

## 9501 ハロゲンイオン間に選択透過性を有する陰イオン交換膜の研究

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）

陰イオン交換膜に於けるハロゲンイオンの透過性の順序は殆んど全ての膜について同一である。即ち  $F^-$  は  $Cl^-$  に比較し透過し難く、 $Br^-$  は  $Cl^-$  に比較して膜透過し易い。この順序を強調することは種々の方法によって出来るが、この順序を逆転することは難しい。敢えてこれを試みるためにピリジン環はハロゲンイオンと特殊な相互作用をすることを期待して、4-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン系、2-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン系の膜でピリジン環を種々のアルキルハライドでアルキル化すること、クロルメチルスチレン-ジビニルベンゼン系の膜をエチルピリジン類、ピリジンエタノール類などピリジン誘導体と反応させることを行い、 $Cl^-$  に対する  $F^-$ 、 $Br^-$  の電気透析における選択透過性を測定した。ビニルピリジンの種類を変えても大きな変化は見られず、4-ビニルピリジン系の膜が  $Br^-$  の透過性は小さい。また各種ピリジン誘導体を結合した膜はピリジニウム塩基の周辺が親水性となると、 $F^-$  は透過し易く  $Br^-$  は透過し難くなる。疎水性になると逆の効果が見られた。陰イオン交換基の周辺を親水性とする方法を見出す必要がある。



## 9501 ハロゲンイオン間に選択透過性を有する陰イオン交換膜の研究

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

イオン交換膜の電気化学的性能は今日極めて優れたものとなっているが、まだ未解決の問題が数多くある。そのうちの一つは同符号・同電荷イオンの分離が出来ないことである。欧米に於いては地下水中に硝酸イオンが規制値以上に増え極めて深刻な問題となっておりイオン交換膜電気透析で除去するのは一つの方法である。その場合硝酸イオン選択透過性陰イオン交換膜が必要である。同様に我が国に於いては海水の電気透析濃縮によって食料塩が作られており、海水中に微量含まれている臭化物イオンは塩化物イオンよりも膜透過し易い。また本来ふっ化物イオンはイオン交換樹脂に於いても吸着除去するのが難しく、イオン交換膜電気透析でも透析除去するのが難しいイオン種である。このようなイオンの膜透過性を自由に制御する方法があれば望ましくまた大きな研究の課題である。

本研究の目的は陰イオン交換基を種々変えて、ハロゲンイオン間、特に塩化物イオンに対する臭化物イオン、ふっ化物イオンの膜透過性を陰イオン交換膜本来の透過性から変えることである。

### 2. 研究方法

#### 2.1. はじめに

今日工業的に使用されている陰イオン交換膜の陰イオン交換基は主にベンジルトリメチルアンモニウム塩基か、N-メチル-ピリジニウム塩基である。他方促進輸送に於ける $\text{Cl}^-$ と $\text{Br}^-$ の膜透過性を比較した報文があり2-ビニルピリジンとスチレンの共重合体から作った膜は $\text{Cl}^-$ を選択的に膜透過し $\text{Br}^-$ を透過せず、逆に4-ビニルピリジンとスチレンの共重合体から作った膜は $\text{Br}^-$ を選択的に透過し、 $\text{Cl}^-$ を透過しないという報告もあり<sup>1)</sup>、ピリジニウム塩基は一つの興味ある陰イオン交換基である。特にピリジン環に種々の置換基を有する場合については今まで報告されていない。ここでは種々のピリジニウム塩基を陰イオン交換基とする陰イオン交換膜を合成し、塩化物イオンに対するふっ化物イオン、臭化物イオンの電気透析に於ける選択透過性を検討した。

#### 2.2. 膜の合成

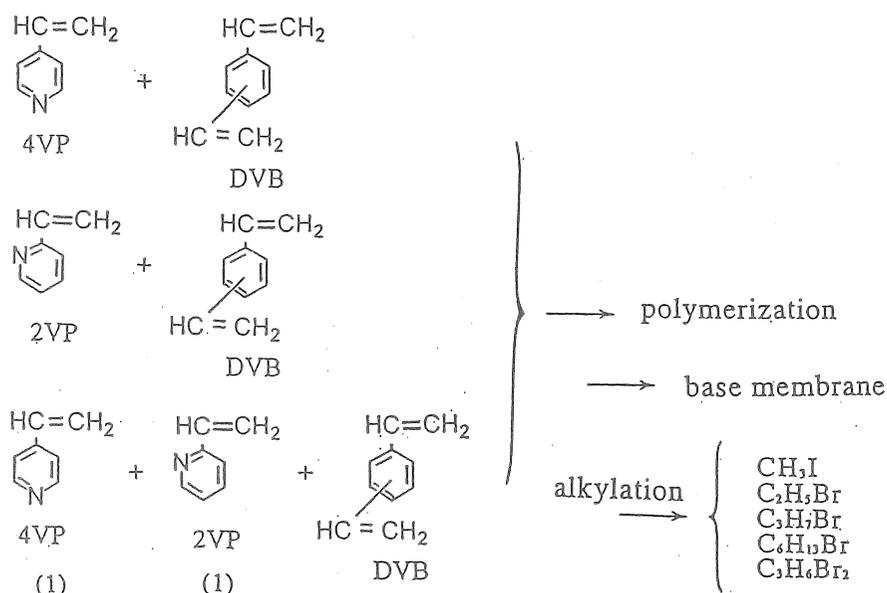
## 2.2. 膜の合成

### 2.2.1. ビニルピリジン類とジビニルベンゼン共重合体からなる膜

次の三種の共重合膜を合成した。

- a) 2-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合膜 (2VP-DVB)
- b) 2-ビニルピリジン-4-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合膜  
(但し、2-ビニルピリジンと4-ビニルピリジンの等量比; 1 : 1) (2VP-4VP-DVB)
- c) 4-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合膜 (4VP-DVB)

但しピリジン環の効果を見るためにイオン交換容量は約 3.0 meq/g dry膜と高くし、ジビニルベンゼンの含量も5%と低くした。この三種の膜は沃化メチルの他アルキル鎖長の異なる種々のアルキルハライドと反応させた。また二臭化物を用いて架橋反応も試みた。

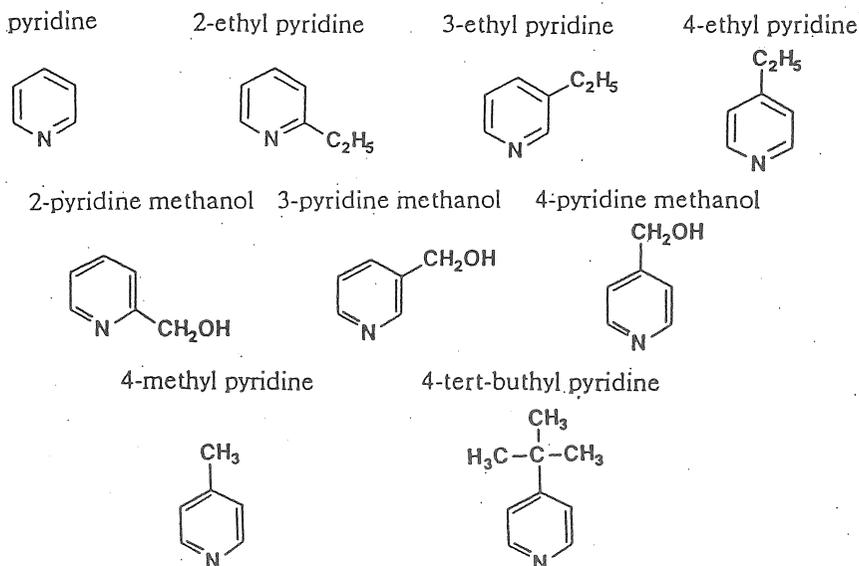


### 2.2.2. 種々のピリジニウム誘導体を陰イオン交換基とする陰イオン交換膜

ジビニルベンゼンとクロルメチルスチレンの共重合体膜 (ジビニルベンゼン含量10%) に次に示すピリジン誘導体を反応させた。

- ・疎水性基を有するピリジン誘導体: 2-エチルピリジン、3-エチルピリジン、4-エチルピリジン
- ・親水性基を有するピリジン誘導体: 2-ピリジンメタノール、3-ピリジンメタノール、4-ピリジンメタノール
- ・疎水性度の異なるピリジン誘導体: 4-メチルピリジン、4-エチルピリジン、4-tert-ブチルピリジン及びピリジン

これらはエチルアルコールを溶媒として0.5 mol/lの濃度で65℃で 72 時間膜を浸漬加熱して反応させた。次に反応させたピリジン誘導体を示す。



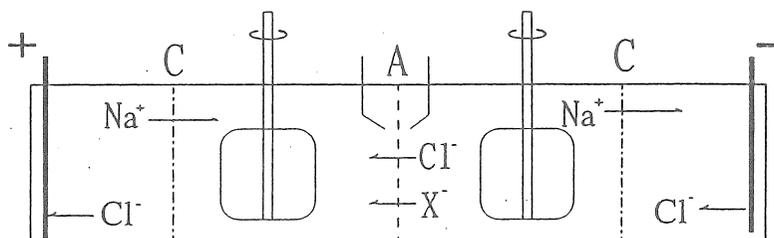
### 2.3. 陰イオン間選択透過性の測定

図1に示す4室セルを用い、中央に測定する膜(2.0 cm×5.0 cm)を配し、両側に測定溶液(Na<sup>+</sup>濃度:0.01, 0.04, 0.15, 0.5N; F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>とCl<sup>-</sup>は等量で1:1)100 ccを入れ、両電極室には中央の部屋のNa<sup>+</sup>と同じ濃度のNaCl溶液を入れ十分に攪拌し(1500 ± 100 rpm)、電流密度は塩濃度に応じて変えて(0.5N:10mA/cm<sup>2</sup>; 0.15:3mA/cm<sup>2</sup>; 0.04N:1mA/cm<sup>2</sup>; 0.01N:1mA/cm<sup>2</sup>)電気透析した。電気透析後両室の各種イオン濃度変化から次の式に従って相対輸率を計算した。

$$\text{相対輸率 } P_{Cl^-}^A = \frac{t_A / t_{Cl^-}}{C_A / C_{Cl^-}}$$

$t_A, t_{Cl^-}$  : 膜中のAイオンとCl<sup>-</sup>の輸率  
 $C_A, C_{Cl^-}$  : 電気透析中のAイオンとCl<sup>-</sup>の平均濃度

尚各陰イオンの濃度の分析はイオンクロマトグラフィーによって行った。



Effective membrane area : 10 cm<sup>2</sup> (2.0 cm × 5.0 cm).

Capacity of each compartment : 100 ml.

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

A : anion exchange membrane to be measured.

X<sup>-</sup> = SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>.

Fig.1 Apparatus to measure relative transport number.

### 3. 研究結果及び考察

#### 3.1. 膜の性質

##### 3.1.1. 種々のビニルピリジン類から合成した膜

次にそれぞれの膜の電気化学的性質を示す。

##### 3.1.1.1. 4-ビニルピリジンとジビニルベンゼン共重合体膜を各種アルキル剤でアルキル化した膜

Table 1. Characteristics of Anion Exchange Membranes

Name	M-4V-1	M-4V-2	M-4V-3	M-4V-6	M-4V-2C
Base Membrane	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB
Alkyl Agent	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br
Electrical Resist <sup>a)</sup>	1.4	1.1	1.3	3.3	2.1
Transport NO. <sup>b)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>c)</sup>	3.33	3.31	3.14	2.84	3.29
Water Content <sup>d)</sup>	0.48	0.47	0.46	0.25	0.34
Thickness(mm)	0.151	0.156	0.154	0.152	0.140
Quaternary <sup>e)</sup>	0.99	0.95	0.95	0.94	0.91
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC

a)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ; After immersing the membrane into NH<sub>3</sub> solution.

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

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

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

e) Quaternary ammonium/total Ion exchange Capacity.

##### 3.1.1.2. 4-ビニルピリジン-2-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合体膜を各種アルキル化剤でアルキル化した膜

Table 2. Characteristics of Anion Exchange Membranes

Name	M-4V-2V-1	M-4V-2V-2	M-4V-2V-3	M-4V-2V-6	M-4V-2V-2C
Base Membrane	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB	4VP-DVB
Alkyl Agent	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> Br
Electrical Resist <sup>a)</sup>	1.5	2.1	2.1	4.1	2.6
Transport NO. <sup>b)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>c)</sup>	3.33	3.31	3.14	2.84	3.29
Water Content <sup>d)</sup>	0.46	0.46	0.44	0.31	0.31
Thickness(mm)	0.141	0.148	0.147	0.149	0.142
Quaternary <sup>e)</sup>	0.95	0.54	0.51	0.51	0.62
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC

a)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  ; After immersing the membrane into NH<sub>3</sub> solution.

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

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

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

e) Quaternary ammonium/total Ion exchange Capacity.

### 3.1.1.3. 2-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合体膜を各種アルキル化剤でアルキル化した膜

Table 3. Characteristics of Anion Exchange Membranes

Name	M-2V-1	M-2V-2	M-2V-3	M-2V-6	M-2V-2C
Base Membrane	2VP-DVB	2VP-DVB	2VP-DVB	2VP-DVB	2VP-DVB
Alkyl Agent	CH <sub>3</sub> I	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> Br	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> Br
Electrical Resist <sup>a)</sup>	2.0	160	320	360	5.0
Transport NO. <sup>b)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>c)</sup>	2.88	2.99	2.60	3.20	2.86
Water Content <sup>d)</sup>	0.41	0.40	0.40	0.33	0.38
Thickness(mm)	0.138	0.133	0.136	0.135	0.139
Quaternary <sup>e)</sup>	0.81	0.08	0.07	0.05	0.27
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC	PVC

a)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; After immersing the membrane into NH<sub>3</sub> solution.

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

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

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

e) Quaternary ammonium/total Ion exchange Capacity.

## 3.2. 各種ピリジニウム誘導体を陰イオン交換基とする陰イオン交換膜 次にそれぞれの膜の電気化学的性質を示す

### 3.2.1. エチルピリジン類を反応した膜

Table 4. Characteristics of Anion Exchange Membranes used in this Study

Name	M-EPy-2	M-EPy-3	M-EPy-4	M-Py
Pyridine Derivatives	2-Ethyl pyridine	3-Ethyl pyridine	4-Ethyl pyridine	pyridine
Electric Resist. <sup>1)</sup>	13.4	1.9	2.6	1.0
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	1.00	1.72	1.70	1.87
Water Content <sup>4)</sup>	12.2	27.8	27.9	31.5
Thickness (mm)	0.117	0.136	0.135	0.132
Reinforcing	PVC	PVC	PVC	PVC

1)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; After immersing the membrane into NaCl solution.

2) Measured by electro dialysis with 0.5M sodium chloride solution at 2A/dm<sup>2</sup>.

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

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

### 3.2.2. ピリジンメタノール類を反応した膜

Table 5. Characteristics of Anion Exchange Membranes used in this Study

Name	M-PyM-2	M-PyM-3	M-PyM-4
Pyridine Derivatives	2-Pyridine Methanol	3-Pyridine Methanol	4-Pyridine Methanol
Electric Resist. <sup>1)</sup>	7.0	2.1	6.6
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	1.03	1.89	1.58
Water Content <sup>4)</sup>	21.7	24.5	20.8
Thickness (mm)	0.121	0.132	0.128
Reinforcing	PVC	PVC	PVC

- 1)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; After immersing the membrane into NaCl solution.
- 2) Measured by electro dialysis with 0.5M sodium chloride solution at 2A/dm<sup>2</sup>.
- 3) Meq./g-Cl<sup>-</sup> form dry membrane.
- 4) g-H<sub>2</sub>O/g-Cl<sup>-</sup> form dry membrane.

### 3.2.3. 4-アルキルピリジン類を反応した膜

Table 6. Characteristics of Anion Exchange Membranes used in this Study

Name	M-MPy-4	M-EPy-4	M-EFy-4
Pyridine Derivatives	4-Methyl Pyridine	4-Ethyl Pyridine	4-tert-Buthyl Pyridine
Electric Resist. <sup>1)</sup>	2.4	2.6	3.7
Transport No. <sup>2)</sup>	>0.98	>0.98	>0.98
Ion Exchange Capacity <sup>3)</sup>	1.80	1.70	1.49
Water Content <sup>4)</sup>	27.4	27.9	19.3
Thickness (mm)	0.137	0.135	0.134
Reinforcing	PVC	PVC	PVC

- 1)  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ; After immersing the membrane into NaCl solution.
- 2) Measured by electro dialysis with 0.5M sodium chloride solution at 2A/dm<sup>2</sup>.
- 3) Meq./g-Cl<sup>-</sup> form dry membrane.
- 4) g-H<sub>2</sub>O/g-Cl<sup>-</sup> form dry membrane.

## 3.3 陰イオン間選択透過性

### 3.3.1. ビニルピリジン類とジビニルベンゼンの共重合体からなる膜

各種アルキル化剤でピリジン環をアルキル化すると4-ビニルピリジンは極めて効率よくアルキル化されるが2-ビニルピリジンを一成分として含む膜はCH<sub>3</sub>Iによる場合を除き極めて反応が難しい。図2に塩濃度を変えたときの臭化物イオンの塩化物イオンに対する相対輸率を4VP-DVB, 2VP-4VP-DVB, 2VP-DVBの三種の膜をCH<sub>3</sub>Iでアルキル化したときの値について示している。(いずれもアルキル化率80%以上)。塩濃度の増加とともに臭化物イオ

ンの透過性は増加し、4VP-DVB の膜が最も臭化物イオンの透過性は小さい。

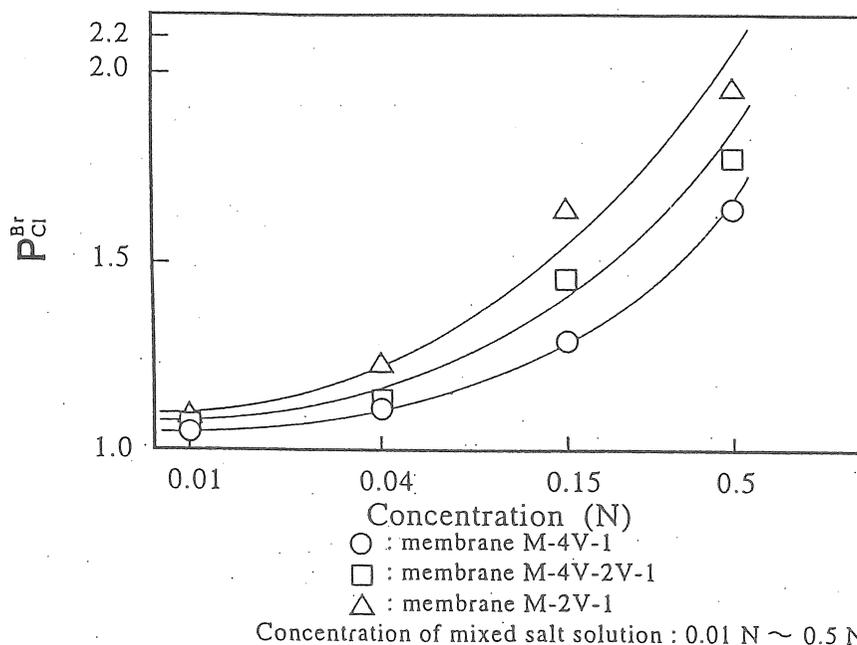


Fig.2 Effect of vinylpyridines of  $P_{Cl}^{Br}$

次にアルキル化剤のアルキル鎖長を変えたときの結果を図3に示している。4VP-DVB の場合はいずれのアルキル化剤で反応した場合も90%以上ピリジン環はアルキル化されているため、アルキル鎖長が長くなり、陰イオン交換基周辺が疎水性になるほど臭化物イオンの透過性は増加しているが、アルキル化試薬との反応率が低い2VP-DVB の膜ではアルキル化試薬のアルキル鎖長が長くなるほどやや下っている（電気透析は1.0N HClに浸漬してピリジニウム塩酸塩として行った）。

同様に $Cl^-$  に対する $F^-$  の選択透過性の結果を図4に示している。 $Cl^-$  に対する $F^-$  の透過性は $Br^-$  と $Cl^-$  の場合とは逆に陰イオン交換基が疎水性になるほど減少している。陰イオン交換基が疎水性になると、 $Cl^-$  に比較して水和数の少ない $Br^-$  の透過性は増大し、水和数の多い $F^-$  の透過性は減少している。そこでピリジン環に各種置換基が結合しているピリジン誘導体をクロルメチル基を有する膜状物に結合してハロゲンイオン間の選択透過性を測定した。

尚 $C_3H_7Br$ と $BrC_3H_6Br$ を比較した膜の結果は図5に示しているように、 $Cl^-$  に対して全てのイオン種の透過性が減少している。二臭化物で架橋反応が生起しているはずであり、篩効果が期待できると思われるが、 $C_3H_7Br$ の方が $Cl^-$  に対する各陰イオンの透過性が減少していることは二臭化物はピリジン環二個に一分子しか反応しないのに、一臭化物は各ピリジン環に一分子反応したため、膜内にプロピル基が多数導入されて篩効果が生じたのでは

ないかとも推測できる。

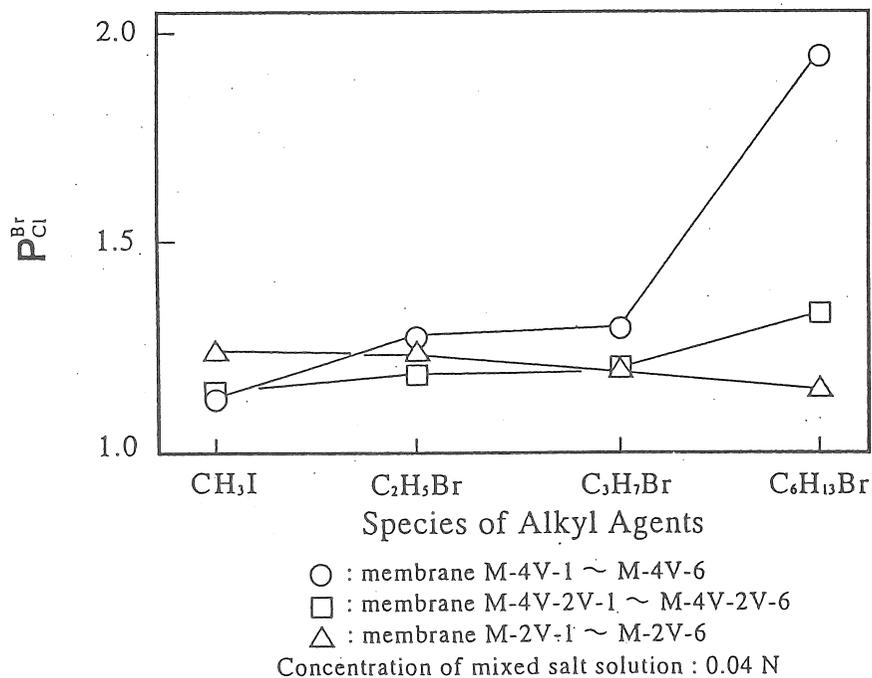


Fig.3 Effect of species of alkyl agents to pyridine unite on  $P_{Cl}^{Br}$

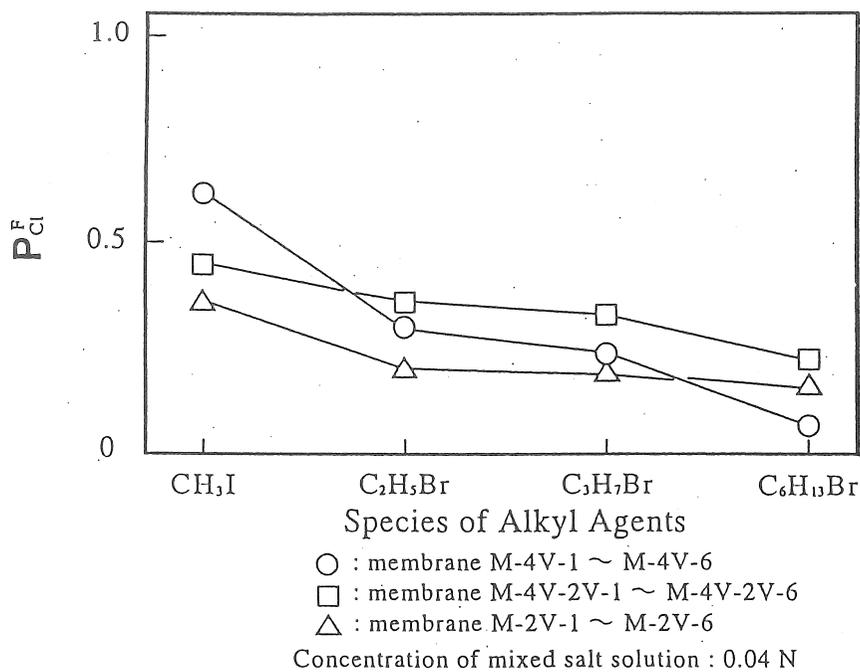


Fig.4 Effect of species of alkyl agents to pyridine unite on  $P_{Cl}^{F}$

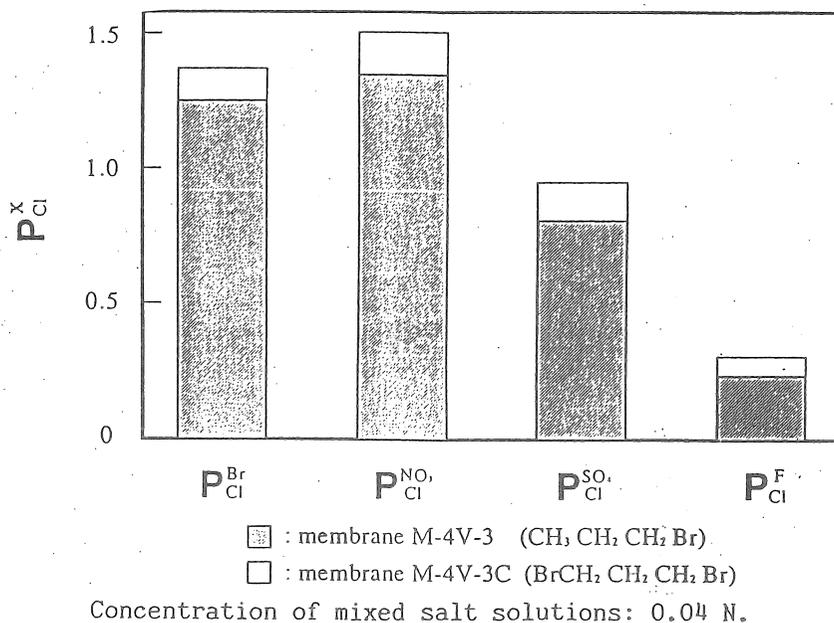


Fig.5 Effect of crosslinkage on relative transport number

### 3.2.2. ピリジン誘導体を陰イオン交換基とする陰イオン交換膜

クロルメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体膜に疎水性の置換基であるエチル基、親水性の置換基であるエタノール基、及び疎水性度の異なるメチル、エチル、tert-ブチル基を4-位に結合したピリジン類を結合させた膜のハロゲンイオン間の選択透過性を測定した。

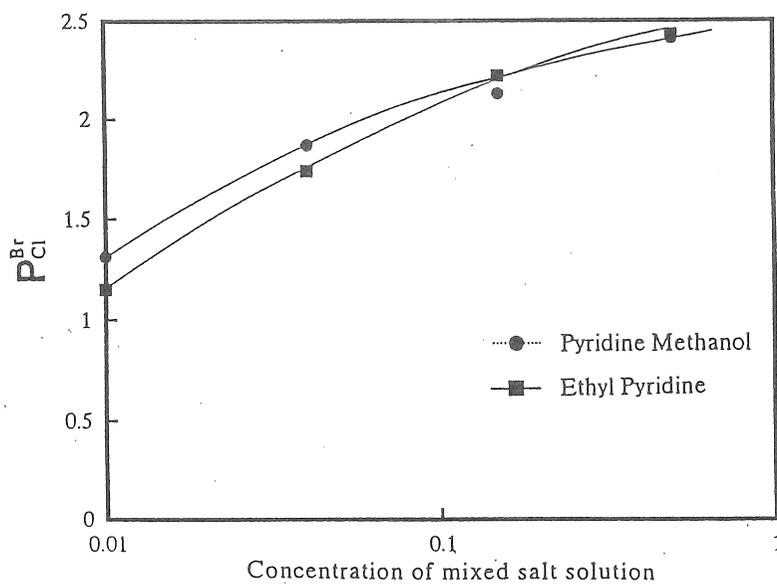


Fig. 6 Effect of concentration of solution on  $P_{Cl}^{Br}$

図6には塩濃度によるCl<sup>-</sup>に対するBr<sup>-</sup>の透過性の変化を反応率の高い4-ピリジンメタノールと4-エチルピリジンの膜で測定した結果を示している。大きな差異は認められなかった。

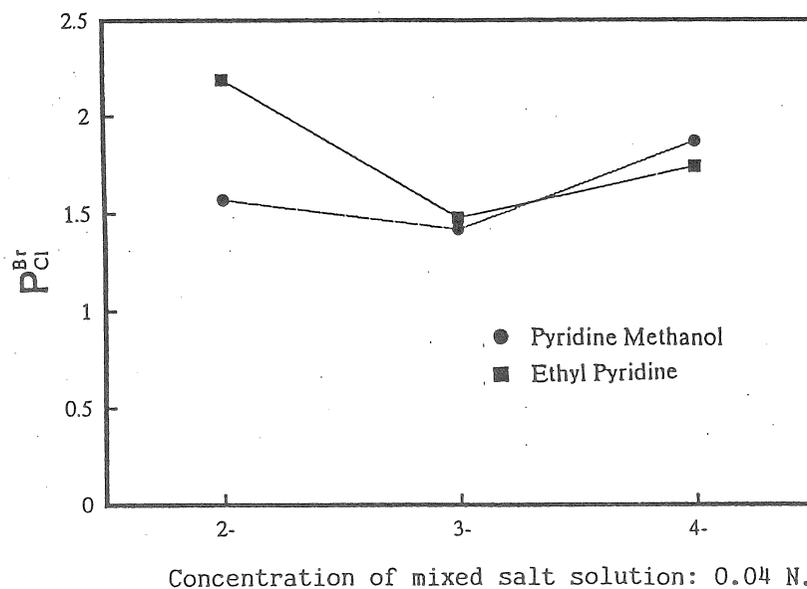


Fig. 7 Effect of 2-,3-,4-pyridine derivatives on  $P_{Cl}^{Br}$

ピリジン環への疎水基(エチル基)及び親水性(エタノール基)の結合位置の効果を検討したところ図7に示すように傾向としてピリジニウム塩基の近くの2-位にメタノール基があるとBr<sup>-</sup>は透過し難くなり、ピリジニウム塩基から離れるにつれて $P_{Cl}^{Br}$ は増加している。また疎水性基であるエチル基は逆の傾向で2-位に結合しているときはBr<sup>-</sup>は透過し

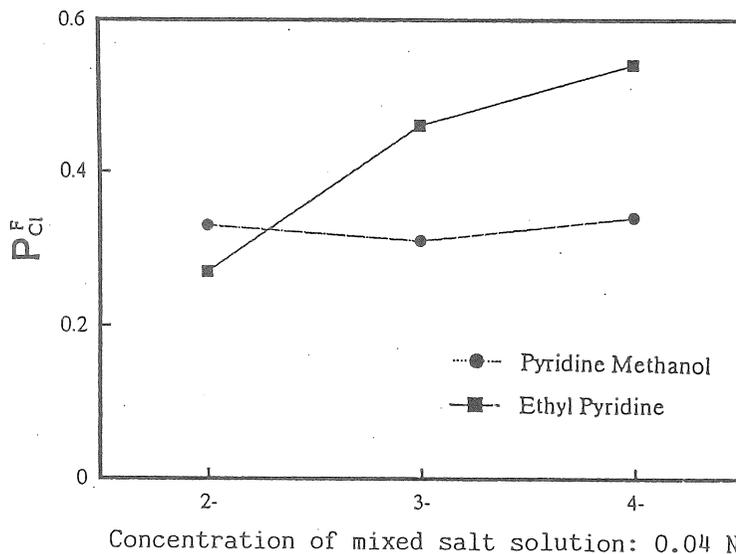


Fig. 8 Effect of 2-,3-,4-pyridine derivatives on  $P_{Cl}^{F}$

易く 3-,4-とBr<sup>-</sup> の透過性は減少している。図8にはCl<sup>-</sup> に対する F<sup>-</sup> の透過性の変化のピリジン環への置換基の位置による効果を示している。Br<sup>-</sup> とは逆に疎水性のエチル基が

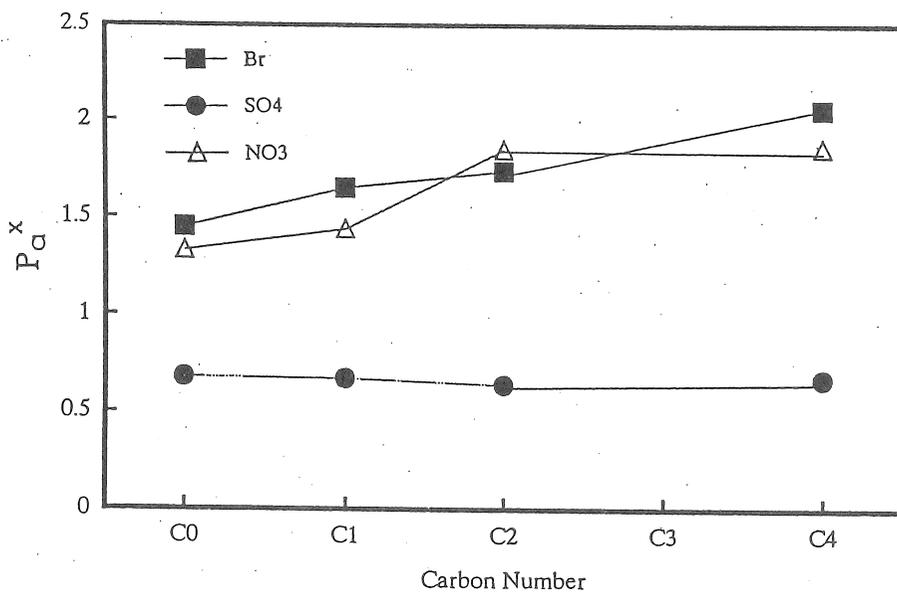


Fig. 9 Effect of carbon number of alkyl groups bonded to 4-position of pyridine on relative transport number between two anions.

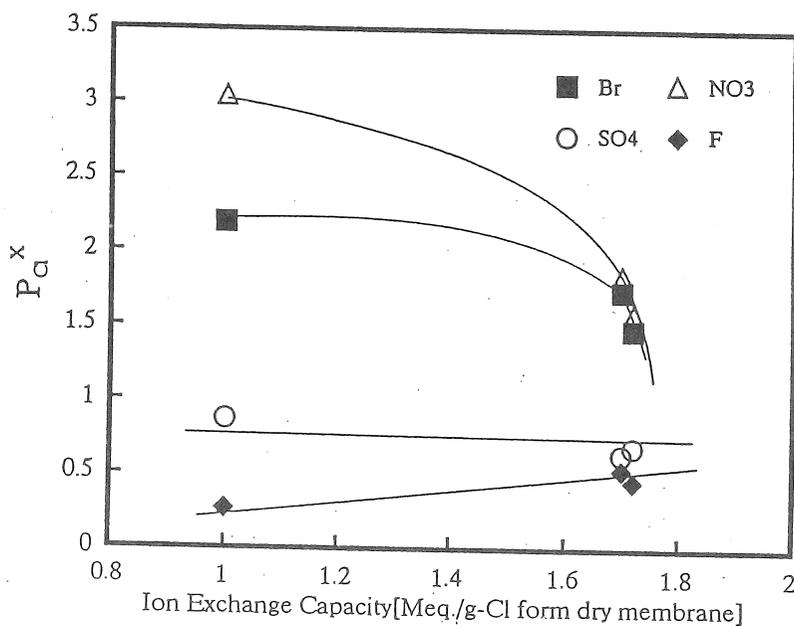


Fig. 10 Effect of ion exchange capacity on relative transport number between two anions (reacted with ethyl pyridines).

ピリジニウム基の近くに存在するとき、親水性の陰イオンである。F<sup>-</sup>の透過性は小さくピリジニウム基から離れるにつれてF<sup>-</sup>の透過性は増大している。ピリジンメタノールについては置換基の位置による透過性の大きな違いは認められなかった。

そこで疎水基の効果をみるために反応性の高い4-位に炭素数の異なる置換基を導入した膜を合成しCl<sup>-</sup>に対するBr<sup>-</sup>及びNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の選択透過性を測定した。置換基の全くないピリジンを結合した膜の結果も示している（図9）。明らかにCl<sup>-</sup>に比較して水和数の少ないBr<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の透過性は置換基の炭素数が増えるほど増加している。これは陰イオン交換基周辺の親水性度を変えた膜に於ける塩化物に対するBr<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の透過挙動と同じである。<sup>2)</sup>二価の陰イオンであり、親水性が大きいSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の透過性は置換基の炭素数によって殆んど影響はなかった。

イオン交換基の親水性、疎水性のみでなく、膜のイオン交換容量が膜全体の親水性、疎水性を更に大きく決めることから、エチルピリジン類を結合した膜のイオン交換容量とCl<sup>-</sup>に対するBr<sup>-</sup>、F<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の選択透過性を示しているのが図10である。エチルピリジン類を反応した膜はイオン交換容量の増加とともにCl<sup>-</sup>より水和数の少ないNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>は透過性は減少し、またF<sup>-</sup>の透過性は増加している。またSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>は殆んど変化しなかった。

### 3.2.3. 親水性有機物を存在させた膜での選択透過性

ピリジウム塩基に対して2-位に疎水性の基であるエチル基が存在すると臭化物イオンが膜透過し易くなり、同じく2-位にメタノール基があると臭化物イオンの透過性は減少すること、および陰イオン交換膜内を疎水性にすると臭化物イオンの透過性が增大することから、膜内に親水性有機物を導入（吸着）することを試みた。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類は陰イオン交換膜と親和性がよく、水よりも多く膜内に吸着されることが分ったため、まずジエチレングリコールを含浸した膜で電気透析した。

塩化物イオンに対する臭化物イオンの透過性がジエチレングリコールが存在しない場合より若干低下するが、電気透析中に膜から溶出する。そこで陰イオン交換膜の脱塩側にジエチレングリコールを含むNaCl-NaBrの1:1混合溶液を入れ脱着するジエチレングリコールを溶液から膜に吸着させながら電気透析した。その結果図11に示すように、溶液中へのジエチレングリコールの添加量の増加とともにP<sub>Cl<sup>-</sup>Br<sup>-</sup></sub>は低下し、P<sub>Cl<sup>-</sup>Br<sup>-</sup></sub>は0.78となった。（塩化物イオンが臭化物イオンより膜を透過し易い。）この挙動はP<sub>Cl<sup>-</sup>Br<sup>-</sup></sub>だけでなくP<sub>Cl<sup>-</sup>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></sub>についてもジエチレングリコールの添加量の増加とともにNO<sub>3</sub><sup>-</sup>の透過量は減少した。塩化物イオンに比較して水和数の少ないNO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>は膜内に親水性官能基を導入することによって低下することが分かる。

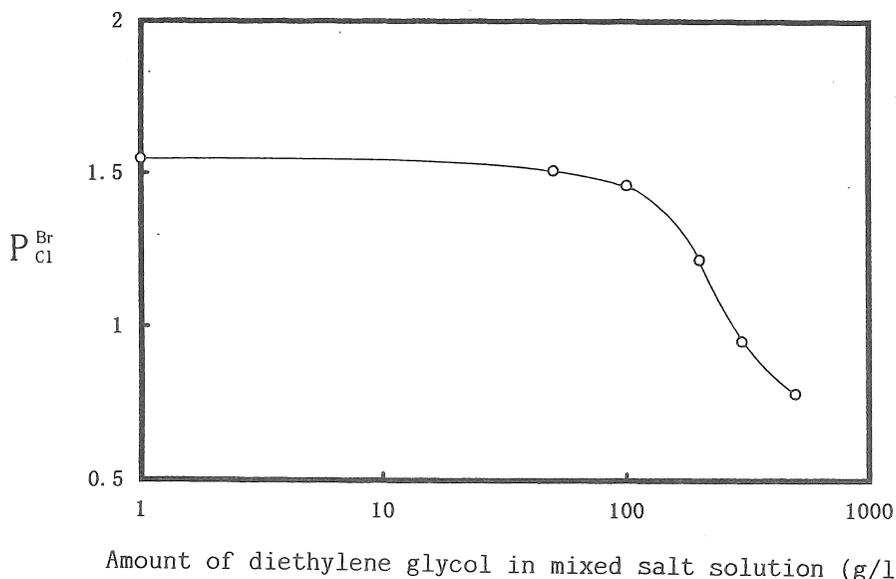


Fig. 11. Change in relative transport number of bromide ions to chloride ions by adding diethylene glycol in desalting side solution.

A 1:1 mixed salt solution of sodium bromide and sodium chloride was electrodialed (concentration of sodium ions: 0.4 N).

Anion exchange membrane (NEOSEPTA AM-1) had been equilibrated with ethylene glycol, electro dialysis was carried out using the membrane in the presence of various concentrations of diethylene glycol in the desalting side solution.

#### 4. 今後の課題

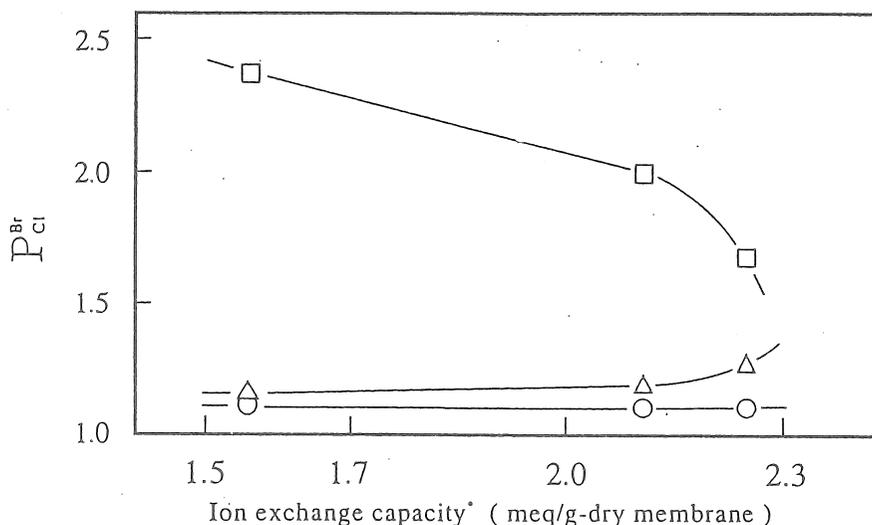
ハロゲンイオン間の分離が出来る膜を目指し一つの知見は得られた。ピリジン環類と特定のハロゲンイオンとの相互作用を期待したがピリジン環との特定の相互作用を期待することは難しく、膜構造、或いは陰イオン交換基周辺の雰囲気親水性にすれば塩化物イオンに比較して水和数が少ない、疎水性イオン $Br^-$ は透過し難く、水和数の多い親水性イオン $F^-$ は透過し易くなる。本来膜を透過し難いふっ化物イオンの膜透過を容易にするには膜内及び陰イオン交換基周辺の雰囲気親水性とする必要があるし、そのような膜構造を形成することが必要である。また臭化物イオンの膜透過を阻止するためにも同様のことが云える。従って現在のスチレン-ジビニルベンゼン系ではなくベンゼン環を含まない新しい膜原料を用いて製膜する必要がある。

今まで種々試みてきたハロゲンイオン間の分離の研究のうちで、図12にポリピロールと複合化した陰イオン交換膜の選択性(昨年度報告)を示している<sup>3)</sup>。膜はベンジルトリメチルアンモニウム塩基をイオン交換基とする膜を用いているが、 $Cl^-$ に対する $Br^-$ の透過性は或る程度押さえられている。ポリピロールは緻密なポリマーであり篩効果に基づくの

かポリピロールと特殊な相互作用をするためか分らない。膜を $\text{Cl}^-$  に比較して透過し易い  $\text{I}^-$  ,  $\text{Br}^-$  を益々透過するようにすること及び本来膜透過し難い  $\text{F}^-$  を益々透過し難くすることは自然の理に従うことであり容易であるが透過し易い、 $\text{I}^-$  ,  $\text{Br}^-$  の膜透過を抑えることは難しい。初期の目的として現在の市販の陰イオン交換膜の  $P_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-}$  は 1.6~2.0 であり、これを1/10にすることを目的として始めたが無理であった。しかしジエチレングリコールを陰イオン交換膜内に存在させることによって塩化物イオンに対して臭化物イオンの透過性が減少したことは ( $P_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-} = 0.78$ )、臭化物イオン難透過性ということだけに関しては大きな意味があると思う。原理が分かれば、これを膜内に如何に固定化するかである。ただ海水濃縮製塩用の膜という total の性能から見ると親水性基を膜内に多く導入すれば、浸透水量が増え、かん水濃度が上がらないという問題も生じるかも知れない。これはまた次のステップの研究課題といえる。

## 5. 文献

1. 今城靖雄、横井英人、吉川正和、讃井浩平、緒方直哉、 日化誌 1983, 875 (1983)
2. T. Sata, T. Yamaguchi and Matsusaki, J. Phys. Chem., 99, 12875 (1995)
3. 山口隆宣、松崎浩司、佐田俊勝、日本化学会、中国四国・九州支部合同大会 (松山) (平成7年10月21、22日)



□: NEOSEPTA membranes; ○: composite membranes prepared by immersing anion exchange membranes equilibrated with  $\text{FeCl}_3$  solution in pyrrole solution; △: composite membranes prepared by immersing the membranes equilibrated with pyrrole solution in  $\text{FeCl}_3$  solution. Ion exchange capacity shows values of anion exchange membranes used in this work; concentration of the mixed salt solution: 0.04 N.

Fig. 11 Effect of ion exchange capacity of anion exchange membranes on  $P_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-}$ .

No 9501

## Studies on Anion Exchange Membranes having Permselectivity between Halogen Ions

Toshikatsu Sata and Koji Matsusaki  
Faculty of Engineering, Yamaguchi University,

## Summary

One of the unsolved problems in ion exchange membranes is a lack of permselectivity of a specific ion though ions with different valence can be separated to some extent. In recent years, requirements for ion exchange membranes to separate ions with the same sign and same valence have been increasing: removal of nitrate ions from groundwater, decreasing permeation of bromide ions through the anion exchange membrane in sea water concentration, etc. In this work, trials to change permselectivity between halogen ions through the anion exchange membranes from their intrinsic values were made because most of anion exchange membranes selectively permeate bromide ions compared with chloride ions and fluoride ions are difficult to permeate through the membranes.

Though anion exchange groups of conventional anion exchange membranes are mainly benzyltrimethyl ammonium groups or N-methyl-pyridinium groups. Pyridinium groups are expected to make specific interaction between halogen ions. Thus, permselectivity between bromide ions and fluoride ions relative to chloride ions was examined by following membranes: 1) copolymer membranes of vinylpyridines-divinylbenzene (2-vinylpyridine-divinylbenzene, 2-vinylpyridine-4-vinylpyridine-divinylbenzene, 4-vinylpyridine-divinylbenzene) which were alkylated with different alkyl halides, and 2) copolymer membranes of chloromethylstyrene and divinylbenzene which reacted with pyridine derivatives such as ethylpyridines, pyridine methanols and 4-alkyl pyridines.

The anion exchange membrane from 4-vinylpyridine-divinylbenzene alkylated with methyl iodide showed the lowest permeation of bromide ions and the highest for fluoride ions among the anion exchange membranes of vinylpyridines-divinylbenzene. As the alkyl agent of pyridinium groups became hydrophobic, bromide ions easily permeated through the membranes. Crosslinking between pyridine unites with propyl dibromide did not decrease permeation of bromide ions.

The anion exchange membranes prepared from a membranous copolymer of chloromethylstyrene and divinylbenzene, and pyridine derivatives revealed that when hydrophilic groups such as methanol groups existed near pyridinium groups, fluoride ions easily permeated through the membranes compared with the membrane of which methanol groups existed in 4-position of pyridine, and bromide ions selectively permeated through the membranes in which hydrophobic groups such as ethyl groups existed near pyridinium groups.

From above results, permeation of anions through the anion exchange membranes was mainly controlled by balance of hydrophobicity and hydrophilicity of the ion exchange membranes with hydration of anions. To permeate selectively fluoride ions and bromide ions through the anion exchange membranes compared with chloride ions, the membrane should be strongly hydrophilic.

It is concluded that a new hydrophilic material except styrene-divinylbenzene copolymers should be explored for the matrix of the anion exchange membrane to achieve these selectivity.