

助成番号 0709

親水性高分子を用いた低抵抗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、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高分子マトリクス陰イオン交換膜の作製を行う。そしてこの膜における含水率、膜荷電密度、及び機械的強度と膜構造との関係について検討する。

【実験】 <製膜> PVA [株クラレ]と高分子カチオンであるポリジアル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。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、飽和Na₂SO₄または3M NaClに24時間浸漬し、様々な濃度のグルタルアルデヒド(GA)溶液に24時間浸漬して化学的架橋を行うことで陰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】 本研究で作製した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。対イオン選択的透過性の指標となる膜荷電密度は高分子カチ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カチオン含有量の値が大きくなった。この陰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。本研究の結果から、本研究で作製した陰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が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。この陰イオン交換膜はスチレンーギビニルベンゼン系イオン交換膜と比較してほぼ同等の対イオン選択性を有する。また自立膜として使用可能であるほど高い機械的強度を有する。そのため多孔膜支持体上に本研究で作製した高分子電解質溶液を薄膜状に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^{1,2)}。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³⁻¹¹⁾。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¹²⁻¹⁷⁾。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¹⁸⁻²²⁾。特に最近、強塩基カチオンポリマーと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、またこの結晶化度はPVAのけん化度、熱処理温度などの膜作製条件により制御可能である。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。

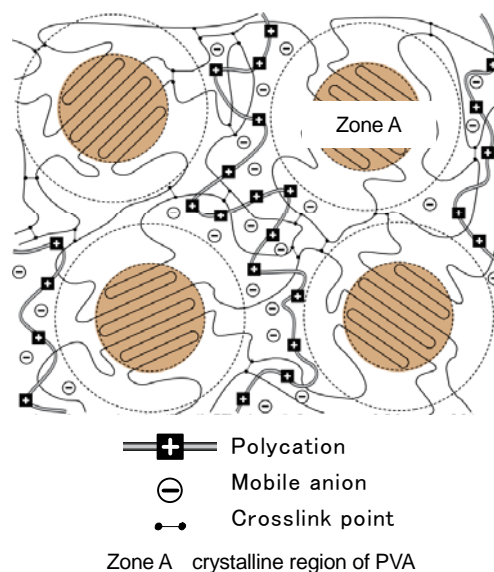


Fig. 1. Schematic diagram of micro-structure of poly anion/PVA blend ion-exchange membrane

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膜荷電構造、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膜含水率、膜荷電密度、及び機械的強度と膜構造との関係について検討する。

2. 研究方法

2.1 親水性マトリクス陰イオン交換膜の作製

PVA [糊クラレ]とFig. 2に示す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作製した。この溶液をアクリル板上にキャストして50℃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℃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

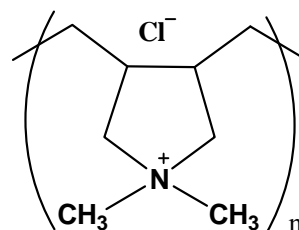


Fig. 2. Chemical structure of polycation, PDADMAC

PVA の結晶化領域が増加する。この熱処理後、膜を飽和 Na_2SO_4 または 3 M NaCl に 24 時間浸漬した後、所定濃度のグルタルアルデヒド[GA; 和光純薬]と飽和 Na_2SO_4 を含む溶液、または所定濃度のグルタルアルデヒドと 3 M NaCl を含む溶液に 24 時間浸漬することで化学的架橋を行った。この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²³⁻²⁴⁾ 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 [$\text{mol m}^2 \text{J}^{-1} \text{s}^{-1}$]、 F : ファラデー定数 [C mol^{-1}]、 R : ガス定数 [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]、 T : 絶対温度 [K] である。

2. 4 膜抵抗測定

膜抵抗は 0.5 M NaCl に浸漬させて膨潤平衡に達した試料膜を Fig. 4 に示す自作のセルに挟み、0.5 M NaCl 溶液を入れて LCR メーターを用いて 25°C における抵抗を測定した。そして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。

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

ここで、 R_l 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。この装置の有効断面積は 1.0 cm^2 であるから測定抵抗の値がそのまま膜抵抗となる。

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

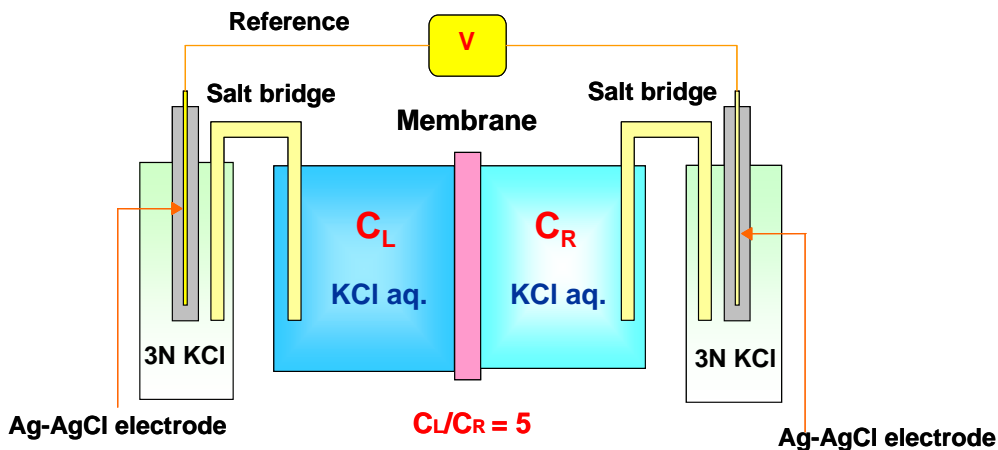


Fig. 3. Apparatus for membrane potential measurements

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

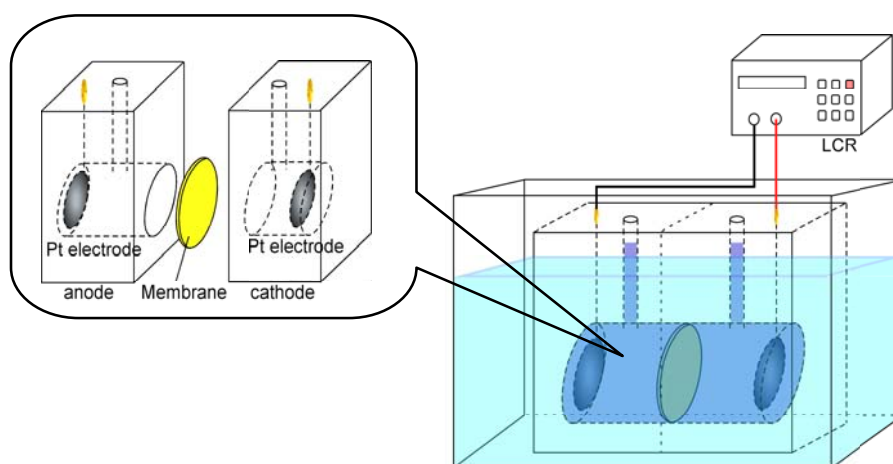


Fig. 4. Apparatus for membrane resistance measurements

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。

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

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。

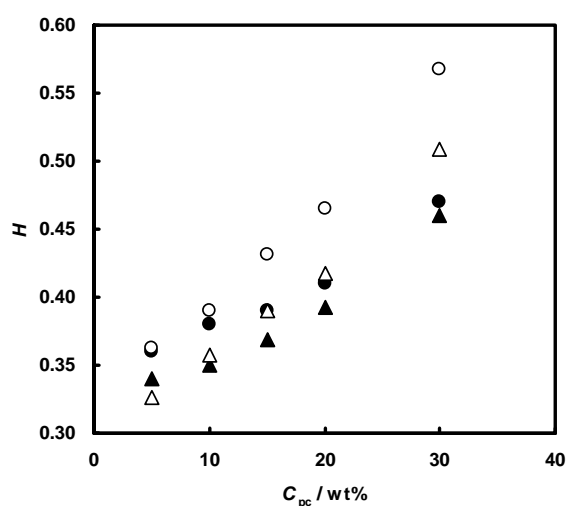


Fig. 5. Water content, H , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of polycation content, C_{pc} . Annealing temperature: 160°C. GA base solution: open marks, saturated Na_2SO_4 ; closed marks, 3 M NaCl. GA concentration: circles, 0.05 vol%; triangles, 0.15 vol%.

膜含水率は C_{pc} 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。また同じ C_{pc} 、GA 濃度では、3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和 Na_2SO_4 を含む架橋溶液で架橋した膜より低い膜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 Na_2SO_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。

3.2 機械的強度高分子カチオン含有量との関係

Fig. 6 に一例として 3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した陰イオン交換膜の最大破断応力と C_{pc} との関係を示す。

ばらつきがみられるが図から C_{pc} 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 Fig. 5 で示したように C_{pc} が増加することで膜含水率が増加し、その結果単位断面積あたりのポリマーマトリクス量が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 濃度を高めて架橋を行うと、最大破断応力は増加した。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も増加しており、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十分高い機械的強度を示した。

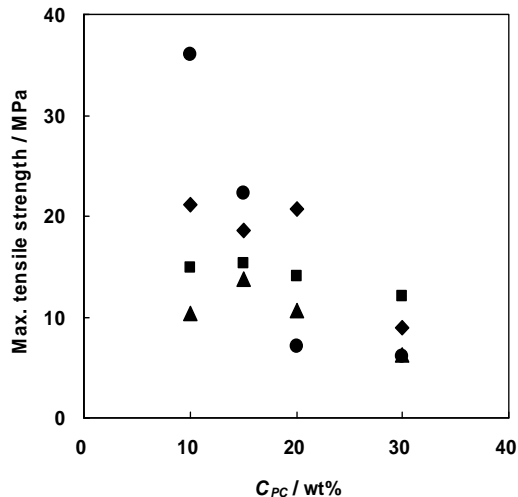


Fig. 6. Max. tensile strength of the PVA/PDADMAC membranes as a function of polycation content, C_{PC} , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. GA base solution: 3 M NaCl. GA concentration: circles, 0.05 vol%; triangles, 0.10 vol%; squares, 0.15 vol%; diamonds, 0.20 vol%.

3.3 膜荷電密度と高分子カチオン含有量との関係

Fig. 7 に作製した陰イオン交換膜の膜荷電密度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膜荷電密度は C_{pc} 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、 C_{pc}

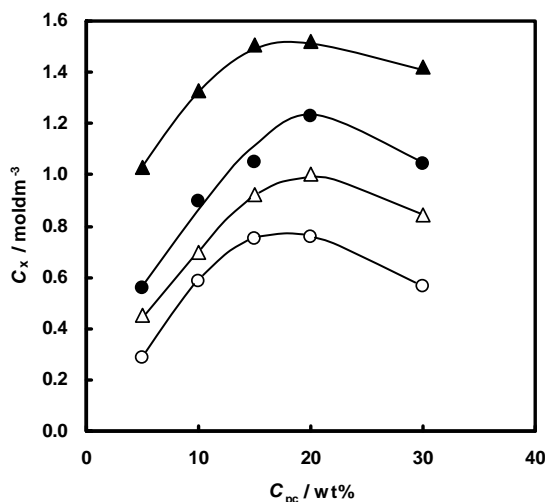


Fig. 7. Charge density, C_x , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of polycation content, C_{PC} , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 2.

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 C_{pc} の増加と共に増加する。そして低い C_{pc} では膜含水率の増加率が低いが、 C_{pc} 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度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。この事から GA 架橋濃度を変えることで、膜の荷電密度を制御できることが可能であるといえる。また同じ C_{pc} 、GA 濃度では、3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和 Na_2SO_4 を含む架橋溶液で架橋した膜より高い荷電密度を示している。これは Fig. 5 に示すように 3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和 Na_2SO_4 を含む架橋溶液で架橋した膜よりも低い膜含水率を示すためである。

3.4 膜荷電密度の膜含水率依存性

Fig. 8 に作製した陰イオン交換膜の膜荷電密度と膜含水率との関係を示す。膜含水率と高分子カチオン含有量 C_{pc} との関係と同様に、膜含水率が増加するにつれて膜荷電密度は最大値を示した後、減少した。また、架橋条件と比較すると、同じ膜含水率でも 3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和 Na_2SO_4 を含む架橋溶液で架橋した膜より高い荷電密度を示している。また、架橋条件や C_{pc} によらずほぼ膜含水率が約 0.4 で膜荷電密度は最大値を示した。

同条件で測定した市販の陰イオン交換膜の値は 1.8 mol dm^{-3} であり、3 M NaCl を用いて架橋を行った膜でほぼ同等の値を示したことから、本手法で作製した膜の架橋条件などを更に検討することで市販膜以上の荷電密度を有することが期待出来る。

3.5 膜抵抗の膜含水率依存性

Fig. 9 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。膜含水率が増加するにつれて膜抵抗は減少した。これは、同架橋条件では膜含水率の増加は C_{pc} の増加を意味するため、 C_{pc} 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。同条

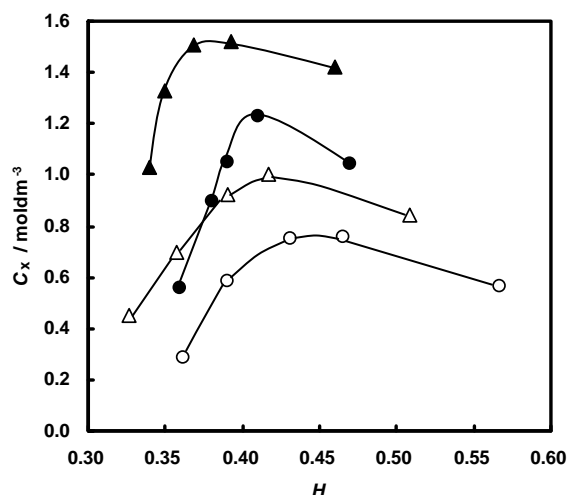


Fig. 8. Charge density, C_x , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of water content, H , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 2.

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. 6 膜抵抗と膜荷電密度の関係

Fig. 10 に作製した陰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対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。作製した膜は高分子カチオン含有量の増加とともに膜荷電密度は増加し、膜抵抗は減少した。しかしさらに高分子カチ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た。これは Fig. 7 における高分子カチオン含有量が高い領域において膜荷電密度が減少するためであり、この原因は Fig. 5 に示す膜含水率の増加に起因する。また、架橋条件で比較すると、同じ膜抵抗では 3 M NaCl を含む架橋溶液で架橋した膜が飽和 Na_2SO_4 を含む架橋溶液で架橋した膜より高い荷電密度を示している。これは、前述した通り 3 M 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。

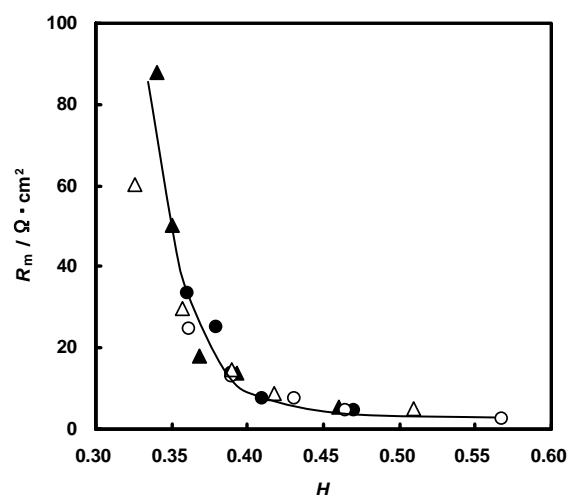


Fig. 9. Membrane resistance, R_m , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of water content, H , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 2.

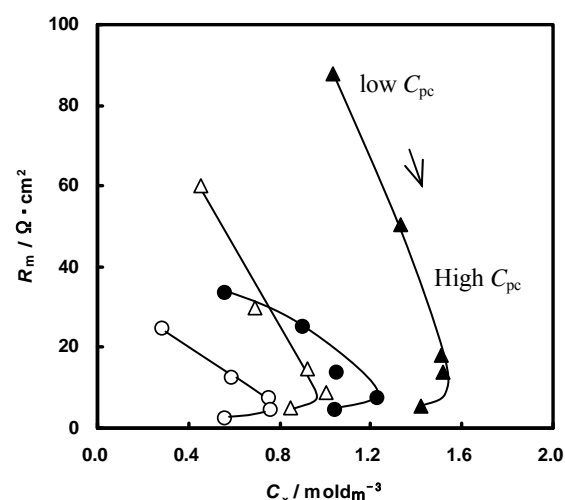


Fig. 10. Membrane resistance, R_m , of the PVA/PDADMAC membranes as a function of charge density, C_x , in the membrane. Annealing temperature: 160°C. Markers in this figure are the same as those in figure 2.

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は 3 M NaCl ベースで架橋を行うこと

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)、(4) 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高分子マトリクス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 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支持体を有する市販膜以上の機械的強度を示した。

対イオン選択的透過性の指標となる膜荷電密度は高分子カチ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カチオン含有量の値が大きくなった。

この陰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。

これらの結果から、本研究で作製した陰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陰イオン交換膜は市販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膜抵抗は高いが、対イオン選択性はほぼ同等の値を示した。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。またこの膜は市販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の膜の作製が可能である。さらに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 のマトリクス中に高分子カチオンと高分子カチオンを分布させることにより、種々の荷電構造を形成することで、その荷電構造に特有な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²⁵⁾ などの高機能性イオン交換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. Sata, *Ion exchange membranes: Preparation, characterizaion, modification and application*, The Royal Societty 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**, 211 (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**, 61 (2005).
- [22] M. Higa, T. Yamakawa, C. Miyamoto, Arifal, N. Endo and K. Matsusaki, *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **30**, 409 (2005).
- [23] T. Teorell, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, **33**, 282(1935).
- [24] K. H. Meyer and J.-F. Sievers, *Helv. Chim. Acta*, **19**, 649(1936).
- [25] M. Higa, D. Masuda, E. Kobayashi, M. Nishimura, Y. Sugio, T. Kusudou and N. Fujiwara, *J. Membr. Sci.*, **310**, 466 (2008).

No. 0709

Development of Hydrophilic Polymer Based Ion-Exchanged Membranes Having Low Membrane Resistance

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

Anion-exchange membranes with a semi-interpenetrating network structure were prepared by blending poly(vinyl alcohol) and a polycation in varying polycation ratios. The membranes obtained were physically cross-linked by annealing them at various temperatures and/or chemically cross-linked by reaction with glutaraldehyde aqueous solutions to obtain heterogeneously cross-linked structure in the membrane.

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. and cross-linked in a glutaraldehyde solution.

The water content of 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 and glutaraldehyde conditions.

The charge density of the membranes increases with C_{PC} , 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_{PC} , 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_{PC} , because the ionic path in the membranes increases with increasing water content. 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 as commercially available ion-exchange membranes with styrene-divinylbenzene matrix. Hence, the membranes in this study will have potential application to the desalination of salt water.