合成高分子膜における分子設計と微細構造

中 島 章 夫**

1. はじめに
2. 高分子の分子構造と分子形態
3. 膜の機能に関連する構造の因子
4. 水の構造と膜と水の相互作用
5. 非電解質高分子透過膜の構造
6. ブロック共重合体膜のミクロ相構造
7. ポリペプチドの液晶と膜の構造
8. 電解質高分子膜

1. はじめに

合成高分子膜を機能性材料として取り上げる場合、膜の特徴的な性質は、膜を構成する高分子の分子レベルでの構造、形態、さらに成膜条件によって種々の様式で発現される、より高次の膜構造と関係づけられる。したがって、要求される機能に応じて分子を設計し、さらにそれを合目的的に成形することが問題となる。

高分子膜の機能として物質透過性、光透過性、電気特性、エネルギー変換性、生物活性、触媒性、生体親和性などを挙げることができるが、用途によっては2つ以上の機能が協同的に利用される場合もある。本稿では、主として透過材料、バイオマテリアルとしての領域を背景に、高分子膜の構造形成および構造を分子論的な観点から出発して記述することにする。

2. 高分子の分子構造と分子形態

高分子の化学構造はその高分子の生成条件によって定まってくるもので、一次構造とも呼ばれている。一種類の単量体からなる直鎖状単独重合体の場合でも、単量体の結合様式にはアイソタクチック、シンジオタクチックなどの立体規則性、また、頭-頭、頭-尾、1,2-, 1,3-, 1,4-結合やシス、トランス結合などが分子種によっては区別される。一次構造にはさらに単量体の種類が2つ以上の場合、すなわち共重合体においては成分単量体の配

列様式が、また、分岐や架橋などの構造要素も含まれる。このような幾何学的な構造要素のほかに反応要素として単量体単位の極性に注目するとこれには非極性基、極性基、電解質基が区別される。

高分子は多数の単量体単位が連結してできた分子であるから骨格鎖中の各ボンドのまわりに多かれ少なかれ内部回転があり、それによって分子全体の形態が雰囲気の関数として定まってくる。このような内部回転による高分子の構造は、二次構造あるいはコンホメーションと呼ばれているが、たとえば、一次構造における立体規則性の相違だけでも二次構造は大幅に変わり得る。二次構造はモデル的には Fig. 1 に示したように分類される。すなわち、屈曲性高分子の溶液あるいは融体中でみられるランダムコイル形態 (a)、ポリペプチドやタンパク質分子中に現われるらせん形態 (b)、単結晶や球晶中にみられる折りたたみ鎖形態 (c)、加圧結晶化させたポリエチレンや非屈曲性芳香族ナイロンなどに現われる伸びきった鎖形態 (extended chain conformation) (d) などがそれ

Fig. 1 高分子鎖の二次構造

* Molecular Design and Finestructure of Synthetic Polymer Membrane

** Akio Nakajima: 京都大学工学部高分子化学教室

である。

タンパク質は多種類のアミノ酸が複雑ではあるが一定の様式で結合した一次構造をもつものであるが、分子種によっては、分子中に α -ヘリックス部分、ランダムコイル部分、折りたたみ鎖部分、さらに架橋が含まれ、それらの総合的な結果として分子全体の形態が形づくられ、かつ、そのコンホメーションは分子の独自の機能に結びついている。

機能は生体高分子にみられるように分子の次元で発現される場合も多いが、より材料的な見方をすれば、個々の分子の充填ないし凝集によって形成される高分子の組織構造と機能の結びつきが問題とされる。したがって、合成ないし半合成高分子材料における分子設計の意義は、材料の成形条件を考慮し、高次構造から逆に二次構造へさかのぼって究極的に合目的な一次構造を設計することにあるといえる。

3. 膜の機能に関連する構造の因子

膜の透過性機能に関係のある構造的因子として先ず高分子の化学構造をとりあげると化学構造で注目すべき要素として分子の極性と立体効果があげられ、前者は電荷密度、双極子モーメント、水素結合能などで定量化され、また後者には分子鎖の対称性、骨格鎖の屈曲性の難易性、側鎖の長さ、分岐などがあげられる。

高分子膜は膜の有孔性によって、緻密膜と多孔質膜に大別できるが化学構造の効果は緻密膜を用いて気体の透過性をしらべることによってかなり直接的に論議できる。この場合、透過分子種の膜分子種に対する溶解性因子も重要な要素で、溶解性因子が弱すぎると透過性は抑制され、また逆に強すぎると透過分子種が強く膜中に保

Table 1 高分子膜の酸素および窒素透過性¹⁾

高分子膜	酸素透過率	窒素透過率
ポリ塩化ビニリデン	8~26	52~150
ナイロン 66	30~110	150~390
ポリエチレンテレフタレート	52~130	180~390
ポリ塩化ビニル	77~7,500	770~55,000
塩酸ゴム	130~1,300	520~5,200
ポリエチレン(高密度)	520~3,900	3,900~10,000
ポリプロピレン	1,300~6,400	7,700~21,000
アセチルセルロース	1,800~3,100	7,700~52,000
ポリスチレン	2,600~7,700	10,000~26,000

(単位: $\text{cm}^3/\text{mil}/\text{m}^2/24 \text{ hr}$, $1 \text{ atm}/73^\circ\text{F}$, $0\% \text{ R. H.}$)

持されて結果として透過性が悪くなることにも留意しなくてはならない。Table 1 にいくつかのプラスチック膜に対する酸素および窒素の透過性を示した。表から明らかなように高分子の極性と立体効果は相互に関連し、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン66、ポリエチレンテレフタレートなどでは極性の効果と分子構造の対称性で示される立体効果が相乗し、酸素や窒素の透過性は小さい。これに対し、非極性のポリオレフィン類では立体効果が主役を演じ分子構造の対称性の悪いもののほど酸素や窒素の透過性は大きくなっている。興味のあるのはアセチルセルロースである。母体のセルロースは立体規則性高分子でかつ骨格は嵩高いグルコース残基からなりたち、また鎖の屈曲性は小さい。したがって、分子間には $-\text{OH}$ 基によって強固な水素結合が形成される。このような母体ポリマーにアセチル基が導入されると、置換度に応じ $-\text{OH}$ 基間の水素結合が修正される事になる。アセチル基は疎水性であり、分子の HLB (Hydrophile Lypophile

ポリアミドヒドラジド^{2,3)}

ポリカーボネート／エチレンオキシド⁴⁾
ブロック共重合体

ポリカーボネート／ジメチルシロキサン⁵⁾
ブロック共重合体

ポリスルホンのスルホン化物⁶⁾

Balance) が透過分子種の膜透過性と密接に関係することになる。特に水を媒体とする溶質透過に関してこのことは重要であり、これについては後述する。

フェニレン基、テレフタロイル基、2,2-ビスフェニルプロパン基など環構造を骨格鎖に含む高分子はその部分が鎖の硬成分として作用し、機械的性質の優れた膜を得るのに適している。この硬成分は脂肪族鎖よりなる軟成分と組合せて、ポリアミド、ポリエステル、ブロックポリマーなど種々の形に分子設計されている。透過膜材料としていくつかの例を示すと次のようである。

化学構造と密接に関連する構造要素として高分子の結晶性がある。結晶性は成分高分子の立体的な規則性と高分子間力の強さに依存し、これは単位胞の寸法、結晶化度、微結晶の寸法、微結晶の配向などによって定量化される。高度に結晶化した高分子膜は非晶膜と比較して透過性は一般に低い。これは、透過分子種が結晶領域に不関性であるとする、結晶化度の増加とともに透過分子種を運ぶための非晶領域が少なくなり、膜を横切る曲りくねった輸送経路が長くなるからである。さらに、結晶化度は膜の機械的性質に反映する。というのは、結晶領域は理想弾性領域と考えられるが、介在する非晶領域は変形を受けやすく、変形の程度は温度などの因子で大きく変化するからである。

多孔質の透過膜では膜のコロイド構造、有孔性が透過分子種の寸法と関連して重要であり、これらは成形の条件、たとえば成膜用原溶液の溶媒組成や濃度、温度などによって制御される。

4. 水の構造と膜と水の相互作用

液体の水はその大きい表面張力その他からも推量されるように、すべての分子が孤立した H_2O の形で存在するものでなく、水素結合によって連結し、 $(\text{H}_2\text{O})_n$ (ただし、 $n \geq 1$) の形で存在するとされる。 n が 2 以上のものをクラスターと呼んでいるが、Némethy ら⁷⁾ はクラスターの大きさと分布を温度の関数として定量化している。

水を媒体とする膜透過において、このクラスターの大きさは膜高分子の種類、溶質（水に分散された成分）の種類に依存する。簡単のため水のみ透過の場合を考えよう。Fig. 2 には膜高分子種が非極性である場合 (a) と、 COOH 、 NH_2 、 OH 、 CHO などの中程度に極性である場合 (b) の水のクラスターの大きさを模式的に示した。(a) の場合には、高分子の $-\text{CH}_3$ 基は疎水性であり、水を排除しようとする傾向があるから水が水同士でクラスターを形成する傾向が大きく、結果的にクラスターの寸法は大きくなる。これに対し、高分子に $-\text{NH}_2$ のような極性基が存在する場合 (b) にはこの基と水の間に水素結合を形成しようとする力と、水同士が聚合しようとする力が競合し、 $-\text{NH}_2$ のまわりには可動性が拘束された、いわゆる結合水が形成され、また非結合水のクラスターは小さくなる。クラスターの大きさばかりではなく、結合水と非結合水の膜中における比率も溶質透過に影響を与える大きい因子であり、これは膜の調製条件にも依存してくる。

Table 2 は同一のアセチルセルロースから異なった条

Fig. 2 高分子の疎水基 (a)、親水基 (b) の付近の水の構造

Table 2 有孔性を異にするアセチルセルロース膜の水との相互作用⁸⁾

高分子膜	湿潤膜中の水%	水の全量に対する結合水の分率	乾燥ACグラム当りの結合水の分率
AC-I	76	0.17	0.53
AC-II	51	0.40	0.41
AC-III	15	1.00	0.18

件で成膜した膜の水に対する相互作用をしらべた結果であり⁸⁾、AC-I は有孔性の高いもの、AC-II は中程度、AC-III は緻密膜である。緻密膜では膜中に浸透した水のすべてが結合水であるが、充填密度の低下とともに結合水の分率は小さくなっている。結合水の分率は逆浸透による低分子塩の排除と密接に関連するものである。

水系で用いられる透過膜材料高分子は多かれ少なかれ極性基を含み、膜透過の制御という点で分子中における疎水基と親水基の存在分率は分子設計の立場から重要である。また、分子中における極性基の存在は多孔質膜を調製する不可欠の条件でもある。

5. 非電解質高分子透過膜の構造

緻密膜と多孔質膜ではその調製方法は大幅に異なる。緻密膜は高分子を溶媒に溶かし、この溶液を基質上に流延し、完全に溶媒を蒸発させることによってつくられるから、膜の微細構造は高分子および溶媒の性質と密接に関連する。とくに重要なのはゾルからゲルへの転移の寸前における溶液中での高分子の配置の仕方であり、これが転移後のゲル中での高分子の配置の仕方と直接関連する。たとえばアセチルセルロースを良溶媒から成膜すると膜の密度は小さいが貧溶媒系では微結晶の形成が促進される。セルロース誘導体の場合、その溶解性は置換基の種類、置換度、置換基の分布、温度などに依存し、中程度の置換度の誘導体で最大である。このような置換度のものでは水酸基と置換基が分子間および分子内の会合を妨げ、結晶の生成が抑制される。また、ブチルのように嵩高い基はアセチル基よりも結晶化を妨げるし、結晶化度は分子量と高分子濃度の増加とともに減少する。その他の因子として脱溶媒速度があるが、これが大きいときは微結晶の寸法は小でかつ密度は高い。

緻密膜中で微結晶結晶（小瘤ともいわれる）が球状に近い形で無秩序に充てんし格子を形成していると考えられているが、Schultz ら⁹⁾によれば逆浸透用のアセチルセルロースの緻密膜中で結晶小瘤は直径約 190Å の寸法

で、結晶小瘤の間隙が粘性流による水の輸送を可能にする水路に相当するとされ、この間隙の寸法として半径 18.5Å が見積られている。

緻密膜ではボイド（間隙）の膜中における分率は小さいが、この分率が膜中での高分子の体積分率以上になると細孔はたがいに連結し合い、膜は多孔質になる。溶液から緻密膜をつくるには構造が固定される前に溶媒を完全に蒸発したが、多孔質膜の場合には乾燥しきる前に構造が現われるようにする。後者の場合、まず高分子を良溶媒と貧溶媒の混合物に溶解することが必要である。蒸発によって良溶媒を除いてゆくと高分子は聚合しコアセルベート滴とマトリックス相とにマイクロ相分離をおこしてくる。この状態でゾルからゲルへの転移が起こるとコアセルベート滴の部分が終局的には細孔となるわけである。この場合、高分子種としては少量の極性基が存在することが望ましい。このように極性をもつ分子種では表面活性が現われ、この表面活性はコアセルベーションを誘起するとともにコアセルベート滴を安定にするに役立つ。成膜にあたって、良溶媒と貧溶媒の比率、貧溶媒の種類はコアセルベーションの起こる時期、コアセルベート滴の大きさを左右し、終局的には膜の構造、多孔性に影響を与える。たとえば、貧溶媒の含率の小さい混合溶媒系からは壁の厚い閉じた形の細胞構造ができるが、含率の大きい系からは壁の薄い開いた形の細胞構造ができることがポリカーボネート／エチレンオキッド共重合体膜について報告されている⁴⁾。

溶液から成膜する場合、膜の厚みの方向に多かれ少なかれ非対称性が現われる。すなわち、高分子溶液が基質に流延され溶媒が蒸発する際、溶液-空気界面では溶液内部より速かに蒸発が起こり、表面では高分子密度の高いスキン層が形成される。限外圧過膜では表面スキン層もコロイドジメンションの細孔をもっているが、逆浸透に用いられる膜ではスキン層は緻密膜の構造をもち、内部は多孔質膜の構造である。このような相違は逆浸透膜は高い高分子濃度（約20%）から成膜されるのに対し、限外圧過膜では低い高分子濃度（約4%）から成膜されることに基づいている。

逆浸透膜の場合、うえのようにしてつくられた膜はさらにアニーリングを行なってボイド体積を減少させることによって溶質の選択透過性が付与される。アニーリングによって、分子レベルでは高分子鎖が接近し、また微結晶レベルでは微結晶の大きさが大きくなるとともに微結晶が接近しあうことによって間隙が小さくなる。スキ

ン層におけるこの間隙の寸法が逆浸透過程において決定的に重要であるわけである。

本節の内容についてはすでに成書のなかで詳しく記述した¹⁰⁾のでここでは最小限の記述で止めておく。

6. ブロック共重合体膜のマイクロ相構造

電子顕微鏡のオーダーで識別されるコロイドジメンションの相構造をマイクロ相構造と呼んでいるが、マイクロ相形成の原理は系に含まれる2種類以上の高分子成分が異種成分間では互いに排除し、同種成分間では互いに集ろうとする性質に基づくもので、この典型的な例はAモノ

Fig. 3 A-B 型ブロック共重合体溶液 (a) からのマイクロ相構造 (b) の形成. p は A 鎖と B 鎖の連結点

Fig. 4 ビニルピリジン-スチレン-ビニルピリジンの V-S-V 型ブロック共重合体のテトラヒドロフラン溶液からつくった薄膜のマイクロ相構造¹³⁾

マーの連鎖と B モノマーの連鎖からなる A-B 型や A-B-A 型のブロックポリマー、あるいは A ポリマーの幹に B ポリマーの長い枝がついたグラフトポリマーの溶液系についてみられる。

Fig. 3 には A-B 型ブロック共重合体の溶液からのマイクロ相構造の形成を模式的に示した。いま、A-B 型ブロック共重合体を溶媒に溶かし、溶媒を蒸発してゆくと臨界濃度に達したとき図に示すようなマイクロ不均一相構造（ドメイン構造）があらわれる。この例では A 鎖部分は球状の島構造を、B 鎖部分はマトリックスを形成し、連結点 p は球の表面に存在する。この種のマイクロ相構造の発現は最初 Sadron¹¹⁾ によって見出され、その後、河合ら¹²⁾、その他によって定量的な研究が行なわれた。ドメインの形には球状、円柱状、ラメラ状などがあり、これらの形、ならびに寸法はブロック共重合体の A 連鎖、B 連鎖の長さ、溶媒の組成、温度などに依存する。

Fig. 4 にはビニルピリジン (V) とスチレン (S) からなる V-S-V 型ブロック共重合体をテトラヒドロフラン溶液からキャストしてつくった厚さ約 700 Å の薄膜のマイクロ相構造（電子顕微鏡写真）を示した¹³⁾。図で黒くみえるのはビニルピリジンの連鎖を含む領域で、また、記号 $V_8-S_{84}-V_8$ などの添字 8, 84 はそれぞれ、V ブロックに含まれる V モノマー、並びに S ブロックに含まれる S モノマーの 100 分率を示し、(a) から (e) までの試料の分子量はほぼ等しい。(f) と (e) は共重合体の組成は同一であるが (f) の分子量は (e) のその約 2 倍である。図から明らかなように V 成分の少ない (a) では V のドメインは球ないし円柱状で S 成分がマトリックスとなっているが、V 成分が多くなって (c) になると V : S は 23×2 : 54 となりラメラに近い構造になっている。さらに V 成分が多くなり (d) ではドメインが逆転し、S の円柱ドメインが V のマトリックスに分散することになり、最後に (e) では S のドメインは球状になっている。(e) と (f) はいずれもラメラ構造で両者の相違はラメラの厚みが分子量の相違を反映して (f) で大きくなっている。筆者らはマイクロ相構造に与える溶媒効果を上記試料について検討したほか、さらに V-S-V の V 成分をアルキルプロマイドで 4 級化し、アルキル基が長くなるとともに V ドメインがポリソープのドメインになることを見出した。

ブロック共重合体におけるマイクロ相構造の発現は、うゑに述べたような溶液からのキャスト製膜のみに止まらず、固体試料の高圧押出しによっても観測されており、

Keller¹⁴⁾ はスチレン-ブタジエン-スチレン型ブロック共重合体の押出物について高秩序の組織構造を報告している。

最近、抗凝血性と材料の表面構造について生体との類推が行なわれているが、ブロック共重合体における数百オングストローム程度のドメイン構造の存在は、この種の膜の医用材料としての可能性の面で興味を持たれる。

7. ポリペプチドの液晶と膜の構造

ポリペプチドは二次構造として α -ヘリックス形、 β -形、クロス β -形、ランダムコイル形などをとるわけであるが、典型的な高重合度のポリペプチド単独重合体を溶液から成膜する場合、使用する溶媒がコイル溶媒であってもまたヘリックス溶媒であっても、たいていの場合膜中に現われる分子の二次構造は α -ヘリックスであることが知られている。しかし、溶媒によっては β -形を与える場合もあり、たとえばギ酸から成膜した L-ポリグルタミン酸- γ -メチル膜には β -構造の存在がみとめられる¹⁵⁾。また、ポリグリシン、ポリアラニンが β -形をとることができる。

さて、ここではポリペプチドをヘリックス溶媒に溶解し、これから膜を調製する場合を考えてみよう。この場合、分子は溶媒中で棒状 (α -ヘリックス形) で分散しているわけで、高分子濃度の低い状態では棒は無秩序の配置をとり等方相を形成するが、高分子濃度が高くなると棒が配列した方が自由エネルギー的に有利となり、液晶が形成されることになる。生体組織については¹⁶⁾、たとえば筋肉、神経、腱などが液晶の性質を示すことが知られているが、合成ポリペプチドではポリ-L-グルタミン酸- γ -ベンジル (PBLG) やポリ-L-グルタミン酸- γ -メチル (PMLG) の高濃度溶液が液晶を形成する¹⁷⁾。とが、偏光顕微鏡による観測で Robinson¹⁷⁾ 最初に指摘された¹⁷⁾。Robinson らと相前後して Flory¹⁸⁾ は棒状分子-溶媒系の相平衡について熱力学的考察を行ない、等方性溶液相と液晶相の間にエントロピー的に駆動される相転移が起こることを明らかにした。

Fig. 5 には PBLG のメタノール-ジメチルホルムアミド (DMF) 系での相図^{19,20)}を体積分率 V_2 で示した。 x は鎖長 (棒の長さ) のパラメータである。図で領域 A は等方相を、B は液晶相を示す。Miller ら²¹⁾によれば PBLG-DMF 系で等方相から液晶相への転移熱として 5 cal/mol が見積られている。

Robinson ら¹⁷⁾はこの種の液晶が、均一でかつ極めて

鎖長依存性¹⁹⁾Fig. 5 ポリ-L-グルタミン酸- γ -ベンジルの棒状分散系の相図 温度依存性²⁰⁾ Fig. 6 ポリペプチド膜のネマチック構造²²⁾
光軸と棒状分子の軸が45°

大きいピッチをもつらせん状モデルで特徴づけられるコレステリック液晶であるとし、コレステリック構造、たとえばねじれのピッチやねじれの向きに影響を与える因子として溶媒の種類、ポリペプチドの側鎖の種類や長さをあげている。たとえば PBLG のピッチ (p) は DMF で 7.0μ 、ジオキサンで 8.0μ 、テトラヒドロフランで 18.5μ と異なり、また、ジオキサン-二塩化メタンのある溶媒組成で $p = \infty$ となり、ネマチック液晶構造になること、さらに側鎖の長さの異なるポリ-L-グルタミン酸- γ -アルキルではピッチが側鎖の長さとともに小さくなるのが指摘されている。

ポリペプチドを棒状分散系から成膜する場合、液晶の状態を通して膜中に高次構造が発現されるわけで固体の

膜構造は液晶構造の反映として存在する。

Wilkers²²⁾ は PMLG, PBLG, ポリ-L-リジン, ポリ-L-グルタミン酸のキャスト膜について光散乱図形を得ており、一方、Stein らは²³⁾棒状分子の光散乱図形を棒状分子の異方性と配向パラメータの関数として理論的に求めている。Wilkers は Stein らの理論による結果と比較することにより、光軸と棒の軸が45°である場合の理論光散乱図形に観測図形が類似していることから、ポリペプチドの固体膜は Fig. 6 に示したようなネマチック構造（棒状分子は平行に配列するが層として分離はできず、また分子の重心は無秩序に位置をとる）であろうとしている。

8. 電解質高分子膜

電解質高分子は分子中に酸性の基を含む陰イオン性高分子、塩基性の基を含む陽イオン性高分子、双方の基を含む両性電解質高分子の3つに分類され、これらの基が強酸あるいは強塩基の場合には高分子は強電解質として、また弱酸あるいは弱塩基の場合には弱電解質として挙動する。強電解質高分子と弱電解質高分子の相違は前者の解離が pH に無関係であるのに反して、後者では pH に依存することである。また、強電解質基と弱電解質基の双方を含む高分子は2官能的に振舞う。また、低分子電解質と異なり、高分子では解離基が主鎖中にあるか側鎖にあるかといった基の位置、基の分子中における分布も重要である。一方、分子の立体効果としては分子中における環構造の存在や架橋の存在、密度などが考慮されねばならない。Table 3²⁴⁾ には解離基の種類と該当する高分子の例を、また、Table 4 には環構造を主鎖に含む

Table 3 各種の高分子電解質と含まれる解離基

		解 離 基	高 分 子 の 例
(a) 陰イオン性高分子			
強	酸	スルホン酸, $-\text{SO}_3^-$	ポリスチレンスルホン酸, 芳香族ポリスルホンのスルホン化物
強	酸	硫酸, $-\text{OSO}_3^-$	PVA の硫酸化物, セルロースの硫酸化物
強	酸	アミノスルホン酸, $-\text{NH}-\text{SO}_3^-$	
弱	酸	ホスホン酸, $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)_2$	ポリスチレンホスホン酸
弱	酸	ホスフィン酸, $-\text{P}(=\text{O})(\text{O}^-)_2$	ポリスチレンホスフィン酸
弱	酸	カルボン酸, $-\text{C}(=\text{O})\text{O}^-$	ポリアクリル酸, ポリメタクリル酸, ポリグルタミン酸
弱	酸	グリコール酸, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$	PVA のカルボキシシメル化物, カルボキシシメルセルロース
弱	酸	キサントゲン酸, $-\text{C}(=\text{S})\text{S}^-$	キサントゲン酸澱粉, キサントゲン酸セルロース
弱	酸	フェノール, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}^-$	フェノールホルムアルデヒド縮合体
(b) 陽イオン性高分子			
強	塩基	4級アンモニウム, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}_2-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム
強	塩基	N-メチルピリジニウム, $-\text{C}_5\text{H}_5-\text{N}^+(\text{CH}_3)$	ポリビニルメチルピリジニウム
強	塩基	4級アンモニウム(主鎖), $\sim\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\sim$	イオネンポリマー
強	塩基	4級ホスホニウム, $-\text{P}^+(\text{CH}_3)_3$	
強	塩基	3級スルホニウム, $-\text{S}^+(\text{CH}_3)_3$	ポリメチオニン-S-メチルスルホニウム
弱	塩基	1級アミン, $-\text{NH}_3^+$	PVA のアミノアセタール化物, ポリリジン, キトザン
弱	塩基	2級アミン, $\sim\text{NH}_2^+\sim$	ポリエチレンジアミン

* PVA: ポリビニルアルコール

生体関連高分子の例として, 多糖類の電解質誘導体の化学構造を示した。

最もよく知られた荷電膜は通常のイオン交換膜である。イオン交換膜の重要な性質の一つは対イオン収着の選択性である。膜は静電的理由で電荷密度の高い対イオンを, 空間的理由で寸法の小さい対イオンを選択し, また他の可動イオンによる妨害の少ない対イオンを好む傾向がある。たとえば, ポリスチレンスルホン酸のカチオン交換の選択性の順序は

ならびに $\text{Ti}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$

であり, 一方, 陽イオン性高分子のアニオン交換の選択性の順序は,

のようである。イオン交換膜では架橋を導入して膜の膨潤, 溶解性を抑える。膜の構造は製法によって異なるが, たとえばペースト法でつくられた膜でコロイドジメンションのマイクロ不均一構造が観測され, 微細孔半径として $180 \text{ \AA}$ が見積られている²⁵⁾。特殊なイオン交換高

Table 4 電解質多糖類誘導体の例

名 称	分 子 構 造	分 子 量
carboxymethyl cellulose β (1,4)		約 50 000
sulfated methyl cellulose β (1,4)		約 50 000
dextran sulfate α (1,6)		約 8 000
hyaluronic acid β (1,4) ; β (1,3)		230 000
chondroitin 4-sulfate β (1,4) ; β (1,3)		25 000
dermatan sulfate β (1,4) ; β (1,3)		約 9 000
keratan sulfate β (1,4) ; β (1,3)		16 000
heparin α (1,4)		12 000~20 000
glycol chitosan β (1,4)		11 000

分子として蛇かご高分子電解質がある²⁶⁾。これは三次元高分子電解質（かご）の中に逆符号の線状高分子電解質（蛇）を閉じこめたもので、蛇はかごの中を動くことができるが、かごから抜け出すことはできない。このような膜ではカチオンとアニオンが同時に交換される。

逆の符号をもった高分子電解質の領域が交互にモザイク状に配列した膜をモザイク荷電膜と呼んでいる²⁷⁾。このような膜は不活性のマトリックス中にポリカチオン、ポリアニオンの粒子を埋め込む方法、あるいはポリカチ

オン膜とポリアニオン膜を貼り合わせ、ついで膜面に垂直に裁断する方法、またマイクロな方法としては共重合体のマイクロ相分離によってポリカチオン領域とポリアニオン領域をモザイク状に分布させようとする試みがある。この種の膜は塩の圧透析（piezodialysis）に用いられる^{28,29)}。

ポリカチオンとポリアニオンの反応によって得られる高分子電解質複合体が膜材料として注目されている。上述の蛇かご高分子電解質もその一例である。この種の複

合体は両成分の種類、混合比、媒体の pH などによって中性の高分子塩で存在するほか、片方の電荷を過剰にもった状態で存在することができ、構造、性質において極めて多様である。

各種の複合体膜が限外濾過膜やバイオメディカル材料として開発されつつある。たとえば、Ioplex 101 と呼ばれるものはポリビニルベンジルトリメチルアンモニウム（ポリカチオン）とポリスチレンスルホン酸（ポリアニオン）からの複合体である。筆者らはビニルポリマー、ポリペプチド、多糖類（Table 4 参照）の電解質誘導体の各種の組み合わせについて複合体形成を分子レベルで検討するとともに膜の性質に関し研究をつづけている。紙面の都合で詳細については総説を参照いただければ幸いである。

文 献

- 1) 高橋儀作：“プラスチックフィルム”，日刊工業新聞社（1970）p.10
- 2) Applegate, L. E. and C. R. Antonson: “Reverse Osmosis Membrane Research”, p.243, Plenum (1972)
- 3) McKinney, R., Jr. and J. H. Rhodes: *Macromolecules*, **4**, 633 (1971)
- 4) Kesting, R. E.: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A4**(3), 655 (1970)
- 5) S. D. Bruck, S. Rabin, R. J. Ferguson: *Biomat. Med. Dev. Art. Org.*, **1**(1), 191 (1973)
- 6) Ger. P. 2021383
- 7) Némethy, G. and H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, **63**, 3382 (1964)
- 8) Frommer, M. A. and D. Lancet: *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1295 (1972)
- 9) Schultz, R. and S. Asunmaa, *Recent Progr. Surface Sci.*, **3**, 291 (1970)

- 10) 中島章夫：“高分子膜” p.84, 高分子学会編，地人書館（1975）
- 11) Sadron, C.: *Angew. Chem.*, **75**, 472 (1963)
- 12) Inoue, T., T. Soen, Y. Hashimoto, H. Kawai: *J. Polym. Sci.*, **A2**, **7**, 1283 (1969); *Macromolecules*, **3**, 87 (1970)
- 13) Nakajima, A. and T. Korenaga: *Bull. Institute Chem. Res. Kyoto University*, **52**, 295 (1974)
- 14) Dlugosz, J., A. Keller and E. Pedemonte: *Koll-Z. Z. Polymer*, **242**, 1125 (1970)
- 15) Nakajima, A., T. Fujiwara, T. Hayashi and K. Kaji: *Biopolymers*, **12**, 2681 (1973)
- 16) Needham, J.: *Biochemistry and Morphogenesis*, McMillan (1942)
- 17) Robinson, C., J. C. Ward and R. B. Beevers: *Dis. Faraday Soc.*, **25**, 29 (1958)
- 18) Flory, P. J.: *Proc. Roy. Soc.*, **A234**, 75 (1956)
- 19) A. Nakajima, A., T. Hayashi and M. Ohmori: *Biopolymers*, **6**, 973 (1968)
- 20) Wee, E. L., W. G. Miller: *J. Phys. Chem.*, **75**, 1446 (1971)
- 21) Rai, J. H. and W. G. Miller, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1081 (1972)
- 22) Wilkers, G. L.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **18**, 165 (1972)
- 23) Rhodes, M. B. and R. S. Stein: *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 1539 (1969)
- 24) 中島章夫：電気化学，**44**, No. 4, 218 (1976)
- 25) Mizutani, Y., K. Kusumoto, M. Nishimura and T. Nishimura: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2537 (1975)
- 26) Hatch, M., J. Dillon, H. Smith: *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1812 (1957)
- 27) Weinstein, J. N., and S. R. Caplan: *Science*, **161**, 70 (1968)
- 28) Kedem, O., A. Katchalsky: *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1918, 1931, 1941 (1963)
- 29) 山辺武郎：高分子 **21** 611 (1972)
- 30) 中島章夫：表面，**14**, 508 (1976)

The Proceedings of the First Desalination Congress of the American Continent Mexico City, October 24-29, 1976 (in 2 Vols.)

Volume 1: Desalination, Vol. 19, Nos. 1-3. (1976)

Volume 2: Desalination, Vol. 20, Nos. 1-3. (1977)

1976年の10月にメキシコで開かれた，第1回のアメリカ大陸における淡水化会議の proceeding が，Desalination という雑誌の 19, 20巻として発行されている。その中に逆浸透法の膜，モジュール，運転成績や計画などに関する論文があるので以下に紹介する。

この会議で出されている新しい膜としては，まず，PA

300 と呼ばれるものがある¹⁾。これは支持体の上に界面重合によって膜を作り複合膜としたものである。つまり，支持体としてはポリスルホンを使用し，これにエピクロルヒドリンとエチレンジアミンの混合物を含浸させておく。次にこの表面にイソフタロイルジクロライドを含む液を接触させて，その界面に膜を作る。このようにして