

## 膜の親水性と疎水性

## Hydrophilicity and Hydrophobicity of Membranes

沼田 みゆき・仲西 正

Miyuki NUMATA・Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻)

## 1. はじめに

膜の透過性には、膜のポアサイズや膜基質と透過物質との相互作用などが影響するが、特に膜および透過物質の荷電性や親・疎水性は重要である。これらに着目して設計された膜としてイオン交換膜や疎水性精密ろ過膜がある。従来より生活材料物性研究室では、荷電した完全鹸化型ポリビニルアルコール(PVA)膜を用いて、種々のイオンの選択透過性について研究してきた。私は現在、膜の親水性・疎水性バランスにより、イオンの選択性を制御することを研究している。本解説では荷電膜の特異的なイオン透過挙動と親水性・疎水性膜のイオンと中性溶質の透過に関する研究についてまとめる。

## 2. 正荷電 PVA 膜の塩輸送

人工的に合成された電荷を有する膜のうち、最も単純で機能が明確なものにイオン交換膜がある。イオン交換膜の特徴は、膜と同符号のイオンは膜から排除されるが異符号のイオンは透過させるという異符号イオン間に見られる選択性にある。だが、荷電膜は同符号のイオン間における選択性に注目される場合も多い。

Fusimi ら<sup>1)</sup>は、テトラフェニルホウ素イオンのようなイオン半径が大きなアニオンを含む塩が、正荷電 PVA 膜において外部塩溶液濃度が増加するほど透過性が

減少するという異常な透過挙動を示すことを明らかにした。また、Fig.1 のように固定電荷量が大きい膜ほど、外部塩濃度  $C_1$  の増加に伴って、膜中の拡散係数  $D$  が増加することを示した。P-83 膜は非荷電の PVA 膜であり、PN-77, PNN-80 膜はそれぞれ 0.23, 2mol% の荷電モノマー単位を含む PVA 膜である。以上に述べた結果は TMS 固定電荷膜理論により解析すると、移動度が大きく異なるカチオンとアニオンの組み合わせからなる塩と荷電膜において生じる挙動であることがわかった。

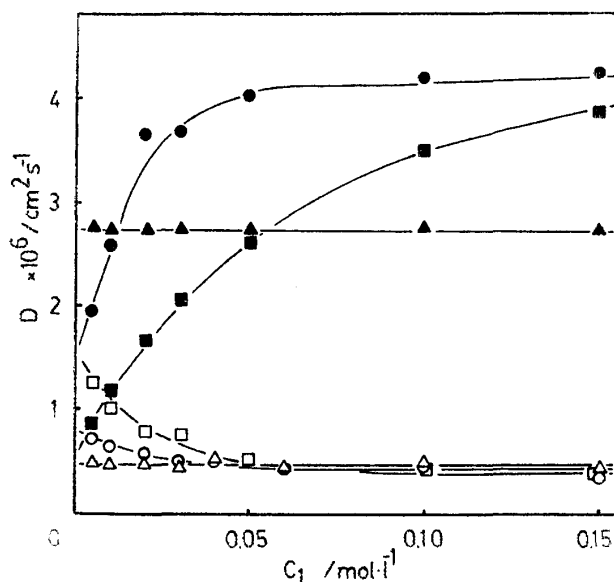


Fig.1 Diffusion coefficient  $D$  vs.  $C_1$ : filled symbols NaCl, open symbols NaBPh<sub>4</sub>; ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ) P-83, ( $\circ$ ,  $\bullet$ ) PN-77, ( $\square$ ,  $\blacksquare$ ) PNN-80.

### 3. 膜中でのイオンの拡散

イオンの流れは一般に Nernst-Planck 式により表される. イオン  $i$  の流速  $J_i$  は, イオンのモル移動度  $\omega_i$ , イオンの濃度  $C_i$ , そして, そのイオンに対する駆動力の積としてあらわすことができる.

$$J_i = -\omega_i C_i \left[ \frac{RT d(\ln C_i)}{dx} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right] \quad \dots (1)$$

ここで  $z_i$  はイオンの価数,  $F$ ,  $R$ ,  $T$  はファラデー定数, 気体定数そして絶対温度である.  $RTd(\ln C_i)/dx$  と  $z_i F d\phi/dx$  は, それぞれ, 拡散力と電気力である. (1)式は Henderson<sup>2)</sup> と Goldman<sup>3)</sup> による膜電位の理論や, Teorell<sup>4)</sup>, Meyer, Seivers<sup>5)</sup> による固定電荷膜におけるイオン透過など数多くの理論の基礎式となっている.

#### 曲路率

Nernst-Planck の式は均一な膜基質に対して簡単な格子モデルを考えており, すべてのイオンは同じ半径を持つとして考えられたものである. そのため, 膨潤膜でのイオンの拡散を表現するには不十分であるとして, 多くの研究者が膜構造に対する考慮の必要性を挙げ, (1) 式のイオン移動度  $\omega_i$  を見かけの移動度  $\omega_i'$  に置き換えている. 見かけの移動度は, 真の移動度と膜の構造形態や膜中の固定電荷のような相互作用因子との関数である. 膜の構造形態による因子はモル移動度比として以下の式であらわされる<sup>6)</sup>.

$$\frac{\omega_i'}{\omega_i} = \frac{1}{\theta^2} \quad \dots (2)$$

ここで  $\theta$  は曲路率であり, 膜基質の構造に依存する拡散距離の平均増加として定

義されている. Mackie と Meares は統計的手法を用いて, 曲路率を膨潤膜の含水率  $H$  の関数として導出した.

$$\theta = \frac{2-H}{H}$$

#### Mackie-Meares 理論の限界

Higa ら<sup>7)</sup> は, Mackie と Meares の理論のイオン透過に対する適用可能性を検討した. PVA 膜を用いて, KCl と CaCl<sub>2</sub> と K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の膜電位, 透過係数そして分配係数を測定し, 求められたモル移動度と Mackie-Meares の理論とを比較した. 結果を下式を用いて整理した.

$$\frac{\omega_i'}{\omega_i} = \alpha_i \frac{1}{\theta^2}$$

比例定数  $\alpha_i$  を Table 1 に示した. Mackie と Meares の理論に従うとすれば, 比例定数は 1 となるはずだが, すべてのイオンで 1 にならず, Mackie と Meares の理論からのずれが見られた. 特に Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> では 1 よりもかなり小さい値となった. 実験値と Mackie と Meares の理論予測値との差異の原因は, 用いた膜基質が不均一であり, 水溶液中のイオンの半径がそれぞれ異なるためであるとしている. つまり, 含水率が低下するにつれて, イオンの半径が大きいイオンは, イオン半径が小さいイオンに比べて有効膜面積が小さくなり, 有効曲路率が大きくなるということである. また, K<sup>+</sup> と Cl<sup>-</sup> は水溶液中での移動度がほぼ同じであるにもかかわらず,  $\alpha_{K^+} > \alpha_{Cl^-}$  となった. 2つのイオン間の  $\alpha_i$  の差は水和構造の違いによるものであるとしている.

Table 1 The proportion coefficient,  $\alpha_i$ , of the ions for the electrolyte.

Ion	Electrolyte	$\alpha_i$
K <sup>+</sup>	KCl	0.94
K <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.94
Ca <sup>2+</sup>	CaCl <sub>2</sub>	0.60
Cl <sup>-</sup>	KCl	0.68
Cl <sup>-</sup>	CaCl <sub>2</sub>	0.68
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.56

#### 4. 膜の親水性・疎水性

膜に親水性や疎水性を持たせると、透過種の種類によって透過性をコントロールすることができる。Sakai ら<sup>8)</sup>はポリメチルメタクリレート(PMMA)を用いて疎水性の膜を、*N*-ビニルピロリドン-メチルメタクリレート共重合体 P(NPV/MMA)を用いて親水性の膜を調製し、同含水率での水、塩化ナトリウム、尿素の透過係数を測定した。透過係数の含水率依存をそれぞれ Figs.2-4 に示す。水の透過性は、親水性の P(NPV/MMA)膜に比べて疎水性の PMMA 膜で高くなった。親水性膜で膜のポアサイズが小さいことが考えられる。ポリマーの分散状態が親水性のために微細になるためと説明している。塩化ナトリウムの透過性では、含水率が高くなるにしたがって親水性と疎水性膜に対する違いは小さくなった。また、水の場合と比較すると含水率に対する勾配が小さかった。尿素の透過性は水や塩化ナトリウムとは異なり、膜基質の化学構造にはあまり影響を受けないために、含水率だけで透過性が規定されたと考えられる。

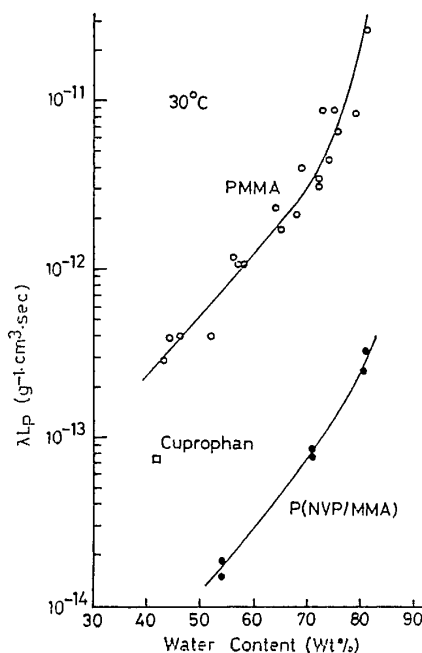


Fig.2 Water content dependence of water permeability.

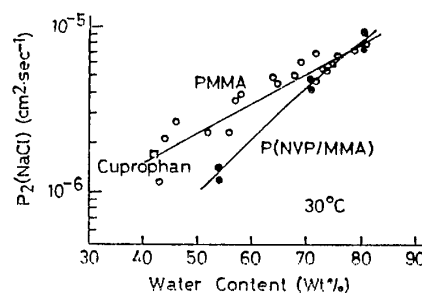


Fig.3 Water content dependence of NaCl permeability.

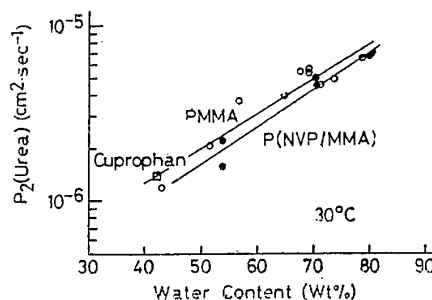


Fig.4 Water content dependence of urea permeability.

### 親水性膜の選択性に影響を与える溶質の大きさと疎水性

親水性または疎水性を持つ膜では、親水性または疎水性を持つ物質と持たない物質との膜の選択性を高めることができる。3節で述べたように溶質のストークス半径もまた同様に選択性に影響を与える因子である。ストークス半径とは拡散に対する物質の実質的な大きさのことであり、一般に結晶半径とは異なる。溶質のストークス半径と疎水性の観点から選択透過性について研究した論文を紹介する。Matsuyama ら<sup>9)</sup>は、完全鹸化型 PVA 膜をグルタルアルデヒドで架橋して親水性の膜を調製した。溶質の分配と拡散に対する溶質の大きさと疎水性の影響を研究した。用いた溶質のストークス半径と溶質の疎水性を Table 2 に示す。溶質の分配係数とストークス半径の関係を Fig.5 に示した。分配係数はストークス半径が増加するにしたがって減少した。一方、同じストークス半径である溶質の分配係数は、疎水性が小さいほど大きくなり、 $\alpha$ -Lactalbumin < Lysozyme < Ribonuclease となった。溶質の透過係数と拡散係数は、ストークス半径が増加するにしたがって減少した。他の溶質よりも親水性である Ribonuclease は、より疎水性である  $\alpha$ -Lactalbumin に比べて約 10 倍高い透過係数を示した。これは親水性である PVA 膜基質との相互作用によるものであると考えられる。

### 5. まとめ

膜の選択透過性をコントロールするための因子として、膜の荷電と親水性・疎

水性に注目し、研究例を解説した。選択透過性発現のメカニズムは静電気力、疎水性相互作用、水和などが関与し様々である。膜分離の目的により、膜基質と透過物質との相互作用の選択が重要となる。

Table 2 Properties of solutes used

	Stokes radius (Å)	Total hydrophobicity
Theophylline	3.7	
Vitamine B <sub>12</sub>	8.4	
Lysozyme	14.6	-7.6
Ovalbumin	17.6	
BSA	22.5	
Ribonuclease	14.6	-8.7
$\alpha$ -Lactalbumin	14.6	-5.8

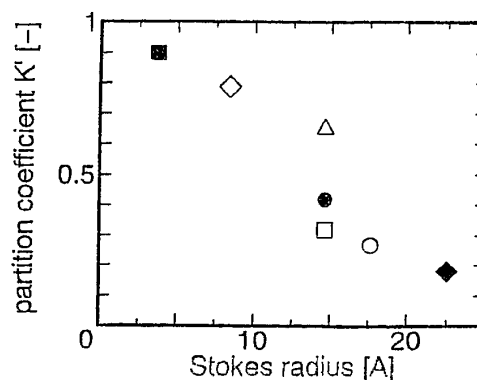


Fig.5 Relation between partition coefficient  $K'$  and Stokes radius of solute. ■ Theophylline, ◇ Vitamine B<sub>12</sub>, △ Ribonuclease, ● Lysozyme, □  $\alpha$ -Lactalbumin, ○ Ovalbumin, ◆ BSA: crosslinking ratio  $X=0.005$  ( $M_c = 11700$ ).

### 【文献】

1. H.Fushimi, V.S.Praptowidodo, T.Iijima, Polymer, 30, 1367 (1989).
2. P.Henderson, Z.Phys.Chem., 59, 118 (1907).
3. D.E.Goldman, J.Gen.Physiol., 27, 37 (1943).
4. T.Teorell, Proc.Soc.Exp.Biol.Med., 33, 282 (1935).
5. K.H.Meyer, J.-F.Sievers, Helv.Chim Acta, 19, 649 (1936).
6. A.H.Muhr, J.M.V.Blamshard, Polymer, 23, 1012 (1982).
7. M.Higa, M.Koga, A.Tanioka, Sen'i Gakkaishi, 56 (6), 290 (2000).
8. Y.Sakai, S.Hosaka, H.Tanzawa, M.Itoga, Kobunshi Ronbunshu, 34 (11), 801 (1977).
9. H.Matsuyama, M.Teramoto, H.Urano, J.Membr.Sci., 126, 151 (1997).