

9206 両極性荷電膜におけるイオン及び水の挙動に関する研究

助成研究者:谷岡 明彦(東京工業大学 工学部)

イオン交換膜は塩や苛性ソーダの製造のみならず物理化学や生理学等の研究対象として依然興味深い存在である。これまでの研究は主として膜内の固定荷電基が正または負のどちらか一方である場合について行われてきた。しかしながら生体膜の化学構造をみると殆どの場合、正及び負の弱電解質固定荷電基を同時に有していることがわかる。そこで本研究では弱電解質両性荷電膜における膜電位を中心にドナン平衡とNernst-Planckのイオン流束の式に基づき膜中のイオンの挙動を明らかにしてこのような膜における応用の可能性を論じる。

本研究では両極性弱電解質膜としてN-サクシニルキトサン、CMキトサン、シルクフィブロインを使用した。膜電位の測定は膜の両側の濃度比 r を一定に保つ方法か膜の片側の濃度を一定に保ち他方の濃度を変化させる方法のいずれかで行った。透過係数は、膜の片側のセルに電解質溶液を反対側のセルにイオン交換水をいれ、イオン交換水側に透過した電解質濃度の時間変化から求めた。使用した電解質は KCl 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、 K_2SO_4 、 K_2HPO_4 、 $MgSO_4$ であった。

両極性弱電解質膜における荷電密度 C_x は次式で表すことができる。

$$C_x = \sum_i \frac{K_{a_i} C_{x_i}^0 (-)}{C_H + K_{a_i}} + \sum_j \frac{C_{x_j}^0 (+) C_H}{C_H + K_{b_j}} \quad (1)$$

ここで K_{a_i} 及び K_{b_j} は各々負及び正電荷を持つ基の解離平衡定数、 $C_{x_i}^0 (-)$ 及び $C_{x_j}^0 (+)$ は各々負及び正電荷を持つ基の固定電荷密度、 C_H は水素イオン濃度である。等電点では $C_x = 0$ となる。一般的にアニオン交換膜やカチオン交換膜において滴定等により求めた荷電密度を C_x 、膜電位測定により求めた荷電密度を $Q C_x$ とすると、 Q は 0.2 程度の値をとることが知られている。このことは全荷電基のうち約 20% が有効に作用していることを示している。しかしながら N-サクシニルキトサンにおける Q 値は、カルボキシル基とアミノ基の量がほぼ等しいとき 1% 程度になることが明かとなった。同様の現象はシルクフィブロイン膜でも観察される。このことは正及び負の荷電基がお互いに影響を及ぼしあい拡散過程にあるイオンに対して有効に働く荷電基の数を減少させていると考えられる。

膜電位と透過係数の測定から膜中のカチオン (ω_+) とアニオン (ω_-) の移動度を求めることができる。これまでの結果によると 2 価アニオンが膜中の固定荷電基の影響を著しく受けることが明かとなった。

本膜はピエゾダイアリシスが可能であると共に、見かけの荷電密度がきわめて低い膜にもかかわらず 1-2 価の電解質と 1-1 型電解質や 2-1 型の電解質を分離する膜として期待できる。

9206 両極性荷電膜におけるイオン及び水の挙動に関する研究

助成研究者: 谷岡 明彦 (東京工業大学 工学部)

1、研究目的

イオン交換膜は塩や苛性ソーダの製造のみならず物理化学や生理学等の研究対象として依然興味深い存在である。膜内の固定荷電基が正である場合をアニオン交換膜、負である場合をカチオン交換膜と呼ぶ。一般的に荷電膜の研究はどちらか一方の固定荷電基を持つ膜に限られてきた。しかしながら生体膜の化学構造をみると殆どの場合アミノ酸を含んでおり、正及び負の固定荷電基を同時に有していることがわかる。このような膜のことを両性イオン交換膜と呼ばれピエゾダイアリシスが可能である。したがって工業的には水溶液中の有機化合物と塩の分離膜として利用が考えられている。固定荷電基が強電解質よりできている膜についてはすでに君塚らによって研究がなされてきたが[1]、弱電解質の場合についてはほとんど体系的な研究が行われておらず不明な点が多い。そこで本研究では弱電解質両性荷電膜における膜電位やイオンの透過性を測定することにより、膜中のイオンの挙動を明らかにしてこのような膜におけるピエゾダイアリシスへの可能性と問題点について論じたい。

また膜電位や透過性は膜内の水の影響を著しくうけるので、膜の固定荷電密度やイオンの拡散性と膜中の水の状態との関係についても検討を加えたい。

2、研究方法

2、1、試料

両性弱電解質膜としてN-サクシニルキトサン、カルボキシルメチル(CM)キトサン[2]、シルクフィブロイン[3]を使用した。

N-サクシニルキトサン: 図1に示す構造をしておりアミノ基のカルボキシル基への置換度の異なった三種類の試料を準備した。各々の試料の脱アセチル化度及び

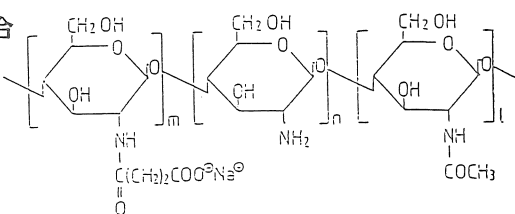


図1 N-サクシニルキトサン

表1 アセチル化度と置換度

	SCI-1	SCI-5	SCh-1
脱アセチル化度 (%)	96	96	96
置換度 (%)	30	45	72

次に膜透過係数の測定装置を図5に示す高濃度側 (C_0) の電解質の濃度を一定に保ち、透過側の電解質溶液の伝導度の時間変化を測定しあらかじめ作成した濃度-伝導度換算曲線から濃度の時間変化を求め透過係数を計算した。高濃度側の濃度は 10^{-3} から 10^{-1} まで変化させた。

3、理論

3、1、荷電密度

両性弱電解質膜は水素イオン濃度によって荷電の状態を変化させ、荷電基の状態を変化させることができる。酸性の時は正荷電膜として、塩基性の時は負荷電膜として、さらに等電点付近では非荷電膜のように振舞うと考えられる。このような膜における荷電密度 C_x (≥ 0) はそれぞれの解離基の解離基の荷電密度の総和として表すことができる[4]。

$$C_x = - \sum_i \frac{K_{a_i} C_{x_i}^0 (-)}{C_H + K_{a_i}} + \sum_j \frac{C_{x_j}^0 (+) C_H}{C_H + K_{b_j}} \quad (1)$$

ここで K_{a_i} は負電荷を持つ基の解離平衡定数、 K_{b_j} は正電荷を持つ基の解離平衡定数、 $C_{x_i}^0 (-)$ は負電荷を持つ基の固定電荷密度、 $C_{x_j}^0 (+)$ は正電荷を持つ基の固定電荷密度、 C_H は水素イオン濃度である。

3、2、膜電位

膜の両側における電解質溶液の濃度差により生じる膜電位 $\Delta \phi$ は、膜の界面で発生するドナン電位と膜内でのイオンの拡散により生じる拡散電位 $\Delta \phi_{diff}$ とから成っている (TMS の理論) [5][6][7]。

$$\begin{aligned} \Delta \phi &= \Delta \phi_{D0} + \Delta \phi_{Dd} + \Delta \phi_{diff} \\ &= \Delta \phi_D + \Delta \phi_{diff} \end{aligned} \quad (2)$$

ここで $\Delta \phi_{D0}$ 、 $\Delta \phi_{Dd}$ はそれぞれ膜と高濃度側及び低濃度側溶液との界面で発生するドナン電位である。

3、2、1、ドナン電位

$B_n^{m+} A_m^{n-}$ (イオン価数 $z_i = +m, -n$) なる多価電解質が水槽中で完全に電離しているとすると



となる。膜と溶液における各々のイオンの電気化学ポテンシャルはお互いの界面で等しいから、外部溶液と膜中の電解質濃度との間に次式が成り立つ。

$$(A_i)^m (A_i + C_x / n)^{n-m} - K (m C_h)^{m+n} = 0 \quad (4)$$

ここで $h = 0$ または d とする。ただし

$$K = (k_B \gamma_{Bh} / \gamma_{Bi})^n (K_A \gamma_{Ah} / \gamma_{Ai})^m \quad (5)$$

従って膜の界面で発生するドナン電位は

$$\Delta \phi_D = - \frac{RT}{nF} \ln \frac{A_0 k_{A0} \gamma_{A0} \gamma_{Aid} A_{id}}{A_d k_{Ad} \gamma_{Ad} \gamma_{Aid} A_{id}} \quad (6)$$

となる。(4)式における高次方程式の解を計算により求め(6)式に代入するとドナン電位を求めることができる。

3、2、2、拡散電位

拡散電位に関しては、ネルンストープランクの流束の式

$$J_i = -\omega_i RT (dC_i/dx) - z_i F \omega_i C_i (d\phi_{diff}/dx) \quad (7)$$

を膜における濃度勾配一定及び全電流ゼロ ($I = 0$) という条件下で解を求めると、次式が得られる。

$$\Delta \phi_{diff} = - \frac{RT}{F} \frac{\sum z_i \omega_i (C_{id} - C_{i0})}{\sum z_i^2 \omega_i (C_{id} - C_{i0})} \ln \frac{\sum z_i^2 \omega_i C_{id}}{\sum z_i^2 \omega_i C_{i0}} \quad (8)$$

ここで $z_i = \pm 1, \pm 2, C_i = A_i \text{ or } B_i, \omega_i$ は i イオンのモル移動度である。(6)(8)式を(2)式に代入して膜電位を求める。

3、2、3、弱電解質両性荷電膜における膜電位

3、1で示したように弱電解質両性荷電膜における荷電密度はカチオン基とアニオン基の差として表すことができる。これらは膜中の水素イオン濃度に依存しており、膜電位も著しい影響をうける。さらに膜内を水素イオン及び水酸イオン共に移動するから、ドナン電位及び拡散電位は共に影響を受ける。これは膜電位における1-1型多成分電解質-弱電解質両性荷電膜系(KCl+HCl-膜系)における膜電位の問題であるから、次式となる。

$$\Delta \phi = \int_0^d \frac{d\phi}{dx} dx + \frac{RT}{F} \ln \frac{(5C_K + C_H)(C_x(+)-C_x(-) + \{(C_x(+)-C_x(-))^2 + 4(C_K + C_H)^2\}^{1/2})}{(C_K + C_H)(C_x(+)-C_x(-) + \{(C_x(+)-C_x(-))^2 + 4(5C_K + C_H)^2\}^{1/2}} \quad (9)$$

ここで $d\phi/dx$ は

(1) 酸性の時 (電気的中性条件: $C_x(+)+C_H+C_K=C_x(-)+C_{Cl}$)

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{(U_H+U_{Cl})C_H+(U_K+U_{Cl})C_K+U_{Cl}\{C_x(+)-C_x(-)\}} \frac{RT}{F} \left[(U_{Cl}-U_H) \frac{dC_H}{dx} + (U_{Cl}-U_K) \frac{dC_K}{dx} \right] \quad (10)$$

(2) 塩基性の時 (電気的中性条件: $C_x(+)+C_K=C_x(-)+C_{OH}+C_{Cl}$)

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{1}{(U_{OH}+U_{Cl})C_{OH}+(U_K-U_{Cl})C_K-U_{Cl}\{C_x(+)-C_x(-)\}} \frac{RT}{F} \left[(U_{Cl}-U_{OH}) \frac{dC_{OH}}{dx} + (U_K-U_{Cl}) \frac{dC_K}{dx} \right] \quad (11)$$

以上の結果から明かなごとく両性弱電解質荷電膜における膜電位はpHに依存し、

置換度を表1に与える。これらの試料とポリビニールアルコール(PVA)を混合して製膜した。

CMキトサン: 図2に示す構造をしておりカルボキシル基とアミノ基の割合は等しい。N-サクシニルキトサンと同様にPVAと混合して製膜した。

シルクフィブロイン: セリシンを除去したシルクフィブロインをCaCl₂, C₂H₅OH, H₂Oの混合溶液中で溶解させキャストして製膜した。グルタミン酸やアスパラギン酸などの酸性アミノ酸とリジンやアルギニンやヒスチジンなどの塩基性アミノ酸を同時に含んでいる。(図3)

2、2、実験

膜電位の測定装置を図4に示す。膜電位の測定は膜の両側の塩の濃度比 r を一定に保つ($r=5$)方法と、膜の片側の濃度を一定に保ち($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$)他方の濃度を变化させる方法のいずれかで行った。尚、溶解した炭酸ガスを取り除くためにN₂ガスを還流させた。变化させた濃度は $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ から 1 mol/L であった。使用した塩はKCl、K₂SO₄、K₂HPO₄、MgCl₂、CaCl₂、MgSO₄であった。

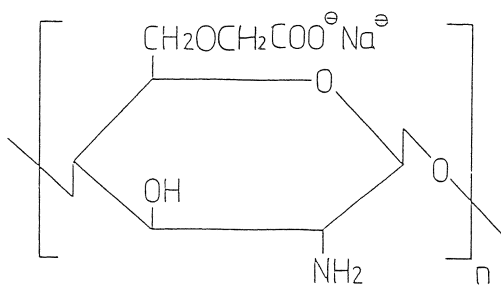


図2 CMキトサン

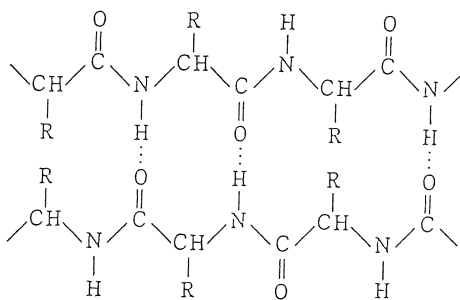


図3 シルクフィブロイン

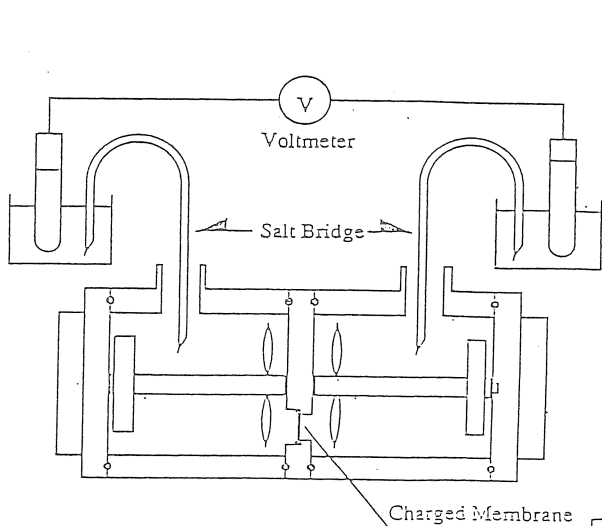


図4 膜電位測定装置

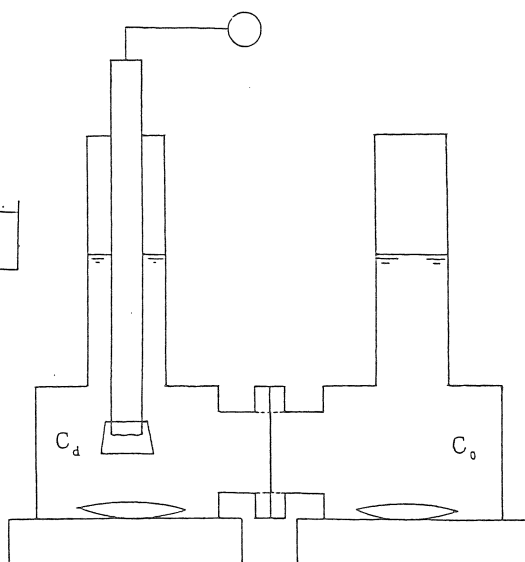


図5 膜透過測定装置

荷電密度はカチオン及びアニオンの固定荷電密度の差として表すことができる。

3、3、透過係数

膜の透過係数 (P_o) は次式によって表すことができる。

$$P_o = - \frac{\int_0^d J_i * dx}{C_d - C_o} \quad (12)$$

ここで J_i はイオンの流束、d は膜の厚み、C_d は低濃度側の電解質濃度、C_o は高濃度側の電解質濃度である。(4)(5)(7)式から J_i を求め、P_o を計算することができる。

3、4、水和度

水和度 (H) は次式で定義する。

$$H = \frac{\text{水の体積}}{\text{膨潤膜の体積}} = \frac{w. w. - d. w.}{d. w. + w. w. - d. w.} \quad (13)$$

1. 3

ここで w. w. は試料の湿重量、d. w. は試料の乾燥重量、1. 3 は P V A の密度である。

4、研究結果と考察

4、1、荷電密度

荷電密度は膜中に含まれる水の単位体積あたりの荷電基の数 C_x で表す。しかしながらこれらの荷電基は必ずしも全てが作用しておらず、一般的に 10-20% 程度が有効に働いていると考えられている。従って C_x の代わりに有効荷電密度 Q C_x を使用する。ここで先ず有効荷電密度を評価することによって両性荷電膜における正及び負における荷電基の役割について考察する。

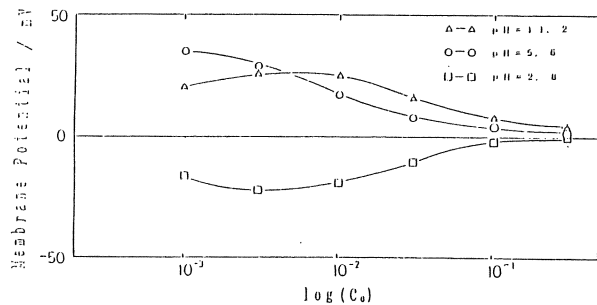


図6 N-サクシニルキトサン膜の膜電位

図6にアミノグループからカルボキシルグループへの置換度が45%であるN-サクシニルキトサンとポリビニルアルコール(PVA)を混合した膜における膜電位の測定結果を示す。膜の両側の濃度比を5としてpH=2.8, 5.6, 11.2において測定した結果を示す。pH=11.2では負に荷電しており、pH=2.8

8では正に荷電しているために膜電位は逆になる。しかしながらどちらにもピークが見られ、従来の膜電位の結果とは異なっている。一方pH = 5.6では水素イオン濃度が低いために、中性領域と同様に考えることができるが膜電位が観察され、負荷電膜と同様の挙動を示す。置換度が45%とほぼ正荷電基と負荷電基の量がほぼ同数にもかかわらず負荷電膜のように振舞うのは、一般的にアミノ基に比べてカルボキシル基の解離平衡定数 $\{ (K_a)_{COOH} = 1.78 \times 10^{-5}, (K_a)_{NH_2} = 3.16 \times 10^{-10} \}$ が著しく大きく高分子電解質中の固定荷電基においてもこのことが保たれており、(1)式により

負荷電膜として考えることができるからである。同様にpH = 5.6では置換度が30%と72%のN-サクシニルキトサンとPVAの混合膜においても図6と同様の膜電位が観察された。膜電位の測定で使用されたKClの濃度は 10^{-3} mol/L 以上でありpH = 5.6における水素イオン濃度や水酸イオン濃度に比べて十分に大きい。したがって(9)(10)(11)

式における C_H や C_{OH} は無視して考えることができる。さらにこれらの式によると荷電密度は正及び負荷電密度の差として表すことができるから、(1)式をそのまま適用して考えることができる。このようなことからpH = 5.6における膜電位に対しては1-1型電解質-単一荷電膜系における通常の特異式が適用でき有効荷電密度 Q_{Cx} の計算が可能である。またCMキトサンに対しても同様の膜電位が観察されており特異式の適用が可能である。さらにpH滴定により C_x を求め有効荷電密度からQ値を得た。図7に各々の置換度におけるQ値を膜中の水分量(水和度)に対してプロットする

と置換度30%と72%の膜に対しては $Q = 0.2$ 、置換度45%の膜とC

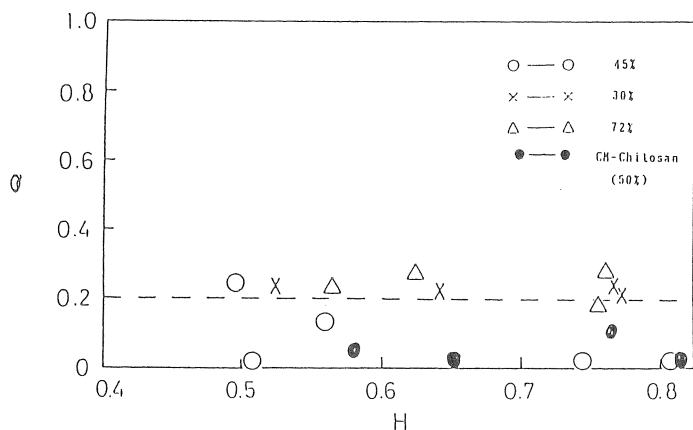


図7 Q値と水和度の関係

表2 有効荷電密度と移動度

	Q_{Cx}	$\omega^{-2} / \omega^{-2}$	$\omega^{-2} / \omega^{-2}$	$\omega^{-2} / \omega^{-2}$
	mol/L (in water) (in membrane)			
KCl	0.015	1.04	1.24	1.19
CaCl ₂	0.015	2.57	4.0	1.35
MgCl ₂	0.015	2.88	4.4	1.52
K ₂ SO ₄	0.015	0.544	0.10	0.735
K ₂ HPO ₄	0.015	0.388	0.32	0.825
MgSO ₄	0.015	1.51	0.73	0.517

Mキトサン膜に対しては $Q = 0.01$ 以下という値が得られた。 $Q = 0.2$ はほぼどの荷電膜においても観察される一般的な値である。一方置換度45%の膜とCMキトサン膜の Q は著しく小さい。このことは両性膜では膜中のイオンの輸送に関して固定荷電基の影響が著しく小さくなることを示唆している[8]。

同様の傾向は絹フィブリン膜においても観察される。この膜は等電点がほぼ $pH = 4$ にあり、測定領域 $pH = 5.5$ 以上であるから負に荷電していると考えてよい。表2にこの膜における膜電位測定から求めた有効荷電密度 QC_x を示す。また(1)式に従い各 pH における荷電密度を求め表3に示した。表3に示した pH 領域内では C_x はほぼ 0.3 となった。これらの結果から Q は約 0.05 となり、一般的に考えられている値よりも $1/4$ 程度小さい。従って絹フィブリン膜でもキトサン膜と同様に Q の値が小さく評価されていることが明かとなった。このように弱電解質両性荷電膜ではカチオン及びアニオンの固定荷電基がお互いに影響を及ぼし合い、移動するイオンに対してその影響力が著しく低下させるもの考えることができる[9]。

表3 シルクフィブリン膜の荷電密度

	pH	C_x
KCl	5.7	0.283
K_2SO_4	5.6	0.279
K_2HPO_4	9.0	0.309
$MgSO_4$	5.8	0.287
$MgCl_2$	5.8	0.284
$CaCl_2$	6.7	0.304
$CaCl_2$	8.5	0.309
	9.7	0.309
	10.1	0.309

4、2、移動度[10]

膜中のイオンの移動度を直接測定することは非常に困難である。TMS式では膜中におけるイオンの移動度と水中におけるイオンの移動度は異なっているかも知れないが、アニオンとカチオンとの移動度の比(ω_-/ω_+)はつねに等しいと考えている。しかしながら両性弱電解質膜中では必ずしもこのような仮定が成り立っているとは限らない。いまイオンの膜中の移動度の比は水中とは異なるとしてTMS式を膜電位の実験結果に適用した。図8にKCl、 K_2HPO_4 、 K_2SO_4 、図9に

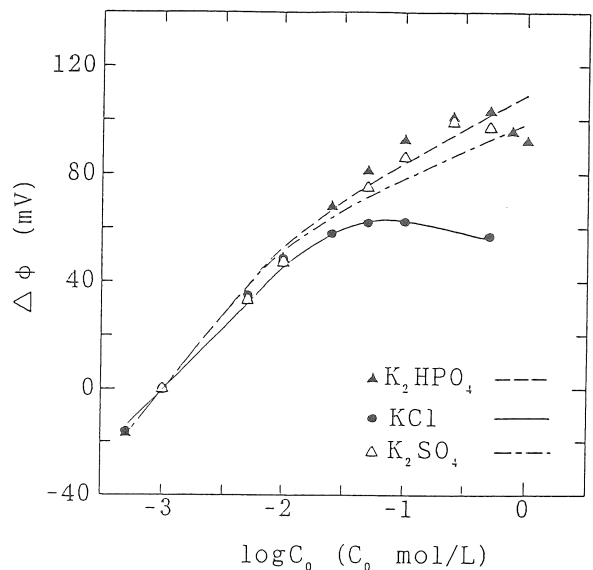


図8 シルクフィブリン膜における膜電位

MgCl₂、MgSO₄、CaCl₂の膜電位の測定結果とTMS式による計算結果を示す。計算に際してはQC_x = 0.015とおきω⁻/ω⁺をパラメータとしてカーブフィッティングをおこない、その最も最適な値を求めた。高濃度側でのずれを除きほぼ良い一致をみた。各々のイオンにおいて得られた値を表2に示す。水中でのアニオンとカチオンの移動度を各々ω⁻⁰、ω⁺⁰とおき水中の移動度に対する膜中の移動度の比Φを求めると、

$$\Phi = \frac{\omega^- / \omega^+}{\omega^{-0} / \omega^{+0}} \quad (12)$$

表2に各々のイオンにおけるΦを示す。KCl、CaCl₂、MgCl₂に関してはΦ > 1となり膜中の値の方が大きくなる。一方K₂HPO₄、K₂SO₄、MgSO₄に関しては、Φ < 1となり膜中での値が小さく評価される。

次にKCl及びMgSO₄における透過係数の測定結果及びTMS理論に基づく計算結果を高濃度側の濃度の関数として図10及び図11に示す。曲線1、3は各々QC_x = 0.012、0.015とおいたときの計算結果、曲線2はQC_x = 0.3とおいた時の計算結果である。膜の有効荷電密度が大きくなると透過係数が低下し濃度による依存性が著しく大きくなる。1、3は実験結果とほぼ同様の濃度依存性を示すが100倍から1000倍程大きい値を示す。このことは透過係数の計算に

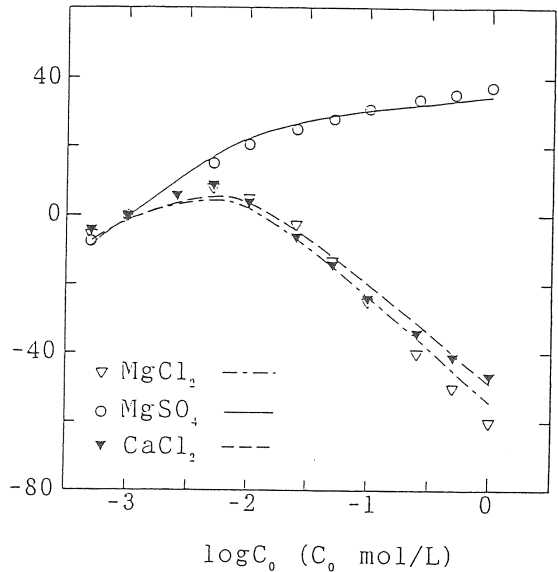


図9 シルクフィブロイン膜の膜電位

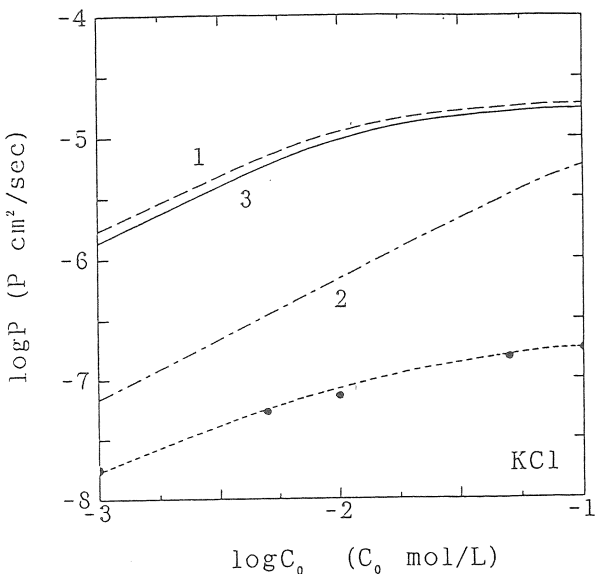


図10 KClの透過係数

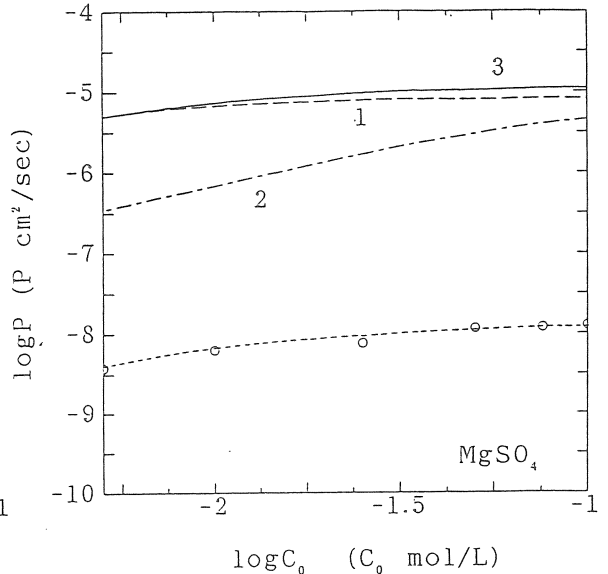


図11 MgSO₄の透過係数

において水中の移動度を使用したことによる。ところで膜における有効荷電密度 $QC_x = 0.015$ であるから、外部溶液の濃度が 1 mol/L のとき TMS 理論による。

表 4 透過係数と移動度

($\text{mol cm}^2 \text{ J}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	K ₂ SO ₄	K ₂ HPO ₄	MgSO ₄
$P(C_x=0) \times 10^9 (\text{cm}^2 \text{ s}^{-1})$	18.8	11.1	9.63	1.17	0.612	0.975
$\omega^{-0} / \omega^{+0}$	1.04	2.57	2.88	0.544	0.388	1.51
ω^{-} / ω^{+}	1.24	4.00	4.40	0.400	0.320	0.780
$\omega^{-0} \times 10^9$	8.201	8.201	8.201	4.147	3.061	4.147
$\omega^{+0} \times 10^9$	7.896	3.035	2.749	7.896	7.896	2.749
$\omega^{-} \times 10^{11}$	8.49	8.97	8.29	0.283	0.135	0.350
$\omega^{+} \times 10^{11}$	6.85	2.24	1.88	0.706	0.423	0.449

と透過係数は固定荷電基の影響をほとんど受けないと考えることができる。そこで実験結果を外そうして $C_0 = 1 \text{ mol/L}$ における透過係数 $P(C_x = 0)$ を求め表 4 に示す。この結果と膜電位から求めた膜中の移動度の比の値から、カチオンとアニオンの膜中での移動度を求めることができ、表 4 に同時に示す。こ

れらの結果によると膜中のイオンの移動度は高分子鎖の影響を受け水中の値の $1/100$ から $1/1000$ となる。また Cl^- や SO_4^{2-} 等のアニオンの移動度は組となる対イオンにかかわらず一定となるが、 K^+ や Mg^{2+} 等のカチオンの移動度は組となる対イオンにより異なった値をとることが明かとなった。さらにこの膜では見かけ上負に荷電しているにもかかわらず 2 価のアニオンの移動度が水中の時に比べて著しい影響を受ける。この結果カチオンの移動度も小さくなるが、このような弱電解質両性荷電膜は 2 価のアニオンを含む電解質の透過性を減少させる選択透過膜として期待できる。

5、今後の課題

今後の課題として他の両性弱電解質荷電膜についても同様の実験を行い各イオンの選択性をさらに検討したい。またイオンの水和半径と透過性の関係についてさらに詳しい検討を加えたい。さらにイオンの移動度は膜中の水の状態にも著しい影響をうけるから、膜中の水の構造や誘電率等について詳細な検討を加えたい。

【参考文献】

- (1) 君塚英夫、イオンの膜透過性、共立出版 (1988)
- (2) キチン、キチン研究会編、最後のハ'イマス キチン、キチン、技報堂出版(1988)
- (3) N.Minoura, M.Tsukada and M.Nagura, Polymer, 31, 265 (1990)
- (4) 真鍋敬、化学の領域 36, 470 (1982)

- (5) T. Teorell, Proc. Soc. Exptl. Biol., 33, 282 (1988)
- (6) K. H. Meyer and J. F. Sievers, Helv. Chim. Acta, 19, 649, 665, 987 (1936)
- (7) 花井哲也、膜とイオン、化学同人 (1978)
- (8) 加茂直樹、小島陽之助、生物物理、11, 23 (1971)
- (9) 陳建勇、谷岡明彦、箕浦憲彦、織学誌 49, 486 (1993)
- (10) 陳建勇、谷岡明彦、箕浦憲彦、織学誌 in press

研究の発表

- 1、高分子学会討論会
1992年9月30日(岩手大学)
N-サクシニルキトサン系両性荷電膜におけるイオンの輸送特性
斉藤敬一郎、谷岡明彦、宮坂啓象
Polymer Preprints, Japan, 41, 2580 (1992)
- 2、日本膜学会膜シンポジウム
1992年11月20日(京都大学)
弱電解質両性荷電膜における問題点
谷岡明彦、斉藤敬一郎、河口美佐子、箕浦憲彦
Membrane Symposium, No.4, 77 (1992)
- 3、高分子学会年次大会
1993年6月1日(京都市)
フィブロイン膜における電解質の透過挙動
陳建勇、谷岡明彦、箕浦憲彦
Polymer Preprints, Japan, 42, 1307 (1993)
- 4、日本海水学会第44年会
1993年6月9日(郡山市)
両性荷電膜におけるイオンの挙動
谷岡明彦、斉藤敬一郎、河口美佐子、陳建勇
- 5、キチン、キトサンシンポジウム
1993年7月16日(福井大学)
N-サクシニルキトサン系両性荷電膜におけるイオンの挙動
谷岡明彦、斉藤敬一郎、宮坂啓象
- 6、繊維学会
1993年
絹フィブロインからなる弱電解質両性荷電膜における膜電位
陳建勇、谷岡明彦、箕浦憲彦
繊維学会誌 in press
- 7、繊維学会
1993年
絹フィブロイン膜におけるイオンの透過性
陳建勇、谷岡明彦、箕浦憲彦
繊維学会誌 投稿中

Behavior of Ions and Water in Weak Amphoteric Polymer Membranes

Akihiko Tanioka

Tokyo Institute of Technology, Department of Organic & Polymeric Materials

Summary

Ion exchange membrane continues to be the object of intensive research in the fields of physical and polymer chemistry, biology, medicine, and physiology. Moreover it is being applied to the production of salt, sodium hydroxide, and pure water from sea water. The membranes which are charged negatively and positively are called as cation and anion exchange membranes, respectively.

Usually almost all of the studies of ion exchange membranes are concentrated to the anion or cation exchange membrane which is charged on one side. However, examining the chemical structure of major biological membranes, it is proved to be composed of amino acid including both negatively and positively charged groups at the same time. Such a membrane is called as the amphoteric ion exchange membrane which is available for the piezodialysis to concentrate the ion under the hydraulic pressure. Transport phenomena of amphoteric polymer membranes possessing strong acid and base have been already analysed using nonequilibrium thermodynamics. On the other hand those consisting of weak acid and base have not been studied systematically. In this study transport phenomena of N-succinylchitosan, CM chitosan, and silk fibroin membrane are discussed.

Membrane potentials of those samples were measured as a function of external solute concentration. Teorell-Meyer-Sievers'(TMS) theory was applied on their experimental results to estimate the effective charge densities(QC_x) and ion mobilities(ω_+ and ω_-). Q are calculated from QC_x and C_x which are determined by pH titration or calculation from contents of charged groups. Q were about 1/100 for N-succinylchitosan and CM chitosan membranes, and 1/20 for silk fibroin membrane. Usually Q is nearly equal to 0.2 for almost all of the monopolar ion exchange membranes. It indicates that the effect of charged groups are reduced if the anion and cation group are distributed in the same membrane. Bivalent anion mobilities in the membrane were much affected by the fixed charge groups in the membrane.