

疎水性アルデヒドで不溶化した PVA 膜の塩透過性

Salt permeability of PVA membranes insolubilized with some hydrophobic aldehydes

ライフサイエンス専攻 0140445 沼田 みゆき Miyuki NUMATA

1. 目的

膜の重要な特性に選択透過性があるが、その発現機構は複雑であり、未だ明らかになっていない部分が多い。私の卒業研究では、部分鹼化型ポリビニルアルコール(PVA)膜について 1:1 型塩の収着量を測定した。収着量に対する塩特異性は、部分鹼化型 PVA が持つアセチル基による膜中水の状態変化やイオンと膜基質との直接の相互作用に依存することがわかった。そこで本研究では、高分子膜材料として部分鹼化型 PVA を選択し、膜の親水性・疎水性バランスにより、塩の選択性を制御することを試みた。選択透過性について親水性・疎水性バランスの観点から考察した研究例は少ない。膜を不溶化するために、グルタルアルデヒドと2種類の疎水性アルデヒドを用いた。疎水性相互作用により、完全鹼化型よりも部分鹼化型 PVA では、疎水性アルデヒドが導入されやすく、水和エネルギーが異なる透過イオンの特異的挙動が期待できる。

2. 実験

重合度約 2800、鹼化度 86~90% の PVA の 12wt% 水溶液を直径 8cm のプラスチックシャーレに流し込み、乾燥し、ベース膜を調製した。ベース膜をグルタルアルデヒド、*iso*-ブチルアルデヒド、フェニルアルデヒドを用いて不溶化した。得られた膜を用いて、ハロゲン化ナトリウム、アルカリ金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロミドの収着量と透過係数を測定した。本要旨では Na 塩についてのみ述べる。塩収着量は脱着法により決定した。透過係数測定には、ガラス製2室型セルを用いた。供給側に濃度 C_0 の塩溶液 ($0.005 \sim 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$) を、流出側に蒸留水を入れ攪拌し、流出側溶液の電気伝導度の時間変化から塩流速 J を求め、塩透過係数 P を、 $P = J \cdot d / C_0$ (但し d は膜の厚さ) から算出した。いずれの測定も 25°C の恒温槽中で行った。DSC 測定は 5 K/min の速度で 298 から 220K まで冷却、その後、298K まで昇温して行った。

3. 結果と考察

Table 1 に PVA 膜の調製条件を、Table 2 に調製した PVA 膜の含水率(重量比:水/含水膜)と膨潤時の膜

厚を示す。

Table 1 Membrane preparation

膜	アルデヒド	アルデヒド濃度 (wt%)	塩酸濃度 (wt%)	時間(h)
MG	glutaraldehyde	0.10	0.01	50
MP	phenylacetaldehyde	0.38	0.059	125
MI35	<i>iso</i> butyraldehyde	0.16	0.059	76
MI46		0.08	0.059	90
MI51		0.16	0.059	31

Table 2 Characteristics of the membranes

Membrane	Water content ϕ	Thickness d (μm)
MG	0.437	69
MP	0.490	145
MI35	0.354	183
MI46	0.455	175
MI51	0.510	97

外部塩濃度に対して、膜中水体積を基準とした収着量 C_w をプロットした収着等温線は、全ての塩において分配型となった。Table 3 に収着等温線の傾きとして求めた塩の分配係数 K_w を示した。

Table 3 Partition coefficients K_w of sodium salts

Membrane	NaCl	NaBr	NaNO ₃	NaI
MG	0.68	0.99	1.10	1.50
MP	0.85	1.09	1.17	1.58
MI35	0.57	0.82	0.88	1.46
MI46	0.57	0.78	0.88	1.31
MI51	0.47	0.67	0.77	1.21

MG 膜の分配係数をほぼ同じ含水率である完全鹼化型 PVA 膜と比較すると、MG 膜でより大きかった。これは、部分鹼化型 PVA の残存アセチル基は本来疎水的であるが、PVA の水酸基の分子内、分子間の水素結合を弱めるため、塩の溶解性が大きくなったと考えられる。NaI はすべての膜で分配係数が 1 以上となり、膜中水に溶解するだけでなく膜基質との相互作用が考えられる。NaBr と NaNO₃ は MG, MP 膜では塩の膜基質への溶解もあるが、他の 3 種類の膜では主に膜中水に溶解すると考えられる。NaCl はすべての膜で

分配係数は1以下であり、膜中水に溶解すると考えられる。ほぼ同じ含水率であるMG, MP, MI46膜の分配係数を比較すると、水和エネルギーが小さいイオンを含む塩ほど、膜による差がなく、逆に水和エネルギーが大きいイオンからなる塩では、分配係数に対するアルデヒドの違いの影響は大きかった。塩の分配係数の違いは膜基質よりも膜中水への塩の溶解度による違いであると考えられ、PVAの残存アセチル基によりわずかに導入された疎水性アルデヒドによる影響が大きいことは興味深い。MI35, MI46, MI51膜を比較して分配係数の含水率依存を調べた。NaIの分配係数は、他の塩に比べて含水率による違いが大きかった。NaIとNaClとの分配係数の比は、MI35>MI46>MI51の順となった。疎水性のiso-ブチルアルデヒドと、イオン性水和の弱いヨウ化物イオンとの相互作用が示唆される。

Fig.1に、MG, MP, MI46膜について供給側塩濃度 C_0 に対してNaClとNaIの透過係数 P をプロットしたものを示す。これら3膜は含水率が同じであるにもかかわらず、透過係数はいずれの塩でも $MG < MP < MI46$ の順となり、疎水性アルデヒドを用いた膜の方が大きくなった。また、高塩濃度範囲での透過係数比 P_{NaI}/P_{NaCl} は、 $MG < MP < MI46$ の順となった。塩透過性と塩選択性のどちらもが疎水性アルデヒドを導入した膜で高くなった。Fig.2はMI46膜におけるNa塩の透過係数の結果である。高塩濃度範囲での透過係数の順は、分配係数の順と同じであった。

次に膜中の拡散性について検討する。含水膜体積を基準とした塩の収着量を用いた収着等温線の傾きとして求めた塩の分配係数 K_{sm} と、高塩濃度範囲での塩の透過係数 P から、 $P = D_{sm} \cdot K_{sm}$ の関係より、膜中での塩の拡散係数 D_{sm} を見積もった。水中での塩の拡散係数 D_w との比である曲路率 $\theta (=D_{sm}/D_w)$ をTable 4に示す。まず、含水率がほぼ同じであるMG, MP, MI46膜について、それぞれの塩で曲路率を比較すると、MP, MI46膜はMG膜に比べて2から3倍であり、疎水性アルデヒドを導入することにより拡散性の向上が見られた。膜の不均一性が高くなったためと考えられる。また、これら3膜では、塩に対する曲路率の変化が見られ、MG膜ではNaClで曲路率が最も大きいものに対して、疎水性アルデヒドを用いた他の2膜ではNaBrとNaNO₃で大きくなった。ア

ルデヒドの疎水基によりイオン性水和の強い塩化物イオンが膜中水に入りにくくなったためと考えられる。

疎水性アルデヒドによる不溶化により、高い塩透過性と塩選択性を持つPVA膜の調製が可能であることが明らかになった。

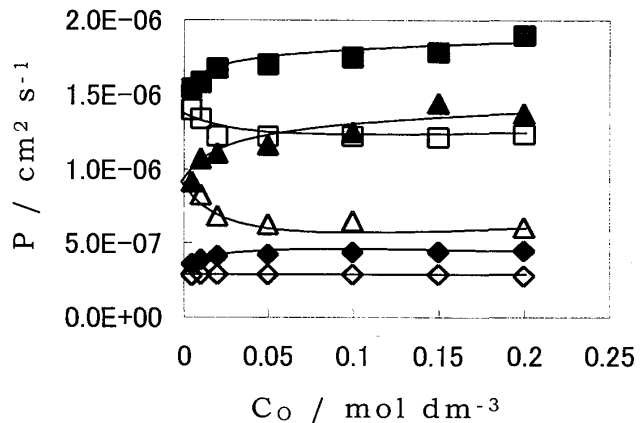


Fig.1 Permeability coefficient P vs. C_0 : open symbols NaCl, filled symbols NaI: (\diamond, \blacklozenge) MG, (\square, \blacksquare) MP, ($\triangle, \blacktriangle$) MI46.

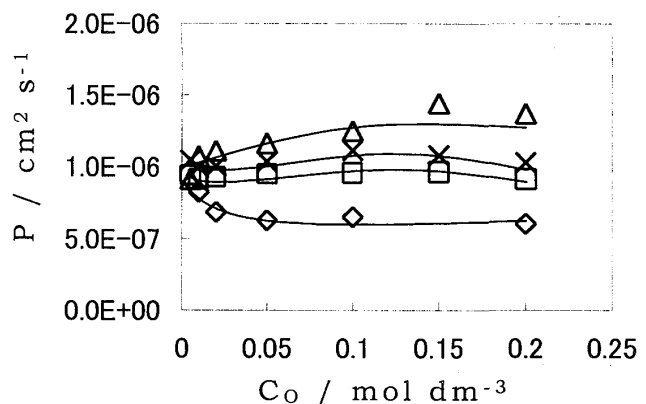


Fig.2 Permeability coefficient P vs. C_0 for MI46: \diamond NaCl, \square NaBr, \times NaNO₃, \triangle NaI.

Table 4 Tortuosity factors for some membranes

Membrane	NaCl	NaBr	NaNO ₃	NaI
MG	0.060	0.049	0.049	0.040
MP	0.148	0.188	0.184	0.137
MI35	0.021	0.020	0.021	0.018
MI46	0.149	0.164	0.165	0.121
MI51	0.110	0.103	0.099	0.067

(指導教官 仲西 正)

[発表状況]

- ・ 沼田みゆき, 仲西正, 生活工学研究, 3 (2), 210-213 (2001).
- ・ 沼田みゆき, 仲西正, 生活工学研究, 4 (1), 140-143 (2002).
- ・ 沼田みゆき, 仲西正, 生活工学研究, 4 (2), 278-281 (2002).
- ・ 沼田みゆき, 仲西正, 生活工学研究, 5 (1), (2003), 2報.