

9301 イオン交換膜の構造とイオン間選択透過性の研究

助成研究者:佐田 俊勝(山口大学 工学部)

共同研究者:松崎 浩司(山口大学)

- 1.目的 イオン交換膜に新しい機能を賦与してより機能化することにある。即ち具体的には同符号同荷電のイオン種の相対透過性(相対輸率)を変えてイオンの分離を可能にしていくこと、酸は濃度勾配によって陰イオン交換膜を著しく透過するので電気透析で希薄酸を濃縮する際極めて効率が悪い。そこで酸の漏洩の少ない陰イオン交換膜を作ること、イオン性界面活性剤が含まれている溶液を電気透析すると、膜の電気抵抗の経時的増大、電流効率の低下などの、謂ゆる膜の有機汚染を生じる。これを防止する新しい方法を見出すことなどである。
- 2.実験 三種の違った試みを行った、1)イオン交換膜と導電性高分子を化学重合によって複合化することによって酸の陰イオン交換膜を通しての漏洩をへらすこと及び、耐有機汚染性を賦与すること、2)陰イオン交換膜の表面に負の電荷の薄層を形成することによって陰イオン種間の選択透過性を変えること、3)陰イオン交換膜の交換基を種々変えることによって同様に陰イオン種間の選択透過性を変えることなどである。
- 3.結果 1)イオン交換膜と導電性高分子、特にイオン交換膜とポリピロールを複合化することによって種々の興味深い性質がイオン交換膜に見られる。まず塩酸の電気透析の際に陰イオン交換膜とポリピロールの複合膜を用いると塩酸の電流効率が通常の膜に比較して著しく向上する。とくに陰イオン交換膜に含浸したピロールを Fe^{3+} で重合すると膜の電気抵抗の上昇なく電流効率が向上した。また予め Fe^{3+} をDonnan吸着した陰イオン交換膜をピロール水溶液に浸漬して重合させると可撓性があり、n-ドデシル硫酸ソーダを含んだ食塩水溶液を電気透析しても膜の電気抵抗の経時的増大が全くない耐有機汚染性の膜となる。また Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜をピロール水溶液に浸漬すると機械的強度のある導電性フィルムとなり、この複合膜を Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜と積層して純水に浸漬すると $Fe^{2+}-Fe^{3+}$ のレドックス反応に基づく電位が発生した。2)陰イオン交換膜の表面にポリスチレンスルホン酸などの陰イオン性高分子電解質の吸着層を形成すると塩化物イオンに対して硫酸イオンが難透過性となることは知られているが、更にこの処理は塩化物イオンに対する硝酸イオン、ふっ化物イオン、臭化物イオンの透過性を増大させる効果がある。3)陰イオン交換膜のイオン交換基として従来からトリメチルベンジルアンモニウム塩基、N-メチルビリジニウム塩基が知られているが、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンをクロルメチル基に反応させた陰イオン交換膜を検討した。膜の電気抵抗はアルキル鎖長が長くなるにつれて上昇するが、塩化物イオンに対する硝酸イオンの透過性は増大し硫酸イオンの透過性は減少した。イオン交換膜を他のポリマーと複合化したり、イオン交換基、イオン交換膜の表面状態を変えることによって、新しい機能をイオン交換膜に賦与できる。

9301 イオン交換膜の構造とイオン間選択透過性の研究

助成研究者:佐田 俊勝(山口大学 工学部)

共同研究者:松崎 浩司(山口大学)

1. 研究目的

イオン交換膜の最も大規模な利用の一つである我が国の海水の電気透析濃縮製塩では、一価陽イオン選択透過膜、一価陰イオン選択透過膜が用いられている。しかし同符号同荷電のイオンを相互に分離できるイオン交換膜は存在しない。もし出来ればイオン交換膜の新しい展開が期待出来る。陰イオン交換膜は酸を著しく吸着するため、拡散透析による酸の回収が行われているが、逆に希薄な酸を電気透析によって濃縮する場合極めて効率が悪い。また界面活性剤のような巨大有機イオンが被電気透析液に含まれているとイオン交換膜の電気抵抗の経時的な増大があり、電気透析が実質上出来なくなる。謂ゆる有機汚染の問題も完全な解決に至っていない。このような種々のイオン交換膜に残されている問題は膜構造を変え、或いは修飾することによって解決に向かっていくと思われる。

本研究の目的はイオン交換膜の構造を変え、修飾して高機能化していくことである。

2. 研究方法

2.1. イオン交換膜と導電性高分子からなる複合膜

2.1.1. はじめに

導電性高分子ポリピロール、ポリアニリン等に関する研究は多いがこれらは電子の移動を併う弱塩基性陰イオン交換体である。そしてピロール、アニリン等はイオン交換膜に対して親和性がよく、酸化剤によって極めて容易に重合し、剛直なポリマーを与える。従ってこれらの導電性高分子をイオン交換膜と複合化すれば、イオン交換膜に新しい機能が賦与される可能性がある。ここにおいてはその若干の例を示す。

2.1.2. 複合化の方法

陽イオン交換膜、陰イオン交換膜ともに(株)トクヤマのNEOSEPTAを用いた。ピロール・アニリンの重合は全て化学酸化重合によって行い、酸化剤として塩化第二鉄及び過硫酸アンモニウムを用いた。複合化の方法として予めイオン交換膜にピロール、アニリン等の単量体を存在させたあと酸化剤と接触する方法と膜に予め酸化剤を存在させて単量体に接触させる方法がある。次頁に複合膜製造の手順を示している。

- 1) 陽イオン交換膜 (Li^+ 型) →ピロ-ル(ア-リソ)水溶液浸漬→ Fe^{3+} 水溶液浸漬（接触）
- 2) 陽イオン交換膜 (Fe^{3+} 型) →ピロ-ル(ア-リソ)水溶液浸漬（接触）
- 3) 陰イオン交換膜 (Cl^- 型) →ピロ-ル水溶液浸漬→ Fe^{3+} 水溶液浸漬
- 4) 陰イオン交換膜 (Cl^- 型) → FeCl_3 水溶液浸漬（吸着）→ピロ-ル水溶液浸漬

2.1.3. 複合膜の評価

2.1.3.1. 塩酸及び中性化合物の拡散係数の測定

通常の陰イオン交換膜に於ける中性塩の拡散定数は極めて小さいが酸の拡散定数は大きい。従って複合膜の性質を知るため酸（塩酸）の拡散定数の変化を測定した。測定は二室セルを用い膜の一方に 6.0規定塩酸を他方に純水を配して3時間両室を攪拌して（25.0℃）、純水中に拡散してきた塩酸の量から拡散定数を求めた。また中性化合物である尿素、グルコース、シュウクロースの拡散定数も求めた。

2.1.3.2. 塩酸の電気透析

銀-塩化銀電極を有する二室セルの陽極室に 6.0規定塩酸を満たし、陰極室に 0.5規定塩酸を入れ、1.0A/dm²の電流密度で、濃度勾配の存在する状態で電気透析を行い、電流効率を測定した。通常の陰イオン交換膜と複合膜の電流効率を測定比較した。

2.1.3.3. 膜の電気抵抗の測定

白金黒を電極とする二室セルで 1.0規定塩酸中（25.0℃）での電気抵抗を1000サイクル交流で測定した。

2.1.3.4. 耐有機汚染性の測定

銀-塩化銀電極を有する二室セルの陽極室には0.0833 mol/l NaCl 水溶液を入れ、陰極室には0.0833 mol/l NaCl 水溶液に 1.67×10^{-3} mol/lのn-ドデシル硫酸ナトリウムまたはn-ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダを含んだ液を満たし、5mA/cm²の電流密度で25.0℃で4時間電気透析した。イオン交換膜面から各々約2mm離して設置している銀-塩化銀検出電極でイオン交換膜による電圧降下をX-t recorderに記録し、膜の電気抵抗の経時変化を測定した。

2.1.3.5. その他の性質の測定

電導度の測定：陽イオン交換膜(NEOSEPTA CH-45T)とポリピロ-ルからなる複合膜を乾燥後、短冊状に切り両端に銀ペーストを塗布して、一定電圧を印加して流れた電流から電導度を計算して求めた。

Fe^{2+} - Fe^{3+} レドックス電池： Fe^{3+} 型陽イオン交換膜(NEOSEPTA CH-45T)とピロ-ルから

作った複合膜は膜内に Fe^{2+} が安定に存在している。これを Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜と積層し、両側を白金板ではさみ、純水中に浸漬して、 $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ レドックス電池を形成し評価した。

2.2.陰イオン交換膜の修飾による陰イオン間選択透過性の変化

2.2.1.はじめに

陰イオン交換膜の表面に負の電荷を有する高分子電解質の層を形成することによつて塩化物イオンに対して硫酸イオンが難透過性となることは既に特許¹⁾で知られている。しかし、他のイオン種間の透過性の変化の報告はない。近年欧米を中心として一部我が国も地下水中の硝酸イオンの増大が問題となっており、これに対する種々の対策が知られているが、イオン交換膜電気透析による硝酸イオンの除去は硝酸イオン選択透過性陰イオン交換膜があれば一つの有力な解決手段である。またふっ化物イオンは陰イオン交換樹脂によって吸着され難く、同時に電気透析で陰イオン交換膜を透過し難い。このような陰イオン種に対して、これに適した陰イオン交換膜の特性を見出す必要があり、この方法を検討した。

2.2.2.修飾方法

特許で公知の方法で陰イオン交換膜の表面を修飾した。即ち陰イオン性高分子電解質の水溶液中に陰イオン交換膜を浸漬し、膜表面にイオン交換吸着させた。浸漬に際して陰イオン性高分子の膜表面への付着量の変化を浸漬時間、陰イオン性高分子の濃度を変化して測定し定常状態を見出した。またこの膜を用いた電気透析前後で膜断面に関して陰イオン性高分子電解質のスルホン酸基の硫黄に基づく吸収を膜断面に関してEPMAによって測定し、脱離しない条件で処理した。用いた陰イオン交換膜は全てNEOSEPTA（株）トクヤマである。また陰イオン性高分子電解質はポリスチレンスルホン酸（東ソー（株）製のSpinomer PS-1, PS-100, 市販のポリスチレンスルホン酸ソーダ、を H^+ 型の陽イオン交換樹脂、 OH^- 型の陰イオン交換樹脂からなる混床カラムに通し遊離の無機塩を除き、酸型にしてエバポレーターで蒸発乾固、減圧乾燥して用いた。）とナフタリンスルホン酸ソーダとホルマリンの縮合物（Demol N：花王（株））を用いた。また、陰イオン交換基は従来ベンジルトリメチルアンモニウム塩基かN-メチルピリジウム塩基が用いられてきたが、陰イオン交換基に疎水性を持たせるためにトリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンをクロロメチル基に反応した陰イオン交換膜を合成し、同様に相対輸率を測定した。

2.2.3.測定方法及び測定項目

電気透析に於ける塩化物イオンに対する他の陰イオンの相対輸率を測定した。相対輸率は種々の陰イオンを有するナトリウム塩と塩化ナトリウムの1:1の混合溶液を用い、ナ

トリウムイオン濃度を变化させて測定した。

相対輸率は次の式で計算した。

$$P_{Cl^-} = \frac{(t_A / t_{Cl^-})}{(C_A / C_{Cl^-})}$$

t_A, t_{Cl^-} : 膜中の A^- と Cl^- の輸率

C_A, C_{Cl^-} : 電気透析中の A^- と Cl^- の平均溶液濃度

測定は銀-塩化銀電極を有する二室または四室セルを用い、 SO_4^{2-} と Cl^- の相対輸率の測定は二室セルで行い、 Cl^- に対する NO_3^- 、 Br^- 、 F^- の相対輸率の測定は四室セルで行った。陽極室、陰極室には測定液と同じ Na^+ 濃度の $NaCl$ 溶液を満たした。

更に陰イオン交換膜の表面に陰イオン性高分子電解質の吸着層が形成されているところから、膜の孔径の変化を確認するために尿素、グルコース、シュウクロースと分子量の異なる中性物質の拡散量を陰イオン性高分子電解質の層を形成する前後に於いて測定した。

3. 研究結果及び考察

3.1. イオン交換膜と導電性高分子からなる複合膜

3.1.1. 複合膜に於ける塩酸の拡散定数の測定^{2, 3)}

陰イオン交換膜をアニリンまたはピロールの水溶液に浸漬し、予めアニリン、ピロールを陰イオン交換膜に吸着させ、ついで塩化第二鉄水溶液に浸漬して酸化重合して得た複合膜を通しての塩酸の拡散定数を表1に示している。

Table 1. Change in apparent diffusion coefficient of hydrochloric acid by formation of polyaniline and polypyrrole in anion exchange membrane.

Membrane	Treatment ^a	Diffusion coefficient ^b	Ratio ($D_{with}/D_{without}$)
AM-1	-	1.72×10^{-6}	1
	Polypyrrole	0.91×10^{-9}	5.29×10^{-4}
	Polyaniline	0.64×10^{-6}	0.37
AM-2	-	1.10×10^{-6}	1
	Polypyrrole	0.69×10^{-10}	6.27×10^{-5}
	Polyaniline	0.97×10^{-7}	0.088
AM-3	-	0.50×10^{-6}	1
	Polypyrrole	0.35×10^{-10}	7.00×10^{-5}
	Polyaniline	0.99×10^{-7}	0.198

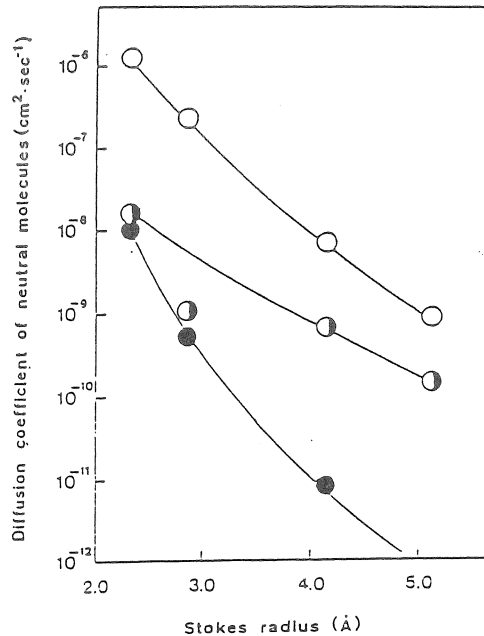
^aAfter membranes had been immersed in an aqueous 0.5 mol/l pyrrole solution for 97 hr, the membranes were immersed in an aqueous 0.370 mol/l ferric chloride solution for 22 hr.

^bMeasured with 6.0 N HCl/pure water, for 2 hr, at room temperature.

複合膜化することによって、ポリアニリン、ポリピロールともに塩酸の拡散定数は未処理の膜に比較して減少しているが、特にポリピロールの場合はその減少は著しい。この導電性高分子の電子電導性は何ら塩酸の拡散定数の減少に関係ないと思われるがポリピロール固有の特性として極めて剛直なポリマーであり、同時に弱塩基性の陰イオン交換基を有するところから、ポリピロールの高分子としての特性に基づくと思われる。事実図1に示しているように中性化合物の透過性は陰イオン交換膜に比較して複合化することによって一桁乃至二桁減少しており陰イオン交換膜の孔径が小さくなったことをしめしている。

3.1.2. 複合膜を用いた濃度差の存在する系での塩酸の電気透析^{2,3)}

6.0 規定塩酸と0.5 規定塩酸という拡散の存在する系での電気透析の結果を表2に示している。通常の陰イオン交換膜では酸の膜を通しての拡散漏洩が大きく、電流によって膜透過する Cl^- を上回るため負の電流効率となっている。



- : NEOSEPTA AM-2 ; ○ : NEOSEPTA AM-2 with polypyrrole [FeCl₃]
 ● : NEOSEPTA AM-2 with polypyrrole [(NH₄)₂S₂O₈]

Figure 1. Apparent diffusion coefficient of neutral molecules through composite membranes composed of NEOSEPTA AM-2 and polypyrrole.

しかしポリピロールと複合化することによる電流効率の上昇は著しい。特に注目すべきことは膜の電気抵抗が上昇していない。

Table 2. Results of electro dialysis of hydrochloric acid solution and electric resistance of composite membranes.^a

Membrane species	Without polypyrrole		With polypyrrole	
	current ^b efficiency (%)	electric ^c resist. ($\Omega\text{-cm}^2$)	current ^b efficiency (%)	electric ^c resist. ($\Omega\text{-cm}^2$)
AM-1	-553.9	1.34	48.1	2.03
AM-2	-336.4	2.04	57.7	2.10
AM-3	-229.6	3.30	51.4	2.80
ACS	-547.9	1.19	45.6	1.65
ACM	-97.3	3.26	39.7	0.87

^aAfter membranes had been immersed in an aqueous pyrrole solution for 16 hr, the membranes were immersed in an aqueous 0.111 mol/l ferric chloride solution for 4 hr.

^bMeasured in 6.0 N HCl/0.5 N:HCl; for 90 min electro dialysis; at room temperature.

^cElectric resistance of membranes was measured with 1000 cycle a.c. at 25.0°C after the membranes had been equilibrated with 0.5 N hydrochloric acid solution.

3.1.3. 複合膜の断面の顕微鏡観察^{2, 3)}

塩化第二鉄でピロールを化学重合したときは、陰イオン交換膜の電気抵抗の上昇は殆どなく電流効率のみ上昇した。他方膜に予め含浸させたピロールを過硫酸アンモニウムで酸化重合すると塩酸の電気透析を全く同じ条件で行ったとき、電気効率は殆ど同じ値であるにも拘らず、膜の電気抵抗は約10 $\Omega\text{-cm}^2$ に上昇する。ポリピロールの陰イオン交換膜への分布状態を確認するため光学顕微鏡による観察を行った(図2、図3)。写真から明らかなように、塩化第二鉄で重合したときはポリピロール(黒色の部分)は膜の表層部に層状に存在し、膜の内部には存在していない。他方過硫酸アンモニウムで重合したときは膜内に均一に分布している。即ち塩化第二鉄の場合は、溶液pHが約1であり、ピロールを含浸した陰イオン交換膜を塩化第二鉄水溶液に浸漬すると膜内に含浸しているピロールは塩酸

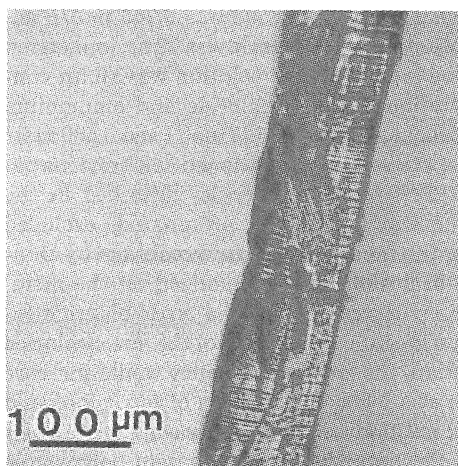


Fig. 2. Microscopic photograph of cross-section of composite membrane (Neosepta AM-2 and polypyrrole) prepared by the ferric chloride solution.

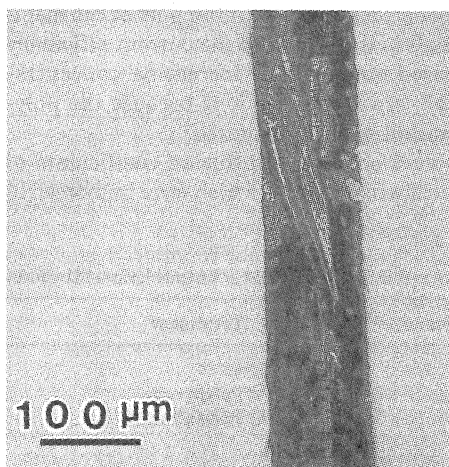
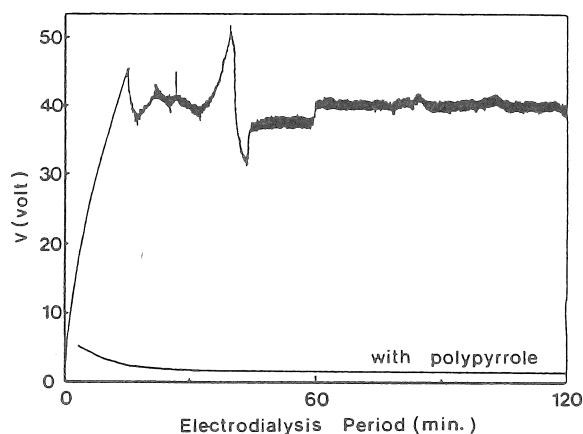


Fig. 3. Microscopic photograph of cross-section of composite membrane (Neosepta AM-2 and polypyrrole) prepared by the ammonium peroxodisulfate.

塩となり、Donnan排除によって陰イオン交換膜の表面に排除され、同時に Fe^{3+} は陰イオン交換膜内に入れないため膜表層部でピロールが重合するものと思われる。他方過硫酸アンモニウム溶液は微酸性であるが、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ が陰イオン交換膜内に入り、ピロールは膜内に於いて重合するものと思われる。

3.1.4. 複合膜の耐有機汚染性^{4, 5)}

ポリピロールと陰イオン交換膜を過硫酸アンモニウムによって複合化すると膜内にポリピロールが均一に存在してイオン交換膜の可撓性が失われてくる。陰イオン交換膜内に均一にポリピロールを存在させ、且つ膜の可撓性を失わせないために、濃厚な塩化第二鉄水溶液に陰イオン交換膜を平衡にして、塩化第二鉄或いは陰イオン性の鉄クロロ錯体を吸着或いはイオン交換させ、この膜をピロール水溶液に浸漬して膜に吸着した Fe^{3+} によってピロールを重合させた。この膜の耐有機汚染性を測定した。図4にn-ドデシル硫酸ナトリウムの場合を示しているが通常の陰イオン交換膜では陰イオン交換膜の電気抵抗の経時的上昇が極めて著しいが、複合膜では電気抵抗の経時的上昇は全くない。



スルホン酸ソーダの場合も同様であった。これは陰イオン交換膜表面を弱塩基性陰イオン交換基を有するポリピロールが覆い、且つ膜内に均一にポリピロールが分布して膜の細孔を小さくしているためとおもわれる。但しこの複合膜の電気抵抗は高い。

Figure 4. Change in voltage drop across the anion exchange membrane NEOSEPTA AM-1 and the composite membrane prepared from NEOSEPTA AM-1 and polypyrrole during electro dialysis (in the presence of sodium n-dodecyl sulfate).

3.1.5. 陽イオン交換膜とポリピロールから導電性フィルムの合成⁶⁾

Fe^{3+} 型にした陽イオン交換膜をピロール水溶液に浸漬すると、膜表面からピロールは重合し、極めて緩やかであるがポリピロールが膜内に均一に存在する複合膜となる。そして膜内の Fe^{3+} は Fe^{2+} に還元される。このフィルムの導電性と重合時間との関係を Fe^{3+} 型の膜について図5に示している。約240分(約4時間)で膜の両面から成長してきたポリピロールが膜内でつながったことを示している。 Cu^{2+} 型の陽イオン交換膜を用いても同様にピロール水溶液中への浸漬時間とともに電導度は上昇する。 Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜で重

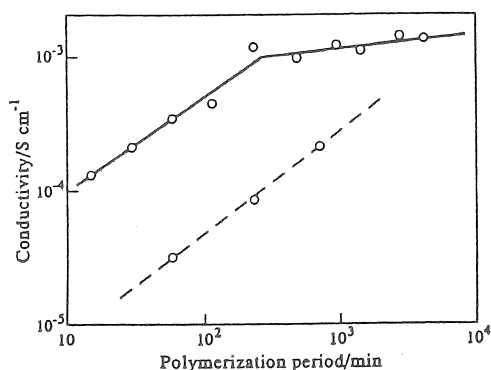


Fig. 5 Change in conductivity of composite membranes prepared from Fe(III) form cation exchange membranes and polypyrrole with immersion period in an aqueous polypyrrole solution. Dotted line shows the composite membrane with a single polypyrrole layer.

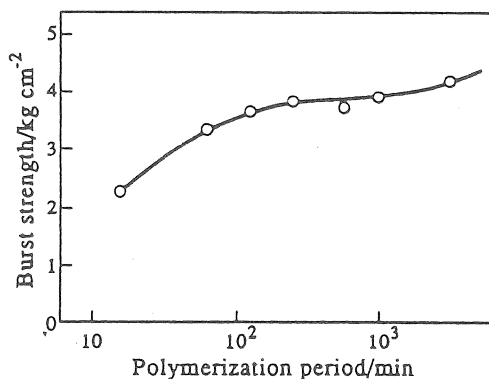


Fig. 6. Change in burst strength of composite membranes with polymerization period.

合した複合膜の機械的強度（破裂強度）を図6に示している。剛直なポリマーであるポリピロールが陽イオン交換膜内に存在することによって逆に膜の機械的強度は上昇しているのは興味深い。このフィルムの電導度は約 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ である。

3.1.6. 陽イオン交換膜-ポリピロール複合膜と Fe^{3+} 型陽イオン交換膜による電池⁷⁾

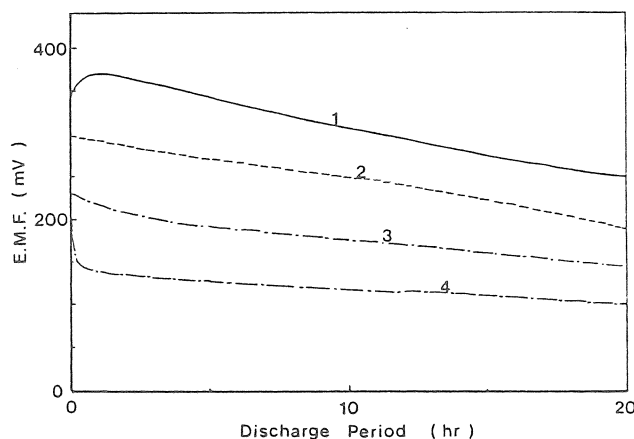
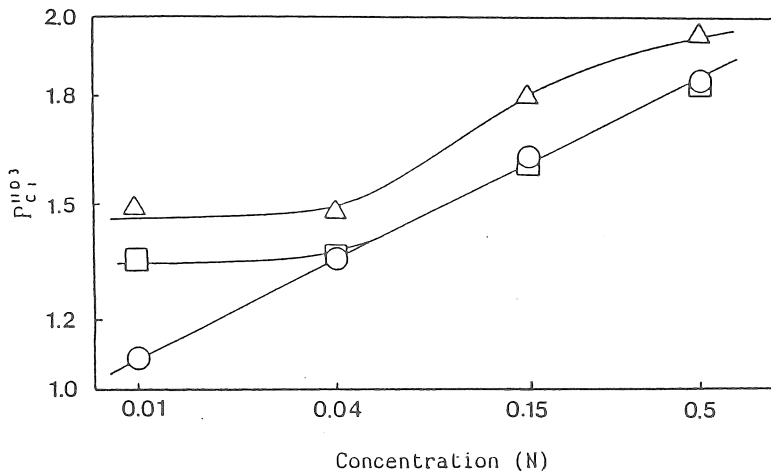


Figure 7. Change in electrical potential(emf) with discharge period (composite membrane of 4 hr polymerization).
 1 : load resistance was 2 M Ω ; 2 : load resistance was 400 K Ω ; 3 : load resistance was 67.0 K Ω ; 4 : load resistance was 9.95 K Ω .

上記したように Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜をピロール水溶液に浸漬して膜内にポリピロールを形成すると膜内の Fe^{3+} は Fe^{2+} となる。これと Fe^{3+} 型の陽イオン交換膜を積層して両側に白金板を配して純水中に浸漬すると $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$ に基づく電位が発生する。重合時間4時間の複合膜が最も高い電位を示すが図7に重合時間4時間の膜で負荷抵抗を変えたときの放電曲線を示している。

3.2.陰イオン交換膜の修飾による陰イオン間選択透過性の変化

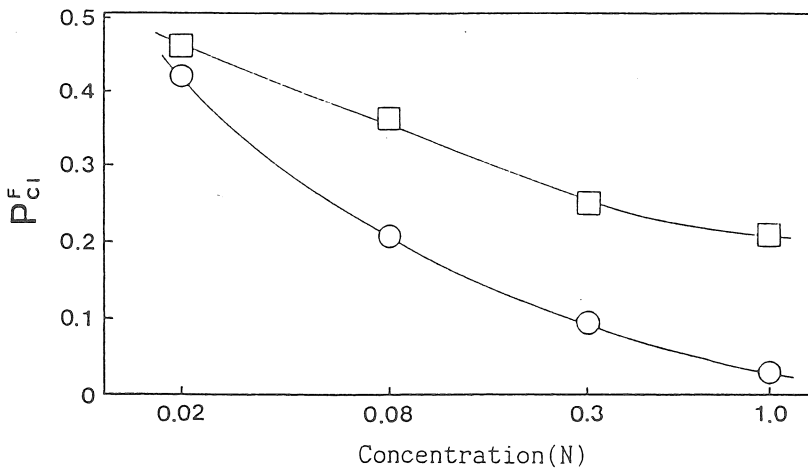
陰イオン交換膜の表面に負の電荷の層を形成することによって塩化物イオンに対する硫酸イオンの透過性は減少し、とくに塩濃度が低いときに低下は著しい。



○ : without modification ; △ : with PSSH PS-1 (1000 ppm, 17 hr)
 □ : with Demol N (1000 ppm, 17 hr)

Figure 8. Relative transport numbers ($P_{Cl}^{NO_3}$) of anion exchange membranes (NEOSEPTA AM-1) with and without anionic polyelectrolyte layer.

図8には塩化物イオンに対する硝酸イオンの相対輸率の変化を示している。硝酸イオンは塩化物イオンに対して塩濃度が低いときに透過性は増大している。更に図9に塩化物イオンに対するふっ化物イオンの相対輸率を示しているが、本来陰イオン交換膜を極めて透過し難いふっ化物イオンは膜表面に負の電荷の層を形成することによって透過性が増大して



○ : without modification ; △ : with Demol N (1000 ppm, 17 hr)

Figure 9. Relative transport numbers (P_{Cl}^F) of anion exchange membranes (NEOSEPTA AM-1) with and without anionic polyelectrolyte layer.

いる。さらに表3に示しているように臭化物イオンも塩化物イオンに比較して表面処理によって膜透過し易くなっている。高分子電解質の吸着層を陰イオン交換膜表面に形成することによって中性物質の透過性は若干減少するがポリピロールとの複合膜の場合ほど顕著でない。即ち膜表面の高分子電解質層によるイオン間の篩効果は無視しうるといえる。

水和イオンの大きさを考慮するとき、ふっ化物イオンの水和イオン半径は塩化物イオンより大きく、塩化物イオンと臭化物イオンの水和数については殆ど差が無いことから、イオンとしては臭化物イオンが塩化物イオンより大きく、また塩化物イオンより硝酸イオンはイオン半径大きく、硫酸イオンは二価陰イオンであるところから、陰イオン交換膜表面に出来た負の電荷による静電的反発力の違いによって陰イオン間の選択透過性が変化しているといえる。

Table 4. Change in P_{Cl^-} of anion exchange membrane by modification

	P_{Cl^-}
without modification	1.68
with modification	2.06

A 1:1 mixed salt solution (0.04 N) of NaCl and NaBr was electro-dialyzed.

表5にクロルメチル基を有する高分子膜状物にトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミンを反応して得た膜の性質を示している。

Table 5. Properties of anion exchange membranes having various anion exchange groups

Name	M-1	M-2	M-3	M-4
Anion Exchange Groups	trimethyl benzyl	triethyl benzyl	tri-n-propyl benzyl	tri-n-butyl benzyl
Electric Resist. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1.49	2.68	6.38	15.17
Transport ^{*2}	> 0.98	> 0.98	> 0.98	> 0.98
Ion Exchange Capacity ^{*3}	1.84	1.29	1.07	1.06
Water Content ^{*4}	0.24	0.21	0.16	0.13
Thickness (mm)	0.130	0.137	0.138	0.140
$P_{Cl^-}^{NO_3^-}$ ^{*5}	1.6	1.9	4.0	11.3
$P_{Cl^-}^{SO_4^{2-}}$	0.7	0.6	0.02	0.01

*1. $\Omega \cdot \text{cm}^2$, measured with 1000 Hz AC at 25.0 V after equilibrated with 0.500 N-NaCl.

*2. Measured by electro-dialysis with 0.50 N-NaCl at 2 A/dm².

*3. Meq./g-dry membrane (Cl form)

*4. g-H₂O/g-dry membrane

*5. measured with the 1:1 mixed salt solution(0.04 N) of each salt.

陰イオン交換基に結合しているアルキル基の鎖長によって陰イオン交換膜の性質は全く異なり、特に $P_{Cl}^{NO_3}$, $P_{Cl}^{SO_4}$ の変化は著しい。

4. 今後の課題

イオン交換膜の構造を変え、或いは修飾することによって陰イオン間の選択透過性(相対輸率)を或る程度変えることが可能である。今後の展開として、1)イオンの水和度とイオン交換基の疎水性の相対輸率への効果、2)強酸性、弱酸性或いは強塩基性、弱塩基性の混在系イオン交換膜の相対輸率、3)リン酸型イオン交換膜とスルホン酸型膜の比較などイオン交換基を変え、或いは修飾して任意のイオンを選択的に透過するイオン交換膜を得る方法について検討を続ける。

5. 文献

- 1) 三原一彦、 三角照之、 宮内浩次、 石田泰久、 特公昭 47-3081.
- 2) T. Sata, F. Kishimoto and S. Ogura, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 1159.
- 3) T. Sata, F. Kishimoto and S. Ogura, J. Membrane Sci., 84 (1993) 259.
- 4) T. Sata, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1993, 1122.
- 5) T. Sata, J. Phys. Chem., 97 (1993) 6920.
- 6) T. Sata, Electrochim. Acta, 39 (1993) 131.
- 7) T. Sata, J. Membrane Sci., 82 (1993) 247.

Studies on ion exchange membranes having permselectivity for specific ions
(in connection with membrane structure)

Toshikatsu Sata and Koji Matsusaki
Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Summary

Three trials to prepare ion exchange membranes with specific properties were made : 1) preparation of composite membranes composed of ion exchange membranes and conducting polymers (polypyrrole, polyaniline), 2) surface modification of anion exchange membranes by anionic polyelectrolytes and 3) preparation of anion exchange membranes having various anion exchange groups.

1) The composite membrane prepared from anion exchange membrane and polypyrrole shows interesting properties in electrodialysis : high acid retention in electrodialysis of hydrochloric acid solution and anti-organic fouling properties in the presence of anionic surface active agents. Especially, when anion exchange membranes of which pyrrole had been impregnated were immersed in an aqueous ferric chloride solution, current efficiency of hydrochloric acid increased markedly without increase in electric resistance of the membrane. This is due to formation of rigid and weakly basic anion exchangeable layers on the anion exchange membrane.

The composite membrane prepared from Fe^{3+} form cation exchange membrane and pyrrole gives conducting film with high mechanical strength. When a Fe^{3+} form cation exchange membrane and the composite membrane was clamped between two platinum plates, $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$ coupling redox battery was formed.

2) It is well known that surface-modified-anion exchange membrane with anionic polyelectrolytes permeates chloride ions against sulfate ions selectively in electrodialysis. It is confirmed that this membrane also shows improved permselectivity for nitrate ions, fluoride ions and bromide ions against chloride ions compared with corresponding membrane. The layer provides properties of selective permeation of ions with larger hydrated ionic diameter to the membrane.

3) Anion exchange membranes having various anion exchange groups, trimethylbenzyl, triethylbenzyl, tri-n-propylbenzyl and tri-n-butylbenzyl, were prepared. Though electric resistance of the membranes increases with increasing alkyl chain length bonded to ammonium groups, nitrate ions permeate selectively to chloride ions with increasing chain length. Permselectivity of sulfate ions to chloride ions decreased with increasing the chain length.

New functions can be imparted to ion exchange membranes by making the membrane to the composite with conducting polymers, by modification of membrane surface and changing anion exchange groups, etc.