

9105 荷電膜-多成分イオン系におけるUP-HILL輸送の検討

谷岡 明彦(東京工業大学)

(1) 荷電膜によるUP-HILL輸送を利用した海水からの有効資源回収の効率を高める上で、膜中におけるイオンや水の状態を明らかにすることは重要である。すでにDSCやNMR等様々な測定法を用いてその解明が行われてきた。ところで誘電率の測定もまた次の理由から有力な手段と考えられる。

(a) 高分子含水膜は高分子と水溶液が不均一に混合した物で、このような不均一混合物における誘電率、導電率の混合問題は古くから多くの研究がなされている。

(b) 固体高分子、高分子電解質溶液、コロイドの分野では誘電率、導電率について多くの研究がなされ、一つの測定法として確立されている。

そこで本研究では界面分極の誘電緩和現象から水溶液中の高分子膜の誘電率や導電率をもとめ、その理論の適応性及びこれらの値と膜の含水量、孔径、空孔率、高分子の極性基分率等のパラメータとの関係について論じ、膜中の水やイオンの状態が輸送現象に及ぼす影響について検討した。

(2) 溶液相、膜相、電極が直列に接続した測定系において、左右溶液相の電解質水溶液の濃度を等しくして、系全体の実キャパシタンス及び実コンダクタンスの周波数変化(5 Hz ~ 13 MHz)から低周波数及び高周波数側での収れん値を求め、膜相の誘電率、導電率を計算した。電解質溶液としてはKCl, HCl, KOH (0.1-0.7mM/l)を用いた。

試料としてPTFE膜、ポリカーボネート膜、ポリプロピレン膜、セルロースナイトレート膜、セルロースアセテート膜、PVA膜を用いた。PVAは熱処理及びグルタルアルデヒドによる架橋を行い含水量の異なった膜を得た。

(3) 親水性多孔膜においては界面分極が観察されず、疎水性多孔膜において求められた誘電率はポリマーの誘電率と一致した。また溶媒置換法により疎水性多孔膜に水溶液を導入すると、誘電率が変化するとともに孔径、空孔率の増加により界面分極がおこらなくなった。これらのことから、界面分極は溶液相と膜相の電気的な性質の違い、おもに膜の内部と外部での水分子の状態の違いに起因し、界面分極を用いた誘電率の測定は膜中の水の状態を検討するための有効な手法の一つであると考えられる。そこでこれらの結果をふまえてPVA膜について同様の実験を行い膜中の水の状態について考察を加えた。後者に関しては水和度が約20%のところで比誘電率のピークがみられ、最大値が約100となった。これは水の比誘電率(約78)より大きい。

9105 荷電膜-多成分イオン系におけるUP-HILL輸送の検討

谷岡 明彦(東京工業大学)

1、研究目的

海水中には重金属等有効な物質がイオンとして希薄であるが多数溶解している。我々はすでに荷電膜におけるUP-HILL輸送を利用して、このように有効な資源の膜による回収法について理論的および実験的に検討を加えてきた¹⁾。このとき膜荷電密度、イオン易動度、分配係数、活量係数等はUP-HILL輸送により海水から有効物質を回収するための効率を決定する重要なパラメータであることが明かとなった。

しかしながら荷電膜におけるイオンの輸送を定量的に解析するには次のようないくつかの問題点が残されている。

1) 膜中のイオン易動度が明らかでない。一般にカチオンとアニオンの易動度の比は膜中でも水中でも変わらないとしている。

2) 膜中のイオンの活量係数が明らかでない。計算上とりあつかいをより簡単にするために一般的に1とおいている。

3) 膜中の荷電基の分布や配列について考慮されていない。一般的に荷電基は均一に分布していると考えられているが、実際には不均一な場合もありまた特別な配列をした場合についてはほとんど考慮されていない。

これらの問題点は膜中の電解質が膜中の水の状態、膜の構造、膜中の荷電基の分布と深い関係にあることを示唆している。しかしながら易動度や活量係数等、膜中のイオンの状態については正確な情報はなく、海水からの資源回収用の新しい膜を設計する上で基本的な概念が欠けていることを示している。

電解質溶液中の膜における誘電率の測定はこれらの問題を解く上で非常に重要なデータとなる。そこで我々はキャパシタンスやコンダクタンスの周波数依存性の測定から誘電率や導電率を求め、膜中の水の構造やイオンの状態について考察した。

このことが明らかになればより優れた海水資源の採取のための荷電膜ができると考えられる。しかしながら誘電率の測定に関する研究はいままであまり多くみられなかった。この方法の有用性は次にあると考えられる。

1) 高分子含水膜が高分子と溶液が不均一に混合した物であり、このような不均一混合体における誘電率、導電率の混合問題は古くから多くの研究がされている。

2) 固体高分子、高分子電解質溶液、コロイドの分野では誘電率、導電率について多くの研究がなされ、一つの測定法として確立されている。特にコロイドの分野で行われてきた界面分極による誘電緩和現象の測定は、花井によって体系化されており⁽²⁾、この方法を高分子含水膜-溶液系に適用すると溶液中で膜を任意の状態、条件に保ちつつ測定を行えることになり、その有効性は大きいと考えられる。

そこで、本研究では界面分極理論を用いた溶液中での高分子含水膜の誘電率の測定手法を確立するとともに、さまざまな高分子膜の誘電率の測定を行い、溶液中の膜の構造、膜中のイオン、水の状態について論じることを目的とした。

2、理論

界面分極理論を用いた誘電率の測定はコロイド、エマルジョンの分野において多くの研究がなされており、Maxwellの層状構造体にある二相混合系における誘電分散の理論⁽³⁾を基にしている。花井らはこの理論を溶液中の膜の誘電率測定に適用しいくつかの系で研究を行っている^(4,5,6)。

図1に電極-水溶液相-膜相-水溶液相-電極と直列に結合した実験系を示す。各相の電気回路を図2のようにキャパシタンス、コンダクタンスが並列に結合したものと考えると膜相、水溶液相の複素電気容量 (C^*)、複素コンダクタンス (G^*)

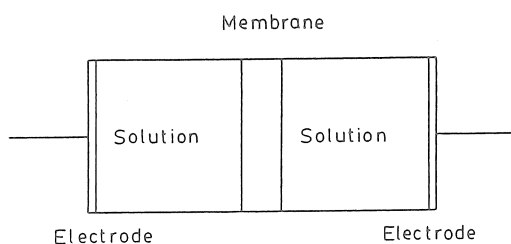


図1 実験系

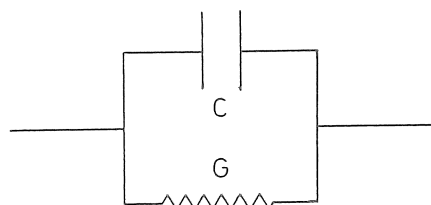


図2 膜相及び水溶液相の電気回路

は、角周波数 ω を用いて、(添字 m、s はそれぞれ膜相、溶液相を表す。)

$$C_m^* = C_m + \frac{G_m}{j\omega} \quad (1)$$

$$G_m^* = G_m + j\omega C_m \quad (2)$$

$$C_s^* = C_s + \frac{G_s}{j\omega} \quad (3)$$

$$G_s^* = G_s + j\omega C_s \quad (4)$$

の様に表される。

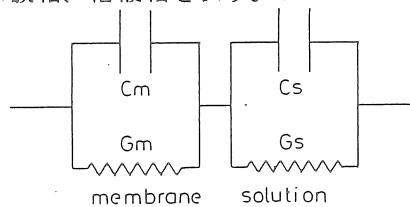


図3 系全体の電気回路

そこで左右水溶液相の濃度を等しくすると系全体の電気回路は図3の様になり、回路の

全体の複素電気容量 (C^*)、複素コンダクタンス (G^*) は、

$$\frac{1}{C^*} = \frac{1}{C_m^*} + \frac{1}{C_s^*} \quad (5)$$

$$\frac{1}{G^*} = \frac{1}{G_m^*} + \frac{1}{G_s^*} \quad (6)$$

この (5)、(6) 式に (1) ~ (4) 式を代入して C^* 、 G^* の実数部を C 、 G と表すと

$$C = C_h + \frac{C_l - C_h}{1 + j\omega\tau} + \frac{G_l}{j\omega} \quad (7)$$

$$G = G_l + \frac{j\omega\tau(G_h - G_l)}{1 + j\omega\tau} + j\omega C_h \quad (8)$$

ここで

$$C_h = \frac{C_m C_s}{C_m + C_s} \quad (9)$$

$$C_l = \frac{C_m G_s^2 + C_s G_m^2}{(G_m + G_s)^2} \quad (10)$$

$$G_l = \frac{G_m G_s}{G_m + G_s} \quad (11)$$

$$G_h = \frac{G_m C_s^2 + G_s C_m^2}{(C_s + C_m)^2} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{C_m + C_s}{G_m + G_s} \quad (13)$$

τ は緩和時間と呼ばれ緩和周波数 f_0 と

$$\tau = 2\pi f_0 \quad (14)$$

の関係にある。そして (7)、(8) 式を見ると C 、 G は周波数にたいして図4に示すような変化を持ち、Cole-Coleの複素円弧表示は図5のようになる。そこで測定によって

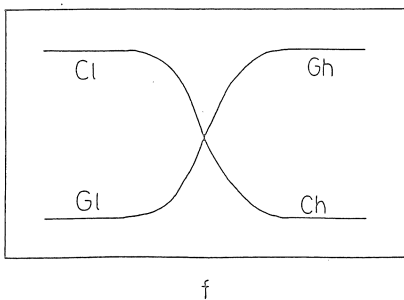


図4 キャパシタンスとコンダクタンス
周波数変化

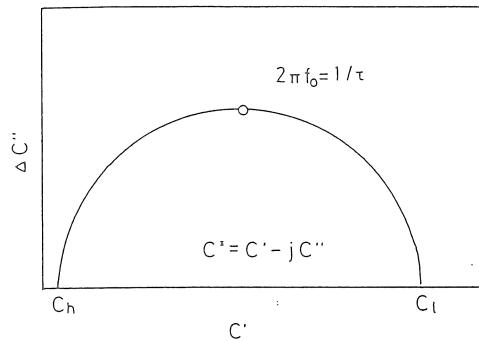


図5 Cole-Coleの複素円弧表示

C 、 G の低周波及び高周波における収れん値 C_l 、 C_h 、 G_l 、 G_h を求め (9) ~ (12) の連立方程式を解くと膜相、溶液相のキャパシタンス、コンダクタンスが計算される。そこで計算された膜相のキャパシタンス、コンダクタンスから以下の関係式を用いて膜相

の比誘電率 (ϵ)、導電率 (κ) が求められる。

$$\epsilon = \frac{C_m \times d}{\epsilon_v \times S} \quad (15)$$

$$\kappa = \frac{G_m \times d}{S} \quad (16)$$

ここで d は膜の厚さ、 S は膜の面積、 ϵ_v は真空の誘電率である。またこのような二成分の直列結合形式の場合、誘電分散が起こる条件は $C_m G_s \neq C_s G_m$ であることがわかる。

3、実験

3-1 誘電率測定装置及び測定方法

測定装置を図6に示す。図中のセルは極板間の距離による実験誤差を最小にするため、極板間の距離を変化させられるように設計し、作製した。極板は溶液中での電極分極を抑えるためにPt-Cを用い、直径25mmの円盤状のものを使用した。両極板をYHP社4192ALF Impedance Analyzerに接続し両極板間のキャパシタンス、コンダクタンスを5Hz~13MHzにわたって測定して、低周波、高周波での収れん値を測定した。

また四つの収れん値を正確に求めることができない時は、Cole-Coleプロットから収れん値を決定した。さらに二つの極板間の距離は、電極の分極によって低周波でのキャパシタンスの収れん値が求めにくくならず、かつ測定誤差がなるべく小さくなるように設定した。実際の距離はサンプルによって多少異なるが、極板と膜との間は10mm±2mmであった。

電解質水溶液としては0.1~0.7mMのKCl、HCl、KOH水溶液、もしくはイオン交換水を用いた。電解質の添加は溶液相のコンダクタンスを広い周波数領域で一定の値に保つ効果をもち測定精度を向上させる効果を持つ。

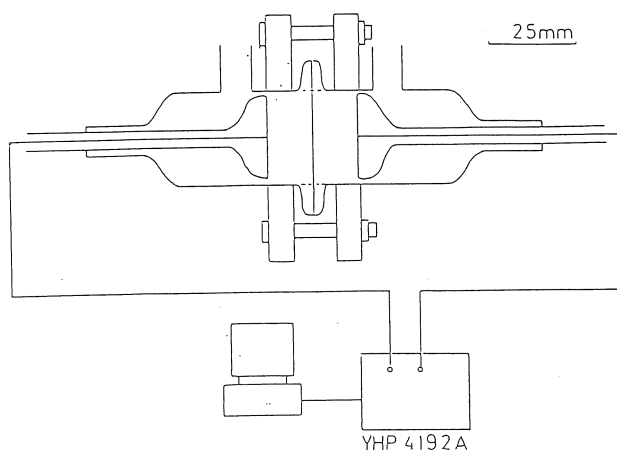


図6 測定装置

3-2 膜相の誘電率、導電率の算出⁽⁷⁾

前章の C_l 、 C_h 、 G_l 、 G_h から

$$A = \left[\left(1 - \frac{G_l}{G_h} \right)^{-1} - \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right)^{-1} \right] \left(\frac{C_l}{C_h} - 1 \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$Y_f = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{2}{A} \right)^2 \right]^{-1/2} \quad (18)$$

とおくと

$$C_m = \frac{C_h}{Y_f} \quad (19)$$

$$C_s = \frac{C_h}{1 - Y_f} \quad (20)$$

$$\text{if } A > 0, \quad X_f = Y_f + [Y_f(1 - Y_f) \left(\frac{C_l}{C_h} - 1\right)]^{1/2} \quad (21)$$

$$\text{if } A < 0, \quad X_f = Y_f - [Y_f(1 - Y_f) \left(\frac{C_l}{C_h} - 1\right)]^{1/2} \quad (22)$$

$$G_m = \frac{G_l}{X_f} \quad (23)$$

$$G_s = \frac{G_l}{1 - G_f} \quad (24)$$

として膜相、溶液相のパラメータが決定される。

3-3 試料

(1) PTFE膜 (ADVANTEC)

孔径0.1, 0.2, 0.5, 0.8 μm 及びそれぞれをアセトン中に侵積し、つぎにこの試料を水中に移し膜中のアセトンと水を置換したもの

(2) ポリカーボネート膜 (野村マイクロサイエンス)

孔径0.015, 0.05, 0.2, 0.4 μm

(3) ポリプロピレン膜 (ダイセルセルガード)

2400 孔径0.125 \times 0.05 μm

2500 孔径0.25 \times 0.75 μm

3401 2400をアミン系の表面活性を用いて親水化処理したもの

3501 2500に3401と同じ処理をしたもの

及び2400、2500をアセトン中に侵積し、つぎにこの試料を水中に移し膜中のアセトンと水を置換したもの

(4) セルロースナイトレート膜 (ADVANTEC)

孔径0.2, 0.45, 0.8, 1.0 μm

(5) セルロースアセテート膜 (MILLIPORE)

孔径0.025, 0.1, 0.22, 0.45, 0.65, 0.8 μm

(6) PVA膜 (和光純薬)

重合度2000のPVA (ケン化度約100%) を7wt%の水溶液に溶解し、室温にて厚さ150 μm にキャスト製膜した。その後オイルバス中減圧下で熱処理、2% Na_2SO_4 、1% H_2SO_4 、1% グルタルアルデヒド溶液で70°C 1時間架橋処理を行い水和度0.2~0.6の試料を作製した。(表1)

3-4 試料の水和度測定

3-4-1 PVA膜の水和度測定

本研究では水和度（H）を、膨潤した膜体積に対する膜中の溶液の体積と定義し、試料の乾燥重量（DW）と膨潤時の重量（WW）から以下の式を用いて計算した。

熱処理	架橋処理	水和度
190℃20分	○	0.213
120℃20分	○	0.294
200℃25分	×	0.401
190℃20分	×	0.490
160℃20分	×	0.600

表1 PVA膜の熱及び架橋処理条件と水和度

$$H = \frac{\text{含水体積}}{\text{膜体積}}$$

$$= \frac{\frac{WW - DW}{1.0}}{\frac{DW}{\rho} + \frac{WW - DW}{1.0}}$$

但し ρ はPVA膜の密度（ $\rho = 1.3$ ）、1.0は水の密度であり、これらの結果を表1に示す。

3-4-2 多孔質膜の水和度測定

多孔質膜では膨潤が起こらないので、このことを考慮して3-4-1での取扱いを下記のように変更した。

$$H = \frac{\text{含水体積}}{\text{膜体積}} = \frac{\frac{WW - DW}{1.0}}{\frac{DW}{\rho}}$$

ここで ρ は乾燥時の膜の密度で膜の重量、体積の測定から算出た。膜の体積は一定面積をもつ試料の厚みをレーザー厚み計で測定することにより求めた。それぞれの膜の結果を表2に示す。

4、結果と考察

4-1 多孔性膜

PTFE膜、ポリカーボネート膜、ポリプロピレン膜、セルロースナイトレート膜、セルロースアセテート膜についての誘電測定を行った結果、界面分極による誘電分散が見られたものと見られないものとに分類でき、その結果を表3にまとめた。本研究の系は、電気が通り易い水溶液を連続媒体として使用して、油相を分散させたW/Oエマルジョンとみなすことができ、そのような系では誘電分散はきわめて小さいことが報告されている⁽²⁾。

	孔径 (μm)	密度 (g/cm^3)	水和度	
PTFE膜	0.1	0.88	0.49	*
	0.2	0.76	0.52	*
	0.5	0.66	0.53	*
	0.8	0.72	0.51	*
ポリカーボネート膜	0.015	1.68	0.06	
	0.05	1.69	0.36	
	0.2	1.20	0.30	
	0.4	1.12	0.41	
ポリプロピレン膜	2400 0.125×0.05	0.56	0.27	*
	2500 0.25×0.75	0.49	0.34	*
	3401 0.125×0.05	0.56	0.17	
	3501 0.25×0.75	0.49	0.24	
セルロースナイトレート膜	0.2	0.56	0.53	
	0.45	0.46	0.53	
	0.8	0.46	0.54	
	1.0	0.43	0.53	
セルロースアセテート膜	0.025	0.68	0.54	
	0.10	0.59	0.50	
	0.22	0.42	0.51	
	0.45	0.42	0.48	
	0.65	0.37	0.40	
	0.80	0.35	0.38	

*はアセトンを用いて膜中に水を浸水させたもの

表2 多孔膜のパラメータ

サンプル	孔径（ μm ）	界面分極の有無	備考	
PTFE膜	0.1	有		
	0.2	〃		
	0.5	〃		
	0.8	〃		
	0.1	〃	*	
	0.2	〃	*	
	0.5	〃	*	
	0.8	無	*	

ポリカーボネート膜	0.015	有		
	0.05	無		
	0.2	〃		
	0.4	〃		

ポリプロピレン膜	2400	0.125×0.05	有	
	2500	0.25×0.75	〃	
	3401	0.125×0.05	無	
	3501	0.25×0.75	〃	
	2400	0.125×0.05	〃	*
	2500	0.25×0.75	〃	*

セルロースナイトレート膜	0.2	無		
	0.45	〃		
	0.8	〃		
	1.0	〃		

セルロースアセテート膜	0.025	無		
	0.1	〃		
	0.22	〃		
	0.45	〃		
	0.65	〃		
	0.80	〃		

備考欄の*は膜をアセトン中に浸漬し、次にこの膜を水中に移し膜中のアセトンを水に置換したもの

表3 多孔膜の界面分極

また膜中に浸水させたP T F E、ポリカーボネートの結果から膜の孔径が大きくなると系の誘電分散は小さくなることわかる。これは膜相において高分子の部分よりも、孔中の水の部分を通り易い電荷が、孔径が増加にともない優先的に水の部分を通ることになり、膜相と溶液相の界面で電荷がたまりにくくなるため誘電分散が小さく、もしくは見られなくなると考えられる。同様の理由でセルロースナイトレート膜、セルロースアセテート膜、親水処理してあるポリプロピレン膜で誘電分散が見られなかったと考えられる。

膜中に水を浸水させなかったP T F E、ポリプロピレンの誘電率の結果から、求められた誘電率は、ほぼポリマーの文献値に一致した。また同様の手法でポリスチレン膜⁽³⁾、ポリメタクリル酸メチル膜⁽⁵⁾の誘電率を測定した研究でも同じの結果がえられ、界面分極が溶液相と膜相の界面で起こっており、疎水性の膜を測定すると、求められた誘電率はポリマーの誘電率であることがわかった。

図7にP T F E膜の誘電率と孔径との関係を示す。空孔中に水を浸水させた場合、上で述べたことから誘電分散が小さくなり誘電率が求められないはずである。P T F E膜は孔が膜中で屈曲していることが知られており、膜中の水は単体で存在するときと異なった状態にあると考えられる。このことから、膜中に水を含む多孔性の膜では誘電分散はこのような水と膜外の水の違いによって起こっていると予想され、界面分極理論で膜の誘電率が測定できるかどうかは主として膜内外の水の状態の違い

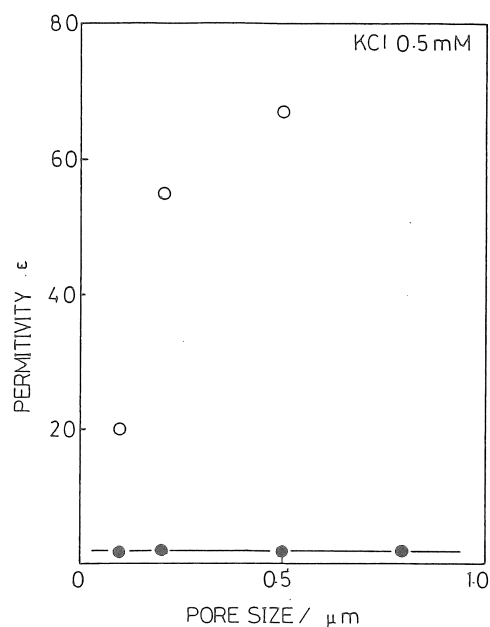


図7 P T F E膜の孔径と誘電率の関係

に起因し、この効果は孔径が小さいほど大きいと考えられる。そのため求められた誘電率は膜中の水とポリマーの量で単純に決定されるとは考えにくい。ポリカーボネート膜はP T F E膜に比べて孔径が小さく、低含水のものでも誘電分散が見られなかった。その原因としては、孔が膜に対して垂直に空いているため少ない膜中水で膜界面で電荷がたまりにくくなること、孔中に疎水性の大きいフッ素原子を持たないため膜内外での水の状態にあまり差がないことが考えられる。また濃度と誘電率の関係では孔径が大きいほど濃度の増加とともに誘電率の増加がみられた。

4-2 P V A膜

重合度2000のP V A膜の誘電率と膜の水和度の関係をK C l、H C l、K O H水溶液において求めた結果を図8に示す。図中の破線はBruggemanの不均一2相混合に関する理

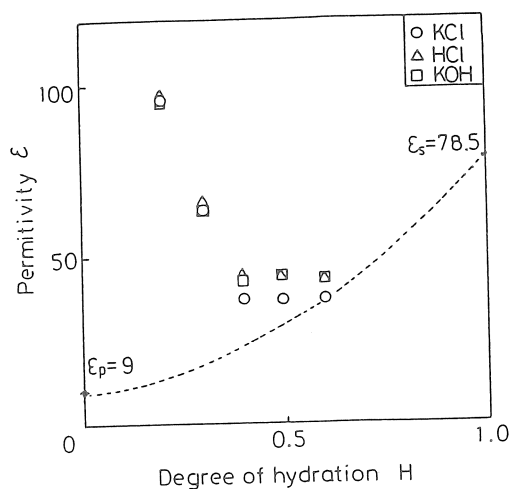
論⁹⁾をPVA、水の誘電率をそれぞれ9、78.5として計算したもので、この理論では2相間の相互作用はないものとしている。この理論と実験値を比較すると水和度が減少するにつれて実験値が著しく大きくなり理論とのずれが大きくなっている。このような誘電率の増大は、水溶液を連続相としたエマルジョンの系でいくつか報告されており^(10,11)、分散相に吸着した水分子に起因していると言われている。このことはDSC結果からも支持される。

5、今後の課題

- 1) 界面分極の理論を適用範囲を明らかにする。
- 2) さらに高濃度の水溶液中でも測定できるような装置を改良する。
- 3) イオン交換膜等の膜中の荷電密度が高い膜について測定する。
- 4) 求められた誘電率と水の構造との関係を明らかにする。
- 5) 膜中のイオンの活量係数を求める。

参考文献

- 1) 比嘉充、東京工業大学学位論文 1991
- 2) 花井哲也, "表面", 6, 326, 405, 524, 601, 668(1968), 7, 194, 385, 509, 64, 6, 786(1969)
- 3) J.C Maxwell, Electricity and Magnetism, Vol.1, Clarendon Press, Oxford
- 4) K.Zhao, K.Asaka, K.Sekine and T.Hanai, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., Vol. 66, No.5, 540(1988)
- 5) K.Sekine, T.Hanai and N.Koizumi, 膜, 9, 351(1984)
- 6) K.Asaka, J.Membr.Sci., 50, 71-84(1990)
- 7) H.Zhang, T.Hanai and N.Koizumi, Bull.Inst.Chem.Res., Kyoto Univ., Vol.61, No. 4, 265(1983)
- 8) H.Zhang, K.Sekine, T.Hanai and N.Koizumi, 膜, 8, 249(1983)
- 9) D.A.G.Bruggeman, Ann.Physik, 24, 636(1935)
- 10) H.P.Schwan and G.Schwarz, J.Maczk, H.Pauly, J.Phys.Chem., 66, 2636(1962)
- 11) J.Errera, Kolloid Z., 31, 59(1922)



Bruggeman's equation

$$\frac{\epsilon - \epsilon_s}{\epsilon_p - \epsilon_s} \left(\frac{\epsilon_p}{\epsilon} \right)^{1/3} = 1 - H \quad \begin{array}{l} s: \text{solution} \\ p: \text{PVA} \end{array}$$

図8 PVA膜の誘電率と水和度の関係

Uphill Transport Across a Charged Membrane in Multi-component Ion System

Akihiko Tanioka

Tokyo Institute of Technology, Department of Organic & Polymeric Materials

Summary

Uphill transport of ions across a charged membrane has to be continued to play an important role for the industrial application of membrane such as the recovery of heavy metals from sea and industrial waste water. Ion flux through membrane is functions of the ion concentration, membrane charge density, ion mobility and the valence of ion. These parameters are strongly affected by the ion and water states in the membrane. In this study dielectric constant of water-swollen gel membrane was investigated to understand the state of water and ion.

Membranes which were used in this measurement were commercial porous membranes composed of PTFE, Polycarbonate, Polypropylene, Cellulose acetate and Cellulose nitrate, and Poly(vinyl alcohol) dense membrane. PVA membranes were prepared from casting the 7wt% aqueous solution of PVA(Wako Chemical, D.P.2000) at 25°C. As-cast film was crosslinked and/or annealed to control the absorbed watercontent. Aqueous electrolyte solutions were used with KCl, HCl and KOH. Dielectric measurements were carried out with a couple of measurement cells made of glass having two Pt-C electrodes and impedance analyzer(Yokogawa Hewlett Packard 4192A LF) operating in the range of 5Hz to 13MHz. Relative permittivity and conductivity were determined by the theory on the dielectric relaxation of the interfacial polarization. It was pointed out that this method was more effective to the membranes which were dense or hydrophobic and having small pores than those consisting of comparatively large pores. For PVA membrane the permittivity increases and conductivity decreases abruptly with decrease of degree of hydration(D.H.) below 0.4. Since general theory of two phase mixtures of permittivities such as Bruggeman's one can not be applied for PVA membrane, it is considered that water state is not uniform in PVA membrane from the view point of dielectric properties. If PVA gel membrane is regarded as three phase mixture which consist of polymer, free water and boundary water, permittivity of boundary water can be calculated by estimating the water content.