

負荷電ポリビニルアルコール膜の膜電位とイオン移動度
Membrane potential and ionic mobilities for anionic poly (vinyl alcohol) membranes

0130115 鈴木 奈緒子

Naoko SUZUKI

【目的】

膜は、特定の物質だけを選択的に分離することができ、相変化を伴わない省エネルギーな分離テクノロジーとして注目されている。膜を応用するには、膜への溶質透過挙動についての理解が必要であり、その選択透過性を制御する方法として、特に荷電膜では、膜母体の高分子と荷電基の種類を選択や含水率の調節などがあげられる。

荷電膜によるイオン透過には、固定電荷と透過イオンの静電的相互作用や高分子やイオンの水和による水の構造変化などが関与している。

本研究では、化学的にも熱的にも非常に安定なポリビニルアルコール (PVA) を用いる。そして化学的架橋により、高含水率の荷電膜を調製し、塩化物イオン、臭化物イオンを含む水溶液系で膜電位測定を行う。TMS 理論を用いて結果を解析し、含水負荷電 PVA 膜の塩透過挙動を明らかにすることを目的とする。

【実験】

1) 膜の調製

完全鹼化型 PVA (重合度約 2,000, ナカライテスク株式会社) に残存している酢酸ナトリウム等の不純物を除去するため、ソックスレー抽出器を用いメタノールで約 16 時間洗浄した。真空デシケーター中で吸引乾燥を行い、さらに 80°C で 24 時間の真空乾燥を行った。この PVA で 12 wt% の水溶液を調製してガラス板に薄くのぼし、乾燥させてベース膜とした。

次に、50°C の 0.2 wt% グルタルアルデヒド水溶液で 15 分、30 分、1 時間、2 時間の架橋処理を施して不溶化した (触媒 0.3 wt% HCl aq)。

PVA は分子端にカルボキシル基を持つため、PVA 膜は負の電荷を持つ。

2) 膜の含水率と厚さ測定

蒸留水中に保存した膜を濾紙でブロットし、精秤した。3 回繰り返して測定の平均値を算出し、膨潤膜の重量 W_w とした。また、膨潤膜を約 120°C の真空乾燥器に入れて 2 日以上乾燥させ精秤した。これを乾燥膜の重量 W_d とした。膨潤膜重量に対して膜内に含まれる水の量、含水率 H を次式から導いた。

$$H = \frac{W_w - W_d}{W_w}$$

濾紙でブロットした膜を 2 枚のスライドガラスで挟み、マイクロメーターを用いて厚さを測定した。スライドガラス 2 枚の厚さを差し引いた値を膜厚とした。

3) 膜電位測定

2 室型ガラスセルの間に調製した膜を挟み、各セルには塩水溶液を入れた。これを 25°C の恒温槽中に設置し、30 分後に塩橋を含む比較電極を挿入して、電極間電位を pH メーター (東亜電波工業株式会社) で測定した。左側セルに低濃度 C_d 、右側セルには高濃度 C_o の塩水溶液を入れ、 $C_o/C_d = 5$ と一定とした。低濃度側が $1.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲で測定を行い、高濃度側を基準とした低濃度側の電位を膜電位 $\Delta \phi$ とした。

【結果と考察】

調製した膜の架橋処理時間、含水率、膨潤時の厚さを Table 1 に示す。過去の研究^{1),2),3)}では、加熱処理を行うことで膜の結晶化度を変化させ、含水率の異なる膜を調製したが、今回は、グルタルアルデヒドによる化学的架橋処理のみを施して膜を調製した。架橋時間の違いによる含水率の変化はほとんど観察されず、含水率 50% 程度の膜を得た。含水率の測定値はほとんど変わらないが、蒸留水中では架橋処理時間が短い膜ほどやわらかかった。

Table 1 Characteristics of the membranes.

Membrane	Crosslinking Time / hour	Water Content	Thickness / μm
M-1	0.25	0.48	68
M-2	0.5	0.48	48
M-3	1.0	0.55	98
M-4	2.0	0.49	60

臭化カリウム水溶液に対する膜電位 $\Delta \phi$ の測定結果を Fig.1 に示す。架橋処理時間が異なる 4 種類の膜の膜電位曲線から、架橋時間が短いほど、膜中でのイオン移動挙動は水中での挙動に近づく

ことがわかった。膜 M-3 について、架橋時間は長い、含水率は 55% と 4 種類の膜の中で最も大きい値を示し、M-2 の膜電位曲線に近かった。膜の架橋処理時間が含水率に影響を与え、含水率の大きさは膜中でのイオン移動性に影響を与える。

塩化物イオンを含む水溶液に対する膜電位 $\Delta\phi$ の測定結果を Fig.2 に、臭化物イオンを含む水溶液に対する膜電位 $\Delta\phi$ の測定結果を Fig.3 に示す。測定に用いた膜は M-1 である。高濃度範囲での電位は、Fig.2 では $\text{LiCl} < \text{CsCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$ となり、Fig.3 では $\text{LiBr} < \text{NaBr} < \text{KBr}$ となった。高濃度範囲での電位は拡散電位が支配的であることから、水中での水和半径が大きな陽イオンほど、膜中での陽イオンの移動が遅くなり、膜電位が低下したと考えられる。セシウムイオンは水中ではほとんど水和していないが大きなイオンのために、膜中では水中よりも動きにくい。NaCl, KCl, CsCl 水溶液に対する膜電位曲線について、低濃度範囲では塩濃度の増加に伴って電位が大きくなり、徐々に減少して高濃度範囲では小さくなった。しかし LiCl 水溶液では、高濃度範囲で徐々に増加した。臭化物の膜電位曲線は塩化物と類似しているが、塩化物よりも臭化物の電位のほうが大きくなった。陽イオンと陰イオンの移動度比に関して、臭化物の膜透過挙動のほうが、水中の場合に、より近い。塩化物イオンが、PVA の水酸基よりも水分子と強く水和していることから、PVA 膜は水和水が奪われて収縮する。そのために、塩化物イオンを含む水溶液について、膜中でのイオン透過は水中とは大きく異なる。LiCl, LiBr 水溶液に対しては、膜電位から、膜の固定電荷密度が小さく見積もられた。これは、リチウムイオンと膜中のカルボキシル基との相互作用により、膜の電荷密度が低下したためと考えられる。

【文献】

- 1) 三好梨沙, 2 価イオンを含む塩に対する負荷電 PVA 膜の選択透過性, 平成 12 年度修士論文, お茶の水女子大学 (2001).
- 2) 和田久美, ポリビニルアルコール膜の膜電位と塩選択透過性, 平成 13 年度卒業論文, お茶の水女子大学 (2002).
- 3) 江村智歩, 負荷電 PVA 膜の膜電位, 平成 14 年度卒業論文, お茶の水女子大学 (2003).

(指導教員 仲西 正)

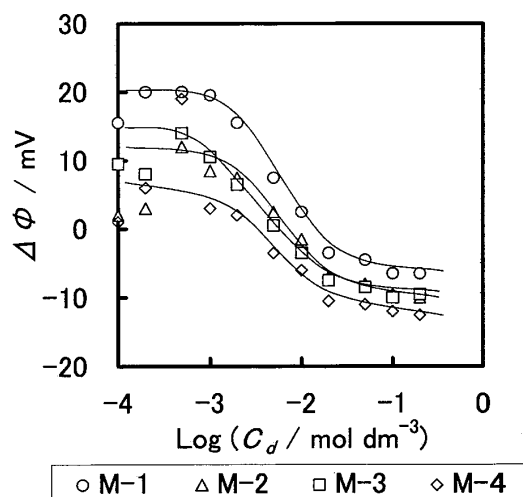


Fig.1 Membrane potential curves for KBr solution.

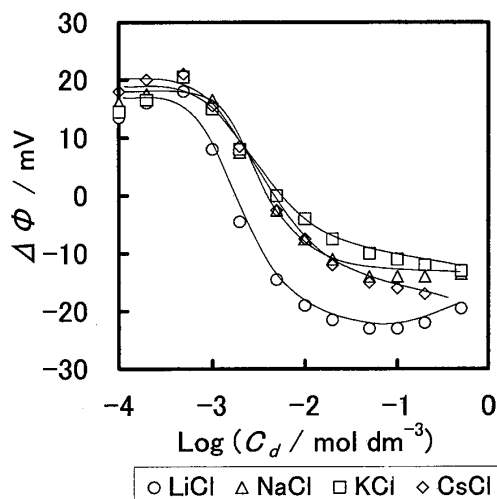


Fig.2 Membrane potential curves for chloride solutions.

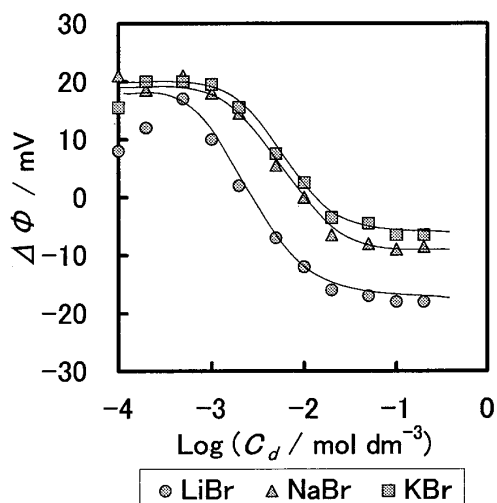


Fig.3 Membrane potential curves for bromide solutions.