— 論 文 —

(日本化学会誌, 1985, (1), p.111~118)

© 1985 The Chemical Society of Japan

[2-(ジエチルアミノ)エチル] デキストラン塩酸塩,
(カルボキシメチル)デキストランおよび
硫酸エステル化ポリビニルアルコールの
3成分からなる高分子電解質複合体の
膜形成と能動輸送・選択透過膜¹⁾²⁾

(1984年5月21日受理)

菊池 康男*・久保田 直治

[2-(ジエチルアミノ)エチル]デキストラン塩酸塩, (カルボキシメチル)デキストランおよび硫酸エステル化ポリビニルアルコールの3成分からなる高分子電解質複合体から膜をつくることができた。水素イオン濃度の高い場合に生成された高分子電解質複合体の膜は耐酸性, 耐アルカリ性であったが, 低い水素イオン濃度で生成されたそれらは耐アルカリ性に乏しかった。

これらの膜に認められた能動輸送と選択透過は, 水素イオン濃度の変化によるキャリアーの親和性および膜の化学的, 物理的性質の変化に起因するものと推論される。

1 緒 言

細胞膜, 液体膜, 固定された官能基を有する合成膜における金属イオンの膜特性について, 最近, 多くの研究成果が報告されている。なかでも固定された官能基を有する, 能動輸送, 選択透過の二つの機能を有する合成膜の研究は^{3)~5)}きわめて重要な課題である。高分子電解質複合体は溶媒-水-低分子量塩などのいわゆる3成分系溶媒により均一な膜がえられ, これらの膜の水の透過性, 溶媒保持効率についての研究の結果, 低分子溶媒その他の限外透過膜, 透過膜としてきわめて有効であるという報告⁶⁾⁷⁾がある。しかしながら, 多糖類を用いたこれらの膜の能動輸送, 選択透過についての報告はみあたらない。

著者らは種々の異なる機能性を有する2種もしくは3種の物質を成分とする高分子電解質複合体の構造, 物性および生成反応について報告^{8)~10)}した。しかしながらこれら著者らの検討した高

分子電解質複合体の多くは成膜がむずかしく, 成膜ができてでも耐アルカリ性がきわめて乏しい。本研究では高分子電解質複合体の成膜およびこれらの膜の能動輸送, 選択透過の機能が発現できる膜の合成を目的として研究を行なった結果, 耐酸, 耐アルカリ性, さらに能動輸送, 選択透過の機能を有する膜をつくることができた。本文ではこれら機能性を有する高分子電解質複合体膜の形成と, これらの膜の能動輸送と選択透過について報告する。

2 実 験

2.1 試薬, 実験条件および高分子電解質複合体の構造と性質

[2-(ジエチルアミノ)エチル]デキストラン塩酸塩 (EA), (カルボキシメチル)デキストラン (CMD) および硫酸エステル化ポリビニルアルコール (PVSK) の3成分の物性および反応系でのコンホメーション変化を考慮して, 7, 4, 1% 塩酸溶液, pH 2.0, 6.5 および 11.0 で凝結終了後の高分子電解質複合体 (以下 PEC と略記する) を合成した。反応系の水素イオン濃度の変化によりいちじるしく構造の異なった PEC が生成した。すなわち元素分析, IR より EA の含有量は pH 2.0 での反応系での PEC は少なく, pH 2.0 より水素イオン濃度が小さい場合および高い場合いずれも EA の含有量は増加した。CMD の含有量は1%以上の水素イオン濃度ではきわめて少なく, pH 2.0 より反応系の pH 値が増すにしたがって増加した。また, PVSK の含有量は水素イオン濃度の高い系での PEC ほど多かった。pH 2.0 で

大分大学工学部, 870 大分市大字且野原

- 1) この報文を“高分子電解質複合体膜に関する研究(第2報)”とする。
- 2) 前報(第1報), 菊池康男, 久保田直治, 中野恵介, 日化, 1984, 1986.
- 3) 清水剛夫, 吉川正和, 長谷川正幸, 千葉 尚, 高分子論文集, 34, 753(1977).
- 4) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1419(1980).
- 5) T. Shimidzu, Y. Yoshihawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromolecules*, 14, 170(1981).
- 6) E. Tsuchida, K. Abe, *Adv. Polym. Sci.*, 45, 38(1982).
- 7) A. S. Michels, *Ind. Eng. Chem.*, 57, 32(1965).

- 8) Y. Kikuchi, S. Sasayama, *Makromol. Chem.*, 182, 2153(1982).

- 9) 菊池康男, 坪田浩治, 日化, 1982, 842.

- 10) 菊池康男, 堀 和明, 日化, 1982, 847.

の PEC には 1740 cm^{-1} の吸収に基づく未解離の COOH 基が存在し、他の条件での PEC にはきわめてわずなか、または存在しなかった。1%以上の水素イオン濃度での PEC には3成分系溶媒による溶解平衡図を作成できたが、低い水素イオン濃度での PEC には作成できなかったなどの構造、性質の相違が反応系の水素イオン濃度によって大きく変わっている。これらの PEC の生成に用いた試薬、生成条件、実験条件および 12 種類の PEC の構造、物性などの詳細は前報²⁾に報告した。これら 12 種類の PEC についての膜形成および成膜できたものの中で耐酸、耐アルカリ性の膜について膜特性を検討した。

2.2 成膜

前報²⁾で合成した12種類の PEC について、つぎの溶媒で成膜を行なった。HCl (36%): 1,4-ジオキサン: 水=48: 47: 5 wt%, 40: 55: 5 wt%, 35: 60: 5 wt%, ギ酸およびジメチルスルホキシド (50°C で 30 分間加熱) 以上の溶媒で PEC を溶解しテフロンシート上に流延し室温で乾燥させた。この方法によって得られた膜を pH 1.0, 13.0 の溶液に 1 日間浸漬し耐酸、耐アルカリ性を検討した。この膜の乾燥時の厚さは約 80~120 μm であった。HCl (36%), 1,4-ジオキサン、水の 3 成分系溶媒からつくったものは、半透明で表面のなめらかな良好の膜が得られたが、ギ酸を溶媒としたものは表面の凸凹がはげしく不均一の膜であった。これは PEC を溶かした溶液がゼリー状のため厚いところと薄いところがあったためである。ジメチルスルホキシド溶媒を用いたときは、50°C で 30 分間加熱しても完全に溶解しなかった。以上からもっとも溶解性がよく、成膜状態の良好であった HCl (36%): 1,4-ジオキサン: 水=48: 47: 5 wt% の 3 成分系溶媒を成膜の溶媒として用いた。

2.3 実験装置

実験装置³⁾はこの種の実験に用いられるもので、中央部が膜で仕切られたダイヤフラム型のものを用いた。膜はシリコンラバーとゴムによってはさみ、外部と絶縁した。装置の実効透過面積 4.0 cm^2 で、膜の両側の液量は 25 ml であった。

2.4 透過実験

実験は 30°C で静置法で行なった。膜はあらかじめ蒸留水で十分洗浄した後に実験に供した。膜の右側(R)に $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液を 25 ml 、左側(L)は $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl を含む種々の異なった酸濃度で能動輸送を、選択透過は R 側に $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH と $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KOH 水溶液、L 側は種々の酸濃度で行なった。実験開始後ただちに $100\text{ }\mu\text{l}$ ずつ液を R, L 側の両側から採取し、これを初期濃度とし、以後適当な時間後両側から採取し原子吸光分析装置(島津 AA-640 型)により Na^+ または K^+ を相互の干渉作用を考慮して測定した¹¹⁾。

3 実験結果と考察

3.1 膜の耐酸、耐アルカリ性、膨潤および収縮

成膜した 12 種類の膜を $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl と $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液に 1 日間浸漬したときの膜の状態を表 1 に示す。表に見られるように酸性の条件下で生成した PEC 膜は耐酸、耐アルカリ性であったが、アルカリ性の条件下で生成した膜はいずれも耐アルカリ性に乏しく、pH 11.0 での 1-F, 2-F²⁾の膜は浸漬の時間経過とともに溶解した。能動輸送、選択透過の

Table 1 Acidic and alkaline stabilities of the membranes

Mix added sample code ^{a)}	Acid ^{b)}	Alkali ^{c)}	EA added sample code ^{a)}	Acid ^{b)}	Alkali ^{c)}
1-A	V	V	2-A	V	V
1-B	V	V	2-B	V	V
1-C	V	V	2-C	V	V
1-D	S	S	2-D	S	S
1-E	SS	SS	2-E	SS	SS
1-F	D	D	2-F	D	D

V: Very stable, S: Stable, SS: Slightly unstable, D: Soluble in acidic or alkaline solution

a) Sample code corresponds to that in Table 1(part 1).

b) Treated with $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl solution for one day.

c) Treated with $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl solution for one day.

実験には 1%塩酸溶液で合成した PEC の膜 (1-C, 前報の表 1 参照, 以下 M_2 膜と略記する) と pH 2.0 で合成した PEC の膜 (1-D, 前報の表 1 参照, 以下 M_1 膜と略記する) について検討した。膜を酸、アルカリ溶液に浸漬したときの大きさの変化を検討した結果、つぎのようであった。 M_2 膜については、 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の大きさの膜をよく水洗し $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 塩酸溶液に 1 日間つけたときこの膜の大きさは $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ となり、さらにこの膜を水洗し $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液に 1 日間浸漬後の大きさは $34\text{ mm}\times 34\text{ mm}$ と大きくなった。また同様 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の大きさの膜を前に述べたと同様 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液につけたとき $32\text{ mm}\times 33\text{ mm}$ の大きさになり、これを $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液につけたとき $28\text{ mm}\times 29\text{ mm}$ と大きさが縮小した。 M_1 膜についても同様 $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の大きさの膜が $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液で $28\text{ mm}\times 28\text{ mm}$ 、さらにこれを $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液に浸したとき $35\text{ mm}\times 35\text{ mm}$ に大きくなった。また同様に $20\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ の大きさの膜を水洗し $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液で $34\text{ mm}\times 34\text{ mm}$ 、これを $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液に浸漬したときに $30\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ に縮小した。

つぎに重量変化についての検討の結果、 M_2 膜については、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH に 1 日浸漬した時に 2.1 倍、これを水洗し $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液にしたときは 1.9 倍に重量変化があった。 M_1 膜については前に述べた条件で $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 溶液で 1.7 倍、これを $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ アルカリ溶液に浸漬したとき 5.3 倍の重量の増加が認められた。

3.2 能動輸送

前に述べた耐酸、耐アルカリ性である M_1 , M_2 の膜について、30°C で能動輸送を検討した。 M_1 膜つまり pH 2.0 の反応系で生成した PEC 膜について L 側の初期酸濃度を $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ から $10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ に変化させたときの Na^+ の経時変化を図 1 に示した。 M_2 膜つまり 1% HCl 溶液で生成した PEC 膜について酸濃度が $10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときのそれを図 2 に示した。 M_1 , M_2 膜についての塩酸濃度 $10^{-1}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ のときの物質収支は 70~90%であった。図に見られるように再現性に乏しい。いずれの膜も L 側に Na^+ の増加がみられる。これより、 Na^+ はアルカリ側から酸側へ濃度勾配に逆らって輸送すなわち能動輸送していることが明らかである。しかし、濃縮はセルがバッチ式のため、一定時

11) A. H. Jones, *Anal. Chem.*, 37, 1761(1965).

Fig. 1 Changes in concentration of Na^+ through M_1 membrane (prepared at pH 2.0)

A) : $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, B) : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$,
C) : $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, D) : $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$

間後に停止し、拡散によりふたたび両側の Na^+ 濃度が等しくなった。また、図3には M_1 膜についてL側、R側の水素イオン濃度の経時変化を示した。

Fig. 3 Changes in hydrogen ion concentration through M_1 membrane

A) : $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, B) : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$,
C) : $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, D) : $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$

図4, 5におおの M_1 , M_2 膜について酸濃度の変化に対する輸送率を、図6には M_2 膜について酸濃度の変化に対する輸送速度を図示した。輸送率¹²⁾および輸送速度¹²⁾はつぎの式により求めた。

Fig. 2 Changes in concentration of Na^+ through M_2 membrane (prepared at 1% HCl solution) at pH 1.0

12) H. Kakiuchi, K. Fukuda, S. Suzue, *Polym. Prepr. Jpn.*, 30, 2131(1981).

Fig. 4 Effect of hydrogen ion concentration on transport ratio through M_1 membrane

Fig. 5 Effect of hydrogen ion concentration on transport ratio through M_2 membrane

$$\text{輸送率}(\%) = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{max}} - [\text{Na}^+]_0}{[\text{Na}^+]_0} \times 100$$

$$\text{輸送速度} (\text{Mh}^{-1}) = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{max}} - [\text{Na}^+]_0}{T_{\text{immax}}}$$

ここで $[\text{Na}^+]_{\text{max}}$ は L 側の Na^+ 濃度が最大となったときの値, $[\text{Na}^+]_0$ は両側の Na^+ 濃度の開始時における平均値, T_{immax} は L 側の Na^+ 濃度が最大となったときの時間である。図 4, 5 から Na^+ の輸送率は L 側の初期水素イオン濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ で最大となっている。これは図 3 から明らかなように、両側の酸およびアルカリ濃度が等しいため、長時間 L 側は酸性に、R 側はアルカリ性にたもたれていることに基づくと考えられる。なお、 Na^+ が増加した後減少するのは Na^+ の拡散によるためであろう。この結果から、L 側の酸濃度と R 側のアルカリ濃度が等しいときおよびその他の反応系では 2~4 時間以下の場合、 Na^+ の輸送の駆動力は両側の溶液の pH 差に依存していると考えられる。

図 6 から M_2 膜についての輸送速度は初期酸濃度の増加に応じて増加している。すなわち、初期酸濃度が高くなるほど、 Na^+ の濃縮が最大となるまでの時間がはやく、これは両液間に生ずる電位差勾配の相違および固定キャリアであるカルボキシル基、硫酸エステル基の増加に基づき、アルカリによる膜の膨潤、収縮が激しくその結果 Na^+ が放出される形となり、その速度がより大きくなったものと考えられる¹³⁾。図 4, 5 から輸送率は明らかに 1% HCl 溶液での生成 PEC 膜の方の値が大きい。これはカルボキシル基より強酸基である硫酸エステル基の存在のためか、硫酸エステル基がより多く存在するかのいずれかによるものであろう²⁾。

3.3 選択透過

前に述べた能動輸送の実験に用いた M_1 , M_2 膜について 30°C で選択透過について検討した。L 側の初期濃度を変えたときの

13) T. Uragami, S. Watanabe, L. Nakamura, F. Yoshida, M. Sugihara, *Polym. Prepr. Jpn.*, 30, 2304(1981).

Fig. 6 Effect of hydrogen ion concentration on transport rate through M_2 membrane

Fig. 7 Changes in the concentration of Na^+ and K^+ ions passing through M_2 membrane at 30°C in pH 1.0

●, ▲, ■: Na^+ , ○, △, □: K^+

M_2 膜について pH 1.0 における K^+ , Na^+ の経時変化を図 7 に示した。

M_1 , M_2 膜について, 4 時間後, 6 時間後の選択率を比較したのが図 8, 9 である。図から明らかなように, M_2 膜の方が M_1 膜より選択率はきわめて高い。またいずれの場合も K^+ の方が Na^+ より多く透過している。この理由として, 水和イオン半径が $\text{K}^+ < \text{Na}^+$ であること, あるいは膜中の $-\text{COO}^-$ 基, $-\text{OSO}_3^-$ 基に対する被吸着性が $\text{K}^+ > \text{Na}^+$ であることなど考えられる¹³⁾, なお, 選択率⁹⁾はつぎの式により求めた。

$$\text{選択率} = \frac{[\text{K}^+]/[\text{K}^+]_0}{[\text{Na}^+]/[\text{Na}^+]_0}$$

ここで $[\text{K}^+]$, $[\text{Na}^+]$ は L 側に透過した K^+ , Na^+ の量 (M), $[\text{K}^+]_0$, $[\text{Na}^+]_0$ は初期濃度 (M)

3.4 高分子電解質複合体粉末, 膜および酸, アルカリ処理した膜の IR スペクトル

図 10, 11 に生成した PEC 粉末, これらからの M_1 , M_2 膜および酸またはアルカリ処理したこれらの膜の IR スペクトルを示す。PEC が粉末のときと成膜した場合を比較すると, 酸濃度の高い条件で生成されたもののほどその変化は小さく, pH 6.5, 11.0 での PEC についてはかなりの相違が認められた。7% HCl 溶液でのものはほとんど変化は認められなく, 4.1% HCl 溶液, pH 2.0 でのものでは未解離の COOH 基の吸収が膜にした場合若干強くなっている程度で顕著な相違は認められなかった。

酸, アルカリ処理については, 7, 4.1% HCl 溶液での PEC 膜では $-\text{OSO}_3^-$ から $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基の変化に基づく $700\sim 900\text{ cm}^{-1}$ ¹⁴⁾ の吸収に変化が認められるほかはほとんど変化は認められなく,

14) 田中誠之, 大場琢磨, 戸田昭三, “赤外線吸収スペクトル法”, 広川書店 (1976) 別冊 p.39.

Fig. 8 Effect of hydrogen ion concentration on selectivity in Na⁺ and K⁺ transports through M₁ and M₂ membranes after 4 h

□ : M₁ membrane, △ : M₂ membrane

Fig. 9 Effect of hydrogen ion concentration on selectivity in Na⁺ and K⁺ transports through M₁ and M₂ membranes after 6 h

□ : M₁ membrane, △ : M₂ membrane

また未解離の COOH 基の存在に基づく 1740 cm^{-1} ¹⁵⁾ の吸収は 7% のものには認められず、4, 1% の PEC 膜において若干認められた程度である。pH 2.0, 6.5 での PEC 膜は酸処理において 1740 cm^{-1} の吸収が大きくなり、アルカリ処理によってこの吸収は消失し、 -COO^- 基に基づく 1600 cm^{-1} ¹⁵⁾ の吸収が認められた。酸処理において 2660 cm^{-1} の -NH^+ の吸収はわずかに認められたが、アルカリ処理でこの吸収は消失した。pH 11.0 の反応系での PEC 膜はアルカリ処理において溶解した。さらに酸濃度の高い系での PEC の膜は、 3400 cm^{-1} 付近に認められるヒドロキシル基に基づく吸収が若干低波数側にシフトしている。これは未解離の COOH 基、あるいは $\text{-OSO}_3\text{H}$ 基と PEC 中に

15) 中西秀爾, “赤外吸収スペクトル”, 南江堂 (1966) p. 49.

多数存在する OH 基との水素結合によるものと推定される。つまり膜は、酸、アルカリ溶液において図 12 にみられるように官能基の変化および水素結合の生成、消失が認められる。

3.5 アルカリ金属イオン透過の機構

以上の実験結果から、EA, CMD および PVSK の 3 物質からなる PEC 膜は Na⁺ の能動輸送の機能と Na⁺ と K⁺ の透過に選択性をもつことが明らかとなった。能動輸送、選択透過いずれの場合も、L 側の初期酸濃度を変えることによって透過性に差異が認められるので、この機能は単なる物理的要因だけでなく、膜中における官能基の作用による化学的要因も考えられる。前に述べた IR の結果から塩酸溶液中では未解離の COOH, OSO_3H 基として存在し、さらにこれらが PEC 中の OH 基と水素結合をし

Fig. 10 IR spectra of polyelectrolyte complex powder and M_1 membrane

A): Powder, B): Membrane, C): Treated with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl solution, D): Treated with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution

Fig. 11 IR spectra of polyelectrolyte complex powder and M_2 membrane

A): Powder, B): Membrane, C): Treated with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl solution, D): Treated with $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH solution

Fig. 12 Schematic representation of the change of substituents

Fig. 13 Tentative mechanism of the transport of Na^+ and K^+ ions

ている。アルカリ溶液中ではこれらの水素結合が消失し $-\text{COO}^-$, $-\text{OSO}_3^-$ 基として存在し, 図13に見られるようにアルカリ金属イオンと結合して $-\text{COOM}$, $-\text{OSO}_3\text{M}$ (M はアルカリ金属)となり, 膜中を拡散してゆく。このようにアルカリ側から拡散移動しているアルカリ金属イオンは, 膜中で OH^- と H^+ の競合している領域を通過し, 酸側に達すると放出される。そのさい H^+ は OH^- との中和反応により H_2O となり, 結果としてアルカリ金属イオンがアルカリ側から酸側に輸送される。つまりL側の Cl^- は H^+ にくらべて水和イオン半径が大きく膜を透過しにくいと考えると両液間に電氣的に不均衡な電位差を生じ電位はR側が高くL側が低くなって交換による Na^+ はその電位勾配にしたがってL側に移動し, その結果, アルカリ金属イオンのアルカリ側から酸側へ輸送が起こっていると考えられる¹⁸⁾。水素イオン濃度が低くなるほど能動輸送が低く, また選択性が見られなくなるのは膜の大部分が開環する結果膜はいちじるしく膨潤し, 細孔が大きくなり金属イオンを無差別に透過させるようになるものと考えられる³⁾⁵⁾。なお, 前に述べたようにきわめてわずかながら $-\text{N}^+$, $-\text{NH}^+$ が酸側にあるので Cl^- の能動輸送も考えられるので Cl^- の移動をなんらかの方法でおさえられれば Na^+ の濃縮能を上げる可能性も考えられる⁴⁾。

3.6 結 言

今まで種々の異なったPECを合成し成膜を行なったが大部分のPECは成膜できず, 成膜ができて耐アルカリ性がきわめて悪く膜特性の測定までにいたらなかったが, EA, CMD, PVSKか

らの PEC は成膜ができ、耐酸、アルカリ性であり、さらにこれらの膜はアルカリ金属イオンの能動輸送と、 Na^+ と K^+ の透過において選択性を有することが明らかとなった。これらの機構は単なる物理的要因だけでなく、膜中の官能基による化学的要因の複合によって機能発現していることが明らかとなった。

今後の問題として Cl^- の拡散、輸送をなんらかの方法によりお

さえること⁴⁾およびカルボキシル基、硫酸エステル基など官能基を多量に存在する膜の合成により輸送率、選択率の高い PEC の合成、さらに水素イオン濃度の低い系での生成 PEC は陰イオンの能動輸送と選択透過の機能の発現が予想されるが、これらの成膜は可能であるが、耐アルカリ性にとぼしいので耐アルカリ性である PEC 膜の合成が今後の問題として期待される。

Polyelectrolyte Complexes Consisting of [2-(Diethylamino)ethyl]dextran Hydrochloride, (Carboxymethyl)dextran, and Sulfated Poly(vinyl alcohol)
Preparation of Polyelectrolyte Complex Membranes, and Active and Selective Transports of Alkali Metal Ions through the Membranes†

Yasuo KIKUCHI* and Naoji KUBOTA

Faculty of Engineering, Ōita University; Dannoharu, Ōita-shi 870 Japan

Polyelectrolyte complex membranes consisting of [2-(diethylamino)ethyl]dextran hydrochloride, sodium salt of (carboxymethyl)dextran, and sulfated poly(vinyl alcohol) have been prepared. The membranes prepared in high hydrogen ion concentration were stable in alkaline and acidic solutions. Those prepared under low concentration of hydrogen ions were damaged in alkaline solutions. The transport behavior of alkali metal ions through those membranes was much effected by the hydrogen ion concentration which played the role of a driving force. It was suggested that affinity of the carrier and the degree of changes in chemical and physical properties of the polyelectrolyte complex membrane with hydrogen ion concentration controlled the active and selective transports through the membrane.

† A Study of Permeability of Polyelectrolyte Complex Membrane. II.