

ポリビニルアルコール膜の塩収着

Salt sorption of poly (vinyl alcohol) membranes

9730125 沼田 みゆき

Miyuki NUMATA

【目的】

高分子膜は選択透過性という機能を持ち、分離を目的として純水の製造や人工透析など幅広い分野で用いられている。また、膜の持つ高度な選択性を利用して生活や工場排水の浄化など環境問題の解決にも用いられている。本研究室では従来より完全鹼化型のポリビニルアルコール (PVA) 膜の塩収着や塩透過性を扱ってきた。PVAは鹼化度により結晶性や親水性疎水性バランスが変わることが知られている。これより、部分鹼化型と完全鹼化型のPVA膜の物質透過性や収着性が大きく異なることが考えられる。そこで本研究では、部分鹼化型PVAからなる膜の性質を解明することを目的として、塩収着量を測定する。

【実験】

PVA ベース膜の調製

精製した重合度約2800、鹼化度86~90%のPVAと水を三角フラスコに入れ、約95°Cで加熱攪拌して、6wt%PVA水溶液を調製した。PVA水溶液を直径8cmのプラスチックシャーレに流し込み、室温で1週間乾燥させた。得られたPVAベース膜をグルタルアルデヒドで橋架けした。架橋処理については、高含水率の膜を調製する場合には以下の(1)の方法で行い、低含水率の膜を調製する場合には(2)の方法で行った。

(1) PVAベース膜を20wt%の塩化ナトリウム水溶液中に入れ、室温で一晩浸漬した。その後グルタルアルデヒドを0.01~1.0wt%加え、40または60°Cにした恒温槽中で2時間放置した。触媒として塩酸を約0.1wt%加え、架橋反応を開始した。

(2) 20wt%塩化ナトリウム水溶液にグルタルアルデヒドをあらかじめ所定量加え、PVAベース膜を入れ一晩浸漬させた。塩酸を加える操作からは(1)と同様とした。

含水率測定

含水膜試料の重量 W_w を測定した。誤差が生じやすいので5回測定して平均値を用いた。次に、試料を真空乾燥器中で100°Cで8時間乾燥した。再び秤量し、これを乾燥膜の重量 W_D とした。含水率 ϕ は以下の式を用いて算出した。

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

密度測定

比重瓶を用いて水膨潤時の膜の密度を測定した。

収着実験

含水率が30~80%の6種類の膜を用い、塩収着量を測定した。塩としてはハロゲン化ナトリウム、アルカリ金属とアルカリ土類金属の臭化物を用い、塩濃度は0.02~0.2 mol·dm⁻³で行った。また、収着実験は全て恒温槽を用いて25°Cで行った。約80mLの塩溶液を100mLビーカーに入れ、その中に約0.06gの膜1枚を7時間浸漬させ塩を収着させた。そして、蒸留水50mLの入った100mLビーカーに約17時間浸して、塩を脱着させた。脱着水の電気伝導度を測定し、あらかじめ作成しておいた検量線から塩濃度を決定し、膜の塩収着量を算出した。

【結果と考察】

膜の含水率と架橋条件

予備実験を行い、収着実験に使用する膜の架橋条件を決定し、含水率30~80%の膜を調製した。架橋条件と膜の含水率をTable 1に示した。膜の名称に含まれる数字は含水率のパーセントである。

塩収着実験

(1) 吸着等温線

含水膜1kg当たりの塩収着量と膜の密度を用いて含水膜1dm³当たりの収着量 C_{sm} (mol·dm⁻³) を求めた。横軸を外部溶液の塩濃度 C 、縦軸を C_{sm} としたそれぞれの膜に対するNaIの収着等温線Fig.1に示した。すべての膜について収着等温線は直線となった。他の塩でも同様であり、全ての塩について収着等温線は分配型となった。また、含水率が大きいほど塩の収着量は大きくなった。

C_{sm} (mol·dm⁻³) と膜の含水率と密度を用いて、膜中水1dm³当たりの収着量 C_w (mol·dm⁻³) を求めた。そして横軸を C 、縦軸を C_w としたそれぞれの膜に対するNaIの収着等温線をFig.2に示した。NaIの膜中水1dm³当たりの収着量は含水膜1dm³当たりの収着量に比べて含水率による違いは少ない。このことから、塩はその大部分がPVA基質よりも膜中の水に溶解していると考えられる。NaBrの場合も同様になった。NaClの場合は C_w vs. C プロットは含水率の異なる膜間で同

じ直線にはならず、含水率の大きな膜ほど傾きが大きくなった。

(2) 分配係数

以下の式から含水膜の体積を基準とした塩の分配係数 K_{sm} 算出した。

$$K_{sm} = C_{sm} / C$$

それぞれの塩について K_{sm} を膜の含水率に対してプロットしたものが Fig.3 である。いずれの塩も膜の含水率が低下するにつれて K_{sm} が低下した。含水率が減少するにつれて、上述したとおり塩は膜中水に溶解しているものが支配的であることがわかる。

NaI ではプロットは原点を通る直線となり、NaCl, NaBr では横軸に切片を持つ直線となった。高分子中の水は、不凍水、水和水などの結合水、また高分子と直接相互作用していない自由水とに分けられる。PVA 膜の含水率が低くなるほど膜中の自由水の割合は減少し、結合水や不凍水の割合が増加する。Cw vs. C プロットの傾きが原点を通る直線となるということは含水率によらず、いずれの状態の膜中水においても塩が溶けるということを示している。つまり、NaI は膜中の結合水、不凍水にも溶けることができる。一方 NaCl と NaBr は高含水率では、膜中の水に NaI と同様に溶解するが、低含水率では膜中の水に溶解する塩の量が著しく減少している。これにより、NaCl と NaBr は膜中の自由水には溶解するが、不凍水や結合水には溶解しにくいことが示唆される。以上のように、収着量に対する塩特異性は膜中の水の状態と深く関連していることが示された。

Table1 調製条件と膜の含水率

膜	架橋条件				含水率 ϕ
	ゲルマルアルデヒド濃度 (wt%)	塩酸濃度 (wt%)	温度 (°C)	架橋時間 (min)	
M25	1.0	0.1	60	15	0.25
M49	0.1	0.1	40	120	0.49
M52	0.1	0.1	40	30	0.52
M58	0.05	0.1	40	255	0.58
M70	0.05	0.1	40	65	0.70
M81	0.01	0.01	40	65	0.81

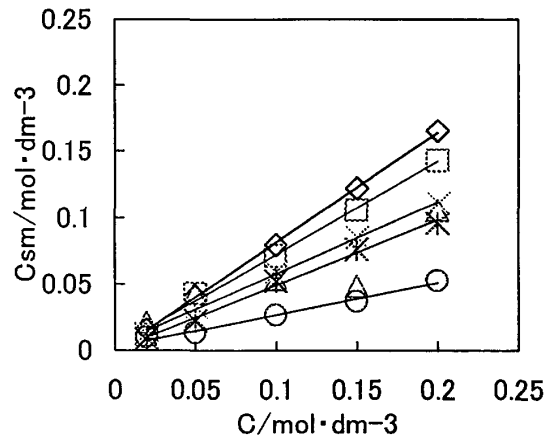


Fig.1 Sorption isotherms of NaI for M81 (\diamond), M70 (\square), M58 (\triangle) M52 (\times), M49 ($*$), M25 (\circ) membranes.

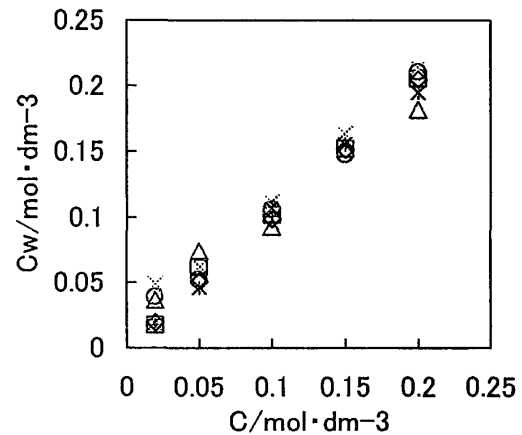


Fig.2 Sorption isotherms of NaI for M81 (\diamond), M70 (\square), M58 (\triangle) M52 (\times), M49 ($*$), M25 (\circ) membranes.

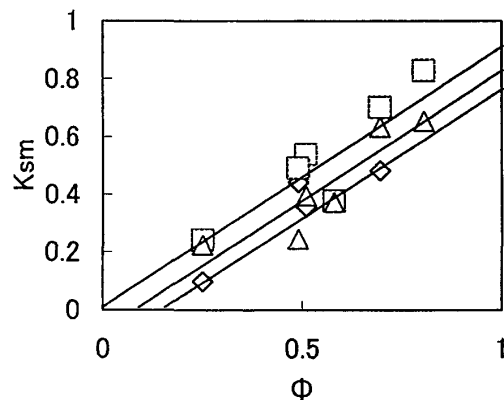


Fig.3 Plots of K_{sm} vs. water content Φ ; NaCl (\diamond), NaBr (\triangle), NaI (\square).