

助成番号 0810

## 低抵抗・高選択透過性を有する親水性マトリクス複合イオン交換膜の開発

比嘉 充<sup>1</sup>, 堀 憲次<sup>1</sup>, 上村 明男<sup>2</sup>, 遠藤 宣隆<sup>1</sup><sup>1</sup> 山口大学大学院理工学研究科, <sup>2</sup> 山口大学大学院医学研究科

**概要** 【緒言】本研究ではポリビニルアルコールと高分子電解質をブレンドして膜を作製し、この膜を種々の条件下で熱処理を行い、その後グルタルアルデヒドを用いて種々の条件下において化学的架橋を行うことでこの膜の荷電構造、架橋条件を制御した親水性複合イオン交換膜の作製を行う。そしてこの膜における膜含水率、膜抵抗、動的輸率と膜構造との関係について検討する。

【実験】 <製膜> PVA [株式会社クレール]と高分子カチオンであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド [PDADMAC; Aldrich]、を所定の割合でブレンドした水溶液をキャスト成形した。得られた膜を減圧下で160℃、30分間熱処理を行った後、0.01 vol% グルタルアルデヒド[GA; 和光純薬]と飽和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>または3 M NaClを含む溶液に24時間浸漬させ化学的架橋を行った。その後、一部の膜について所定濃度のグルタルアルデヒドと3 M NaClを含む溶液に1分間浸漬させることでさらに化学的架橋を行った。

<膜含水率測定> 作製した膜の含水率は、熱処理後の乾燥重量と各温度のイオン交換水中における膨潤平衡時の湿潤重量より算出した。

<膜抵抗測定> 自作のセルに測定膜を挟み、LCRメーターを用いて25℃における抵抗を測定し、同条件における膜を挟まない状態での抵抗の値を差し引くことで膜抵抗を測定した。

<動的輸率測定> 動的輸率は、有効膜面積が8.0 cm<sup>2</sup> (2 cm × 4 cm)である自作のセルを用いて測定膜を挟み、所定時間、所定電流密度(10 mA cm<sup>-2</sup>)の電流密度で電気透析を行った。その後、測定溶液の伝導度を測定し、得られた伝導度から動的輸率を算出した。

【結果と考察】本研究で作製した陰イオン交換膜の含水率は荷電基の増加に伴い増加し、また3 M NaClを含むGA架橋溶液で架橋した膜ではNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を用いた膜より低い値を示した。これは、3 M NaClを用いたことで架橋構造が緻密化したためであると考えられる。この膜の電気抵抗は膜含水率の増加に伴い減少した。これは膜含水率が増加するとイオンが透過する細孔の数が増加し曲路率が減少するためである。これらの結果より、膜抵抗の値は膜含水率の値から推測することが可能であることが示された。この陰イオン交換膜の動的輸率は高分子カチオン含有量の増加とともに増加した。またNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>架橋溶液を用いたイオン交換膜ではその緩やかな架橋構造から低膜抵抗を有することが判明し、3 M NaClを用いたイオン交換膜ではその緻密な架橋構造により荷電基集中が起きたことで高いイオン選択透過性が得られた。このことより、膜の表面に緻密な架橋構造を有し、膜内部の架橋構造を緩やかにした二段階架橋膜で高輸率、かつ低膜抵抗を有する膜が作製できることが判明した。中でも最も良好な結果を示した膜は、市販陰イオン交換膜とほぼ同等の性能を示した。以上のことから、本研究で作製した親水性陰イオン交換膜は膜の荷電基量や架橋時間、熱処理温度、化学的架橋条件などを検討することで、より高荷電密度、かつ低膜抵抗の膜の作製可能であることが示唆された。

## 1. 研究目的

現在のイオン交換膜は海水からの製塩、工業廃水からの重金属イオンの分離回収、食品製造などの幅広い分野で応用されている<sup>1,2)</sup>。これらのイオン交換膜は高い異符

号イオン間選択性を有し、また高い同符号・異価数イオン間選択性を有するイオン交換膜の開発も行われているが、最近、さらに高いイオン選択性を有するイオン交換膜の開発が望まれている。例えばイオン交換膜法による海水からの製塩に使用されているスチレンージビニルベンゼン系陰イオン交換膜において臭素イオンは塩化物イオンよりも選択的に透過するため、海水中に存在する臭素イオンが濃縮されて製造塩中の臭素イオン組成比が高くなることが問題となっている。また地下水などの水資源において、メトヘモグロビン血症などの原因となる硝酸イオン、斑状菌などの原因となるフッ素イオン<sup>2)</sup>などの有害イオンの地下水からの除去が強く望まれている。

さらにこれまで以上に製塩コストを抑えるために従来膜よりも低い電気抵抗を有し、かつ製造コストが安い新規イオン交換膜の開発が望まれている<sup>3-11)</sup>。

また最近イオン交換膜を食品や医療などの応用が求められているが、これらの分野への応用において大きな問題の一つが有機物などによる膜ファウリングである。そのため高い耐ファウリング特性を有する新規イオン交換膜の開発が求められている。

最近汎用高分子でかつ親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)がイオン交換膜用マトリクスとして注目されている<sup>12-17)</sup>。PVA系イオン交換膜は膜マトリクスが親水性であるため高い耐ファウリング性が期待できる。これまでに申請者はこのPVAを膜マトリクスにした各種イオン交換膜を低コストで作製する方法を開発し、これらの膜におけるイオン輸送現象の解析を行ってきた<sup>18-23)</sup>。このイオン交換膜においてはPVAが結晶性高分子であるためこの結晶領域が物理的架橋点となり、またこの結晶化度がPVAのけん化度、熱処理温度などの膜作製条件により変化する。またPVAは水酸基を有することから、グルタルアルデヒドなどの架橋剤により膜を形成した後に化学的架橋を行うことが可能である。さらに熱処理後に化学的架橋を行うことで不均一な化学的架橋を行うことが考えられ、そのためイオン交換基が存在する親水性部分と結晶領域から形成されるナノオーダーでの不均一構造を有する膜の作製が期待出来る。この不均一構造はNafion<sup>®</sup>が有するナノクラスター構造と類似しているため、少ないイオン交換容量で高いイオン選択性と低い膜抵抗を有するより高性能なイオン交換膜の開発が期待できる。

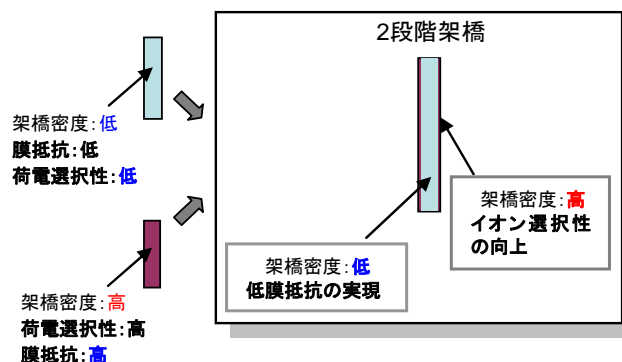


Figure 1. The structure and characteristics of PVA based ion-exchange membrane treated with 2 step cross-linking process

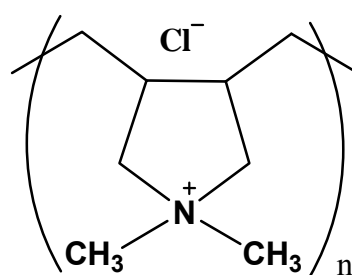


Figure 2. Chemical structure of polycation, PDADMAC

そこで本研究ではポリビニルアルコールと高分子電解質をブレンドして膜を作製し、この膜を種々の条件下で熱処理を行い、その後 Fig. 1 に示すようにグルタルアルデヒドを用いて種々の条件下において化学的架橋を行うことでこの膜の荷電構造、架橋条件を制御した親水性複合イオン交換膜の作製を行う。そしてこの膜における膜含水率、膜抵抗、動的輸率と膜構造との関係について検討する。

## 2. 研究方法

### 2.1 陰イオン交換膜の作製

PVA[株クラレ]と Fig. 2 に示す高分子カチオンであるポリジアルジメチルアンモニウムクロリド[PDADMAC; Aldrich]、を所定の割合でブレンドした水溶液を作製した。この溶液をアクリル板上にキャストして 50°C で乾燥させてフィルムを得た。このフィルムを減圧下において 160°C で 30 分間熱処理した。この熱処理により物理的架橋点となる PVA の結晶化領域が増加する。この熱処理後、膜を飽和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> または 3 M NaCl に 24 時間浸漬した後、0.01 vol%

グルタルアルデヒド[GA; 和光純薬]と飽和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含む溶液に24時間浸漬させ化学的架橋を行った。その後、一部の膜について所定濃度のグルタルアルデヒドと3M NaClを含む溶液に1分間浸漬させることでさらに化学的架橋を行った。**Fig. 3**に化学的架橋の模式図を、**Table 1**に架橋条件を示す。得られた膜をイオン交換水中に膨潤平衡に達するまで保存して親水性高分子マトリクス陰イオン交換膜を得た。

### 2.2 膜含水率の測定

作製した膜の含水率( $H$ )は、熱処理後の乾燥重量  $D_w$  [g]と各温度のイオン交換水中における膨潤平衡時の湿潤重量  $W_w$  [g]を式(1)に代入することで算出した。

$$H = \frac{(W_w - D_w)/1.0}{(W_w - D_w)/1.0 + (D_w/1.3)} \quad (1)$$

ここで1.0と1.3はそれぞれ水とポリマーの比重を示してい

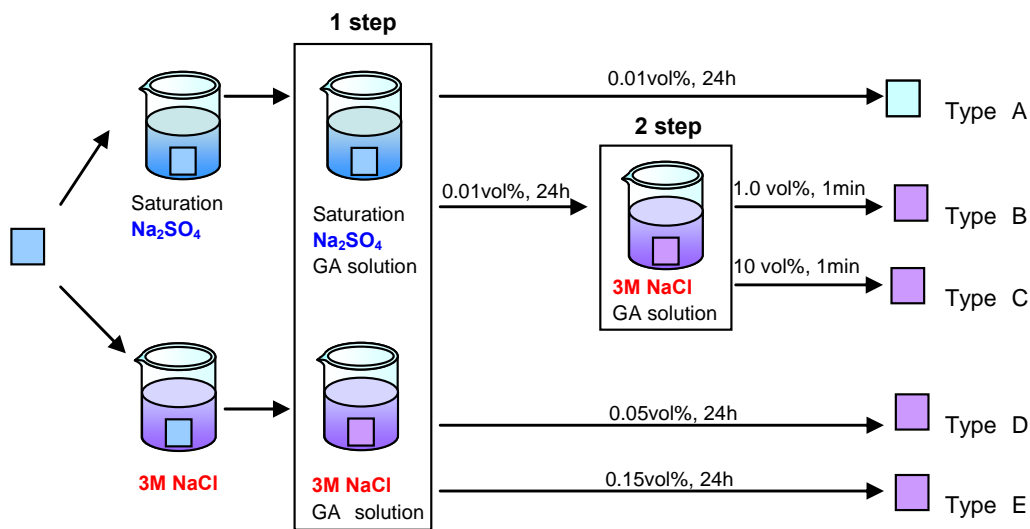
る。

### 2.3 膜抵抗測定

膜抵抗は0.5 M NaCl溶液中に一晩浸漬させて膨潤平衡に達した試料膜を**Fig. 4**に示す自作の二つのセルの間に挟み、これらのセルに0.5 M NaCl溶液を入れた。このセルを25°Cに設定した恒温槽に入れてセル内溶液の温度が25°Cになったことを確認した後、LCRメーターを用いてこのセルの抵抗( $R_1$ )を測定した。そして同条件において膜を挟まない状態でセルの抵抗( $R_0$ )の値を測定した。これらの値を用いて式(2)より膜抵抗  $R_m$ を算出した。

$$R_m = R_1 - R_0 \quad (2)$$

この装置の有効断面積は1.0 cm<sup>2</sup>であるから測定抵抗の値が膜抵抗となる。

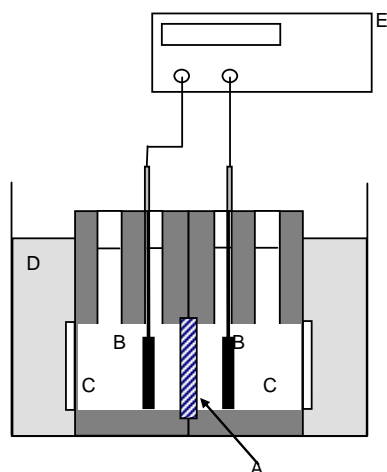


**Figure 3.** 2 step cross-linking process of PVA based anion-exchange membrane

**Table 1.** Cross-linking conditions of PVA based anion-exchange membranes

condition type	1st cross-linking conditions		2nd cross-linking conditions	
	electrolyte solution	C <sub>GA</sub> (vol%)	electrolyte solution	C <sub>GA</sub> (vol%)
A	saturated Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	—	—
B	saturated Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.01	3 M NaCl	1
C	saturated Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.1	3 M NaCl	10
D	3 M NaCl	0.05	—	—
E	3 M NaCl	0.15	—	—

These membranes were cross-linked at 25°C. Cross-linking time: 1st, 24 h; 2nd 1.0 min.



**Figure 4.** Apparatus for membrane resistance. A, sample membrane; B, Pt electrodes; C, NaCl solution; D, water bath; E, LCR meter. The effective area of the cell is 1.0 cm<sup>2</sup>.

## 2. 4 動的輸率測定

動的輸率は、**Fig. 5**に示される有効膜面積が 8.0 cm<sup>2</sup> (2 cm × 4 cm) である装置内に自作のセルを用いて測定膜を挟み、所定時間 (*t*)、所定電流密度 ( $J = 10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) の電流密度で電気透析を行った。その後、測定溶液を取り出し、その溶液を 300 ml メスフラスコにて希釈した。希釈溶液の伝導度を伝導度計にて測定し、得られた伝導度から式 (3) に代入することで動的輸率  $t_{d+}$  を算出した。

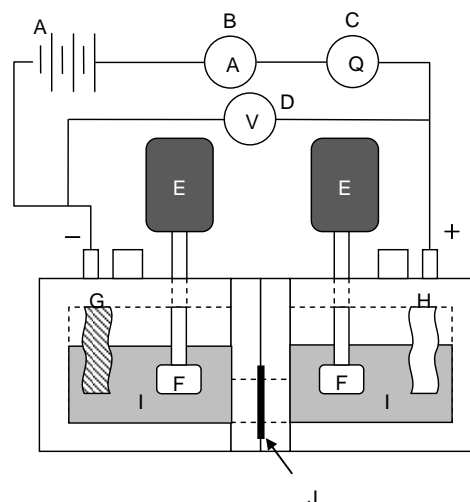
$$t_{d+} = \frac{\Delta m}{E_a} \quad (3)$$

$t_{d+}$ : 動的輸率,  $E_a$ : 理論当量 =  $I \cdot t / F$ ,  $\Delta m$ : 移動当量,  $F$ : Faraday 定数

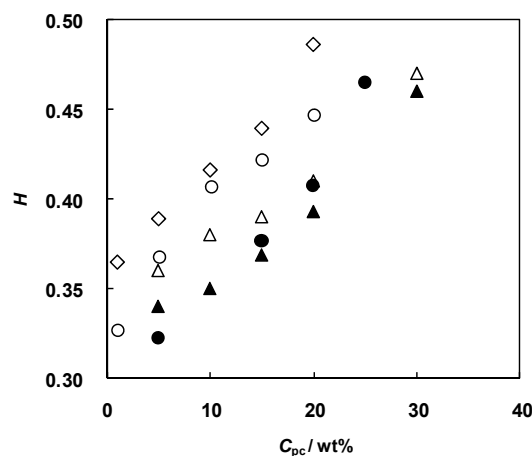
## 3. 研究結果と考察

### 3. 1 膜含水率と高分子カチオン含有量との関係

**Fig. 6**に種々の架橋条件で作製した陰イオン交換膜の膜含水率と高分子カチオン含有量  $C_{pc}$  との関係を示す。いずれの膜においてもその含水率は  $C_{pc}$  の増加と共に増加した。これは、荷電基含有量が増加した事で膜内外の浸透圧差が上昇したためであると考えられる。また、GA 濃度が増加するにつれて膜含水率は減少した。これは、GA 濃度が増加すると膜内の架橋密度が高くなり、その結果膜の膨潤が抑えられたためである。架橋溶媒で比較すると、3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋を行った膜は低い膜



**Figure 5.** Apparatus for measuring dynamic transport number. A, power supply; B, ampere meter; C, coulomb meter; D, voltmeter; E, motor; F, stirrer; G, cathode electrode; H, anode electrode; I, 0.5 M NaCl; J, sample membrane. The effective area of the cell is 8.0 cm<sup>2</sup>.



**Figure 6.** Water content,  $H$ , of the anion exchange membranes as a function of polycation content,  $C_{pc}$ , in the membranes. Cross-linked conditions:  $\diamond$ , type A;  $\circ$ , type B;  $\bullet$ , type C;  $\triangle$ , type D,  $\blacktriangle$ , type E. Annealing temperature: 160°C.

含水率を示している。これは 3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む架橋溶液で架橋した膜より、膜の網目構造が緻密になったためであると考えられる。二段階架橋を行うことで、その膜含水率は一段階で架橋を行った膜の中間部の含水率を示したことより、膜表面と内部の架橋密度が異なることでこの中間の値を示したと考えられる。

### 3. 2 膜抵抗の高分子カチオン含有量との関係

Fig. 7 に膜抵抗と高分子カチオン含有量との関係を示す。膜抵抗は膜含水率が増加にするとともに減少した。これはFig. 5より、膜中の高分子カチオン含有量の増加により膜含水率が上昇したことから、高分子カチオン含有量が増加することで膜内により多くのイオンチャンネルが形成され、伝導度が上昇したためであると考えられる。本研究で作製した膜において最も低い抵抗値を示したのは condition type A の条件で、高分子カチオン含有量が 20 wt% の膜であり、その値は  $2.2[\Omega \cdot \text{cm}^2]$  であった。同条件で測定した市販正荷電膜 (AM-1; ㈱アストム) では  $2.3[\Omega \cdot \text{cm}^2]$  であり、このことから市販膜とほぼ同等の膜抵抗を有することが判明した。さらに薄膜化を検討することで、より低膜抵抗を有する膜の作製が期待できる。

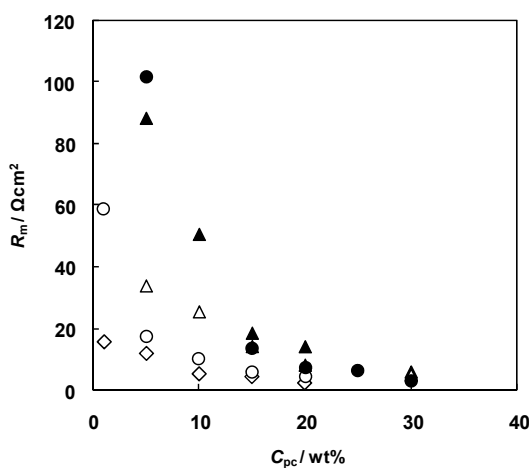
### 3. 3 膜抵抗の膜含水率依存性

Fig. 8 に作製した陰イオン交換膜の膜抵抗と膜含水率との関係を示す。いずれの膜においても膜含水率が増加するにつれて膜抵抗は減少した。同架橋条件では膜含水率の増加は高分子カチオン含有量の増加を意味するため、高分子カチオン含有量が増加すると、含水率とイオンの固定キャリアー数が共に増加する。これは膜内のイオンが透過出来るパスが増加することを意味するので膜抵抗は減少すると考えられる。また、この図より、膜の種類によ

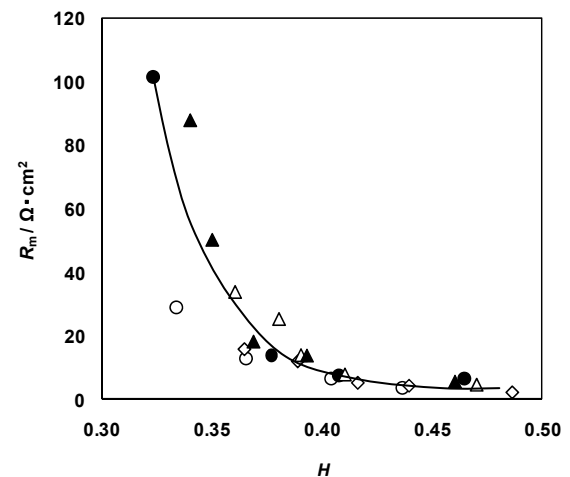
らず膜含水率が 0.4 以下で膜抵抗が急激に増加した。また同条件で測定した市販膜の値は  $2.3[\Omega \cdot \text{cm}^2]$  であり、これは本研究で作製した膜 0.4 以上の含水率を有する膜とほぼ同じ値であったことから、本手法で作製した膜においては膜含水率が 0.4 以上に制御することでより低膜抵抗を有する陰イオン交換膜が作製可能であることが示唆された。

### 3. 4 動的輸率と高分子カチオン含有量との関係

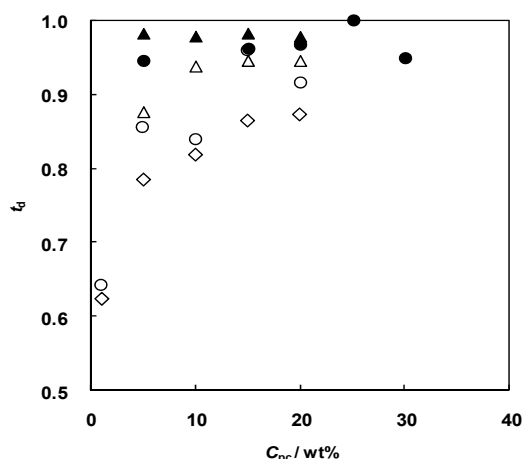
Fig. 9 に動的輸率と高分子カチオン含有量との関係を示す。高分子カチオン含有量が増加するとともに動的輸率は増加した。これは高分子カチオン含有量が増加したことでイオンチャンネルが形成されたためであると考えられる。また、架橋条件で比較すると、二段階で架橋を行った膜で高い動的輸率を示した。これは、二段階で膜表面の架橋密度を増加させたことにより、膜表面に荷電基が集中したため、イオン選択透過性が増加したためであると考えられる。この結果における動的輸率の最大値は、GA 濃度が高い条件で二段階架橋した膜において、ほぼ 1.0[-] の値を示した。この値は同条件で測定した市販アニオン交換膜である AM-1 膜の 0.98[-] より高い値であり、本研究で作製した二段階架橋膜では、その架橋構造を複合化させることでより高性能なイオン交換膜が作製可能であることが示唆された。



**Figure 7.** Membrane resistance of the PVA/PDADMAC membranes as a function of polycation content,  $C_{pc}$ , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 6.



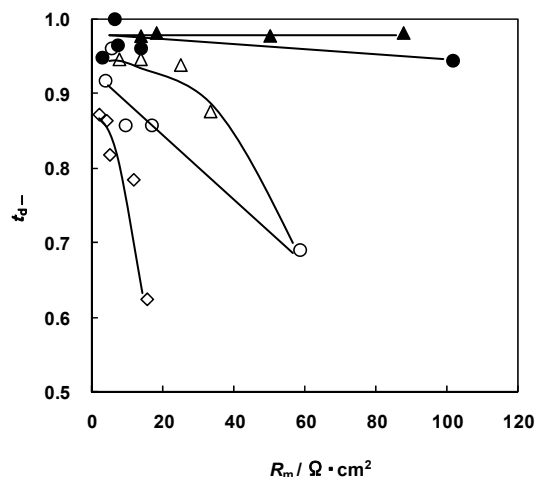
**Figure 8.** Membrane resistance,  $R_m$ , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of water content,  $H$ , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 6.



**Figure 9.** Transport number,  $t_d$ , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of polycation content,  $C_{pc}$  in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 6.

### 3.5 動的輸率と膜抵抗の関係

**Fig. 10** に作製した陰イオン交換膜の動的輸率と膜抵抗の関係を示す。ここで、動的輸率が高い膜は高イオン選択透過性を有し、また低膜抵抗は高エネルギー効率を有する膜であることを示す。高選択透過性、かつ高エネルギー効率を有する膜、つまりこのグラフにおいてより左上に位置した膜がより高性能なイオン交換膜であり、また実用化に適した膜であるといえる。作製した PVA 系陰イオン交換膜は高分子カチオン含有量の増加とともに動的輸率は増加し、膜抵抗は減少した。これは膜中の高分子カチオン含有量が増加したことでイオンを輸送するチャンネルが多く出来るためであると考えられ、これは膜含水率に起因する。つまり、膜含水率を制御することで、より高性能なイオン交換膜が作製出来ることが期待できる。また、架橋条件で比較すると、飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む架橋溶液で架橋を行った膜に関しては、全体的に低い膜抵抗を有するが、動的輸率も低い値を示し、また、3 M  $\text{NaCl}$  を含む架橋溶液で架橋を行った膜に関しては、全体的に高い動的輸率を示したが、膜抵抗の値も高いことがわかる。これは、前述したように、3 M  $\text{NaCl}$  ベースで架橋を行った膜の方がより膜の網目構造が密になり、イオンチャンネルがより多く形成されるためであると考えられる。一方で、二段階架橋を行った膜に関しては、高い動的輸率、低い膜抵抗を示した。これは、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を含む架橋溶液で架橋を行った後に、3 M



**Figure 10.** Membrane resistance,  $R_m$ , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of transport number,  $t_d$ , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 6.

$\text{NaCl}$  を含む架橋溶液で短時間架橋を行うことで、膜の表面により緻密な架橋構造を形成させたことで選択透過性が増加し、また膜内部の架橋構造を緩やかにすることでイオンの透過量が増加したためであると考えられる。これらことから、本研究で作製した複合イオン交換膜においては、架橋溶液に使用する塩の種類、濃度によって、同じ高分子カチオン含有量の膜においても異なった特性を有することが判明した。

以上の結果より PVA とブレンドする高分子電解質の含有量と種類、及び物理的架橋と化学的架橋の条件を変化させることで、イオン交換膜の対イオン選択的透過性と膜抵抗を容易に制御することが可能であることが判明した。これらの結果を市販の陰イオン交換膜の値と比較すると、本研究で作製した膜飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ベースの架橋溶液と 3 M  $\text{NaCl}$  ベースの架橋溶液で二段階に架橋を行うことにより、市販膜とほぼ同等の性能を有することが判明した。このことより、より高性能なイオン交換膜を作製するためには不均一な架橋構造を制御することでナノオーダーにおいて不均一に荷電が分布した構造を形成することが有効であると考えられる。このような不均一荷電構造を形成するためには以下の点の検討が必要である。(1) PVA の分子量とけん化度、(2) 製膜条件(温度、溶液濃度、湿度)、(3) 熱処理条件(温度、時間)、(3) 化学的架橋条件(架橋剤、濃度、架橋過程)。そのためこれらの条件を最適化するこ

とで、より低抵抗、高イオン選択的透過性を有する高性能イオン交換膜の開発が可能であると考えられる。また、これらのPVA荷電膜は自立膜が作製可能であるため、薄膜化することで、より低膜抵抗のイオン交換膜が作成可能であると期待できる。

#### 4. 結言

本研究ではポリビニルアルコールと高分子電解質をブレンドしてキャスト後、乾燥することで膜を作製した。この膜を種々の条件下で熱処理を行い、その後グルタルアルデヒドを用いて種々の条件下において化学的架橋を行うことで異なる架橋構造を有する親水性陰イオン交換膜を作製した。

この膜の含水率は荷電基の量が増加するほど増加し、また、架橋溶媒に3 M NaClを用いた膜では架橋溶媒に飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を用いた膜より低い値を示した。これは、架橋溶媒に3 M NaClを用いたことで、膜内への架橋がより進行し、膜構造が緻密化したためである。

この陰イオン交換膜の膜抵抗は高分子カチオン含有量の増加とともに減少した。また、膜含水率の増加に伴い減少した。これは膜含水率が増加するとイオンが透過する細孔の数が増加し、曲路率が減少するためである。これらの結果より、膜抵抗の値は膜含水率の値から推測することが可能であることが示された。

この陰イオン交換膜の動的輸率は高分子カチオン含有量の増加とともに増加した。また、架橋条件で比較すると、飽和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ベースのイオン交換膜ではその緩やかな架橋構造から低膜抵抗を有することが判明し、3 M NaCl ベースで架橋を行ったイオン交換膜ではその緻密な架橋構造から荷電基集中が起きたことで高いイオン選択透過性が得られた。このことより、膜の表面に緻密な架橋構造を有し、膜内部の架橋構造を緩やかに形成した二段階架橋膜で高輸率、かつ低膜抵抗を有することが判明した。中でも最も良好な結果を示した膜は、市販陰イオン交換膜とほぼ同等の性能を有することが判明した。

本研究で作製した親水性陰イオン交換膜は膜の荷電基量や架橋時間、熱処理温度、化学的架橋条件などを検討することで、より高選択透過性、かつ低膜抵抗の膜の作製可能であることが示唆された。この膜は親水性のマトリクスを有するため疎水性マトリクスを有する従来のイオン交

換膜よりも臭化物イオン等の同符号・同価数イオン間の分離性を制御可能であると考えられる。また高い耐ファウリング性を有することが期待できる。

本研究で作製したイオン交換膜はスチレンージビニルベンゼン系イオン交換膜と比較して高い機械的強度を有し、支持体がなくても自立膜として使用可能である。そのため多孔膜支持体上に本研究で作製したイオン交換膜の薄膜をコーティングすることで、より低抵抗、高イオン選択的透過性を有する高性能イオン交換膜の開発が期待出来る。

本研究ではPVAと高分子カチオンをブレンドした陰イオン交換膜の結果について報告したが、同様な手法によりPVAと高分子カチオンをブレンドすることでナノ構造制御した親水性陽イオン交換膜の作製が可能である。またPVAをマトリクスにして高分子カチオンと高分子カチオンによりそれぞれ陽イオン交換基、陰イオン交換基を分布させることで、その分布状態により、種々のイオン選択透過性を有したバイポーラ荷電膜、両性イオン交換膜、モザイク荷電膜<sup>24)</sup>の作製が可能である。

#### 参考文献

- [1] T. Sata, *J. Membr. Sci.*, 93, 117 (1994).
- [2] T. Sata, *The Royal Society of Chemistry* (2004).
- [3] T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3, 467 (1982).
- [4] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, 176, 117 (2005).
- [5] M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 207, 157 (2002).
- [6] D. S. Kim, T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, Y. M. Lee, S. Y. Nam, J. W. Rhim, *Desalination*, 200, 634 (2006).
- [7] T. Yamakawa, S. Ishida, M. Higa, *J. Membr. Sci.* 250, 61 (2005).
- [8] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 240, 37 (2004).
- [9] Y.-J. Choi, J.-M. Park, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 250, 295 (2005).
- [10] K. Sato, *J. Membr. Sci.*, 196, 107 (2002).
- [11] K. Lee and J. Hong, *J. Membr. Sci.*, 75, 107 (1992).
- [12] T. Uragami, R. Nakamura and M. Sugihara, *Makromol.*

- Chem. Rapid Commun.*, 3, 467 (1982).
- [13] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, 176, 117 (2005).
- [14] D. S. Kim, T. I. Yun, M. Y. Seo, H. I. Cho, Y. M. Lee, S. Y. Nam and J. W. Rhim, *Desalination*, 200, 634 (2006).
- [15] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 240, 37 (2004).
- [16] L. Lebrun, N. Follain and M. Metayer, *Electrochimica Acta*, 50, 985 (2004).
- [17] Y. -J. Choi, J. -M. Park, K. -H. Yeon and S. -H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 250, 295 (2005).
- [18] M. Higa and A. Kira, *J. Phys. Chem.*, 99, 5089 (1995).
- [19] M. Higa and T. Yamakawa, *J. Phys. Chem. B*, 108, 16703 (2004).
- [20] T. Yamakawa, C. Miyamoto, S. Ishida, M. Higa and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. J.*, 29, 2599 (2004).
- [21] T. Yamakawa, S. Ishida and M. Higa, *J. Membr. Sci.*, 250 (2005) 61-68.
- [22] M. Higa, T. Yamakawa, C. Miyamoto, Arifal, N. Endo and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 30, 409 (2005).
- [23] M. Nishimura, M. Higa, K. Akamine, S. Masudaya, *Desalination*, 233, 157-165 (2008)
- [24] M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi, M. Nishimura, Y. Sugio, T. Kusudou and N. Fujiwara, *J. Membr. Sci.*, 310, 466-473 (2008)



No. 0810

## Hydrophilic Matrix Composite Ion-Exchange Membranes with Low Resistance and High Permselectivity

Mitsuru Higa<sup>1</sup>, Kenji Hori<sup>1</sup>, Akio Kamimura<sup>2</sup> and Nobutaka Endo<sup>1</sup><sup>1</sup> Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University<sup>2</sup> Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University

### Summary

Anion-exchange membranes with a semi-interpenetrating network structure were prepared by blending poly(vinyl alcohol) and a polycation in varying polycation ratios, changing their cross-linking conditions.

An aqueous solution of a mixture of poly(vinyl alcohol) and polycation, poly(diallyl dimethyl ammonium chloride) was cast on a plastic plate to obtain a self-standing membrane. The membrane obtained was annealed at 160 °C for 30 min to cross-link the polymer chains physically. The membrane was cross-linked chemically with glutaraldehyde (GA) under the three different types of cross-linking processes: type A, cross-linking with a mixed aqueous solution of saturated Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and GA solution; type B, cross-linking with 3 M NaCl and GA solution; type C, cross-linking with type B solution after cross-linking type A solution.

The water content of all the membranes increases with the polycation content,  $C_{PC}$  because the osmotic pressure in the membranes increases with increasing the number of the charged groups in the membranes. The water content of the membranes can be controlled by changing cross-linking conditions: annealing temperature, GA concentration and the types of the chemical cross-linking.

The membrane resistance decreases with increasing water content, and is independent of  $C_{PC}$ , because the ionic path in the membranes increases with increasing water content.

The membrane resistance decreased and the dynamic transport number increased with increasing  $C_{PC}$ . The membranes with type A cross-linking have lower membrane resistance than those with type B cross-linking. The dynamic transport numbers of the latter membranes are higher than those of the former. The membranes cross-linked at high GA concentration have almost the same transport number as a commercially available anion-exchange membrane, AM-1 (Astom Co.).

The membranes are prepared cheaply and have high mechanical strength. The membranes have enough permselectivity for ions and have almost same value of membrane resistance. Hence, the membranes in this study will have potential application to the desalination of salt water.