
PAAm	0	5.654			
PAAm	20	5.694			
MC 8000	0	2.558	-	-	-
MC 8000	20	3.513	0.882	0.798	0.416
MC 8000	40	2.871	0.865	0.798	0.332
MC 8000	60	2.633	0.849	0.798	0.253

(a) Pressure ; 30 kg/cm² , 500 r.p.m.

(b) Concentration ; 1 g/kg H₂O

(c) The solute separation of NaCl(20 m mol/l)

Table 5 - 2 The effects of salt addition on poly-nonelectrolytes solutions^(a)

Polymer	Polymer conc. (g/kg H ₂ O)	Salt & conc. (m mol/l)	$J_V \times 10^4$ (cm / sec)	f_{obs}	$f^{(c)}$	f_G
MC 8000	1.0	-	2.545	-	-	-
MC 8000	1.0	CaCl ₂ 20	2.157	0.960	0.798	0.565
MC 8000	1.0	CaCl ₂ 40	2.164	0.961	0.798	0.575
MC 8000	1.0	-	2.628	-	-	-
MC 8000	1.0	CTMA 5	2.724	-	-	-
MC 8000	1.0	-	2.715	-	-	-
MC 8000	1.0	SLS 7.5	4.244	0.929		
MC 8000	1.0	-	2.472	-	-	-
MC 8000	1.0	SLS 10	4.064	0.956		
PVP(K-90) ^(b) 5.0		-	4.119	-	-	-
PVP(K-90) ^(b) 5.0		SLS 20	4.643			

(a) Pressure ; 40 kg/cm² , 500 r.p.m.

(b) Pressure ; 30 kg/cm² , 500 r.p.m.

(c) The solute separation of NaCl(20 m mol/l)

MC または PVP に SLS を添加した場合は、いずれも、溶液透過性は大きく増加した。MC に SLS を添加した場合は、この傾向は顕著であり、7.5 ~ 10 mol / l の添加によって $J_v / J_{v0} > 0.9$ となっており、溶液透過速度においても 1.6 倍程度の増加となっている。MC 溶液にカチオン性の界面活性剤であるセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTMA) を 5 mol / l になるように添加した場合、CTMA が完全溶解せず、溶液中に懸濁したままであった。CTMA の水溶液での臨界ミセル濃度 (c.m.c.) は 16 ~ 20 mol / l¹⁰⁾ であり、MC の存在によって、c.m.c. が低下していると考えられる。このような懸濁溶液における膜透過性の結果を表 4 - 2 に示しているが、懸濁物質によって、膜面汚れが助長されることはなかった。SLS の添加によって PVP (K - 90) の溶液透過速度が高くなる原因は、4 章で述べたように、PVP - SLS 複合体が形成されるためであるが MC の場合も、MC - SLS 複合体によってゲル層形成が阻害されているものと考えられる。この複合体形成は、SLS のアルキル基と高分子との疎水結合によるものであり、表 4 - 3 からわかるように PVP より疎水性の高い MC の方が疎水結合性が強く、複合体はより安定であると考えられる。MC - SLS 系の方が PVP - SLS 系に比べて、溶液透過性の回復が著しいのは、この複合体の形成のしやすさ、および、その安定性に起因するものと言える。

高分子溶液に無機塩を添加すると、イオンの強い水和のために高分子の周りの疎水性水和構造が破壊されて、高分子が凝集する塩析効果が生ずる。また塩析が顕著でない場合でも曇点が低くなり、高分子間の相互作用は強くなっている^{13) 14) 15)}。無機塩の添加によっても膜面汚れが、ほとんど変化しないか、むしろ若干減少したことは、塩析効果とは矛盾した関係にあると言える。しかし、高分子の水和量の低下とともに、高分子は収縮し、溶液粘度も低下する¹⁶⁾ので、濃度分極の形成は小さくなるであろう。溶液透過性に関わるゲル層の形成と、ゲル濃度分極の形成に対して、電解質の添加が逆方向に作用する結果、溶液透過性がわずかに上昇したものと考えられる。

添加塩の見かけ上の分離度 (f_{obs}) と、電解質のみを含む溶液での分離度 (f) とを比較すると、 f_{obs} の方が常に高い値を示している。膜透過性の溶質が濃度分極を起こす場合、見かけ上の分離度は低く現われるものであるが、このような非電解質高分子によるゲル層が形成される場合には、低分子電解質の濃度分極が認められず、ゲル層によっても低分子溶質が分離されることを示している。これは、既に述べた塩析効果と同じ作用によるもので、強く水和したイオンが疎水性のゲルの中に分配され難いこと、さらに高分子溶液中において、イオンの拡散係数は低下する¹⁷⁾ことによるものと言える。セルロースアセテート膜における塩の分離度が一定であると仮定した場合、ゲル層によって、塩がどの程度分離されているかを検討した。原液濃度 C_1 , ゲル層 - 膜界面における濃度 C_2 , 透過液の濃度 C_3 とし、ゲル層による分離度 f_G とす

ると、次の関係が成り立つ。

$$\left\{ \begin{array}{l} f_{\text{obs}} = 1 - C_3 / C_1 \quad (5-1) \\ f = 1 - C_3 / C_2 \quad (5-2) \\ f_G = 1 - C_2 / C_1 \quad (5-3) \end{array} \right.$$

ゆえに、 f_G を f と f_{obs} を用いて表わすと次のようになる。

$$f_G = 1 - (1 - f_{\text{obs}}) / (1 - f) \quad (5-4)$$

このようにして求められるゲル層による分離度 (f_G) の値は、表 5-2, 5-2 に示すように低いものであるが、疎水性の高い MC における f_G は高く、また、2 価イオンである Ca^{2+} に対する f_G の方が高いことがわかる。このような関係は、2 章において示したような、膜と溶質イオンの相互作用の傾向と同じであることが明らかである。Igawa ら¹⁸⁾ も、MC によって形成したダイナミック膜による塩化ナトリウム分離を検討したが、分離度は 50% 以下であることを報告している。

5・4 高分子電解質

5・4・1 カルボキシルメチルセルロース (CMC)

CMC や PAA のような高分子電解質は、解離基の静電作用によって膜面にゲル層を形成し難いことは 4 章において既に示したが、PAA の場合は解離度によってもゲル形成は影響を受けた。電解質溶液に無機塩類を添加すると、解離度に変化を与え¹⁹⁾、さらに前節で述べたように高分子の水和状態にも影響を与える。これらの点から CMC, PAA 溶液に対して、無機塩類を添加した場合の膜面汚れ現象を検討した。

CMC (10 g/kg H₂O) 溶液に対して添加した無機電解質は、1 価 - 1 価, 1 価 - 3 価, 2 価 - 1 価, 3 価 - 1 価の塩を選び、次のようなものを用いた。NaCl, KCl, LiCl, クエン酸ナトリウム, MgCl₂, SrCl₂, BaCl₂, AlCl₃, LaCl₃, 三塩化ヘキサアンミンコバルト

([Co(NH₃)₆]Cl₃)。これらの電解質を添加した場合の溶液透過速度 (J_v) と、CMC に含まれているナトリウムイオン、および添加カチオンの見かけ上の分離度 ($f_{\text{obs}}^{\text{Na}}$, $f_{\text{obs}}^{\text{M}}$) を図 5-1 ~ 5-9 に示す。ただし、NaCl, クエン酸ナトリウムの添加の場合のイオンの分離度は、CMC に含まれる Na⁺ 濃度と添加塩の Na⁺ 濃度と添加塩の Na⁺ 濃度の和から求めたも

のである。CMC (10 g/kgH₂O) 溶液中の Na⁺ 濃度は、30.0 ~ 31.0 m mol / l であった。透過液の TOC 分析の結果から、高分子の分離度は99%以上であったが、Na⁺ の分離度は 97.4% 程度であり、ナトリウムイオンがいくぶん透過することがわかった。しかし、ここで用いた膜の NaCl (20m mol / l) の分離度 (96.6%) よりは高い値であった。以後、溶質のうち、高分子は膜透過性がないものとみなし、分離度は低分子イオンについてのみ取り扱うことにする。

塩化アルミニウム (AlCl₃) と塩化ランタン (LaCl₃) に関する結果は図 5-1 ~ 5-9 に示していないが、これらの塩を 5 m mol / l となるように添加した場合、溶液中に白色のゲル状物質が生成し、液性は全く異なったものとなった。しかし、このゲルは、セルロースアセテート膜に付着することはなかった。CMC 溶液の透過速度 (J_v) が 4.372×10^{-4} (cm/sec) に対し、塩化ランタンを添加し、浮遊性のゲルが存在している状態での J_v は 4.063×10^{-4} (cm/sec) となり、J_v の低下は認められるが、この場合、ゲル形成によって、CMC および LaCl₃ の濃度変化が著しく、他の系と比較することはできなかった。

CMC (10 g/kgH₂O) 溶液の pH は 6.85 であり、この pH 領域では AlCl₃, LaCl₃ は解離した後、Al³⁺, La³⁺ イオンが多核アコ錯体または、ヒドロキシン錯体を形成しやすく、コロイド状態で存在する²⁰⁾。このため、Al³⁺, La³⁺ の添加によって、CMC が凝集するのは、コアセルベーションによるものと考えることができる。このことから、他の 3 価カチオンである Fe³⁺, Cr³⁺ なども、中性領域では、アコ錯体として存在するので、Al³⁺, La³⁺ と同様に CMC を凝集させやすいと考えられる。1 価, 2 価カチオンと同様に、アコ錯体を形成せず、水溶液中で単独のイオンとして存在する 3 価カチオンとしてコバルト錯体を選び、かつ、高分子との疎水性相互作用の影響がなく、球対称のものとして、三塩化ヘキサアンミンコバルト ([Co (NH₃)₆]Cl₃) を用いた。

図 5-1 ~ 5-9 に示すように、CMC 溶液では、非電解質高分子の場合とは異なり、塩類の添加によって溶液透過速度は大きく低下し、また、共存するカチオンの分離度においても非電解高分子の場合と異なり複雑な挙動を示した。CMC 溶液に関してこれらの結果は次のように要約できる。

- (1) 塩類の添加により溶液透過速度は低下し、かつ、添加濃度が高くなるにしたがってその影響は大きくなる。
- (2) 溶液透過速度の低下におよぼす影響は、カチオンの価数によっても異なり、次に示す順にその影響は大きかった。

1 価 < 2 価 < 3 価

- (3) 塩類の添加濃度が増加するにしたがって、イオンの分離度は低くなるが、1 価イオンに比べて、2 価, 3 価イオンの分離度は高く、かつ、添加塩濃度による影響も小さかった。

(4) 2価, 3価カチオンを添加した場合、CMCに含まれているナトリウムイオンの分離度は急激に低下し、かつ、添加塩濃度が高いほどその傾向が著しかった。

CMC (10 g/kg H₂O) 溶液について、CMCの解離度が溶液透過速度におよぼす影響は既に図4-22に示したが、塩添加による影響は、解離度によるものより大きく、CMCの解離度のみの影響とは考えられない。

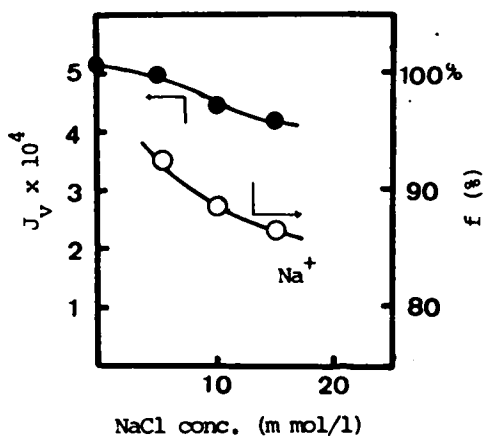


Fig. 5 - 1 The effect of NaCl addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H₂O)

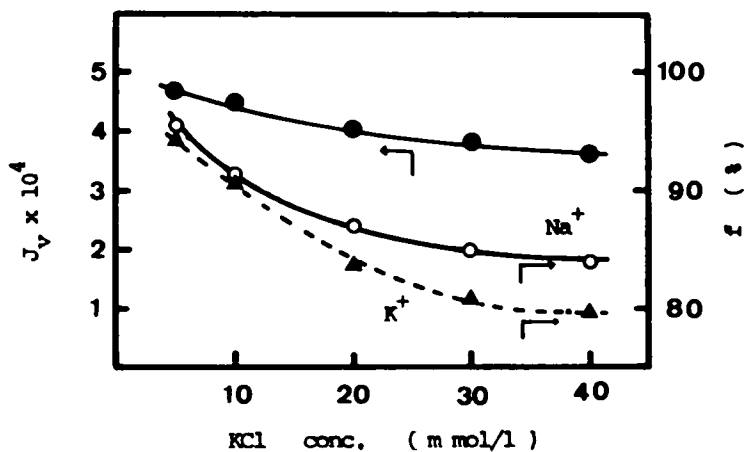


Fig. 5 - 2 The effect of KCl addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H₂O)

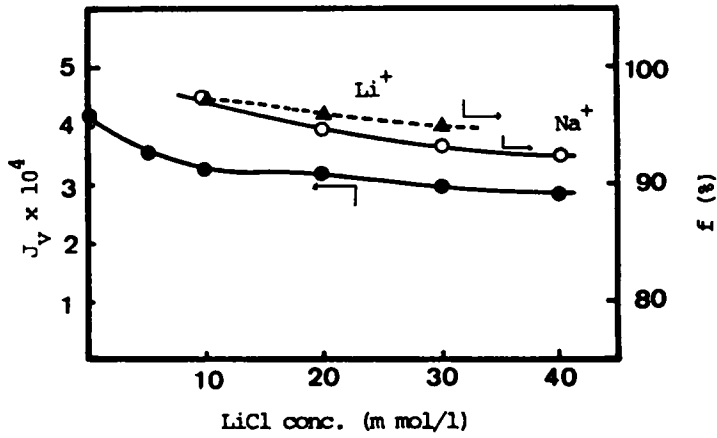


Fig. 5 - 3 The effect of LiCl addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H₂O)

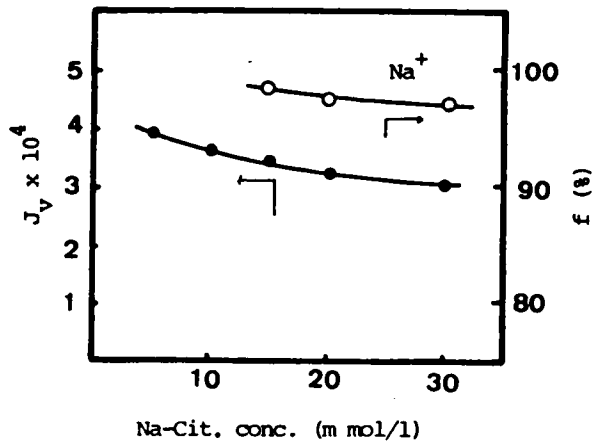


Fig. 5 - 4 The effect of Na-Cit. addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H₂O)

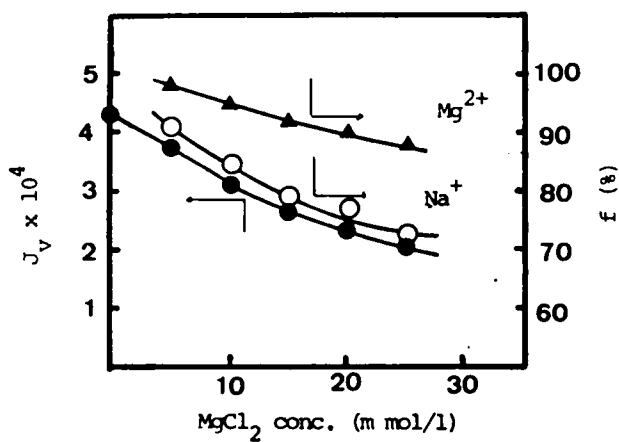


Fig. 5 - 5 The effect of $MgCl_2$ addition on J_v and f_{obs} ;
 CMC (10 g/kg H_2O)

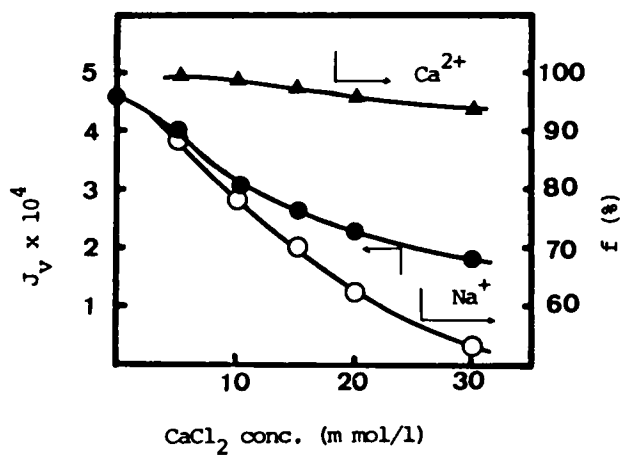


Fig. 5 - 6 The effect of $CaCl_2$ addition on J_v and f_{obs} ;
 CMC (10 g/ kg H_2O)

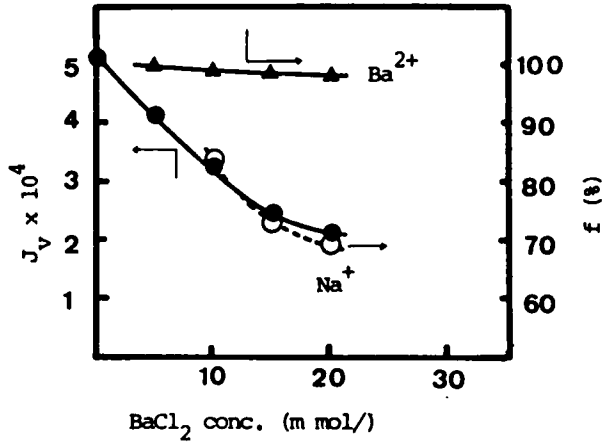


Fig. 5 - 7 The effect of BaCl₂ addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H₂O)

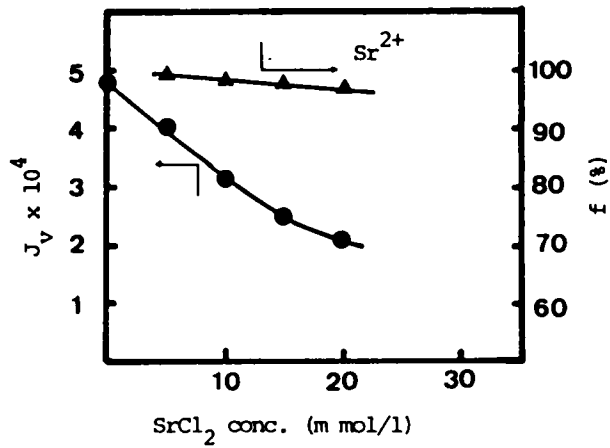


Fig. 5 - 8 The effect of SrCl₂ addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/ kg H₂O)

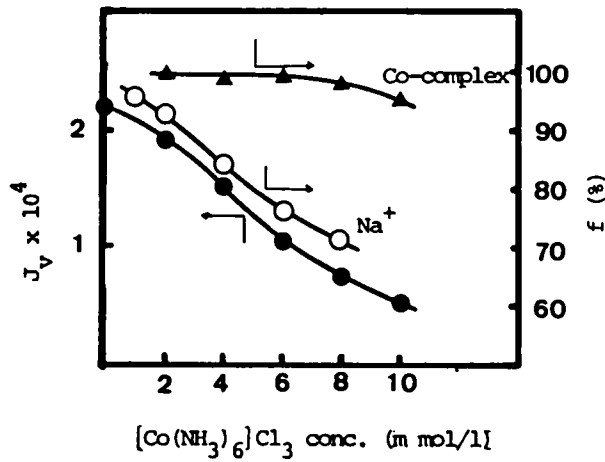


Fig. 5 - 9 The effect of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ addition on J_v and f_{obs} ;
CMC (10 g/kg H_2O)

低分子イオンが CMC のような高分子電解質ゲルを透過する場合には、Donnan 排除による影響が考えられる^{22) 23)}。

n 種類のイオンを含む溶液において、Donnan 平衡の条件は、

$$\left(g_1 \frac{[C_1]_M}{[C_1]_B} \right)^{1/z_1} = \left(g_2 \frac{[C_2]_M}{[C_2]_B} \right)^{1/z_2} = \dots = \left(g_i \frac{[C_i]_M}{[C_i]_B} \right)^{1/z_i} = \dots = \left(g_n \frac{[C_n]_M}{[C_n]_B} \right)^{1/z_n} \quad (5-5)$$

と書かれる^{23) 24)}。ここで $[C_i]$ はイオンの濃度であり、添字 M, B はそれぞれ膜内、および、溶液を表わすものとする。また、 g_i は次のように表わされる。

$$g_i = f_i^M / (b_i f_i^M) \quad (5-6)$$

f_i : 活動度係数, b_i : i イオンの膜への分配係数

今、希薄溶液を考え、 $(f_i^M / f_i^B) \doteq 1$ とおいて、1 価 1 価電解質について、 $z_1 = 1$, $z_2 = -1$ として (5-5) (5-6) を用いると、

$$[C_1]_M [C_2]_M = b_1 b_2 [C_1]_B [C_2]_B \quad (5-7)$$

となり、溶液側においては $[C_1]_B = [C_2]_B = C_0$ であるので、(5-7)は

$$[C_1]_M [C_2]_M = b_1 b_2 C_0^2 \quad (5-8)$$

と書ける。また膜の荷電密度を θ (カチオン交換膜) とし、膜内の電気中性条件

$$[C_1]_M = \theta + [C_2]_M \quad (5-9)$$

を用いて、 $[C_1]_M$ 、 $[C_2]_M$ を求めると、

$$[C_1]_M = \frac{\theta + \sqrt{\theta^2 + 4 b_1 b_2 C_0}}{2} \quad (5-10)$$

$$[C_2]_M = \frac{-\theta + \sqrt{\theta^2 + 4 b_1 b_2 C_0}}{2} \quad (5-11)$$

となる。カチオン交換膜の場合、イオンの透過は C_2 によって決まるので、分離度 f は次のようになる。

$$f = 1 - \frac{[C_2]_M}{C_0} \quad (5-12)$$

これに(5-11)を用いると、

$$f = 1 + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\theta}{C_0} \right) - \sqrt{\left(\frac{\theta}{C_0} \right)^2 + 4 b_1 b_2} \right\} \quad (5-13)$$

となり、 θ が大きい場合、または、 C_0 が大きくなると分離度は低くなる傾向を示している。

f と $\left(\frac{\theta}{C_0} \right)$ の関係は図5-10に模式的に示される。

今、 $\theta \gg C_0$ で、 $[C_1]_M \div \theta$ と近似すると、

$$b_1 b_2 C_0^2 = \theta [C_2]_M \quad (5-14)$$

となり、分離度は、

$$f = 1 - b_1 b_2 \frac{C_0}{\theta} \quad (5-15)$$

と表わせる。(5-15)式より、低濃度において(1-f)とC₀とは比例するはずであるが実験の結果からは、図5-11~5-14に示すように電解質濃度域で、log(1-f_{obs})とlog Cとの間に直線関係が認められた。これは見かけの分離度(f_{obs})には、逆浸透膜によって分離されるものも含めており、また、電解質の濃度分極も影響しているためと考えられる。

$$\log(1 - f_{obs}) = a \log C + b \quad (5-16)$$

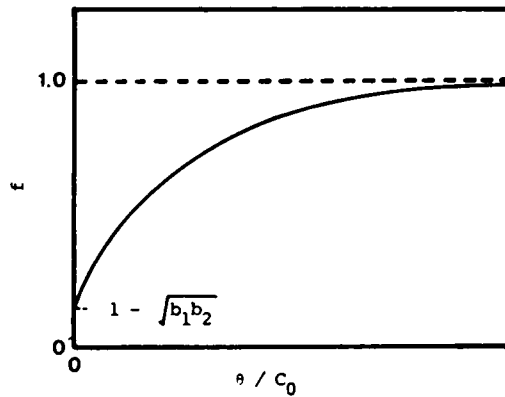


Fig. 5-10 f vs. θ / C

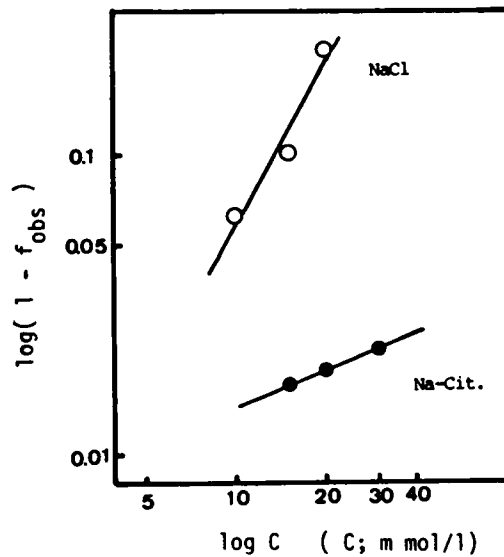


Fig. 5-11 $\log(1 - f_{obs})$ vs. $\log C$;
CMC solution

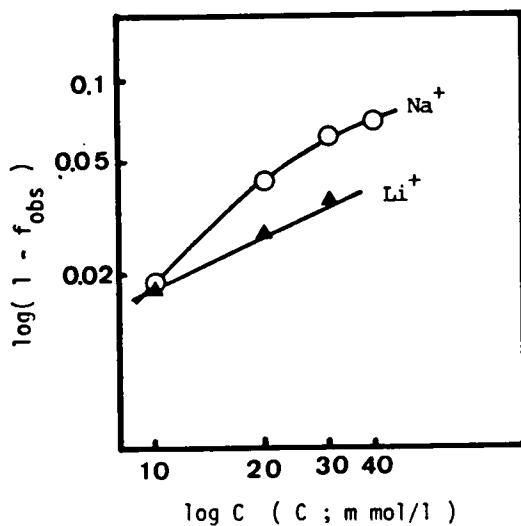


Fig. 5 - 12 $\log (1 - f_{obs})$ vs. $\log C$;
CMC solution

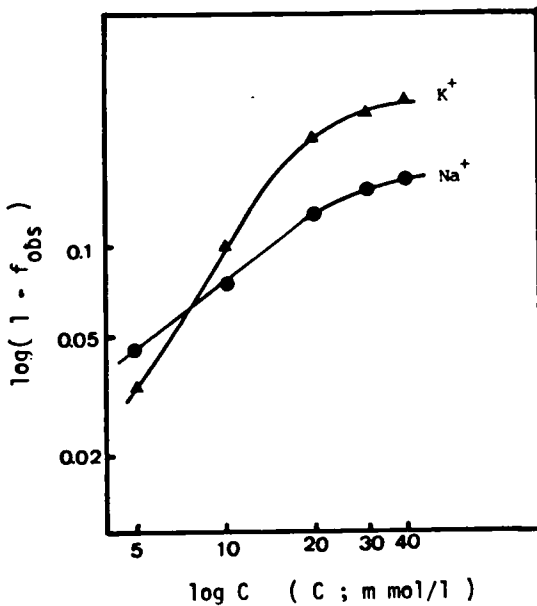


Fig. 5 - 13 $\log (1 - f_{obs})$ vs. $\log C$;
CMC solution

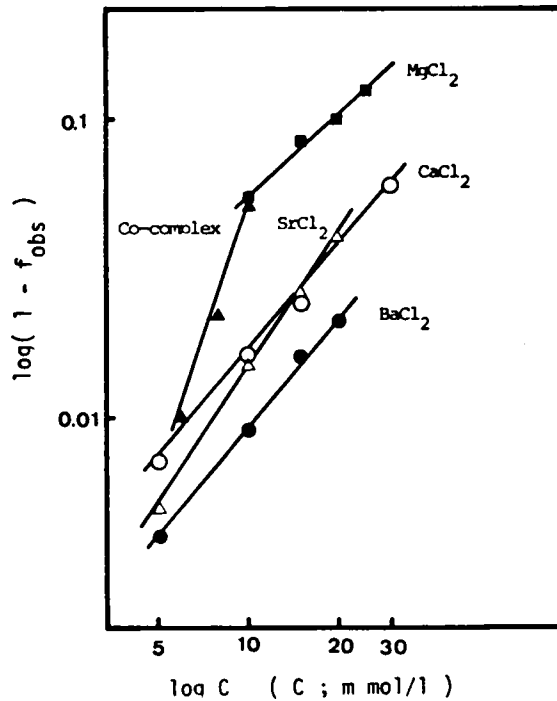


Fig. 5 - 14 $\log (1 - f_{\text{obs}})$ vs. $\log C$;
CMC solution

5・4・2 ポリアクリル酸ナトリウム (PAA)

PAA (1g/kgH₂O) 溶液では、pHが低くなると膜透過性が低くなることが既に明らかとなっているので、塩添加による影響を調べる上でも、PAAの解離度が高い pH = 8.52 の場合と、解離度が低い pH = 3.20 の場合とにおいて検討を行った。塩化ナトリウムの濃度が 5 ~ 40 m mol / l となるように添加した場合の結果を図 5 - 15, 5 - 16に、また塩化カルシウムを添加した場合の結果を表 5 - 3に示す。

解離度の高い pH = 8.52 の溶液では塩化ナトリウムを添加しても、溶液透過速度は、ほとんど変化しなかったが、解離度の低い pH = 3.20 の場合には添加塩の影響が認められた。pH の低い場合には、高分子と膜との静電反撓が小さくなり、ゲル層が形成されやすく、この場合において、加塩効果が現われていることから、添加した塩化ナトリウムはゲル層の構造変化に作用しているものと考えることができる。CMC 溶液に比べると加塩効果は小さかったが、PAA ではゲル層が十分に形成されていないことに起因するものと言える。

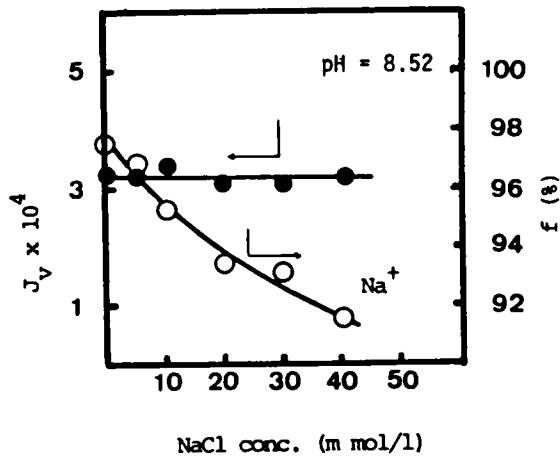


Fig. 5 - 15 The effect of NaCl addition on J_v and f_{obs} ;
PAA (1 g/kg H₂O), pH = 8.52

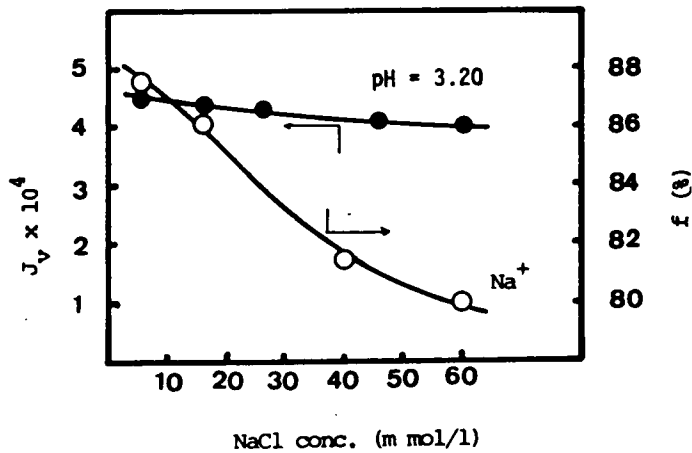


Fig. 5 - 16 The effect of NaCl addition on J_v and f_{obs} ;
PAA (1 g/kg H₂O), pH = 3.20

pH = 8.52 の溶液に塩化カルシウムを 5 m mol / l となるように添加した場合には、溶液透過速度にはほとんど変化はなかった。しかし、10m mol / l となるように添加した場合には、溶液中に白色ゲルが懸濁するようになった。また、pH = 3.20 溶液では、塩化カルシウム 5 m mol / l 添加によっても白色ゲルが生成した。表 5 - 3 には、この懸濁物質が存在したままの

Table 5 - 3 The effects of CaCl_2 addition on PAA solution

pH of sol.	CaCl_2 conc. (m mol/l)	$J_v \times 10^4$ (g/cm ² sec)	$f_{\text{Na obs}}$	$f_{\text{Ca obs}}$	Memb. No.
8.52	0	4.337	0.990	-	106
8.52	5	4.443	0.931	0.994	106
8.52	0	5.199	0.842	-	104
8.52	10	5.158	0.803	0.982	104
3.20	0	4.236	0.889	-	104
3.20	5	3.984	0.856	0.967	104

結果を示している。実験終了後、取り出した膜には、この懸濁物質の付着は認められなかったし、また、表5 - 3の結果によっても、溶液透過速度はほとんど変化していない。しかし、この場合にはPAA濃度および CaCl_2 濃度が低くなっていることから、他の溶液の場合と比較することはできない。

Table 5 - 4 The ratio of additive salt at gelation point of PAA

Salt	Ratio ^(a)
CaCl_2	0.87
BaCl_2	0.80
SrCl_2	0.91
MgCl_2	1.02
HgCl_2	42.0
$\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ^(b)	0.78
AlCl_3	0.20

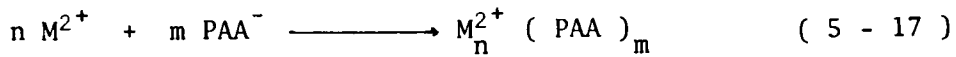
(a) Ratio : (electrolyte mg eq / PAA mg eq)

(b) (OAc) is OOCH_3

PAAは、2価のカチオンの添加によって凝集しやすく、凝集させる塩濃度はPAAの単量体濃度との比で表わすと、表5 - 4のように示されている²⁵⁾。PAA溶解状態は、図5 - 17の(a)

のように高分子間の静電反撓により、高分子鎖が伸長した状態で溶解しており、1価カチオンの共存によって、カルボン酸と1価カチオンが結合して未解離状態に近くなり、高分子電解質としての性質が低下する。さらに多価カチオンの場合には、分子間結合が起これやすく、多価カチオンによって架橋されたような(c)の状態になり、凝集が起これやすくなっている。

Dubin²⁶⁾は、この状態におけるゲル化について溶解度積に相当する概念で、整理されることを示している。



$$K_{sp} = \bar{C}_s^n \cdot C_{PAA}^m \quad (5-18)$$

\bar{C}_s : 相分離を起こす添加塩濃度

C_{PAA} : PAA濃度 (g/l)

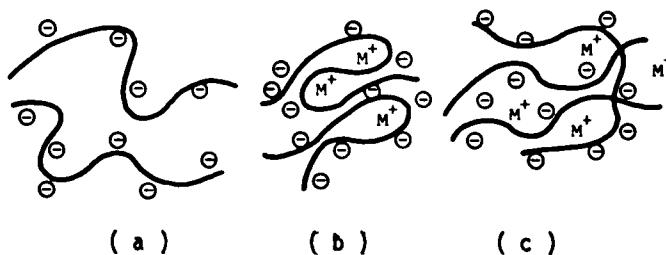


Fig. 5 - 17 The configuration of polymer in solution

Dubinらの結果では、平均分子量 4.6×10^4 以上で、 C_{PAA} 1g/l に対して \bar{C}_s は $BaCl_2$ において 9 ~ 10m mol/l となっており、表 5 - 4 の値と近い値である。PAA の構造単位は

$(-CH_2 - CHCOONa -)_n$ であり、その分子量は 94 であるから、1g/kg H_2O は約 10.6×10^{-3} (mono mol/l) に相当し、 $CaCl_2$ の 5 m mol/l と 10 m mol/l 添加における PAA に対する濃度比は、それぞれ、0.47, 0.94 となる。 $CaCl_2$ の 5 m mol/l 添加では、ゲル化せず 10 m mol/l においてゲル化が認められたことは、表 5 - 4 の $CaCl_2$ の値、0.87 (濃度比としては 0.435) や、Dubin の値に対応していると言える。しかし、pH = 3.20 において $CaCl_2$

5 m mol/l 添加でも凝集が起これているが、これは、図 5 - 17 の (b) の状態に Ca^{2+} を添加したものであるので、 Ca^{2+} のわずかの添加によって容易に分子間イオン結合が形成されたものと理解できる。

これらのことから、 Ca^{2+} 以外にも、 Hg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} などの 2 価イオン、または 3 価イオ

ンをPAA 溶液に添加した場合には、それらのカチオンによる凝集が起こることが当然考えられる。しかし、このような高分子ゲルは、CaCl₂ の結果からみても、必ずしも膜面汚れを起こすとは言えない。

添加塩の分離度は、CMC の場合と同様に取り扱い、PAA 1g/kgH₂O 溶液の Na⁺ 濃度の測定値 6.2 m mol/l を用いて、見かけ上の分離度 (f_{obs}) を求めた。pH = 8.52 の場合と pH = 3.20 の場合では、用いたセルロースアセテート膜の性能に差はあるが、いずれも、塩化ナトリウム濃度が高くなるにしたがって分離度が低くなる傾向があり、CMC の場合と同様であった。(1 - f_{obs}) と添加塩濃度(c)との関係を図 5 - 18 に示す。

CaCl₂ を添加した場合も、CMC の場合と同様に、Na⁺ に比べて Ca²⁺ の透過は小さかった。pH = 8.52 に対して、CaCl₂ 10m mol/l 添加、または、pH = 3.20 に対して CaCl₂ 5 m mol/l 添加の場合、PAA - Ca²⁺ ゲルが生成し溶液側の Na⁺, Ca²⁺ 濃度は、添加濃度より低くなっているため、それぞれの f_{obs} は表 5 - 4 に示した値よりも低いものと考えられる。しかし、定性的には、2 価カチオン共存系において 1 価カチオンがより透過しやすくなるという傾向が認められる。

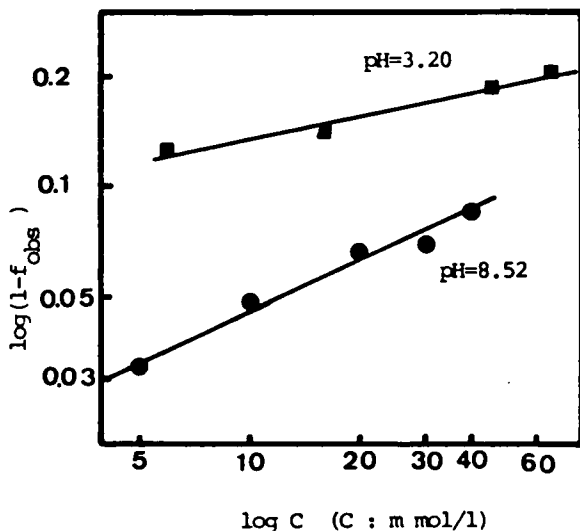


Fig. 5 - 18 $\log (1 - f_{obs})$ vs. $\log C$;
PAA solution

5・4・3 低分子電解質のゲル層におよぼす影響

CMC 溶液に低分子電解質を添加した場合、添加塩の濃度に依存して、溶液透過速度が低下することは既に述べた。塩類の添加によって CMC 溶液に生ずる変化としては、次のようなも

のがある。(a) CMC の解離度が低くなり溶解度が低下する。(b) このために溶液粘度は小さくなる。(c)すでに形成されている膜面上のゲル層が低分子電解質の侵入によって収縮する。このうち、(a)(b)は pH を変化させることによって最も顕著に起こる現象であるが、図 4-22 で示したように、CMC 溶液では pH が低く、解離度の低い状態においても膜透過性はそれほど減少しない。また、 LaCl_3 、 AlCl_3 の添加の場合、および、PAA 溶液に対する CaCl_2 添加の場合のように、高分子-金属イオンのイオン結合によって相分離が明確に認められるという現象は他の塩類の添加によっては起こらなかった。これらの点から溶液透過速度の添加塩濃度依存性は、(c)のように塩類がゲル層の構造に影響をおよぼした結果と考えることができる。

ここで、4 章において用いたゲル層の透過係数 (A_G) を用いて、塩添加の影響を検討する。今、塩を添加しない場合のゲル層の透過係数を A_G° とし、各濃度の塩を添加した場合のそれを A_G とすると、添加塩がゲル層の透過係数におよぼす影響は (A_G / A_G°) で表わされる。この (A_G / A_G°) と添加塩濃度 C (m mol/l) との関係調べると、図 5-19 に示すように、 $\ln(A_G / A_G^\circ)$ と $\ln C$ との間に直線関係が認められた。図 5-19 の結果は、実験式として、次のように表現される。

$$\ln(A_G / A_G^\circ) = a \ln C + b \quad (5-19)$$

a, b は定数

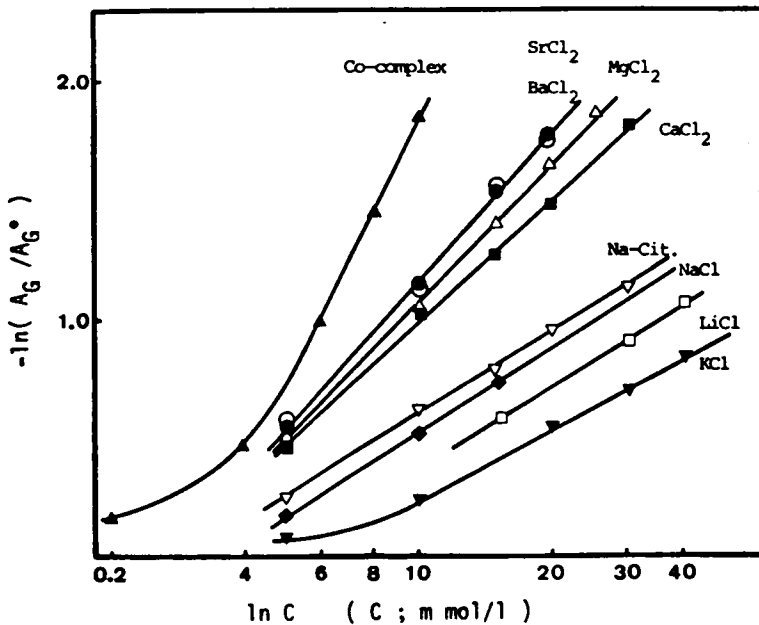


Fig. 5-19 Relationship between $\ln(A_G / A_G^\circ)$ and $\ln C$

Table 5 - 5 The value of coefficient a and b at
 $\ln (A_G / A_G^\circ) = a \ln C + b$

Electrolyte	a	b
NaCl	-0.516	-2.887
KCl	-0.427	-2.213
LiCl	-0.425	-2.423
Na-Cit	-0.491	-2.865
MgCl ₂	-0.843	-4.944
CaCl ₂	-0.778	-4.545
SrCl ₂	-0.893	-5.268
BaCl ₂	-0.865	-5.151
[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	-1.676	-9.565

それぞれの電解質を添加した場合の a, b の値を最小二乗法によって求めた結果を表 5 - 5 に示しておく。この結果から、直線の傾き a には規則性があることが明らかとなった。1 価カチオンに対して、a の値は -0.425 ~ -0.516, 2 価カチオンに対しては、-0.778 ~ -0.893, 3 価カチオンに対しては、-1.676 となっており、同一価数のカチオンではほぼ近い値をもち、かつ、その絶対値はカチオンの価数に比例して大きくなっている。

ゲル層の透過係数 (A_G) はゲル層の空隙率 (ϵ) によって支配されるものと考えることができ、4・4・2 で述べたようなゲル層の圧密化現象も、ゲル層の圧縮によって空隙率が減少することに起因するものと考えられる。高分子電解質ゲルに塩類を添加すると、高分子ゲルが収縮(脱膨潤)することが知られており²⁸⁾、この場合も空隙率を低下させる。高分子電解質ゲルと溶液相との間に Donnan 平衡が成り立ち、この時に生ずるゲル層での浸透圧とゲルの膨潤圧とが平衡するとして、Flory²⁹⁾ は高分子ゲルの膨潤比 (q_m) と、添加塩濃度 (C) との関係求めた。高分子のイオン濃度に匹敵する程度の 1 価 1 価の低分子電解質が存在する場合の膨潤比は次のように表わされる。

$$q_m^{5/3} = \left[\left(i / 2 v_u \right)^2 \cdot \frac{1}{C} + \left(\frac{1}{2} - x_1 \right) / v_1 \right] / \left(v_e / v_0 \right) \quad (5 - 20)$$

i ; 高分子のイオン化度

V_l, V_u ; 溶媒および高分子の反復単位当りのモル体積

X_1 ; 高分子-溶媒の相互作用パラメーター

ν_e ; 高分子の網目における鎖の有効数

V_0 ; 膨潤していない場合の高分子の体積

今、膨潤状態の体積 V , その時の空隙率を ϵ とし、膨潤していない場合の空隙率を ϵ_0 とすると、高分子自体の体積 V_p として、

$$V_p = (1 - \epsilon) V = (1 - \epsilon_0) V_0 \quad (5 - 21)$$

となる。膨潤比は $q_m = V/V_0$ と定義されるから、

$$q_m = (1 - \epsilon_0) / (1 - \epsilon) \quad (5 - 22)$$

ϵ_0 は高分子によって一定であるから、 $1 - \epsilon_0 = \alpha$ として、 ϵ について解くと、

$$\epsilon = \frac{q_m - \alpha}{q_m} = 1 - \frac{\alpha}{q_m} \quad (5 - 23)$$

となり、空隙率は膨潤比の関数となる。(5-20)式を考慮するならば、電解質濃度が高くなるにしたがって、空隙率が低下することが理解される。

ゲル層の透過性は空隙率 (ϵ) に依存することは容易に理解されるが、ひとつの方法として圧縮ケーキ濾過に関する Kozeny-Carman 式²⁷⁾ を用いて検討してみる。Kozeny-Carman 式によると A_G は、次のような (ϵ) の関数として表わされる。

$$A_G = h \frac{\epsilon^3}{(1 - \epsilon)^2} \quad (5 - 24)$$

h : 濾層の厚さ、濾材の代表径、溶液粘度などによって定まる定数

(5-24)式に(5-23)を代入すると、

$$\begin{aligned} A_G &= h \left(\frac{q_m}{\alpha} \right)^2 \left(1 - \frac{\alpha}{q_m} \right)^3 \\ &= h \left\{ \left(\frac{q_m}{\alpha} \right)^2 - 3 \left(\frac{q_m}{\alpha} \right) + 3 - \left(\frac{q_m}{\alpha} \right)^{-1} \right\} \end{aligned} \quad (5 - 25)$$

ここで、 $0 < \alpha < 1$, また、架橋度の低いゲルの膨潤比 q_m は、 $q \gg 1$ であるから、次のように近似される。

$$A_G \approx h \left(\frac{q_m}{\alpha} \right)^2 \quad (5-26)$$

ここに (5-20) 式を代入すると、 A_G と電解質濃度 C との関係は

$$\ln A_G \approx -1.2 \ln C + C' \quad (5-27)$$

C' : 定数

また、(5-19) 式と同じように

$$\ln (A_G / A_G^\circ) = -1.2 \ln C + C'' \quad (5-28)$$

C'' : 定数

と表わすことができる。

表 5-5 の 1 価カチオンの係数 a の値は、 $-0.4 \sim -0.5$ であり、(5-28) 式の係数 -1.2 と比較すると、 a の絶対値は $\frac{1}{3}$ 程度であり、必ずしも一致しないが、これは、電解質による収縮が比較的小さいことを意味している。(5-25) 式において (q_m/α) の項が必ずしも無視されないか、または (5-21) 式の右辺第 2 項の高分子の性質に依存する項を無視できないためと考えられる。

さらに、係数 a の絶対値は、カチオンの価数に比例しているが、イオン交換樹脂のイオンによる脱膨潤の結果から、

$$\ln \left(\frac{q_m}{q_m^\circ} \right) \alpha - \beta^n \quad (5-29)$$

q_m° : 純水中での膨潤度、 η : イオン荷数、 β : 定数

なる関係³⁰⁾と同様な傾向と言える。また、非電解質高分子のゲルについては、(5-20) 式の右辺第 1 項の寄与はなくなるので電解質添加によって、ゲル層の膨潤比はほとんど変化しないことがわかり、PVP, MC などの結果とよく一致していると言える。これらの点から、定性的にはあるが、電解質添加による溶液透過速度が変化する現象は、膜面上に形成したゲル層の収縮(脱膨潤)によるものであると言える。

5・4・4 電解質混合系でのイオンの透過性

多成分の電解質を含む溶液におけるイオンの拡散は、Fick の拡散項と電位勾配による項との和で表わされる。 i イオンのイオンフラックスを J_i (g ion/cm², sec) 拡散係数 D_i , 濃度 C_i (g ion/l) 原子価 z_i (陽イオンは正, 陰イオンは負), 移動度 B_i , ファラデー定数 F , アボガドロ数 N とすると、 J_i は次のように書ける。

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - C_i B_i z_i \frac{F}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (5-30)$$

イオンkの流束が J_k であれば、それに伴う電流密度Iは、

$$I = \sum_k (z_k F J_k) \quad (5-31)$$

となる。ただし、定常状態では $I = 0$ とおけるので、

$$0 = \sum_k (z_k F J_k) = - \sum_k z_k F D_k \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right) - \sum_k C_k B_k z_k^2 \frac{F^2}{N} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (5-32)$$

ゆえに

$$\left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) = - \frac{\sum_k z_k D_k}{\sum_k C_k B_k z_k^2} \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \frac{N}{F} \quad (5-33)$$

これを(5-30)式に代入すると、

$$J_i = -D_i \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{C_i B_i z_i}{\sum_k C_k B_k z_k^2} \sum_k z_k D_k \left(\frac{\partial C_k}{\partial x} \right) \quad (5-34)$$

今、見かけの拡散係数 D_i' を次のように定義する

$$J_i = -D_i' \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (5-35)$$

また、イオンiの当量分率 ξ_i とし、電解質の総当量濃度 C_s を用いて、次のように表わす。

$$C_s = \frac{1}{2} \sum_i |z_i| C_i \quad (5-36)$$

$$\xi_i = |z_i| C_i / C_s \quad (5-37)$$

この ξ_i を用いて C_i を表わすと、

$$C_i = \xi_i C_s / |z_i| \quad (5-38)$$

となる。今、 $(\partial \xi_i / \partial x = 0)$ 条件では、(5-34), (5-35), (5-38)式から、

$$D_i' = D_i - \frac{z_i B_i \sum_k (z_k / |z_k|) \xi_k D_k}{\sum_k |z_k| \xi_k B_k} \quad (5-39)$$

となり、さらに D_i と B_i の関係式 (5-40) において、

$$D_i = k T B_i \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (5-40)$$

活動度係数が濃度に依存しないとすると、(5-39) 式はさらに、

$$D_i' = D_i \left\{ 1 - \frac{z_i \sum_k (z_k / |z_k|) \xi_k D_k}{\sum_k |z_k| D_k \xi_k} \right\} \quad (5-41)$$

となる³¹⁾。

今、陰イオンの共通な2種類の1価1価電解質の混合溶液では、

$$D_1' = D_1 \frac{2 D_3}{\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5-42)$$

$$D_2' = D_2 \frac{2 D_3}{\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5-43)$$

$$D_3' = D_3 \frac{2 (\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2)}{\xi_1 D_1 + \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5-44)$$

となる。したがって、

$$D_3' = \xi_1 D_1' + \xi_2 D_2' \quad (5-45)$$

また、1価の陰イオンを共通にもつ1価1価および2価1価電解質の混合溶液では、1価カチオンを2、1価アニオンを3とすると(5-41)式から、

$$D_1' = D_1 \frac{\xi_2 D_2 + 2 D_3}{\xi_1 D_1 + 2 \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5-46)$$

$$D_2' = D_2 \frac{-\xi_1 D_1 + 3 D_3}{\xi_1 D_1 + 2 \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5-47)$$

$$D_3' = D_3 \frac{2 \xi_1 D_1 + 3 \xi_2 D_2}{\xi_1 D_1 + 2 \xi_2 D_2 + D_3} \quad (5 - 48)$$

となる。

1価1価-2価1価混合系では、 $D_1 > D_2$ であるのと同様に1価1価混合系においても $D_1 > D_2$ とすると、(5-42)～(5-49)式から、拡散係数の小さい成分、すなわち、成分2の分率が増加するにしたがって、成分1の見かけの拡散係数は大きくなり、また、成分2の見かけの拡散係数は小さくなると言える。このことは一般的に、図5-20のような模式図で示され1価1価-2価1価、混合系の方がこの傾向は大きいと考えられる。

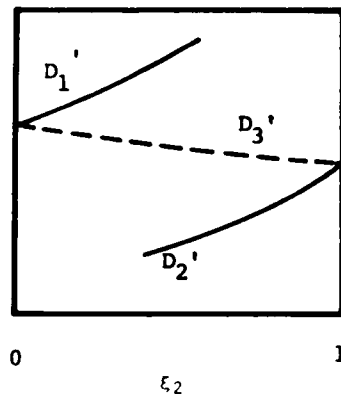


Fig. 5 - 20 D_1' , D_2' and D_3' vs. ξ_2

CMC 溶液に電解質を添加する場合には、2価1価または、3価1価電解質の添加によって Na^+ の分離度は大きく低下する現象が認められたが、この場合の各イオンの見かけの透過係数 B_{obs} を次のように定義して、イオン分率との関係を検討した結果を図5-21～5-24に示す。

$$J_s = B_{\text{obs}} (C_1 - C_3) \quad (5 - 49)$$

J_s : 溶質透過速度 ($\text{g mol/cm}^2 \text{sec}$)

C_1 : 原液濃度

C_3 : 透過液濃度

図5-21～5-24の結果は、図5-20の関数に類似しており、ゲル層の透過においても、(5-41)式の関係が定性的に成り立つことがわかる。すなわち、2種類の電解質の混合により、拡散係数の大きいイオンはより透過性が高くなり、拡散係数の小さいイオンはより透過性が低くなる。さらに、この傾向は、多価カチオンとの混合系においては一層顕著に表われた。

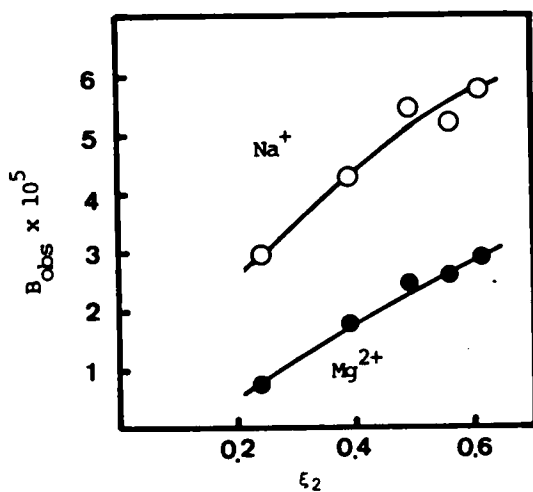


Fig. 5 - 21 B_{obs} vs. ξ_2 ;
CMC - MgCl₂ system

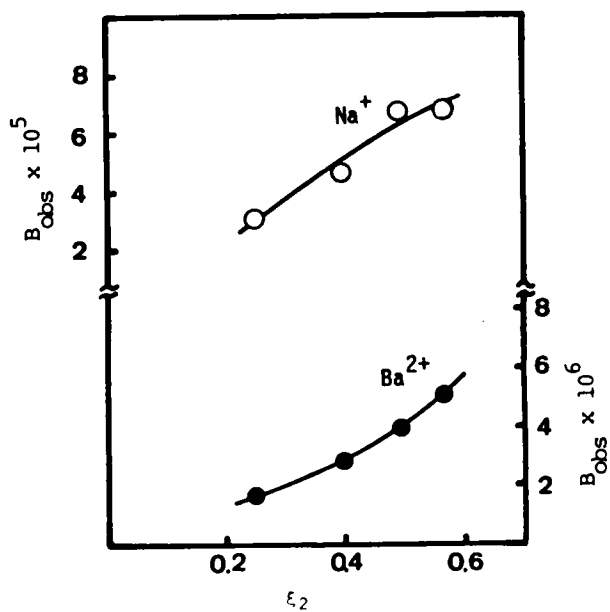


Fig. 5 - 22 B_{obs} vs. ξ_2 ;
CMC - BaCl₂ system

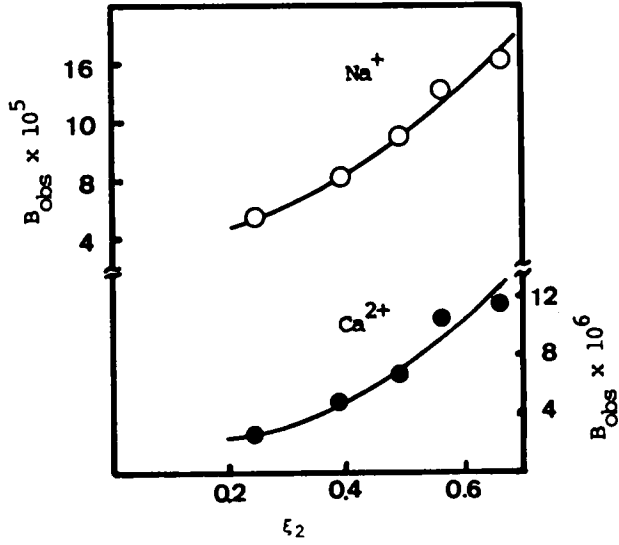


Fig. 5 - 23 B_{obs} vs. ϵ_2 ;
CMC - $CaCl_2$ system

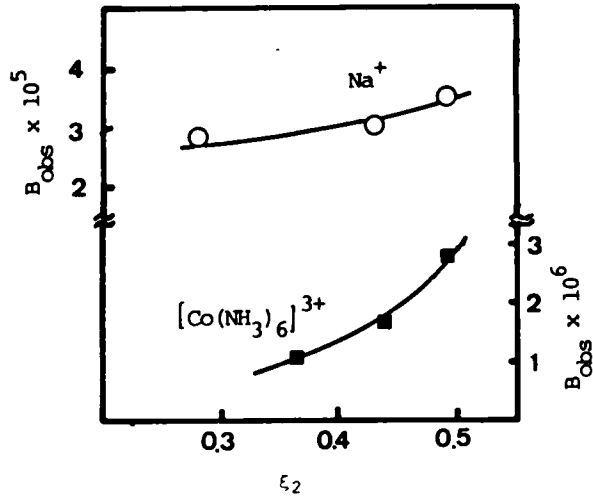


Fig. 5 - 24 B_{obs} vs. ϵ_2 ;
CMC - $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ system

菅原³²⁾、Hodgeson³³⁾、Agrowalら³⁴⁾によって、電解質混合系での逆浸透法における分離に関する研究がなされており、これらの結果から、混合系では、それぞれの溶質の単一系での分離度に比べて、わずかではあるが、1価カチオンは低く、また2価カチオンは高い分離度となることを示しているし、中垣ら³⁵⁾によっても非荷電膜内の拡散係数を測定した結果、同様の傾向をもつことが報告されている。

セルロースアセテート膜のように、非荷電膜の透過においては透過性の変化は小さいが、CMCゲル層を透過する場合には、とくに、1価イオンにおいて変化が著しい。CMCゲル内の多価カチオンは、CMCとのクーロン力が強く働き、その拡散係数は水溶液中に比べて極めて小さく、アニオンの透過に伴ってナトリウムイオンが選択的に吸引されることによるものと考えられる。

5・5 ま と め

本章においては、高分子溶液によって膜面汚れが生じている場合、無機電解質の共存によって起こる膜面汚れの変化および、無機電解質の分離度の変化について検討を加えてきた。これらの点について明らかになったことを次のようにまとめることができる。

- (1) 非電解質高分子による膜面汚れでは、無機電解質が共存しても溶液透過速度の変化は極めて小さいものであった。この場合の無機電解質の見かけの分離度は、膜面汚れのない場合の分離度より高くなっており、高分子ゲル層によっても電解質の透過が阻止されているとみなせた。
- (2) PVPの場合だけでなく、MCの場合にも、ラウリル硫酸ナトリウム（SLS）を添加すると溶液透過速度は著しく高くなり、膜面汚れを減少させることが判った。PVPに比べて、MCの方がこの傾向は大きく、MCの方が疎水性が高いことに起因するものと考えられる。
- (3) 高分子電解質溶液については、CMCとPAAとでは、添加塩による影響は異なるが、一般的な現象としては、非電解質高分子の場合とは異なり、添加塩濃度が高くなるにしたがって溶液透過速度は低くなり、かつ、塩類の分離度も低くなる傾向をもっている。添加した塩類によって高分子が凝集する場合でも、凝集した懸濁物質が膜に付着するということはなく、非溶解性の高分子凝集体による膜面汚れは起こらなかった。
- (4) 高分子電解質溶液に添加した塩類の見かけの分離度（ f_{obs} ）と添加塩濃度（ C ）との間には、次に示す関係があり、添加濃度の増加にしたがって、塩の分離度は低くなった。

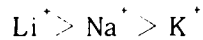
$$\log (1 - f_{obs}) \propto \log C$$

(5) CMCの場合には、ゲル層の透過係数 (A_G) と添加塩濃度 (C) との間には次に示す関係式が成り立つことがわかった。

$$\ln (A_G / A_G^\circ) = a \ln C + b$$

この係数 a , b は同一価数のカチオンでは、ほぼ一定の値をもっている。また、 a の絶対値は、カチオンの価数にほぼ比例することがわかった。この関係と、非電解質の場合には溶液透過性におよぼす加塩効果が小さいことから、溶液透過性におよぼす共存塩の影響は、おもにゲル層の収縮（脱膨潤）によってゲル層の抵抗が増加するためであると考えられる。

(6) 高分子電解質のナトリウム塩溶液に、多価カチオンを添加すると、ナトリウムイオンの透過性が著しく高くなり、イオンの透過性には大きな差が生じた。1価カチオンにおいても混合系では透過性に差が認められ、その傾向は逆浸透法におけるものと同様であった。分離度の大きさを示すと、次に示す傾向であった。



1価 > 2価, 3価

文 献

- 1) A. E. Marcinkowsky, K. A. Kraus, H. O. Philips, J. S. Johnson, and A. J. Shor; J. Amer. Chem. Soc., 88, 5744 (1966)
- 2) K. A. Kraus, and A. E. Marcinkowsky; Science, 151, 194 (1966)
- 3) J. R. Koppers, N. Harrison, J. S. Johnson; J. Appl. Polym. Sci., 10, 969 (1969)
- 4) J. S. Johnson, Jr.; " Reverse Osmosis Membrane Research " (ed. H. K. Lonsdal, and H. E. Podall) Plenum (1972) P.379
- 5) D. J. Thomas; " Reverse Osmosis and Synthetic Membrane " (ed. S. Sourirajan) National Research Council Canada (1977) P.281
- 6) M. Igawa, M. Seno, H. Takahashi, and T. Yamabe; Proc. Inter. Congress Desalination and Water Reuse, (1977) P.281
- 7) 日本化学会編「実験化学講座」11, (1956) P. 18
- 8) *ibid.*, P.300
- 9) 木曾祥秋、北尾高嶺、菅原正孝、寺島泰; 日化, 投稿中
- 10) 日本化学会編「化学便覧, 基礎編」(1966) P. 708
- 11) 中垣正幸、嶋林三郎; 日化, 1972, 1496
- 12) *Idem.*; *ibid.*, 1973, 1174
- 13) D. H. Napper; J. Colloid Interface Sci., 29, 118 (1969)
- 14) *Idem.*; *ibid.*, 32, 106 (1970)
- 15) R. A. Horne; *ibid.*, 35, 77 (1971)
- 16) 中垣正幸、嶋林三郎; 日化, 1973, 207
- 17) F. E. Powell; J. Colloid Interface Sci., 35, 152 (1971)
- 18) M. Igawa, M. Seno, H. Takahashi, and T. Yamabe; J. Appl. Polym. Sci., 22, 1607 (1978)
- 19) 香川毓美、勝浦嘉久次; 工化, 53, 79 (1950)
- 20) W. Stumm, and J. J. Morgan; " Aquatic Chemistry " Wiley-Interscience (1970) P.243
- 21) A. J. Shor, K. A. Kraus, W. T. Smith, and J. S. Johnson; J. Appl. Polym. Sci., 12, 2200 (1968)
- 22) 井川学; 環境技術, 6, 594 (1977)
- 23) 中垣正幸, 小林征雄; 薬誌, 93, 490. (1973)
- 24) 中垣正幸; 膜, 1, 76 (1976)

- 25) 伊藤博夫、鈴木重成; 工化, 58, 384 (1955)
- 26) P. L. Dubin; " Structure-Solubility Relationship in Polymers " (ed. F. W. Harris and R. B. Seymour) Academic Press (1977) P.135
- 27) 亀井三郎編「新版化学機械の理論と計算」産業図書 (1959) P. 461
- 28) 日本化学会編「実験化学講座 続」Vol.2, P. 360 (1967)
- 29) P.J.Flory; 岡小天, 金丸競 訳「高分子化学」丸善 (1956)P. 529
- 30) C. Calman; Anal. Chem., 24, 1456 (1952)
- 31) 中垣正幸, 「続 生体膜と膜透過」(中垣正幸編)南江堂 (1974)P. 1
- 32) M. Sugahara; " Operational Parameters of Reverse Osmosis Process, Applied to Waste Treatment " (1978) Chap. 2
- 33) T. D. Hodgson; Desalination, 8, 99 (1970)
- 34) J. P. Agrowal, and S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 9, 12 (1970)
- 35) 中垣正幸、小林征雄; 薬誌, 92, 1204 (1972)

第6章 膜透過モデルに関する一考察

6・1 はじめに

1章の理論の項で既に従来の膜透過モデルについて少し触れたが、本章では、2章から4章までの結果に基づいて、膜透過モデルに関して若干の検討を試みる。膜透過現象は、不可逆過程の熱力学や、拡散式によって表現され、物質の膜透過速度と駆動力との関係が記述されるがこれらの関係式は基本的には現象論的な表現であり、透過機構について必ずしも十分な知見を与えるものではない。透過機構としては、溶媒である水分子、溶質、および膜との間に働く相互作用力に基づいて、実験結果がよく説明されなければならない。そのための種々の透過モデルが多く研究者によって提出されており、相互作用の卓越因子を種々異なった観点から評価している。透過モデルの中には、定性的に記述されるものと、定量的な議論が進められているものがあり、また、定量的なモデルにおいても経験的なものと、半経験的とも言えるものなど種々多様なものが提出されている。本章では、従来の透過モデルのおもなものと比較しながら、溶媒（水）、溶質、膜の間に働く相互作用力に着目して透過モデルについて考察を加え、かつ、種々の透過機構との関係についても検討を加える。

6・2 従来の透過モデル

透過モデルを考える場合、半透膜に細孔 (pore) が存在するの否かという点がまず問題になり、細孔を仮定しないモデルと、細孔を仮定したモデルとが存在する。前者の例としては、Lonsdale, Riley, Merten ら^{1) 2)}の溶解-拡散 (solution-diffusion) モデル、Yasuda ら³⁾の自由体積モデルが代表的なものである。後者の例としては、後に述べる透過モデルや、透過理論において採用されており、電子顕微鏡を用いて細孔の大きさが測定されている場合もある⁴⁾。セルロースアセテート膜のように、高分子では、水素結合や van der Waals 力によって高分子が比較的規則正しく配列した微結晶領域 (crystalline region) と、凝集状態の乱れた非晶領域 (non-crystalline region) とが存在し、水や溶質は微結晶領域に侵入することはできず、非晶領域に侵入して膜を透過するものと考えられる。この非晶領域を細孔と考えてさしつかえないし、また、この部分に対して溶解-拡散が起こると考えることもできる。溶解-拡散モデルでは、水分子-膜、溶質-膜間に働く相互作用力のみを前提とする点が後に述べるような細孔

を仮定したモデルとは異なっている。水、溶質、膜間に働く相互作用を考察する上で、細孔(非晶領域を含めて)を仮定して議論を進めることに不都合はないと考えられる。

従来のモデルの中で、細孔を仮定した最も基礎的な仮説は、Reid と Breton⁵⁾ によって提唱された "bound water - hole and alignment type diffusion" モデルと Sourirajan⁶⁾ による "preferential sorption - capillary flow" モデルである。それぞれのモデルについて、基本的に意味するところと、その問題点を検討する。

(A) "bound water - hole and alignment type diffusion"

セルロースアセテートの非晶部分(細孔)に侵入した水分子は、セルロースアセテートに接するところでは、そのカルボニル基の酸素原子と水分子が水素結合を起こし(水分子の吸着)、"bound water" で占められ、溶質が排除される。また、細孔が大きい部分では bound water の占める割合が低くなり、細孔の中央部には、bulk 水と同じ構造をもつ部分が生じ、セルロー

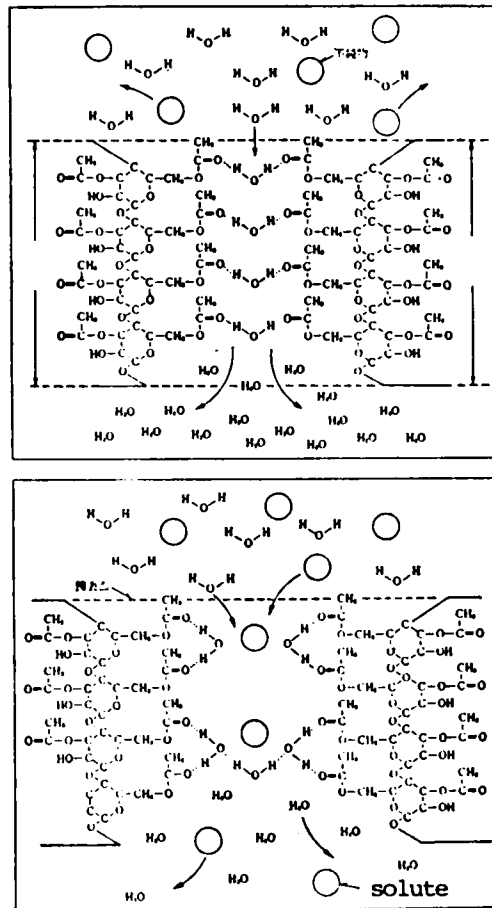


Fig. 6 - 1 " bound water-hole and alignment type diffusion " model

スアセテート膜と水素結合を形成しえない溶質はこの部分を通過すると考える。

これが hole type diffusin である。膜と水素結合を形成する溶質は、細孔に面したセルロースアセテートに吸着し、吸着点を次々に変えながら膜を通過するものと考え、これが alignment type diffusion と言われる。このような状態を図6-1に示しておく。このモデルにおいて、問題となるのは、水、または溶質の吸着における相互作用力を、膜との水素結合においている点であり、そのことに関しては後で述べることにする。

(B) "preferential sorption - capillary flow" モデル

この Sourirajan のモデルは図6-2に示ように、水溶液が細孔をもった膜に接する界面について考えている。溶質と膜との化学的性質によって、溶質が膜から反撥され、膜に対して負の吸着をする場合、膜近傍には純水層が形成されやすく、膜近傍での溶質濃度は急激に低下する。すなわち、水分子が膜に選択的に吸着された (preferential sorption) 純水層が存在すると考えた。この膜界面の純水層が細孔を通過することによって溶質が排除されることになる。この純水層の厚さを t とすると、細孔径が $2t$ 以下では、溶質が完全に排除され、細孔径が $2t$ 以上ならば、細孔の中心部に bulk 溶液が侵入しうる部分をもち、よって溶質の一部が膜を通過することになる。

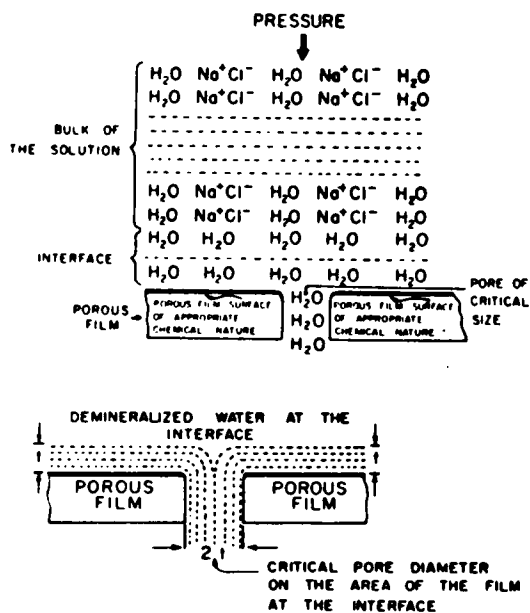


Fig. 6 - 2 " preferential sorption-capillary flow " model

Sourirajan のモデルは、前述の Reid らのモデルと類似した関係にあり、前者の言う水の preferential sorption は、後者の "bound water" に相当するものとも言える。また、Sourirajan のモデルで、溶質が preferential sorption を起こす場合には、Reid の alignment type flow に対応したものとなる。しかし、Reid らは、水分子と膜との水素結合によって bound water が形成されるとしたのに対し、Sourirajan は、溶質と膜との反撓の結果として、水分子の preferential sorption が起こると考えた点で全く異なっている。いずれのモデルにおいても膜に吸着しない溶質が透過する場合には、水分子は、吸着水と bulk 水の 2 種類が存在し、両者が膜を透過することになるが、この両者の膜透過速度は等しいとは考えられず、吸着水の透過速度は、bulk 水に比べて低いと考える方が妥当であろう。また溶質が完全に排除されることを理想モデルと考えられているが、これらの点にも疑問が残る。

Sourirajan の提唱した膜近傍での純水層の形成は、Scatchard⁷⁾ によって否定されており、Glueckauf⁸⁾ や Bean⁹⁾ によっては、bulk 水と膜近傍の水を均一媒体として取り扱っても、細孔内でのイオン濃度は bulk に比べて低くなることが理論的に示されている。Sourirajan は、空気-塩化ナトリウム溶液界面において、純水層が形成されうることを Gibbs の吸着式から推定し、これを膜界面に応用して、水の preferential sorption を仮定したものである。一方溶質の preferential sorption が溶質-膜間の親和性に起因するものと考えており、両者の駆動力は異質なものと言わなければならない。水の preferential sorption というのは、一般的な吸着とは異なり、セルロースアセテート膜に対する水和水の構造が bulk 水の構造とは異なったものであるということを意味するにすぎないものであろう。

6・3 膜透過モデル

Reid らのモデル、および Sourirajan のモデルは、少なくとも溶質が膜に吸着する場合と、しない場合に分けられており、他の溶解拡散モデルや、Glueckauf らの細孔モデルとは異なっている。また、Reid らは、水分子の膜への吸着を積極的にとらえたのに対し、Sourirajan は消極的にとらえたものとも言える。これらのモデルでは、まず第 1 に水分子の吸着によって溶質が排除されると考えられているが、Glueckauf らの理論的な考察からも、それは必ずしも必要な条件とは言えない。少なくとも溶質と膜との相互作用の因子を明らかにすることから、水分子-膜、溶質-水分子間の相互作用について検討を試みる。

溶質の膜透過のプロセスとして、次の 2 つの場合が存在すると考えられる。

- (a) 溶質が膜高分子に吸着し、細孔内の吸着点を次々に移動しながら透過する——「吸着過程」
- (b) 溶質は膜に吸着せずに細孔内に分配され、溶質は水分子に取り囲まれた状態で膜を透過す

る — 「分配過程」

この2つのプロセスの模式図は、図6-3に示すようなものである。このような細孔内に存在する溶質の2つの状態(a)と(b)とを区別することは、次のような理由から必ずしも容易ではない。ひとつには、一般的に、多孔性物質に溶質が吸着する現象では、溶質が細孔内に分配された状態と、多孔性物質自体に直接吸着している状態とが、over all で観測される場合がほとんどであること。また(a)と(b)とでは、分離度に差が生ずるということも考えられない。すなわち(a)の吸着過程では、溶質が吸着点を次々に移動する際のポテンシャルエネルギーの高さによって分離度が左右される。(b)の分配過程では、溶質の細孔内への分配係数が低い場合には、分離度は高くなり、分配係数が1に近い場合、すなわち、溶質の bulk 溶液から細孔内へ移行する際の自由エネルギー変化量が小さい場合には、分離度は低くなる。

しかしながら、(a)の吸着過程では、溶質は細孔内を表面流で移動するものと考えられるし、(b)の分配過程では、おもに拡散によって移動すると考えられることから、溶質の透過性に異なった挙動が観察されるであろう。そこで、それぞれの過程における溶質の透過性について検討を加える。

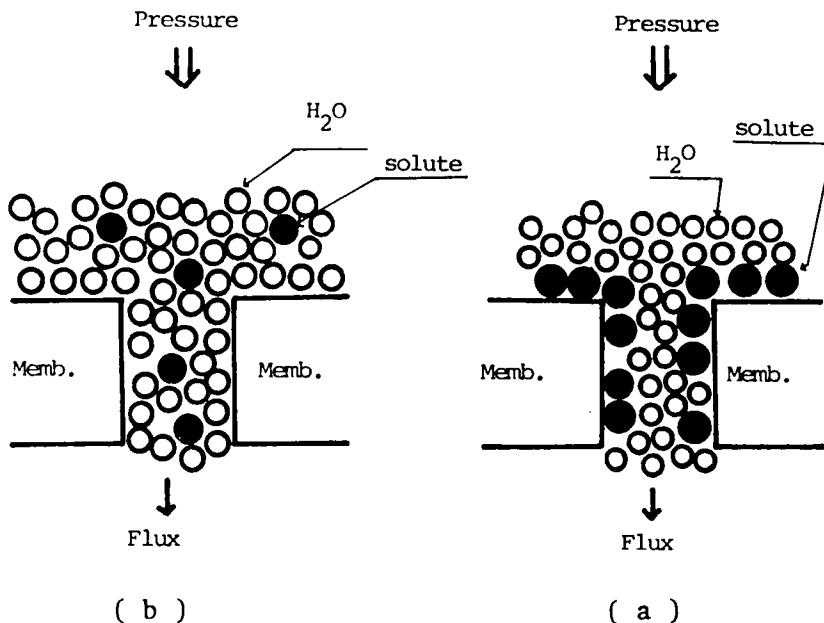


Fig. 6 - 3 The model of the permeation of solute

(a) 吸着過程

溶質が表面流によって透過すると考えられるものには、2章で述べた界面活性剤がある。界面活性剤の透過速度の圧力依存性が、低分子イオンの場合に比べて特異な挙動を示しており^{10) 11)} (図2 15 ~ 2 21)、その現象は、表面流によるものと考えられた。Matsuuraら¹²⁾も無極

性有機化合物の透過性に及ぼす膜の細孔の大きさによる依存性、および圧力依存性の特異な現象、さらに溶液透過速度の著しい低下などから、溶質が膜に選択的に吸着し、細孔内を表面流によって透過することを示した。

Kesting ら¹³⁾は、界面活性剤が膜に吸着することを別の現象からとらえた。界面活性剤の臨界ミセル濃度 (c. m. c.) 付近の濃度で逆浸透実験を行うと、水の透過速度、および、共存する塩化ナトリウムの透過速度が低下することから、界面活性剤が膜に吸着し、液体膜が形成されることが示された。さらにこの傾向は、親水性・疎水性のバランス (HLB) に依存し、疎水性の高い溶質ほどこの傾向が顕著である。Kamizawa らも界面活性剤の逆浸透法における透過性を検討し、c. m. c. より低い濃度で溶質透過速度が急激に低下し、また、疎水性の高い溶質ほど透過速度が低くなることを示している。

今まで述べた溶質分子、または、イオンはすべて細孔内に侵入しうる程度の大きさのものであるが、細孔内に侵入できないような巨大分子を用いた場合は、4章で述べた膜面汚れの現象として現われる。高分子溶質はすべてほぼ完全に分離されていること、また、膜面汚れ現象が顕著な場合でも、溶質高分子が膜内に侵入していることは考えられなかったことから、吸着過程と分配過程を明確に分離しうる系であると考えられる。4章の結果は、親水性の高い高分子は、膜面汚れを起こし難く、高分子の疎水性が高くなるにしたがって、膜面汚れ (ゲル層の形成) を起こし易いことを示している。すなわち、疎水性の高い高分子溶質が膜に吸着し、膜面上に高分子の immobile な層が形成されて、それによってゲル層が形成されやすくなるものと考えられた¹⁵⁾。逆に親水性の高い高分子は膜に吸着しないために、高分子と膜との間に水分子が介在し、そのために、膜近傍にある高分子は mobile な状態であり、ゲル層が形成され難いと言うことができる。

これらの種々の現象から、溶質が膜に吸着した状態 (図6-3(a)) は存在するものと言える。このような吸着現象、または、表面流による透過が考えられる溶質について見ると、無極性化合物、界面活性剤、疎水性の高い高分子化合物であり、すべてに共通して言えることは、溶質が疎水性であるか、または、大きな疎水基をもつ分子、またはイオンであると言える。このことから、溶質のセルロースアセテート膜への吸着は、疎水結合によるものであると考えることができる。Reid らは、吸着の駆動力を膜と溶質との水素結合であるとしているが、その点において彼等のモデルは正しいとは言えない。Sourirajan のモデルにおける純水層 (水の preferential sorption) は、溶質と膜との反撓によって形成されるものであり、通常の意味での吸着とは考えられない。溶質の吸着が疎水結合によるものであることから、膜近傍の水分子は、膜と水素結合を形成するのではなく、水分子相互の水素結合が成長した疎水性水和の状態にあると考えることができる。

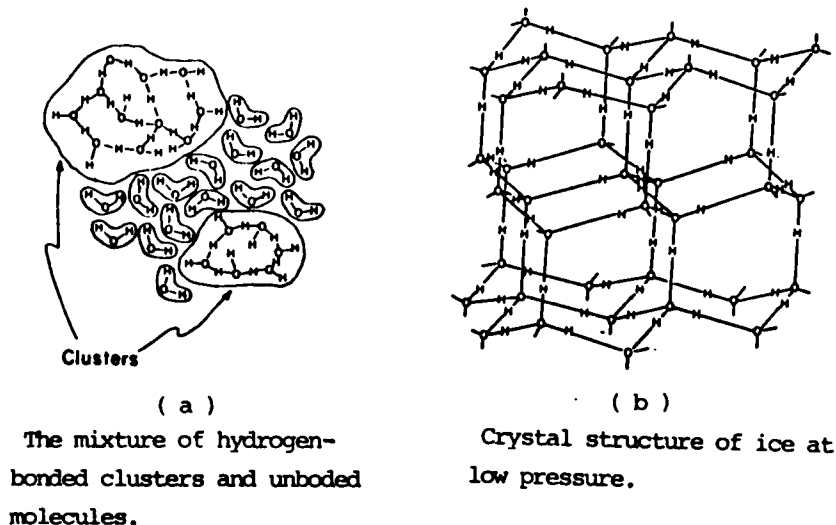


Fig. 6 - 4 The model of liquid water

疎水性水和は、Nemethy と Scheraga^{16) 17)} によって flickering cluster モデルを用いて、その構造を明らかにされた。Frank と Wen¹⁸⁾ によって示された水の液体構造は、図 6 - 4 (a) に示すように、水分子の水素結合によって形成されたクラスターと、水素結合が切断された単量体水分子とから成り、クラスター中の水分子と、単量体水分子とは交換しながら平衡にある。クラスターは、水素結合の発達したものであり、図 6 - 4 (b) に示すように、各水分子が四面体配位した氷構造に近いものと考えられ、iceberg とも言われる。疎水基である炭化水素の周りの水構造は、図 6 - 5 に示すように、炭化水素はクラスターと単量体水分子とで囲まれ、最近接の水分子のみが図 6 - 6 のように炭化水素と相互作用 (van der Waals 型の相互作用) をもつ。Scheraga らは、炭化水素を水に溶解させる過程では、エントロピーが減少し、水和によって、水の秩序性が高くなることを示し、さらにクラスター、単量体水分子と炭化水素との相互作用エネルギーをそれぞれの状態の水分子の分配関数から求め、炭化水素の周りでは、純水に比べて、クラスター (iceberg) が増加していることを示した。

Lonsdaleら¹⁹⁾によると、セルロースアセテートのアセチル化度が高い三酢酸セルロース膜では、純水、および、塩化ナトリウムの透過性は最も低くなる。三酢酸セルロースは、各グルコース基がもつすべての OH 基がアセチル化されたものであり、アセチルセルロースの中では最も疎水性が高い。膜自体の構造上の問題を含むとしても、疎水性水和の影響と考えることができる。

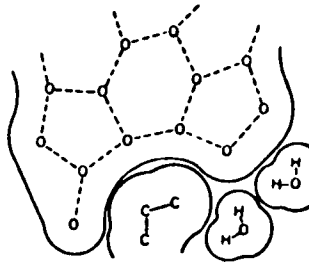


Fig. 6 - 5 The hydrophilic hydration

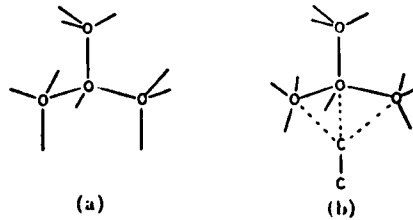


Fig. 6 - 6 The interaction of water and hydrocarbon

(b) 分配過程

もうひとつのプロセスをとる細孔内に分配される溶質については、今までの議論から考えて親水性の溶質（電解質，水溶性の高い分子）と言える。Glueckauf⁸⁾、Bean⁹⁾、菅原²⁰⁾らは、イオンの細孔内への分配を理論的に求めた。Glueckaufは、イオンを溶液から半径 r の球形の空洞に移行させるのに必要なエネルギー (ΔE) をBornの水和に関する式を用いて求めている。

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (6 - 1)$$

E_1 : bulkの溶液中でのイオンの水合エネルギー

E_2 : 半径 r の球形の空洞内でのイオンの水合エネルギー

$$E_1 = \frac{q^2}{2 \epsilon_1 a} \quad (6 - 2)$$

$$E_2 = \frac{q^2}{2 \epsilon_1 a} + \frac{q^2}{2 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (6 - 3)$$

$$\Delta E = \frac{q^2}{2 r} \left(\frac{1}{\epsilon_2} - \frac{1}{\epsilon_1} \right) \quad (6 - 4)$$

- a : イオンの有効半径
- ϵ_1 : 溶液の誘電率
- ϵ_2 : 膜の誘電率
- q : イオンの荷電

通常、膜の誘電率は、水のそれに比べて小さいので、 $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ となり、 $\Delta E > 0$ となる。すなわち、イオンが細孔内に分配されるにはエネルギーを必要とし、イオンは細孔内に分配されにくいことを示している。また電荷が大きい場合（2価イオンなど）には、 ΔE はより大きく、細孔内への分配が困難になって、分離度が高くなることがわかる。

神沢²¹⁾や Matsuura ら²⁾は、有機電解質では、解離度が高くなるにしたがって、分離度も高くなることを示しており、細孔内への分配を支配する最も大きな因子は、溶質のもつクーロン力であると言える。クーロン力が働かない親水性の分子は、3章で示したようなホルムアミド尿素²³⁾やその他、低分子量のアルコール、ケトン、エステル、アルデヒド^{22) 24)}などがあり、炭素数の少ないこれらの分子の分離度は極めて低いことから、細孔内への分配が容易に起こるものと言える。また、無機化合物の中でも、 HgCl_2 のように水溶液中でイオン種として存在しない溶質も分離は低い²⁵⁾。

親水性の官能基をもった非電解質分子の bulk 溶液と、細孔内部での水和エネルギーの変化量を理論的に導くことは不可能である。このような分子は、官能基と水との水素結合、疎水基による影響、分子の構造が水和におよぼす影響などが複合的に作用しており、イオンの水和のように単純に取り扱うことはできない。3章の結果や Matsuura の結果から、定性的には溶質の親水性が高いほど、細孔内に分配されやすい傾向をもつと言える。ホルムアミド、尿素、メタノール、エタノールなどは、水に溶解すると純水に見られる遠距離規則性を破壊することから水構造破壊子と言われ、また、分子中の炭化水素の部分が相対的に大きくなると、その囲りにはクラスターが形成され易くなるので、水構造形成子と言われるが²⁶⁾、水構造破壊性の強い溶質ほど、細孔内に分配されやすい傾向が認められる。

一価イオンの透過性に関しても、2章で述べたように、イオンの表面荷電密度（イオン半径）に依存するのではなく、イオン半径と分離度との関係は、イオン半径と溶液粘度の B 係数との関係に類似しており（図 2-12, 2-14）、水構造破壊性のイオンは透過性が高くなる傾向が認められた。

このように、分配過程における溶質の透過性は、溶質の bulk 溶液中での水和状態と、細孔内での水和状態に支配されると考えられるが、とりわけ、後者の場合は、膜の水和の影響を受けており、このような複合的な影響因子をもつ系での水和状態を理論的に考察することは極めて困難である。現在では、透過性を定量的に表わすには、3章で述べたような経験的方法によ

ることができる。官能基をもつ有機化合物では、溶質透過パラメーター (D_{AM}/Kd) と Taft の置換基定数との間には、自由エネルギー直線関係に類似した関係が成り立つ。^{27) ~ 29)}

$$\ln (D_{AM} / K d) = \ln C + \rho^* \Sigma \sigma^* + \delta^* \Sigma E_s \quad (3 - 12)$$

また、ベンゼンスルホン酸類については、Hammett の置換基定数との間に同様の関係が認められた。(2章)

$$\ln (D_{AM} / K d) = \ln C + \rho \sigma \quad (2 - 6), (2 - 7)$$

この (D_{AM}/Kd) は 1 章で述べたように、細孔内への分配係数と、細孔内での拡散係数の2つの因子をもっており、溶質の透過に必要な自由エネルギー ($-\Delta\Delta G_i$) によって関係づけられる。

$$\ln (D_{AM} / K d) = \ln C + \left(\frac{-\Delta\Delta G_i}{R T} \right) \quad (6 - 5)$$

C : 膜によって定まる定数 R : ガス定数

T : 絶対温度

Matsuura ら³⁰⁾ は、Born の水和式を修正して用い、半経験的方法によって種々のイオンにおける ($-\Delta\Delta G_i$) を推定している。

6・4 溶質の水和と膜透過性

図6-3に示した2つのプロセス、(a)吸着過程と(b)分配過程とは、溶質が膜に吸着するか否かによって区別されるものであり、また後者のプロセスにおいても、水分子の吸着層を仮定する必要は存在せず、むしろ透過性は、溶質の水和状態に依存すると考えられる。また(a)のプロセスをとる溶質は、疎水結合によるものと推定される。このような2つのプロセスにしたがって、溶質の透過性(膜面汚れをも含めて)を支配する因子を、溶質の水和状態に着目して整理すると、次のように示すことができる。

(a) 吸着過程(疎水性分子)

(i) 高分子;

膜面上にゲル層を形成し易く、溶液透過速度は著しく低下する。

(ii) 低分子;

界面活性剤に認められるような溶体膜を形成する。

溶質は細孔内表面流によって透過し、分離度の圧力依存性および膜の細孔径依存性に特異な現象が認められる。

(b) 分配過程（親水性分子）

(i) 高分子；

膜面上にゲル層を形成せず、CMCのような高粘性の溶液においても溶液透過速度は純水透過速度に近い。

(ii) 低分子；

イオン種と分子種とでは、水和状態が全く異なり、クーロン力の作用によって、イオン種は細孔内に分配され難く、分離度は高い。そのためにここでは、さらに電解質と非電解質に分類し、透過を支配する因子の強いものから順に示すことにする。

(A)電解質；

- ①解離度 (α)； α ：大→小 分離度 f ：大→小
- ②イオンの電荷 (q)； q ：大→小 f ：大→小
- ③イオンの水和構造；水構造形成→水構造破壊 f ：大→小

(B)非電解質；

- ①親水性 (H)； H ：大→小 f ：小→大
- ② Taft の置換基定数 ($\Sigma\sigma^*$, ΣEs) , $\Sigma\sigma^*$, ΣEs ：大→小 f ：小→大

文 献

- 1) H. K. Lonsdal, U. Merten, and R. L. Riley; J. Appl. Polym. Sci., 9, 1341 (1965)
- 2) R. L. Riley, H. K. Lonsdal, C. R. Lyons, and U. Merten; *ibid.*, 11, 2143 (1967)
- 3) H. Yasuda, and C. E. Lamaze; J. Polym. Sci., A-2, 9, 1573 (1971)
- 4) R. E. Kesting, " Reverse Osmosis and Synthetic Membranes " (ed. S. Sourirajan) National Research Council Canada (1977) p. 89
- 5) C. E. Ried, and E. J. Breton, Jr.; J. Appl. Polym. Sci., 1, 133 (1959)
- 6) S. Sourirajan; Ind. Eng. Chem. Fundam., 2, 51 (1963)
- 7) G. Scatchard; J. Phys. Chem., 68, 1056 (1964)
- 8) E. Glueckauf; Proc. First Inter. Symp. Water Desalination (1965) p. 143
- 9) C. P. Bean; OSW Research and Development Progress Report, No. 465 (1969)
- 10) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 大槻芳伸, 岡崎誠, 木曾祥秋; 日化会第33秋季年会 (1975)
- 11) 岩井重久, 北尾高嶺, 菅原正孝, 木曾祥秋, 大槻芳伸; *ibid.* (1975)
- 12) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 17, 3683 (1973)
- 13) R. E. Kesting, W. J. Subcasky, and D. J. Paton; J. Colloid Interface Sci., 28, 156 (1968)
- 14) C. Kamizawa, and S. Ishizaka; Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2967 (1972)
- 15) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 菅原正孝, 寺島泰; 日化, 投稿中
- 16) G. Némethy, and H. L. Scheraga; J. Chem. Phys., 36, 3382 (1962)
- 17) *Idem.*; *ibid.*, 36, 3401 (1962)
- 18) H. S. Frank, and W.-Y. Wen; Discussion Faraday Soc., 24, 133 (1957)
- 19) H. K. Lonsdale, U. Merten, and R. L. Riley; Appl. Polym. Sci., 9, 1341 (1965)

- 20) M. Sugahara; " Operational Parameters of Reverse Osmosis Process, Applied to Waste Treatment " Chap. 4 (1978)
- 21) 神沢千代志, 石坂誠一; I.化, 72, 1227 (1969)
- 22) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 15, 2905 (1971)
- 23) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 大槻芳伸, 岩井重久; 日化, 1978, 1
- 24) T. Matsuura, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 16, 1663 (1972)
- 25) M. Sugahara, Y. Kiso, T. Kitao, Y. Terashima, and S. Iwai; J. Chem. Eng. Japan, 11, 366 (1978)
- 26) 竹口紀晃, 「水の構造と物性」(中垣正幸編)南江堂(1974) P111
- 27) T. Matsuura, M. E. Bednas, J. M. Dickson , and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 18, 2829 (1974)
- 28) Idem., ibid., 19, 2473 (1975)
- 29) 野村男次, 戸沢修美; 膜, 2, 469 (1977)
- 30) T. Matsuura, L. Pageau, and S. Sourirajan; J. Appl. Polym. Sci., 19, 179 (1975)

第7章 結 論

本研究は逆浸透法による有機溶質の分離特性に関するものであり、2章・3章では低分子化合物について、4章・5章では高分子化合物について取り扱ったものである。結論として以下にその摘要を示す。

2章では有機イオンの透過性について検討を行った。カルボン酸、フェノール、アミン等の有機電解質に関しては従来からも研究がなされており、それら溶質の分離度は溶液のpHによって変化することが知られている。これら有機電解質はpHによって解離度が変化することから、分離度は未解離分子によって支配されることが明らかにされた。有機イオン間の分離特性について検討し、また、無機イオンの分離特性との関連性について検討を加えるためには、水溶液中で完全解離する有機電解質を用いる必要がある。このようなものとして、置換ベンゼンスルホン酸類とテトラアルキルアンモニウム塩を用いて分離特性を調べた。その結果は次のようにまとめられる。

- (1) 置換ベンゼンスルホン酸のようにイオン基が直接水分子に接している場合、イオンの透過性は置換基の極性の影響を受けた。電子供与性基が置換している場合には分離度は高く、一般的にイオンの荷電密度が高いものほど膜を透過し難くなるという傾向を示した。さらに、溶質透過パラメーター (D_{AM}/Kd) と Hammett の置換基定数 (σ) との間には次に示す関係が成り立つことを明らかにした。

$$\ln (D_{AM} / K d) = \ln C + \rho \sigma$$

- (2) イオン中心がアルキル基によって取り囲まれているテトラアルキルアンモニウムイオンは Na^+ に比べてイオン半径が大きいにもかかわらず、分離度は必ずしも高くなるとは言えなかった。また、ベンゼンスルホン酸イオンのようにイオンの表面荷電密度の減少にしたがって分離度が低下するという傾向も認められなかった。アルカリカチオンおよびテトラアルキルアンモニウムイオンの分離度とイオン半径との関係は、各イオン溶液の粘度に関するB係数とイオン半径との関係に類似していることが明らかとなった。このことから、水構造破壊性のイオンの分離度は低く、水構造形成性のイオンの分離度は高くなる傾向が認められた。従来の無機イオンの透過性に関する研究、および、(1), (2)の結果から、イオンの透過性を支配する因子としては、クーロン力による作用が第一としても、イオンの水和構造が関与していることが明らかとなった。

(3) 界面活性をもつ有機イオンは、その透過現象において、他の有機および無機イオンとは挙動を異にし、溶質透過速度が圧力に比例するという関係は認められなかった。この特異な現象は、溶質が膜内細孔部を拡散によって透過するというモデルによっては説明できない。この現象が無極性化合物の透過性などと類似性をもつこと。また、界面活性剤がセルロースアセテート膜面上で液体膜を形成する現象が認められていることなどから、界面活性をもつイオンが膜に吸着したイオンが細孔内壁を表面流によって透過するものと考えることによってこの特異な現象を説明することができた。

3章では、非電解質有機化合物の分離特性について検討を行った。水に対する溶解性が高く、かつ、セルロースアセテートの膨潤剤として用いられるように、膜との親和性が高いと考えられるアミド・尿素化合物を用いて、分子構造と分離特性との関係について検討を加えた。これら化合物はイオンに比べて極めて分離され難く、また、置換基によって分離度は大きく変化した。官能基の塩基性と分離度との間には相関が認められなかったが、親水性の高い分子ほど分離度が低くなる傾向が認められた。テトラアルキルアンモニウムイオンの場合と同様に、水構造破壊性の分子ほど分離度が低く、溶質の水和構造が透過性に大きな影響をおよぼしていることが明らかとなった。また、溶質透過パラメーター (D_{AM}/K_d) と、Taftの置換基定数 ($\Sigma\sigma^*$, ΣE_s) との間には、次のような自由エネルギー直線関係が得られた。

$$\ln (D_{AM} / K_d) = \ln C + \rho^* \Sigma\sigma^* + \delta^* \Sigma E_s$$

$$f = \frac{J_v}{J_v + C \exp (\rho^* \Sigma\sigma^* + \delta^* \Sigma E_s)}$$

このような関係は、他にもアルコール，エーテル，ケトン，エステル等の化合物においても成り立つことが知られ、官能基を有する非電解質有機化合物の分離特性を予測する上で、経験的方法として有効なものであることが明らかとなった。

アミド化合物と NaCl 混合系においては、それぞれの溶質の単一成成分系での分離度に比較すると、わずかではあるがアミド化合物の分離度は高く、NaCl は低くなる傾向が認められた。

4章では、高分子溶液の分離特性について検討を加えた。高分子溶質を含む系では、溶質の分離という現象以外に、膜面にゲル層が形成して、溶液透過速度を低下させるという膜面汚れ現象が認められた。この膜面汚れ現象と3章までの溶質透過性とを関連させて考える上で、水に対する溶解性が高く、かつ、溶液の物理化学的性質について、比較的良好に知られているものを用いた。その結果は次のようにまとめられる。

高分子電解質は溶液粘度が高いにもかかわらず、膜面汚れは起こり難く、非電解質高分子で

は疎水性の高いものほどゲル層が形成されやすかった。膜面汚れの起こり易さは次のような序列であった。

$$\text{CMC} \approx \text{PAA} \approx \text{PEI} > \text{Dextrane} \approx \text{PEG} \approx \text{PVA} > \text{PVP} > \text{PAAm} > \text{MC}$$

膜面にゲル層が形成されるのは、高分子が膜に吸着することによって起こるものであり、かつ疎水性高分子ほど、その傾向が強いことから、膜に対する溶質の吸着は疎水結合によるものと言える。ゲル層は圧密化を受けやすく、操作圧が高くなるにしたがって、ゲル層の溶液透過係数は減少する。このため膜面汚れが起こる場合には、高い透水量を得るために操作圧を高くすることが必ずしも有効な方法とは言えない。

このような膜面汚れは加圧開始後2～3時間で平衡に達し、それ以後5日間程度の連続運転においても、ほとんど変化しないことが確かめられた。

5章では、高分子溶質による膜面汚れ（ゲル層）が形成されている場合に、低分子電解質を添加し、その影響について検討を行った。非電解質高分子によるゲルの場合、低分子電解質の添加によっても溶液透過速度はほとんど変化せず、ゲル層はほとんど影響を受けなかった。この状態での低分子電解質の分離度は、膜面汚れがない場合に比べて高くなっており、非電解質高分子のゲル層によってもイオンが分離されていることが明らかとなった。PVP、MC溶液にラウリル硫酸ナトリウム（SLS）を添加すると、溶液透過速度は著しく回復し、膜面汚れが起こり難くなることが明らかになった。これは、PVP-SLS、MC-SLS複合体が形成され、この複合体が高分子電解質のような作用をもっているために、ゲル層の形成が抑制されたものと言える。非電解質ゲルによる膜面汚れを減少させる方法のひとつとして、SLSの添加の有効性を示すことができた。

CMCゲルの場合には、塩類の添加によってゲル層の溶液透過係数は低くなり、次の式で添加塩の影響を表わすことができた。

$$\ln (A_G / A_G^\circ) = a \ln C + b$$

A_G : 塩添加の場合のゲル層の溶液透過係数

A_G° : 塩無添加の場合のゲル層の溶液透過係数

C : 添加塩濃度

a, b : 定数

係数 a は、カチオンの価数によってほぼ一定であり、かつ、2価、3価カチオンでは、1価カチオンの約2倍、3倍となっている。このような傾向は、塩を添加することによってゲル層が脱膨潤することに起因するものと言える。この場合の添加塩の分離度は、非電解質ゲルの場合と異なり、多価カチオンの添加によって、CMCに含まれているナトリウムイオンが透過しやす

くなり、みかけの分離度は、膜自体の分離度よりも低くなった。PAA に NaCl を添加した場合は、顕著な変化は表われなかったが、CaCl₂ を添加した場合には、PAA が凝集した。しかし、PAA - Ca 凝集体が膜に付着することはなかった。

電解質ゲルに塩類を添加すると、(1)ゲル層を脱膨潤し、溶液透過速度を低下させ、かつ、低い価数のイオンの分離度を低下させる。または、(2)脱膨潤過程がさらに強い状態として、ゲルを凝集させる場合とがある。前者では、膜性能の低下を招き、後者では膜面自体よりも、装置上のトラブルを起こす可能性が生じる。さらに、これらの問題点は、逆浸透法における膜面汚れ現象のみならず、高分子ゲルを用いたダイナミック膜による分離プロセスにも同様に指摘されるものである。

4 章・5 章の結果より、膜面汚れ現象は溶質とセルロースアセテート膜との間の表面化学的性質に依存するものであることが明らかとなり、膜面汚れに対する対策としては、懸濁物質の除去のみならず、溶質の表面化学的性質を変化させる方向で検討されなければならないと指摘できる。

6 章においては、2 章～5 章の結果を基にして、従来膜透過モデルを再検討した。溶質が膜を透過するには、次の 2 つのプロセスが存在する。(a) 溶質が膜高分子に吸着し、細孔内の吸着点を移り移動しながら透過する。—「吸着過程」(b) 溶質は膜に吸着せずに細孔内に分配され、溶質は水分子に取り囲まれた状態で透過する。—「分配過程」(a)の吸着過程をとるものは、2 章で示したような界面活性剤、または、無極性化合物であり、透過性はないが、疎水性の高い高分子も同様の過程をとる。このことから、溶質の膜への吸着は疎水結合によるものと言え、Sourirajan の言う水の preferential sorption も膜に対する疎水性水相と考えると矛盾は起らない。(b)の分配過程をとるものは、イオンをも含め、親水性の高い溶質である。この場合、溶質の水和構造によって透過性が支配される。イオン水合しているものは、最も透過性が低く、非電解質で親水性の高いものは透過性が高くなる。これはバルク溶液から膜内細孔部に溶質が移行および、透過する際の自由エネルギー変化量に対応しており、従来、イオンの場合は比較的理論的な取り扱いが検討されていたが、非電解質については Taft の置換基定数によって経験的に関係づけられることが明らかとなった。

本研究を遂行するにあたり、永年にわたって御指導、御鞭撻を賜わった恩師、京都大学教授岩井重久博士、ならびに、京都大学教授寺島泰博士に厚く御礼申し上げます。なお、数々の御助力と御激励をいただいた京都大学助教授北尾高嶺博士、京都大学助手菅原正孝博士に厚く感謝の意を表します。最後にこの研究を行うにあたり、種々の御協力をいただいた研究室員諸氏ならびに友人諸氏に対し深く感謝いたします。