

荷電膜にみられる輸送現象

Transport Phenomena of Charged Membranes

三好 梨沙・仲西 正

Risa MIYOSHI and Tadashi NAKANISHI

(お茶の水女子大学大学院 人間文化研究科ライフサイエンス専攻)

I. 膜の応用と分類

膜分離技術を利用した生活用品は、食品の鮮度を保持するためのラップや、水道水の不純物を除去するためのフィルターを始めとして数多く存在する。また、Table 1に示すように、化学、繊維、薬品、食品、医療分野などでも膜分離は広く応用されており、我々の生活に欠かせない技術であるといえる。

Table 1 膜技術の応用¹⁾

化学	繊維	薬品
超純水、 無菌水の製造 工業用水の軟化	糊剤回収 高分子、 低分子の分離	ビールス、 バクテリアの除去
食品	医療	
飲料の無菌ろ過 蛋白質回収 成分ろ過	人工腎臓 医療用酸素富化	

元来、私達の身体には、生体膜という非常に高度な機能を有する膜が備わっており、その生体膜の模倣から膜の研究が始まり、その後、混合物を個々の性質によって分離する機能を持つ人工膜へと発展してきた。基本的には膜分離は膜の両側に圧力差、濃度差、電位差、温度差などを与えることで物質の分離を行うことができる。従って、蒸留や凝縮など多くの段階を必要とする他の分離技術と比べて、エネルギーもコストも低く抑えることができるとして重要視されており、今後の研究への期待も大きい。

人工膜は、その性質によってTable 2のように分類される。

これらの膜が実用化される際には、構造的に安定なことや、時間の経過に伴う変化を最小限にできるような安定した孔を持つことが理想とされる。しかし、そのような均一膜の作成は困難であるとされ、その代替として、膜に被輸送体と選択性の高い相互作用を持つキャリアーを適用して、膜の選択的透過機構を発現させることが重要となっている。つまり、膜に目的に適ったキャリアーを持たせることで、透過物質に対しての選択性、透過、能動輸送がさらに促進されるのである。

Table 2 膜の構造と分離機構²⁾

	構造	使用目的	分離機構
非荷電膜	多孔性	精密ろ過膜 限外ろ過膜 透析膜 逆浸透膜	ふるい効果 膜材料と溶媒 溶質との相互作用
	均質	バリアー膜	溶解、拡散
荷電膜	多孔性	限外ろ過膜 透析膜 逆浸透膜	ふるい効果 + Donnan排除
	均質	モザイク膜 イオン交換膜 電解用隔膜	Donnan排除

キャリアーとしては、Table 3に挙げるように様々な物質が考えられる。

Table 3 キャリヤー³⁾

機能基	種類
イオン輸送 荷電基	カチオン交換基 アニオン交換基
イオノホア	キレート化剤 抗生物質 環状ポリエーテル クリプタンド 環状ポリペプチド
金属錯体 電子輸送	金属-中性配位子錯体
金属錯体 有機電子キャリアー	酸化還元性分子 酸化還元性分子
中性分子輸送	
電荷移動誘起分子	ドナー分子、アクセプター分子
水素結合基	水素結合基
金属錯体	金属錯体
疎水結合基	疎水結合基

現在、私が修士論文の研究に用いている膜は、ポリビニルアルコール (PVA) に過酸化水素処理をし、カルボキシル基を持たせた負荷電膜である。荷電膜の多くは、高分子膜に荷電基を導入することで得られる。荷電膜に導入されている荷電基をTable 4に示す。

Table 4 荷電基⁴⁾

種類	荷電基
負荷電膜	$-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_2^-$,
正荷電膜	$-\text{NR}_3^+$

今回は、私の研究テーマに関連する膜電位と膜の電気抵抗について、調査、研究したことを以下にまとめてみたい。

II. 膜電位

a. 1成分系⁵⁾

図1で荷電膜の両側の溶液相に濃度差がある(左水相塩濃度>右水相塩濃度)系を考える。塩濃度が固定電荷密度よりも小さい場合、副イオンは膜中へ流入しようとし、対イオンは膜外へ流出しようとする。しかし、そのような現象が生じると、溶液相と膜相の電気的中性が成立しなくなる。それゆえ、このような正負イオンの流れを阻止するように、膜-溶液界面で電位が発生する。これが、Donnan電位である。さらに、膜内では正負イオンの移動度の差により拡散電位が生じる。(文献6参照)

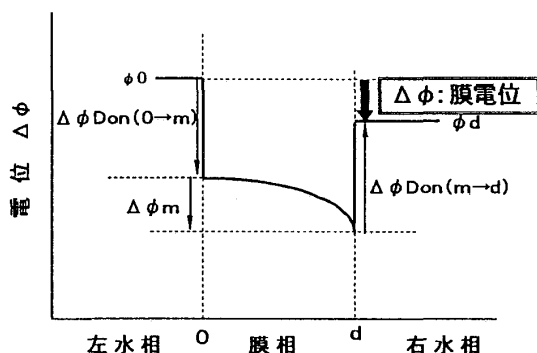


Fig. 1 イオン交換膜輸送モデル

荷電膜は、膜内に荷電基を持つため、イオンを選択的に透過させることができる。荷電膜の選択透過性を探る手段として、膜電位測定は最も一般的に行われている。膜電位測定結果から、TMS固定電荷膜理論を用いて解析を行い、イオンの輸率や移動度、固定電荷密度を比較することで、膜の性能の判定ができる。

イオンが膜を透過する際、水はイオンの流速とは逆方向の浸透現象を示すため、膜の脱膨潤が著しくなり、同時に見かけ上、イオンの拡散が小さくなる。溶質濃度が高い領域では、水の流速がかなり増大すると言われている。実際に、水流速がどの程度膜電位に影響するのかを、Tasaka⁷⁾らは水流束の影響を考慮した式と、影響がないと仮定した式から見積もった膜電位を比較した。図2に結果を示す。実線が水透過を考慮したもの、点線が、水の流速=0としたものである。この結果から、塩濃度 $10^{-7} \sim 10^{-3}$ Mの範囲において、中間濃度領域では水の異常浸透のために、高濃度領域では水の浸透流速のために、水流束がかなり影響していることが分かった。影響の大きいところでは約10%となっており、Kamoら⁸⁾が見積もった値と同程度である。厳密に膜現象を取り扱う必要のあるときには、水の影響を無視できないことがわかる。

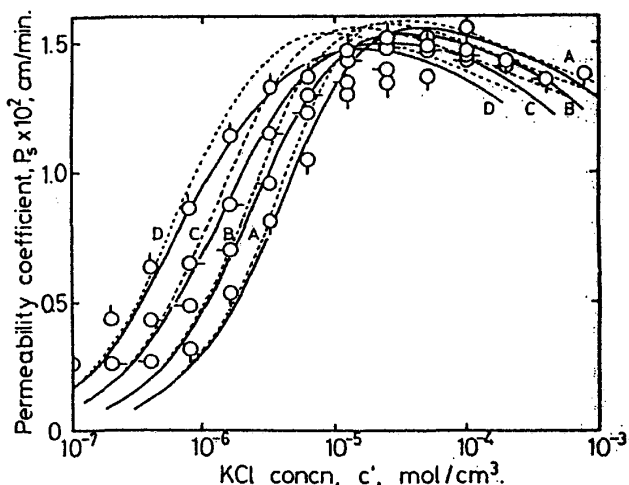


Fig. 2 KCl 溶液系の膜電位

b. 多価成分系⁹⁾

膜の両側に対イオンであるイオンが異なる溶液を入れた際に発生する電位を、bi-ionic potential、さらに、2種またはそれ以上のイオンを含む系で発生する電位をmulti ionic potentialという。これらについての研究は、外液イオンの濃度や性質はもちろんのこと、膜自体の性質の関数でもあり、同符号異種イオン間の選択透過性の目安となる。

多くの研究者によってbi-ionic potentialの研究が行われているが、さらにbi-ionic potentialに加えて、膜が、強度の等しい2つの副イオンを有する2種の電解質を仕切り、その対イオンに対して低い輸率を持つならば、低電荷密度、高含水率という条件下では、bi-co-ionic potentialを観察できることが知られている。Tasaka¹⁰⁾らは、KCl/membrane (ポリメチレンイミンとポリビニルアルコール混合の陰イオン交換膜) /MgCl₂あるいはCaCl₂の系を用いて実験を行い、膜電位と外溶液濃度の関係、副イオンの膜相中での非理想性に着目して、bi-co-ionic potentialについての研究を行った。外溶液濃度の増加に伴い、膜電位は膜の固定電荷密度のあたりで最大値を示すベル型の曲線を示し、副イオンの移動度と固定電荷を考慮した理論曲線とよい一致が見られた。従って、このような系において、膜電位は副イオンの移動度の変化に大きく影響を受けること、さらに2価の副イオンの移動度の減少により、副イオン間の高い選択性が現れることが明らかになった。

実際に、膜の応用にあたってはほとんどが多価成分イオン系であり、このmulti-ion系においては特定のイオンが濃度勾配に逆らって輸送される対向輸送など興味深い現象が多い。

Higa¹¹⁾らは、負荷電ポリビニルアルコール膜で、濃度差のあるKCl, CaCl₂混合溶液を仕切り、

外部イオン濃度と膜内イオン濃度の関係から輸送現象を検討した。その結果、外部イオン濃度が固定電荷密度より十分低い場合は、膜内対イオンはほとんど2価イオンで占められているが、外部イオン濃度が増加すると、2価イオンと1価イオンのイオン交換により1価イオンが膜内に取り込まれるために、2価イオンの膜内濃度が減少する傾向が見られた。従って、膜内のイオン濃度勾配と、外部溶液の濃度勾配が逆向きになるため、2価イオンが見かけ上の濃度勾配に逆らって輸送されることが明らかになった。

III. 透過^{1,2)}

前述したように、濃度差のある溶液を荷電膜で仕切ったとき、対イオンと副イオンの輸送状態は対照的である。その結果、発生した膜電位によって、対イオンの透過速度は減少し、一方膜内濃度の小さい副イオンは加速されて透過することになる。

希薄溶液において、塩の流速 J_s は、以下のような式で表される。

$$-J_s = \left(\frac{RT}{\delta}\right) l_- (\bar{c}_-^* - \bar{c}_-')$$

(R : 気体定数, T : 絶対温度, δ : 膜の厚さ,
 l_- : 副イオンの膜中での移動度,
 \bar{c}_-^* , \bar{c}_-' : 膜内の両端における副イオン濃度)

この式から、イオンの透過速度は、膜内の両端における副イオンの濃度差のみに比例することがわかる。

電解質の透過度を表す際に、電解質の移動量を膜の両側の外部塩濃度割った透過係数 P_s がよく用いられる。

$$P_s = |J_s| / (c^* - c')$$

$$= \frac{RTf l_-^0 (r + 1)}{\delta \Phi X} c'$$

(f : 屈曲性因子, l_-^0 : 膜中での副イオンの移動度,
 c^* , c' : 塩溶液濃度, r : 溶液相の濃度比,
 δ : 膜の厚さ, Φ : 膜中での対イオンの活量係数 \bar{y}_p と膜中での副イオンの平均活量係数 \bar{y}_\pm の比)

負荷電膜の厚さ σ や固定電荷密度 X を実験的に求め、 Cl^- を共通の副イオンとして持つ KCl , $NaCl$, $LiCl$ 溶液を用いて、 P_s と濃度の関係を表したのが、図3である。図3では、対イオンである Li^+ , Na^+ , K^+ に関係なく、1本の直線上にのっていることがわかり、上式で予想したとおりの結果である。

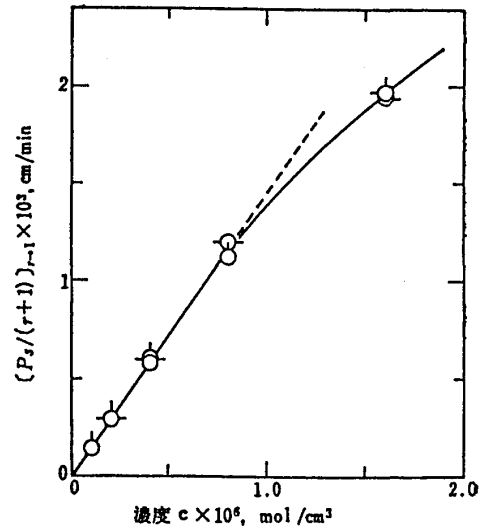


Fig.3 KCl , $NaCl$, $LiCl$ の $P_s/(r+1)$ の濃度依存性^{1,3)}

膜電位と同様、透過係数を測定するときは水の影響を考慮しなければならない。図4に示すTasakaらの研究⁹⁾では、水の影響を考慮した結果を実線で、影響を無視できるとして解析した結果を点線で示している。この結果から、膜電位同様、透過現象についても、水の影響を無視できないことがわかる。

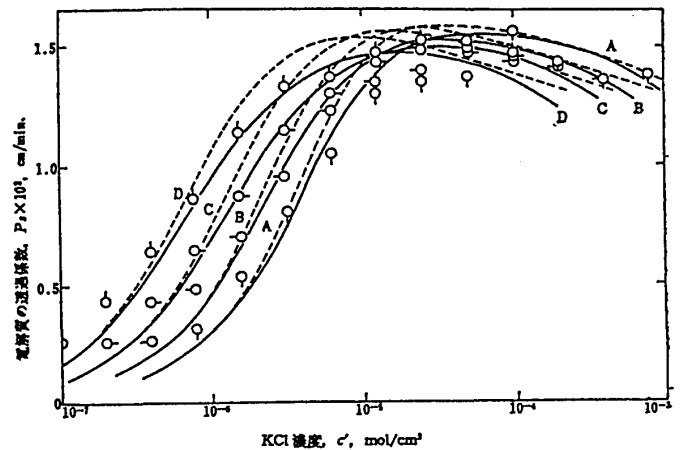


Fig.4 電解質 KCl の透過係数

IV. 電気抵抗^{1,4)}

膜の電導性は、電気透析などにおける所要電圧と密接につながるとともに、膜内イオンの輸送現象とも関連して、最も重要な特性の一つである。膜の電導は、膜内の対イオン及びDonnan吸着により膜内に侵入したイオンにより発生する。1-1型電解質溶液中における陽イオン交換膜の比電導度は次式で示される。

$$\kappa = 10^{-3} \{ \Lambda_+ \bar{C}_+ + \Lambda_- \bar{C}_- \}$$

$$= 10^{-3} \{ \Lambda_+ (\bar{C}_- + \bar{C}_R) + \Lambda_- \bar{C}_- \}$$

Λ_+, Λ_- ; それぞれ膜内イオンの当量電導度

\bar{C}_+, \bar{C}_- ; 膜内イオン濃度

\bar{C}_R ; 固定イオン濃度

この式において、外液濃度が小さくなると Donnan 塩濃度項も小さくなり、

$$\kappa = 10^{-3} \Lambda_+ \bar{C}_R$$

となる。また、 $A = Fl$ (F :ファラデー定数, l :移動度)で示されるため、比電導度測定より、イオンの絶対移動速度を求めることができる。

膜の比電導度は、含水率とも密接な関係があり、架橋度が増加し、含水率が減少すると小さくなる。Fig. 5はポリエチレンイミンエピクロルヒドリン系陰イオン交換膜の固定荷電濃度と比電導度の関係を示したものである。ここで、実線はイオンの移動度が膜中と水中で等しいとしたときの理論値、破線は膜中と水中での移動度の変化を考慮した理論値を示し、実測値とよく一致している。この図に見られる固定イオン濃度と比電導度の比例関係は、上式から明らかである。

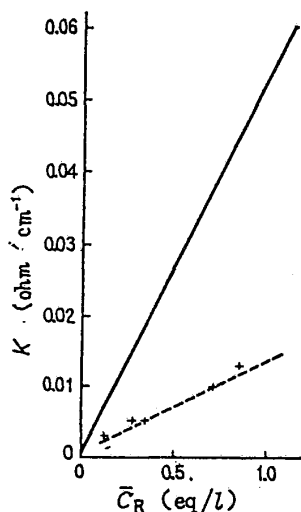


Fig. 5 ポリエチレンイミンエピクロルヒドリン荷電膜の固定イオン濃度と比電導度の関係¹⁴⁾

Fig. 6は、フェノールスルホン酸系陽イオン交換膜の比電導度の外部濃度依存性を示したもので、Donnan平衡が成立するあたりの濃度(0.1N)を越えて、外液の濃度が増大するとともに、比電導度が大きくなっている。これは、外溶液濃度の増大とともに膜内のDonnan吸着塩の濃度が上昇し、さらに固定電荷と対イオン間の相互作用が弱まるためである。

このほかにも、膜の比電導度は、外溶液の解離度、すなわちpHや温度にも依存することが報告されている。

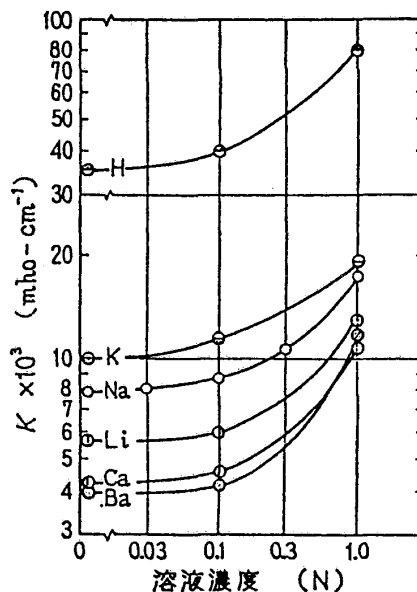


Fig. 6 フェノール系スルホン酸系荷電膜の比電導度の外液濃度依存性¹⁶⁾

IV. 最後に

荷電膜では、上記以外にも、圧力差や温度差によって引き起こされる現象が見られる。それらの現象を総合的に検討することによって、荷電膜と透過物質の相互作用を明らかにすることが可能となる。文献

- 1) 大矢晴彦, 丹波雅裕, 高機能分離膜, 共立出版, 1944, p. 3.
- 2) 大木道則, 田中元治, 物質の分離と分析(上), 共立出版, 1979, p. 21.
- 3) 高分子学会編, 分離輸送機能材料, 共立出版, 1992, p. 17.
- 4) 小坂勇次郎, 清水博, イオン交換膜, 共立出版, 1963, p. 121.
- 5) 永澤満, 滝澤章, 高分子膜, 地人書館, 1975, p. 144-148.
- 6) 仲西正, 膜電位, 生活工学研究, 2 (1999) 1
- 7) M. Tasaka, N. Aoki, Membrane Potentials and Electrolyte Permeation Velocities in Charged Membranes, J. Phys. Chem., 79(13) (1975) 1307.
- 8) N. Kamo, Y. Toyoshima, and Y. Kobatake, Kolloid Z. Z. Polym., 248(1971) 914.
- 9) 小坂勇次郎, 清水博: イオン交換膜, 共立出版, 1963, p. 153-156.
- 10) M. Tasaka, R. Kiyono, and Dong-Suk Yoo, Membrane Potential across a High Water Content Anion-Exchange Membrane Separating Two Solutions with a Common Counterion but Two Different Co-ions: J. Phys. Chem., B, 103 (1999) 173.
- 11) 比嘉充, 多価成分イオン-荷電膜系におけるイオン輸送現象の解析, 膜, 23(6) (1998) 300.
- 12) 永澤満, 滝澤章, 高分子膜, 地人書館, 1975, p. 148-151.
- 13) M. Tasaka, N. Aoki, Y. Kondo, M. Nagasawa, Membrane Potential Electrolyte Permeation Velocities in Charged Membranes, J. Phys. Chem., 79 (1975) 1307.
- 14) 小坂勇次郎, 清水博: イオン交換膜, 共立出版, 1963, p. 130-134.
- 15) G. Maneck, K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., 55 (1951) 475.
- 16) W. Juda, J. A. Marinsky, N. W. Rosenberg, Ann. Rev. Phys. Chem., 4 (1953) 373