キトサン、メチルグリコールキトサンおよび 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⁾

(1985年12月24日受理)

菊池 康男*・久保田直治・田中 尚信

キトサン、メチルグリコールキトサ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、耐酸、耐アルカリ性の膜をつくることができた。

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化学的、物理的变化に起因するものと考えられる。

陰イオン径の小さい塩酸、塩化ナトリウムの代りに、大きいポリ(スチレンスルホン酸)、ポリ(スチレンスルホン酸)ナトリウムを用いた結果、 Na^+ の能動輸送速度も大きく、輸送時間も延長され輸送率も大きくなった。しかし選択率についてはとくに影響は認められなかった。

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、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、選択透過の機能を有する合成膜の研究^{2)~5)}はきわめて重要な課題である。しかしながら多糖類を用いたこれら膜の能動輸送、選択透過についての報告は少ない。著者ら^{6)~9)}は、種々の異なる機能性を有する2種類もしくは3種類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した。しかしながらこれらの物質の多くは成膜がむずかしく、成膜できても耐アルカリ性がきわめてとぼしかったが、種々の検討の結果耐酸、耐アルカリ性で能動輸送、選択透過の機能性を有する膜をつくることができ、これらについては報告した^{10)~13)}。本文ではキトサン、メチルグリコー

ルキトサ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膜の形成と、これらの膜の能動輸送と選択透過、さらに能動輸送の促進について若干の知見が得られたので報告する。

2 実 験

2.1 試 薬

キトサン(以下GCと略記する)、メチルグリコールキトサン(以下MGCと略記する)および硫酸エステル化ポリ(ビニルアルコール)(以下PVSKと略記する)は和光純薬工業(株)のコロイド滴定用試薬を用いた。GCは、25°Cの0.1 ml·dm⁻³ NaCl溶液中での固有粘度は1.79 dl/g、窒素含有率が5.51%であった。MGCは25°Cの1 mol·dm⁻³ NaCl溶液中での固有粘度は0.21 dl/g、窒素含有率が3.30%であった。PVSKは25°Cの1 mol·dm⁻³のNaCl溶液中での固有粘度が0.59 dl/gであり、硫黄含有率19.09%、これから計算したエステル化度は0.87であった。ポリ(スチレンスルホン酸)ナトリウム(以下NaPPSと略記する)は東洋曹達(株)より提供されたものであり、分子量は10000、および500000であった。

2.2 高分子電解質複合体の生成

GC、MGC、およびPVSKの解離度および配座変化による生成高分子電解質複合体(以下PECと略記する)への影響を検討するため、反応溶液の濃度をpH 2.0, 6.5, 11.0, 13.0とした。さらに酸濃度、アルカリ濃度の高い溶液では、異なった構造や性

大分大学工学部, 870 大分市大字旦野原

- 1) この報文を“GC, MGC および PVSK の三成分からなる高分子電解質複合体に関する研究”第1報とする。
- 2) 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)。
- 3) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 1419(1980)。
- 4) T. Shimidzu, Y. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromolecules*, 14, 170(1981)。
- 5) E. Tsuchida, K. Abe, *Adv. Polym. Sci.*, 45, 38(1982)。
- 6) Y. Kikuchi, S. Sasayama, *Makromol. Chem.*, 182, 2153(1982)。
- 7) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1984, 1986。
- 8) Y. Kikuchi, N. Kubota, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 6, 387(1985)。
- 9) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1985, 1465。
- 10) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1985, 111。

- 11) Y. Kikuchi, N. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2121(1985)。
- 12) Y. Kikuchi, N. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 2565(1985)。
- 13) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1985, 1592。

Fig. 1 The Starting and end points of coagulation

○△: Starting point of coagulation

●▲: End point of coagulation

○●: PVSK solution was added dropwise to mixture solution

△▲: Mixture solution (MGC+GC) was added dropwise to PVSK solution

S: Mole number of sulfur (PVSK) in the reaction mixture

N: Mole number of nitrogen (MGC+GC) in the reaction mixture

質の PEC 生成が考えられるため, 1.92, 1.10, 0.27 mol·dm⁻³ の HCl の溶液, および 1.25 mol·dm⁻³ NaOH 溶液で PEC を合成した。ポリカチオンである GC と MGC の混合溶液は GC 中の -NH₂ 基と MGC 中の -N⁺(CH₃)₂ 基のモル比が 1:1 になるよう

に混合し, HCl もしくは NaOH 溶液を用いて所定の水素イオン濃度に調整し, 濃度を 2 g/l とした。ポリアニオンである PVSK 溶液は上に述べた場合と同様に調整した。

PVSK 溶液と GC と MGC の混合溶液を反応させると, 反応混合物は濁度を増してゆき, しだいに凝集を起し沈殿した。ポリアニオン溶液にポリカチオン溶液を滴下した場合および逆の滴下順序の場合の凝集開始点と凝集終了点での [S(PVSK)]/N(MGC)+N(GC) のモル比を図 1 に示す。この図 1 に基づいて, おのおの滴下順序の凝集終了後の反応条件で PEC を合成した。その生成条件を表 1 に示す。

pH 11.0 と 1.25 mol·dm⁻³ NaOH 溶液では PEC は生成しなかった。これら 12 種類の生成 PEC の構造, 物性などの詳細は後日報告する。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。

2.3 成膜

PEC は一般に難溶性で, 良溶媒を見つけたことが大きな課

Table 1 Conditions for the preparation of the polyelectrolyte complexes

Sample code	Concentration of hydrogen ion (H ⁺ or pH)	Molar ratio of reactive group of S (PVSK) to that of [N(MGC+GC)] in the mixture (S/N)
1-A	1.92 mol·dm ⁻³ HCl	2.0
1-B	1.10 mol·dm ⁻³ HCl	1.6
1-C	0.27 mol·dm ⁻³ HCl	1.2
1-D	pH 2.0	1.0
1-E	pH 6.5	0.8
1-F	pH 13.0	0.7
2-A	1.92 mol·dm ⁻³ HCl	2.0
2-B	1.10 mol·dm ⁻³ HCl	1.6
2-C	0.27 mol·dm ⁻³ HCl	1.2
2-D	pH 2.0	1.0
2-E	pH 6.5	0.5
2-F	pH 13.0	0.5

Concentration of poly(vinyl sulfate) (PVSK), and that of a mixture of methyl glycol chitosan (MGC) and glycol chitosan (GC) were 2.0 g/l each.

1 series: PVSK solution was added dropwise to a solution of the mixture (100 ml).

2 series: A solution of the mixture was added dropwise to PVSK solution (100 ml).

Molar ratio of reactive group of PVSK (-OSO₃K) to that

of the mixture of MGC(-N⁺(CH₃)₂) and GC(-NH₂) was 1:

1 in all series.

The PEC did not form at pH 11.0 and in 1.25 mol·dm⁻³ NaOH solutions.

PVSK: [η]=0.59 dl/g in 1 mol·dm⁻³ NaCl soln. at 25°C, sulfur content 19.9%.

MGC: [η]=0.2 dl/g in 1 mol·dm⁻³ NaCl soln. at 25°C, nitrogen content 3.33%.

GC: [η]=1.79 dl/g in 0.1 mol·dm⁻³ NaCl soln. at 25°C, nitrogen content 5.51%.

題となっている。本研究の GC-MGC-PVSK 系の PEC の場合, 既報¹⁰⁾と同様に HCl (36%), 1,4-ジオキサンおよび水の重量比が 48:47:5 の溶媒に溶解した。そこでこの溶媒に PEC を 100 g·dm⁻³ の濃度で溶解させてテフロンシート上に流延し, 温度 30°C, 湿度 50 および 90% の条件下で成膜した。得られた膜の厚さは 80~120 μm であった。このキャスト法による膜について耐酸, 耐アルカリ性を検討した。

2.4 実験装置

実験装置は, 実効透過面積は 4.0 cm² で, 膜の両側の液量は 25 ml である既報¹⁰⁾のものを用いた。

2.5 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, ただちに実験に供した。膜の右側 (以下 R 側と略記する) に NaOH 溶液を 25 ml, 左側 (以下 L 側と略記する) に R 側の NaOH 溶液と同じ濃度の NaCl を含む種々の異なった HCl 濃度で, または HCl 溶液の代りに分子量 10000 または 500000 のポリ(スチレンスルホン酸) (以下 HPSS と略記する), NaCl の代りに上に述べた分子量のポリ(スチレンスルホン酸)ナトリウム (以下 NaPSS と略記する) を用い能動輸送を検討した。選択透過は, 同じ実験装置を用い, R 側に NaOH と

Table 2 Stabilities of polyelectrolyte complex membranes in acidic and alkaline solutions for one day duration

Sample code ^{a)}	Relative humidity (%)	Acidic solution ^{b)}	Alkaline solution ^{c)}
1-A	50	○	△
	90	○	△
1-B	50	○	△
	90	○	×
1-C	50	○	△
	90	○	×
1-D	50	△	△
	90	△	×
1-E	50	×	×
	90	×	×
1-F	50	○	△
	90	×	×
2-A	50	○	○
	90	○	△
2-B	50	○	△
	90	○	×
2-C	50	○	△
	90	○	×
2-D	50	○	△
	90	○	×
2-E	50	×	×
	90	×	×
2-F	50	○	○
	90	△	×

○ : Stable, △ : Unstable, × : Soluble in acidic or alkaline solution

a) Sample code corresponds to that in Table 1.

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

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

KOH 溶液, L 側は種々の濃度の HCl 溶液および HPSS 溶液で行なった。Na⁺, K⁺ は原子吸光分析装置 (島津 AA 640 型) により相互の干渉作用を考慮して測定した¹⁴⁾。Cl⁻ は Hg (NO₃)₂ による滴定で定量し¹⁵⁾, PSS⁻ は 260 nm の吸収により定量した。

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 溶液と $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液に 1 日間浸漬したときの膜の状態を表 2 に示す。表 2 に見られるように, 一般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 PEC 膜は耐アルカリ性にとばしいものが多かった。この中で混合液滴下で $1.92 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と pH 13.0 での水素イオン濃度で生成した PEC を湿度 50% で成膜した膜が耐酸, 耐アルカリ性であった。本文では, $1.92 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液で生成した PEC (2-A) を 50% 湿度で成膜した膜について検討した。この PEC の S, N 含有率はそれぞれ 6.88, 2.08% であった。

この膜を酸, アルカリ溶液に浸漬したときの大きさの変化はつ

Fig. 2 Time-transport curves for Na⁺, Cl⁻, and pH of the active transport at 30°C

ぎのようである。20 mm×20 mm の大きさの膜を水洗し, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液に 1 日間浸漬後の大きさは 29 mm×28 mm となり, これを $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の NaOH 溶液に 1 日間浸漬後の大きさは 40 mm×40 mm に大きくなった。また同様に 20 mm×20 mm の大きさの膜を水洗し, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液で 39 mm×39 mm, これを $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液に浸漬したとき 33 mm×34 mm に縮少した。このように, GC, MGC, および PVSK からなる PEC 膜は酸性溶液中で縮少し, アルカリ溶液中で拡大する現象が認められた。このことはアルカリ溶液中で PEC 中の陰イオン性の官能基が解離して反発しあって大きくなるものと思われる。

3.2 能動輸送

上に述べた耐酸, 耐アルカリ性である, 2-A の PEC 膜について 30°C で能動輸送を検討した。L 側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl を含む $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 溶液, R 側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液を入れた場合の結果を図 2 に示す。図 2A に見られるように L 側の Na⁺ 濃度は時間とともに増加し, それと対照的に R 側の Na⁺ は減少した。これから Na⁺ はアルカリ側から酸側へ濃度勾配に逆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。B は L 側, R 側の pH, C は Cl⁻ の経時変化を示した。pH, Cl⁻ は拡散により最終的に L, R 側の濃度は等しくなった。

表 3 は R 側が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液のときに, L 側の HCl 濃度を変化させた場合の最大輸送率およびその反応時間を示した (HPSS の場合は後に述べる)。

ただし, 輸送率¹⁶⁾は次式から求めた。

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

15) F. E. Clarke, *ibid.*, **22**, 553(1950).

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

Table 3 Active transport of Na^+ in the system containing hydrochloric acid (HCl) and sodium chloride (NaCl), or sodium poly(styrenesulfonate) (NaPSS) and poly(styrenesulfonic acid) (HPSS) in left side cell

Concentration of HCl or HPSS ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Concentration of NaCl or NaPSS ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Concentration of NaOH ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	Time of transport ratio (h)	Transport ratio (%)
0	0.1 NaCl	0.1 NaOH	6	3.3
0.05 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	4	4.8
0.1 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	4	14.3
0.2 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	2	12.8
0.5 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	2	12.2
1.0 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	2	9.7
0	0.1 NaPSS	0.1 NaOH	after 14 h	27.2 ^{a)}
0.1 HPSS	0.1 NaPSS	0.1 NaOH	after 14 h	74.0 ^{a)}
0	0.1 NaPSS	0.1 NaOH	after 14 h	37.0 ^{b)}
0.1 HPSS	0.1 NaPSS	0.1 NaOH	after 18 h	91.4 ^{b)}

a) Molecular weight of NaPSS was 10000.

b) Molecular weight of NaPSS was 500000.

a), b) Transport ratio was calculated for the amount of total Na^+ transferred from right side cell to left side cell.

Fig. 3 Effect of the hydrogen ion concentration of the transport ratio of Na^+ through the membrane at 30°C.

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

$[\text{Na}^+]_{\text{max}}$: L側の Na^+ 濃度の最大値

$[\text{Na}^+]_0$: 初期条件での L, R 両側の Na^+ 濃度の平均値

表3に見られるように輸送速度は初期酸濃度の増加に応じて増加している。したがって Na^+ 輸送のための動力源は水素イオン濃度勾配である。すなわち初期酸濃度が高くなるほど、 Na^+ 濃縮の最大となるまでの時間が速い。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硫酸エステル基に基づく、酸、アルカリによる膜の膨潤、収縮がはげしく、その結果、 Na^+ が放出されその速度がより大きくなったものと考えられる¹⁷⁾。

図3には、L側の初期 pH と Na^+ の最大輸送率の関係を示した。pH 1.0 付近で最大の輸送率を示しているが、これはL側の酸性とR側のアルカリ性が長時間保持されているため、水素イオン濃度差を駆動力としている能動輸送が長時間行なわれるものと

Fig. 4 Time-transport curve for Na^+ and pH of the active transport in sodium poly(styrenesulfonate) (NaPSS) and poly(styrenesulfonic acid) (HPSS) solutions or NaCl and HCl solutions at 30°C

A): Active transport was measured for the change of concentration of Na^+ in solution

C): Active transport was measured for the amount of total Na^+ transferred from right side cell to left side cell

●: NaPSS(molecular weight 500000).

○: NaPSS(molecular weight 10000).

考えられる¹⁰⁾。

Cl^- の拡散は、 Na^+ の能動輸送を減少させることはすでに明らかとなっている¹⁰⁾。 Cl^- の代わりにイオン径の大きな高分子を用い、陰イオンの拡散を抑えることができれば、 Na^+ の輸送率の向上および能動輸送の時間の延長が浦上ら¹⁸⁾¹⁹⁾により報告されて

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

Fig. 5 Permeation of water for membrane

- : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HPSS and NaPSS of molecular weight 500000 in the left side cell $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH in the right side cell
 ○ : $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HPSS and NaPSS of molecular weight 10000 in the left side cell $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH in the right side cell

いる。HClの代わりにポリ(スチレンスルホン酸), NaClの代わりにポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム)を用いて能動輸送を検討した。用いた NaPSS の分子量は1万および 50 万であった。L側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HPSS と $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaPSS または $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl と $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl, R側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH を入れた場合の実験条件および輸送率を表3に, Na^+ 濃度の経時変化を図4Aに示した。表3および図4に見られるように, HCl, NaClの低分子を用いた場合に比べて, Na^+ の輸送率は大きく増加しており, また輸送も長時間保持されている。BにはR, L側の pH の経時変化, Cには Na^+ の濃度をL, R両側のセルの溶液量から絶対量を算出した(高分子物質を用いた場合R側からL側に水が移動した。これについて後で述べる)。以上から明らかなように, Na^+ の輸送率はHCl, NaClを用いたときより大きく, 輸送時間も延長している。

図5には, L側に高分子物質が用いられているため, 浸透圧によるR側からL側への水の移動の経時変化を図示してある。24時間後では, 用いた高分子の分子量にかかわらず約13 mlの水が移動した。

3.3 選択透過

選択透過はR側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KOH 溶液の等量混合物, L側に HCl 溶液を入れたものについて検討した。イオン選択率 $S^{(24)}$ は次式により算出した。

$$S = \frac{[\text{K}^+]_{L,t} - [\text{K}^+]_{L,0}}{[\text{K}^+]_{R,0}} \bigg/ \frac{[\text{Na}^+]_{L,t} - [\text{Na}^+]_{L,0}}{[\text{Na}^+]_{R,0}}$$

L, t は時間 t のときのL側の濃度, $L, 0$ はL側の初期濃度, $R, 0$ はR側の初期濃度

図6は, HClの初期濃度に対する選択率の経時変化を示している。いずれの HCl 濃度においても, K^+ が Na^+ より速く透過し

Fig. 6 Influence of the hydrogen ion concentration on the selectivity in the transport of Na^+ and K^+ ions at 30°C

Reaction time (h) :

- ; 2, ○ ; 6, △ ; 12, □ ; 24

ている。初期 HCl 濃度の違いによる K^+ と Na^+ の選択率のちがいは余り認められない。

図7はL側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液および分子量 10000, 500000 の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HPSS, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaPSS, R側に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶媒を用いたときの選択率を示したものである。図に見られるように低分子と高分子の間には大きい差異は認められない。

3.4 アルカリ金属イオンの透過の機構

PEC 膜を酸またはアルカリ処理すると, $-\text{OSO}_3^-$ と $-\text{OSO}_3\text{H}$ 基の変化に基づく $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ (20) の吸収の変化が既報¹⁰⁾と同様に認められた。

このことから GC, MGC および PVS_K の3成分からなるPEC

18) T. Uragami, T. Wada, M. Sugihara, *Polymer Prepr. Jpn.*, **33**, 455(1984).

19) T. Uragami, T. Wada, K. Moriyama, T. Kato, A. Nakashima, M. Sugihara, *ibid.*, **34**, 1949(1985).

Fig. 7 Selectivities in transport of K^+ and Na^+ for the solution of low molecular weight and the solution of high molecular weight in left side cell

a) Molecular weight of HPSS was 10000.

b) Molecular weight of HPSS was 500000.

Concentration of NaOH solution in right side cell was $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in all series

Reaction time (h):

●; 2, ○; 6, △; 12, □; 24

膜の Na^+ および K^+ の能動輸送と選択透過の機構として, 膜中の官能基に作用する化学的要因も考えられる。このことは PEC の S/N モル比が 1.4 からまた物理的要因である膜の酸およびアルカリに浸漬したときの大きさの変化からも肯定される。能動輸送の場合, L 側の H^+ は濃度勾配にしたがってすみやかに L 側から R 側に移動するが, その対イオン Cl^- は径が大きいので透過しにくく, 膜の両側で電氣的に不均衡な電位差を生じる。この電位差勾配にしたがって Na^+ が R 側から L 側に輸送される。しかしながら Cl^- は透過してしまうため, その電氣的な不均衡は長くつかず, 数時間程度で電位がピークになり, それ以後はアルカリ金属イオンの拡散によって R, L 側同濃度になる。したがって, Cl^- の透過を妨げるか, または L 側の H^+ の対イオンをもっと径の大きい別のイオンにすることにより, 電位勾配を長くたもつことができれば能動輸送の増加につながるものと考えられる¹⁸⁾¹⁹⁾。

この点に着目して, HCl の代わりにイオン径の大きい HPSS, NaCl の代わりに同様イオン径の大きい NaPSS を用いた場合, Na^+ の輸送量は大きく増加し, そのうえ輸送も長時間保持され, イオン径の大きさが能動輸送に影響することがこの PEC 膜においても明らかとなった。これは図 8 に見られるように拡散はきわめてわずかであり, 上に述べた PSS^- の R 側への拡散が抑えられることと, L 側の H^+ と R 側の OH^- の減少により, 時間の経

Fig. 8 Time-transport curves for poly(styrenesulfonate) ion (PSS^-) of the active transport at 30°C

●: Poly(styrenesulfonate) ion (PSS^-) (molecular weight 500000)

○: Poly(styrenesulfonate) ion (PSS^-) (molecular weight 10000)

過とともに, セルの L 側の電位は負に, R 側の電位は正となり, 左右両液間の電位差が大きく保持されることに基づき R 側から L 側に輸送が促進されるものと考えられる¹⁸⁾。

選択透過においては, R 側の Na^+ および K^+ がその濃度勾配にしたがって L 側へ透過する。このとき水和のイオン半径が $Na^+ > K^+$ であることおよび $-OSO_3^-$ との親和力が $K^+ > Na^+$ であることにより, K^+ の方が Na^+ より速く膜を透過するものと考えられる。

3.5 結論

PEC の耐酸, 耐アルカリ性である成膜はきわめてむずかしい¹⁰⁾。

GC, MGC および PVSK からなる PEC は, 3 成分溶媒を用いたキャスト法により成膜できこれらの膜の一部は耐酸, 耐アルカリ性で, Na^+ の能動輸送と, Na^+ , K^+ の透過における選択性のあることが明らかとなった。これは膜中の官能基がキャリアとなり, いわゆるプロトンポンプ機構により, 機能発現がなされるものと考えられる。PEC 膜は, 他の合成膜よりイオンの透過性が大きいので, Cl^- も容易に透過し膜特性を低下させる。そこで L 側の HCl, NaCl の代わりに陰イオン径のより大きい HPSS, NaPSS を用いた結果, Na^+ の能動輸送速度は大きく, 輸送時間も延長され, 輸送率の大きくなることが明らかとなった。さらに HCl, HAc の低分子の代わりに, これらの高分子を用いたときの選択率については, ほとんど影響は認められなかった。

今後の課題として, 官能基を多く有する PEC の合成による, 輸送率, 選択率の大きい PEC 膜の合成, 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。しかし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 膜の合成が今後の課題として期待される。

20) 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.

Polyelectrolyte Complexes Consisting of Chitosan, Methyl Glycol Chitosan, and Poly(vinyl sulfate)—Preparation of Polyelectrolyte Complex Membranes, and Active and Selective Transport of Alkali Metal Ions Through Membrane

Yasuo KIKUCHI*, Naoji KUBOTA and Hisanobu TANAKA

*Environmental Science and Engineering, Faculty of Engineering,
Ōita University; Dannoharu, Ōita-shi 870 Japan*

Polyelectrolyte complex membranes consisting of chitosan, methyl glycol chitosan and poly(vinyl sulfate) have been prepared. The membranes prepared in high hydrogen ion concentration were stable in alkaline and acidic solutions. The transport behavior of alkali metal ions through these membranes was much effected by the hydrogen ion concentration which played the role of a driving force. It was suggested that the affinity of the carrier and the degree of changes in the chemical and physical properties of the polyelectrolyte complex membrane with the hydrogen ion concentration controlled the active and selective transport through the membrane.

When the poly(styrenesulfonate) and the poly(styrenesulfonic acid) as the materials of large ionic size were used instead of HCl and NaCl as the materials of small ionic size in this experiment, the velocity of transport of Na^+ and the transfer ratio through membrane at 30°C were much larger than those with HCl and NaCl and the time for the transfer was also elongated. However, little difference in selective transport of K^+ and Na^+ was observed.