

助成番号 0612

親水性高分子を用いたナノ構造制御イオン交換膜の開発

比嘉 充¹, 堀 憲次¹, 上村 明男², 遠藤 宣隆¹¹山口大学大学院理工学研究科, ²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た後、この膜を種々の条件下で熱処理し、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イオン交換膜の作製を行う。そしてこの膜のイオン透過特性や機械的強度の評価を行う。

【実験】<製膜> PVA と高分子アニオンとして PVA に数モル%のアニオン性モノマーを共重合したポリマーである AP-X (X = 2 or 4) を所定の割合でブレンドした水溶液をアクリル板状にキャストして 30°C のホットプレート上で乾燥することでフィルムを得た。そして減圧下で 180°C、30 分間、熱処理による物理的架橋を行った後、2 M Na₂SO₄ 溶液に浸漬させた後、様々な濃度のグルタルアルデヒド (GA) 溶液に 24 時間浸漬することで化学的架橋を行い、ナノクラスター構造を有する陽イオン交換膜を作製した。<膜含水率> 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。<膜荷電密度の測定> 試料膜を濃度の異なる KCl 溶液中で膜電位を測定することで膜荷電密度を算出した。<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°C 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 R_m を測定した。

【結果と考察】この膜の含水率は荷電基量の増加と共に増加し、また GA 濃度の増加に伴い減少した。最大破断応力は膜含水率の増加に伴い減少したが、同条件でのスチレンージビニルベンゼン系イオン交換膜以上の強度を示した。イオン選択的透過性の指標となる膜荷電密度は高分子アニオン含有量の増加に伴い増加した後、最大値を示してその後減少した。膜荷電密度の最大値は GA 架橋濃度の増加と共に増加し、最大値を取る高分子アニオン含有量の値が大きくなった。また膜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。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。本研究の結果から、本研究で作製した陽イオン交換膜の機械的強度、イオン選択的透過性、膜抵抗は膜の含水率に依存することが判明した。本研究で作製した親水性陽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さらに高荷電密度、かつ低膜抵抗の膜の作製可能であることが示唆された。また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。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。

1. 研究目的

現在、イオン交換膜は幅広い分野で応用されている¹⁾。これらの実用化されているイオン交換膜の多くはスチレンージビニルベンゼン系やパーフルオロカーボン系などの疎水性高分子のマトリクスが用いられている。しかしこれらの膜は製造過程や廃棄過程において有機溶媒を使用し、ハロゲンを含むため低負荷環境の膜の開発が求められている。またマトリクスが疎水性であるため、臭素イオンなどの疎水性イオンを選択的に透過させるなど問題点がある。

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²⁻⁸⁾。

これまで申請者は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) 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⁹⁻¹¹⁾。特に最近、ビニルアルコール基と荷電ビニルモノマーの共重合体である高分子電解質と PVA をブレンドし、階層的

な架橋を行うことで高分子電解質が溶解せず、Nafion®膜類似の構造を有するナノクラスター構造が形成されることを見出した。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 Fig. 1 に示すように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®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。

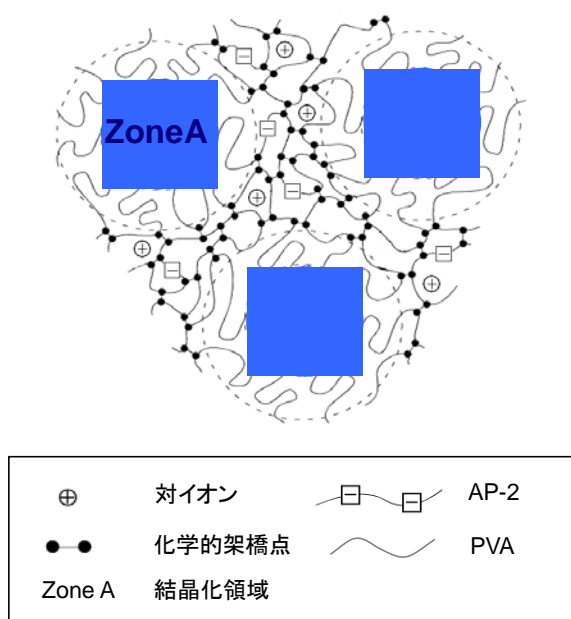


Fig. 1 Schematic diagram of micro-structure of poly anion/PVA blend ion-exchange membrane.

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イオン交換膜の作製を行う。そしてこの膜におけるイオン透過性と機械的強度の評価を行う。

2. 研究方法

2.1 陽イオン交換膜の作製

PVA と高分子アニオンとして Fig. 2 に示す PVA に数モル%のアニオン性モノマーを共重合したポリマーである AP-X (X = 2 or 4) を所定の割合でブレンドした水溶液をアクリル板状にキャストして 30°C のホットプレート上で乾燥することでフィルムを得た。そして減圧下で 180°C、30 分間、熱処理による物理的架橋を行った後、2 M Na₂SO₄ 溶液に浸漬させた後、様々な濃度のグルタルアルデヒド (GA) 溶液に 24 時間浸漬することで化学的架橋を行い、Fig. 1 に示すナノクラスター構造を有する陽イオン交換膜を作製した。

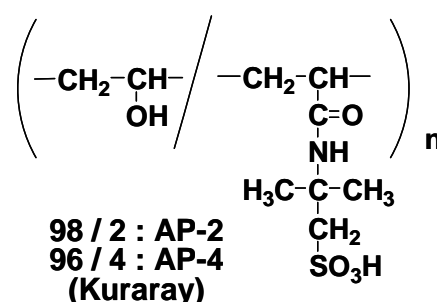


Fig. 2 Chemical structure of polyanion AP-X.

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 膜荷電密度の算出

得られた膜のイオン選択的透過性を評価するために膜電位を測定することでこの膜の荷電密度を算出した。膜電位は Fig. 3 に示される二つのセル間に挟み、セルに濃度の異なる KCl 水溶液を入れて、両セルの濃度比 $r = 5$ に保持した状態で両セルの濃度を変化させて膜電位を測定した。このとき電位は高濃度側を基準とした。低濃度側 KCl 濃度と測定膜電位との関係は式(2)に示す Teorell-Meyer and Sievers 理論式¹²⁻¹³⁾を用いて解析することで膜荷電密度を算出した。

ここで $W = (\omega_c - \omega_a)/(\omega_c + \omega_a)$ 、 $\Delta\phi$: 膜電位 [V]、 C_x : 膜荷電密度 (荷電基の符号を含む) [mol m⁻³]、 C_0 : 低濃度側セルの塩濃度 [mol m⁻³]、 ω_c 、 ω_a : カチオン、アニオンの移動度 [mol m² J⁻¹s⁻¹]、 F : ファラデー定数 [C mol⁻¹]、 R : ガス定数 [J K⁻¹ mol⁻¹]、 T : 絶対温度 [K]である。

2.4 膜抵抗測定

Fig. 4 に示す自作のセルに測定膜を挟み、LCR メーターを用いて 25°C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式(3)より膜抵抗 R_m を測定した。

$$R_m = R_1 - R_0 \quad (3)$$

ここで、 R_1 は膜をセットしたときの抵抗、 R_0 は膜なしの抵抗である。

2.5 機械的強度測定

得られた膜の機械的強度は島津小型卓上試験機 EZTest シリーズ (SHIMAZU, EZ-Test500N) を用いて応力-歪曲線を測定することで評価した。まず湿潤状態の試料を JIS 規格のポンチを用いて幅 2 mm、長さ 3 cm のダンベル状に切り抜き、挟み評点間距離 2 cm、25°C で測定を行った。測定した応力-歪曲線から最大破断応力、ヤング率を算出した。

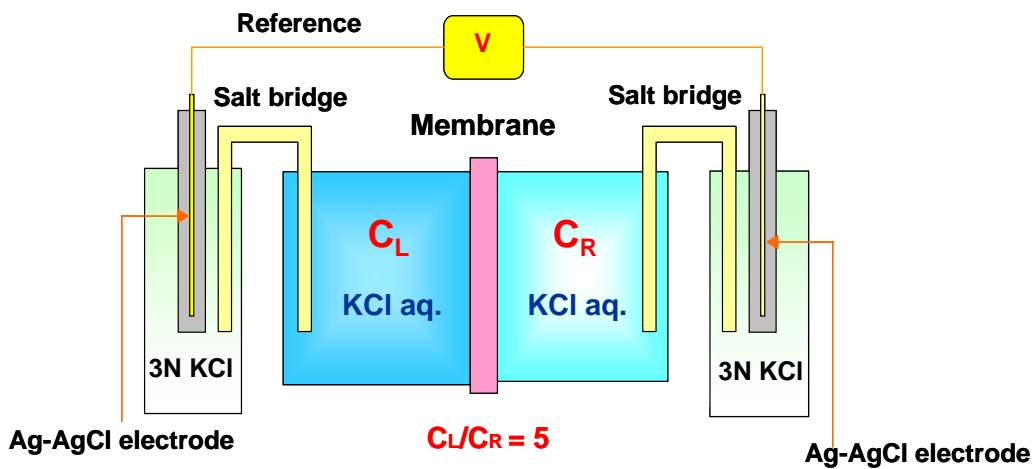


Fig. 3 Apparatus for the membrane potential measurements.

$$\Delta\phi = -\frac{RT}{F} \ln \left(r \frac{\sqrt{Cx^2 + (2Co)^2} - Cx}{\sqrt{Cx^2 + (2rCo)^2} - Cx} \right) - \frac{RT}{F} W \ln \left(r \frac{\sqrt{Cx^2 + (2rCo)^2} - CxW}{\sqrt{Cx^2 + (2Co)^2} - CxW} \right) \quad (2)$$

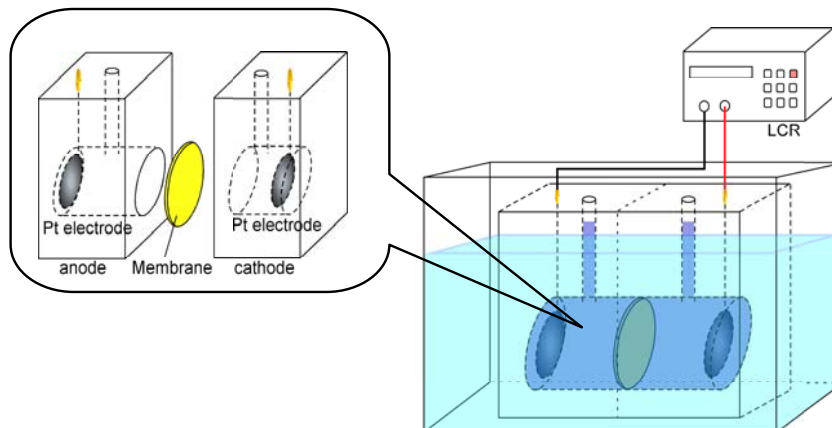


Fig. 4 Apparatus for the membrane resistance measurements.

3. 研究結果と考察

3.1 膜含水率と高分子アニオン含有量との関係

膜含水率は後述するように膜荷電密度及び膜抵抗の値に大きな影響を与える。Fig. 5 に種々の GA 濃度で作製した陽イオン交換膜の膜含水率と高分子アニオン含有量との関係を示す。膜含水率は高分子電解質含有量が増加するとともに増加した。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。

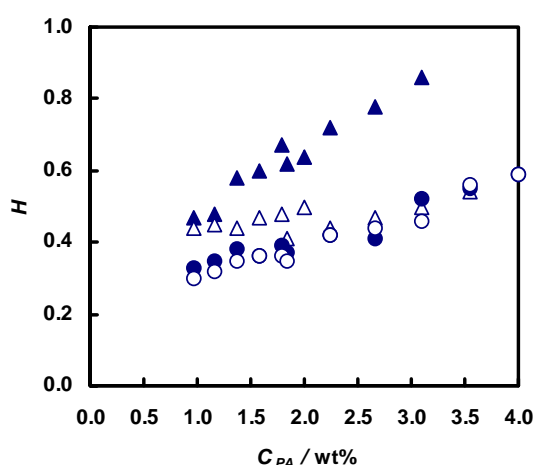


Fig. 5 Water content, H , of the cation-exchange membranes as a function the polyanion content, C_{PA} , Annealing temp. T_a : 180°C. ●: GA 0.05 vol%; ○: GA 0.075 vol%; ▲: GA 0.075 vol%; △: GA 0.15 vol%.

3.2 機械的強度の膜含水率依存性

Fig. 6 に作製した陽イオン交換膜の最大破断応力と膜含水率の関係を示す。ばらつきがみられるが図から含水率が上昇するにつれて最大破断応力が減少していることが分かる。これは単位断面積あたりのポリマーマトリクス量が含水率の増加と共に低下するためである。荷電基量増加による含水率の増加、即ち膜の膨潤を抑制するために GA 濃度を増加させて架橋を行うと、最大破断応力は低下した。またここでは示していないが、GA 濃度の増加と共にヤング率が増加しており、このことから GA 濃度を上げると膜が堅くかつ脆い構造となることが判明した。同条件で測定した支持材を有する市販のイオン交換膜の最大破断強度は 19 MPa であり、本研究で作製したイオン交換膜は支持材がなくても高い機械的強度を示した。

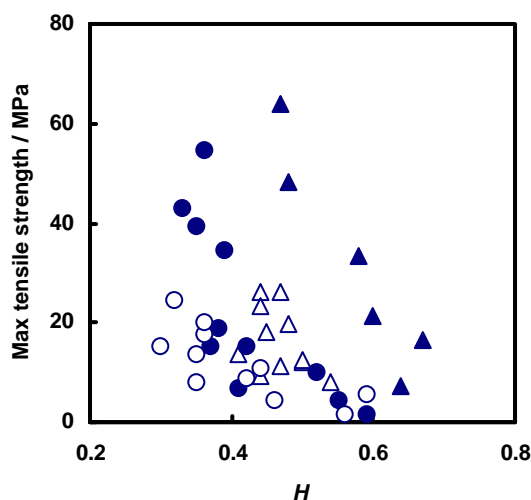


Fig. 6 Max. tensile strength of the AP-x membranes as a function of water content, H , in the membrane at 25°C. Annealing temp. T_a : 180°C. GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

3.3 膜荷電密度と高分子アニオン含有量との関係

Fig. 7 に作製した陽イオン交換膜の膜荷電密度と高分子カチオン含有量との関係を示す。膜荷電密度は GA 濃度が 0.01 vol% の膜を除いて高分子アニオン含有量の増加と共に増加した後、最大値を示して減少した。これは膜荷電密度がイオン交換容量を膜含水率で割った値で定義され、高分子アニオン含有量の増加と共にイオン交換容量は増加するが、一方、Fig. 5 に示すように膜含水率は高分子アニオン含有量の増加と共に増加する。そして低い高分子アニオン含有量では膜含水率の増加率は低いが、高分子アニオン含有量が高くなると、急激に膜含水率が増加するため、この領域では膜荷電密度が減少すると考えられる。また、膜荷電密度の最大値は GA 架橋濃度の増加と共に増加し、最大値を取る高分子含有量の値が大きくなる。これは GA 架橋濃度を高めて架橋が増加すると膜含水率が抑えられるためであると考えられる。このことから GA で架橋を行うことで、膜の荷電密度を制御できることが可能であるといえる。

同条件下で測定した Nafion®117 膜の荷電密度は 0.9 mol dm⁻³ であり、本研究で作製した GA 濃度が 0.15 vol% の膜は Nafion®117 膜よりも高い膜荷電密度を示した。

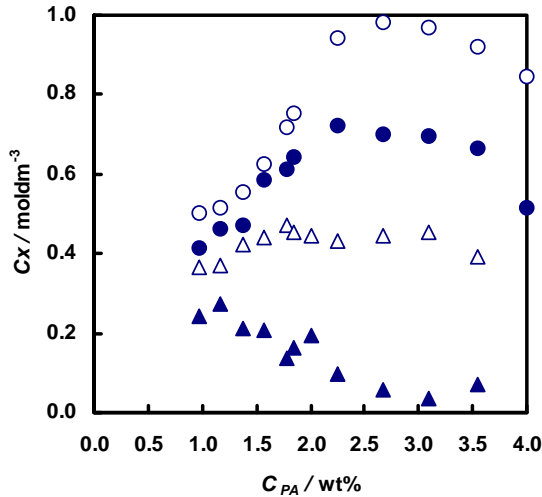


Fig. 7 Membrane charge density, C_x , of the cation exchange membranes as a function of the polyanion content, C_{PA} . Annealing temp. T_a : 180°C. GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

3. 4 膜荷電密度の膜含水率依存性

Fig. 8 に作製した陽イオン交換膜の膜荷電密度と膜含水率との関係を示す。膜含水率と高分子アニオン含有量との関係と同様に、膜含水率が増加するにつれて膜荷電

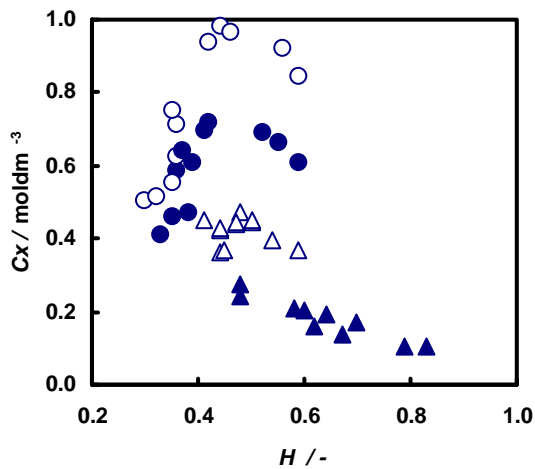


Fig. 8 Membrane charge density, C_x , of the cation exchange membranes as a function of the membrane water content, H . Annealing temp. T_a : 180°C. GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

密度は GA 0.01 vol%を除いて増加し、最大値を示した後、減少した。この最大値は GA 濃度が増加すると増加したが、最大値を示す含水率の値は GA 濃度に依らず、ほぼ 0.45 であった。これは、本研究における膜作製条件下においては化学的架橋条件を変化させても、膜含水率が 0.45 以上になると高分子アニオン含有量の増加と共に急激に膜

含水率が増加するためであると考えられる。

3. 5 膜抵抗の膜含水率依存性

Fig. 9 に作製した陽イオン交換膜の膜抵抗と膜含水率との関係を示す。膜含水率が増加するにつれて膜抵抗は急激に減少した。

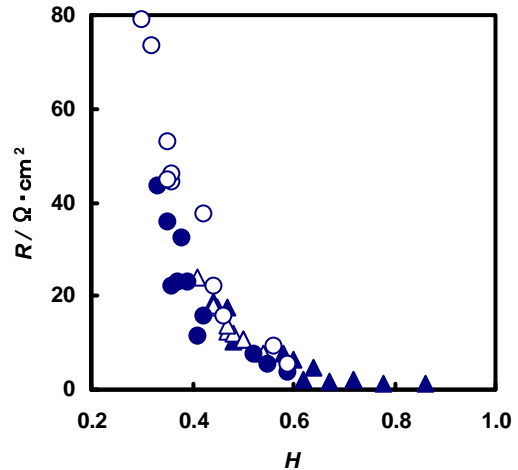


Fig. 9 Membrane resistance, R , of the cation exchange membranes as a function of the water content, H . Annealing temp. T_a : 180°C. GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

Fig. 10 に示す微多孔膜モデルにおいて膜中の溶質が透過可能な i 番目の微多孔の断面積を s_i とすると、この微多孔の断面積の総和と膜断面積 S の比は空孔率 ε で

$$\varepsilon = \frac{\sum s_i}{S} \quad (4)$$

で定義され、また各微多孔の長さの平均を λ とすると、この値に対する膜厚の比は曲路率 θ として

$$\theta = \frac{\lambda}{d} \quad (5)$$

のように定義される。また Mackie and Mares 理論式¹⁴⁾より、空孔率は膜含水率 H と以下の関係

$$\varepsilon = H \quad (6)$$

が成り立ち、また曲路率 θ と下式

$$\theta = \frac{H}{2-H} \quad (7)$$

の関係が成り立つ。膜中イオン移動度 $\bar{\omega}_i$ は溶液中イオン移動度 ω_i と

$$\bar{\omega}_i = (\varepsilon/\theta^2)\omega_i \quad (8)$$

の関係が成り立ち、また膜抵抗 R_m は膜中イオン移動度に反比例するため、膜抵抗と膜含水率は以下の関係式が成り立つことが予測される。

$$R_m \propto \frac{(2-H)^2}{H^3} \quad (9)$$

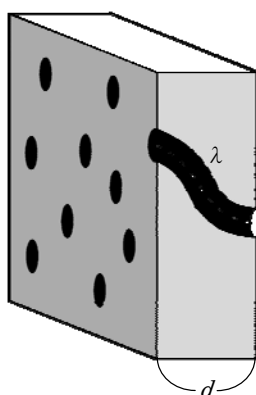


Fig. 10 Schematic diagram of a micro-pore model for membrane separation.

Fig. 11に膜抵抗と膜含水率の関数 $(2-H)^2/H^3$ との関係を示す。式(9)で予測されるように、膜抵抗は $(2-H)^2/H^3$ と比例関係を示した。この結果は本研究で作製した陽イオン交換膜の膜抵抗は膜含水率から容易に推測することが出来ることを示している。またGA濃度が0.15 vol%の膜においては他の膜と比較して低含水率領域での膜抵抗が高くなる傾向がみられる。これは高濃度でGA架橋することで膜構造が緻密になり、低含水率膜における膜中イオン移動度の低下が顕著になったと考えられる。

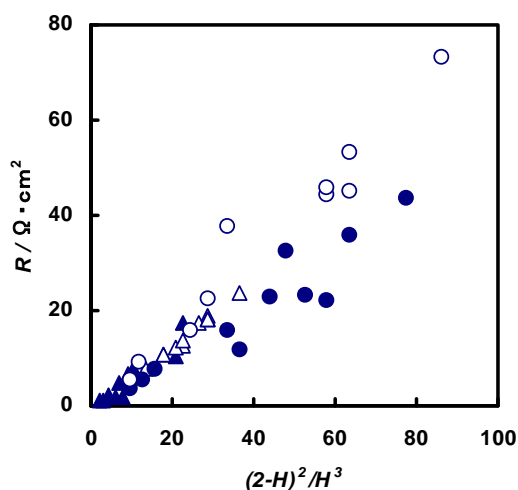


Fig. 11 Membrane resistance, R , of the cation exchange membranes as a function of water content, $(2-H)^2/H^3$. Annealing temp. T_a :180°C.
GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

3.6 膜抵抗と膜荷電密度の関係

Fig. 12 に作製した陽イオン交換膜の膜抵抗と膜荷電密度の関係を示す。ここで膜荷電密度が高い膜ほど高いイオン選択的透過性を示し、かつ膜抵抗が低いほどエネルギー効率の優れた膜であるといえる。つまりこの図で右下に位置する膜が高性能なイオン交換膜であることを示す。作製した膜は架橋剤濃度が高くなるほど、高い膜荷電密度で、低い膜抵抗を有する性能を示している。そして 0.15 vol% GA 架橋膜では市販されているパーフルオロカーボン系イオン交換膜とほぼ同等なイオン選択性を有する事が判明した。またこの図により 0.075 vol%以上の高 GA 濃度において化学的架橋を行った膜ではそれ以下の高 GA 濃度の膜とは異なる挙動を示している。例えば図中において白丸(○)で表される 0.15 vol% GA 架橋膜において、高分子アニオン含有量が低い膜は膜抵抗が高く、かつ膜荷電密度も低い(図中最上部)。膜中の高分子アニオン含有量が増加するに従い、膜抵抗は低下するが、膜荷電密度は増加している。つまり右肩下りの傾向を示している。しかしさらに高分子アニオン含有量が増加すると、膜抵抗は減少するが、同時に膜荷電密度も減少し、先ほどとは逆の傾向を示している。これは Fig. 7 における高分子アニオン含有量が高い領域での膜荷電密度の減少に対応しており、この原因は Fig. 5 に示す膜含水率の増加に起因する。

これらの結果より、本研究で作製した膜は 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

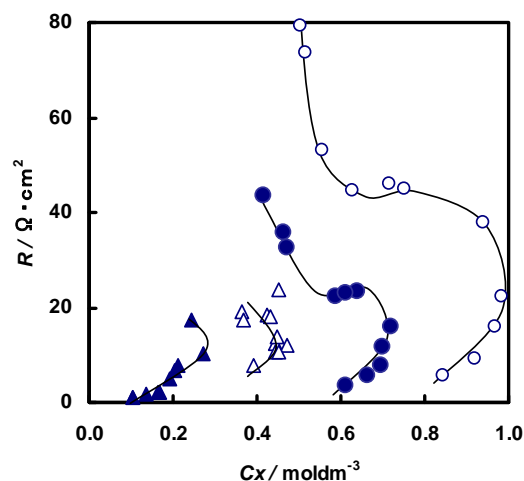


Fig.12 Membrane resistance, R , of the cation exchange membranes as a function of membrane charge density, C_x . Annealing temp. T_a :180°C.
GA content: ▲; 0.01 vol%, △; 0.05 vol%, ●; 0.075 vol%, ○; 0.15 vol%.

化学的架橋の条件を変化させることで、イオン交換膜の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。より高性能なイオン交換膜を作製するためには Fig. 1 に示す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。

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親水性陽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 GA 濃度の増加に伴い減少した。この膜の最大破断応力は膜含水率の増加に伴い減少し、同条件でのスチレンジビニルベンゼン系イオン交換膜と比較すると、架橋条件や荷電基量によっては市販膜以上の機械的強度を示した。

イオン選択的透過性の指標となる膜荷電密度は高分子アニオン含有量の増加に伴い増加した後、最大値を示してその後減少した。膜荷電密度の最大値は GA 架橋濃度の増加と共に増加し、最大値を示す高分子アニオン含有量の値が大きくなった。

この陽イオン交換膜の膜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。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。

本研究の結果から、本研究で作製した陽イオン交換膜の機械的強度、イオン選択的透過性、膜抵抗は膜の含水率に依存することが判明した。

本研究で作製した親水性陽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。また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。

本研究で作製したイオン交換膜はスチレン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 と高分子アニオンをブレンドした陽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陰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アニ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、モザイク荷電膜の作製が可能である。

参考文献

- [1] T. Sata, *J. Membr. Sci.*, 93, 117 (1994).
- [2] T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 3, 467 (1982).
- [3] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *Solid State Ionics*, 176, 117 (2005).
- [4] M.-S. Kang, Y.-J. Choi, S.-H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 207, 157 (2002).
- [5] 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).
- [6] T. Yamakawa, S. Ishida, M. Higa, *J. Membr. Sci.* 250, 61 (2005).
- [7] D. S. Kim, H. B. Park, J. W. Rhim and Y. M. Lee, *J. Membr. Sci.*, 240, 37 (2004).
- [8] Y.-J. Choi, J.-M. Park, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, *J. Membr. Sci.*, 250, 295 (2005).
- [9] M. Higa, T. Yamakawa, C. Miyamoto, Arifal, N. Endo and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, 30, 409 (2005).
- [10] M. Higa and T. Yamakawa, *J. Phys. Chem. B*, 108, 16703 (2004).

- [11] T. Yamakawa, C. Miyamoto, S. Ishida, M. Higa and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. J.*, 29, 2599 (2004).
[12] T. Teorell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 33, 282(1935).
[13] K. H. Meyer and J.-F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, 19, 649(1936).
[14] J. S. Mackie, P. Meares, *Proc. Roy. Soc. London*, Ser. A232, 498 (1955).

No. 0612

Development of Hydrophilic Polymer Based Ion-Exchanged Membranes Having Nano-Order Charged Structure

Mitsuru Higa¹, Kenji Hori¹, Akio Kamimura² and Nobutaka Endo¹¹ *Applied Fine Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Yamaguchi University*² *Applied Medical Engineering Science, Graduate School of Medicine, Yamaguchi University*

Summary

In this study, we have prepared cation-exchange membranes with high charge density and low electrical resistance by blending a hydrophilic polymer, poly(vinyl alcohol) and a polyanion, changing the polyanion content and the cross-linking conditions. The ionic transport properties of the membranes have been examined.

An aqueous solution of a mixture of poly(vinyl alcohol) and polyanion, AP-X was cast on a plastic plate to obtain a self-standing membrane. AP-X is a kind of PVA which contains 2 or 4 mol% of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid groups as a copolymer, and hence provided negatively-charged sites. The membrane obtained was annealed at 180 °C for 30 min. and cross-linked in a glutaraldehyde solution.

The water content of the membranes increases with the polyanion content, C_{PA} 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 and glutaraldehyde conditions.

The charge density of the membranes increases with C_{PA} , and has a maximum value. The charge density is defined as the division of the number of the charged groups by the water content. Since the water content increases with increasing C_{PA} , the charge density decreases after it has a maximum value. The higher is the annealing temperature, the higher maximum charged density the membranes have.

The membrane resistance decreases with increasing water content, and is independent of C_{PA} because the ionic path in the membranes increases with increasing water content. The data indicate that the membrane resistance can be estimated from the water content.

The membranes are prepared cheaply and have high mechanical strength. Although their ionic selectivity at high salt concentrations is inferior to commercial ion-exchange membranes, the membranes in this study will have potential application to the desalination of salt water.