圧力こう配下における荷電膜の緩和現象

田坂雅保・宮原信弘

信州大学工学部工業化学科 〒380 長野市若里 500

Relaxation Phenomena of Charged Membranes under Pressure Gradient

Masayasu TASAKA・Nobuhiro MIYAHARA

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University, 500
Wakasato, Nagano 380

The dependence of streaming potential on time was measured by applying a pressure difference across a glass filter membrane, a cellulose acetate membrane, a collodion-polystyrenesulfonic acid membrane, a collodion-polyacrylic acid membrane, and a collodion-polyacrylic acid partially complexed with Fe (III)-ions membrane. The streaming potential reached immediately a constant value after pressure difference was applied across the membrane, if the membrane was made of substances having stiff structure. However, the absolute value of the streaming potential across the membrane made of soft structure increased slowly with time and a long time was required to reach a steady state. Therefore, the properties of membranes can be characterized by analyzing the dependence of streaming potential on time.

Key words : Relaxation phenomena, Charged membranes, Pressure gradient, Streaming potential.

要 旨

ガラス膜、酢酸セルロース膜、コロジオン-ポリスチレンスルホン酸膜、コロジオン-ポリアクリル酸膜、ならびに鉄イオンで橋かけしたコロジオン-ポリアクリル酸膜の両側に圧力差をかけ、膜を通しての流動電位の時間的変化を測定した。硬い物質構造から成る膜を使用した場合には、流動電位は圧力差をかけた瞬間に定常状態に達した。しかし、軟らかい物質構造から成る膜を使用した場合には、流動電位は時間とともに徐々に増大していき、やがて定常状態に達することが観測された。したがって、圧力差をかけてからの、流動電位の定常状態に達するまでの時間的変化を測定することによって、膜を構成する物質の特性を知ることが明らかになった。

1. 緒 言

多孔質な膜の両側に同一濃度の電解質溶液を入れ、圧力差 ΔP をかけると体積流 J_v が生じ、体積流と膜の固

定電荷との間の相互作用の結果、流動電位 $\Delta\phi_s$ が発生する。膜が高分子からできている場合、圧力差 ΔP をかけると流動電位 $\Delta\phi_s$ は時間と共に少しずつ変化することが古くから知られている。Schmidt ら¹⁾ や Brun ら²⁾ はこの $\Delta\phi_s$ の時間的変化は、 ΔP によって膜の両側に生ずる濃度差 Δc_s が次第に増大し、その結果発生する濃淡膜電位が原因と考えた。しかし、この時間的変化が膜の固定電荷濃度よりもむしろ膜の種類に大きく依存していることを考えると、膜内部における構造の変化が影響しているものと考えられる。この論文では、膜の種類を変えて $\Delta\phi_s$ の時間的変化を測定し膜構造による影響を検討した。

膜の両側で温度差と濃度差がない場合の不連続系での散逸関数 Φ は

$$\Phi = (-J_v)\Delta P + (-I)\Delta\phi \quad (1)$$

で示され^{3, 4)}、定常状態における流束と力との間の現象論的方程式は、

$$-J_v = L_{11} \Delta P + L_{12} \Delta \phi \quad (2)$$

$$-I = L_{21} \Delta P + L_{22} \Delta \phi \quad (3)$$

と書けることが知られている。膜に一定の大きさの外力がかけられた場合、膜が時間とともに形態変化を起こすならば、現象論的係数 L_{ij} は時間とともに変化し時間の関数として表現される。(2), (3) 式の線形関係が成立するような力 ΔP や $\Delta \phi$ の範囲内では、静止状態から定常状態に達する過程においても、時刻 t において

$$-J_v(t) = L_{11}(t) \Delta P + L_{12}(t) \Delta \phi \quad (4)$$

$$-I(t) = L_{21}(t) \Delta P + L_{22}(t) \Delta \phi \quad (5)$$

の関係が成立するであろう。したがって、 $I = 0$ の条件下で、一定の大きさの圧力差 ΔP をかけたときの流動電位 $\Delta \phi_s$ は時間の関数となり

$$\Delta \phi_s(t) = [-L_{21}(t)/L_{22}(t)] \Delta P \quad (6)$$

と示される。

2. 実験

2.1 膜

膜としては平均孔径 $5 \mu\text{m}$ の SANSYO ガラスフィルター G4 (GF), 平均孔径 $0.05 \mu\text{m}$ から成る酢酸セルロース系のザートリウスメンブランフィルター (MF-12), コロジオンとポリスチレンスルホン酸 (10%) のインターポリマー膜 (C-PSS), コロジオンとポリアクリル酸 (30%) のインターポリマー膜 (C-PA), C-PA 膜を 0.1M FeCl_3 中で 30 分浸し Fe (III) で橋かけした膜 (C-PA-Fe) を用いた。

2.2 溶液

電解質溶液としては 0.001 と 0.003 mol/kg KCl 溶液を用いた。

2.3 流動電位測定

流動電位の測定で実験上重要な点の 1 つは、圧力変化に対して安定な電極を使用することである^{5, 6)}。電極としては銀塩化銀電極を使用した。銀塩化銀電極は純銀板上に 0.4 mA/cm^2 の電流密度で電解することにより、一面にうすすらと塩素化を行って作製した。膜の両側の溶液をかき混ぜたときの溶液の対流による電極電位への影響を小さくするために、電極の周りに小さなカバーを取り付けた。膜の両側の圧力差は、静水圧により $\pm 10 \text{ kPa}$ の範囲内で変化させた。膜の両側の圧力差を振動させたとき使用したセルの模型図を Fig. 1 に示す。圧力差の切り替えはガラス製のcockを用いて行った。電位差計

Fig. 1 Schematic diagram of the cells for measuring streaming potential.

E, silver/silver chloride electrode; M, membrane; S, three-way stopcock; ΔP , pressure difference.

としてはタケダ理研工業(株)の TR-8651 と TR-8411 を、圧力測定のための圧力センサーとしては豊田工機(株)の拡散形半導体小形圧力変換器 0.3F-2.14 と直流増幅機 AA-3004 を使用し、理化電機工業(株)の多ペンレコーダー 002 を用いて $\Delta \phi_s$ の時間的変化を記録した。

3. 結果と考察

Cooke はガラスフィルターを用いて圧力差を 1 秒間に 1~400 回振動させて流動電位を測定した。振動数が小さくなるとその値は増加して一定になることを報告している⁷⁾。本実験でも、 0.001 mol/kg KCl 溶液で Fig. 1A の装置を用いて圧力差 ΔP を 0 と $41 \text{ cm-H}_2\text{O}$ に周期的に変化させて測定した。ガラスフィルター (GF) を用いた場合の流動電位の変化は、Fig. 2 に示されているように、1 分間に 2~30 回の振動数では振動数によらず $41 \text{ cm-H}_2\text{O}$ の ΔP にたいして一定の 17 mV を示している。Fig. 2 で圧力の切り替えをガラス製のcockで行い、装置との関係上切り替えの瞬間に逆方向に小さな圧力の変化が生じたため、その影響が流動電位の変化にも現われている。

同じ 0.001 mol/kg KCl 溶液中でも、高分子膜 C-PA について ΔP を 0 と $63 \text{ cm-H}_2\text{O}$ と変化させたときは、切り替え時間を 5, 10, 30 s に設定すると、 $\Delta \phi_s$ は 1.7, 1.9, 2.4 mV と増大する (Fig. 3 参照)。同様の傾向が、C-PSS 膜についても観測された。

0.001 mol/kg KCl 溶液を用い、Fig. 1B の装置で圧

Table 1. Properties of membranes

Membrane	Transport number of cations in 0.001–0.002 mol/kg KCl	Water content (g/g of dry membrane)	Thickness (mm)
GF	—	0.26	4.85
MF-12	—	1.11	0.07
C-PSS	0.87	4.70	0.21
C-PA	0.87	9.16	0.29
C-PA-Fe	0.65	5.71	0.21

Fig. 2 Dependence of streaming potential $\Delta\psi_{st}$ across glass filter membrane GF on time in 0.001 mol/kg KCl solution when the pressure difference ΔP (41 cm-H₂O) is periodically applied by the cell shown in Fig. 1 A.

力差 ΔP を $\pm 20, \pm 33, \pm 47, \pm 60$ cm-H₂O と変化させたときの膜 C-PA についての流動電位の時間的変化を Fig. 4 に示した。圧力差 ΔP が大きいほど $\Delta\psi_{st}$ も大きいことがわかる。ある時刻 t における流動電位 $\Delta\psi_{st}(t)$ を定常状態における流動電位の絶対値 $|\Delta\psi_{st}(\infty)|$ で割った値を還元流動電位 $\Delta\phi'_{st}(t)$ と定義する。

$$\Delta\phi'_{st}(t) \equiv \Delta\psi_{st}(t) / |\Delta\psi_{st}(\infty)| \quad (7)$$

各圧力差で測定された流動電位から還元流動電位を求め図示すると、実線で示した曲線がえられた。還元流動電位は圧力差に関係なく、実験誤差内において 1 本の曲線で示された。同様の結果が、0.003 mol/kg KCl 溶液と膜 C-PSS について Fig. 5 に示されている。 ΔP と $\Delta\psi_{st}$ の間に直線関係が成立するような、圧力差が余り大きくない範囲では、膜に特有の流動電位の時間的変化を還元

Fig. 3 Dependence of streaming potential $\Delta\psi_{st}$ across collodion-poly (potassium acrylate) membrane C-PA on time in 0.001 mol/kg KCl solution when the pressure difference ΔP (63 cm-H₂O) is periodically applied at 5, 10 and 30 s intervals, respectively, by the cell shown in Fig. 1 A.

Fig. 4 Dependence of streaming potential $\Delta\psi_{st}$ on time is indicated by broken lines a, b, c and d where the data were measured under $\pm \Delta P$ (cm-H₂O) : 60, 47, 33 and 20, respectively, by the cell shown in Fig. 1 B. Dependence of reduced streaming potential $\Delta\psi'_{st}$ on time is indicated by the solid line. Membrane : collodion-poly (potassium acrylate) C-PA. Solution : 0.001 mol/kg KCl.

Fig. 5 Dependence of streaming potential $\Delta\psi_{st}$ on time is indicated by broken lines a, b and c where the data were measured under $\pm\Delta P$ (cm-H₂O) : 60, 40 and 20, respectively, by the cell shown in Fig. 1 B. Dependence of reduced streaming potential $\Delta\psi_{st}^r$ on time is indicated by the solid line. Membrane : collodion-poly (potassium styrenesulfonate) membrane C-PS. S. Solution : 0.003 mol/kg KCl.

Fig. 6 Dependence of reduced streaming potential on time in 0.001 mol/kg KCl solution.

Membranes ; a, glass filter GF ; b, cellulose acetate MF-12 ; c, collodion-poly (potassium acrylate) partially complexed with Fe (III) C-PA-Fe ; d, collodion-poly (potassium styrenesulfonate) ; e, collodion-poly (potassium acrylate).

流動電位を用いて示すことができる。

種々の荷電膜について、0.001 mol/kg KCl 溶液での還元流動電位の時間的変化を示すと Fig. 6 がえられる。膜 C-PA と膜 C-PA-Fe を比較すると、膜内の溶液相に長いポリアクリル酸の鎖が溶けていると考えられる

膜 C-PA では、定常状態に達するまでの時間が長く、ポリアクリル酸の鎖の途中を鉄イオンで橋かけがなされ自由に動ける鎖が短くなっている膜 C-PA-Fe では、定常状態に達するまでの時間は短くなっている。また、ビニル系ポリマーと比較して、硬い鎖からできている

Fig. 7 Dependence of reduced streaming potential on time in 0.003 mol/kg KCl solution. Notations are the same as in Fig. 6.

と考えられる酢酸セルロース系の膜 MF-12 の場合も定常状態に達するまでの時間は短くなっている。Fig. 2 でも示したように、ガラス膜 GF では瞬間的に定常状態に達している。

0.003 mol/kg KCl 溶液での同様の結果が Fig. 7 に示されている。外部溶液の電解質濃度が高くなると、膜内の副イオン濃度も高くなり、膜内溶液中に溶けている高分子電解質の鎖の広がりも小さくなり、定常状態に達するまでの時間も短くなるものと考えられる。

Kumahr らもイオン交換膜を用いて流動電位の時間的変化を測定している⁸⁾。彼らは流動電位の時間的変化の原因を電気二重層の形成に関する緩和現象と解釈している。しかし、膜の種類を変えたときの流動電位の大きな時間的変化は電気二重層の形成に関する緩和だけでは説明できない。膜内の高分子鎖の形態変化が大きく関与しているものと思われる。

Fig. 6, 7 に示された曲線から膜の主要な緩和要素に対応する遅い部分の緩和時間 τ を求めると、0.001 mol/kg KCl の中では、それぞれ τ (C-PSS)=85s, τ (C-PA)=63s, τ (C-PA-Fe)=26s であり、0.003 mol/kg KCl 中では、それぞれ τ (C-PSS)=55s, τ (C-PA)=46s, τ (C-PA-Fe)=20s と短くなっている。しかし、詳細に検討すると、コロジオンと高分子電解質からできてインターポリマー膜では、構成成分も複数から

成っており、緩和過程に寄与する要素も複数存在すると考えられる。これらの検討には、流動電位の時間的変化の精度高い測定と解析が必要である。続報において詳細に検討する予定である。

以上みてきたように、流動電位の時間的変化は膜を構成する膜内溶液層の性質を反映しており、膜のキャラクター化に役立つものと思われる。

文 献

- 1) G. Schmidt, H. Schwartz, Z. Elektrochem., **56**, 35 (1952)
- 2) T. S. Brun, D. Vaula, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **71**, 835 (1967)
- 3) S. R. de Groot and P. Mazur, Non-Equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1962)
- 4) A. Katchalsky and P. F. Curran, Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics, Harvard Univ. Press, Cambridge, Massachusetts (1965)
- 5) M. Tasaka, S. Tamura, N. Takemura, K. Morimoto, J. Membrane Sci., **12**, 169 (1982)
- 6) 田村 諭, 山崎 隆喜, 田坂 雅保, 高分子論文集, **34**, 719 (1977)
- 7) C. E. Cooke, Jr., J. Chem. Phys., **23**, 2299 (1955)
- 8) R. Kumar, K. Singh, Indian J. Chem., **19A**, 511 (1980)