

負荷電 PVA 膜の膜電位  
Membrane Potential of Anionic Poly(vinyl alcohol) Membranes  
9930104 江村 智歩  
Chiho EMURA

【目的】

近年、膜による分離技術、特に限外濾過法、逆浸透法、電気泳動法などの発展がめざましい。例えば基礎分野では、タンパク質その他の天然高分子の精製や性質の研究に、工業分野では各種の食品や医薬品の製造過程における濃縮、精製に、そして医療分野では、血液透析を行う人工腎臓などに利用されている。荷電膜として知られるイオン交換膜も、食塩の製造や脱塩など各種イオンを分離する手段として広く利用されている。

膜には、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がある。この選択透過性を制御することが、膜技術の発展にとって重要となる。選択透過性を制御する方法としては、特に荷電膜では、膜母体の高分子と荷電基の種類の選択や含水率の調整などが挙げられる。

本研究室では従来、ポリビニルアルコール (PVA) を用いて荷電膜を調製し、その塩の収着や透過性などについて研究がなされてきた。PVA は、化学的にも熱的にも非常に安定で、含水ゲル系で高い物質透過性を持ち、膜の基質として適当な材料であると考えられる。

本研究では、PVA 膜の調製条件を制御することで、特にイオンの選択性に大きな影響を持つと考えられる含水率を変えた膜を調製する。得られた膜について膜電位を測定し、固定電荷膜理論により解析し、塩の選択透過性発現の機構を考察することを目的とする。

【実験】

1) PVA ベース膜の作成

ソックスレー抽出器を用いてメタノールで洗浄後、乾燥させた重合度約 2000 の完全鹼化型 PVA (ナカライテスク) の 10wt% 水溶液を調製した。PVA と蒸留水を三角フラスコに入れ常温で攪拌後、約 90°C のウォーターバス中で加熱攪拌またはホットプレート上で常温から温度を上げながら加熱攪拌し、完全に溶解させた。常温に戻ってからグラスフィルターで吸引濾過し、1 日間攪拌放置して溶液中の気泡を除去した。

25cm 四方のガラス板の 3 辺にプラスチックテープを 3 重に貼り、水平に配置した。この上に PVA 水溶液を流し込み、ガラス棒を用いて

キャストした。埃などが付着しないように覆いをし、室温で 5 日間乾燥させた。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) 熱処理

膜の結晶化度を変化させ、含水率を制御するために熱処理を行った。テフロンガラスシートの上に PVA ベース膜を置き、恒温乾燥器中で 2 分間処理した。処理温度は 150~200°C とした。

3) 架橋処理

熱処理した PVA 膜を不溶化するために架橋処理を行った。20wt% 塩化ナトリウム水溶液に約 5 時間浸漬した膜を直径 45mm の円形に切り取り、濾紙に挟んで周りをホチキスで固定し、さらに一晩 20wt% 塩化ナトリウム水溶液に浸漬した。そこに 0.036wt% になるようにグルタルアルデヒドを添加し、常温で 2 時間放置した。2 時間後触媒として 0.01wt% となるように塩酸を加え、50°C の恒温槽中で 4 時間反応させた。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。

4) 過酸化水素処理

膜に負荷電を持たせるために、過酸化水素処理を行った。20wt% 塩化ナトリウムを含む 7.1, 9.3 または 9.6wt% 過酸化水素水溶液を処理液とした。予め 20wt% 塩化ナトリウム水溶液に浸漬しておいた膜をこの処理液に浸漬し、60°C で 4 時間反応させた。処理後の膜はイオン交換水で数回洗浄し、蒸留水中に保存した。

5) 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拭き取り余分の水を取り除き、精秤した。3~4 回測定を繰り返し平均値を算出し、含水膜の質量  $W_w$  とした。約 100°C の真空乾燥器に入れ 5 時間乾燥し、精秤した。これを乾燥膜の質量  $W_d$  とした。含水率  $\phi$  は以下の式を用いて求めた。

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

6) 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, 0.1, 0.2 mol dm<sup>-3</sup> とした。蒸留水に保存しておいた膜の表面の余分な水分を濾紙でふき取り、50cm<sup>3</sup> の塩水溶液中に浸漬した。25°C の恒温槽中で 6 時間以上塩を収

着させた。塩水溶液から膜を取り出し、表面の塩水溶液を濾紙でふき取ったあと、50 cm<sup>3</sup>の蒸留水中に浸漬した。25°Cの恒温槽中で16時間以上脱着させた。脱着水の電気伝導度を測定し、予め作成した検量線より、脱着水の塩濃度C<sub>D</sub>を求めた。また、次式より、膜中水を基準とした膜の塩濃度C<sub>M</sub>を算出した。

$$C_M = C_D \times V_D / V_M$$

C<sub>D</sub>: 脱着水の塩濃度

V<sub>D</sub>: 脱着浴の体積

V<sub>M</sub>: 膜中水の体積  $\equiv W_w \times \phi / \rho_w$

ただし、W<sub>w</sub>は含水膜の質量、 $\phi$ は含水率、 $\rho_w$ は膜中の水の密度である。 $\rho_w$ は純水と同じと仮定し0.99 g cm<sup>-3</sup>とした。

分配係数Kは、次式により算出した。

$$K \equiv C_M / C_E$$

C<sub>E</sub>: 外部塩濃度

### 7) 膜電位測定

2室型のガラスセルの間に膜を装着した膜ホルダーをはさみ、各セルに左水相と右水相の塩濃度比が1:5となるように塩水溶液を入れた。各セルにスターラーチップを入れ、マグネチックスターラーで攪拌し、塩橋を含む比較電極を挿入して電極間の電位をpHメーターで測定した。測定は25°Cの恒温槽中で行い、左水相を基準とした電位の測定値を膜電位 $\Delta\phi$ とした。

### 【結果と考察】

#### 1) PVA膜の調製

熱処理、架橋処理および過酸化水素処理によって変化する含水率の予備実験の結果を踏まえて、以下の条件により、含水率の異なる2種類の膜を得た。

	熱処理	グルタルアルデヒド	過酸化水素	含水率 $\phi$
A膜	180°C	0.036wt%	9.6wt%	0.20
B膜	150°C	0.036wt%	9.6wt%	0.31

#### 2) 塩収着量

外部塩濃度に対して塩収着量をプロットした収着等温線は直線となった。A膜、B膜に対するアルカリ金属塩化物塩の分配係数Kの測定結果をFig.1に示した。A膜、B膜ともに、分配係数はKCl>LiCl>NaClとなった。強く水和するカチオンを持った塩ほど、分配係数が小さくなる傾向があった。LiClの分配係数がNaClよりも大きくなったのは、リチウムイオンがPVA膜基質に比較的強く相互作用する性質を持つためであると考えられる。

#### 3) 膜電位

A膜の、アルカリ金属塩化物塩に対する膜電

位 $\Delta\phi$ の測定結果をFig.2に示した。この結果に固定電荷膜理論に基づく理論曲線をフィットさせて、A膜の固定電荷密度Xおよび膜中のイオン移動度比 $\omega_+/\omega_-$ を見積もった(Table 1)。膜中のイオン移動度比は、LiCl<NaCl<KClであった。水和半径が大きいカチオンを持った塩ほど、移動度比が小さくなった。また、膜中のイオン移動度比が水中でのイオン移動度比の大小に一致したことから、含水率20%前後の低含水率の膜中でも、水を介したイオンの拡散が起こっていると考えられる。

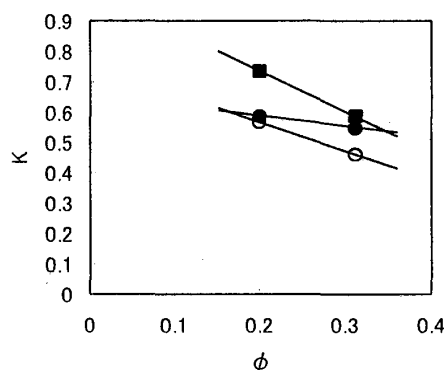


Fig.1 Plots of the partition coefficients of salts against the water contents of the membranes. ●LiCl,○NaCl,■KCl

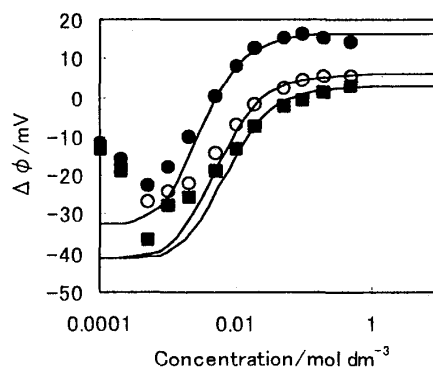


Fig.2 Membrane potential of A membrane. ●LiCl,○NaCl,■KCl

Table 1 Parameters evaluated.

Salt	A membrane	
	X/mol dm <sup>-3</sup>	$\omega_+/\omega_-$
LiCl	0.010	0.43
NaCl	0.015	0.74
KCl	0.020	0.86

(指導教官 仲西 正)