

種々の含水率を持つPVA膜の塩収着

Salt Sorption of PVA Membranes with Different Water Contents

0030107 木村 奈緒

Nao KIMURA

【目的】

混合物から特定の物質だけを選択的に分離するプロセスを簡単な操作, 少ないエネルギー, クリーンな装置で行うができるという点で, 膜は注目されている. 人工腎臓透析膜, イオン交換膜, 脱塩膜など幅広い分野で膜は応用されている. 膜は, 特定の分子はよく透過させるが, 他の分子は透過させにくいという選択透過性を持つ. この選択透過性を制御し, 高めることがより高度な膜技術を求める上で必要とされる.

含水膜系において, 膜に含まれる水は溶質の選択性に対して膜の母体高分子以上に大きな影響を持つ. 本研究室では, ポリビニルアルコール (PVA) を用いて, 選択透過性を制御する手段として, 荷電, 含水率, 熱処理, 架橋度などの調製条件を変えて膜中水の状態を変化させることを試みている.

膜中の水は, いくつかの分類法があるが, 一般に高分子から離れた部位にあり, 高分子鎖の影響を受けない自由水, 高分子鎖と弱く相互作用する結合水, 高分子鎖と強く相互作用しており, 一般に 200 から 273K では明らかな相転移が検出されない不凍水などに分けられる.

不凍水, 結合水は高分子鎖と相互作用しているため, 例えば, 強くイオン性水和するイオンなどを溶解しにくいと考えられるので, この場合は, 自由水の量が多いほど透過しやすくなることが期待される.

本研究では, PVA 膜の架橋条件を変化させ異なる含水率の膜を調製し, 塩収着量を調べた. また, 示差走査熱量測定(DSC)を用いて膜中水の状態を調べ, あわせて検討した.

【実験】

1) PVA ベース膜の作成

重合度約 2,000 の完全鹼化型 PVA(ナカライテスク)をソックスレー抽出器を用いてメタノールで約 15 h 洗浄精製した. その後, 真空乾燥機で乾燥させ, 12wt%PVA 水溶液を調製

した. 室温で PVA に蒸留水を加え, スターラーホットプレートで急激に温度を上げ, 完全に溶解させた. 室温に戻ってからグラスフィルターで濾過し, 気泡を抜くために半日攪拌した.

25cm×25cm のガラス板の三辺にそれぞれビニールテープを三重に貼り, 水平に設置した. この上に PVA 水溶液を流し込み, ガラス棒で水平, 均一になるように伸ばした. 埃などが付着しないようにダンボール箱で覆いをし, 2日間室温で乾燥させた. ベース膜はガラス板からはがして濾紙に挟み, シリカゲルの入った密閉容器中に保存した.

2) 架橋処理

PVA 膜を不溶化するために架橋処理を行った. PVA ベース膜を 4.5cm 四方に切り, 濾紙に挟んで周りをステープラーで固定した. グルタルアルデヒドを膜表面だけでなく, 中まで浸透させるために 20wt%塩化ナトリウム水溶液に半日浸漬し, その後, 20wt%の塩化ナトリウム水溶液に 0.03wt%になるようにグルタルアルデヒドを加え, 2h 常温で放置した. 触媒として 0.01wt%となるように塩酸を加え, 35°Cの恒温層中で 15min~8h 反応させた. 架橋膜はイオン交換水で数回洗浄して, 蒸留水中に保存した.

3) DSC 測定

膜表面の余分な水を濾紙で注意深くブロットし, アルミニウムパン中に約 4mg の試料を精秤し, 密封した. 試料中の水の融解を冷却装置の付いた示差走査熱量計(島津, DSC-60)を用いて, まず 198K まで 5K/min で冷却後, 昇温速度 5K/min で測定した.

4) 含水率測定

蒸留水中に保存しておいた膜の表面を濾紙でブロットし, 精秤した. 3~4 回測定を繰り返して平均値を算出し, これを含水膜の質量 W_w とした. 約 100°Cの真空乾燥器に入れ, 半日乾燥させ精秤した. これを乾燥膜の質量 W_d とした. 含水率 ϕ は以下の式を用いて求めた.

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

5) 塩収着量測定

得られた PVA 膜の塩収着量を測定した。外部塩濃度は $0.05 \sim 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ とした。蒸留水中から取り出し、濾紙で十分にブロットした膜を 50 ml の塩水溶液に浸して 25°C の恒温槽中で 6 時間、塩を収着させた。塩水溶液から膜を取り出し、濾紙で十分にブロットした後、それぞれの膜を 50 ml の蒸留水に浸した。 25°C の恒温槽中で半日塩を脱着させ、脱着水の電気伝導度を測定した。あらかじめ作成しておいた検量線により、脱着水の塩濃度を決定した。

塩の分配係数は膜の密度を 1 g cm^{-3} と仮定し、次式より算出した。

$$K \equiv C_m / C_e$$

C_m : 膜中塩濃度 (mol dm^{-3})

C_e : 外部塩濃度 (mol dm^{-3})

【結果と考察】

DSC を用いて、膜中水の融解熱量を測定した。DSC 曲線を架橋時間順に並べたものを Fig.1 に示す。DSC 曲線のピークは架橋時間が 3 h よりも短いときには 2 つに分割し、3 h 以上ではピークはひとつであった。 0°C 付近のピークは自由水、 0°C 以下に現れた 2 つ目のピークは結合水に対応するものだと考えられる。

DSC 曲線のピーク面積と融解温度での融解熱から凍結水量を求めた。含水率 ϕ とあわせて結果を Fig.2 に示す。Fig.2 から明らかなように、架橋時間が長くなるにつれて、含水率は小さくなった。また、架橋時間に伴い不凍水の割合がわずかに増え、架橋時間 8 h の膜では凍結水の割合は極めて少なくなった。架橋度が増すにしたがい、PVA 膜母体と膜中水との相互作用が強くなるのがわかる。

塩収着測定によりそれぞれの塩に対する分配係数を算出した。膜の含水率と分配係数の関係を Fig.3 に示す。すべての塩において含水率 0.4 前後で曲線に変曲点が見られる。DSC 測定の結果によると含水率 0.4 は架橋時間 3~4 h 程度の膜にあたり、ほぼ凍結水が消失する含水率である。膜中の水がバルク水と同じ性質であり、かつ膜に塩が溶けないと仮定すると $K = \phi$ (図中破線)となる。CsCl を除いて、すべての塩でこの破線よりも K は大きく、膜中水は塩に親和性を持つことがわかる。含水率 0.4 以下の膜では曲線は下に凸となり、塩は不凍水により溶けやすいことが示唆される。それぞれの塩の曲

線を比較すると含水率が低くなるにつれ、わずかに K の塩に対する差が大きくなっている。不凍水の割合が多くなるにつれ塩選択性も大きくなるのがわかる。

塩を比較すると、分配係数は $\text{Li}^+ > \text{Cs}^+$ 、 $\text{I}^- > \text{Cl}^-$ となった。PVA 膜においては OH 基との相互作用がアニオンよりもカチオンの方が大きいので、分配係数への影響はカチオンの違いによるものの方が大きくなったと考えられる。

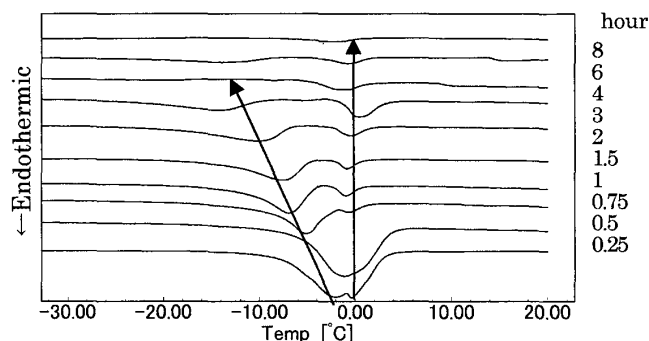


Fig.1 Heating DSC curves for water-swollen PVA membranes.

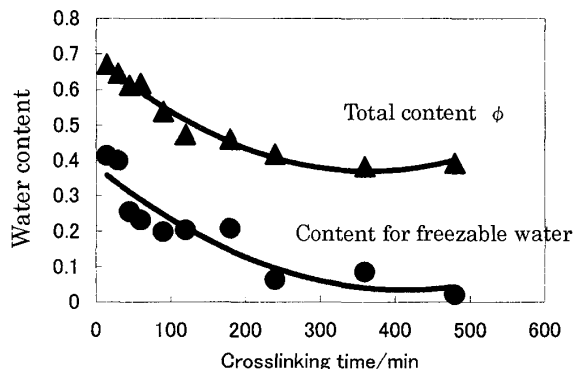


Fig.2 Water content vs. crosslinking time.

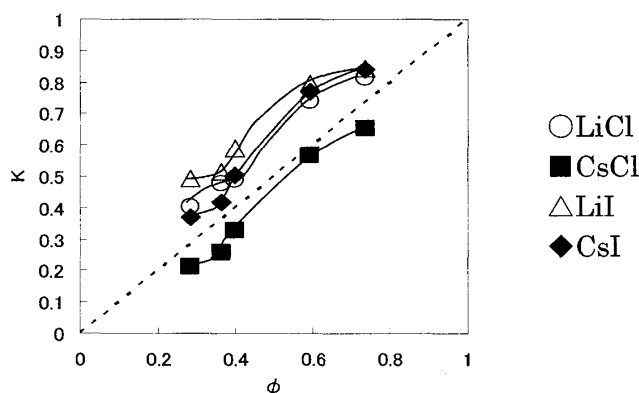


Fig.3 Partition coefficient of salts vs. water content.

(指導教官 仲西 正)