メチルグリコールキトサン，(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)からなる 高分子電解質複合体膜の Na^+ 輸送における膜電位変化¹⁾²⁾

(1986 年 3 月 29 日 受理)

菊池 康 男*・久保田 直 治

多糖類であるメチルグリコールキトサン，(カルボキシメチル)デキストラン，および合成高分子である硫酸エステル化ポリ(ビニルアルコール)の 3 種類の高分子電解質から合成した水に難溶性な高分子電解質複合体を，キャスト法により成膜した。得られた高分子電解質複合体膜の Na^+ 能動輸送における膜電位差を測定した。対イオンとしてポリ(スチレンスルホン酸)イオンを用いた場合，すなわち，電荷が膜の片側に完全に固定された場合の膜電位差および Na^+ 輸送率も測定し，比較検討した。その結果，膜電位差が大きいほど，また膜電位差保持時間が長いほど Na^+ の輸送率も大きくなっていった。これを，荷電膜の Donnan 膜平衡およびイオンの拡散現象によって考察した。

1 緒 言

高分子電解質複合体（以下 PEC と略記する）は，相構造，性質においてきわめて多様性に富み，各種の機能材料として期待されている³⁾⁴⁾。その多様性のひとつとして，PEC は成分の種類，混合比，溶媒の pH などによって，中性の高分子塩の形で存在するほか，正あるいは負の電荷を過剰にもった形で存在することができ，これから得られる PEC 膜に 0~2 mequiv./g のイオン交換容量をもたせることが可能である⁵⁾。したがって，水透過性が大きく低分子の透過性もよい⁶⁾ PEC 膜を用いれば，近年盛んに研究されている金属イオンあるいはハロゲン化物イオンの分離・濃縮^{7)~12)}が可能であろう。また，合成高分子電解質による PEC 膜の研究は数多くあるが，多糖類などの天然由来の高分子電解質を

用いた PEC 膜の研究は少ない。著者らはすでに，グリコールキトサン-硫酸エステル化ポリ(ビニルアルコール)¹³⁾，メチルグリコールキトサン-(カルボキシメチル)デキストラン-硫酸エステル化ポリ(ビニルアルコール)²⁾，[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-硫酸エステル化ポリ(ビニルアルコール)¹⁴⁾¹⁵⁾からなる PEC 膜についてのアルカリ金属イオン透過性について報告してきた。

今回は，前報²⁾と同じ膜を用いて Na^+ 輸送時の膜電位差を測定し，膜電位差と Na^+ 輸送率との関係を検討した。また，膜の片側の溶液の pH 調整に塩酸を用いた場合とポリ(スチレンスルホン酸)を用いた場合の Na^+ 輸送率と膜電位差について比較検討した。

2 実 験

2.1 試薬および高分子電解質複合体

ポリカチオンとしてメチルグリコールキトサン（以下 MGC と略記する），ポリアニオンとして（カルボキシメチル）デキストランナトリウム（以下 CMD 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)のカリウム塩（以下 PVSK と略記する）を用いた。MGC および PVSK は和光純薬工業(株)製のコロイド滴定用試薬を，また，CMD は名糖産業(株)製のものを，そのまま使用した。ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム)（以下

大分大学工学部化学環境工学科，870-11 大分市大字旦野原

- 1) この報文を“メチルグリコールキトサン，(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)からなる高分子電解質複合体膜の透過特性に関する研究（第 3 報）”とする。
- 2) 前報(第 2 報)，菊池康男，久保田直治，日化，1985，1592。
- 3) 中島章夫，化学と工業，27，750(1974)。
- 4) E. Tsuchida, K. Abe, *Adv. Polym. Sci.*, **45**, 18(1982)。
- 5) L. L. Markley, H. J. Bixler, R. A. Cross, *J. Biomed. Mater.*, **2**, 145(1968)。
- 6) H. J. Bixler, A. S. Michaels, *Encycl. Polymer Sci. Tech.*, **10**, 765(1969)。
- 7) T. Shimidzu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromolecules*, **14**, 170(1981)。
- 8) 清水剛夫，吉川正和，日化，1983，958。
- 9) T. Uragami, R. Nakamura, M. Sugihara, *Polymer*, **24**, 559(1983)。
- 10) T. Uragami, F. Yoshida, M. Sugihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1361(1983)。

- 11) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1419(1980)。
- 12) M. Yoshikawa, H. Ogata, K. Sanui, N. Ogata, *Polym. J.*, **15**, 609(1983)。
- 13) Y. Kikuchi, N. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 2121(1985)。
- 14) 菊池康男，久保田直治，日化，1985，111。
- 15) Y. Kikuchi, N. Kubota, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2565(1985)。

Table 1 Experimental conditions of the active transport of Na^+

Expt No.	Left side	Right side
1	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
2	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
3	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
4	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
5	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$, $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
6	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaSS}^a$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HSS}^a$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
7	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaSS}^a$, $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HSS}^a$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
8	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaSS}^a$, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HSS}^a$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$
9	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaSS}^a$, $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HSS}^a$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$

$a)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ in repeating unit.

NaSS と略記する) は東洋曹達工業(株)製の分子量 10000 および 500000 のものであり, ポリ(スチレンスルホン酸) (以下 HSS と略記する) としては, これらをイオン交換して酸型にしたものである。

PEC 合成条件は既報¹⁶⁾に準じ, $1.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ の水素イオン濃度条件下で, MGC 溶液を CMD および PVCK 混合溶液に滴下するものとした。生成した PEC の組成は, おもにイオン結合した MGC と PVSK であり, その中に微量の CMD がとり込まれている。

2.2 成膜および透過実験

成膜は, $10.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$: 1,4-ジオキサン = 53 : 47 (重量比) の混合溶媒に $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度に PEC を溶解させて, テフロンシート上でキャスト法により行なった。溶媒揮発時の条件は, 温度 30°C , 湿度 90% であった。得られた PEC 膜の厚さは $80 \sim 120 \mu\text{m}$ であった。

膜はあらかじめ蒸留水で十分洗浄したのちに使用し, 実験装置はダイヤフラム型セルを用いた。膜の右側 (R) に $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 25 cm^3 , 膜の左側 (L) には $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ (または NaSS) を含む種々の異なった濃度の HCl (または HSS) 溶液 25 cm^3 を入れ, これを初期条件とした。それぞれの実験の初期条件を表 1 にまとめた。溶液投入後ただちに R, L 両側から 0.1 cm^3 ずつ採取し, 以後所定の時間ごとに膜の両側から同様に採取して, Na^+ の濃度を原子吸光光度計 (島津 AA-640) により, Cl^- の濃度を $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ による滴定で, ポリ(スチレンスルホン酸) イオン (以下 SS⁻ と略記する) の濃度を 260 nm の波長で分光光度計 (日立 100-10) により定量した。

2.3 膜電位差の測定

膜の両側の電位差測定には, pH メーター (日立-堀場 F-7) を電位差計として用いた。電極には, 塩橋を介した銀-塩化銀電極を用いた。

2.4 イオン交換容量の測定¹⁷⁾

水洗した PEC 膜を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$ 中に浸漬した。数時間ごとに液をとりかえ, 最後に一晚放置した。十分洗浄ののち, $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$ 約 30 cm^3 中に浸し, 2 時間ごとに 3 回液をとりかえ, 最後に一晚放置した。つぎに, 膜を取りだして洗液が $\text{Ag} \cdot \text{NO}_3$ で白濁しなくなるまで十分水洗し, 浸漬液および洗液を合わせて, $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ で滴定した。交換容量測定後の

PEC 膜は室温で恒量になるまで乾燥し, 膜の乾燥重量を測定した。滴定に要した NaOH の当量数を乾燥膜重量で除して, イオン交換容量 mequiv./g とした。

3 結果と考察

3.1 pH 調整に HCl を用いた場合

図 1 に, L 側の酸濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の場合の Na^+ 濃度, Cl^- 濃度および pH の経時変化を示した。この図は, 両側の Na^+ の初期濃度が等しいにもかかわらず, L 側の Na^+ が増加し, R 側の Na^+ が減少すること, すなわち, Na^+ はアルカリ側から酸側へ膜をとおして輸送されていることを示している。また, H^+ は Na^+ の移動と逆方向に移動している。つまり, Na^+ は向流輸送によっていることがわかる。L 側の酸濃度を種々変化させて同じ実験をくり返したが同様の結果になった。そこで次式により

Fig. 1 Changes in $[\text{Na}^+]$, $[\text{Cl}^-]$, and pH at active transport of Na^+

16) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1985, 1465.

17) 妹尾 学, 田中良修著, 中垣正幸編, “膜学実験法”, 喜多見書房 (1984) p.194.

Fig. 2 Effect of the hydrogen ion concentration on the transport ratio of Na^+

Na^+ の輸送率を定義し，L 側の酸濃度に対する輸送率の変化をまとめて図 2 に示した。

$$\text{輸送率}(\%) = \frac{[\text{Na}^+]_{\text{max}} - [\text{Na}^+]_0}{[\text{Na}^+]_0} \times 100 \quad (1)$$

ただし， $[\text{Na}^+]_{\text{max}}$ は L 側の Na^+ のモル数の最大値で， $[\text{Na}^+]_0$ は初期条件における両側の Na^+ のモル数の平均値である。

図 2 から， Na^+ 輸送率は $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl より高い酸濃度では大きくて， $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl より低い酸濃度では小さくほぼ一定であることがわかる。これは，能動輸送が膜の両側の水素イオン濃度差に由来する膜電位差によって行われているためと，考えられる。そこで，膜の両側の電位差を測定し，その結果を図 3 に示した。L 側の塩酸濃度が高いほどその膜電位差が大きくなっており， Na^+ 輸送率とよい一致を示している。また，時間の経過とともに電位差は減少している。この電位差の減少は，R 側から L 側への Na^+ の移動によって生ずるが，L 側から R 側への Cl^- の移動によっても生じる。そこで，負電荷が膜の左側に固定されるような，つぎの系について実験を行なった。

Fig. 3 Changes in the electric potential difference with the time

▽: $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, ○: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl,
△: $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, □: 0.001 and 0.0001
 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl

3.2 pH 調整に HSS を用いた場合

pH 調整に HCl の代わりに HSS, NaCl の代わりに NaSS を用いた系について行なった Na^+ の輸送の実験結果を，図 4 および 5 に示した。この場合，L 側の高分子濃度に応じた Donnan 浸透圧による水の移動も測定し，(1) 式により輸送率を算出した。

図 4 からわかるように，HCl の場合と同様に，酸側の Na^+ が増加し，アルカリ側の Na^+ が減少している。一方， SS^- は Cl^-

Fig. 4 Changes in $[\text{Na}^+]$, $[\text{SS}^-]$, and pH at the active transport of Na^+

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HSS ($M_{\text{wt}}=10000$)

Fig. 5 Effect of the hydrogen ion concentration on the transport of Na^+

○: $M_{\text{wt}}=10000$, ●: $M_{\text{wt}}=50000$

Fig. 6 Changes in the electric potential difference with the time

- : 0.1 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=10000$)
 △ : 0.01 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=10000$)
 □ : 0.001 and 0.0001 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=10000$)
 ● : 0.1 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=500000$)
 ▲ : 0.01 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=500000$)
 ■ : 0.001 and 0.0001 mol·dm⁻³ HSS ($M_{wt}=500000$)

と異なり、完全にL側に固定されている。また、Na⁺の輸送率は、HClを用いた場合に比べて非常に大きくなっている(図5)。これは、図6の膜電位差の経時変化ともよい対応を示している。つまり、SS⁻の負電荷が膜のL側に完全に固定されており、HClの場合のCl⁻のように拡散せず、電位差が長時間保持されているためである。図6に明らかなように、NaSSおよびHSSを用いた場合、24時間経ても大きな電位差を保持している。

3.3 Na⁺輸送率と膜電位差

以上のことを考え合わせ、そのNa⁺輸送の機構を膜電位差の面から考察してみた。

PEC膜は、-OSO₃⁻および-OCH₂COO⁻により、一種の荷電膜と考えられる。この場合、膜は酸側よりアルカリ側、つまりL側よりR側の方が解離度が高くなっている。荷電膜あるいはある種のイオンが膜の片側に固定された場合、Donnan膜平衡によって説明される。本系は介在するイオン種が多いので解析が困難であるが、HClあるいはHSSによる濃淡膜電位として近似すれば、膜電位 $\Delta\phi$ は、二つの界面でのDonnan電位 $\Delta\phi_{Don,L}$ 、 $\Delta\phi_{Don,R}$ と膜内での拡散電位 $\Delta\phi_{Dif}$ との和と考えられ、次式で表わすことができる¹⁸⁾。

$$\begin{aligned}
 \Delta\phi &= \Delta\phi_{Don,L} + \Delta\phi_{Dif} + \Delta\phi_{Don,R} \\
 &= \Delta\phi_{Don} + \Delta\phi_{Dif} \\
 &= -\frac{RT}{F} \ln \frac{\xi_R}{\xi_L} \frac{\sqrt{1+(2\xi_L)^2}+1}{\sqrt{1+(2\xi_R)^2}+1} \\
 &\quad - \frac{RT}{F} W \ln \frac{\sqrt{1+(2\xi_R)^2}+W}{\sqrt{1+(2\xi_L)^2}+W} \quad (2) \\
 \xi_L &= \sqrt{\frac{k_+k_-}{\gamma_+\gamma_-} \frac{C_L}{X}}, \quad \xi_R = \sqrt{\frac{k_+k_-}{\gamma_+\gamma_-} \frac{C_R}{X}},
 \end{aligned}$$

$$W = \frac{\omega_+ - \omega_-}{\omega_+ + \omega_-}$$

ただし、 C_L 、 C_R はそれぞれL側、R側の電解質濃度、 X は膜中の固定電荷密度である。また、 k_+ 、 k_- 、 γ_+ 、 γ_- および ω_+ 、 ω_- は、それぞれ、陽・陰イオンの膜中の分配係数、活量係数およびモル移動度である。

このとき(2)式から、 $\Delta\phi_{Don} > 0$ および $\Delta\phi_{Dif} > 0$ である。これを模式的に表わしたものが図7である。したがって、系全体としては $\Delta\phi > 0$ となり、図7に示されるように、L側が低電位でR側が高電位になっている。そこで、この電位勾配にしたがって、Na⁺がR側からL側へ、つまりアルカリ側から酸側へ輸送されたものと考えられる。また、このとき、膜中の官能基-OSO₃⁻および-OCH₂COO⁻が、Na⁺輸送のキャリアーとして働いてい

Fig. 7 A schematic representation of the difference in the membrane potential

るものと思われる⁹⁾。

しかしながら，PEC 膜のイオン交換容量を測定してみると，0.17 mequiv/g と小さいため，HCl を用いたとき Cl^- に対する Donnan 排除作用が小さいこと，また膜中には Cl^- と結合し得る官能基 $-\text{N}^+$ が存在することにより，酸側の Cl^- が比較的速く R 側へ透過してしまい，この膜電位差もそう長くはたもたれていないものと思われる。これにより，図 5 のように，HCl を用いた場合電位差の低下がいちじるしいものと考えられる。

これに対して，L 側に NaSS および HSS を用いた場合，膜と R 側溶液との間の Donnan 電位は変わらないものの， SS^- がそのイオン径が大きく PEC 膜を透過できないため負電荷は膜の左側に固定されることになり，L 側溶液と膜との間の Donnan 電

位差は小さくなる（L 側溶液濃度が高い場合は逆転する）。さらに，膜中の拡散電位差は大きくなり，結果として，膜の両側の電位差は HCl の場合にくらべて非常に大きくなる。また，その膜電位差も長い時間保持されることになり，その電位勾配にしたがった Na^+ の輸送も長時間行なわれ，その結果 Na^+ の濃縮が生じたものと説明できる。

4 結 論

MGC, CMD および PVSK の三成分からなる PEC を合成し，キャスト法により成膜できた。この PEC 膜は，一種の荷電膜であり，膜の両側の pH 差による膜電位差にしたがい， Na^+ を輸送することが明らかとなった。

Membrane Potential Aspect of Na^+ Transport through Polyelectrolyte Complex Membrane Consisting of Methyl Glycol Chitosan, (Carboxymethyl)dextran and Poly(vinyl sulfate)[†]

Yasuo KIKUCHI* and Naoji KUBOTA

Department of Environmental Chemistry and Engineering, Faculty of Engineering, Oita University; Dannoharu, Oita-shi 870 Japan

Water-insoluble polyelectrolyte complex (PEC) consisting of methyl glycol chitosan (MGC), (carboxymethyl)dextran (CMD), and poly(vinyl sulfate) (PVSK) was prepared in the solution of $1.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl, and was casted into the PEC membrane from 1,4-dioxane-hydrochloric acid solution. Transport phenomenon through the PEC membrane was investigated under various conditions. The transport ratio of Na^+ and the electric potential difference between left and right sides of the membrane were measured. As the result the transport ratio was high when the membrane potential difference was large and was maintained for a long time. From that result, it was revealed that the driving force of transport depends on the membrane potential, Donnan potential and diffusion potential between both sides of the membrane. Cl^- exclusion (Donnan exclusion), however, was small owing to a small cation-exchange capacity (0.17 mequiv./g dry membrane). Therefore the membrane potential difference was decreased rather rapidly by Cl^- permeation (Fig. 1). In addition, the transport ratio of Na^+ and the membrane potential difference were also measured in the case that poly(styrene-sulfonate) ion was used as a counter ion, i. e., all negative charges were fixed in one side of the membrane, and were compared with those in the case of HCl.

[†] A Study on Permeability of Polyelectrolyte Complex Membrane Consisting of Methyl Glycol Chitosan, (Carboxymethyl)dextran, and Poly(vinyl sulfate). III.