●特集 荷電膜の性質

荷電膜表面の電気化学的性質

松本英俊

東京工業大学大学院理工学研究科 〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1-S8-27

Surface Electrochemical Properties of Charged Membranes

Hidetoshi Matsumoto

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology,
2-12-1-S8-27, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

Surface electrochemical property, which is represented as ζ -potential or surface charge density, is a key parameter in membrane science. Charge on membrane surface plays an important role in the separation performance and fouling tendency. Electrokinetic measurements are a straightforward and powerful method to provide information about charge characteristics at the membrane-solution interface. This method also has higher sensitivity than the spectroscopic surface analysis methods (e.g., SEM, EDX, and FT-IR). Therefore, the electrokinetic characterization can be widely used for not only separation membrane surfaces and biocompatible interfaces, but also nano-engineered surfaces. Here, we presented general remarks on electrokinetic characterization of charged membranes based on streaming potential measurements, focusing on amphoteric charged membranes.

Key words : surface electrochemical property / charged membrane / zeta potential / streaming potential / amphoteric charged membrane

1. はじめに

高分子膜の表面には種々の荷電基が存在する (Fig. 1). このような荷電基は, 化学的に導入された官能基の他に, 重合時に使用したモノマー, 開始剤, 触媒などの残留によるもの^{1,2)}, 製膜工程において発生したもの³⁾, 溶液中のイオンが吸着したものが含まれる. 従って, ほとんどすべての高分子表面にはなんらかの荷電基が存在していると言っても過言ではない. 膜表面の荷電基はイオン選択性, 耐ファウリング性, 抗血栓性などの機能発現において重要な役割を果たしており,

SEM, EDX, FT-IRなどの分析法において検出下限以下の量であっても, 膜機能に大きな影響を与えることが指摘されている⁴⁾.

界面動電位 (ゼータ電位) は, 溶液中での膜表面の電気化学的性質を, 簡便かつ高精度に評価できる強力な手段である. ゼータ電位は, 逆浸透膜や各種ろ過膜など分離膜表面のキャラクタリゼーションに広く利用されており, 特に耐ファウリング性膜開発の重要な指針となっている⁴⁾. 近年では, バイオ界面における表面電荷と血液適合性, 免疫反応, 細胞の接着・増殖性などの関係への関心から, 生体適合性マテリアル表面のキャラクタ

■ Strong electrolyte

-sulfonic acid

-quaternary amine

-quaternary pyridine

-quaternary imidazole

■ Weak electrolyte

-carboxylic acid

-amine (primary ~ tertiary)

-phosphoric acid

-phenol

Fig. 1 Fixed-charge groups on membrane surfaces.

Fig. 2 Schematic model of potential distribution at polyelectrolyte-grafted surface.

Fig. 3 Architecture of surface modification using polyelectrolytes.

(圧力)によって移動する際に誘起される電位であり、膜/溶液界面における荷電構造に関する情報を in situ で高感度に反映する。圧力 ΔP を加えたときに発生する流動電位 ΔE は Helmholtz-Smoluchowski の式によって ζ 電位と関係付けられる。

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{\epsilon \zeta}{\eta \lambda} \quad (1)$$

リゼーション法としても注目されている⁵⁾。

本稿では、流動電位法を用いたゼータ電位測定に基づく膜表面の電気化学的なキャラクタリゼーションについて、著者らが行ってきた両性荷電(アンフォテリック)膜系の研究を中心に解説する。

2. 流動電位法を用いたゼータ電位測定⁶⁾

ゼータ (ζ) 電位は固体と液体が相対運動する際に固液界面(流体力学的なすべり面)に生じる電位差である (Fig. 2)。流動電位は、荷電表面近傍の溶液中に形成される拡散電気二重層が外場

ϵ : 溶液の誘電率, η : 溶液粘度, λ : 溶液の電気伝導度

また (2) 式より, ζ 電位から膜の見かけの表面荷電密度 (∇_s) を求めることができる。

$$\nabla_s = \frac{2\epsilon k T \kappa}{e} \sinh \left(\frac{e \zeta}{2kT} \right) \quad (2)$$

ϵ : 溶液の誘電率, κ : Debye遮蔽長, e : Coulomb電荷, k : Boltzmann係数, T : 絶対温度

Fig. 4 The pH-dependence of the apparent surface charge density for (a) the ASC type and (b) the MGC type amphoteric charged membranes.

Fig. 5 Adsorbed amount of ionic organic molecules on the membrane surfaces at pH 5.6: (a) anionic molecule (1-pyrenesulfonic acid) and (b) cationic molecule (1-pyrenemethylamine).

3. 両性荷電膜のキャラクタリゼーション

3.1 両性荷電膜

正および負の解離性荷電基を有する両性荷電 (アンフォテリック) 膜は, その外部刺激 (pH) 応答性と膜表面における有機分子・タンパク質の非特異吸着低減の可能性から, 医療用デバイス, 薬物徐放, タンパク質やイオン性薬物の分離膜, 水処理膜などへの応用が期待されている. しかしながら, 弱酸性および弱塩基性の荷電基を持つ両性膜の荷電構造はさわめて複雑であるため, 現状では, その電気化学的な性質はほとんど明らかに

なっていない.

著者らはFig. 3に示ような高分子電解質を用いた両性荷電表面のアーキテクチュアを提案し⁷⁾, ゼータ電位を用いた膜表面のキャラクタリゼーションについて研究を進めている^{3, 7-11)}. ここでは, 膜表面に両性高分子電解質をグラフトした膜 (amphoteric ion-pair side chain, ASC型) とカチオン性高分子電解質とアニオン性高分子電解質の両方をグラフトした膜 (mixed grafted chain, MGC型) の2種類の両性膜を調製した. 高分子電解質には, 荷電基の異なる3種類のイオン性ポリエチレングリコール誘導体を, 基材にはポリエチレン多孔膜を使用した.

3.2 ゼータ電位による膜表面のキャラクタリゼーション^{3, 7)}

ゼータ電位によって両性荷電膜表面の電気化学的な性質を評価した. ここでは,

ゼータ電位から得られた見かけの表面荷電密度 σ_s について, 表面イオン性基の解離挙動に基づく Site Dissociation Model (SDM)⁶⁾ を用いて解析を行った. 膜/溶液界面におけるイオン性基の解離平衡は以下のように表される.

酸性基:

塩基性基:

Fig. 6 Adsorbed BSA on the membrane surfaces in (a) 10 mM acetate buffer (pH 3.3) and (b) 10 mM phosphate buffer (pH 7.2).

Fig. 7 The fluxes of the drugs through amphoteric charged membranes: (a) experimental and (b) theoretical results. SBS: sodium benzenesulfonate (anionic molecule), BTAC: benzyltrimethyl ammonium chloride (cationic molecule), RES: resorcinol (nonionic molecule).

SDMは、全てのイオン性サイトが同一平面上に存在するという仮定に基づいており、見かけの表面荷電密度 (V_s) は次式で表される。

$$\begin{aligned}\sigma_s &= -e \sum_i [A^-]_i + e \sum_j [BH^+]_j \\ &= \sum_i \left[\frac{-eN_a}{1 + [H^+]_s / K_a} \right] + \sum_j \left[\frac{eN_b}{1 + K_b / [H^+]_s} \right]\end{aligned}\quad (5)$$

N : 解離性サイト密度, $[H^+]_s$: 膜表面での水素イオン濃度

Fig. 4に両性荷電膜の見かけの表面荷電密度 σ_s のpH依存性を示す。ASC型膜の σ_s -pHプロファイルは、pH6-11において両性荷電膜に特徴的なプラトーな領域を示しており、SDMを用いた計算結果も、実験結果と良い一致を示した。一方、MGC型膜の σ_s -pHプロファイルは、単独荷電のBasic型とAcidic型の間中間的な挙動を示しており、単独荷電のpH>5で実験結果と計算結果の間にずれが生じた。このずれは、MGC型膜表面において、pH変化に伴いカチオン鎖とアニオン鎖のコンフォメーション変化がおこるために生じると考えられる³⁾。ここでは、解離定数として文献値¹²⁾を用いたが、SDM解析により、ゼータ電位のpH依存性から、膜表面に存在する解離性荷電基密度 (N) および解離定数 (K) を求めることも可能である。

3.3 表面電荷と溶質分子吸着性および透過性

イオン性有機分子およびタンパク質 (ウシ血清アルブミン、

BSA) の両性荷電膜表面への吸着量を測定し、表面電荷との関係を調べた。イオン性有機分子の膜への吸着性は膜表面のゼータ電位と良い相関を示した (Fig. 5)⁸⁾。また、アルブミンの膜への吸着性も、概ね膜表面のゼータ電位と良い相関を示した (Fig. 6)⁹⁾。これらの結果は、膜表面へのイオン性分子の吸着において静電相互作用が重要な役割を果たしていることを裏付けている。尚、アルブミンのMGC型膜への吸着に見られるゼータ電位との矛盾は、3.2節で述べたこの膜の界面荷電構造に起因する⁹⁾。

Jimboらは、種々のpH条件下において両性荷電膜を透過するイオン性薬物の流束を測定し、流動

電位より得られたゼータ電位を用いたNernst-Planckの式に基づく計算結果との比較を行った¹¹⁾。Fig. 7に示すように、流束の実験結果と測定結果は定性的に一致しており、ゼータ電位により、イオン性分子の透過が予測可能であることを示している。

4. おわりに

近年、ナノテクノロジーを用いた界面制御技術の進展は著しい。ゼータ電位は、このようなナノスケールで構造制御されたマテリアル界面のキャラクタリゼーションにも有望な分析手段である。現在著者らは、電場を利用したナノ加工技術であるエレクトロスプレー・デポジション (ESD) 法¹³⁾ により作製したプロテインチップ¹⁴⁾ についてゼータ電位に基づくセンシング法の開発を進めている¹⁵⁾。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導頂きました東京工業大学大学院理工学研究科、谷岡明彦教授に深く感謝致します。膜の表面修飾に使用したイオン性ポリエチレングリコール誘導体の合成については大妻女子大学、小山義之教授にご指導を賜りました。また、流動電位測定については日本ゼオン株式会社、神保俊彦博士より多くのご助言と暖かい励ましを賜りました。厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) Fang SJ, Fujimoto K, Kondo S, Shiraki K, Kawaguchi H: *Colloid Polym. Sci.*, **278** 864-871 (2000)
- 2) Kurihara M, Fusaoka Y: *Membrane*, **24** 247-255 (1999)
- 3) Matsumoto H, Koyama Y, Tanioka, A: *Colloids Surf. A*, **222** 165-173 (2003)
- 4) Ikeda K, Hachisuka H, Nakamura T, Kimura S, Ueyama K: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32** 581-587 (1999)
- 5) Werner C, König U, Augsburg, Arnhold C, Körber H, Zimmermann R, Jacobasch HJ: *Colloids Surf. A*, **159** 519-529 (1999)
- 6) Hunter RJ: "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications", Academic Press, London (1981); Lyklema J: "Fundamentals of Interface and Colloid Science, Vol.2, Solid-Liquid Interfaces", Academic Press, London (1995)
- 7) Matsumoto H, Koyama Y, Tanioka, A: *Langmuir*, **17**, 3375-3381 (2001)
- 8) Matsumoto H, Koyama Y, Tanioka, A: *Langmuir*, **18**, 3698-3703 (2002)
- 9) Matsumoto H, Koyama Y, Tanioka, A: *J. Colloid Interface Sci.*, **264** 82-88 (2003)
- 10) 松本英俊, 谷岡明彦: 高分子加工, **51** 401-405 (2002)
- 11) Jimbo T, Ramirez P, Tanioka A, Mafé S, Minoura N: *J. Colloid Interface Sci.*, **225** 447-454 (2000)
- 12) Martell AE, Smith RM: "Critical Stability Constants", Plenum Press, New York, Vol.1 (1974), Vol.2 (1975), Vol.3 (1977)
- 13) 山形 豊, 松本英俊: 高分子, **52** 829-832 (2003)
- 14) Uematsu I, Matsumoto H, Morota K, Minagawa M, Tanioka A, Yamagata, Y, Inoue K: *J. Colloid Interface Sci.*, **269** 336-340 (2004)
- 15) Tanioka A, Uematsu I, Morota K, Matsumoto H, Yamagata Y, Inoue K: Abstracts of International Symposium on Electrokinetic Phenomena (ELKIN 2002), Cracow, Poland, August 18-22, 79 (2002)

(受付2004年9月1日 掲載決定9月6日)

著者略歴

松本英俊 (まつもと ひでとし)

1996年 東京工業大学大学院理工学研究科有機材料工学専攻修士課程修了

1996年～1999年 株式会社トクヤマ化学技術研究所研究員

2002年 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻博士課程修了 (博士 (工学)).

同年 東京工業大学大学院理工学研究科有機・高分子物質専攻助手。

専門 高分子界面物性, 高分子荷電膜, 高分子ナノフュブリケーション。