

含水 PVA 膜の水の状態と塩収着

State of water and salt sorption in water-swollen PVA membranes

0130120 富樫 幸子

Yukiko TOGASHI

【目的】

膜は分子の種類により、その透過性が異なるという選択透過性を持つ。これを制御できれば透過分子を自由に決定できることから、本研究室では、膜の選択透過性に関する研究が行われてきた。分離膜の原理は、多孔膜ではふるいの効果、非多孔膜では物質の膜への溶解と膜中での拡散による。含水膜系では、主に膜中の水に溶解・拡散することから、膜中の水の状態が膜の選択透過性に大きく関係している。

これまでの研究で、膜中の水には多くの場合3つの状態が存在することが知られており、自由水、凍結結合水、不凍水と呼んでいる。自由水はバルク水と同様に0°Cで相転移し、凍結結合水は高分子鎖と弱く相互作用し0°C以下で相転移する水である。不凍水は、高分子鎖と直接結合し、強く相互作用するため相転移しない水である。

木村卒業論文では、膜中の水への溶解挙動に着目し、含水率の異なる PVA 膜中の水の状態を DSC (示差走査熱量計) を用いて解析し、PVA 膜の不凍水に対する塩の分配係数の値が CsCl < LiCl << CsI << LiI であり、純水とは異なることを明らかにした。そこで、本研究ではさらに他の塩についても同様の実験を行い、膜中の水の状態が、塩収着挙動にどのように影響するかを検討する。

【実験】

1) PVA 膜の作成

重合度約 2000、完全鹼化型 (Nacalai Tesque) PVA をメタノールで約 15 時間洗浄し、100°C で約 10 時間真空乾燥後、12 wt% 水溶液を調製した。ガラスフィルターで吸引濾過し、3 辺をビニルテープで囲んだガラス板に PVA 溶液を流し込み、ガラス棒でならした。埃がつかないように覆いをして約 2 日間室温で乾燥し、ベース膜を得た。

次にベース膜を不溶化するために架橋処理を行った。4.5 cm 四方のベース膜を濾紙ではさ

み、ステンレス製のステーブルで固定した。グルタルアルデヒドを、膜の中まで浸漬させるため、まず 20 wt% の NaCl 水溶液に膜を半日浸漬した後、0.045, 0.06, 0.135 wt% になるようにグルタルアルデヒドを加え 2 時間放置した。さらに触媒として 0.01, 0.03 wt% になるように塩酸を加え、40°C の恒温槽中で 0.25–8.0 時間反応させた。架橋膜はイオン交換水で洗浄し塩酸などを除去した後、蒸留水中に保存した。

2) 含水率の測定

膨潤した 2cm 四方の PVA 膜をプロットし、秤量瓶に入れて秤量した。この操作を 4 回程度繰り返し、平均値を取り、膨潤時の重さ W_w とした。PVA 膜を 110°C で 24 時間、真空乾燥し、乾燥時の重さを W_d とした。含水率 ϕ は次式より求めた。

$$\phi = (W_w - W_d) / W_w \quad (1)$$

3) DSC 測定

パンチで膨潤膜を 3~5 枚打ち抜き、濾紙で軽くプロットした。膜を数枚重ね、膜重量が約 4~5 mg になるよう精秤し、アルミシールセル中に密封した。示差走査熱量計 (島津, DSC-60) を用い、昇温速度 5 K/min, 温度範囲 198~298 K で測定した。次式より凍結水、不凍水の分率を算出した。

$$\Delta H_{(T)} = \Delta H_{(T=273)} - \int_T^{273} \Delta C_p dT \quad (2)$$

$$W_{fb} = Q / \Delta H_{fb} \quad (3)$$

$$H = W_{fb} / W_t \quad (4)$$

$$H_{nf} = 1 - H \quad (5)$$

ここで ΔH は融解熱、 W_{fb} は凍結水の質量、 Q は熱量、 W_t は膜中水の質量、 H は凍結水の分率、 H_{nf} は不凍水の分率である。

4) 塩収着量の測定

得られた PVA 膜から 5 種類の膜を選び、塩収着量を測定した。外部塩濃度を 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 mol/L とした。収着実験はすべて 25°C の恒温槽中で行った。50 mL の塩溶液中に濾紙で十分にプロットした膜 0.1–0.3 g を浸し、約 6 時間収着させた。収着させた膜を取り出し濾紙で

プロットし、50 mL の蒸留水に浸し、約 18 時間脱着させた。膜を取り出し、脱着水の伝導度を測定した。あらかじめ作成した検量線から脱着水の濃度 C_d (mol/L) を調べ、式 (6)、(7) より分配係数 K を算出した。

$$C_{sm} = \frac{\rho C_d V}{W_w} \quad (6)$$

$$K \equiv C_{sm} / C_E \quad (7)$$

ここで、 C_{sm} は膜体積を基準とした膜中塩濃度 (mol/L)、 ρ は膜の密度 (g/L)、 V は脱着浴の体積 (L)、 C_E は外部塩濃度 (mol/L) である。

【結果と考察】

Fig.1 は様々な架橋時間の膜に対する DSC 昇温曲線を示したものである。架橋時間 4.0 時間以下の膜では 2 つのピークが見られた。0°C 付近のピークが自由水に対するもので、0°C 以下で見られるもう 1 つのピークは凍結結合水に対するものである。架橋時間とともに PVA 基質との相互作用が強まるため、凍結結合水のピーク温度は低下した。

Fig.2 は架橋時間と全含水率と不凍水の含水率の関係を表したもので、架橋時間とともに含水率は低下したが、不凍水の割合は増加した。PVA 基質と膜中水との相互作用が強くなるためであると考えた。

塩脱着測定によりそれぞれの塩の分配係数を算出した。膜の含水率と分配係数との関係を Fig.3 に示した。LiCl を除いて、いずれの塩においても高含水率では K は含水率 ϕ の値に近く、含水率が低下するにつれ K は ϕ よりも低下し、含水率 0.4 程度では K は含水率によらずほぼ一定となった。膜中の水がバルク水と同じ性質であり、かつ膜に塩が溶けていないと仮定すると、 $K = \phi$ (図中破線) となる。 K の値が破線より小さければ塩は膜中水に溶解しにくく、大きければ溶解しやすい。含水率 0.74 の膜で K が破線以上であるのは膜が非常に軟らかいので、プロットなど操作上の誤差と考えた。含水率 0.66 以下の膜では K が破線以下の値を示すので、凍結結合水や不凍水には塩が溶解しにくいことが示唆される。含水率 0.4 前後の K の値がほぼ一定となり、減少傾向が見られなかった。含水率 0.4 前後は DSC 測定結果より凍結水がほぼ消失する地点である。塩は不凍水には溶解し

にくいので、含水率が低下しているにもかかわらず K が変化しないのは膜基質との相互作用によると考えられる。

LiCl で K が大きいのは、Li⁺イオン結晶学的半径が小さく膜基質と相互作用しやすいためと考えられる。

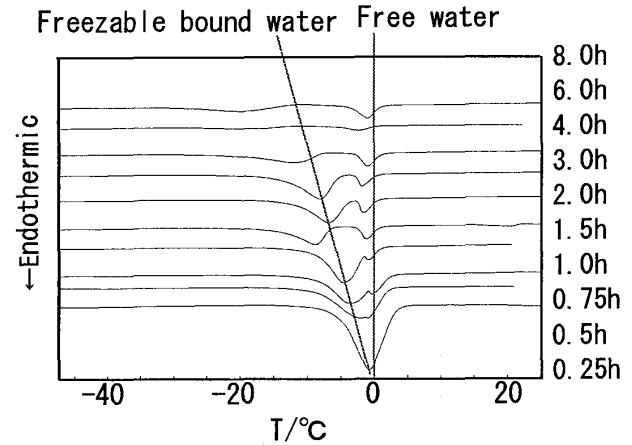


Fig.1 Heating DSC curves for water-swollen membranes.

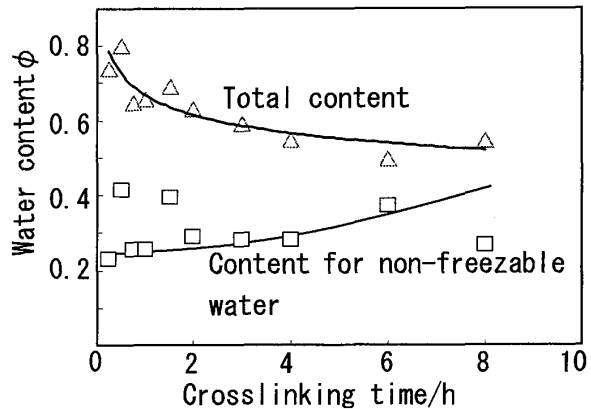


Fig.2 Water contents vs. crosslinking time

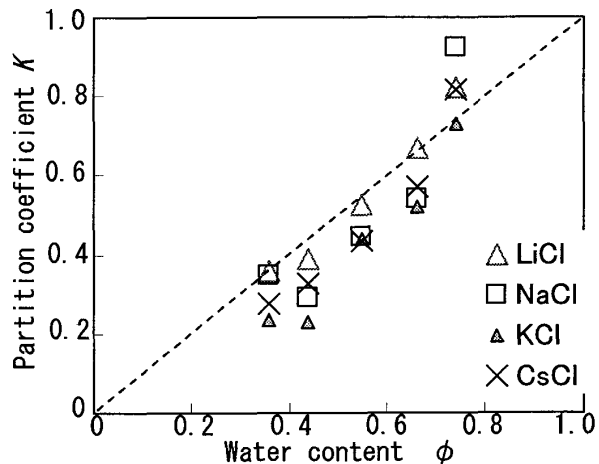


Fig.3 Partition coefficient of salts vs. water content