— 論 文 —

(日本化学会誌, 1987, (12), p. 2321~2329)
© 1987 The Chemical Society of Japan

有機または無機のカチオン性およびアニオン性高分子からなる 高分子錯体膜構造と分離特性

(1987 年 4 月 21 日 受 理)

菊 池 康 男

無機カチオン性高分子である水酸化硫酸鉄(Ⅲ) (PFS), “ポリ塩化アルミニウム” (PAC) および有機カチオン性高分子である [2-(ジエチルアミノ)エチル]デキストラン塩酸塩 (EA) と無機アニオン性高分子である四リン酸ナトリウム (TPP), メタリン酸ナトリウム (PMP) および有機アニオン性高分子であるポリ(硫酸ビニルカリウム) (PVSK) のおのおのから高分子錯体 (MC) を合成し, それらの構造, 性質および膜特性について検討した。

無機高分子と有機高分子からなる MC は無機高分子どうしからなる MC より, より可溶性であった。

ポリリン酸と EA からなる MC は, pH 1.0 の条件でオルトリン酸塩, そのほかの条件の場合はテトラポリリン酸塩, メタリン酸塩であった。PFS, PAC 系の生成 MC の詳細な構造については, まだ明らかでないことが多いため推定にとどまり決定できなかった。

NaBr, アセトン, 水の三成分溶媒による溶解平衡図は, PFS と PVSK, EA と TPP, および EA と PMP からなる MC については作成できたが, 無機高分子どうしからなる MC については作成できなかった。

無機高分子どうしからなる MC は塩酸, 1,4-ジオキサン, 水の三成分溶媒により成膜できたが, もろく, 水にとけやすく期待される膜をつくることができなかったが, PFS と有機高分子である PVSK から耐酸, 耐アルカリ性の膜がキャスト法により成膜できた。この膜の両側の電位差にしたがって Na⁺ が輸送される。この膜の能動輸送と選択透過の特性は酸, アルカリ溶液に浸漬した膜の表面の IR 測定から, 膜の化学的要因によらず, 物理的要因により機能の発現することが明らかとなった。

1 緒 言

高分子錯体の構造, 性質およびそれらを用いた膜, 細胞膜, 液体膜, 固定された官能基を有する膜についての金属イオンの能動輸送, 選択透過については多くの報告^{1)~4)}が提出されており, これらは工業的, 医学的材料として用いられているばかりでなく, 多方面での応用が期待されている。しかしながら, 無機高分子からなる高分子錯体の構造, 物性および高分子錯体膜に関する研究は少ない。

著者らは, 種々の機能性を有する糖類, ポリペプチド, 合成高分子の2種もしくは3種類の物質を成分とする高分子錯体の構造, 物性, 血液にたいする凝血性およびそれらの膜の能動輸送, 選択透過について報告し⁵⁾⁶⁾, さらに無機高分子である四リン酸ナ

トリウムと有機または無機カチオン性高分子の2種または3種類の物質からなる高分子錯体の構造, 物性⁷⁾⁸⁾および“ポリ塩化アルミニウム”とポリ(硫酸ビニルカリウム)からなる高分子錯体の構造と性質および膜特性について報告した。本文ではさらに速報として報告⁷⁾した水酸化硫酸鉄(Ⅲ), “ポリ塩化アルミニウム”および[2-(ジエチルアミノ)エチル]デキストラン塩酸塩と無機または有機アニオン性高分子である四リン酸ナトリウム, メタリン酸ナトリウムおよびポリ(硫酸ビニルカリウム)のおのおのからなる高分子錯体の構造, 性質の詳細およびこれから成膜できた膜の能動輸送と選択透過について報告する。なお“ポリ塩化アルミニウム”とポリ(硫酸ビニルカリウム)からの高分子錯体の構造と性質および高分子錯体膜の能動輸送, 選択透過についてはすでに報告⁹⁾したので, 実験結果のみにとどまり詳細については省略する。

大分大学工学部, 870 大分市大字旦野原

- 1) 土田英俊, 長田義仁, 高分子, 22, 389(1973).
- 2) 緒方直哉, 吉川正和, 有合化, 40, 939(1982).
- 3) 戸嶋直樹, 高分子, 31, 935(1982).
- 4) T. Shimizu, M. Yoshikawa, M. Hasegawa, K. Kawakatsu, *Macromolecules*, 14, 170(1981).
- 5) Y. Kikuchi, N. Kubota, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 375(1987).

- 6) 菊池康男, 久保田直治, 日化, 1987, 94.
- 7) 菊池康男, 日化, 1986, 1816.
- 8) 菊池康男, 日化, 1987, 1086.
- 9) 菊池康男, 日化, 1987, 1589.

2 実 験

2.1 試 薬

この研究に用いた水酸化硫酸鉄(Ⅲ) (以下 PFS と略記する), “ポリ塩化アルミニウム” (以下 PAC と略記する), 四リン酸ナトリウム (以下 TPP と略記する) およびメタリン酸ナトリウム (以下 PMP と略記する) はおのおの日鉄鉱業(株), 黒崎化学工業(株) および大平化学産業(株) でつくられたものである。PFS は一般式 $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$ で表わされ, pH 0.8 において $m=8\sim 10$, Fe^{3+} として 11.3%, $n=0.5\sim 0.7$ のものである。PAC の組成は $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}]_m$ で表わされ, 2.8~2.9% の硫酸イオンを含み, pH 2.7 で $n=3$, $m=2.5$ のものでありアルミニウム含有率は Al_2O_3 として 10.3% である。TPP, PMP は一般式 $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ で表わされ, TPP の n の平均は 4 であり, n は 3~5 のものからなり, $n=4$ のものを 90% 以上含有する。PMP の n の平均値は 30 であり, n は 25~35 のものを含有し, n が 30 の含有率については明らかでない。TPP および PMP は P_2O_5 としての含有率はおのおの 60.29, 68.33% のものである。[2-(ジエチルアミノ)エチル]デキストラン塩酸塩 (以下 EA と略記する) は名糖産業(株)製で, 25°C で $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液中での固有粘度は 1.49 dl/g , 窒素含有率は 5.33% である。

ポリ(硫酸ビニルカリウム) (以下 PVSK と略記する) は, 和光純薬工業(株)製のコロイド滴定試薬である。エステル化度 95.7%, 25°C の $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の塩化ナトリウム溶液中での固有粘度は 0.59 dl/g , 硫黄含有率は 18.91% である。ポリ(スチレンスルホン酸ナトリウム) (以下 NaPSS と略記する) は分子量 50 万である。

2.2 高分子錯体の生成および物性の測定

EA, PAC, PFS, PVSK および PMP 溶液の濃度を 5 g/l として高分子錯体 (以下 MC と略記する) の合成を行なった。PFS 溶液の場合, MC の生成範囲が pH 1.2 と 2.3 の間で狭いため, pH 1.5 をこの場合の生成条件とした。TPP-EA 系では pH 0.6 以下, pH 13.0 以上では MC を生成しないので, TPP-EA 系では pH 1.0, 3.0 および 11.0 を, PMP-EA 系では pH 1.0, 3.0, 6.5 および 11.0 を生成条件とした。PAC を用いた系においては, PAC は pH 4.3 以上で $\text{Al}(\text{OH})_3$ を沈殿し, pH 1.0 以下では MC を生成しないので, TPP-PAC 系では pH 2.0, 3.0, 4.0, PMP-PAC 系では pH 2.0, 4.0, PVSK-PAC 系では pH 1.0, 2.0 および 4.0 を生成条件とした。所定の水素イオン濃度に調整したポリカチオンまたはポリアニオン溶液にそれと同じ水素イオン濃度に調整したポリカチオンまたはポリカチオン溶液を 23°C の恒温下, かきまぜながら $50\text{ ml}/30\text{ min}$ の速さで滴下し沈殿を得た。生成直後の MC は不安定であるため, 30 分間静置してから遠心分離し, メタノールで洗浄後減圧下室温で恒量になるまで乾燥した。ポリカチオンまたはポリアニオン溶液の滴下につれて反応溶液は白濁を増し, 生成した MC がしだいに凝集を起こして沈殿した。ポリカチオン溶液にポリアニオン溶液を滴下した場合および逆の滴下順序の場合, 滴下される溶液にたいする凝集終了後のポリアニオンとポリカチオンのモル比で合成した。合成条件とその合成のモル比を表 1 に示す (後に述べる)。

鉄¹⁰⁾, アルミニウム¹¹⁾の定量は日本工業規格により, リンの定

量は大平化学産業(株)に依頼した。そのほかの赤外線吸収スペクトル, 硫黄の定量および三成分溶媒による溶解平衡測定は既報⁹⁾と同様に行なった。

2.3 成 膜

MC は一般に難溶性であり, 良溶媒を見つけたことは大きな課題となっている。MC を HCl, 1,4-ジオキサンおよび水の重量比が成膜性のよい 16:47:37 の溶媒に溶解した。そこで, この溶媒に MC を $100\text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ 濃度に溶解させて, テフロンシート上に流延し, 温度 30°C, 湿度 50% の条件下で成膜した。得られた膜の厚さは $100\pm 20\text{ }\mu\text{m}$ である。このキャスト法による MC 膜を $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl, pH 1.0 の HCl 溶液, pH 13.0, $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液に浸漬し, 耐酸, 耐アルカリ性について検討した。この能動輸送・選択透過に用いた膜は, PVSK 溶液を PFS 溶液に滴下, また滴下順序の逆の場合の生成 MC はその物性がほぼ同一であったので, PFS 溶液を PVSK 溶液に滴下して生成した MC について行なった。この MC の組成は, 鉄, 硫黄の含有率はおのおの 9.2, 17.5% であった。PFS-PVSK 系以外の系での MC 膜はもろく, 水溶性であるため膜特性の検討はできなかった。

2.4 実験装置

実験装置は, 中央部を膜で仕切る既報⁹⁾と同様のダイヤフラム型を用いた。

2.5 透過実験

実験は 30°C の恒温条件下, 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のちただちに実験に使用した。能動輸送・選択透過の実験および Na^+ , Cl^- , ポリ(スチレンスルホン酸)イオン (以下 PSS⁻ と略記する) 濃度の測定は既報⁹⁾と同様に定量した。

2.6 膜電位の測定

膜の両側の電位差測定には既報⁹⁾と同様 pH メーター (日立堀場 F-7) を電位差計とし, 電極には塩橋を介して銀-塩化銀電極を用いた。

3 実験結果と考察

3.1 高分子錯体の生成量および構造

表 1 に MC の合成条件と生成量, 表 2 に生成 MC の元素分析値と組成のモル比を示した。PFS 系については, 表 1 に見られるように PFS-PVSK 系の MC の収量は少なく, また鉄の含有率も少ない。この PFS は水処理において利用されている代表的な無機凝集剤であり, 最近この種の多価金属凝集剤の加水分解と凝集機構に関する基礎研究が活発に行なわれ, 逐次その実体が解明されている。現在凝集における鉄(Ⅲ)イオンの挙動については, 簡単な $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ といったものではなく, それらのイオンの加水分解の過程で生成する多核錯体 (重合体) がきわめて重要であると考えられ, 処理条件によって $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$, $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ などのイオン種の存在が研究者¹²⁾¹³⁾により推定されているが, これらのイオン種と TPP, PMP からの MC の $[\text{P}]/[\text{Fe}]$ のモル比の

10) JIS K 1475-1978, p. 8.

11) JIS K 1475-1978, p. 2.

12) T. G. Spiro, S. E. Allerton, J. Renner, A. Terzis, R. Bils, P. Saltman, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 2721 (1966).

13) R. Chelmiashi, *Eng. Mining J.*, 153, 81 (1953).

Table 1 Concentrations and yields for preparation of the macromolecular complexes

Sample code	Concentration of hydrogen ion (pH)	Molar ratio of active group of S(PVSK) or (TPP or PMP) to that of Fe(PFS) or N(EA) or Al(PAC) in the reaction mixture	Amount of polymer (g)
1-A	1.5	0.35	0.38
1-a	1.5	0.35	0.48
1-B	1.5	0.90	1.02
1-b	1.5	0.90	1.45
1-C	1.5	1.00	0.75
1-c	1.5	1.00	1.04
2-A	1.0	7.50	0.64
2-B	3.0	7.50	0.66
2-C	11.0	3.10	0.26
3-A	1.0	3.50	0.69
3-B	3.0	3.50	0.68
3-C	6.5	3.50	0.66
3-D	11.0	3.50	0.60
4-A	2.0	0.80	0.52
4-B	3.0	0.80	0.63
4-C	4.0	0.80	0.80
5-A	2.0	0.80	0.83
5-B	4.0	0.80	1.29
6-A	1.0	0.40	0.22
6-B	2.0	0.40	0.24
6-C	4.0	0.40	0.46

Concentration of "polyiron(III) sulfate" (PFS), "polyaluminium chloride" (PAC), potassium poly(vinyl sulfate) (PVSK), sodium tetrapolyphosphate (TPP), sodium metaphosphate (PMP) and [2-(diethylamino)ethyl]dextran hydrochloride (EA) were $5.0 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

1-A, 1-B, 1-C: PFS solution was added dropwise to the PVSK or PMP or TPP solution.

1-a, 1-b, 1-c: PVSK or PMP or TPP solution was added dropwise to the PFS solution.

2 Series: TPP solution was added dropwise to EA solution.

3 Series: PMP solution was added dropwise to EA solution.

4 Series: TPP solution was added dropwise to PAC solution.

5 Series: PMP solution was added dropwise to PAC solution.

6 Series: PVSK solution was added dropwise to PAC solution.

PFS: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_n(\text{SO}_4)_{3-n/2}]_m$, $m=8\sim 10$, $n=0.5\sim 0.7$ at pH 0.8, Fe³⁺ content 11.3%.

PAC: $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]_m$, $n=3$, $m=2.5$ at pH 2.7, aluminium content 5.45%.

PVSK: $[\eta]=0.59 \text{ dl/g}$ in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl soln. at 25°C, S content 18.91%.

EA: $[\eta]=1.49 \text{ dl/g}$ in $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl soln. at 25°C, N content 5.33%, degree of substitution 1.28 mol/A. G. U.

理論値と測定値からあとの三者との MC の生成が推定される。しかし、単に対アニオンと PFS と結合しているばかりでなく、一部の水素結合、分子間の結合などの存在することが IR からわかる。上に述べたイオン種の共存する溶液は非常に複雑で不明の点がきわめて多く、また上に述べたように研究者により異なった種々のイオン種の構造式が提出されているため、生成 MC がこの中のいずれの構造式に適用できるかについては決定しがたい。EA-TPP, EA-PMP 系での MC について考察すると、EA は 3 種の解離基を有し、その第 1, 2 当量点はそれぞれ pH 8.9, 5.7 である。pH 8.9 以上では Tandem グループの第四級アンモニウム塩、pH 8.9~5.7 では上に述べたそれと Single グループの第三級アンモニウム塩、pH 5.7 以下では上に述べたそれと Tandem グループの第三級アンモニウム塩が解離する。したがって、EA は pH 値によって異なった分子形態で存在するため、生成 MC の構造、性質の異なることが考えられる。pH 1.0, 3.0 ではすべての解離基が解離しており、pH 11.0 では Tandem の

第四級アンモニウム基のみ解離している。したがって pH の低い系ほど EA はより多く TPP, PMP とイオン結合を行なう。表 2 に見られるように、pH の低い系での生成 MC はドリンの含有率は大きい。N の含有率は pH の変化によりあまり相違は認められない。表 2 に見られるように、生成 MC の P(PMP, TPP)/N(EA) のモル比は 1 より小さいはずであるが大きい。これはイオン結合のほかには水素結合や分子間結合などの存在に起因するものと思われる(後に述べる)。

PAC-TPP, PMP 系の生成 MC について考察すると、"ポリ塩化アルミニウム"の溶液には、イオン状、非イオン状のもの、単核体、多核体など多くの種類のイオン種の存在することが明らかにされている。しかしこれら錯体の共存する溶液は非常に複雑であり不明の点が多い¹⁴⁾。水溶液におけるアルミニウムイオンは pH<3 ではアクア錯イオン $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ および一部は $[\text{Al}$

Table 2 Elemental analyses and composition of the macromolecular complexes

Sample code ^{a)}	Iron content ^{b)} (%)	Sulfur content ^{c)} (%)	Phosphorus content ^{d)} (%)	Nitrogen content ^{e)} (%)	Aluminium content ^{f)} (%)	Molar ratio of element of composition in MC
1-A	9.2	17.52	—	—	—	3.2 [S]/[Fe]
1-a	9.3	17.23	—	—	—	3.1 [S]/[Fe]
1-B	19.3	—	20.47	—	—	1.9 [P]/[Fe]
1-b	21.6	—	19.98	—	—	1.7 [P]/[Fe]
1-C	20.2	—	17.34	—	—	1.5 [P]/[Fe]
1-c	20.1	—	18.74	—	—	1.9 [P]/[Fe]
2-A	—	—	9.44	3.2	—	1.3 [P]/[N]
2-B	—	—	10.26	3.1	—	1.5 [P]/[N]
2-C	—	—	5.55	3.4	—	0.7 [P]/[N]
3-A	—	—	12.93	3.3	—	1.8 [P]/[N]
3-B	—	—	10.58	3.2	—	1.5 [P]/[N]
3-C	—	—	10.62	3.1	—	1.5 [P]/[N]
3-D	—	—	9.49	3.7	—	1.2 [P]/[N]
4-A	—	—	15.60	—	15.8	0.86 [P]/[Al]
4-B	—	—	14.60	—	14.0	0.91 [P]/[Al]
4-C	—	—	13.10	—	16.8	0.68 [P]/[Al]
5-A	—	—	14.70	—	13.2	0.97 [P]/[Al]
5-B	—	—	13.30	—	12.5	0.93 [P]/[Al]
6-A	—	13.29	—	—	4.0	2.70 [S]/[Al]
6-B	—	15.25	—	—	5.6	2.20 [S]/[Al]
6-C	—	10.61	—	—	13.2	0.65 [S]/[Al]

a) Sample codes correspond to those in Table 1.

b) Analyses carried out according to JIS K-1475, p. 8.

c) Analyses performed at the Institute of Physical and Chemical Research.

d) Analyses performed at the Taihei Kagaku Sangyo Inc.

e) Analyses carried out according to Kjeldall method.

f) Analyses carried out JIS K-1475 (1978) p. 1.

(OH)₂]_{n-1}]²⁺ として存在しているといわれている。さらに pH が高くなり pH 4.0 以上では配位水離解がすすみ、OH 間の縮合反応を起こして、水酸化アルミニウムの沈殿にいたるまで各段階の重合度をもった、塩基性アルミニウムイオンを形成するといわれ研究者により異なった種々の構造式¹⁴⁾が提出されている。pH < 3 の場合、TPP, PMP との MC の場合 [P]/[Al] のモル比は 2.0~3.0, pH > 4 の場合 [P]/[Al] のモル比は 0.3~1.3 と計算され、測定値は 0.68, 0.93 であることから、上に述べた研究者により提出された錯イオンとの MC であることが推定できる。しかしながら、MC 間には水素結合などが存在し、またこれらの錯体の共存溶液は非常に複雑であり、上に述べたように種々の構造式が報告されているので、この中のいずれの構造式を適用するかについては決定しがたい。

3.2 高分子錯体の赤外線吸収スペクトル

図 1 における PFS-PVSK 系の 1-A, 1-B, 1-C の MC の IR を示した。滴下順序の相違による MC の IR の相違は認められなかった。PVSK の存在に基づく 1240, 700, 600 cm⁻¹ の吸収が、生成 MC では低波数側にわずかにシフトした。PFS-PMP, PFS-TPP 系での MC に、PMP, TPP に存在する P-O-P¹⁵⁾ の 890 cm⁻¹ 付近の吸収が現われている。また P=O¹⁵⁾ の 1130 cm⁻¹ の吸収はやや低波数にシフトしている。上に述べた生成 MC はイオン結合のみではなく、水素結合や分子間引力の結合などや PFS-PVSK 系の MC では未反応の-OSO₃K 基を有して生成している

Fig. 1 IR spectra of the macromolecular complexes
A : 1-A (PFS → PVSK), B : 1-B (PFS → PMP),
C : 1-C (PFS → TPP) in Table 1

ものと思われる。このことは PFS-PVSK 系での MC の K の含有率は 1.73% であることおよび膜を酸、アルカリ溶液に浸漬したときの膜の縮少、伸長することから肯定される(後に述べる)。

図 2 に、TPP-EA 系、PMP-EA 系の、図 3 に TPP-PAC 系、PMP-PAC 系および PVSK-PAC 系の生成 MC の IR スペクトルを示した。TPP-EA 系では、EA の -NH⁺ の存在による

15) L. J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Muthuen (London) (1975) p. 348.

Fig. 2 IR spectra of macromolecular complexes

A : 2-A, B : 2-B, C : 2-C, D : 3-A, E : 3-B, F : 3-C, G : 3-D

2 Series : TPP solution was added dropwise to EA solution, 3 Series : PMP solution was added dropwise to EA solution in Table 1

Fig. 3 IR spectra of the macromolecular complexes

A : 4-A, B : 4-B, C : 4-C, D : 5-A, E : 5-B, F : 6-C
4 Series : TPP solution was added dropwise to PAC solution, 5 Series : PMP solution was added dropwise to PAC solution, 6 Series : PVSK solution was added dropwise to PAC solution in Table 1

2670, 2480 cm^{-1} の吸収¹⁶⁾が, pH 1.0, 3.0 の条件下での MC に存在するが, pH 11.0 での MC には存在しない。EA は3種の解離基をもち, 第1, 第2当量点はそれぞれ pH 8.9, 5.7 であり pH 1.0, 3.0 の場合は EA の三つの解離基がすべて, pH 11.0 では Tandem グループの第四級アンモニウム塩だけがイオン化して TPP と結合していると思われる⁹⁾。また TPP の P-O-P の存在に基づく 890 cm^{-1} の吸収¹⁵⁾は, pH の高い系での MC はほとんど明瞭にあらわれ, pH 1.0 の条件下での MC ではほとんど吸収は認められない。これは TPP が水素イオン濃度が高いため加水分解され, P-O-P の結合が切れ, EA はオルトリン酸塩として結合しているものと考えられる。この P-O-P と P=O の存在による 1130 cm^{-1} の吸収は, TPP のそれらにくらべると低波数側にシフトしている。これはイオン結合だけでなく水素結合や分子間引力などの結合も関与していると思われる。

PMP-EA 系での MC においても, TPP-EA 系の MC の場合と同様, 2670, 2480 cm^{-1} の吸収, pH 1.0, 3.0 では二つの吸収が, pH 6.5 では 2480 cm^{-1} の吸収が, pH 11.0 での MC にはどちらの吸収も存在しない。また P-O-P の 890 cm^{-1} の吸収は pH 1.0 での生成 MC には認められず, この P-O-P の吸収は PMP の吸収にくらべて, わずか低波数側へシフトしている。これらは TPP-EA 系の MC の場合と同じ理由であると思われる。図3に見られるように TPP-PAC 系, PMP-PAC 系では P=O の存在に起因する 1140, 1260 cm^{-1} および P-O-P の存在による 900 cm^{-1} 付近の吸収は MC の生成条件によらず同じ強度を示している。これら二つの系の MC と TPP または PMP の吸収を比較すると P=O, P-O-P の吸収波数のシフトが見られる。このことは TPP-EA 系での MC の場合と同様に水素結合などによる

Fig. 4 Mechanism of conversion to orthophosphate from sodium tetrphosphate

ためであろう。

図4は前に述べた TPP(PMP) が酸により加水分解され, P-O-P の結合が切れ2分子のピロリン酸となり, さらに加水分解がすすみオルトリン酸となる機構を図示したものである。しかしながら, 分解をうける P-O 結合の位置によっては TPP(PMP) からトリポリリン酸とオルトリン酸の生成も考えられるが, IR からはこれらの知見は得られなかった。

3.3 高分子錯体の性質

一般に MC は難溶性で, 通常の溶媒に溶解させることはむずかしい。生成した MC は(表1の 4-C を除く)は臭化水素酸に溶解した。臭化水素酸が塩酸より強い酸であるため, MC のイオ

16) 中西香雨, P. H. Soloman, 古館信生, “赤外線吸収スペクトル一定性と演習”, 南江堂 (1978) p.17, 38, 55.

Fig. 5 Phase diagram of the macromolecular complexes

in the ternary solvent system at 30°C

○: 1-A (PFS → PVSK), ●: 1-a (PVSK → PFS)

Fig. 6 Phase diagram of the macromolecular complexes in the ternary solvent system at 30°C

○: 3-A, △: 3-B, □: 3-C, ▲: 3-D (PMP → EA) in Table 1

ソマトリックスを破壊したものである。無機高分子どうしからなる MC はほとんどが有機溶媒に不溶で有機溶媒にたいする親和性はないものと思われる。有機高分子と無機高分子からなる MC は、胃酸、アンモニアなどのプロトン性溶媒に対して溶解性を示しており、非プロトン性溶媒にはあまり溶解性を示さない。

MC は単一溶媒では溶解しがたいが、MC を形成しているポリイオン結合を弱める電解質イオンと高分子鎖の疎水部分に対して親和性をもつ有機溶媒および親水部への水の三つの作用が相乗的に作用すれば溶解可能となる。この三成分溶媒として NaBr, アセトン, 水を用いた場合、無機高分子どうしからなる MC および TPP-EA 系の pH 11.0 で生成した MC については溶解平衡図は作成できなかったが、PFS と PVSK, TPP と EA, PMP と EA の有機高分子と無機高分子からなる MC については、図 5, 6 に見られるように作成できた。図 5 は PFS と PVSK, 図 6 は PMP と EA からなる MC についてのものである。pH の低い条件で合成された MC は溶解領域は広い。アセトンに対する親和性が大きく、疎水性に富んでいるものと考えられる。

3.4 高分子錯体の成膜性と膜の耐酸、耐アルカリ性

EA からなる MC を三成分溶媒に溶解した溶液は粘潤性であったが、PAC, PFS (PFS と PVSK からなる MC は除く) から

Table 3 Stabilities of macromolecular complex membranes in acidic and alkaline solutions for three days duration

Sample code ^{a)}	Concentration of hydrogen ion (mol·dm ⁻³)	Duration (d)	Acidic solution ^{b)} or alkaline solution ^{c)}
1-A	0.1 HCl	1	○
	0.1 HCl	2	○
	0.1 HCl	3	○
	1.0 HCl	1	○
	1.0 HCl	2	○
	1.0 HCl	3	○
	0.1 NaOH	1	○
	0.1 NaOH	2	○
	0.1 NaOH	3	○
	1.0 NaOH	1	○
1-a	1.0 NaOH	2	○
	1.0 NaOH	3	×
	0.1 HCl	1	○
	0.1 HCl	2	○
	0.1 HCl	3	○
	1.0 HCl	1	○
	1.0 HCl	2	○
	1.0 HCl	3	○
	0.1 NaOH	1	○
	0.1 NaOH	2	○
	0.1 NaOH	3	○
	1.0 NaOH	1	○
	1.0 NaOH	2	○
	1.0 NaOH	3	×

○: Stable, ×: Unstable.

a) Sample code corresponds to that in Table 1 (1-A: PFS → PVSK, 1-a: PVSK → PFS).

b) Treated with 0.1 or 1 mol·dm⁻³ HCl solution.c) Treated with 0.1 or 1 mol·dm⁻³ NaOH solution.

る MC の溶液は粘性が低かった。これらの溶液をテフロン板上に流延して成膜を行なった。常温の風乾では乾燥せず、温度 30°C, 湿度 50% で乾燥した。それによって得られた PFS と PVSK からなる MC 膜をのぞいたすべての膜はひび割れを生じ、もろく、耐水性もとぼしかった。PVSK と PFS からなる MC 膜をのぞいて能動輸送・選択透過の実験に供する膜は得られなかった。

PFS と PVSK からなる MC 膜を 1 mol·dm⁻³ HCl, pH 1.0, 1 mol·dm⁻³ NaOH, pH 13.0 の溶液に 3 日間浸漬し、1, 2, 3 日後の膜の状態を調べた結果を表 3 に示す。表に見られるように、この MC 膜は耐酸性であり、耐アルカリ性に乏しいが、既報^{5,6)}の MC 膜の pH 13.0 NaOH 溶液に 3 日間位耐アルカリ性であるのにくらべて、非常に耐酸、耐アルカリ性膜であることが認められる。滴下順序の相違による MC 膜の耐酸、耐アルカリ性は変わらないので、以後の能動輸送・選択透過の実験には表 1 の 1-A, つまり PFS 溶液を PVSK 溶液に滴下したときに生成した MC 膜について検討した。横約 2.7 cm, たて約 2.8 cm の大きさの膜を水中に浸漬後、pH 1.0 の溶液に 1 日間浸漬後の膜の面積は 4.0% 収縮し、さらにこの膜を水洗し、1 日間 pH 13.0 の溶液に浸漬すると 62.0% 膨張した。また膜を水に浸漬後 pH 13.0 の溶液に 1 日間浸漬すると 41.6% 膨張した。さらに水洗し、pH 1.0

Table 4 Experimental conditions of the active transport of Na^+ , transport ratio and permeation of water from left side to right side through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK)

Expt. No.	Left side ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)		Right side ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Transport ratio (%)	Permeation of water (ml)
1	0.05 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	7.2	0
2	0.1 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	9.6	0
3	0.5 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	7.5	0
4	1.0 HCl	0.1 NaCl	0.1 NaOH	8.6	0
5	0.05 HCl	1.0 NaCl	1.0 NaOH	7.2	0
6	0.1 HCl	1.0 NaCl	1.0 NaOH	7.4	0
7	0.5 HCl	1.0 NaCl	1.0 NaOH	7.5	0
8	1.0 HCl	1.0 NaCl	1.0 NaOH	8.6	0
9	0.1 HPSS	0.1 NaPSS	0.1 NaOH	65.4	8.4

の溶液に浸漬すると 11.0% 面積が収縮した。また K の元素分析から未反応の $-\text{OSO}_3\text{K}$ 基が 5.8% 存在する。

3.5 能動輸送

能動輸送の初期条件および輸送率, NaCl, HCl の代わりに NaPSS, ポリ(スチレンスルホン酸) (以下 HPSS と略記する) を用いたときの R 側から L 側への水の移動量を表 4 にまとめた。図 7 に pH 調整に HCl を用いた場合, R, L 側の濃度がおおの 1.0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の場合 (表 4 の No. 8) の Na^+ 濃度, Cl^- 濃度および pH の経時変化を示している。この図は R, L 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^+ が減少している。すなわち, Na^+ は R 側から L 側へ膜を通して輸送されていることを表わしている。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移動することがわかる。

L 側の酸濃度を変化させて同じ実験をくり返したが, 表 4 に見られるような結果となった。これらの実験結果から, Na^+ の輸送率は 1.0 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ より低濃度で表に見られるようにわずかに小

さいことがわかる。

pH の調製の HCl の代わりに HPSS, NaCl の代わりに NaPSS を用いた系について行なった Na^+ 輸送の結果を図 8 に示した。L 側に高分子を用いたこの場合, Donnan 浸透圧による水の移動が認められた。図からわかるように, HCl の場合と同様に, Na^+ が増加し, アルカリ側の Na^+ が減少している。また, PSS^- は Cl^- と異なり L 側に固定されており, Na^+ の輸送率は, HCl の場合にくらべて大きい (表 4)。つまり PSS^- の負電荷は L 側に固定されており, 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¹⁷⁾。

図 9 は HCl, NaCl の低分子系と HPSS, NaPSS の高分子系の Na^+ の能動輸送を比較したものである。また, 図 10 はこの場合の Cl^- , PSS^- の拡散をくらべたものである。これらから明らかに高分子の PSS^- は L 側に固定され, Cl^- は拡散しており, この理由により高分子系の方が輸送率が高い。

Fig. 7 Time-transport curves for Na^+ , Cl^- and pH of the active transport through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK) at 30°C (No. 8) in Table 4

Fig. 8 Time-transport curves for Na^+ , PSS^- and pH of the active transport through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK) (No. 9) in Table 4

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

Fig. 9 Time-transport curves for Na^+ of the active transport in NaPSS and HPSS solutions or HCl and NaCl solutions through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK) at 30°C

Δ : No. 2, $\circ$: No. 8, $\bullet$: No. 9 in Table 4

Fig. 11 Changes in the electric potential difference with the time through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK)

Δ : No. 2, $\circ$: No. 8, $\bullet$: No. 9 in Table 4

Fig. 10 Time-transport curves for Cl^- and PSS^- of the active transport in NaPSS and HPSS solutions or HCl and NaCl solutions through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK) at 30°C

Δ : No. 2, $\circ$: No. 8, $\bullet$: No. 9 in Table 4

Fig. 12 Changes in the concentrations of Na^+ and K^+ at the selective transport through the membrane (PFS $\rightarrow$ PVSK)

$\circ$: Na^+ , Δ : K^+

能動輸送は膜の両側の電位差に依存していると考えられる。そこで膜の両側の電位差を測定し、その結果を図 11 に示す。膜電位の大きいほど、 Na^+ の輸送率は高くなっている。また、この電位差は時間の経過とともに減少している。この電位差の減少は、R 側から L 側への Cl^- の移動によって生じる。そこで負電荷が膜の左側に固定されるような表 4 に示される pH 調整に HPSS を用いた場合について行なったが Na^+ の輸送は、つまり、L 側に

高分子を用いた場合、Donnan 浸透圧により水の移動が認められた。図からわかるように、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、 PSS^- は Cl^- と異なり、L 側に固定されている。 Na^+ の輸送率は HCl を用いたときに比べて大きくなっている。つまり、 PSS^- の負電荷は L 側に固定されており、 Cl^- のように拡散せず、図に見られるように電位差が長時間保持されているためである。

3.6 選択透過

図 12 は、L 側に酸濃度を $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、R 側の NaOH, KOH の濃度をおのおの $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ にしたときについての、 Na^+ , K^+ の経時変化を示したものである。図から明らかなように、 K^+ の方が Na^+ より早く膜を透過し、左右同濃度になる時間が早くなっていることがわかる。この理由としては、水和イオン半径が $\text{K}^+ < \text{Na}^+$ であること、あるいは膜中の $-\text{OSO}_3^-$ 基にたい

する被吸着性が $K^+ > Na^+$ であることなど考えられる。この場合選択率は 1.2 と計算された。既報³⁾の MC 膜のそれらとくらべて低い値のようである。

3.7 アルカリ金属イオンの透過の機構

図 11 に示されるように、L 側が低電圧で R 側が高電圧になっている。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るものと考えられる。またこの場合、MC の K の定量から未反応の $-OSO_3K$ 基が 5.8% 存在し、さらに酸、アルカリ溶液に浸漬したときの伸縮から、膜中の官能基、 $-OSO_3^-$ の作用による化学的要因の助け¹⁷⁾があるものと考えられる。しかしながら、 $-OSO_3^-$ 基として 5.8%、また膜の伸縮作用の大きいにもかかわらず、能動輸送率、選択率いずれも大きくない。そこで膜を酸、アルカリ溶液につけたときの膜の表面を赤外分光光度用の全反射装置を用いて、膜表面測定の結果、波数、吸収の変化は認められなかった。これはなんらかの作用により、この $-OSO_3^-$ の化学的要因の助けが失われたものと考えられるが、詳細についてはまったく明らかでない。

HCl を用いた場合、膜中には Cl^- と結合し得る官能基は認められず、また、イオン径も小さいため、 Cl^- は比較的早く R 側へ透過してしまい、この電位差もそう長くはたもたれない。これにた

いして NaPSS, HPSS を用いた場合、膜と R 側溶液との間の Donnan 電位が変わらないものの PSS⁻ のイオン径が大きく MC 膜を透過できないため負電荷が膜の L 側に固定されることとなり、L 側と膜の間の Donnan 電位は小さくなる。さらに膜中の拡散電位差が大きくなり、結果として膜の両側の電位差は HCl の場合に比べて大きくなる。またこの膜電位差も長い時間保持されることとなり、その電位勾配にしたがって Na^+ の輸送も長時間行なわれ、その結果 Na^+ の濃縮を生じたものと説明できる。

4 結 論

有機高分子と無機高分子からなる TPP-EA, PMP-EA 系の pH 1.0 条件下での生成 MC は、TPP, PMP の加水分解によりオルトリン酸塩として生成した。

PFS, PAC 系での生成 MC の詳細な構造については推定にとどまり決定できなかった。

PFS と PVSK からなる MC から耐酸、耐アルカリ性の膜が成膜できた。この膜についての Na^+ の輸送は膜の両側の膜電位差によって行なわれ、能動輸送・選択透過は化学的要因によらず、物理的要因により、これらの機能を発現することが明らかとなった。

Structures, Properties, and Active and Selective Transport Membrane of Macromolecular Complexes of Inorganic or Organic Cationic Macromolecules with Inorganic or Organic Anionic Macromolecules

Yasuo KIKUCHI

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

Macromolecular complexes (MC) composed of inorganic and/or organic macromolecules were prepared by mixing iron(III) hydroxide sulfate (PFS) with potassium poly(vinyl sulfate) (PVSK), sodium tetrapolyphosphate (TPP), or sodium metaphosphate (PMP), by mixing [2-(diethylamino)ethyl]dextran hydrochloride (EA) with TPP or PMP, and by mixing "polyaluminium chloride" (PAC) with PVSK, TPP or PMP. Their properties and structures have also been studied.

The MCs prepared from inorganic and inorganic macromolecules were less soluble than those from inorganic and organic macromolecules.

The MCs prepared from the TPP-EA and PMP-EA systems at pH 1.0 were formed in orthophosphate with EA, and those prepared at pH other than 1.0 were formed in tetrapolyphosphate and metaphosphate with EA.

The chemical structure of MC prepared from the PFS and PAC system could not be determined because of various types of structures proposed by numerous investigators.

Phase diagrams of the three-component system NaBr/acetone/ H_2O were obtained for MCs composed of PFS with PVSK, PMP with EA, and TPP with EA in inorganic and organic systems, but those for MCs from the inorganic and inorganic systems were not obtained.

The MCs consisting of PFS and PVSK were cast into stable and stronger membrane in acidic and alkaline solutions from 1,4-dioxane-HCl solution. However, stable and stronger membrane in other systems could not be obtained because it was brittle and soluble in water. The transport ratio was high when the membrane potential difference was larger and maintained for a long time in the HCl-NaCl system. In addition, the active and selective transport were also measured when that poly(styrenesulfonate) ion of large ion size was used as a counter ion. It was revealed that the functional appearance of the active and selective transport of alkali metal ions depended only on the physical factor of the MC membrane without but not on the chemical factor.