

負荷電 PVA 膜における塩の選択透過  
 Selective Salt Transport in Anionic Poly(vinyl alcohol) Membranes  
 9930116 中本 由美子  
 Yumiko NAKAMOTO

【目的】

複雑な膜の例として生体の細胞膜がある。細胞の内部物質が外部に洩れないようにしているが不要な物質だけは外部に捨てている。このことを選択透過性という。

本研究室では、生体膜の選択透過機能の一部を持つような合成膜を目指して研究を行っている。本研究室修了生三好は2価イオンを含む塩に対するポリビニルアルコール (PVA) 膜の選択透過性について研究した。三好の論文によると<sup>1)</sup>、荷電PVA膜は含水率40%前後でKClやMgCl<sub>2</sub>などの塩の分配係数において興味深い挙動を示すことがわかった。

本研究では、架橋条件、過酸化水素処理の条件を変えることによって、含水率35%前後を目標として膜を調製し、荷電PVA膜の塩透過性、収着量などが含水率に対してどのように変化するか検討する。

【実験】

1. PVA膜の調製

重合度約2000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洗浄し精製した。

まず、10wt% PVA水溶液を調製した。蒸留水、スターラーチップ、PVAの順に三角フラスコに入れ、常温でマグネチックスターラーで30分間攪拌し、その後、95°Cのウォーターバス中で2時間攪拌した。完全に溶解してから、常温で一晩攪拌した。グラスフィルターで吸引濾過した後さらに一晩攪拌した。

25cm×25cmのガラス板の3辺にそれぞれビニールテープを3重にして貼り、水平に設置した。この上にPVA溶液を流し込み、ガラス棒で伸ばした。ほこりが付着しないように覆いをして6日間室温で乾燥させた。膜をガラス板からはがして濾紙に挟んで、シリカゲルの入った密閉容器中に保存した。

2. 熱処理・架橋処理

PVA膜を不溶化するために、熱処理と架橋処理を行った。熱処理は、恒温乾燥器中で処理温度を150°Cから200°Cの間で変化させて2日間行った。

次に、グルタルアルデヒドを用いて架橋処理を行った。熱処理したPVA膜を円形に切りぬ

き濾紙に挟んで周囲をホチキスで固定した。グルタルアルデヒドを膜表面だけでなく中にまで浸透させるため、20wt%塩化ナトリウム水溶液に室温で一晩浸漬した。次に、0.036wt%になるようにグルタルアルデヒドを加え室温で2時間浸漬した。その後、0.01wt%になるようにアセタール化の触媒として塩酸を加えて50°Cで4時間放置した。架橋処理した膜をイオン交換水で洗浄し、蒸留水中に保存した。

3. 過酸化水素処理

20wt%塩化ナトリウムを添加した9.3wt%の過酸化水素水溶液で膜を処理した。膜に均一に荷電基が分布するように、予め、20wt%塩化ナトリウム水溶液に漬けた。それらを濾紙に挟んで、トールビーカーに入れた過酸化水素水中に膜を浸漬し、50°Cで4時間放置した。その後、イオン交換水で洗浄し、蒸留水中に保存した。

4. 含水率測定

空の秤量びんを精秤した後、濾紙で表面の水分をふき取った膜を秤量びんに入れ、精秤した。この作業をそれぞれの膜について3回ずつ繰り返した。含水膜の入った秤量びんを、約75°Cの真空乾燥器中で22.5時間加熱乾燥させた。その後、乾燥膜の入った秤量びんを精秤した。膜を取り出した空の秤量びんを精秤して、差をとって乾燥膜の質量を算出した。

含水膜の質量  $W_w$  と乾燥膜の質量  $W_d$  から、次式を用いて含水率  $\phi$  を求めた。

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

5. 含水膜の厚さの測定

濾紙で表面の水分を拭き取った膜を2枚のカバーガラスで挟んで、マイクロメーターで5カ所測定した。それらの値の平均値からカバーガラス2枚の厚さを差し引いて、膜厚とした。

6. 塩収着量測定

PVA膜の塩収着量を測定した。外部塩濃度は、0.05から0.2mol dm<sup>-3</sup>とした。蒸留水中から取り出し、ろ紙で十分にプロットした膜を50mlの塩水溶液に浸して、25°Cの恒温槽中で8時間、塩を収着させた。塩水溶液から膜を取り出し、ろ紙で十分にプロットした後、それぞれの膜を50mlの蒸留水に浸した。25°Cの恒温

槽中で 16 時間塩を脱着させ、脱着水の電気伝導度を測定した。予め作成した検量線より、脱着水の塩濃度を決定し、次式より分配係数  $K$  を算出した。

$$K = C_M / C_o$$

$C_M$  : 膜中水を基準とした膜中塩濃度  
( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$C_o$  : 外部塩濃度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

#### 7. 透過係数測定

25°C の恒温槽中で塩の透過実験を行った。容積が約 100ml と約 250ml の 2 つのセルの間に、膜を装着したホルダーをはさみ、セルとホルダーを固定した。大きい方のセルには供給塩水溶液を、小さい方のセルには 50ml の蒸留水を入れ、攪拌した。供給側塩濃度は 0.005 から  $0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  の間で変化させ、蒸留水側のセルに伝導度セルを挿入して、伝導度の経時変化  $\Delta \kappa$  を測定した。検量線より、流入側水溶液の濃度変化  $\Delta C$  を求め、塩の流束  $J$  と透過係数  $P$  を、次式より算出した。

$$P (\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = J (\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}) \times d (\text{cm}) / C_o (\text{mol cm}^{-3})$$

$J$  ( $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) : 塩の流束

$d$  (cm) : 膜厚

$C_o$  ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) : 供給側塩濃度

#### 【結果と考察】

##### 1. 含水膜の厚さ

含水膜の厚さは、 $51 \mu\text{m}$  であった。ガラス板にビニールテープを貼る際に、あまりテープを引っ張らなかつたということもあり、厚めの膜が出来たものと思われる。

##### 2. 膜の含水率

Fig.1 に熱処理温度に対する含水率の関係を示した。温度の上昇とともに膜の含水率は低下した。含水率 35% となる温度条件は 150~160°C であることがわかった。

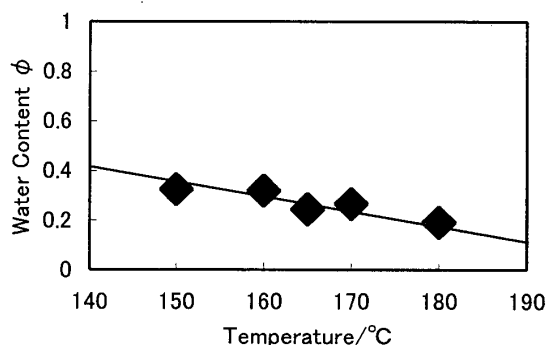


Fig.1 Dependence of the water content of the membranes on the annealing temperature.

#### 3. 塩の分配係数

Fig.2 に 150°C で熱処理した含水率 32.5% の膜 (膜 A とする.) に対する、1-1 型塩である NaCl の収着等温線を示した。直線で表され、分配型となった。分配係数は 0.80 であり、膜中水が膜基質と相互作用していることが示される。

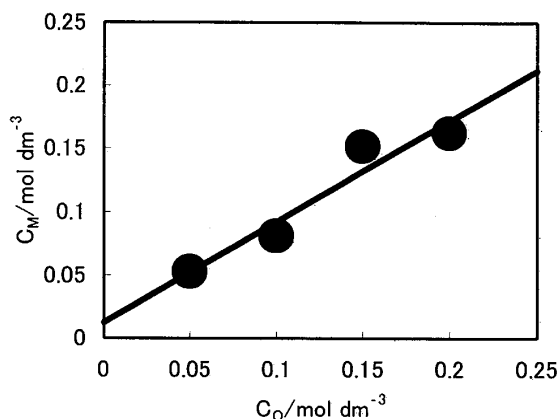


Fig.2 Sorption isotherm for A membrane.

#### 4. 塩の透過係数

1-1 型塩である NaCl について、膜 A を用いて透過係数測定を行った。Fig.3 に供給側塩濃度  $C_o$  に対して、測定から得られた透過係数  $P$  をプロットした。濃度が高くなるにつれて透過係数は大きくなり、高濃度側での透過係数は徐々に一定となった。低塩濃度範囲での塩排除によると考えられる。

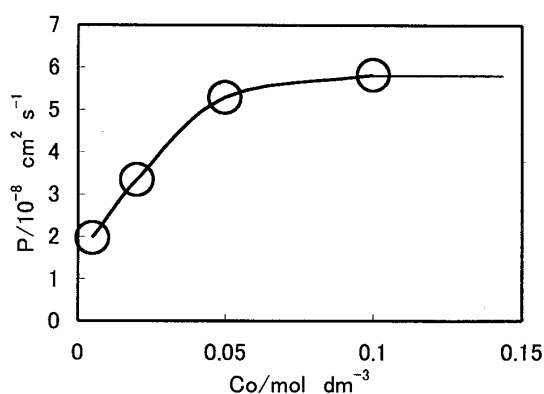


Fig.3 Plots of  $P$  vs.  $C_o$  for A membrane.

#### 【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.  
(指導教官 仲西 正)