静電場を利用した高分子複合膜の相分離構造制御

堀 照夫 福井大学工学部
Teruo HORI

ポリエチレンテレフタレート (PET) とナイロン 6 (Ny6) を両者の共通溶媒であるヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に混合溶解させ、これをキャスト製膜する場合、膜面に垂直な方向に静電場を印加しながら溶媒蒸発を行うと、組成に依存して特徴的な内部構造をもつ膜が得られる (図 1)¹⁾。すなわち、電場を印加せず常法で調製した膜では両成分は“海島構造”をとるのに対し (a)、電場印加下で製膜した場合 Ny6 が“海”成分となる組成では、Ny6 と PET がそれぞれ膜面に対して平行な方向に層を形成し (b)、逆に Ny6 が“島”成分となる組成では Ny6 成分が膜面に垂直な方向に延ばされた状態で複合化される (c)。

この現象は静電分散または電気乳化の理論²⁾を用いて説明できる。すなわち、互いに混じり合わない二つの溶液が接して存在するとき、ここに電場が印加されると、その界面の法線方向に働く力 f_n は両相の界面での Maxwell のひずみの差で表せる³⁾。

$$f_n = (1/2) \{ \epsilon_2 (d\phi_2/dx)_{x=0}^2 - \epsilon_1 (d\phi_1/dx)_{x=0}^2 \} \quad (1)$$

ここで、 ϵ_1, ϵ_2 は相 1, 2 の溶媒の誘電率、 ϕ_1, ϕ_2 は相 1, 2 側の界面電位、 x は界面から相 2 に向かう垂直方向の距離であり、2 の相を連続相にとる。

今、両成分相の界面にイオンの吸着がなければ、界面において次式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} > \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ のとき, } f_n > 0 \\ \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} = \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ のとき, } f_n = 0 \\ \kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} < \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2} \text{ のとき, } f_n < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

ここで、 κ_1, κ_2 は相 1, 2 の比電導度である。式 (2) は相 1, 2 の $\kappa/\sqrt{\epsilon}$ 値の大小関係のみで両相の界面に働く力の方向が決まることを意味している。PET/Ny6 複合膜の場合、溶媒は共通であるため ϵ は同じで、 κ は Ny6 の方が大きい。したがって、Ny6 が“海”となる組成 (連続相 2 が Ny6) では $\kappa_1/\sqrt{\epsilon_1} < \kappa_2/\sqrt{\epsilon_2}$ であるので、 $f_n < 0$ となり、“島”である PET 成分を押しつぶすように力が加わる。逆に PET が“海”となる組成では“島”となる Ny6 成分を膜面に垂直な方向に引き伸ばす力が働く。

疎水性で強度に優れた PET とタンパク質特有の諸機能を有するゼラチン (Gel) を、PET が“海”となる組成で、HFIP に溶解し、これをキャスト製膜すると両者の特長を生かした複合膜が得られる³⁾。通常の方法では“島”となる Gel は膜内部に球状に凝集分散され、複合化された効果は膜の物性にあまり大きく反映されない、しかし、電場印加法で調製した膜では“島”となる Gel

図 1 電場印加キャスト膜作製装置と得られる膜の断面構造

膜断面の暗部は Ny6 相を、白部は PET 相を表す。

は膜面に垂直な方向に引き伸ばされて複合化され、一部は膜の両面を貫通して存在するため、この成分の効果が膜の溶質透過性などに顕著に現れる。

PET 単独膜の膜電位は pH に依存性せず一定で、通常法で得た Gel/PET 膜には Gel 混合の効果がわずかに現れるのに対し、電場下で調製した Gel/PET 膜の膜電位は pH に大きく依存し、膜に埋め込まれた Gel の等電点も明確に現れる。膜の溶質透過性には電場印加効果が如実に現れ、膜内で Gel 部が拡散通路を形成したことを裏づける。

この方法で得られる複合膜は、膜の流動性を除外すれば、疎水性の膜内にタンパク質が一部貫通するように埋め込まれているという意味で生体膜構造に似ている。Gel/PET 膜は溶質の選択透過性に優れ、またその pH センシティブティーが高く、生体類似機能膜のモデルとして利用できることも明らかとなった。今後、埋め込まれる“島”成分を選択することにより、より高機能な生体類似機能膜の調製が期待できる。

文 献

- 堀 照夫, 名和英樹, 五十嵐泰蔵, 中村良治: 高分子論文集, 47, 371 (1990)
- A. Watanabe, K. Higashi, K. Nishizawa: *Am. Chem. Soc., Symp. Ser.*, 9, 97 (1975)
- T. Hori, T. Fukui, H. Tsujimura, Y. Nakamura: *Sen-i Gakkaishi*, 48, 268 (1991); J. C. Park, T. Yamaguchi, T. Hori: *Text. Res. J.*, 68, 127 (1998)

(生体応用化学科教授・工博。専門＝高分子物理化学、繊維の染色・加工、機膜膜)