

2価イオンを含む塩に対する負荷電PVA膜の選択透過性

Permselectivity of anionic poly(vinyl alcohol) membranes for the salts containing divalent ions

ライフサイエンス専攻 9940449 三好 梨沙

Risa MIYOSHI

1. 目的

膜による分離は、他の分離法に比べて高い効率での分離が可能であり、エネルギーとコストを低く抑えることができる。膜分離は、食品、化学、繊維、医療などの分野で広く応用されており、今後のバイオテクノロジー分野におけるさらなる利用も期待されている。膜の塩選択透過性を高めるための最も一般的な方法として、荷電基を導入し、溶質-膜間の静電的相互作用により分離を行う方法がある。荷電膜の選択性については、膜を構成する高分子や透過種であるイオンの水和、さらに膜の荷電基と透過イオンとの相互作用などが関与するため、発現機構は極めて複雑である。卒業論文において、負荷電ポリビニルアルコール(PVA)膜を用い、2価イオンを含む塩に対して塩収着量と膜電位測定を行った。TMS 固定電荷膜理論により解析した結果、2価イオンを含む塩について、膜中でのカチオンとアニオンの移動度比が水中での値に比べて低下あるいは逆転し、また、有効荷電密度が増加するなど興味深い現象がみられ、膜中の水が、塩の選択透過性に大きな影響を持つことが考えられた。そこで本研究では、膜構造と含水率を変化させた負荷電 PVA 膜を数種類調製し、特に2価イオンを含む塩に対して透過係数測定を行い、選択透過性について検討した。

2. 実験

重合度 2000、鹼化度 98% の PVA の 12wt% 水溶液をガラス板に流延、乾燥し、ベース膜を調製した。ベース膜に、150~200°C で 2min の熱処理、グルタルアルデヒド (0.036wt%) による架橋処理、膜に電荷を持たせるための過酸化水素 (9.3wt%) による酸化処理を行った。得られた膜を用いて、1-1, 2-1, 1-2, 2-2 型塩の収着量と透過係数を測定した。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 ($0.005 \sim 0.8 \text{ mol dm}^{-3}$) 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束 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。塩の収着量と透過係数の測定は、25°C の恒温槽中で行った。

3. 結果と考察

調製した膜の膨潤時の厚さと含水率を Table 1 に示

す。なお、架橋処理は全ての膜に対して行っている。

Table 1 Characteristics of the membranes

	Annealing Temperature °C	Oxidation	Thickness μm	Water Content
A	150	○	54	0.41
B	160	○	36	0.38
C	170	○	38	0.32
D	175	○	63	0.29
E	180	○	44	0.22
F	200	○	51	0.21
G	200	×	35	0.18
H	×	○	53	0.46

膜 G, H を除いて、熱処理温度を高くするほど膜の含水率は減少した。膜 G は膜 F に比べて、含水率がわずかに低下した。過酸化水素による酸化処理をしていないため荷電基が存在せず、膜中へ水が取り込まれにくいと考えられる。熱処理をしていない膜 H の含水率は、膜 A と同程度の含水率であった。結晶化度が低くても、非晶領域に架橋が密に入ったため、含水率がわずかに増加しなかったと思われる。

1-1, 2-1, 1-2, 2-2 型塩について塩収着実験と透過実験を、膜 F に対して行った。外部塩濃度に対して、膜中水を基準とした膜中塩濃度をプロットした収着等温線は、全ての塩において分配型を示した。収着等温線の傾きから塩の分配係数を求めた。Table 2 に示す。

Table 2 Partition coefficients for F membrane

Salt	K
LiCl	0.80
KCl	0.65
MgCl ₂	0.74
SrCl ₂	0.78
Mg(NO ₃) ₂	1.16
Sr(NO ₃) ₂	1.04
K ₂ SO ₄	0.18
MgSO ₄	0.12

分配係数の大きさは、アニオン種に依存し、硝酸塩>塩化物>硫酸塩の順となり、強く水和するアニオンを持つ塩ほど、分配係数が小さくなった。

透過係数を供給側塩濃度 C_0 に対してプロットした曲線は、塩の型により 4 つのパターンに分類できた。Fig. 1 に例として KCl, MgCl₂, K₂SO₄, MgSO₄ について示す。TMS 固定電荷膜理論によれば、塩濃度

が高くなるにつれてDonnan塩排除が低下して透過係数は増加し、高濃度側ではほぼ一定値をとる。KClでは理論予測通りの濃度依存を示したが、その他の塩では、低濃度側において、透過係数が塩濃度の増加に伴って減少し、理論とは異なる傾向がみられた。Donnan平衡の仮定のみでは、このような濃度依存は説明できず、塩に対してLangmuir型の収着をする座席が存在することが考えられる。

高濃度範囲の透過係数と収着実験から得られた分配係数Kを用いて、 $P=D_M \cdot K$ の関係より、膜中での拡散係数 D_M を求め、水中での値 D_w と比較した(Fig.2)。膜が同じ曲路性を持つとすれば、塩に対するプロットは、原点を通るひとつの直線になるはずであるが、KClに比べて、 $MgCl_2$ 、 K_2SO_4 は1/4程度、 $MgSO_4$ は、約1/10程度の D_M/D_w となった。強い水和をする2価イオンを持つ塩では、膜の脱膨潤により、膜中で拡散性が低下していることが考えられる。

特徴的な挙動を示す2価イオンを含む塩として、 $MgCl_2$ を選択し、処理条件を変えた膜を用いて、曲路率と分配係数の含水率依存について調べた。比較のため、KClについても同様に調べた。膜の曲路率 $\theta = D_M/D_w$ を膜の含水率に対してプロットしたものをFig.3に示す。図中の破線は、Mackie-Mearsの理論曲線である。全ての含水率で、曲路率は理論値より小さく、膜が不均一な構造を持つことがわかった。膜F、Gは、他の膜と異なり、曲路率は含水率が減少するに従って増加した。200°Cという強い熱処理条件により、膜が孔を形成するなど高度に不均一であることも考えられる。Fig.4に、収着実験から得られた分配係数の含水率依存を示す。含水率0.40を境に、分配係数の含水率依存は逆転した。高含水率では自由水が増加し、低含水率ではイオンと基質との相互作用が大きくなり、Kが大きくなったと考えられる。

2価イオンを持つ塩の選択透過性は、1-1型塩とその挙動が著しく異なっており、膜中での拡散性の低下により支配されていることがわかった。

【発表状況】

- 1)三好梨沙, 仲西 正, 最近の高分子膜における研究について～膜電位の視点から～, 生活工学研究, 1(2), 102-105 (1999).
- 2)三好梨沙, 仲西 正, 荷電膜にみられる輸送現象, 生活工学研究, 2(1), 96-99 (2000).
- 3)三好梨沙, 仲西 正, ポリビニルアルコールの性質, 生活工学研究, 2(2), 72-73 (2000).
- 4)三好梨沙, 仲西 正, 2価イオンを含む塩に対する荷電PVA膜の選択透過性, 繊維学会秋季研究発表会, 2000年10月5日, 桐生市. [繊維学会予稿集, 55(3), 22 (2000).]

(指導教官 仲西 正)

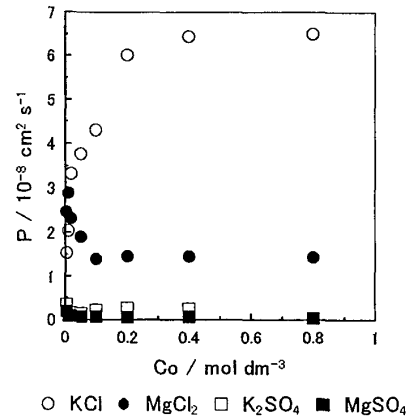


Fig. 1 Plots of P vs. Co for F membrane.

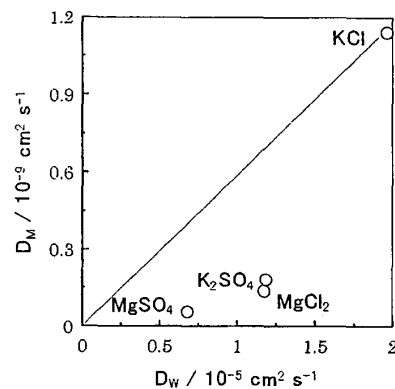


Fig.2 Plots of D_M vs. D_w for F membrane.

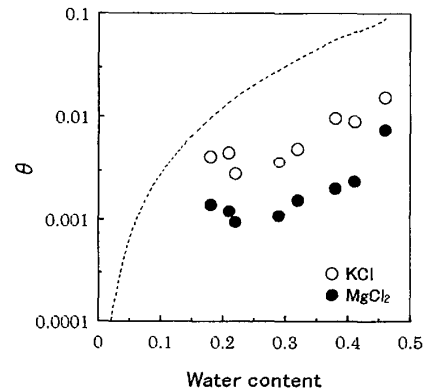


Fig. 3 Tortuosity factors of the membranes.

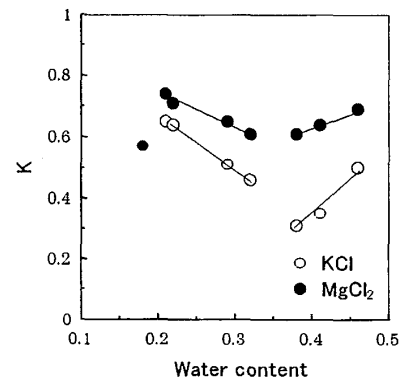


Fig. 4 Partition coefficients of the membranes.