

ポリビニルアルコール膜の膜電位と塩選択透過性

Membrane Potential and Selective Salt Transport in Poly (vinyl alcohol) Membranes

9830131 和田 久美

Kumi WADA

【目的】

選択透過性を持つ高分子膜は、環境問題や資源の枯渇問題などを解決する可能性を持っている。高分子膜によって、水や空気中に存在する微量の汚染物質を除去することができるが、これは環境の保護だけではなく、廃棄物の再利用にもつながる。また膜による分離は、相変化を伴わないので、分離に必要なエネルギーを低減することができる。今後も産業、医療などの幅広い分野への応用が期待される。

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、処理条件を変えることで含水率を調節してきた。三好修士論文¹⁾では、含水率 18~46% の範囲で膜の分配係数を測定し、含水率 40% を境に膜の性質が変化するという結果を得ている。しかし、高含水率の範囲における性質は明らかにされていない。

本研究では、高い含水率を持つ荷電 PVA 膜を調製し、膜電位を測定することによって、膜の塩選択透過性を理解することを目的とする。

【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) に残存している酢酸ナトリウム等の不純物を取り除くために、ソックスレー抽出器を使ってメタノールで 16 時間洗浄した。12 wt% の PVA 水溶液を調製し、25×25 cm のガラス板上に流し込み、ガラス棒で流延した。乾燥後、ガラス板からはがし、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、160°C で 2 分間行った。

架橋処理は、20wt% の塩化ナトリウムを添加した 0.080wt% グルタルアルデヒド水溶液と、塩を添加しない 0.08wt% グルタルアルデヒド水溶液で行った。まず、熱処理した

PVA 膜を膨潤させるため、20wt% 塩化ナトリウム水溶液、または蒸留水に一晩浸漬し、40°C の恒温槽中で架橋浴に 2 時間浸漬した。その後、触媒として 0.019wt% の濃塩酸を加えた。40°C で 20 時間反応後、膜を取り出し水で数回洗浄し、蒸留水中に保存した。

3) 過酸化水素処理

膜に固定電荷を導入するために過酸化水素処理を行った。20wt% の塩化ナトリウムを添加した 9.3wt% 過酸化水素水溶液と無添加の 9.3wt% 過酸化水素水溶液を用いた。架橋処理が済んだ膜を過酸化水素水溶液に、40°C で 20 時間浸漬した。その後、イオン交換水で洗浄し、蒸留水中で保存した。

4) 含水率測定

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 ϕ を決定した。

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

5) 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、各セルに濃度比 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電極間の電位を pH メーターで測定した。測定は 25°C に保った恒温槽中で行った。低濃度側 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ の範囲で測定し、高濃度側を基準とした値を膜電位 $\Delta \phi$ とした。測定に用いた塩は、塩化ナトリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、硝酸カリウム、ヨウ化カリウムの 5 種類である。

6) 分配係数測定

膨潤膜を 50ml の塩水溶液中に入れ、25°C 恒温槽中で 6 時間以上塩を収着させた。外部塩水溶液濃度は 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 mol/dm³ とした。収着後、膜表面の塩水溶液を濾紙でふき取り、50ml の蒸留水中で、25°C に保ち、16 時間以上脱着させた。脱着水の伝導度を測定し、予め作成した検量線から脱着水の塩

濃度を求め、膜中水を基準とした膜相の塩濃度 C_M を算出した。分配係数の測定に用いた塩は、膜電位測定に用いた塩と同様である。塩の分配係数 K は次式により算出した。

$$K = C_M / C_E$$

C_E : 外部塩濃度

【結果と考察】

1) 膜の含水率

Table 1 に調製した膜の架橋処理時、過酸化水素処理時の塩化ナトリウム添加の有無と、含水率を示した。膜の含水率は、架橋時の塩化ナトリウム添加の有無によって調節が可能であることがわかった。過酸化水素処理時の塩化ナトリウム添加の有無による含水率の変化はほとんどなかった。

Table 1 Membrane preparation and characterization .

Membrane	Crosslinking	H ₂ O ₂ oxidizing	Water content
M-1	×	×	0.46
M-2	×	○	0.47
M-3	○	×	0.27
M-4	○	○	0.28

2) 膜電位

Figs. 1, 2 に、M-1, M-2 膜の膜電位の測定結果を示した。M-1 膜では、低濃度側で高く、濃度の上昇に伴って低下するような膜電位の曲線が得られた。また、 $5 \times 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ 付近での膜電位の大きさは、 $\text{KI} > \text{KNO}_3 > \text{KCl} \approx \text{KBr} > \text{NaCl}$ となっている。M-2 膜でも同様の傾向を持つ膜電位の曲線が得られた。

TMS 理論では、膜電位は膜両界面の Donnan 電位と膜相中での拡散電位の和として表される。外部塩濃度が低いときには液相のイオン濃度に対して膜相の荷電密度が大きくなるため、Donnan 電位が支配的となる。また、外部塩濃度が高いときは、溶液中のイオン濃度に対して、膜の荷電密度が小さいため、右水相と左水相の濃度差による拡散電位が主となる。

M-2 膜では、M-1 膜よりも高濃度側で膜電位が低下し始めていることがわかるが、このことから、M-1 膜よりも M-2 膜の方が固定荷電密度が高いことがわかる。架橋処理時

に塩を添加した場合には膜の膨潤が抑制され、膜の非晶部に荷電基が密に入ったためであると考えられる。

拡散電位は、アニオンとカチオンのモル移動度 (ω_- , ω_+) を用いた比 $(\omega_+ - \omega_-) / (\omega_+ + \omega_-)$ と正の相関がある。この値を水中での移動度に基づいて計算により求めると、 $\text{KNO}_3 > \text{KCl} \approx \text{KI} \approx \text{KBr} > \text{NaCl}$ となり、KI を除いては実験結果と一致している。膜相中では水和半径の大きい Cl^- のようなイオンでは脱水和が起こり、 I^- イオンよりも移動度が大きくなっていると考えられる。

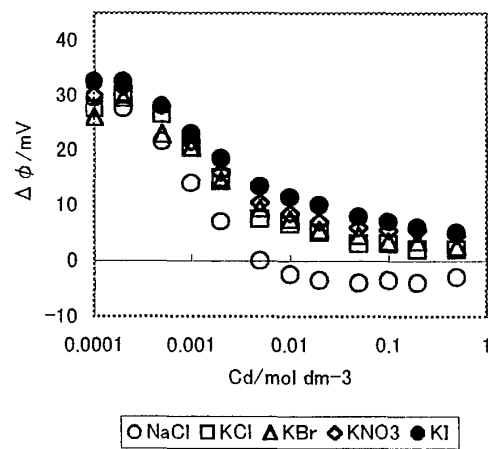


Fig.1 Membrane potential for M-1.

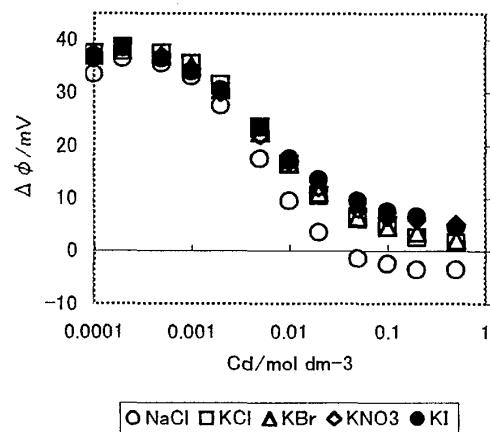


Fig.2 Membrane potential for M-2.

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.

(指導教官 仲西 正)