

イオン交換膜の塩透過性に対する親水性・疎水性の効果

Effect of Hydrophobicity and Hydrophilicity of Ion Exchange Membranes on Salt Permeability

沼田 みゆき・仲西 正

Miyuki NUMATA・Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科 ライフサイエンス専攻)

1. はじめに^{1,2)}

人工膜は生体膜のモデルとして発展してきた。単なる分離だけでなく、より高度な機能を発現する人工膜への要求は、生体膜の精密な機能との比較において、ますます大きくなっている。

なかでも、イオン交換膜は同じ符号のイオンを分離するために、さまざまな観点から以下のような試みが行われている。

- 1) 膜表面上に強く架橋した層を形成するか、膜全体を強く架橋することにより、イオンをふるいにかける(イオンの大きさの違いに基づく)。
- 2) 膜表面上の、反対に荷電したイオン交換基による電気的な斥力の違いの利用。
- 3) 特別なイオン交換基または膜基質と特定イオンとの間の特異的な相互作用の利用。

生活材料物性研究室では、上記の1) 2) の観点から、グルタルアルデヒドを用いて架橋し、負荷電を持たせた膜を用いてイオンの選択透過性について研究してきた。本報告では3) にあたる、イオン交換基または膜基質と特定イオンとの間の特異的な相互作用を利用した分離に関して、特に、膜の親水性・疎水性に注目したイオン交換膜に関する研究についてまとめる。

2. 親水性・疎水性膜¹⁾

物質の親・疎水性度は表面エネルギーの大小で定義されるが、一般的には試料平面と試料面におかれた液滴の接触面がなす角度である接触角の大きさで評価される。親水性膜は接触角が小さく、疎水性膜は接触角が大きい。そして、膜が疎水性であれば気体あるいは液体中の疎水性(あるいは低極性)物質が疎水結合により膜表面あるいは細孔内に吸着する。一方、親水性膜は解離性のある親水性あるいは極性物質とよくなじむが、疎水性物質を吸着しにくい。この原則は膜の透過性についても適用され、疎水性膜は疎水性物質をよく透過させ、親水性膜は親水性物質をよく透過させる。P.V膜(浸透気化膜)では膜の材質を変えることにより物質の選択透過性を変えることができる。疎水性精密濾過膜では、膜の疎水性を積極的に利用している。

3. イオンの水和半径⁴⁾

膜のイオン透過性を考える際に、イオンの水和半径はとても重要なキーワードである。水溶液中のイオンの実質的な大きさがイオンの結晶半径と異なるという実験事実が蓄積されている。イオンの動きを流体中の球の運動に対応させると、古典的流体力学のStokesの法則が適用できる。Stokesの法則は一定の粘性率 η をもつ流体中をストークス半径 r_s の剛体球が一定の外部場のもとで等速運動を行っている際に適用される。ここでは、電場のもとで、等速運動を行っているイオンの動きに注目し、その移動度を u とすると、 u は

$$u = \frac{|z|e}{6\pi\eta r_s}$$

で与えられる。ここで、 z はイオンの電荷数であり、正、負イオンに対してその絶対値を用いている。 e は電荷単位である。

イオンの移動度 u はイオンのモル電気伝導度 λ やイオンの拡散係数 D とも関係しており、

$$u = \lambda / F = \frac{|z|FD}{RT}$$

u のかわりに、 λ や D を用いても、イオンのストークス半径 r_s を求めることができる。

ストークス半径の計算結果より、イオンの表面での電場強度が大きいほうが r_s は大きくなり、より強く水和されることがわかる。また、イオン結晶半径が小さいと、クーロン力は距離の2乗に逆比例することから、水分子はより強く配向し、イオンが水和されると考えられる。このことより、水和したイオンとしては、結晶半径が小さいイオンは、結晶半径が大きいイオンよりもみかけの半径が大きく、動きにくくなる場合がある。表1に、代表的なアニオンの水和ギブスエネルギーとストークス半径の値を示した。

Table 1 Gibbs' hydration energies ΔG_h^0 in water and Stokes' radii of anions

Anion species	$\Delta G_h^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{a)}$	$r_s / \text{pm} \text{b)}$
F ⁻	434	166
Cl ⁻	317	121
Br ⁻	303	118
NO ₃ ⁻	270	129
SO ₄ ⁻	1000	231

4. 親水性物質を混入して調製した膜

Sata⁵⁾らは、イオン交換膜のイオンの透過性をコントロールする新しい方法として、 β -シクロデキストリンを膜に入れることにより、膜の親水性をコントロールした。アニオン交換膜は、親水性の成分であるポリビニルアルコール (PVA)、 β -シクロデキストリンそしてポリ (N-エチル-4-ビニルピリジニウムブロミド) からキャスト法で調製し、ホルムアルデヒドで架橋した。膜中の β -シクロデキストリンの含有率が高くなるのにもなつて、膜はより親水的になった。表2にそれぞれの膜における、PVAに対する β -シクロデキストリンの含有率と含水率を示した。

調製したアニオン交換膜は、アニオンの輸率を測定するために、さまざまな混合塩溶液を用いて電気透析を行った。測定したアニオン交換膜の輸率は2つのアニオン間の相対的な輸率であり、以下のように定義される。

$$P_{Cl}^A = \frac{t_A / t_{Cl}}{C_A / C_{Cl}}$$

ここで、 t_A と t_{Cl} は膜中のアニオン A と塩化物イオンの輸率であり、 C_A と C_{Cl} は電気透析の前後のアニオン A と塩化物イオンの平均濃度である。 P_{Cl}^A は塩化物イオンが膜を1当量透過するとき、アニオン A が透過した当量数を意味する。

図1は塩化物イオンに対する臭化物イオンと硝酸イオンの輸率を β -シクロデキストリンの含有率に対して表したものである。塩化物イオンに比べて両方のアニオンの輸率は β -シクロデキストリンの含有率が高くなるにつれて減少している。膜中の正電荷と β -シクロデキストリンのエーテル結合の負に帯電した酸素との間の相互作用のため、 β -シクロデキストリンはアニオン交換基のま

わりに存在するはずである。アニオン交換基の周りは大きな β -シクロデキストリン分子の存在により親水性であると考えられる。そこで、水和が弱いアニオンでは β -シクロデキストリンの含有率が高くなると、膜の透過が困難になる。

図2では膜中の β -シクロデキストリンの含有率について、塩化物イオンに対するフッ化物イオン、硫酸イオンの輸率の変化を示したものである。図1の結果に反して、 β -シクロデキストリンの含有率が高くなるにつれて、塩化物イオンに対して両方のアニオンの輸率は増加した。特に、フッ化物イオンの輸率は明らかに増加した。一般に、アニオン交換膜がフッ化物イオンと他のハロゲンイオンからなる混合溶液で平衡になった場合、他に比べてフッ化物イオンのイオン交換平衡定数は小さいことが知られている⁶⁾。今回の実験では、膜中の親水性成分 β -シクロデキストリンの存在が膜を親水性にし、フッ化物イオンは簡単にイオン交換することができるようになったと思われる。一方、硫酸イオンは親水的であるがかさばっている。透過係数は β -シクロデキストリンの含有率にもなつて増加するが、フッ化物イオンの透過係数と比べると低くなっている。

以上に述べたように、塩化物イオンと比べて与えられたアニオンの相対的な輸率での変化は2つのタイプに分けることができる。

- 1) 強く水和するイオン、例えば硫酸イオンやフッ化物イオンは β -シクロデキストリンの含有率が高くなるにつれて、輸率は増加するが、塩化物イオンとの膜の選択性は減少する。
- 2) 弱く水和するイオン、例えば硝酸塩イオンや臭化物イオンは β -シクロデキストリンの含有率が高くなるにつれて、輸率は減少するが、塩化物イオンとの膜の選択性は減少する。

この傾向は表1に示したように塩化物イオンに対するそれぞれのアニオンの水和エネルギー値と対応している。

Table 2 Composition and water contents of anion-exchange membranes

Membrane	M1	M2	M3	M4
Content of β -CD (wt.% to PVA)	0	12.5	25	37.5
Water content ^{a)}	0.66	0.81	0.83	0.85

a) g-H₂O/g-dry membrane in Cl⁻ form.

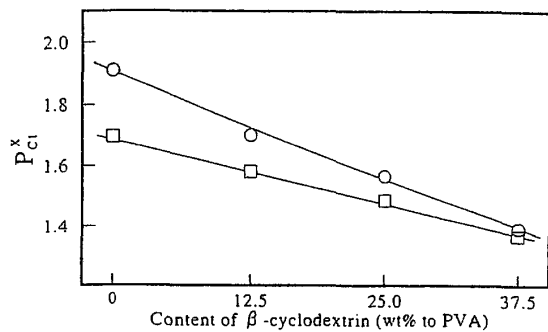


Fig. 1 Effect of the content of β -cyclodextrin in anion-exchange membranes on the transport numbers of nitrate and bromide ions relation to chloride ions. (○): $P_{Cl}^{NO_3}$; (□): P_{Cl}^{Br} .

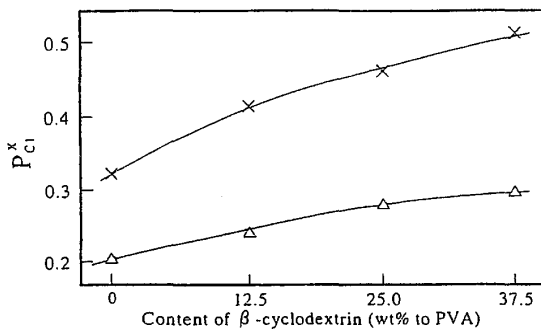


Fig. 2 Effect of the content of β -cyclodextrin in anion-exchange membranes on the transport numbers of nitrate and bromide ions relation to chloride ions. (×) P_{Cl}^{F} ; (△) $P_{Cl}^{SO_4}$.

5. 疎水性物質を混入して調製した膜

Sata⁷⁾らは、シクロデキストリンの効果を研究するためにアニオン交換基を持たない膜を調製し、輸送特性を調べた。アニオン交換膜は、 α -シクロデキストリンを含むまたは α -シクロデキストリンとポリエチレングリコールを混合して架橋したPVA膜をキャスト法で調製し、ホルムアルデヒドで架橋した。膜中の α -シクロデキストリンとその複合物の含有率が高くなるのにもなって、膜はより疎水的になる。表3にそれぞれの膜における、PVAに対する α -シクロデキストリンの含有率と含水率を示した。アニオンの種類と輸率の

式、測定方法は4節に示したものと同一である。

図3と4から、塩化物イオンと比べて与えられたアニオンの相対的な輸率は、親水性になるにつれて、水和しにくいアニオンである臭化物イオンと硝酸塩イオンの透過は減少し、強く水和したアニオンである硫酸塩とフッ化物イオンの透過は増加したことを示しており、4節の結果と同様の傾向であることがわかった。また、図3と4から特に、アニオン間の透過性の変化は複合物により影響をうけることが明らかである。 m -3膜の $P_{Cl}^{NO_3}$ と P_{Cl}^{Br} は m -2膜よりも低くなった。これは、 m -3膜に存在している α -シクロデキストリンが超分子を形成しているため、 m -2膜では α -シクロデキストリンが均一に存在しているのに対し、 m -3膜では、不均一に存在していることを意味している。透過における変化は膜相にあるそれぞれのアニオンの移動度の違いによるものであり、 α -シクロデキストリンや混合物の特別な相互作用によるものではない。

6. アニオン交換基の疎水性を変化させた膜

Sata⁹⁾らは、イオン交換膜を通るイオンの透過性をコントロールするための新しい方法として、アニオン交換基の疎水性を変化させた。

アニオン交換膜は、クロロメチルスチレンとジビニルベンゼンとを共重合体の反応により調製した。膜中に導入したアニオン交換基は、トリメチルベンジルアンモニウム、トリエチルベンジルアンモニウム、トリー n -プロピルベンジルアンモニウム、トリー n -ブチルベンジルアンモニウム、トリー n -ペンチルベンジルアンモニウムである。これは疎水性が高い順に並んでいる。アニオンの種類と輸率の式、測定方法は4節に示したものと同一である。

輸率の測定結果から、塩化物イオンと比べて与えられたアニオンの相対的な輸率での変化は2つのタイプに分けることができた。

- 1) 強く水和するイオン、例えば硫酸イオンやフッ化物イオンは塩化物イオンと比べて、アンモニウム基に結合したアルキル基の炭素数が多くなるにつれて、相対的な輸率は減少するが、膜の選択性は増加する。
- 2) 弱く水和するイオン、例えば硝酸塩イオンや臭化物イオンは塩化物イオンと比べて、アンモニウム基に結合したアルキル基の炭素数が多くなるにつれて、相対的な輸率は減少するが、膜の選択性は増加する。

この傾向もまた、表1に示したように塩化物イオンに対するそれぞれのアニオンの水和エネルギー値と対応している。

7. まとめ

膜を調製する段階で、膜の親水性・疎水性をコントロールすることにより、イオンの輸送特性は変化し、イオンの水和と関連して考えられることがわかった。よって、親水性・疎水性バランスをコントロールすることにより、膜の性質、たとえば膜の選択透過性が変化することが予測される。生活材料物性研究室では、今まで完全鹼化型のPVA膜をしばしば扱ってきた。私は、膜の親水性・疎水性バランスをコントロールするために、親水性高分子である、部分鹼化型PVAを用いて膜を調製することにした。さらに、調製したPVAベース膜を、様々な疎水性アルデヒドを用いて架橋し、塩透過性と塩収着をイオンの水和の観点から調べる予定である。

Table 3 Composition of the anion-exchange membranes

Membrane	m-1	m-2	m-3
Content of α -CD (wt.% to PVA)	0	25.0	25.0
Poly (ethylene glycol) (wt.% to PVA)	0	0	2.3
Water Content ^{a)}	0.47	0.55	0.54

a) g-H₂O/g-dry membrane in Cl⁻ form.

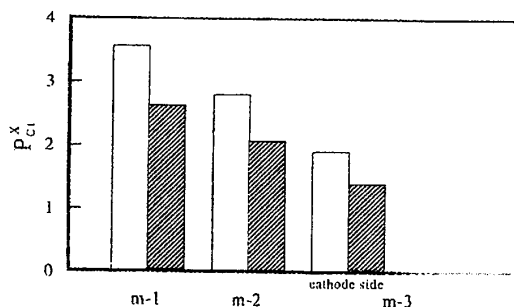


Fig.3 Effect of α -cyclodextrin and inclusion complex composed of α -cyclodextrin and poly (ethylene glycol) on the transport numbers of nitrate and bromide ions relation to chloride ions. (□): $P_{Cl}^{NO_3}$; (■): P_{Cl}^{Br} .

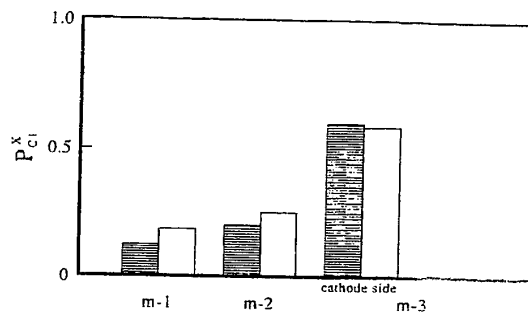


Fig. 4 Effect of α -cyclodextrin and inclusion complex composed of α -cyclodextrin and poly (ethylene glycol) on the transport numbers of nitrate and bromide ions relation to chloride ions. (□): P_{Cl}^F ; (■): $P_{Cl}^{SO_4}$.

[文献]

1. 松本幹台監修, 化学工学会・膜分離技術ワーキンググループ編, ユーザーのための実用膜分離技術, 日刊工業新聞社(1996).
2. 武田邦彦, 分離の仕組み, 化学OnePoint24, 共立出版(1988).
3. T.Sata, T.Yamaguchi, K.Masusaki, Effect of hydrophobicity of Ion Exchange Group of Anion Exchange Membranes on Permselectivity between Two Anions, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12875-12882(1995).
4. 大瀧仁志, イオンの水和, 化学One point26, 共立出版(1990).
5. T.Sata, K.Kawamura, K.Masusaki, Electrolytic transport properties of anion-exchange membranes prepared from poly(vinylalcohol), poly(N-ethyl 4-vinylpyridinium salt) and β -cyclodextrin, *J. Membr. Sci.*, **181**(2), 167-178(2001).
6. I. Doi, T. Tanaka, T. Yamabe, Permselectivity between halogen ions through anion exchange membranes in electro dialysis, *Nippon Kagaku Kaishi*, **83**, 1161(1962).
7. T.Sata, K.Kawamura, Permeation behavior of anions through poly(vinyl alcohol) membranes containing α -cyclodextrin or supramolecules composed of α -cyclodextrin and poly (ethylene glycol) in electro dialysis, *J. Membr. Sci.*, **171**(1), 97-104(2000).