

## 9402 イオン交換膜構造の修飾と同符号イオン間選択透過性

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 工学部)

1. 目的 イオン交換膜のミクロな構造の修飾をして同符号イオン間選択透過性を変えることを目的とする。イオン交換膜電気透析に於いて特定のイオン種の膜透過を自由に制御できる方法が見出せれば、イオン交換膜電気透析法の意味するところも極めて大きい。現実に欧州では地下水中の  $\text{NO}_3^-$  濃度が肥料の過剰使用のため異常に増大しており、硝酸イオン選択透過性陰イオン交換膜への強い要求がある。このような目的のための確立された方法は無く、ここで一つの試みを行った。即ちイオンの水和度とイオン交換膜の親水性度、特に陰イオン交換基の親水性-疎水性の相関で陰イオンの膜透過性(相対輸率)が変化するかを検討することである。
2. 実験 二つの実験を行った。1)クロルメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体膜のクロルメチル基にトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- $n$ -ブプロピルアミン、トリ- $n$ -ブチルアミン、トリ- $n$ -ペンチンアミンを反応させて親水度の異なる陰イオン交換基を有する膜を作り、 $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^- / \text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^- / \text{Cl}^-$  の電気透析に於ける相対輸率を測定した。2)導電性高分子であるポリピロールを含浸重合した陰イオン交換膜を作り、ポリピロールは酸水溶液に浸漬するとドーブされ、アンモニア水溶液に浸漬すると脱ドーブすることから、膜自体の親水性、疎水性が変化することを期待して上と同様に  $\text{NO}_3^- / \text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-} / \text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^- / \text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^- / \text{Cl}^-$  の電気透析に於ける相対輸率を測定した。
3. 結果 1)陰イオン交換基に結合しているアルキル基の鎖長が長くなるに従って $\text{Cl}^-$  に対する他のアニオンの相対輸率が明確に変化した。即ち $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  はアルキル鎖長が長くなるほど、 $\text{Cl}^-$  に対する相対輸率は上昇するのに対して  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{F}^-$  はアルキル鎖長が長くなるほど $\text{Cl}^-$  に対する相対輸率は低下した。 $\text{Cl}^-$  に比較して水和数の多い陰イオンは相対輸率が減少し、水和数の少ない陰イオンは透過し易くなった。特に  $\text{NO}_3^-$  の相対輸率の上昇は極めて顕著なものである。当然膜と反応する三級アミンの分子量が大きくなれば反応性は下がり膜のイオン交換容量は減少するがイオン交換容量の異なる膜でトリ- $n$ -ブチルアミンを反応した膜と比較したところ、イオン交換容量よりも4級アンモニウム基に結合しているアルキル鎖の鎖長の効果大きい。これはイオン交換膜でイオンの透過性を制御する新しい一つの方法である。2)膜自体の疎水性-親水性を制御する方法としてポリピロールと陰イオン交換膜の複合膜を用いた。しかし結果としてドーブ、脱ドーブによって $\text{Cl}^-$  に対する  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の透過性の顕著な変化は見られなかった。膜に含浸したポリピロールの効果より陰イオン交換基の方の親水性効果の方が圧倒的に大きいためと思われる。しかしポリピロール含浸陰イオン交換膜自体興味深い陰イオン透過性の変化を示した。即ち  $\text{NO}_3^-$  の透過性は増大し、 $\text{Br}^-$  の透過性は減少し、そして  $\text{F}^-$  の透過性は増加した。



## 9402 イオン交換膜構造の修飾と同符号イオン間選択透過性

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 工学部）

### 1. 研究目的

イオン交換膜の大規模な利用の一つである我が国の電気透析海水濃縮製塩では、一価陽イオン、一価陰イオンを選択的に透過するイオン交換膜が用いられている。しかし、同符号・同荷電イオン間の分離ができるイオン交換膜は存在しない。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が経時的に増大し、このような有機汚染で電気透析が困難となる。このようにイオン交換膜に残されている種々の問題は、膜構造を変えることによって解決すると思われる。

本研究の目的は陰イオン交換基を変え、また、導電性高分子と複合化することで陰イオン交換膜を高機能化することである。

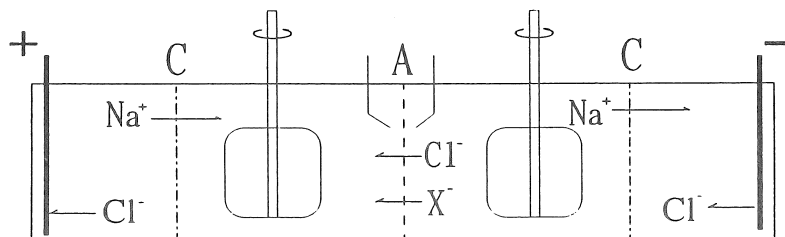
### 2. 研究方法

#### 2.1. イオン交換基の異なる陰イオン交換膜

##### 2.1.1 はじめに

電気透析において、陰イオン交換基を変えることによって膜を選択的に透過するイオン種は変ると考えられるので、陰イオン交換基の異なる膜を合成して陰イオン間の選択透過性を検討した。ここでは、アルキル鎖の異なるアンモニウム塩基を有する陰イオン交換膜を合成して検討した。

2.2. 陰イオン間選択透過性



Effective membrane area :  $10 \text{ cm}^2$  (  $2.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$  ).

Capacity of each compartment : 100 ml.

Electrodes : Ag-AgCl ; C : cation exchange membrane ;

A : anion exchange membrane to be measured.

$X^- = \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{F}^-, \text{Br}^-$ .

Fig.1 Apparatus to measure relative transport number.

・ 相対輸率の測定

Figure.1 に示す装置を組み、それぞれの部屋の液量を 100 ml として測定する膜の両側に同じ混合塩溶液を入れ、陽極・陰極室には中間の二室と同じ  $\text{Na}^+$  濃度の食塩水溶液を満たし、十分に攪拌しながら  $25^\circ\text{C}$  で電気透析して塩化物イオンと他のアニオンの移動量を測定することによって相対輸率を測定した。

このセルの有効膜面積は、 $10 \text{ cm}^2$  ( $2.0 \text{ cm} \times 5.0 \text{ cm}$ ) であり、電流密度は、電気透析する溶液濃度に比例して変化させた。測定に用いた塩溶液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 混合溶液を用い、塩濃度を変化させて相対輸率を測定した。

・ 計算方法

相対輸率( $P_{\text{Cl}}^{\text{A}}$ ) : この研究では、陰イオン間選択透過性の表し方として塩化物イオン( $\text{Cl}^-$ ) を基準として相対的な評価をした。そのときの計算式を次に示す。

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

$t_{\text{A}}, t_{\text{Cl}}$  : 膜中の A イオンと  $\text{Cl}^-$  の輸率

$C_{\text{A}}, C_{\text{Cl}}$  : 電気透析中の A イオンと  $\text{Cl}^-$  の平均溶液濃度 (N)

## 2.2.1. 陰イオン交換基の異なる膜の合成

種々の陰イオン交換基を導入する原膜としてクロロメチルスチレンとジビニルベンゼンの共重合体フィルムを使用し、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン...などのアルキル鎖の異なるアミンでアミノ化して交換基の異なる陰イオン交換膜を合成した。ここで、大きなアミンは膜の中の全てのクロロメチル基と反応しないので残ったクロロメチル基をトリメチルアミンでアミノ化した膜も用いた。概略図を示すと以下のようになる。

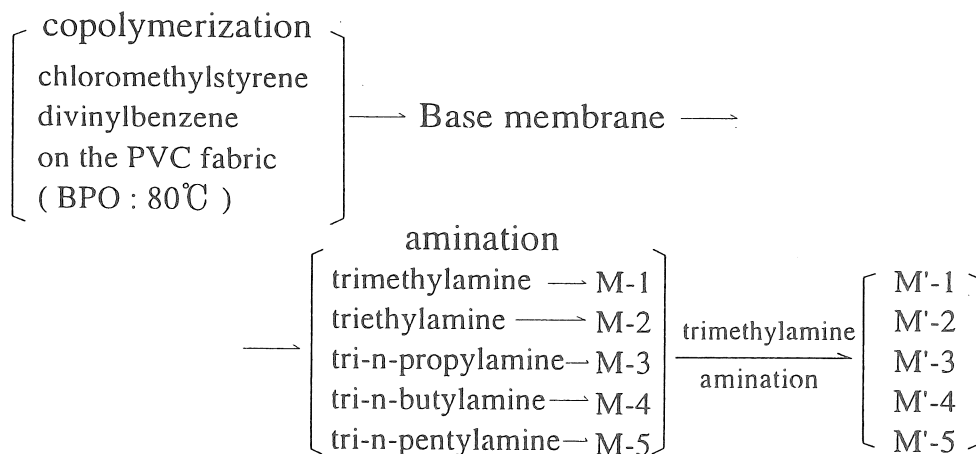


Fig.2 Preparation of Anion Exchange Membranes

## 2.2.2. 膜の性質

合成した陰イオン交換基の異なる陰イオン交換膜の性質を Table.1 に示す。Table.1 を見てわかるようにアルキル鎖が長くなるにつれてアミンの分子量が大きくなるために膜の中までアミノ化されずにイオン交換容量は減少し、電気抵抗は増加している。これらの膜の未反応のクロロメチル基をさらにトリメチルアミンでアミノ化した場合には、特に M-5 の膜の交換容量・含水率の増加が著しく、電気抵抗の減少も著しい。

Table.1 Characteristics of Anion Exchange Membranes used in this Study

Name	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
Anion exchange groups	trimethyl benzyl	triethyl benzyl	tri-n-propyl benzyl	tri-n-butyl benzyl	tri-n-pentyl benzyl
Electric Resist. <sup>1)</sup>	1.1	2.6	7.9	12.2	143
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	2.20	1.62	1.14	1.11	0.70
Water Content <sup>4)</sup>	0.28	0.23	0.13	0.08	0.07
Thickness (mm)	0.136	0.130	0.137	0.138	0.110
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC

( After further amination with trimethylamine )

Name	M'-1	M'-2	M'-3	M'-4	M'-5
Anion exchange groups	trimethyl benzyl	triethyl benzyl + trimethylbenzyl	tri-n-propyl benzyl	tri-n-butyl benzyl	tri-n-pentyl benzyl
Electric Resist. <sup>1)</sup>	1.1	2.5	4.1	6.7	13.1
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	2.20	1.88	1.61	1.51	1.58
Water Content <sup>4)</sup>	0.28	0.25	0.26	0.22	0.18
Thickness (mm)	0.136	0.145	0.143	0.141	0.118
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC

1)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ; measured with 1000 Hz AC at 25.0°C after equilibrated with 0.500 M sodium chloride solution.

2) Measured by electro dialysis with 0.50 M sodium chloride solution at 2 A/dm<sup>2</sup>.

3) meq./g-dry membrane in Cl<sup>-</sup> form.

4) g- H<sub>2</sub> O/g- Cl<sup>-</sup> form dry membrane.

### 2.2.3. 陰イオン交換膜とポリピロールの複合化

陰イオン交換膜を 2mol/l の塩化第二鉄 (FeCl<sub>2</sub>) 水溶液に 24hr 浸漬後、膜を取り出し洗浄せずに 5% ピロール水溶液に 16hr 浸漬して、膜にドナン吸着した鉄イオンによりピロールを重合した。膜性質を Table.2 に示す。

Table.2 Characteristics of Ion Exchange Membranes used in this Study.

Name	NEOSEPTA AM-1	Composite membrane	
		Immersed in HCl solution	in NH <sub>3</sub> solution
Electric Resist. <sup>1)</sup>	1.42	0.75	2.9
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	2.25	2.12	1.85
Water Content <sup>4)</sup>	0.31	0.27	0.23
Thickness (mm)	0.13	0.140	0.137

1)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ; measured with 1000 Hz AC at 25.0°C after equilibration with 0.500 M sodium chloride solution.

2) Measured by electro dialysis with 0.50 M sodium chloride solution at 2 A/dm<sup>2</sup>.

3) meq./g-dry membrane in Cl<sup>-</sup> form.

4) g- H<sub>2</sub> O/g- Cl<sup>-</sup> form dry membrane.

この複合膜の選択透過性を塩酸に浸漬してドーブした場合とアンモニア水に浸漬して脱ドーブした場合で塩化物イオンに対する他のアニオンの相対輸率を測定した。

### 3. 研究結果及び考察

#### 3.1. 相対輸率の測定

#### 3.2. 陰イオン交換膜の選択透過性

##### 3.2.1 イオン交換基の異なる陰イオン交換膜

陰イオン交換基である第四級アンモニウム塩基に結合しているアルキル鎖が長くなるにつれて、陰イオン交換基は疎水性になっていく。このように親水性度の異なるイオン交換基を有する陰イオン交換膜で、塩濃度を変化させて各アニオンの塩化物イオンに対する相対輸率 ( Fig.3 ~ 6 ) を測定した。

硫酸イオン ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	: Fig.3
硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ )	: Fig.4
フッ化物イオン ( $\text{F}^-$ )	: Fig.5
臭化物イオン ( $\text{Br}^-$ )	: Fig.6

硫酸イオンの場合、アルキル鎖が長くなりイオン交換基が疎水性になるほど硫酸イオンの塩化物イオンに対する相対透過性は減少した。多価アニオンであるために塩化物イオンより多く水和していることによると思われる。そこでこの膜をトリメチルアミンでアミノ化して親水性度を上げると硫酸イオンは透過するようになった。次に、イオン半径が大きく水和数が塩化物イオンより少ない疎水性アニオンである硝酸イオンの場合、アルキル鎖が長くなり交換基が疎水性になるにつれて、硫酸イオンの場合とは逆に透過性が増加した。さらに、この膜をトリメチルアミンでアミノ化すると硝酸イオンの透過性は、膜が親水性になるために減少すると思われる。他のハロゲンイオンとの相対輸率を測定したところ、フッ化物イオンの場合には、ふっ素原子の電気陰性度が高いために強く水和している親水性アニオンであり、硫酸イオンと同様な傾向を示したと考えられ、臭化物イオンの場合には、塩化物イオンよりイオン半径が大きく水和数の少ない疎水性イオンであるので、硝酸イオンと同様の挙動を示したと考えられる。このように、アルキル鎖が長くなり陰イオン交換基が疎水性になると水和数の少ない疎水性アニオンを、また、陰イオン交換基が親水性になっていくと多く水和した親水性アニオンを選択的に透過する傾向がある。

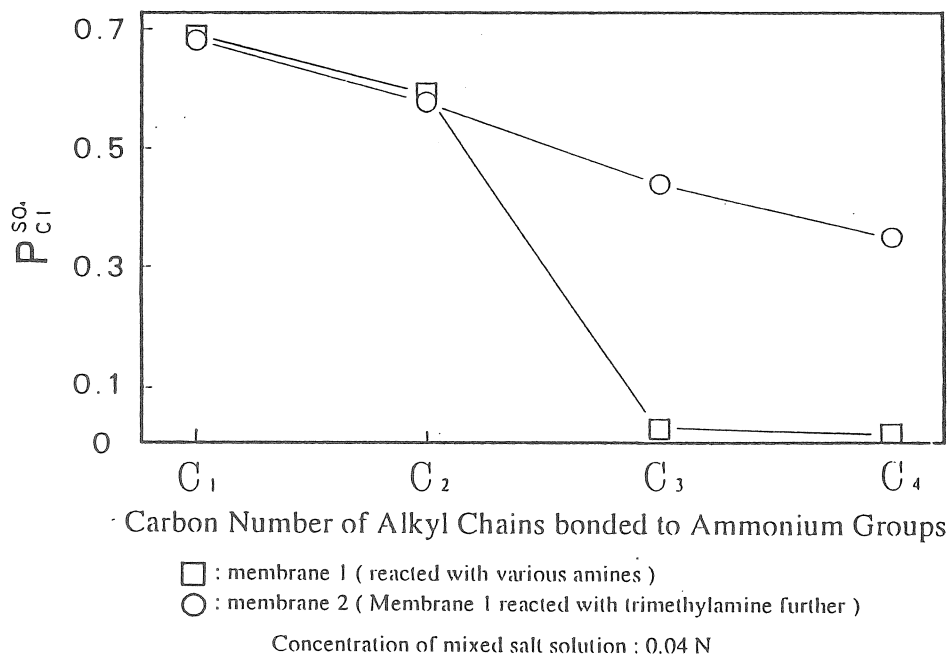


Fig.3 Effect of Species of Anion Exchange Groups on  $P_{Cl}^{SO_4}$

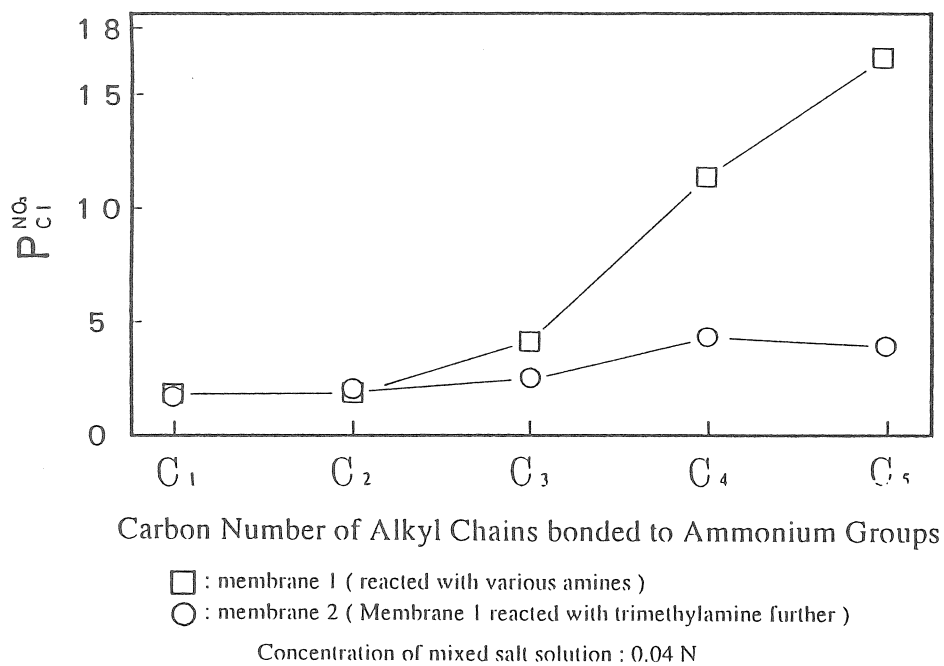


Fig.4 Effect of Species of Anion Exchange Groups on  $P_{Cl}^{NO_3}$



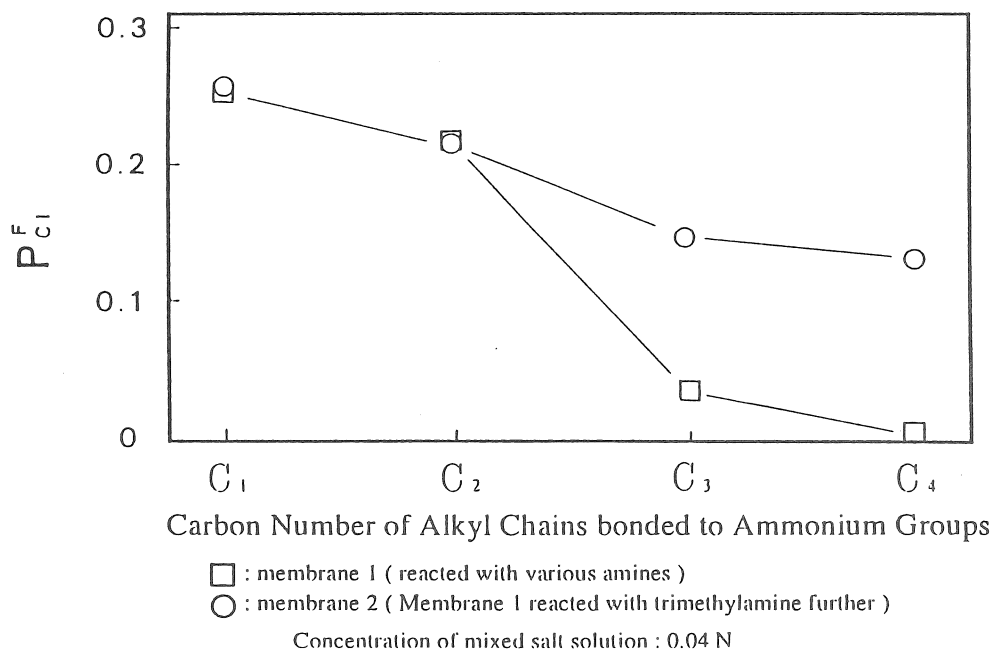


Fig.5 Effect of Species of Anion Exchange Groups on  $P_{Cl}^F$

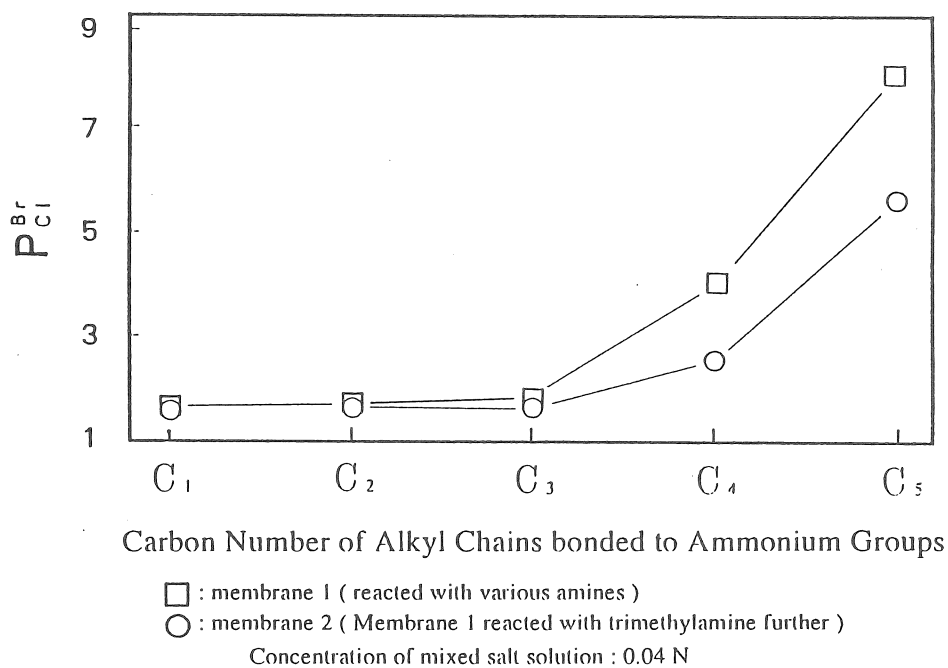


Fig.6 Effect of Species of Anion Exchange Groups on  $P_{Cl}^{Br}$

### 3.2.2 チオシアン酸イオン

陰イオン交換基の親水性、疎水性が陰イオン間選択透過性に与える影響をさらに検討するために典型的な疎水性アニオンであるチオシアン酸イオン( $\text{SCN}^-$ )の塩化物イオンに対する相対輸率を M-1, M-4 の膜で測定した。(Table.3)

アルキル鎖が長く疎水性のイオン交換基を有する M-4 膜の方がチオシアン酸イオンの透過性は大きく、疎水性交換基を有する膜は疎水性イオンを、また、親水性交換基を有する膜は親水性イオンを選択的に膜透過することがここでも示された。

Table.3 Effect of Anion Exchange Groups to  $P_{\text{Cl}^-}^{\text{SCN}^-}$ .

Membrane	Relative Transport number of $\text{SCN}^-$ to $\text{Cl}^-$ .
Aminated with trimethylamine. (M-1 membrane)	2.6
Aminated with tri-n-butylamine. (M-4 membrane)	5.6

### 3.2.3 イオン交換容量の影響

これらの陰イオン交換基の異なる膜はイオン交換容量も異なることから、イオン交換基の種類による透過性への影響だけではないとも考えられる。よって、tri-n-butylamine でアミノ化した交換容量の異なる膜を用いて塩化物イオンに対する硝酸イオンの相対輸率を測定した。(Fig.7)

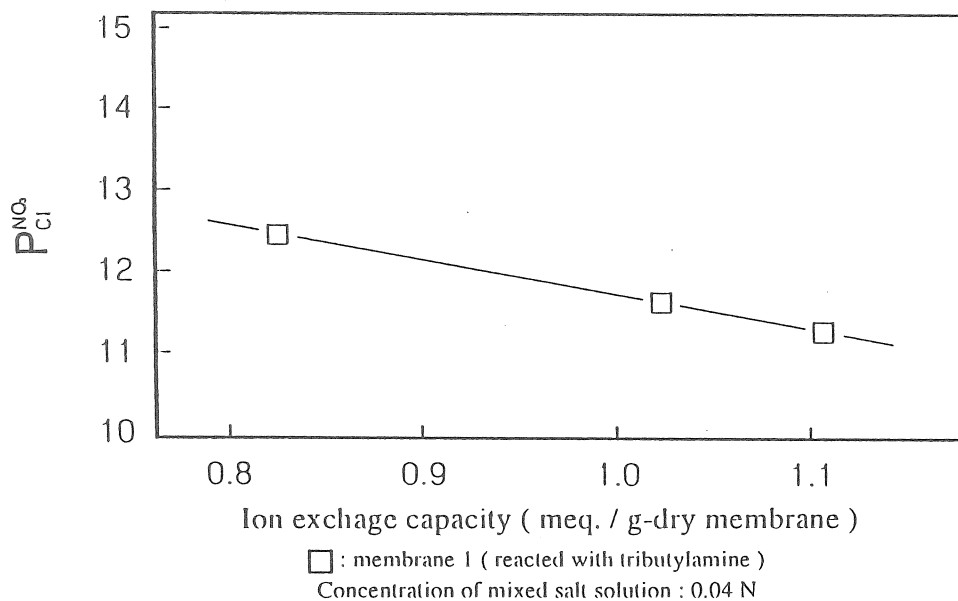


Fig.7 Effect of Anion Exchange Capacity on  $P_{\text{Cl}^-}^{\text{NO}_3^-}$

その結果、イオン交換容量の低い膜ほど硝酸イオンの透過性は増加しているが、その増加の程度は陰イオン交換基に鎖長の長いアルキル鎖を結合したときほど顕著ではない。従って、陰イオン交換基の疎水性の強さが硝酸イオンの透過性に強く作用していることがわかる。また逆にイオン交換容量が減少していることによって膜は疎水性になるために若干のイオン交換容量の変化による硝酸イオンの透過性の増加も、陰イオン交換膜そのものの疎水性の効果を証明しているといえることができる。

### 3.3. 複合膜

前項の陰イオン交換基の親水性・疎水性が強く陰イオン間の選択透過性に影響することから、ポリピロールのドーブと脱ドーブで膜の親水性度が変わるために選択透過性が変化するのではないかと考えて複合化して相対輸率を測定した。複合膜の性質を Table.2 に示すが、塩酸に浸漬してドーブさせた場合にはアンモニア水に浸漬して脱ドーブさせた場合よりも Table.2 に示したように交換容量、含水率が增加していることから塩酸に浸漬した場合、ピロールの二級アミンが陰イオン交換基として働いていることがわかる。

#### 3.3.1 複合膜の選択透過性

電気透析する溶液濃度を変化させて、塩酸に浸漬してドーブした後の複合膜で各アニオンの塩化物イオンに対する相対輸率を Fig.8 ~ 12 に示す。多価アニオンである硫酸イオンの透過性 (Fig.8) は複合化することで透過性が減少し、硝酸イオンの透過性 (Fig.9) は増加している。

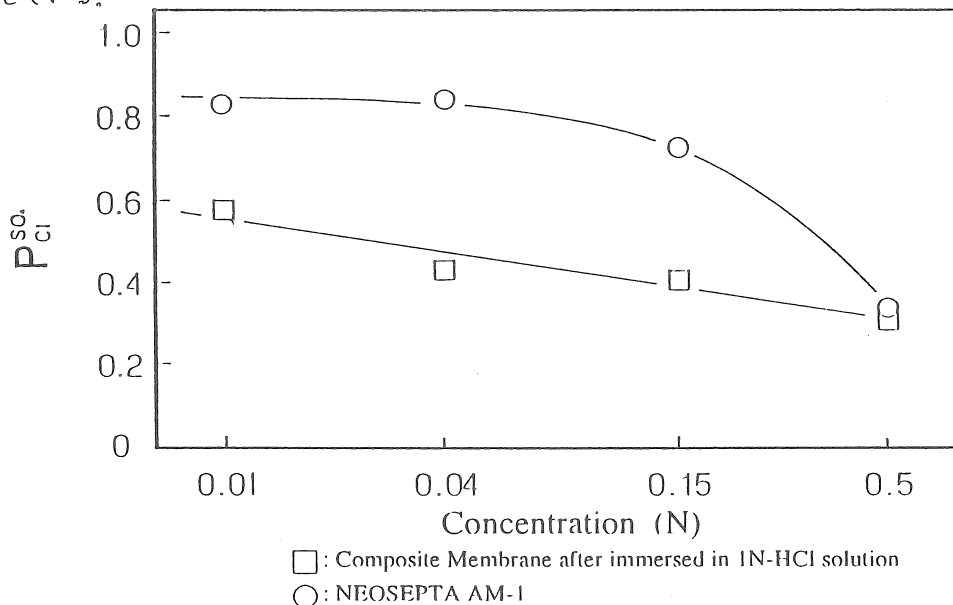


Fig.8 Relative Transport Number( $P_{Cl}^{SO_4}$ ) of Composite Membrane

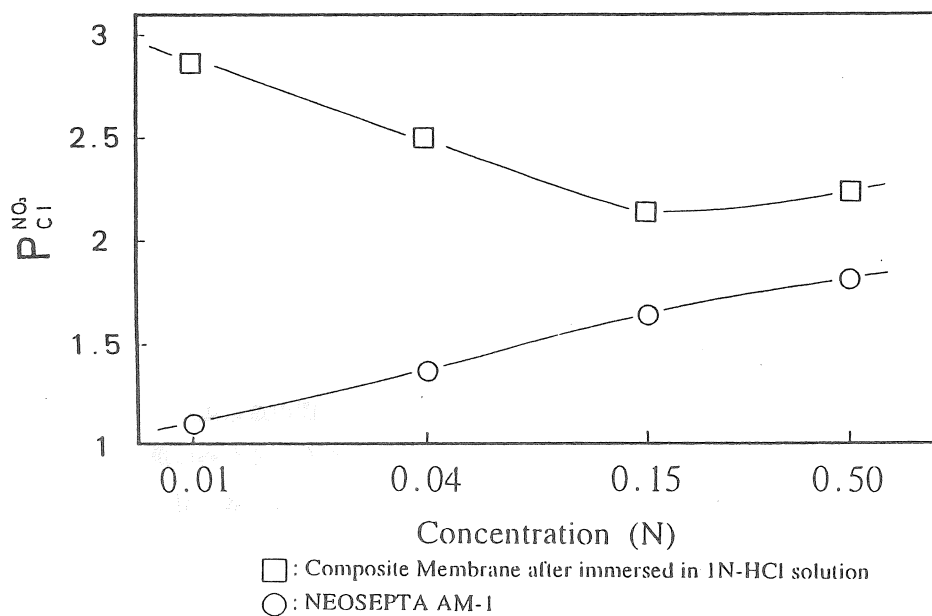


Fig.9 Relative Transport Number( $P_{Cl}^{NO_3}$ ) of Composite Membrane

複合膜のポリピロールによる篩効果のために硫酸イオンの透過性が減少している。

O.KEDEM らが、弱塩基性陰イオン交換基があると硝酸イオンが選択的に透過すると報告しているように<sup>1)</sup>、ポリピロールの弱塩基性陰イオン交換基により透過性が上昇したものと考えられる。

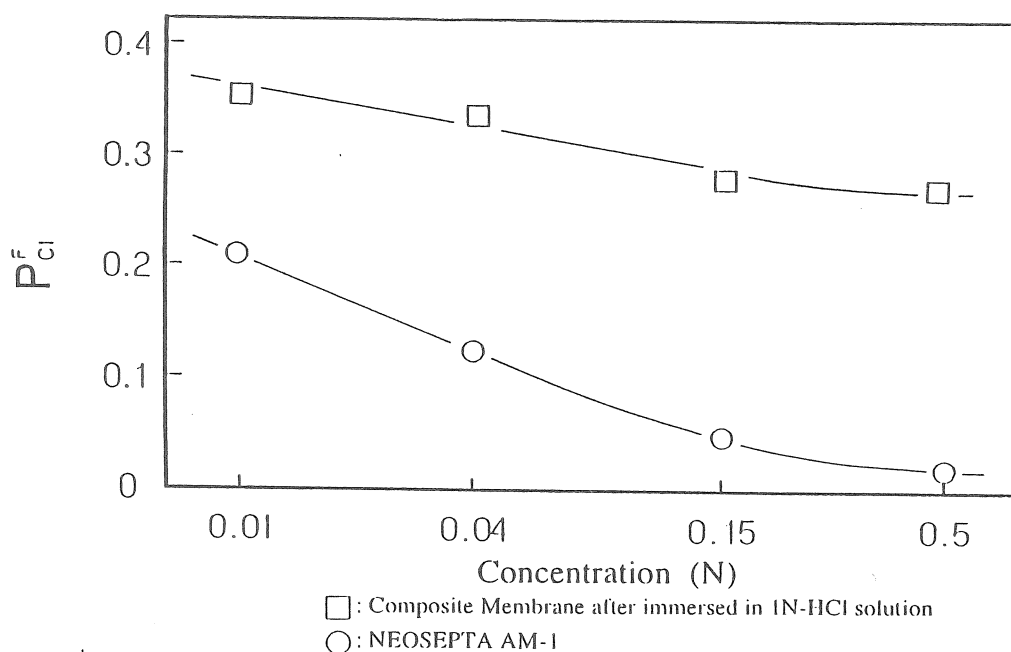


Fig.10 Relative Transport Number( $P_{Cl}^{Cl}$ ) of Composite Membrane

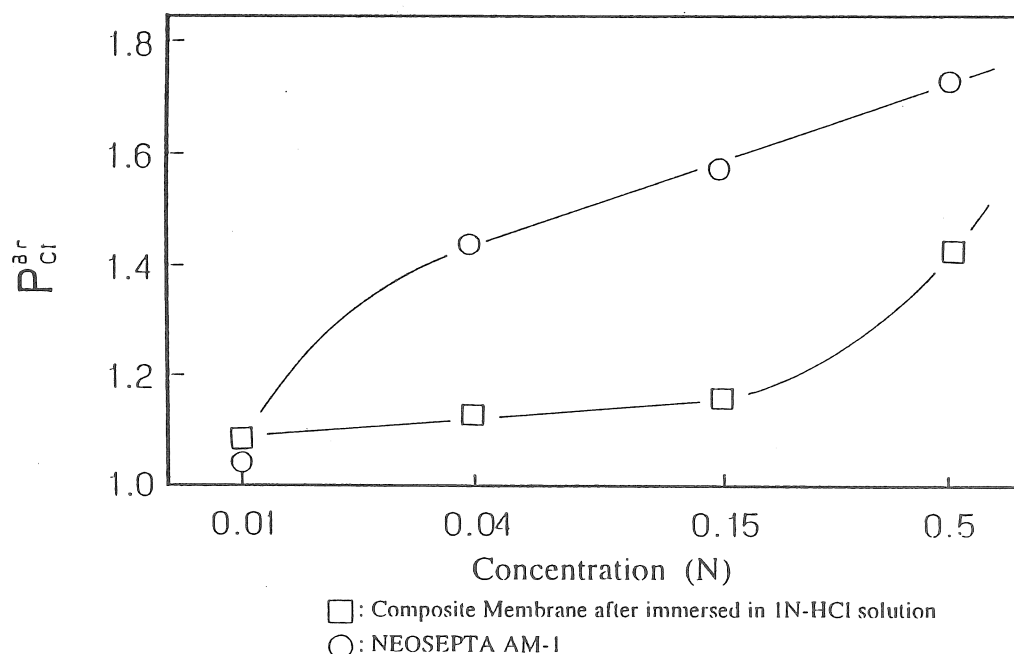


Fig.11 Relative Transport Number( $P_{Cl}^{ar}$ ) of Composite Membrane

イオン半径の大きな臭化物イオン (Fig.11) は、複合化することで硫酸イオンの場合と同様に膜の篩効果の為に透過性が減少したものと考えられる。フッ化物イオンの場合 (Fig.10) には、複合化することで透過性が上昇しているが、膜への取込度・膜中の移動度のどちらかが影響していると考えられる。まず、膜中での移動度を測定するために 0.5N-NaF 及び 0.5N-NaCl のそれぞれの塩溶液で電気抵抗を測定することにより検討した。

Table.4 Electrical resistance of membranes measured in aqueous sodium chloride or sodium fluoride solution.

Membrane	Solution( 0.5N )	
	NaCl	NaF
AM-1	1.2	1.2
Composite membrane	2.2	3.1

Table.4 より、複合膜抵抗は NaCl 水溶液中よりも NaF 中のほうが大きいことからフッ化物イオンは塩化物イオンより、膜中の移動が困難であると考えられる。しかし、膜 (AM-1) を複合化することによってフッ化物イオンの透過性は上昇していることから、膜との親和性が良く、イオン交換平衡定数が上昇しているものと思われる。塩化物イオンとフッ化物イオン間のイオン交換平衡定数の測定は、分離・定量が困難であるために今のところ測定していない。0.04N で測定した各種アニオンの塩化物イオンに対する相対輸率を Table.5 にまとめた。硫酸イオン・臭化物イオンの場合は、ピロールの膜の穴詰による篩効果で透過性が減少

すると考えられ、硝酸イオンの場合はポリピロールの弱塩基性陰イオン交換基のために透過性が上昇するものと考えられる。そして、フッ化物イオンの場合は、膜内の移動が困難であるけれども、それ以上に膜内に取込まれやすいために複合化した方が透過性が大きくなると思われる。

### 3.3.2 ドープと脱ドープの影響

アンモニア水に複合膜を浸漬して脱ドープした場合の各アニオンの相対輸率(Table.5)と、塩酸に浸漬してドープした場合の透過性を比較した。Table.5を見てわかるように、ポリピロールのドープと脱ドープでは、期待と反してほとんど相対輸率に影響はなかった。本来 AM-1 の膜中にある陰イオン交換基の正電荷の数が多く、ポリピロールの弱塩基性陰イオン交換基が存在してもポリピロールのドープと脱ドープによる膜そのものの親水性度の変化は、極めて少ないためと思われる。

Table.5 Change in  $P_{Cl}^{X(1)}$  of Composite Membrane by Pretreatment

Membrane	$P_{Cl}^{SO_4}$	$P_{Cl}^{NO_3}$	$P_{Cl}^F$	$P_{Cl}^{Br}$
NEOSEPTA AM-1	0.9	1.4	0.1	1.5
HCl solution <sup>2)</sup>	0.5	2.5	0.35	1.1
NH <sub>3</sub> solution <sup>3)</sup>	0.7	2.2	0.3	1.0

1) Measured by electro dialysis with 0.04 N mixed salt solution at 10 mA/dm<sup>2</sup>.

2) After immersing the membrane in 1M - HCl solution for 2 hr.

3) After immersing the membrane in 0.5M - NH<sub>3</sub> solution for 1 hr.

## 4. 膜構造

### 4.1. 膜の孔径の測定方法 (中性物質の見掛けの拡散定数)

アルキル鎖が長くなり疎水性になるにつれて硝酸イオンの増加に比べてイオン半径の大きな硫酸イオンの透過性の減少が著しいことから、交換基との相互作用・膜の篩効果、この二つの相乗効果によって透過性が変化していると考えられる。よって、中性物質(Urea)の拡散定数を測定することにより膜の孔径を検討した。

$$W = \frac{D}{\delta} \times t \times A$$

W : Permeated amount

$D/\delta$  : Permeability coefficient

$\Delta C$  : Concentration difference

t : Dialysis period

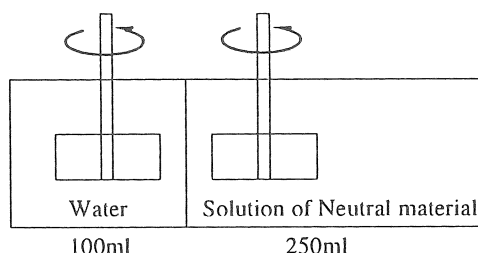


Fig.6 Dialysis cell

## 4.2. 交換基の異なる陰イオン交換膜における結果

Table.6にアルキル鎖の異なる陰イオン交換基を有する陰イオン交換膜における中性物質の見掛けの拡散定数を示す。アルキル鎖が長くなると膜の含水率が減少していることから予想できるように透過係数は減少しており、アルキル鎖が長くなり膜が疎水性になるにつれて膜構造が緻密となっていると考えられる。同時に、アルキル鎖が長くなるにつれて交換容量も減少しているために膜構造が緻密となり、permeability coefficientが減少しているとも考えられる。硝酸イオン・臭化物イオンの透過性は、交換基との相互作用により増加し、親水性アニオンである硫酸イオン・フッ化物イオンの透過性は、(交換基との相互作用+膜の篩効果)の相乗効果によって減少していることがわかった。

## 4.3 ポリピロールとの複合膜における結果

Table.6に塩酸、またはアンモニア水に浸漬した後の複合膜の尿素の見掛けの拡散定数を測定した結果を示す。AM-1とポリピロールを複合化することで、AM-1の permeability coefficientの半分以下になっており、ポリピロールが膜の孔を穴詰めするため、即ち、篩効果のために透過性が影響され、イオン半径の大きな硫酸イオン・臭化物イオンの透過性が減少したものと考えられる。

ポリピロールのドーブと脱ドーブでは、脱ドーブさせた方が増加している。これは弱塩基性陰イオン交換基であるポリピロールのピロール単位が解離して膜内で膨潤し、膜の孔径を実質上大きくしたものと思われる。

Table.6 Diffusion of Neutral Solute ( Urea )

・Membrane with various anion exchange groups.

Membrane	$D/\delta$ ( $\times 10^{-6}$ )	Membrane	$D/\delta$ ( $\times 10^{-6}$ )
M-1 (C <sub>1</sub> ) <sup>1)</sup>	14.0	M'-1 (C <sub>1</sub> ) <sup>1)</sup>	14.0
M-2 (C <sub>2</sub> )	9.1	M'-2 (C <sub>2</sub> )	12.5
M-3 (C <sub>3</sub> )	3.0	M'-3 (C <sub>3</sub> )	8.1
M-4 (C <sub>4</sub> )	0.7	M'-4 (C <sub>4</sub> )	5.3
M-5 (C <sub>5</sub> )	0.5	M'-5 (C <sub>5</sub> )	4.1

・Composite Membrane

(NEOSEPTA AM-1 and polypyrrole)

Pretreatment	$D/\delta$ ( $\times 10^{-6}$ )
HCl solution <sup>1)</sup>	8.0
NH <sub>3</sub> solution <sup>2)</sup>	5.8

1) Immersed in 1M-HCl solution for 2 hr.

2) Immersed in 0.5M-NH<sub>3</sub> solution for 1hr.

1) Carbon number of alkyl chain bonded to ammonium groups.

従来から同符号・同電荷イオンの電気透析における膜透過性を変える方法として、篩効果によるもの、反対電荷の層による静電的反発力を利用するもの、そしてキレート性イオン交換基などのイオンと特に強い相互作用をする官能基の膜内への導入によって制御するものなどが知られ、また一部工業的に利用されている。<sup>2)</sup>しかし、ここに新しい陰イオンの膜透過性の制御する方法として陰イオンの水和状態と陰イオン交換基の親水性・疎水性度の制御によって変化させる新しい方法が見出された。

## 5. 今後の課題

従来の同符号・同電荷イオンを電気透析によって分離する新しい概念である陰イオンの水和状態と陰イオン交換基の親水性・疎水性を制御する方法を本研究で見出した。これで分離のための新しい一つの手段が見出されたことになる。しかし、これをもってしてもイオン間の分離を電気透析によって自由に制御することは難しい。確かに硝酸イオンを選択的に透過する陰イオン交換膜を得ることはできる。しかし、ハロゲンイオン間の透過性の制御、つまり臭化物イオンを選択的に透過させることは可能であるが逆に透過を抑えることは難しい。本研究の本来の目的はイオン間の透過性を自由に制御することであり、更なる研究を新しい発想の下に実施する必要である。

## 6. 参考文献

- 1) A. Eyal and O. Kedem, Nitrate-selective anion-exchange membranes, J. Membrane Sci., 38 101 ( 1988 ).
- 2) Toshikatsu Sata, Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electro dialysis, J. Membrane Sci., 93 117 ( 1994 ).



Structural Modification of Ion Exchange Membranes and Relative Transport Number Between Ions with Same Charge in Electrodialysis

Toshikatsu Sata and Koji Matsusaki  
Faculty of Engineering, Yamaguchi University

Summary

Two methods were examined to prepare an anion exchange membrane with permselectivity to specific anions : 1) anion exchange membranes having various anion exchange groups with different hydrophobicity and 2) composite membrane prepared from an anion exchange membrane and polypyrrole.

1) The anion exchange membranes having various anion exchange groups were prepared by reaction of a membranous copolymer composed of chloromethylstyrene and divinylbenzene with various amines : trimethylamine, triethylamine, tri-n-propylamine, tri-n-butylamine and tri-n-pentylamine. The larger the molecular weight of the amines, the lower the ion exchange capacity of the membrane. Thus, the anion exchange membranes with various anion exchange groups were aminated further with trimethylamine.

The relative transport number of each membrane was measured in the systems :  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$  and  $\text{F}^-$  and  $\text{Cl}^-$ . The relative transport numbers of nitrate ions and bromide ions against chloride ions increased markedly with increasing chain length of alkyl groups bonded to ammonium groups and the transport numbers of sulfate ions and fluoride ions against chloride ions decreased remarkably with increasing chain length of alkyl groups. After the membranes reacted with trimethylamine further, the remarkable change in the relative transport number weakened. There was strong interrelation between the degree of hydration of anions and the degree of hydrophobicity of the anion exchange groups of the membrane. Namely, the less hydrated anions compared with chloride ions permeated selectively through the membranes with the hydrophobic anion exchange groups, vice versa. This is a new method to control the relative transport number between anions.

Polypyrrole ( one of conducting polymers ) is doped or dedoped by immersing the polymer into the acid or alkali solution and changes the hydrophobicity. And as reported in the previous year, the anion exchange membrane have strong affinity for pyrrole. The relative transport number between various anions to chloride ions was evaluated using the composite membrane prepared from the anion exchange membrane and polypyrrole. However, the remarkable change in the relative transport number was not observed in doping or dedoping because the anion exchange membrane is basically hydrophilic. Several interesting results were observed in the composite membrane : enhancement of nitrate ion permselectivity against chloride ions, increase in the permeation of fluoride ions and decrease in the permeation of bromide ions.