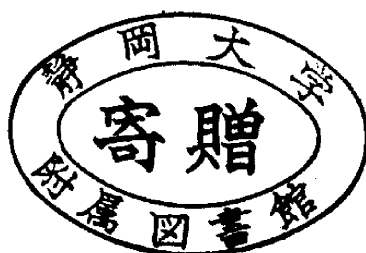

電気刺激応答型荷電可変膜の応答特性と 生体材料素子の開発

(09650843)

平成9年度～平成10年度科学研究費補助金
(基盤研究(C)(2))研究成果報告書



静岡大学附属図書館

平成11年3月



030850436 4

研究代表者 須藤雅夫
(静岡大学工学部 教授)

はしがき

研究組織

研究代表者：須藤 雅夫（静岡大学工学部）

研究分担者：溝口 健作（静岡大学工学部）

研究分担者：木村 元彦（静岡大学工学部）

研究経費

平成9年度 2、700千円

平成10年度 1、100千円

研究発表

学会誌等

1. イオン交換膜の不均質膜内構造と輸送特性、(須藤雅夫・居波永治)、*J. ION EXCHANGE*, Vol.8, 202 - 213 (1997)
2. マイクロダイアリシス・サンプリング法に用いる表面処理透析膜のグルコース透過特性の *in vivo* 評価、(須藤雅夫・大河内隆雄・大橋和義・木村元彦) 化学工学論文集, 24, 190 - 194 (1998)
3. 皮下組織内グルコース濃度の計測のためのマイクロダイアリシス・プローブの物質移動特性、(大河内隆雄・大橋和義・木村元彦・須藤雅夫) 化学工学論文集, 24, 228 - 232 (1998)
4. Evaluation of adsorption properties of Bovine Serum Albumin on TiO_2 membrane by quartz-crystal microbalance (Matsumoto Y., Y. Okada, M. Sudoh and Y. Suzuki), *Membrane*, 23 87 - 94 (1998)
5. Impedance analysis of gas diffusion electrode for novel soda electrolysis (M. Sudoh and N. Kamiya) *Proceedings of the Symposium on Energy and Electrochemical Process for a Cleaner Environment* edited by C. W. Walton and E. J. Rudd, PV-97-28 (ECS), p.129 - 142 (1998)
6. 電気精密濾過による発酵液からのタンパク質溶質の選択透過 (松本豊・須藤雅夫・鈴木款) 化学工学論文集, 24, 810 - 813 (1998)

7. 微孔膜限界電流値法によるイオン交換膜の動的輸率測定法 (須藤・居波) 日本海水学会誌、52, 359 - 366 (1998)
8. Development of novel micro-sensor of disposable chips with oxygen enrichment by pre-electrolysis for monitoring blood glucose, (M.Sudoh, A.Mori, H.Fujimura, H.Katayama), *Electrochem. Acta* to be printed
9. Preparation and properties evaluation of ceramic composite UF membranes coated with sulfonated polysulfone layer (Y. Matsumoto; M. Sudoh and Y. Suzuki) *J. Membrane Science*, to be printed
10. Separation of bonito extract by ceramic composite UF membrane coated with Sulfonated polysulfone layer (Y. Matsumoto, M. Sudoh and Y. Suzuki) *J. Membrane Science*, to be printed

口頭発表等

1. セラミック精密濾過膜によるBSA水溶液の濾過と吸着特性 (松本・榎本・須藤・鈴木) 化学工学会第62年会 3/27/97
2. 微孔膜含浸ナフィオン膜の輸送特性の評価 (上田・居波・須藤) 化学工学会第62年会 3/28/97
3. 通気型充填層電極を用いた酸素の電解還元反応効率に与える気液相分率の影響 (日比野・須藤) 化学工学会第62年会 3/28/97
4. 有機荷電薄膜を積層したセラミック複合膜の開発と分離特性評価 (松本・須藤・鈴木) 日本膜学会第19年会研究発表 5/7/97
5. 臭化リチウム水溶液の直接接触膜蒸留法の温度及び濃度境膜の影響 (須藤・多久和・飯塚・長松谷) 日本膜学会第19年会研究発表 5/7/97
6. 炭素繊維の低温プラズマ処理による官能基変化と電気化学特性評価 (太田・須藤) 繊維学会 若手 poster 6/19/97
8. 水晶発振子微小重量法によるセラミック薄膜へのタンパク質の吸着特性 (松本・榎本・須藤・鈴木) 繊維学会第13回膜—その基礎科学と技術—に関するシンポジウム Poster 6/20/97
9. Impedance analysis of gas diffusion electrode of oxygen reduction for novel soda electrolysis (M. Sudoh and N. Kamiya) 192nd ECS Meeting 9/2/97

10. 過酸化水素検出型簡易グルコースモニターの非定常応答電流の解析 (須藤雅夫・山本優子) 化学工学会第30回秋季大会 9/8/97
11. 酸素発生型ディスプレイ用血糖値モニターの開発 (須藤雅夫・森 晃昌・藤村英隆・片山秀夫) 化学工学会第30回秋季大会 9/8/97
12. 微孔膜被覆ナフィオン膜の限界電流と動的輸率の濃度依存性 (居波永治・須藤雅夫) 第21回中部化学関係学協会連合秋季大会 10/5/97
13. 低温プラズマ処理活性炭素繊維を用いる電気二重層キャパシタの特性評価 (太田啓吾・須藤雅夫) 第21回中部化学関係学協会連合秋季大会 10/5/97
14. セラミック膜の精密濾過特性とファウリングの動的挙動評価 (榎本祥一・松本豊・須藤雅夫・鈴木款) 第21回中部化学関係学協会連合秋季大会 10/5/97
15. 環境工学と化学工学 (須藤雅夫) 第31回化学工学の進歩講習会 10/22/97
16. フッ素系荷電膜の輸送特性に与える膜内構造の影響 (居波永治・上田敏幸・多久和克哉・須藤雅夫) 電解技術討論会—第21回ソーダ工業技術討論会— 11/20/97
17. ガス拡散電極の電極特性に与える電極作製条件の影響 (上田敏幸・神谷則佳・須藤雅夫) 電解技術討論会—第21回ソーダ工業技術討論会— 11/21/97
18. オンサイト過酸化水素製造のための連続電解操作 (日比野勉・須藤雅夫) 電解技術討論会—第21回ソーダ工業技術討論会— 11/21/97
18. オンサイト型アルカリ過酸化水素の電解製造法における電極材料と流れ様式の影響 (山田信夫・影山実・渡辺義晴・脇田修平・須藤雅夫) 化学工学会第63年会 3/24-26/98
19. フッ素系荷電膜に用いる酢酸—水パーバレーション分離の水選択透過性に与える対イオンの影響 (岸本智弘・上田敏幸・Samuel Kusmocaayo・須藤雅夫) 化学工学会第63年会 3/26/98
20. 活性炭素繊維電気二重層キャパシタの低温プラズマ処理による表面官能基変化と容量特性 (太田啓吾・近藤貴哉・須藤雅夫) 化学工学会第63年会 3/26/98
21. Scale up of trickle bed electrode for on-site electrochemical production of hydrogen peroxide (N. Yamada, T. Yaguchi, H. Ohtsuka and M. Sudoh) The 193rd ECS Meeting (San Diego) 5/7/98
21. 酢酸—水混合液のPV分離に用いる高分子膜の設計 (Samuel Kusumocaayo・岸本智弘・須藤雅夫) 日本膜学会 5/15/98

22. アルカリ性過酸化水素の連続オンサイト電解製造法の実用化課題 (山田信夫・矢口時也・佐藤晴雄・須藤雅夫) 第65回紙パルプ研究発表会 6/15/98
23. イオン交換膜の動的輸率の濃度依存性の二相イオン輸送モデル解析 (須藤・居波) 日本海水学会 6/10/98
24. Evaluation of adsorption properties of protein solutes on ceramic films by quartz-crystal microbalance (M. Sudoh, Y. Okada, Y. Matsumoto and Y. Suzuki) Fifth International Conference on Inorganic Membranes (ICIM5 98) 6/25/98
25. Filtration and adsorption characteristics of protein solution by ceramic microfiltration (Y. Matsumoto, Y. Okada, Y. Enomoto and Y. Suzuki) Fifth International Conference on Inorganic Membranes (ICIM5 98) 6/26/98
26. 流動電位法によるセラミック精密濾過膜の荷電特性評価 (岡田・松本・須藤・鈴木) 繊維学会膜シンポジウム 6/25/98
27. 荷電膜を用いるパーバレーションの水選択透過性 (S. Kusumocahyo・須藤) 日本海水学会荷電膜コロキウム 7/13/98
30. Evaluation of plasma adsorption on bio-compatible films by a QCM method. (M. Kimura, M. Sudoh, K. Ohashi, T. Aonuma, Y. Tsubaki and S. Nakamura) JICAS-T'98 8/28/98
31. Development of novel micro-sensor of disposable chips with oxygen enrichment by pre-electrolysis for monitoring blood glucose, (M.Sudoh, A.Mori, H.Fujimura, H.Katayama), 2nd International Symposium EMT 9/9/98
32. Oxygen utilization of trickle-bed cathode for on-site electrochemical production of hydrogen peroxide (N. Yamada, T. Yaguchi, H. Sato, G. Yamane, S. Wakita and M. Sudoh) 49th Meeting of ISE 9/15/98
33. Mathematical modeling of packed-bed cathode with oxygen sparging for on-site production of hydrogen peroxide (M. Sudoh, T. Hibino and N. Yamada) 49th Meeting of ISE 9/17/98
34. 荷電薄膜被覆によるガス拡散電極の耐久性評価 (近藤・上田・須藤) 化学工学会第31回秋季大会 9/29/98

35. オンサイト電解製造過酸化水素の電解再生式脱アルカリ操作 (山本・須藤) 化学工学会第31回秋季大会 9/30/98
36. 皮下埋め込み高感度マイクログルコースセンサーの開発 (須藤・立澤・大橋・木村) 化学工学会第31回秋季大会 9/31/98
37. 血漿タンパク質吸着に対する材料表面電場の効果 (中村・須藤・木村) 化学工学会第31回秋季大会 9/31/98
38. 生体センサー (須藤雅夫) 第32回化学工学の進歩講習会 11/13/98
39. フッ素系荷電薄膜被覆によるガス拡散電極の耐久性向上策 (近藤・上田・岡島・須藤) 第22回電解技術討論会 11/20/98
40. 架橋ポリビニルアルコール膜を用いる酢酸-水混合液のパーベーパレーション脱水特性 (S. Kusumocahyo・佐野・須藤) 膜シンポジウム98 11/26/98

出版物

1. 「環境工学 (化学工学の進歩第31集)」 (須藤) 分担
総論 環境工学と化学工学 p.1 - p.10 槇書店(1997)
2. 「生体工学 (化学工学の進歩第32集)」 (須藤) 分担
マイクロセンサー p.217 - p.230 槇書店(1998)

目次

第1章	緒言	1
第2章	既往の研究	2
2.1	PPy膜のイオンの移動特性に関する研究	2
2.2	PPy膜のイオンの透過特性に関する研究	4
2.3	Iontophoresis について	6
第3章	理論	8
3.1	水晶発振子マイクロバランス法	8
3.2	膜電位	9
3.3	荷電膜透過理論	12
3.4	荷電制御膜によるイオントフォレシスの基礎理論	17
第4章	実験装置及び方法	20
4.1	水晶発振子マイクロバランス法	20
4.2	膜電位	22
4.3	拡散透析及び電気透析	23
第5章	結果と考察	27
5.1	研究概要	27
5.2	荷電制御膜としてのPPy膜の固定電荷特性	29
5.2.1	QCM	29
5.2.2	膜電位	34
5.3	荷電制御膜としてのPPy膜を用いたイオントフォレシスへの応用	38
5.3.1	Matrix Type	38
5.3.2	Diffusion Dialysis Type	38

5.3.3	Electro-Dialysis Type	41
第 6 章	結言	49
第 7 章	謝辞	51
第 8 章	使用記号	52
第 9 章	参考文献	54

第1章 緒言

ポリピロールは、電解重合法によって、簡単に製膜することができ、又、導電性を持つことが特徴である。

現在、ポリピロールは高分子二次電池、膜内の固定電荷に注目したイオン交換膜、重合溶液に各種酵素を入れ重合することにより、酵素を担持した各種バイオセンサー、イオンゲート、DDS²⁸⁾(Drug Delivery System)(Appendix A)、湿度センサー¹⁵⁾、ガスセンサー等いろいろな分野で研究されている。

ポリピロール膜は、酸化状態で、+の電荷を帯びている。この+の電荷を、固定電荷としてみれば、陰イオン交換膜として働く。

この+の固定電荷は、ドーブ・脱ドーブすることによって、電氣的に制御できる。

本研究では、ポリピロール膜のイオン交換膜としての特性と、膜内の固定電荷を電氣的に制御することによるイオンの透過特性の変化、又、それを利用してイオン性薬剤の透過制御 (DDS(Iontophoresis²⁹⁾(Appendix B))) への可能性を考察した。

ポリピロール膜のドーブ・脱ドーブ特性については水晶発振子マイクロバランス法(Quartz Crystal Microbalance(QCM))⁸⁾により、イオン交換特性については膜電位測定により、イオンの透過特性についてはH形セルを用いた透過実験でのイオンの透過流束により実験的に検討する。これらの結果より、荷電制御膜の Iontophoresis への可能性を考察する。

第2章 既往の研究

2.1 PPy膜のイオンの移動特性に関する研究

Naoi ら¹³⁾は、PPy 膜製膜時のドーパントアニオンを Small, Medium, Large の3種に分けて PPy 膜を製膜し、そして脱ドーブ・ドーブした時の質量変化を QCM で測定している。その質量変化から、脱ドーブ時イオンの移動は、ドーパントアニオンが、Small の時、アニオンのみ、Medium の時、アニオンとカチオンの両方、そして、Large では、カチオンのみになるとしている。

Shimizu ら¹⁸⁾は、いろいろなドーパントアニオンを用いて、PPy 膜を製膜している。その膜を用いて、サイクリックボルタモグラムや電導度などを測定している。サイクリックボルタモグラムでの結果より、ピーク電流 i_p と走査電位速度との関係を $i_p \propto v^X$ の関係に整理し、X 値を出した。X 値で、ドーブ・脱ドーブ反応での律速段階を知ることができる。X=1 の時、電荷移動律速、X=0.5 の時、イオンの拡散律速であるとしている。X 値と各種の膜のドーパントアニオンや、膜厚との関係に整理しなおしたところ、アニオンの分子量が大きくなるほど、X は 0.5 に近づく (Fig.2.1)。又、X≠1 のアニオンでは、膜厚が厚くなればなるほど、X 値は、0.5 に近づいている。X=1 では、膜厚に関係なく X=1 であった。この結果、アニオンの分子量が大きくなるにつれて、電荷移動律速からイオンの拡散律速になり、又膜厚に関しても同じように膜厚が大きくなるにつれて、電荷移動律速から、拡散律速になってくることが分かる。又、膜電位も測定していて、ドーパントアニオンが Cl^- の時ドーブ・脱ドーブで、陰イオン交換膜から中性膜に、PVS(poly(vinylsulfate)) の時は陰イオン交換膜から陽イオン交換膜に変化する“Charge Controllable Membrane”であるとしている。

Shinohara ら²¹⁾は、白金板及び白金ファイバーの先端部にポリピロール薄膜を形成し、 $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ グルタミン酸 (L-Glu) を、取り込ませた。次に、リン酸緩衝液 (pH7.0) で-0.4V に電位ステップさせ、L-Glu を放出させた。その結果、放出された L-Glu のモル数は、重合電気量から計算したポリピロール膜を構成するピロールのモル数の約1%に相当した。これにより、電気化学的酸化により L-Glu が膜中に貯留され、電気化学的中性化によって、放出されるとある。

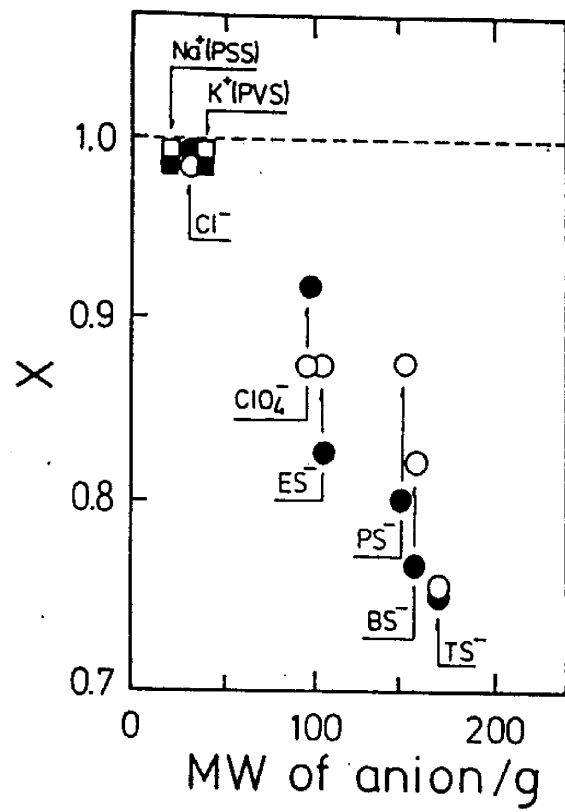


Fig. 2.1 ドーパントアニオンの分子量に対する X 値の関係

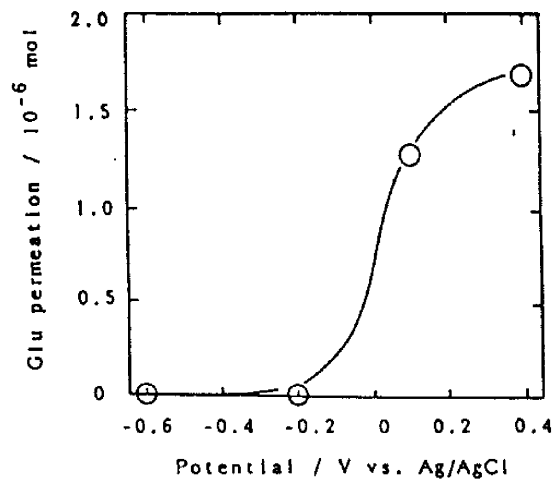


Fig. 2.2 電圧に対する Glu の透過量

2.2 PPy 膜のイオンの透過特性に関する研究

Shinohara ら²⁰⁾は、ニュクリポアー膜状に白金を蒸着し、その上にポリピロール膜を定電位電解法により製膜し ($\text{PPy}^+/\text{SO}_4^{2-}$)、その膜を隔膜として、膜の電位を設定した状態で L-Glu の透過実験を行っている。その結果、膜の電位を -0.6V vs Ag/AgCl に保持すると L-Glu はほとんど透過せず、 0.4V では、L-Glu の透過量は増大した。これにより、ポリピロール膜が中性状態 (-0.6V) では透過せず酸化状態 ($+0.4\text{V}$) では透過するとある。(Fig.2.2)

Burgmayer ら³⁾は、gold minigrid(2000line/in) 上にポリピロール膜 ($\text{PPy}^+/\text{ClO}_4^-$) を網が埋まるまで、定電位重合し、 $10\text{M KCl}/\text{PPy}/1.0\text{M KNO}_3$ のセルで Cl^- の透過実験を行ったところ膜が酸化状態でよく透過し、還元状態であまり透過しないという結果がある (Table 2.1)。 $1.0\text{M KCl}/\text{PPy}/1.0 \times 10^{-4} \text{KCl}$ で透過実験を行った所、酸化還元での特性は同じだが、透過量が小さいという結果となった。(Table 2.2)

Table 2.1 10M KCl/PPy/1.0M KNO₃セルでの Cl⁻の透過実験結果

TABLE Ion Flow Driven by Concentration Gradients^a for the Cell 1.0 M KCl/IG/1.0 M KNO₃

	oxidized		reduced	reoxidized
cell flow rate ($\times 10^3$), mL/s	3.4	9.3	3.4	3.4
analysis for [Cl ⁻] in KNO ₃ ($\times 10^3$), M	1.65	1.33	<0.1	0.27
Cl ⁻ flux ($\times 10^{10}$), mol/s	56	124	<3.4	25
DP ($\times 10^{10}$), cm ² /s	71	178	<4.3	31

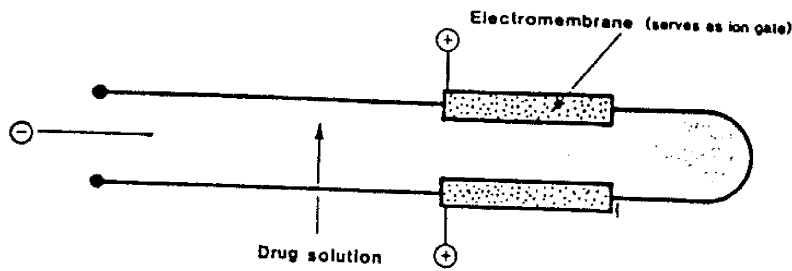
^aIG is the ion gate membrane; area 0.64 cm².

Table 2.2 1.0M KCl/PPy/1.0 $\times 10^{-4}$ KClでの透過実験結果

TABLE Ion Flow Driven by Concentration Gradients^a for the Cell 1.0 M KCl/IG/1.0 $\times 10^{-4}$ M KCl

	oxidized		reduced		reoxidized	
cell flow rate ($\times 10^3$), mL/s	9.3	3.4	9.3	3.4	9.3	3.4
increase in [KCl] ($\times 10^6$), M	16	40	2.5	6.8	25	73
KCl flux ($\times 10^{11}$), mol/s	15	15	2.3	2.3	23	25
DP ($\times 10^{11}$), cm ² /s	19	17	2.9	2.9	29	32

^aIG is the ion gate membrane; area 0.64 cm².



Schematic design of the conceptual drug release control device. Charged chemotherapeutic molecules are sealed inside a catheter made of conducting membrane materials. In the natural state the drug molecules would be held within the catheter, allowing only slow permeation to occur. Setting the conducting membrane to a charged state would release the drug molecules at a faster rate, thereby, regulating the rate of drug release by the electric field.

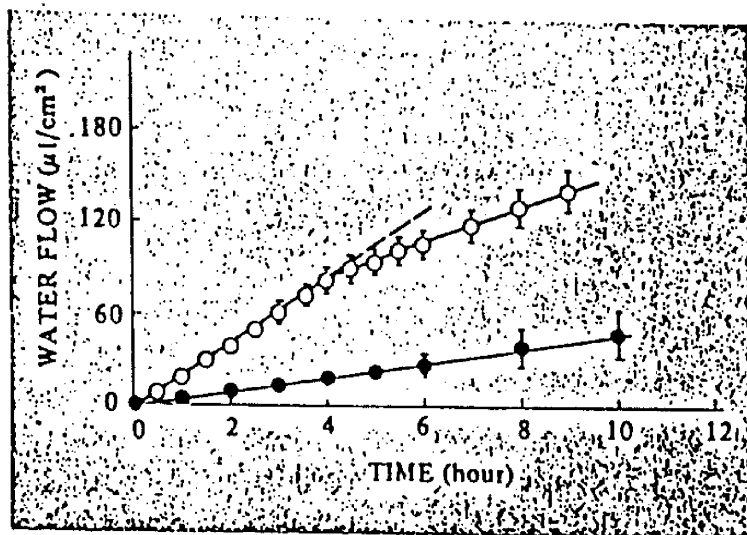
Fig. 2.3 Controlled Release のモデル図

2.3 Iontophoresis について

Petelenz¹⁶⁾は、炎症治療剤である dexamethasone sodium phosphate(DmNaP, MW=516)を用いて、マウスの表皮でのイオントフォレシスの実験をした。その結果、delivery rate は $0.25\mu\text{g}/(\text{mA}\cdot\text{min})$ であり、電気を掛けない時の 40 倍であると報告している。

Loh¹¹⁾らは、イオンゲートとしての PPy 膜を用いて、イオン性の薬物を Controlled Release するモデルを考案している。(Fig.2.3)

Tojo²⁹⁾は、イオントフォレシス経皮送達システムをポリペプチドやプロテインの送達に利用する目的で、最適通伝モードを決定するための数学モデルパラメータの実験的決定法や、さらにモデルの妥当性を *in vitro* 実験結果との比較によって検討している。又、イオントフォレシス下で、皮膚を透過する水の透過実験を行っている。その結果の一部を Fig.2.4 に示す。例えば、 $0.47\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ の電流密度の電場を掛けると、水の透過量は電場を掛けない時の約 $16\mu\text{l}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 増大したとある。



Effect of the electric potential across the skin on the water flux. Current density (I/S): 0.47 mA/cm², (○) current applied ($t_a = 4$ hours), (●) passive diffusion with no current.

Fig. 2.4 時間に対する水の透過量

第3章 理論

3.1 水晶発振子マイクロバランス法

水晶発振子は、その電極面上での質量変化に比例して、共振周波数が変化する現象を示す。水晶振動子の共振周波数の変化と、電極の質量変化の関係は、Sauerbrey の式¹⁷⁾で表される。

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_\Omega\mu_\Omega}}\Delta m \quad (3.1)$$

Δf :振動数変化 [Hz]

f_0 :基本振動数 [Hz]

A:電極面積 ($3.9\times 10^{-5}\text{m}^2$)

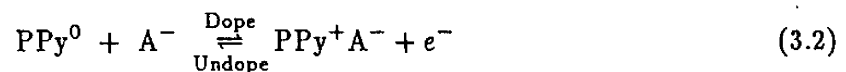
ρ_Ω :水晶のせん断弾性係数 ($2.947\times 10^{10}\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$)

μ_Ω :水晶の密度 (ATcut で $2.648\times 10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Δm :電極面上の質量変化 [kg]

電極面積 $3.9\times 10^{-5}\text{m}^2$ (直径 7mm)、基本振動数 5MHz の水晶発振子を用いると、1Hz の振動数変化に対して、電極上の質量変化は、6.9ng となる。この QCM 法を用いると ng オーダーの質量変化の測定が可能になる。

ポリピロール膜のドーピング脱ドーピング反応を次式に示す。



ドーピング・脱ドーピングによる膜内へのイオンの出入によって、膜の質量は変化する。この膜の質量変化と流した電気量からイオンの移動特性が分かる。

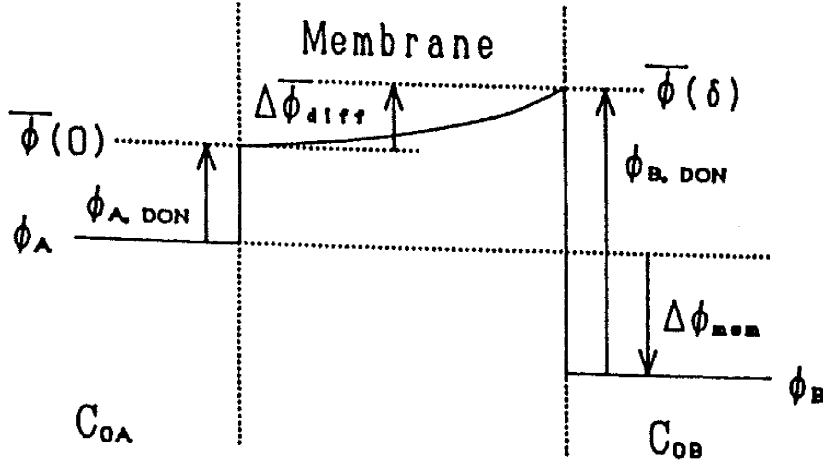


Fig.3.1 膜電位概略図 (陰イオン交換膜 $C_{0A}/C_{0B} > 1$)

3.2 膜電位

イオン交換膜を濃度の異なる溶液ではさんだ場合、両溶液に塩橋を介して、Ag/AgCl 電極などで測定した膜の両端の電位差のことを膜電位と言う。膜電位の概略図を Fig.3.1に示す。

$$\Delta\phi_{mem} = \phi_B - \phi_A \text{ (A槽基準)} \quad (3.3)$$

$$\phi_{A,DON} = \bar{\phi}(0) - \phi_A \quad (3.4)$$

$$\phi_{B,DON} = \bar{\phi}(\delta) - \phi_B \quad (3.5)$$

(3.3) に (3.4),(3.5) を代入

$$\begin{aligned} \Delta\phi_{mem} &= \bar{\phi}(\delta) - \phi_{B,DON} + \phi_{A,DON} - \bar{\phi}(0) \\ &= \bar{\phi}(\delta) - \bar{\phi}(0) + \phi_{A,DON} - \phi_{B,DON} \\ &= \Delta\bar{\phi}_{diff} + \phi_{A,DON} - \phi_{B,DON} \end{aligned} \quad (3.6)$$

ここで、 ϕ_{DON} とは、Donnan 電位と呼ばれている。

$$\phi_{DON} = -\frac{RT}{Z_i F} \ln \frac{\bar{C}_i}{C_i} \quad (3.7)$$

$\Delta\bar{\phi}_{diff}$ は、2成分系 (NaCl) では (3.8) 式の対流項を無視した2つの Nernst-Planck 式を連立し、又、(3.9) 式の膜内電荷中性条件を用い計算すると (3.10) 式となる。

$$\bar{N}_i = -Z_i \frac{F}{RT} \bar{D}_i \bar{C}_i \nabla \bar{\phi} - \bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \quad (3.8)$$

$$Z_m Q + \sum_{i=1}^2 Z_i \bar{C}_i = 0 \quad (3.9)$$

$$\Delta \bar{\phi}_{diff} = \frac{RT(Z_1 \bar{D}_1 + Z_2 \bar{D}_2)}{Z_1 F(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2)} \ln \frac{Z_1(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2) \bar{C}'_1(\delta) - Z_2 Z_m \bar{D}_2 Q'}{Z_1(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2) \bar{C}'_1(0) - Z_2 Z_m \bar{D}_2 Q'} \quad (3.10)$$

ここで \bar{C}'_i は、膜内水槽基準の濃度で V_p (ポリマー部の体積比) を用いると次の関係がある。

$$\bar{C}'_i = \frac{\bar{C}_i}{1 - V_p} \quad (3.11)$$

又、膜界面の膜内濃度 $\bar{C}'_i(0)$, $\bar{C}'_i(\delta)$ は、(3.7) ドナン電位式、(3.9) 電荷中性条件の式より

$$\bar{C}'_1 = \frac{-Z_m Q' \pm \sqrt{Z_m^2 Q'^2 + 4C_0^2}}{2} \quad (3.12)$$

が得られる。ここで、 $Z_1 = +1$ 、 $Z_2 = -1$ とした。

まとめると膜電位の式は、(3.6),(3.7),(3.10) 式より次式となる。

$$\begin{aligned} \Delta \phi_{mem} = & \frac{RT(Z_1 \bar{D}_1 + Z_2 \bar{D}_2)}{Z_1 F(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2)} \ln \frac{Z_1(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2) \bar{C}'_{1A} - Z_2 Z_m \bar{D}_2 Q'}{Z_1(Z_1 \bar{D}_1 - Z_2 \bar{D}_2) \bar{C}'_{1B} - Z_2 Z_m \bar{D}_2 Q'} \\ & + \frac{RT}{F} \ln \frac{C_{0B} \bar{C}'_{1A}}{C_{0A} \bar{C}'_{1B}} \end{aligned} \quad (3.13)$$

例として、A,B 両溶液が、 $C_{0A} = 0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $C_{0B} = 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の NaCl 水溶液であるとした時、他の変数は、

$$D_{Na}/D_{Cl} = 0.665, R = 8.314, F = 96485 \text{ 及び } T = 293 \text{ となる。}$$

(3.12)、(3.13) 式を用いて、 Q' を $-6 \sim 6 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ まで変化させた時の $\Delta \phi_{mem}$ を、Fig.3.2 に示す。 $Q' > 0$ の時、陰イオン交換膜、 $Q' < 0$ の時、陽イオン交換膜である。 $Q' = 0$ では、 $\Delta \phi_{mem} = -11.7 \text{ mV}$ であった。 $Q' > 0$ では、 $\Delta \phi_{mem} > -11.7 \text{ mV}$ 、 $Q' < 0$ では、 $\Delta \phi_{mem} < -11.7 \text{ mV}$ であることが分かる。

$|Q'| > 1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ では、 Q' が多少変化しても $\Delta \phi_{mem}$ は余り変化しないと言う欠点はあるが、膜電位から Q' が逆算できる。

11

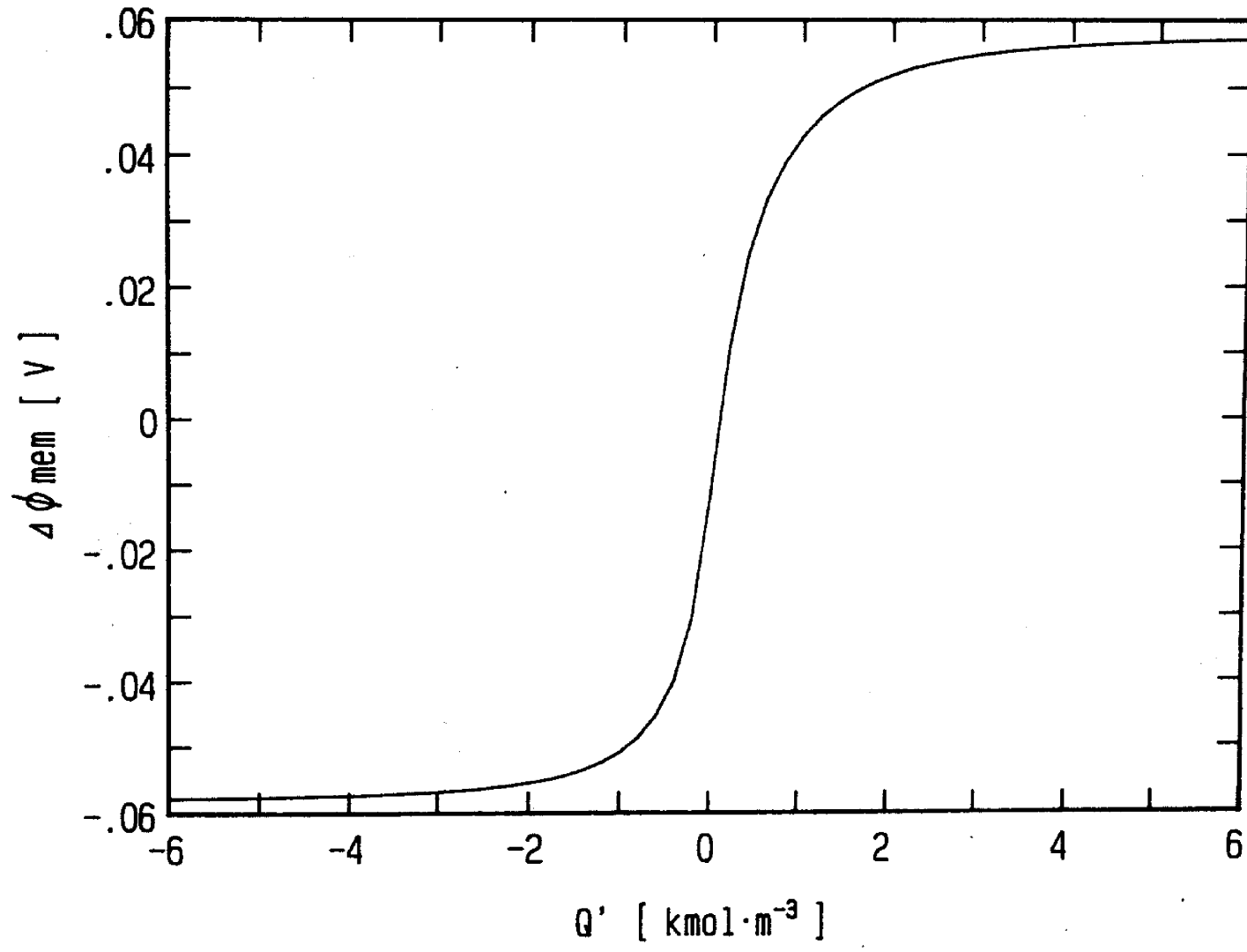


Fig. 3.2 Q' と $\Delta\phi_{mem}$ の関係

3.3 荷電膜透過理論

均質な荷電膜中のイオン透過の基礎式は対流項を無視した Nernst-Plank 式を用いた。

1. 対流項を無視した Nernst-Plank 式

$$\bar{N}_i = -Z_i \frac{F}{RT} \bar{D}_i \bar{C}_i \nabla \bar{\phi} - \bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \quad (3.14)$$

2. イオン種 i に関する物質収支

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \bar{N}_i \quad (3.15)$$

(3.14)、(3.15) 式より

$$\frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} = Z_i \frac{F}{RT} (\bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \nabla \bar{\phi} + \bar{D}_i \bar{C}_i \nabla^2 \bar{\phi}) + \bar{D}_i \nabla^2 \bar{C}_i \quad (3.16)$$

ここで $\nabla \bar{D}_i = 0$ とする。

3. 電流密度 i

$$i = F \sum_i Z_i \bar{N}_i \quad (3.17)$$

(3.14) を (3.17) に代入して

$$\begin{aligned} i &= -\frac{F^2}{RT} \nabla \bar{\phi} \sum_i Z_i^2 \bar{D}_i \bar{C}_i - F \sum_i Z_i \bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \\ i &= -\kappa \nabla \bar{\phi} - F \sum_i Z_i \bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \end{aligned} \quad (3.18)$$

ここで、 $\kappa = \frac{F^2}{RT} \sum_i Z_i^2 \bar{D}_i \bar{C}_i$ とする。

4. 膜内での電気的中性条件から

$$Z_m Q + \sum_i Z_i \bar{C}_i = 0 \quad (3.19)$$

5. 初期条件

$$\bar{C}_i = \bar{C}_{i0} \quad \text{at } t = 0 \quad (3.20)$$

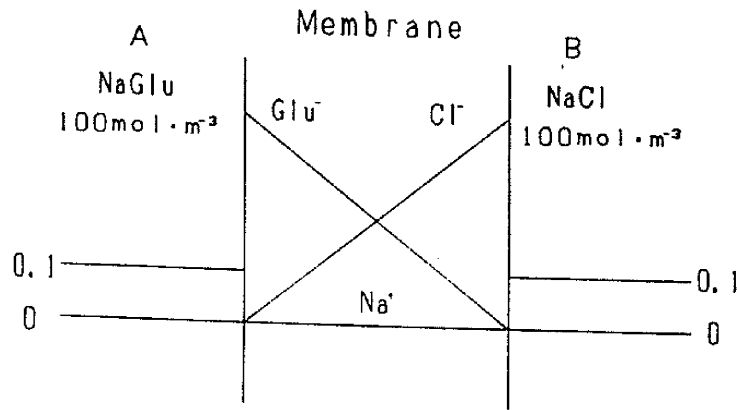


Fig. 3.3 濃度分布の概略図

6. 境界条件

$$\bar{C}_i = \bar{C}_{iA} \quad \text{at} \quad x = 0 \quad (\text{NaGlu 側}) \quad (3.21)$$

$$\bar{C}_i = \bar{C}_{iB} \quad \text{at} \quad x = \delta \quad (\text{NaCl 側}) \quad (3.22)$$

$$\bar{\phi} = 0 \quad \text{at} \quad x = \delta \quad (3.23)$$

$$(3.24)$$

ここで膜界面での濃度 \bar{C}_{i0} は、ドナン平衡に支配される。(3.12)式参照

これらの基礎式を用いて、 Q' の変化による透過流束の変化を、Computerでシミュレーションしてみた(Appendix E.3)。A槽に $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaGlu、B槽に $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ NaClとした時の3成分系(Glu^- 、 Cl^- および Na^+)での拡散透析(厳密にはドナン透析)の計算を行った。膜厚 $\delta = 3 \mu\text{m}$ とした。濃度分布の概略図をFig.3.3に示す。

ここで、拡散透析であるので(3.18)式において、 $i=0$ である。

各変数の値は次のようにした。

文献⁷⁾より、膜内拡散係数 \bar{D}_i は、イオンの自己拡散係数 D_i^0 より次式の関係がある。

$$\bar{D}_i = D_i^0 \times (1 - V_p)^{2.6} \quad (3.25)$$

又、自己拡散係数は、文献¹⁴⁾より、

$$D_{\text{Na}}^0 = 1.35 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{\text{Cl}}^0 = 2.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

を用いた。膜のポリマー部の体積比は $V_p = 0.95$ 、Gluの拡散係数は、酢酸の拡散係数と同程度であるとし、 $D_{\text{Glu}}^0 = 1.09 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ とした。

境界条件において、膜内の両端の濃度はドナン平衡に支配される。3成分系では、(3.7)式より、

$$\phi_{DON} = -\frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{\bar{C}_1}{C_1} \quad (3.26)$$

$$\phi_{DON} = -\frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{\bar{C}_2}{C_2} \quad (3.27)$$

$$\phi_{DON} = -\frac{RT}{Z_3 F} \ln \frac{\bar{C}_3}{C_3} \quad (3.28)$$

ここで、1:Glu⁻、2:Cl⁻、3:Na⁺とし、 $Z_1=Z_2=-1$ 、 $Z_3=1$ とする。

(3.26)、(3.28)式より、

$$\bar{C}_{1j} = C_{1j} \frac{C_3}{C_3} (1 - V_p)^2 \quad (3.29)$$

(3.27)、(3.28)式より、

$$\bar{C}_{2j} = C_{2j} \frac{C_3}{C_3} (1 - V_p)^2 \quad (3.30)$$

(3.9) 電荷中性条件より、

$$Z_m Q - \bar{C}_1 - \bar{C}_2 + \bar{C}_3 = 0 \quad (3.31)$$

(3.29)、(3.30)を(3.31)に代入すると、

$$\bar{C}_3 = \frac{-Z_m Q + \sqrt{Z_m^2 Q^2 + 4(C_1 + C_2)(1 - V_p)^2 C_3}}{2} \quad (3.32)$$

これより、境界条件の膜内両端の濃度は、(3.29)、(3.30)、(3.32)式で得られる。

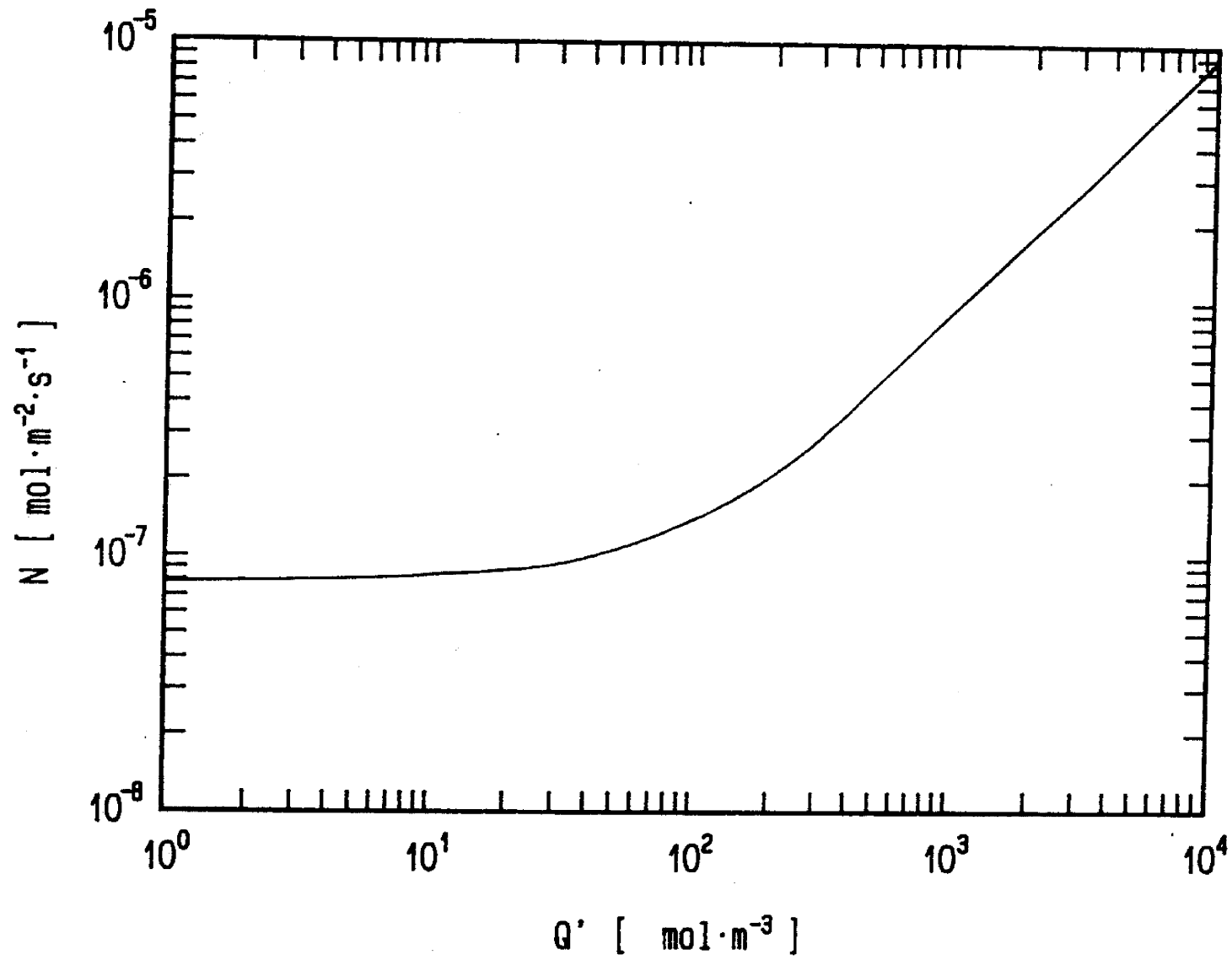
ここで、 $Q = Q'(1 - V_p)$ とした。A、B槽の各イオン濃度は、次の値とした。

$$C_{1A} = C_{3A} = 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, \quad C_{2A} = 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$C_{2B} = C_{3B} = 100 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, \quad C_{1B} = 0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

これらの式より、固定電荷 Q' に対する流束 N の計算結果を Fig.3.4 に示す。

この図より、固定電荷 Q' が変化することによって、流束 N が変化することが分かる。これは、 Q' によって変化する膜内の対イオン (Glu⁻、Cl⁻) の濃度変化によるものである。 Q' が外浴濃度よりも十分大きい時では、対イオンは Q' とほぼ同じ濃度になる。このため濃度勾配が大きくなり流束は大きくなる。 Q' が外浴濃度と同じぐらいかもしくは小さい時では、対イオンは外浴濃度とほ

Fig. 3.4 Q' と N の関係

ば同じ濃度になり濃度勾配が小さくなり流束は小さくなる。荷電制御膜を利用すれば、イオンの透過制御が可能であると考えられる。

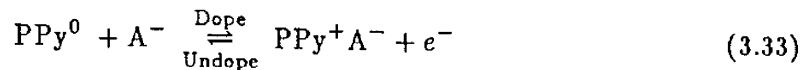
3.4 荷電制御膜によるイオントフォレシスの基礎理論

Iontophoresis とは、電気導入法と呼ばれ、2つの電極を皮膚に当て、電気を流すと、一方の電極からイオン性の薬物が皮膚を通して角質層に入り、毛細血管へと移行する、というような電氣的に皮膚を通して薬物を体内に入れる方法である。

皮膚を通してイオン性薬物を体内に入れる方法に、荷電制御膜を用いることにし、3つのタイプを考えた。その3つの放出制御タイプの概略図を Fig.3.5 に示す。

1. ドープ・脱ドープによるイオン性薬剤の放出 (Matrix Type)

PPy 膜のドープ・脱ドープ反応式を次式に示す。



アニオン性薬物を PPy 膜にドープさせ取り込み、必要量だけ脱ドープさせ放出する方法。

2. 拡散透析によるイオン性薬剤の放出 (Diffusion Dialysis Type)

陰イオンは、陰イオン交換膜をよく通るが、陽イオン交換膜は、あまり通らない。Fig.3.4より、荷電制御膜を用いれば、イオンの透過を制御できると考えられる。“Diffusion Dialysis Type”は、リザーバーに薬物の溶液を貯めておいて、荷電制御膜を隔膜として拡散透析を行い、膜内の固定電荷を変化させて、透過を制御する方法である。

3. 電気透析によるイオン性薬剤の放出 (Electro-Dialysis Type)

“Diffusion Dialysis Type”のただの拡散だけでは薬物は体内に入りにくい等の欠点を補うために、“Electro-Dialysis Type”は、電場を掛けて、イオン性薬剤を体内に入れると言う方法である。

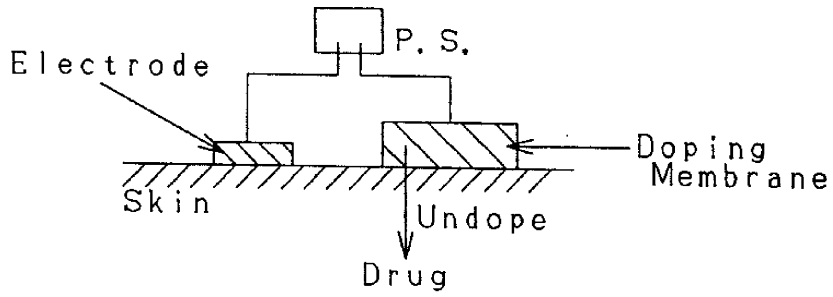
電気透析でのイオン透過の基礎式は、拡散透析と同じである。透過流束の式である Nernst-Planck 式を次式に示す。

$$\bar{N}_i = -Z_i \frac{F}{RT} \bar{D}_i \bar{C}_i \nabla \phi - \bar{D}_i \nabla \bar{C}_i \quad (3.34)$$

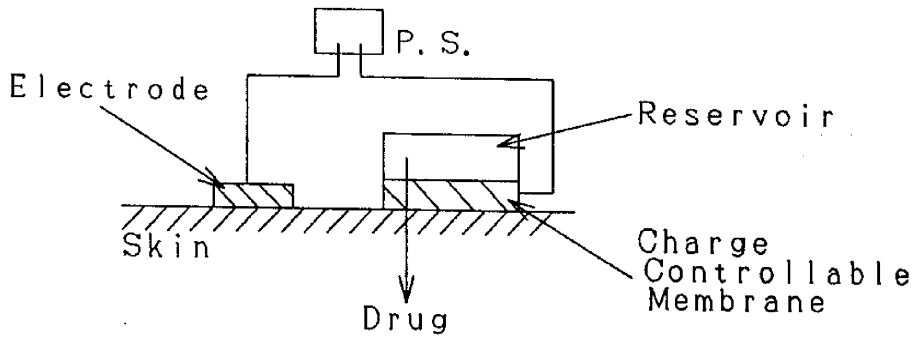
電気透析では、泳動項 ($\nabla \phi$) が支配的で対イオン濃度によって、流束 N は大きく変化する。拡散透析と同じように、固定電荷によって、膜内の対イオン濃度は変化するので、電気透析でも拡散透析と同じように固定電荷によって、流束 N は変化すると思える。

又、電気透析時、電流はイオンによって運ばれている。端子電圧が同じであれば、膜抵抗が変化すると電流値も変化する。文献より⁵⁾、 π 共役系高分子の導電率はドーパント濃度の3

Matrix Type



Diffusion Dialysis Type



Electro Dialysis Type

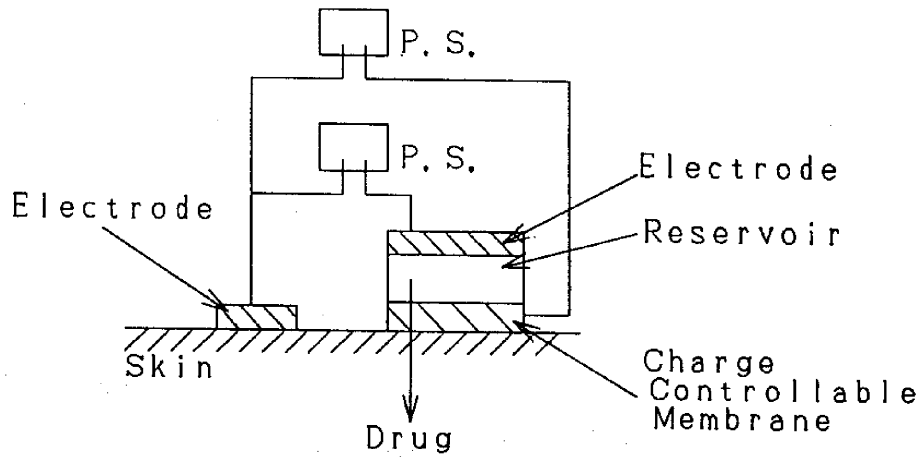


Fig. 3.5 放出制御タイプの概略図

乗に比例するということから、ドーパント濃度と固定イオン濃度が対応すると考えれば、膜抵抗 R_{mem} は次式で与えられる。

$$\bar{\kappa} = kQ'^3 \quad (3.35)$$

$$R_{mem} = \frac{\delta}{\bar{\kappa}S} \quad (3.36)$$

ここで、 $\bar{\kappa}$: 電導度 [$S \cdot m^{-1}$]、 δ : 膜厚 [m]、 S : 膜有効面積 [m^2]、 k : 比例定数 [$S \cdot m^8 \cdot mol^{-3}$] である。

この式より、ドーパ・脱ドーパにより膜の電導度は大きく変わると考えられる。ここで、電気透析時の端子電圧 V_t は次式で表される。

$$V_t = E_a + E_c + IR_a + IR_c + IR_{mem} \quad (3.37)$$

ここで、 E_a 、 E_c はそれぞれ陽極、陰極の電極電位、 R_a 、 R_c はそれぞれ陽極液、陰極液でのオーム損、 R_{mem} は膜の抵抗、 I は電流である。この式を変形すると次式となる。

$$I = \frac{V_t - E_a - E_c}{R_a + R_c + R_{mem}} \quad (3.38)$$

R_{mem} 以外は、溶液、電極が同じであれば一定である。 R_{mem} が変化することによって、 I は変化する。流束 N と電流密度 i との関係は、文献⁶⁾より、

$$N_A = \frac{\bar{i}_{A,av}}{F} i \quad (3.39)$$

ここで、膜内の成分 A の輸率 \bar{i}_A は、次式で定義され、 $\bar{i}_{A,av}$ は、膜内の平均値である。

$$\bar{i}_A = \frac{Z_a^2 D_A C_A}{\sum_i Z_i^2 D_i C_i} \quad (3.40)$$

(3.39) 式より、 i が変化すると流束 N も変化することが分かる。

(3.38)、(3.39) 式より、

$$N_A = \frac{\bar{i}_{A,av}}{SF} \frac{V_t - E_a - E_c}{R_a + R_c + R_{mem}} \quad (3.41)$$

Q' の変化で、電導度 $\bar{\kappa}$ 、 R_{mem} が変化し、この式より、流束 N が変化することが分かる。

従って、膜特性のうち、 Q の変化、及び R_{mem} の変化により、流束 N は変化すると考えられる。

PPy 膜のこれらの性質を用いて、イオンの透過流束を制御しようという方法である。

第4章 実験装置及び方法

4.1 水晶発振子マイクロバランス法

QCMの実験装置図を Fig.4.1に示す。

実験に用いた重合溶液及び電解液の種類を Table 4.1に示す。

Table 4.1 重合溶液及び電解液の組成

膜	重合溶液 (+100mol·m ⁻³ Pyrole 水溶液)	電解液 (水溶液)
PPy ⁺ /Cl ⁻	100mol·m ⁻³ KCl	500mol·m ⁻³ KCl
PPy ⁺ /p-TS ⁻	100mol·m ⁻³ Na·p-TS	500mol·m ⁻³ NaCl
PPy ⁺ /PSS ⁻	100mol·m ⁻³ Na·PSS (モノマー単位)	500mol·m ⁻³ NaCl
PPy ⁺ /p-TS ⁻	100mol·m ⁻³ Na·p-TS	500mol·m ⁻³ NaGlu

セルに水晶発振子をセットし、重合溶液を入れ、直径0.5mmの白金線のできた渦巻き状の対極をセットした。ここで、水晶の電極とリード線はドータイトを用いて接続した。又、セルと水晶の間にシリコンラバーを挟んだ。水晶の溶液側の電極は、発振回路及び作用極とを併用している。

Potenstiosat/Galvanostat(Hokutodenko HA-310)を用いて、一定電流密度(ドーパントが、PSS⁻の時は、2A·m⁻² それ以外は、20A·m⁻²)で金電極上に電解重合し、PPy膜を得た。この時の電気量を、1000C·m⁻²とした。文献²⁷⁾より膜厚は重合電気量に比例し、10A·m⁻²で、 $5.34 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot (\text{C} \cdot \text{m}^{-2})^{-1}$ であるとしているので、約500nmであると推算できる。流れた電気量の測定は、Coulometer(Hokutodenko HF-201)を用いた。重合後、膜は蒸留水で洗浄した。次にそれぞれの電解液をセルに入れ、定電流で、100C·m⁻²分、脱ドーブ・ドーブさせ、その時の振動数変化を、Universal Counter(Iwatsu SC-7202)により測定した。測定データは、CounterよりGP-IBを用いてPersonal Computerに送り処理した。

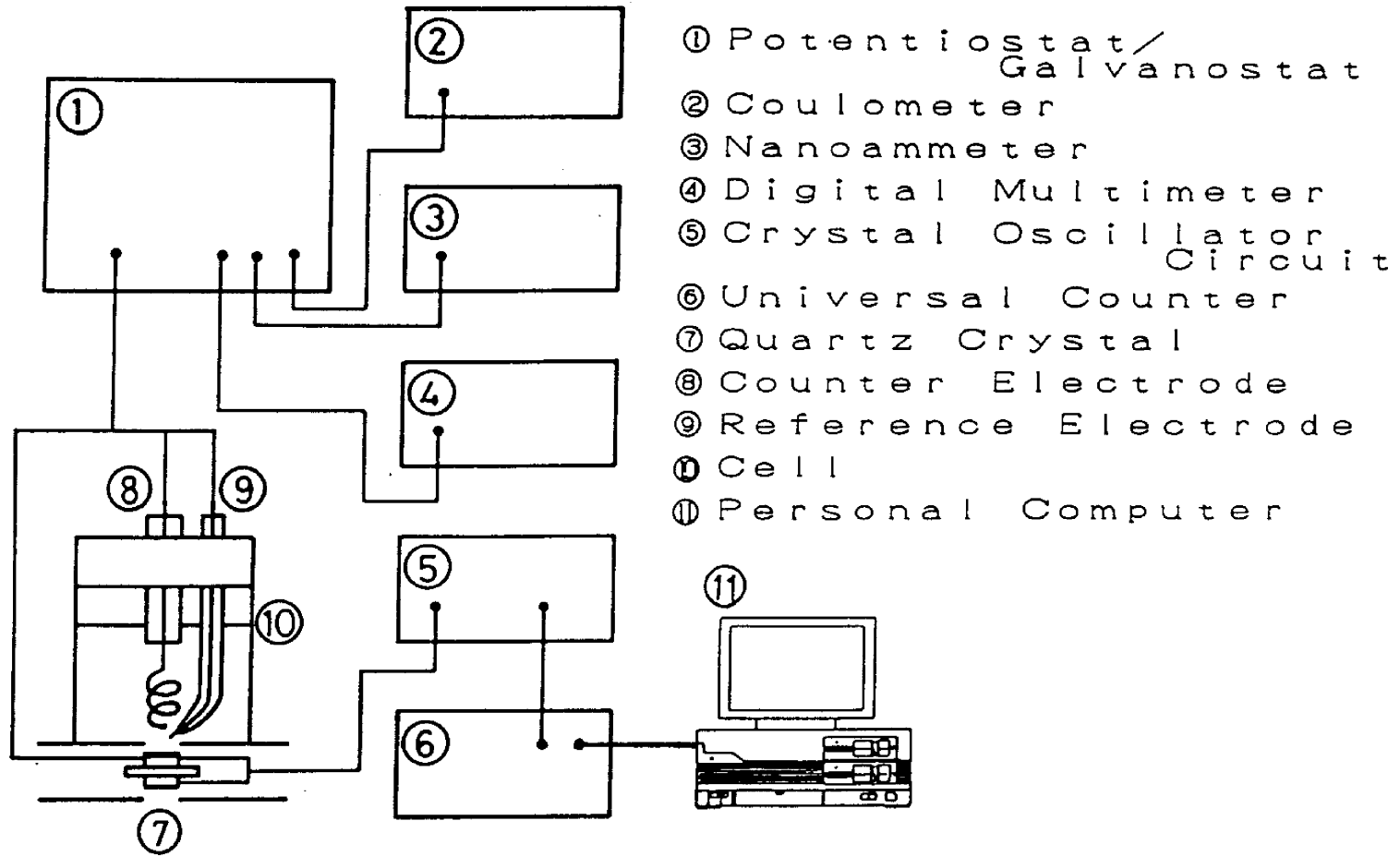


Fig. 4.1 QCM 実験装置図

4.2 膜電位

膜電位の実験装置図を Fig.4.2 に示す。

用いた PPy 膜の重合溶液の種類及び重合条件を Table 4.2 に示す。

Table 4.2 PPy 膜の重合溶液及び重合条件

膜	重合溶液 ($+100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ Pyrole 水溶液)	重合条件
PPy ⁺ /Cl ⁻	$100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl	$10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}, 4000\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$
PPy ⁺ /p-TS ⁻ (Dense)	$100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na·p-TS	$10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}, 4000\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$
PPy ⁺ /p-TS ⁻ (Loose)	$100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na·p-TS	$100\text{A}\cdot\text{m}^{-2}, 10000\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$
PPy ⁺ /PSS ⁻	$100\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ Na·PSS (モノマー単位)	$10\text{A}\cdot\text{m}^{-2}, 4000\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$

PPy 膜は、孔径 $0.2\mu\text{m}$ の Nuclepore 膜上に金をスパッタ (Appendix C) した薄膜上に定電流電解重合法で、製膜した。PPy 膜製膜の概略図を Fig.4.3 に示す。

PPy 膜を H 形セルに挟み、A 側を $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液に固定し、B 側に $0.01\sim 5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ NaCl 水溶液と変化させた。その時の膜の両端の電位差を塩橋を用いて、Ag/AgCl 参照電極を用いて測定した。ここで、PPy 膜と H 型セルとの間にシリコンラバーを挟み液が漏れないようにした。又、両溶液をスターラーにより十分攪拌した。

4.3 拡散透析及び電気透析

拡散透析及び電気透析の実験装置図を Fig.4.4 に示す。

用いた PPy 膜の重合溶液及び重合条件は Table 4.2 と同じとした。PPy 膜をシリコンラバーで挟みそれを H 型セルで挟み、液が漏れないようにセットした。A 側に $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaGlu}$ 水溶液、B 側に $0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{NaCl}$ 水溶液を入れ、一定時間毎に NaCl 側の溶液をサンプリングしニンヒドリン法 (Appendix D) により透過した Glu^- の濃度を測定した。

電気透析実験時には、両端に 1.65V の電圧を Potentiostat により掛けた。

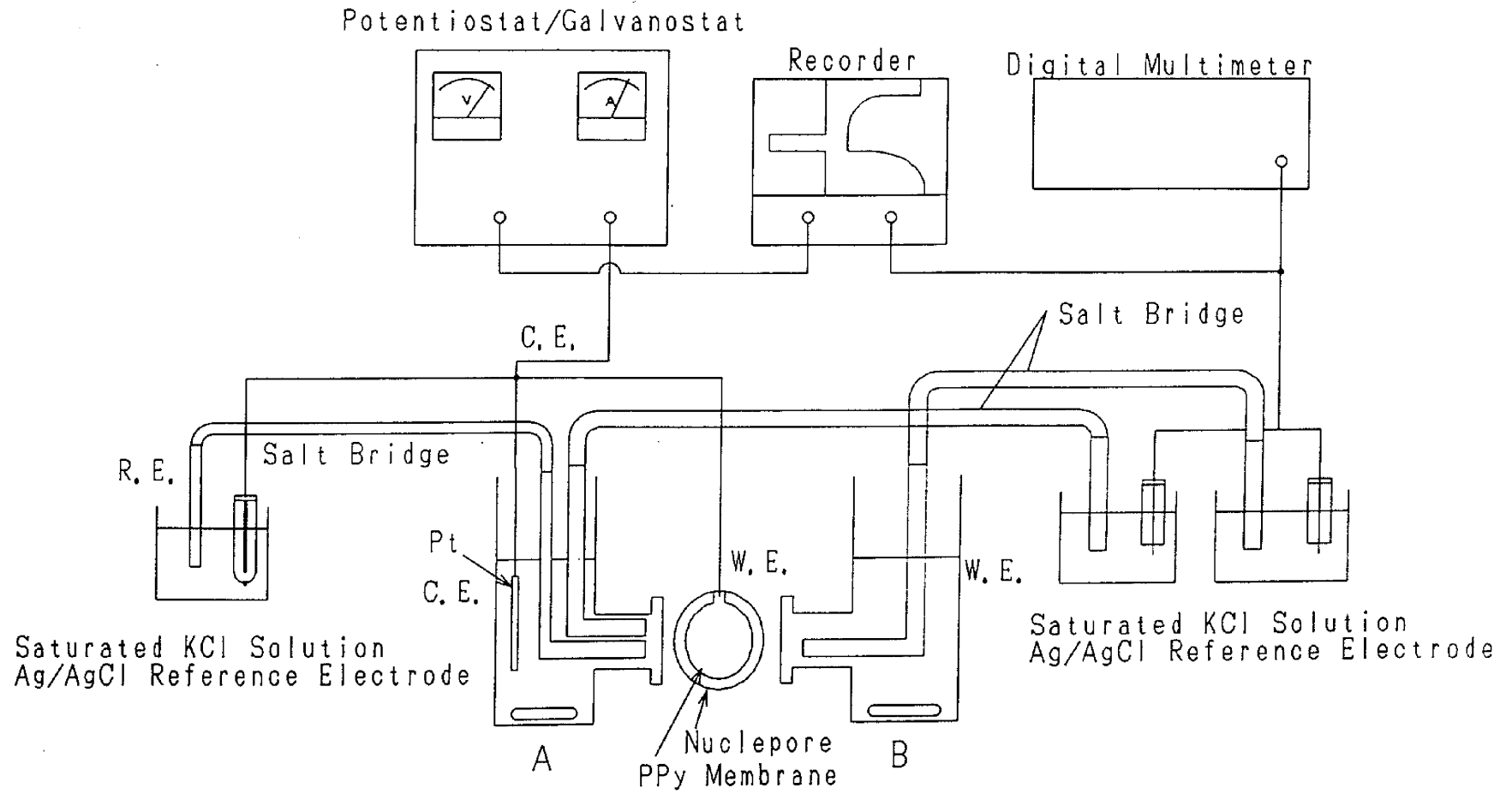


Fig. 4.2 膜電位実験装置図

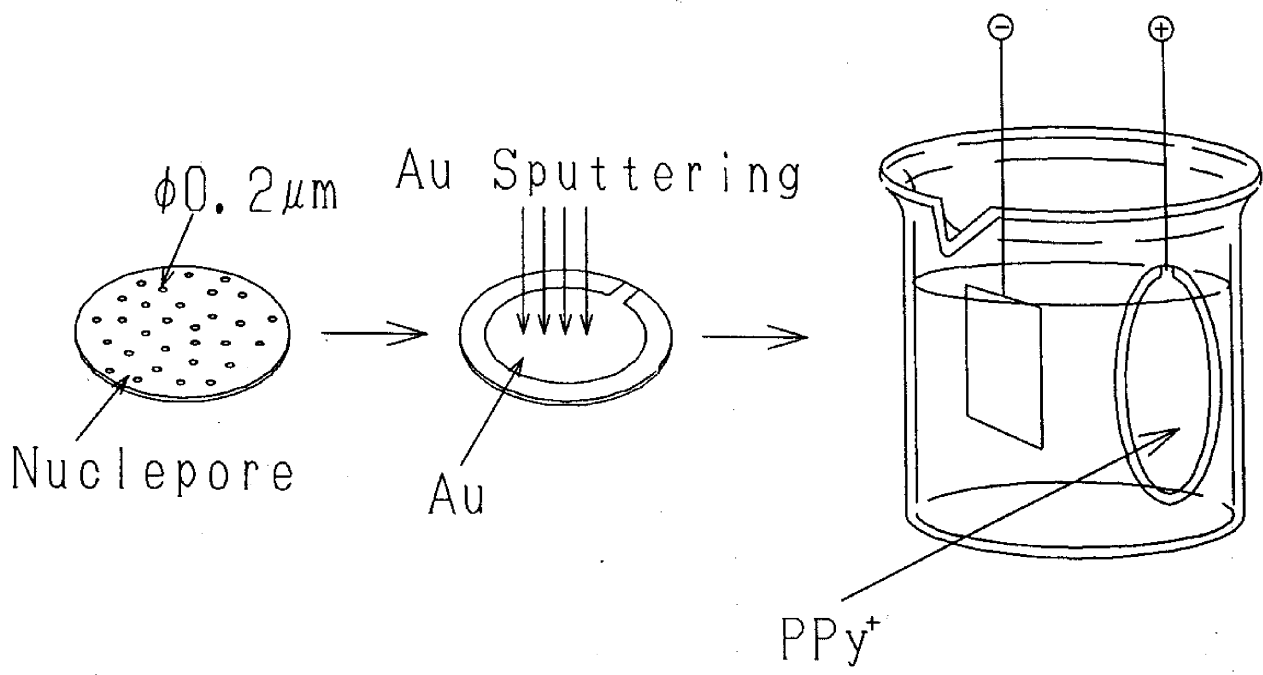


Fig. 4.3 PPy 膜製膜の概略図

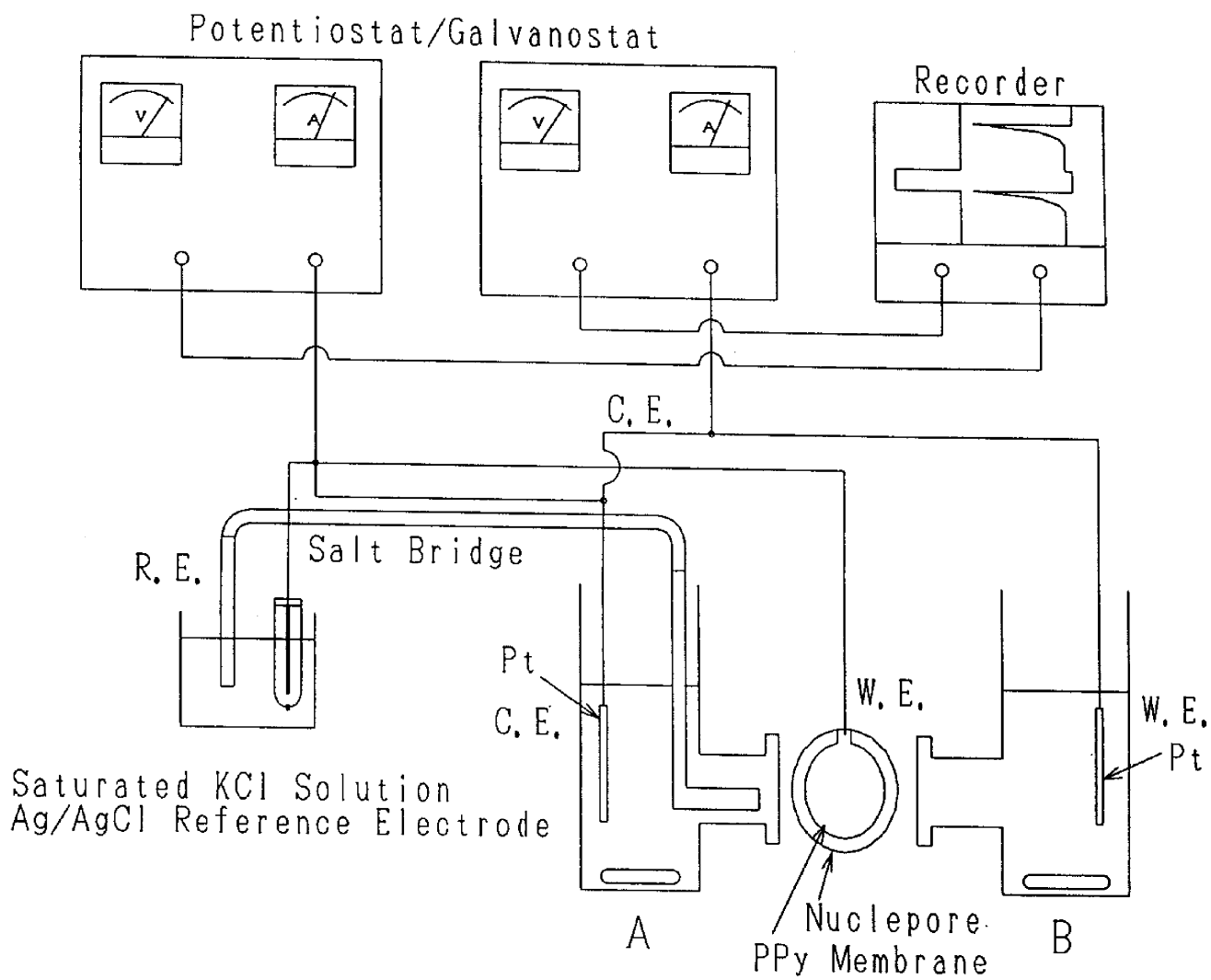


Fig. 4.4 拡散透析及び電気透析実験装置図

第5章 結果と考察

5.1 研究概要

本研究についての実験の流れ図を Fig.5.1 に示す。

1. QCM 実験、膜電位実験によって、膜内の固定電荷の変化を調べる。

固定電荷の変化を利用してイオンの放出を制御する方法として3つの方法について実験をした。

2. 直接目的イオンを膜にドーピングして、脱ドーピングすることによって、放出する方法。
3. 膜の固定電荷の変化を利用して、拡散透析時の流束を変化する方法。
4. 拡散透析よりも流束を上げるために電場を掛けて、電気透析をする方法。

実験の流れ図

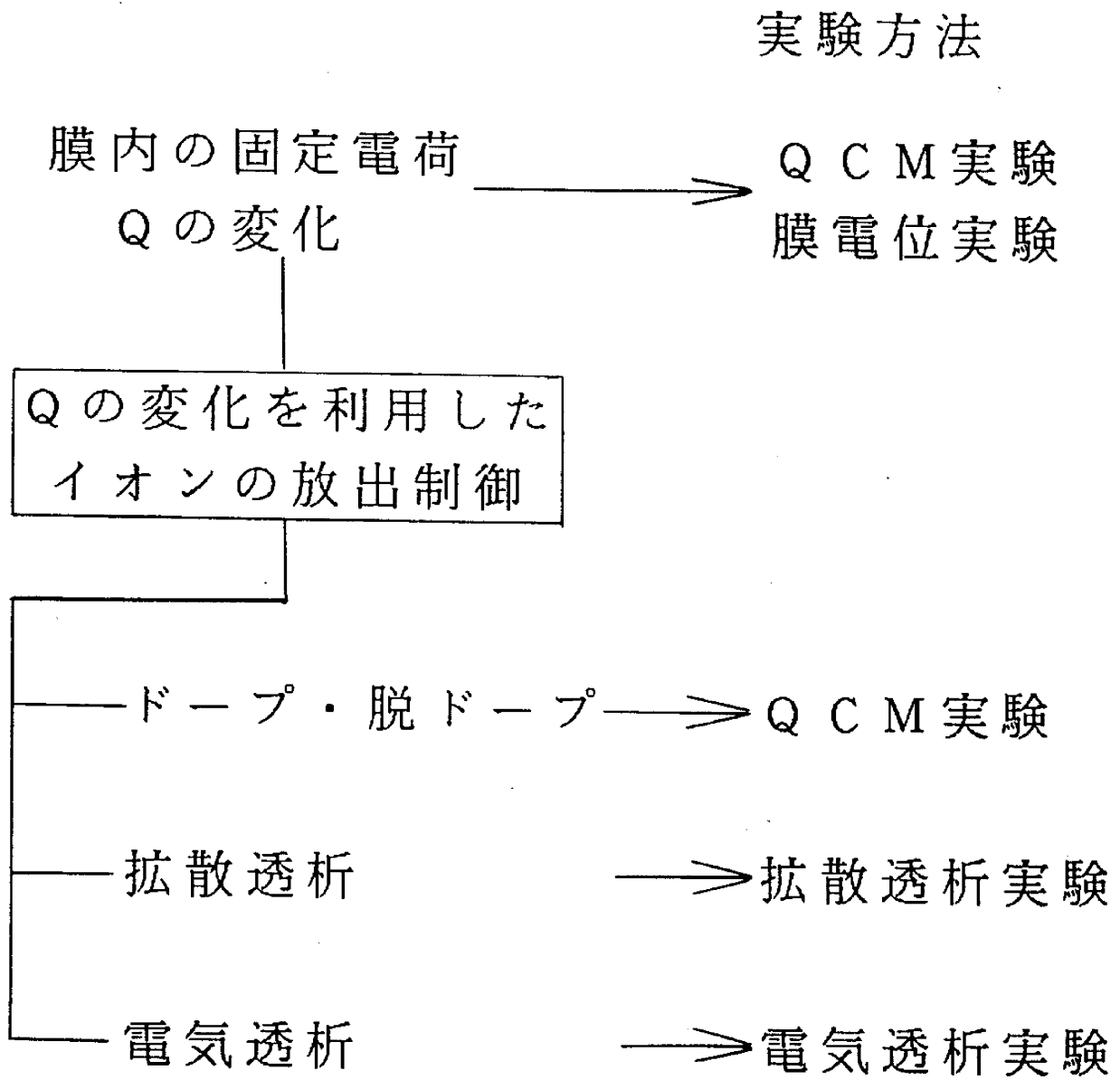


Fig. 5.1 実験の流れ図

5.2 荷電制御膜としての PPy 膜の固定電荷特性

5.2.1 QCM

QCM を用いて、ドーパント種を Small, Medium, Polymer の 3 種類に変えた場合ドーブ・脱ドーブで膜内のイオンの移動がどう変わるか行ってみた。

Small には、 Cl^- 、Medium には、 p-TS^- 、Polymer には、 PSS^- を用いた。

PPy^+/Cl^- 、 $\text{PPy}^+/\text{p-TS}^-$ 及び $\text{PPy}^+/\text{PSS}^-$ 膜を、ドーブ・脱ドーブした時の膜の質量変化と、PPy 膜の膜内構造モデル図を、Figs.5.2~5.4 に示す。図中の曲線は質量変化から求めた輸率を表している。膜-電解液界面でのイオンの移動に関する質量変化の物質収支式は次式の様になる。

$$\frac{\Delta Q t_a M_a}{F} - \frac{\Delta Q (1 - t_a) M_k}{F} = \Delta m_f \quad (5.1)$$

この式より輸率は、次式となる。

$$t_a = \frac{M_k + F \frac{\Delta m_f}{\Delta Q}}{M_k + M_a} \quad (5.2)$$

ここで ($t_k = 1 - t_a$) である。

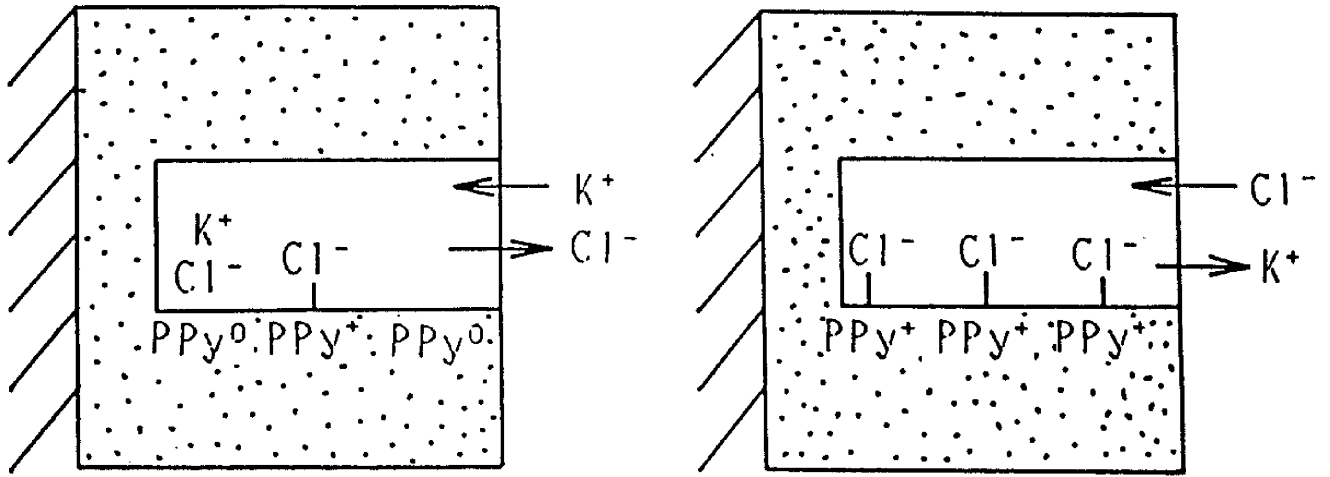
ドーパントアニオンが Small イオン Cl^- では (Fig.5.2)、輸率は 0.6~1 となった。脱ドーブ時、膜は軽くなっている。これは、膜内のドーパントアニオン Cl^- が膜外に移動したためと考えられる。又、輸率が 1 となっていないのは、向流に溶液側からカチオン (K^+) が膜内に入ったためであると考えられる。脱ドーブ時は、ドーブ時と反対の現象が起こり、膜内に Cl^- が入ってきて、膜は重くなったと考えられる。

この結果より、ドーパントアニオンが Small イオンでは主にアニオンが移動していると考えられる。

ドーパントアニオンが Medium イオン p-TS^- では (Fig.5.3)、輸率は 0.2~0.3 と低い値になった。脱ドーブ時、膜は軽くなった。これは、膜内のドーパントアニオン p-TS^- が膜外に移動したためであるが、輸率が低いのは、 p-TS^- イオンが大きく、膜内で動けずにいるイオンも多く、擬固定化されていると考えられる。そのため、アニオンの電荷を中性化するために、向流に溶液側からカチオン (Na^+) が膜内に入って来ているためであると考えられる。

この結果より、ドーパントアニオンが Medium イオンではドーパントアニオン、カチオンの両方が移動していると考えられる。

ドーパントアニオンが Polymer イオン PSS^- では (Fig.5.3)、 Na^+ の輸率は 0.5~1 になった。脱ドーブ時、膜は重くなった。PSS は高分子なので重合時、ポリピロール骨格と絡み付き膜内に固



$PPy^+ / Cl^- - KCl$
 UNDOPE DOPE

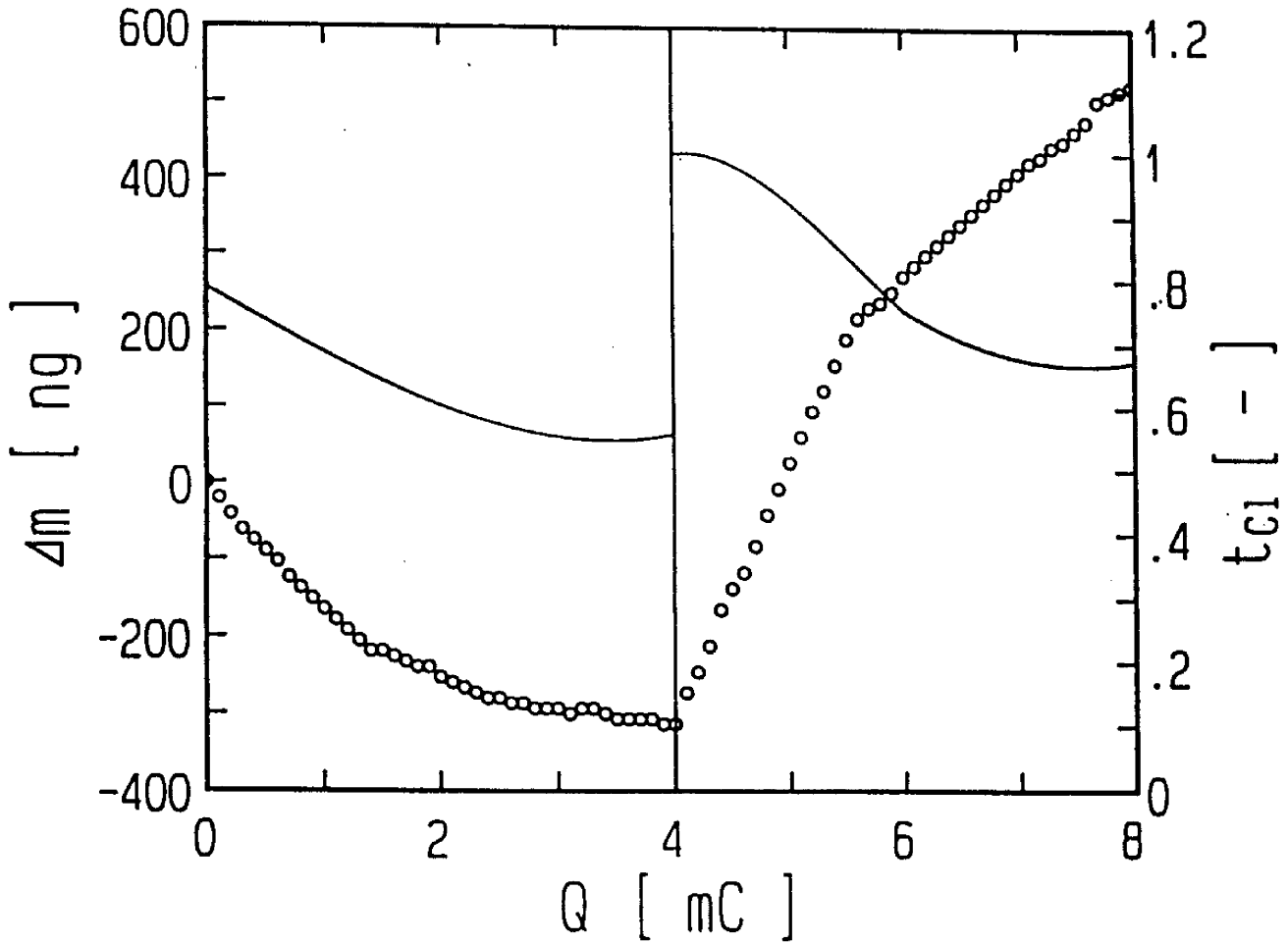


Fig. 5.2 ドープ・脱ドープ時の質量変化

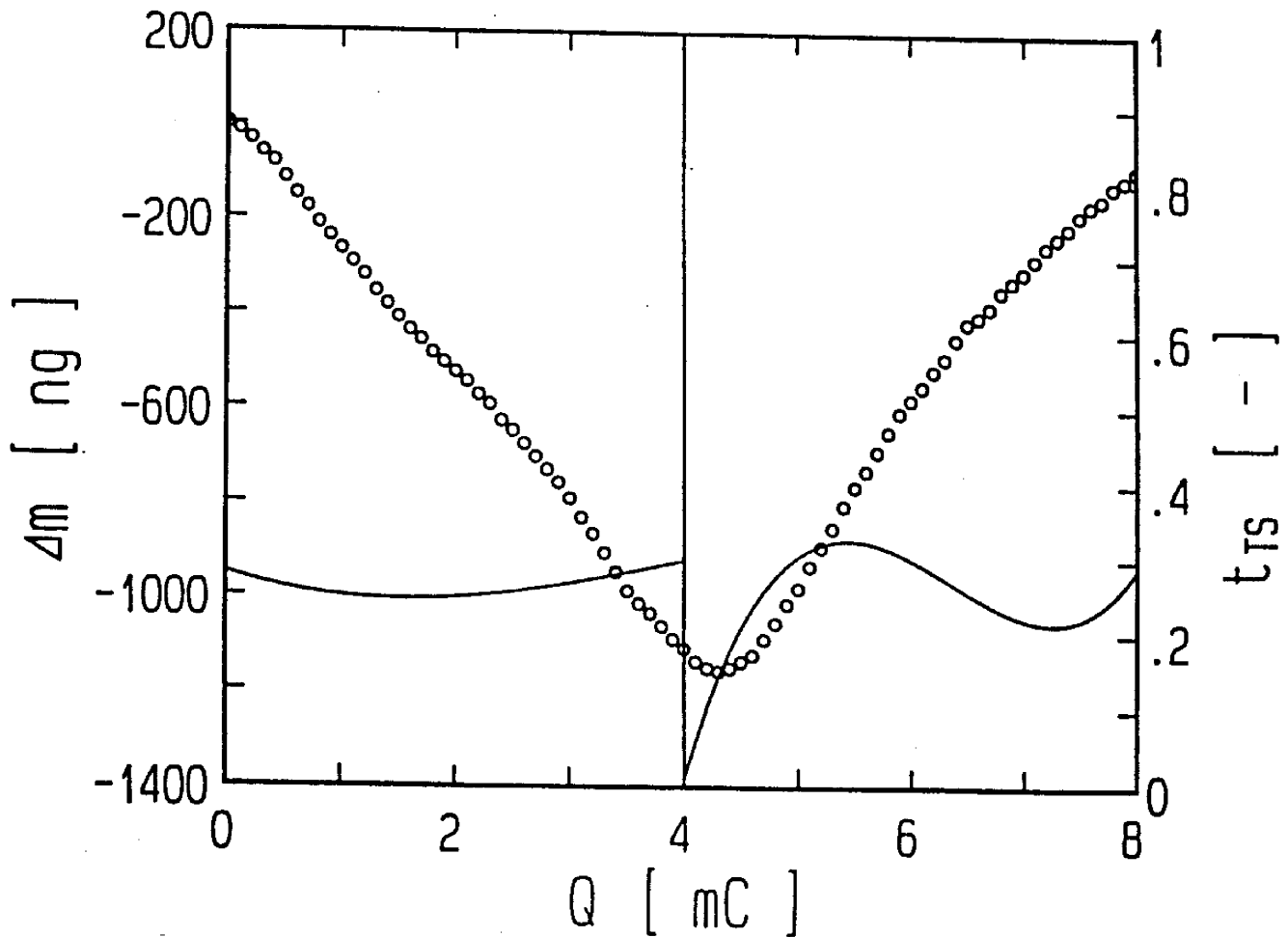
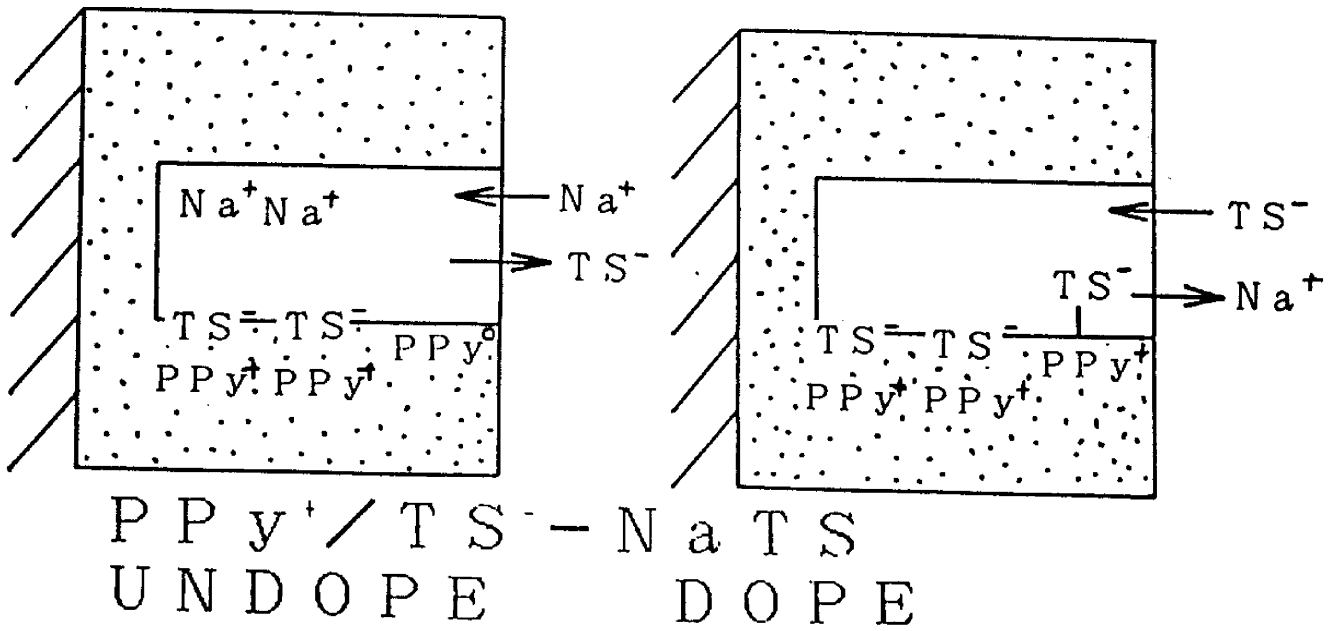
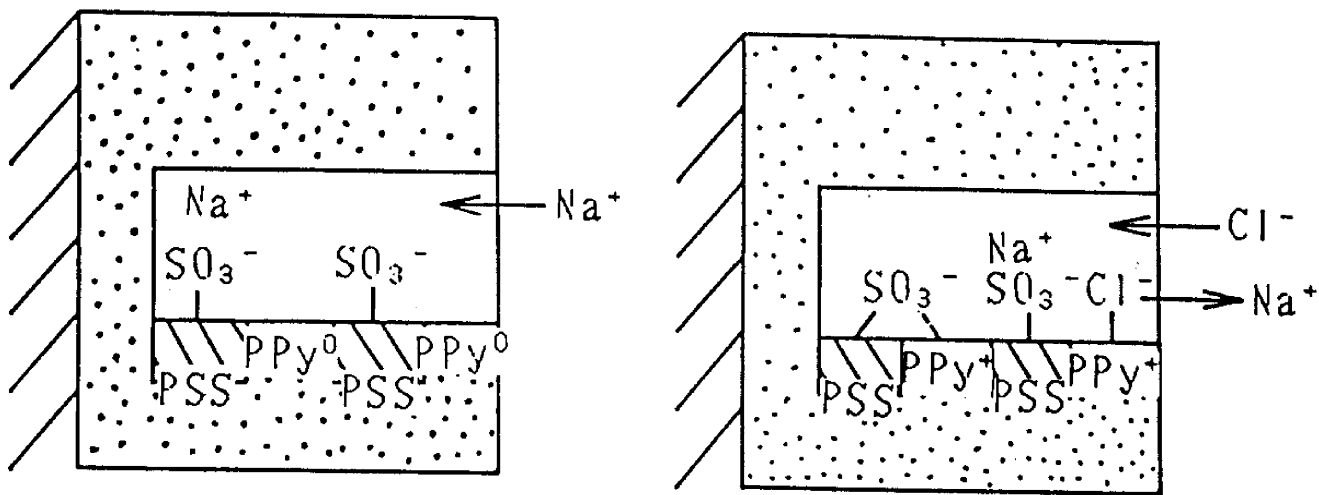


Fig. 5.3 ドープ・脱ドープ時の質量変化



$PPy^+ / PSS^- - NaCl$
 UNDOPE DOPE

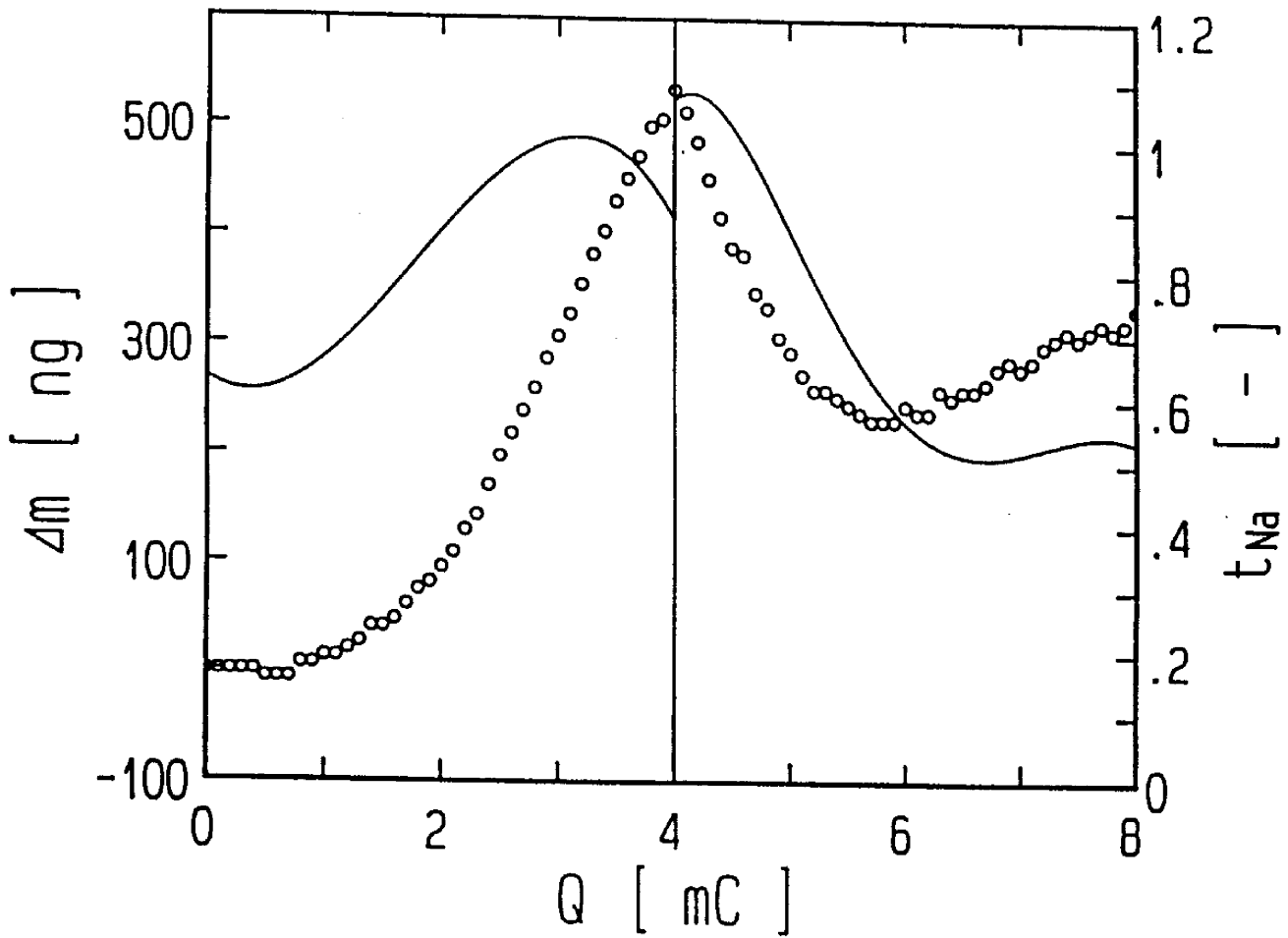


Fig. 5.4 ドープ・脱ドープ時の質量変化

定化されていると考えられる。そのため、脱ドーブした時、膜内の負の電荷を中性化するために Na^+ が膜内に侵入し、膜が重くなったと考えられる。次にドーブ時、最初 Na^+ の輸率は、1 となった。これは膜内の PSS のスルホン酸基が主にドーブしているため膜内の Na^+ が膜外に放出されるためであると考えられる。後半輸率は 0.5 まで落ちたが、これは、溶液中の Cl^- が膜内でドーブしているため輸率が低くなったと思われる。

この結果より、ドーバントアニオンが Polymer イオンではドーバントアニオンは固定化されて動けないので、主にカチオンが移動していると考えられる。

PPy 膜は、非常に密な構造を持っていると考えられ、ドーバントアニオン種を Small, Medium, Polymer として行った場合、ドーバントアニオン種が大きくなるほど膜内で動けず、擬固定化される割合が大きくなり、イオンの移動は、溶液側からのカチオンの移動の方の割合が大きくなって行くことが分かった。

5.2.2 膜電位

PPy 膜のドーブ・脱ドーブ時の固定電荷の変化を、膜電位を測定して評価した。

$C_{0A}=0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ 、 $C_{0B}=1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ として、ドーブ・脱ドーブを繰り返した時の PPy 膜の膜電位変化を Fig.5.5に示す。

PPy⁺/Cl⁻膜の製膜時の膜では、Q'は $1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ぐらいで正の固定電荷をもっており、陰イオン交換膜としての性質があると考えられる。これは、膜内の PPy⁺によるものであると考えられる。

ドーブ・脱ドーブを繰り返して行くと、膜電位はゆっくり変化し、正の固定電荷は小さくなっている。これは、脱ドーブされて、PPy⁺がなくなったためと考えられる。

PPy⁺/p-TS⁻膜の製膜時の膜では、Q'は $2\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ ぐらいで正の電荷を持っており、陰イオン交換膜としての性質がある。これも同じく PPy⁺によるものと考えられる。

2回目の脱ドーブまでは、少しの変化ではあるが、ドーブ・脱ドーブで変化している。4回目の脱ドーブ膜では、中性もしくは、少し負の固定電荷があった。これは、PPy⁺がなくなったのと、擬固定化されている p-TS⁻イオン(QCM より)の為であると考えられる。

PPy⁺/PSS⁻膜の製膜時の膜では、 $\Delta\phi_{mem}$ が 8mV であるので、ほぼ中性膜であると考えられる。これは、PPy⁺の+と固定化された PSS⁻の-が打ち消し合ったためであると考えられる。脱ドーブで膜電位が負になったのは、PPy⁺が脱ドーブでなくなって固定化された PSS⁻が残ったからであると考えられる。

QCM の結果から、ドーブで PPy⁺が生じ、固定電荷は上がり、膜電位も上がる、又、脱ドーブでは、PPy⁺が消滅し、固定電荷は下がり、膜電位も下がると予想される。しかし、見た目にドーブで上がり、脱ドーブで下がると言った変化はみられず、ドーブ・脱ドーブでの膜電位の多少の変化はあるものの、サイクルを経る毎に、膜電位は下がっていった。

QCM の結果からの予想と違ったのは、QCM の時よりも膜厚が4倍厚く、しっかり、ドーブ・脱ドーブ反応していないためではないかと考えられる。ドーブされる分よりも脱ドーブする方が多いのため、徐々に膜電位が下がってきていると考えられる。4回目の脱ドーブでは、ほとんどの PPy⁺がなくなったと考えられる。

$C_{0A}=0.1\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ とし、 C_{0B} を変化させた時の PPy⁺がある状態(“製膜時”(ドーブ膜))とない状態(“Undope4”(脱ドーブ膜))における PPy 膜の膜電位を、Fig.5.6に示す。

ドーバントアニオン種の違う PPy 膜は、異なる固定電荷特性を持っていることが分かった。固定電荷は、PPy 膜の膜内の PPy⁺の有無(ドーブ・脱ドーブ)と、ドーバントアニオンが大きくなれば、膜内に固定化されるイオンの量が多くなりその固定化されたアニオンの量によって変化する。

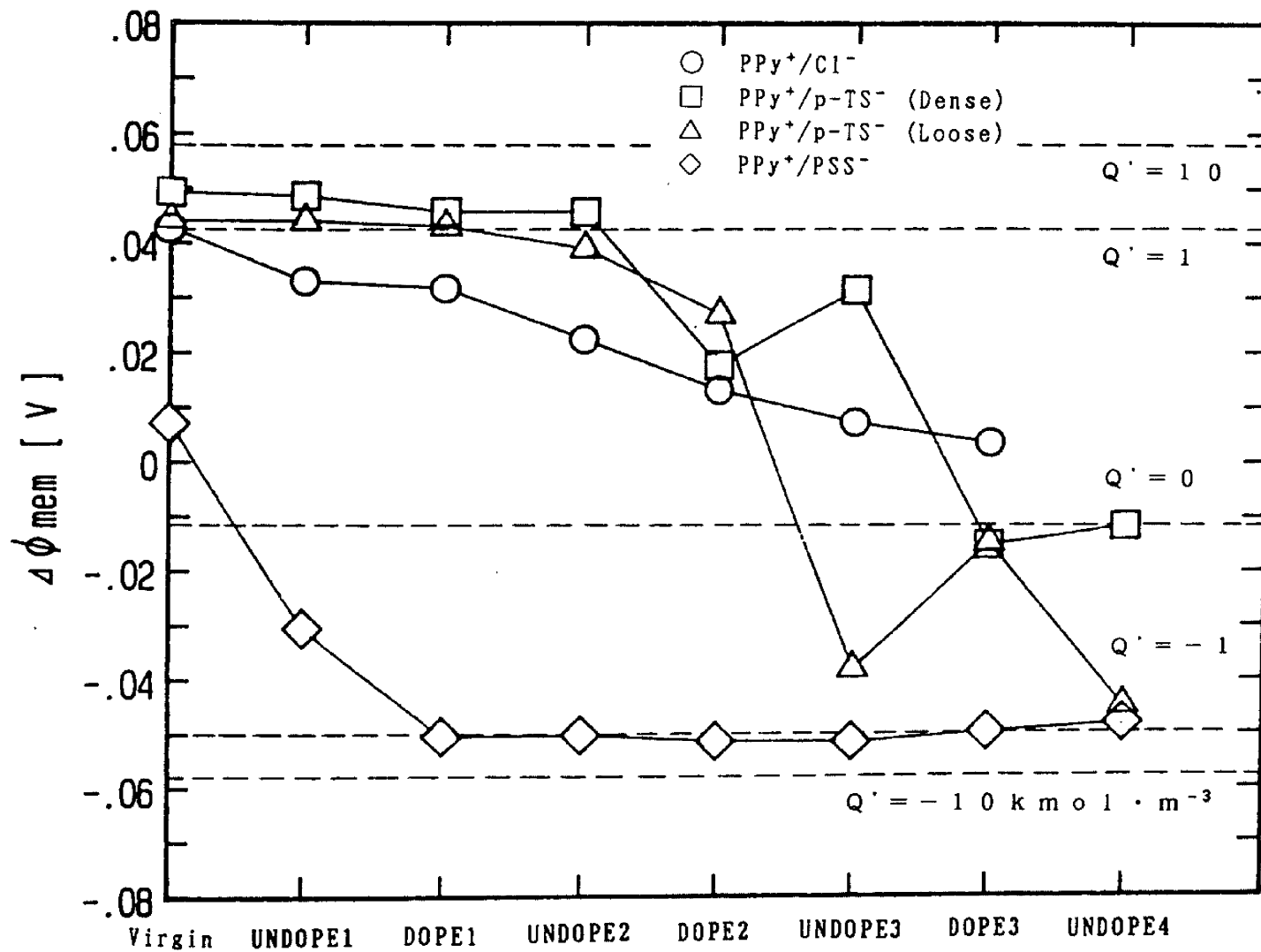


Fig. 5.5 ドープ・脱ドープサイクルでの膜電位変化

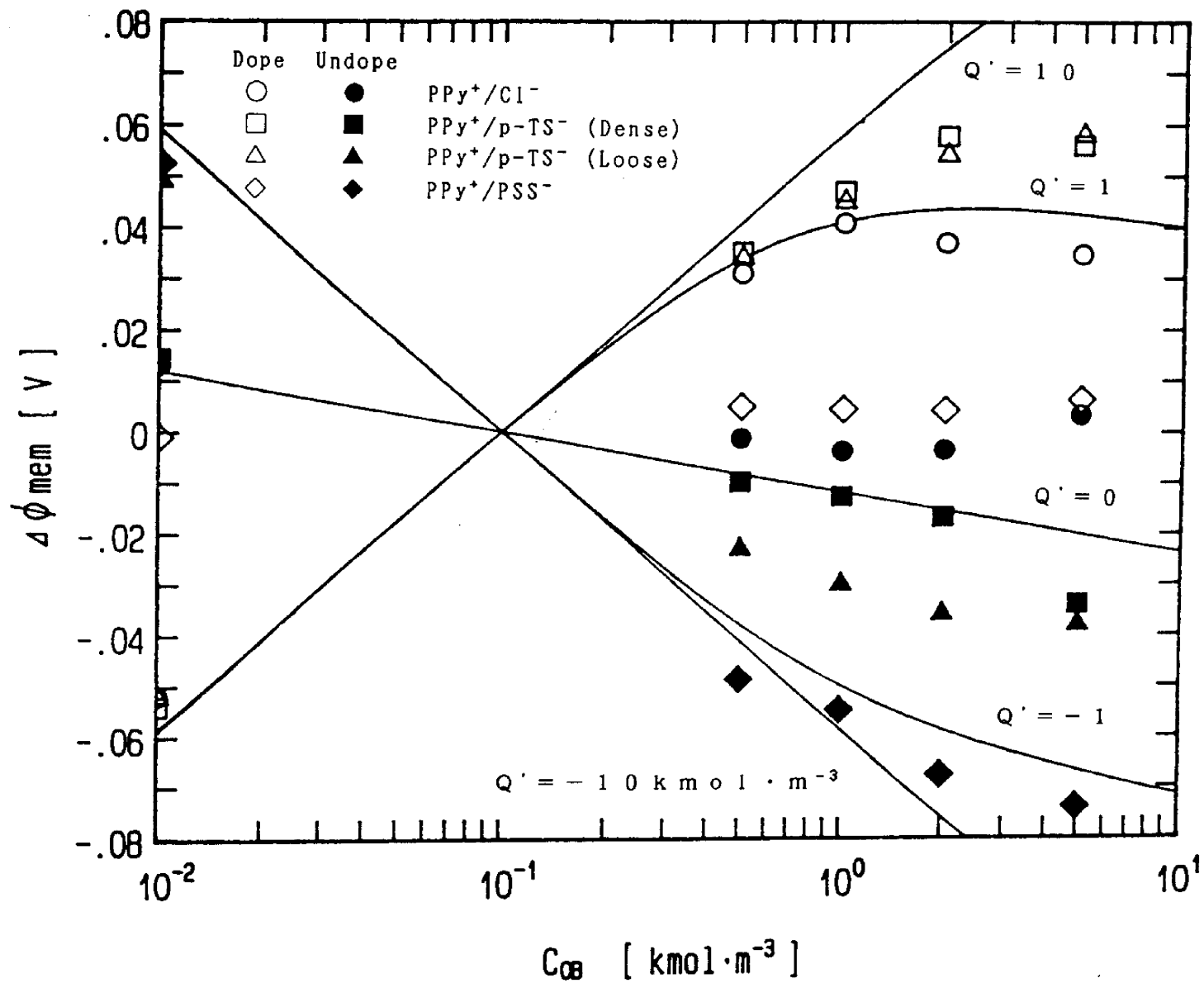


Fig. 5.6 PPy 膜の膜電位図

ると考えられる。そのためドーパントアニオン種の違いで、固定電荷特性に大きな影響を与えていることが分かった。

ドーパントアニオンが Small, Medium の場合、ドーブ膜では陰イオン交換膜、完全な脱ドーブ膜では、中性膜または陽イオン交換膜、又、ドーパントアニオンが Polymer の場合、ドーブ膜では中性膜、完全な脱ドーブ膜では、陽イオン交換膜となった。

5.3 荷電制御膜としての PPy 膜を用いたイオントフォレシスへの応用

イオントフォレシスについては Appendix B 参照。

皮膚を通してイオン性薬物を体内に入れる方法に、荷電制御膜である PPy 膜を用いることにし、3つのタイプを考えた。その3つの放出制御タイプは§3.4で述べた。3つのタイプについてそれぞれ実験を行ったが、イオン性の薬物の代わりに、等電点が $pI=3.22$ で、 pH が 4 以上では負に帯電しているアミノ酸である L-グルタミン酸 (Glu) を用いた。

5.3.1 Matrix Type

“Matrix Type”は、PPy 膜のドーブ・脱ドーブを用いたもので、イオン性薬物を PPy 膜にドーブさせ、必要量だけ脱ドーブさせようと言うものである。

この Matrix Type の実験は、QCM を用いて行った。まず、 $PPy^+/p-TS^-$ 膜を製膜し、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ $\text{Na}\cdot\text{Glu}$ 水溶液中で、脱ドーブして $p-TS^-$ を抜き、ドーブで Glu^- を膜に取り込み、又脱ドーブして、膜外に放出させた。脱ドーブ・ドーブ時の膜の質量変化を Fig.5.7 に示す。

Glu の輸率は、 $0.1\sim 0.2$ と低いものであった、Glu が大きい分子なので膜内に入りにくいことや、Glu の様な弱酸をドーパントアニオンとして PPy 膜を重合してみたが製膜できなかった事などから、ドーブしづらいイオンであると考えられる。このため輸率は低くなったと考えられる。

この事から、Matrix Type は、ドーブできる薬物が少ないと言う欠点がある。薬物を多く貯めておくには、膜の面積を大きくするなどの工夫が必要であると思われる。

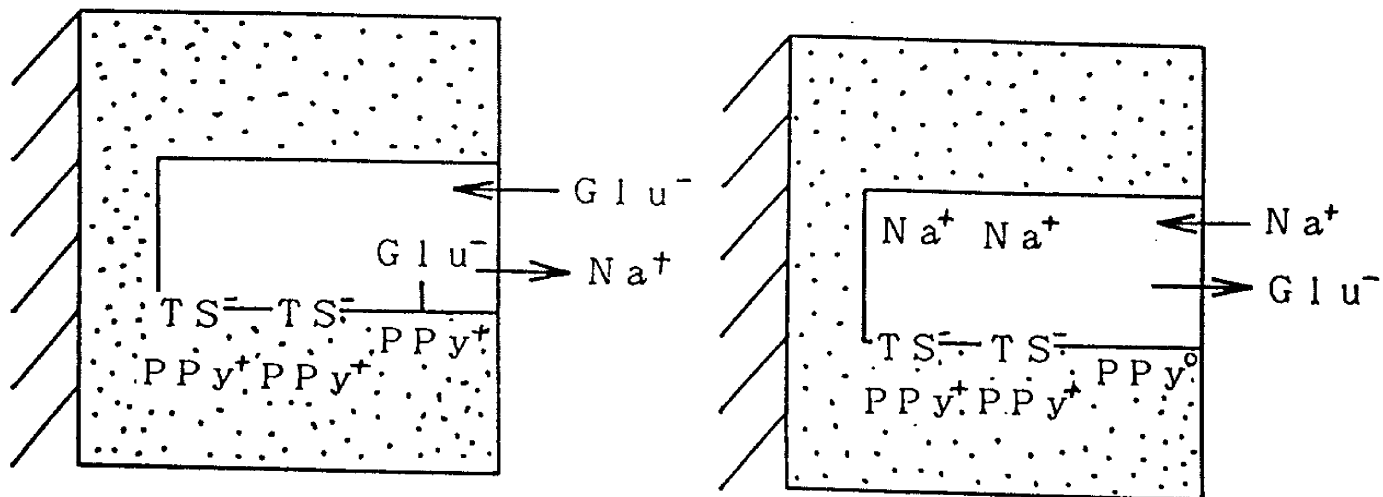
5.3.2 Diffusion Dialysis Type

Fig.3.4より、固定電荷 Q' が変化することによって、流束 N が変化することが分かった。荷電制御膜としての PPy 膜を用いれば、イオンの透過を制御できると考えられる。“Diffusion Dialysis Type”は、リザーバーに薬物の溶液を貯めておいて、PPy 膜を隔膜として拡散透析を行い、膜内の固定電荷を変化させて、透過を制御しようと言うものである。

膜電位で用いた $PPy^+/p-TS^-$ 膜のドーブ・脱ドーブ膜を用いて、グルタミン酸の拡散透析実験を行った。その結果を Fig.5.8 に示す。

§5.2.2より、ドーブ膜では $Q'=2\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の陰イオン交換膜としての性質があるためグルタミン酸はよく通り、脱ドーブ膜では $Q'=-0.2\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$ の弱い陽イオン交換膜であるため透過が制限されたと考えられる。

ただの拡散では、皮膚の拡散抵抗など、実際に体内に薬物は入りにくい等の問題点もある。



$\text{PPy}^+ / \text{TS}^- - \text{NaGlu}$

DOPE

UNDOPE

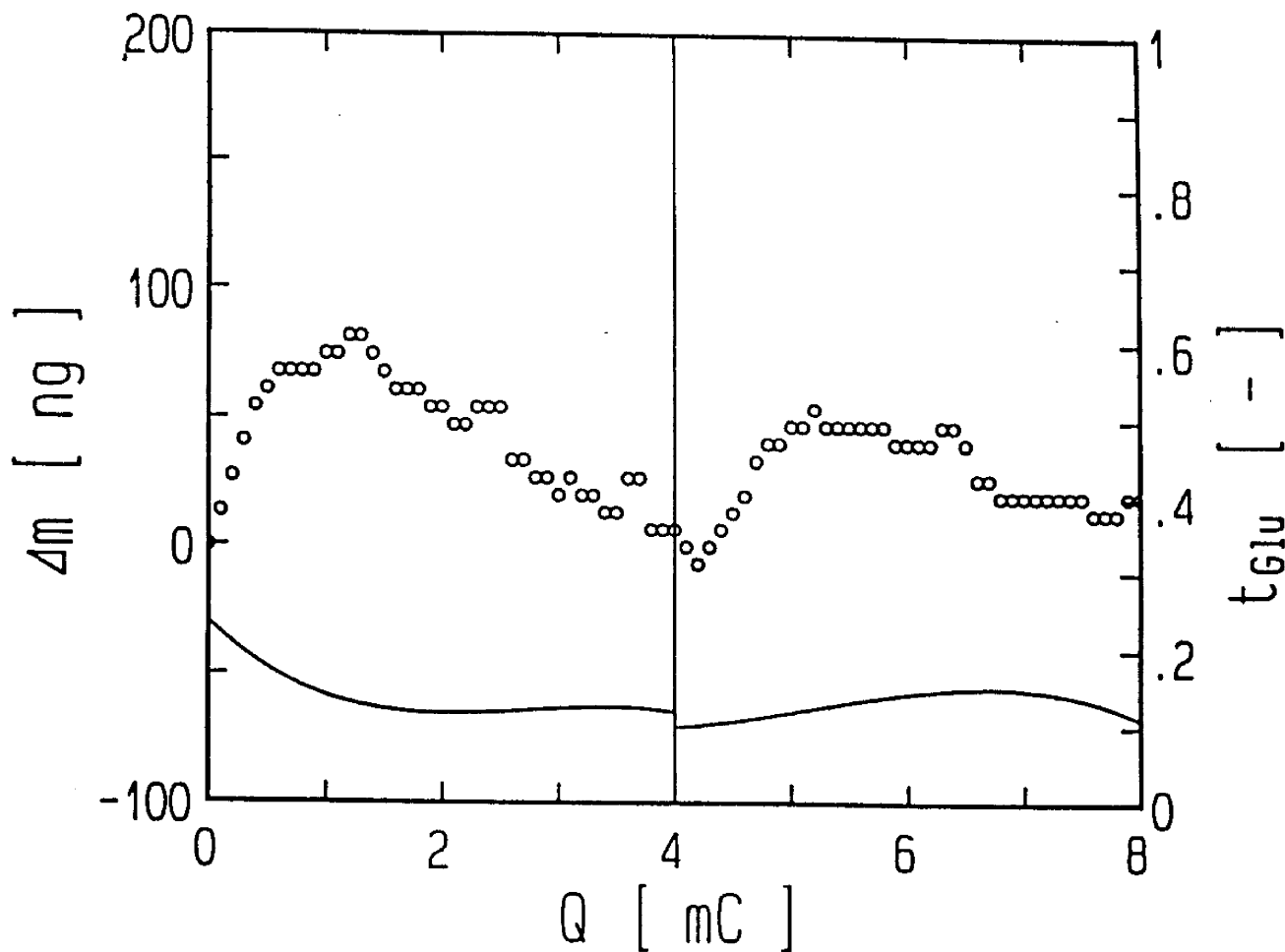


Fig. 5.7 脱ドーブ・ドーブ時の質量変化

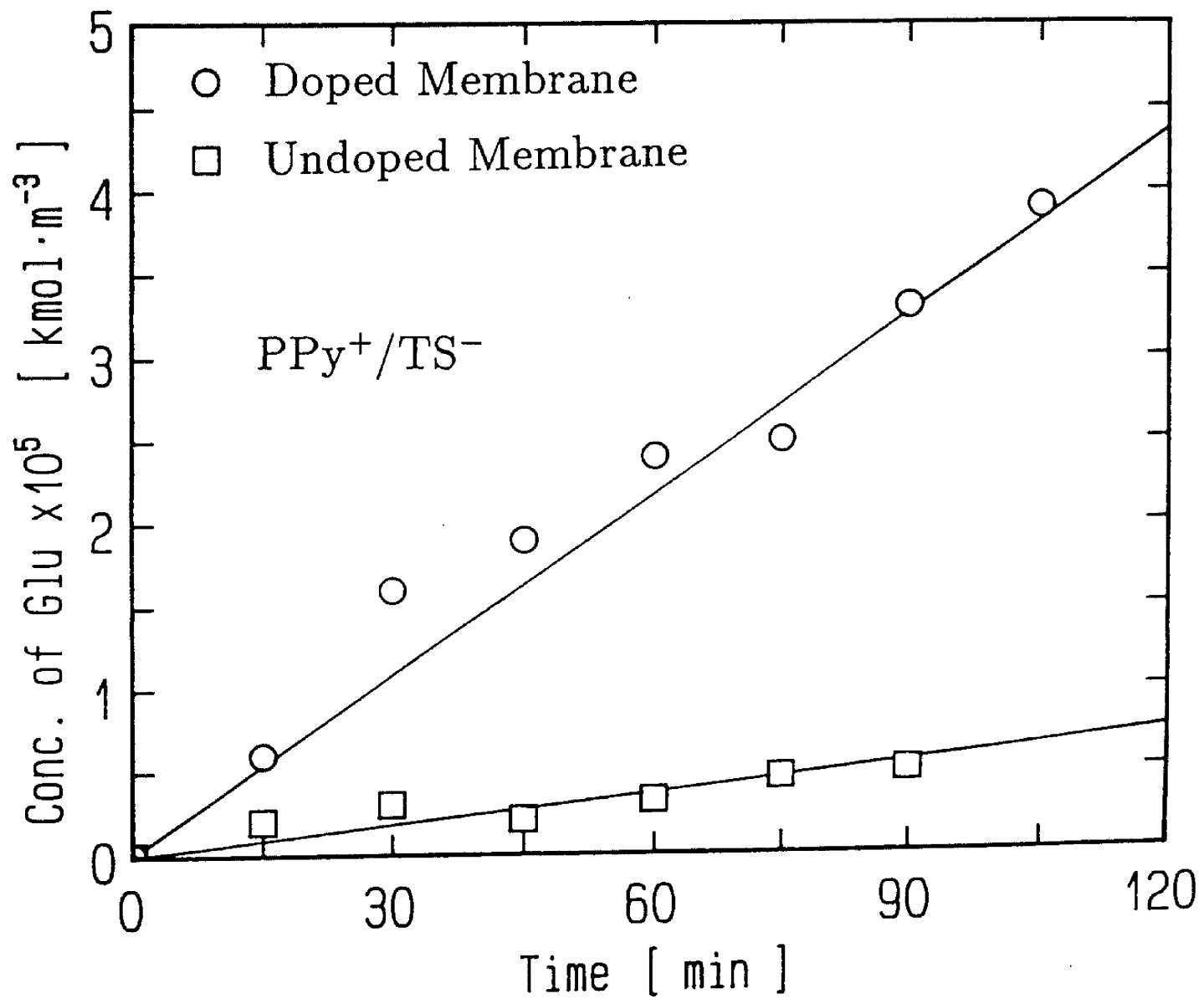


Fig. 5.8 ドープ・脱ドープ膜の Glu の透過速度の比較

5.3.3 Electro-Dialysis Type

“Diffusion Dialysis Type”のただの拡散だけでは薬物は体内に入りにくい等の欠点を補うために、“Electro-Dialysis Type”は、電場を掛けて、イオン性薬剤を体内に入れると言う方法である。ここでは製膜条件の違う膜を用いて、その膜をドーブ・脱ドーブさせ電気透析を行った。

ドーバントアニオンが Small、Medium、Polymer の PPy 膜を用いて、違う性質の PPy 膜で実験を行った。この時のイオントフォレシスのパターンを Fig.5.9 に示す。

§5.2より、固定電荷の変化は、ドーバントアニオンによって違うので、ドーブ・脱ドーブによる Glu の流束も違ってくると思われる。理想的な状態を次に示す。

PPy⁺/Cl⁻膜は、脱ドーブで、陰イオン交換膜から弱い陰イオン交換膜になる。そのため、Glu の流束は、脱ドーブで少し落ちる程度ではないかと予想できる。

PPy⁺/p-TS⁻膜は、脱ドーブで、陰イオン交換膜から、弱い陽イオン交換膜となるそのため、Glu の流束は、脱ドーブで、かなり流束の変化があるのではないかと予想できる。

PPy⁺/PSS⁻膜は、脱ドーブで、弱い陰イオン交換膜から陽イオン交換膜になるので、脱ドーブでは、かなり流束が低下すると予想できる。

次に、Small、Medium、Polymer の 3 種類のドーバントアニオンを用いた時の電気透析実験を示す。

PPy⁺/Cl⁻膜を用いた時の電気透析実験の結果を Fig.5.10 に示す。

PPy⁺/p-TS⁻膜では、膜構造の変化による、透過のパターンの変化を知るために 2 種類の膜を用いた。

PPy⁺/p-TS⁻膜 (密な膜) を用いた時の電気透析実験の結果を Fig.5.11 に示す。

PPy⁺/p-TS⁻膜 (疎な膜) を用いた時の電気透析実験の結果を Fig.5.12 に示す。

PPy⁺/PSS⁻膜を用いた時の電気透析実験の結果を Fig.5.13 に示す。

まず最初は、製膜した膜で拡散透析を行い、次に電場を掛け脱ドーブ・ドーブした。

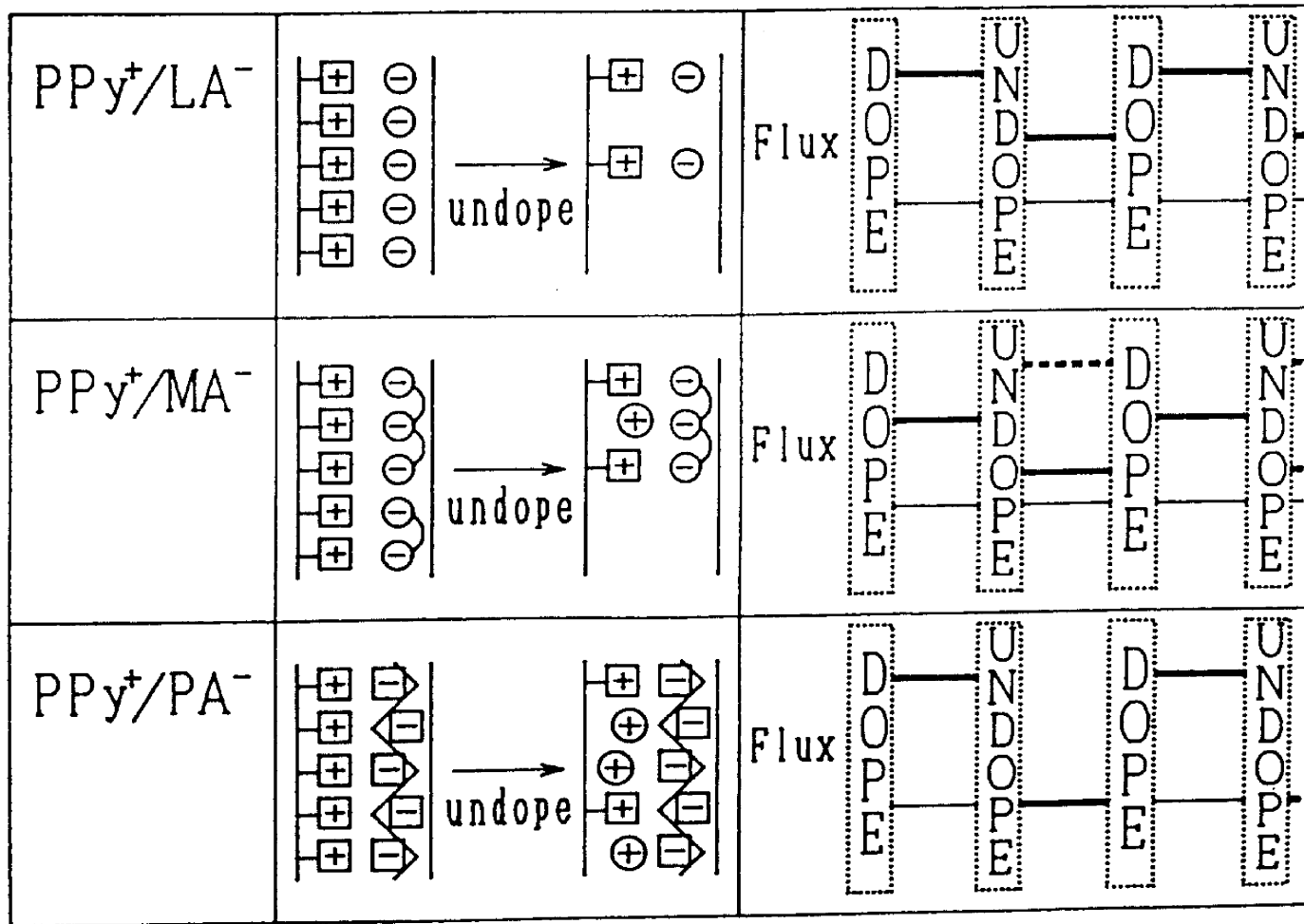
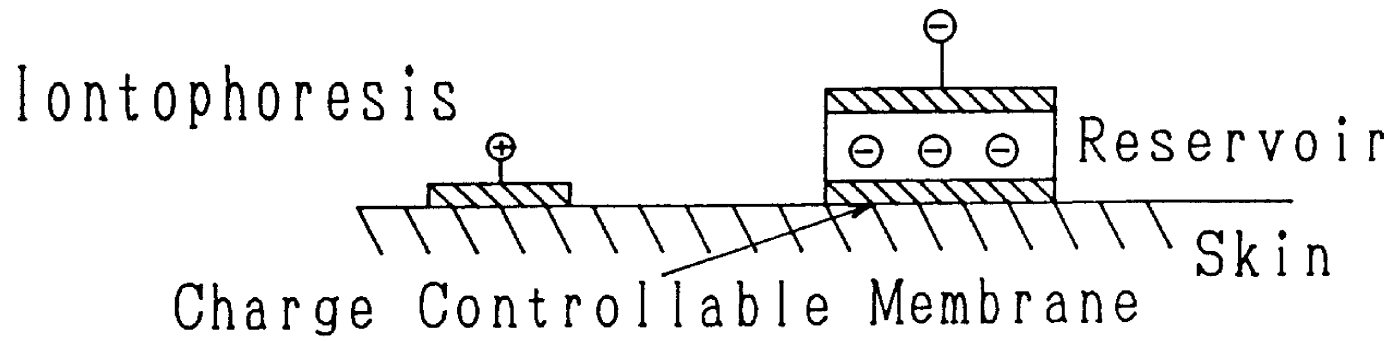


Fig. 5.9 イオントフォレシスパターン

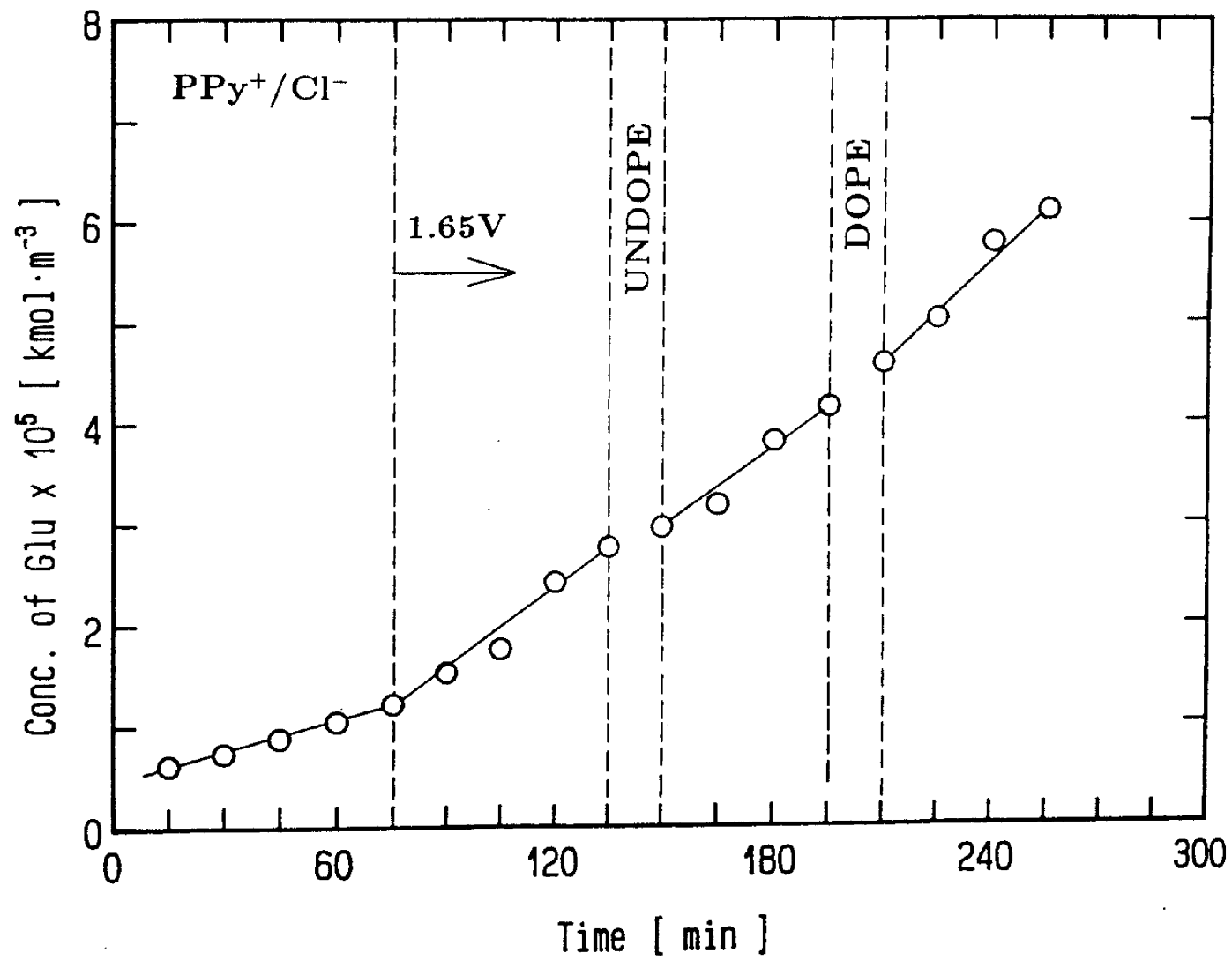


Fig. 5.10 Glu 濃度の経時的变化

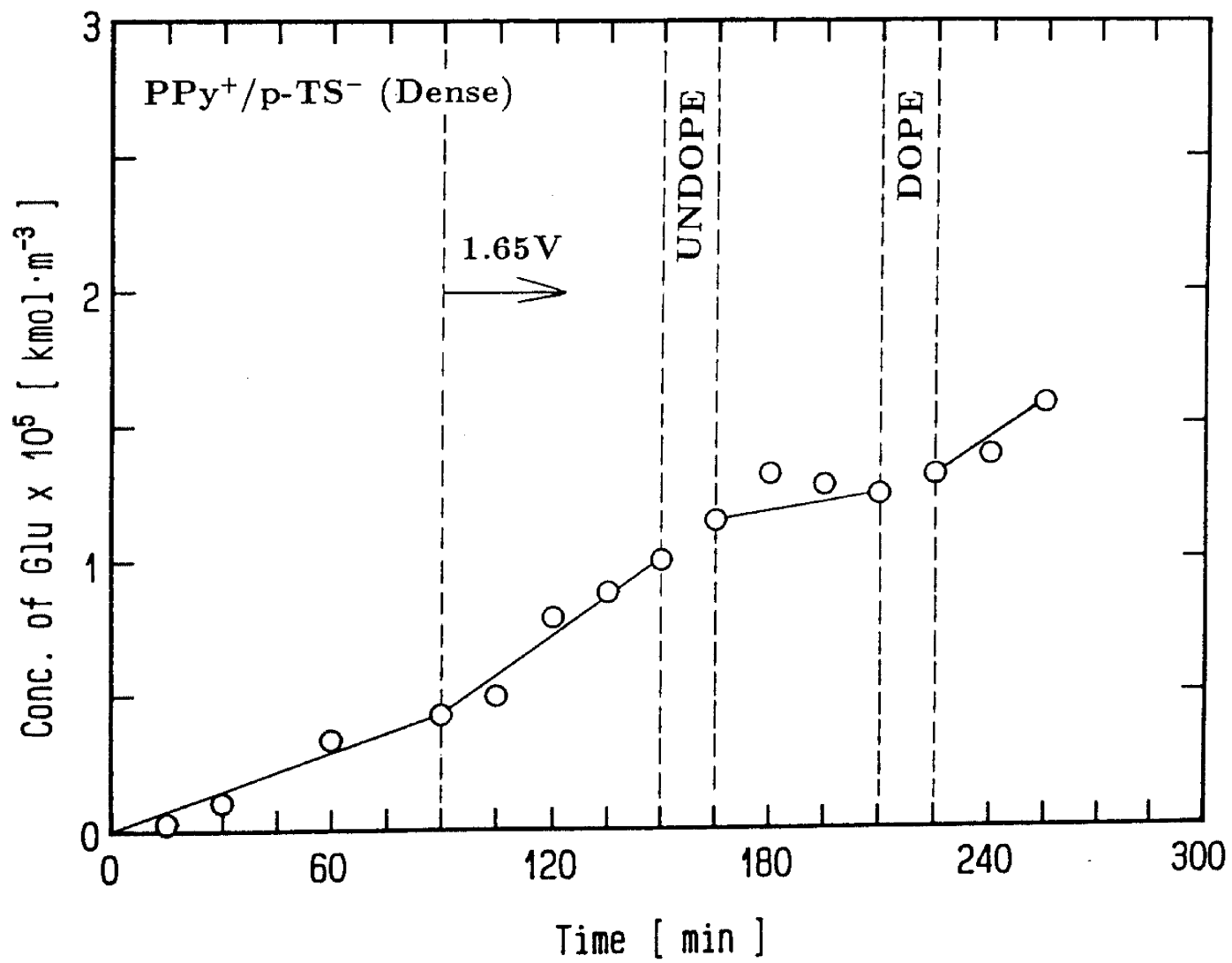


Fig. 5.11 Glu 濃度の経時的変化

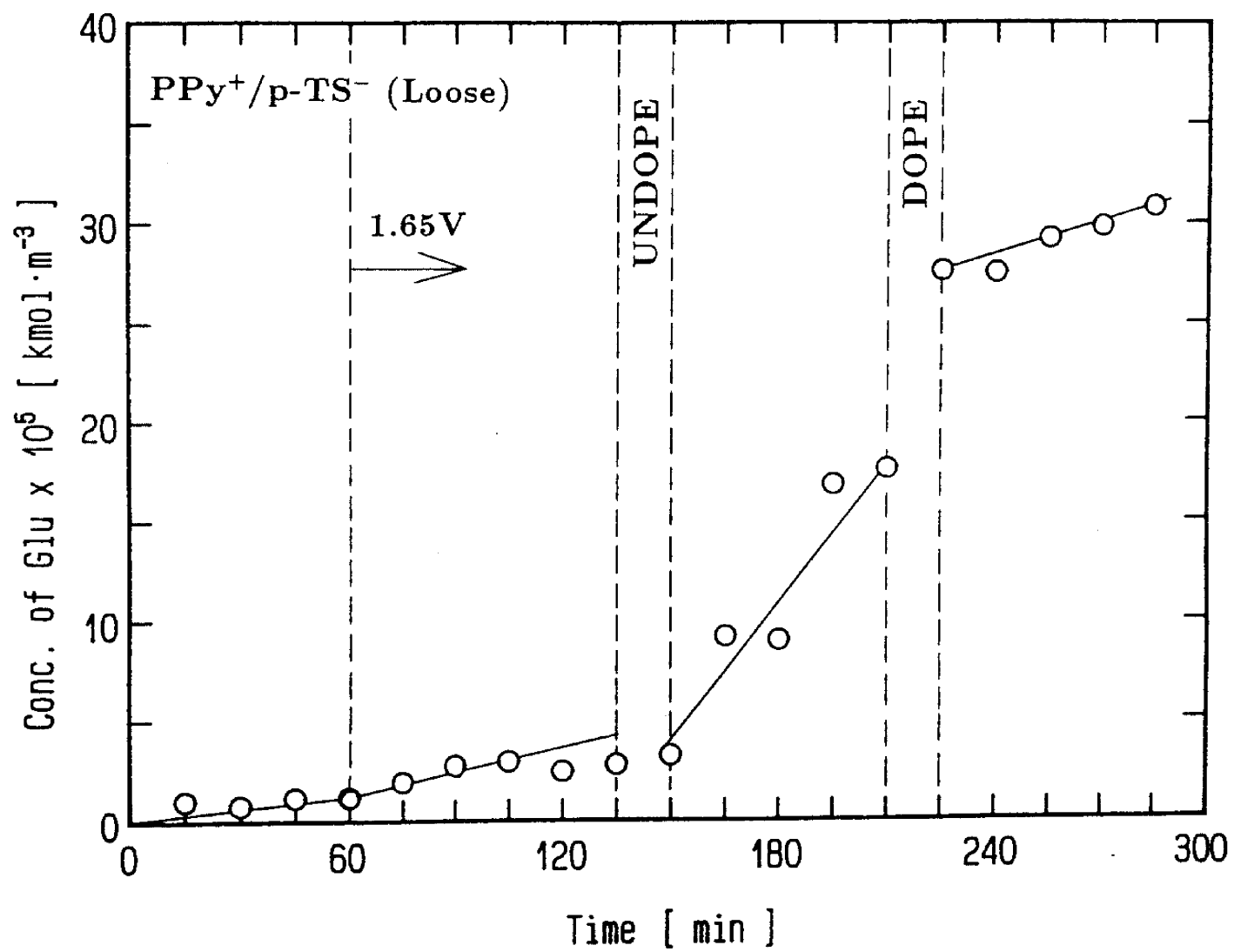


Fig. 5.12 Glu 濃度の経時的変化

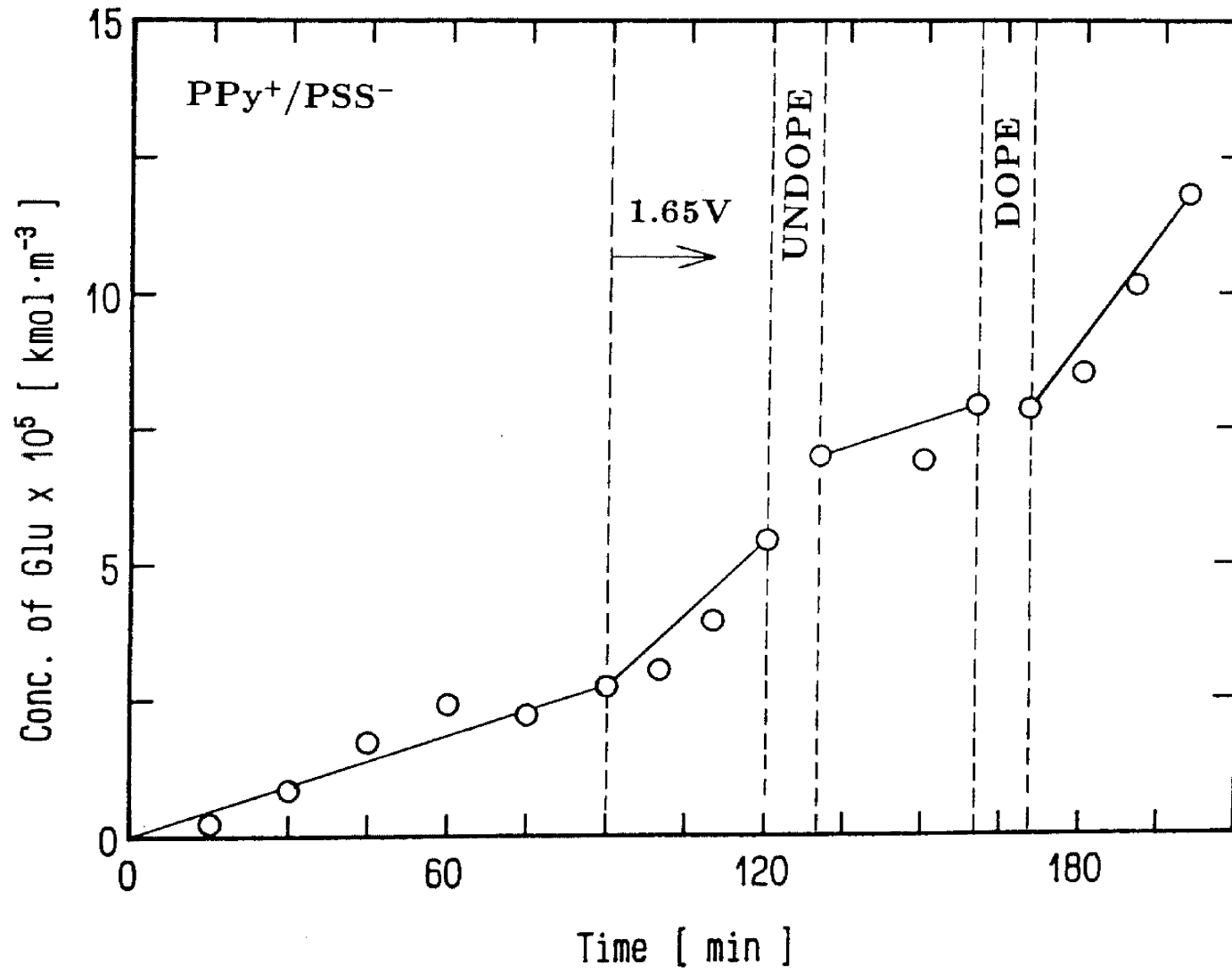


Fig. 5.13 Glu 濃度の経時的変化

それぞれの膜で行った実験で、整理した結果を Table 5.1に示す。

Table 5.1 実験結果

Terminal Voltage	0 V	1.65V		
Membrane Condition	DOPE	DOPE	UNDOPE	DOPE
	L-Glu Flux $\times 10^6$ [mol·m ⁻² ·s ⁻¹]			
PPy ⁺ /Cl ⁻	0.59	1.6	1.5	2.0
PPy ⁺ /p-TS ⁻ (Dense)	0.28	0.57	0.13	0.53
PPy ⁺ /p-TS ⁻ (Loose)	0.95	2.4	14	3.1
PPy ⁺ /PSS ⁻	1.8	3.5	1.2	5.2

どの PPy 膜に於いても、電場を掛けた方が泳動により流束は上がった。流束の変化は、Fig.5.9 のイオントフォレシスパターンのようにほぼなった。

今回の電気透析実験では、掛けた電圧は終始同じであるため、流束の変化は流れた電流の変化、すなわち膜の電導度 κ (又は R_{mem}) の変化、及び、固定電荷 Q' の変化によって、変化すると考えられる。(§3.4参照)

PPy⁺/Cl⁻膜について、流束は、 $1.6\sim 2.0\times 10^{-6}$ mol·m⁻²·s⁻¹ と余り変化していないことや、膜電位の結果よりドーブ・脱ドーブで Q' があまり変化していないことから、 Q' の変化による影響が大きいと考えられる。

PPy⁺/p-TS⁻膜について、密な膜では、流束は他の膜よりも落ちているのは、他の膜より密な構造をしていると考えられる。又、流束は $0.13\sim 0.57\times 10^{-6}$ mol·m⁻²·s⁻¹ と変化が大きなことや、膜電位の結果より Q' はあまり変化していないことより、電導度の変化による影響が大きいと考えられる。

しかし、疎な膜では、流束が脱ドーブでドーブの約5倍上がっている。これは、疎な膜では、脱ドーブすると、膜内の穴が広がり、 Q' や、電導度の影響よりも膜の構造変化による影響の方が大きくなり、Glu が通り易くなったために流束が上がったのではないかと考えられる。

PPy⁺/PSS⁻膜については、他の膜と比較して流束は全体的に大きくなっている。この事から、他の膜に比べて、膜構造が疎な膜であると言える。予想では、脱ドーブでほとんど通らないと考えていたが、膜構造が疎な膜であるためか少し通った。ドーブ・脱ドーブでの流束の変化は、 Q' や、膜構造の影響による物であると考えられる。

これらの事から、電場を掛けた方が流束は上がり、又、イオンフォレシスパターンは、膜内の固定電荷の変化や、電導度の変化および膜内構造変化によると言うことが分かった。

第6章 結言

PPy 膜の固定電荷について、

1. QCM の結果から、PPy 膜製膜時のドーパントアニオンが低分子の時では、ドーピング・脱ドーピング時のイオン移動は主に、アニオンであることが分かった。

又、高分子量のドーパントアニオンでは、ポリピロールマトリックスに固定化され、イオンの移動は主に、カチオンであることが分かった。

中分子量のドーパントアニオンでは、一部が膜内に擬固定化され、イオンの移動は、両方のイオンが移動することが分かった。

2. QCM、膜電位の結果から、ドーピング・脱ドーピングで、PPy⁺の濃度が変化し、固定電荷が変化する事が分かった。又、PPy 膜を製膜する時のドーパントアニオン種を大きくすることによって、膜内に擬固定化するアニオンの割合が大きくなり、その分、固定電荷がマイナス側に変化し、固定電荷に与える影響も大きくなることが分かった。

PPy 膜を用いたイオントフォレシスへの応用について、

3. “Matrix Type”について

QCM の結果から、ドーピング・脱ドーピングで Glu が放出するということは分かったが、Glu の輸率は 0.1~0.2 と低い値となり、大きいイオンや、又、弱酸であるイオンは、膜内にドーピングする量が少ないと言う欠点があることが分かった。

4. “Diffusion Dialysis Type”について

Q' が $2.0 \sim -0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ と変化すると流束は約 $\frac{1}{10}$ 倍になり、 Q' が変化すると、膜内の対イオンの濃度が変化し、膜の両端の濃度差も変化し、これにより透過流束も変化することが分かった。荷電制御膜を用いればイオンの透過が制御できることが分かった。

5. “Electro-Dialysis Type”について

拡散透析よりも電場を掛けた方が流束は上がり、又、イオントフォレシスパターンは、製膜時のドーパント種の変化による膜内の固定電荷の変化や、電導度の変化、及び膜内構造の変

化により影響を受けることが分かった。これより、ドーパントアニオン種、製膜条件を変えることにより、イオンの透過パターンが変化することが分かった。

第7章 謝辞

本研究は、平成9年度－10年度の文部省科学研究費補助金により実施された。本研究の大部分は、安藤順之の修士論文研究と猪飼 博の卒業論文研究から構成されている。本研究を実施するに当たり、水晶発振子素子と発振安定化回路の設計に当たり日本真空技術（株）及び北斗電工（株）秋本氏に感謝致します。

イオンとフォレシスに関して、種々ご教授頂きました九州工業大学情報工学部 東條角治教授、山下明泰助手に感謝致します。また、研究開始当初に動物実験に協力された静岡大学工学部 大橋和義技官に深謝致します。

またタンパク質の吸着特性に関し、水晶発振子マイクロバランス法による研究を実施していただきました静岡県静岡工業技術センター松本 豊氏にお礼申し上げます。この研究を通じて、静岡大学理学部 鈴木 欸教授にはセラミック膜及び多孔質無機膜へのタンパク質分離などで種々議論に加わって頂きました。貴重な示唆にお礼申し上げます。

以上

第 8 章 使用記号

A	: 電極面積	[m^2]
C_i	: イオン種 i の濃度	[$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
D_i	: イオン種 i の拡散定数	[$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
E_a	: 陽極の電極電位	[V]
E_c	: 陰極の電極電位	[V]
F	: ファラデー定数	[$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$]
f_0	: 基本振動数	[Hz]
Δf	: 振動数変化	[Hz]
I	: 電流	[A]
i	: 電流密度	[$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
M	: 分子量	[$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$]
Δm	: 電極面上の質量変化	[kg]
N_i	: イオン種 i の流束	[$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$]
Q	: 固定電荷濃度	[$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$]
R	: 気体定数	[$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
R_a	: 陽極でのオーム損	[Ω]
R_c	: 陰極でのオーム損	[Ω]
R_{mem}	: 膜の抵抗	[Ω]
S	: 有効膜面積	[m^2]
T	: 温度	[K]
t	: 時間	[s]
t_i	: イオン種 i の輸率	[-]
V_p	: ポリマー部の体積比	[-]
V_t	: 端子電圧	[V]
Z_i	: イオン種 i の価数	[-]
δ	: 膜厚	[m]
κ	: 電導度	[$\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$]
$\mu\Omega$: 水晶の密度	[$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
$\rho\Omega$: 水晶のせん断弾性係数	[$\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$]
ϕ	: 電位	[V]
ϕ_{DON}	: ドナン電位	[V]
$\Delta\phi_{diff}$: 膜内の拡散電位	[V]
$\Delta\phi_{mem}$: 膜電位	[V]

添字

- a* : アニオン
- k* : カチオン
- f* : 周波数
- A* : A 槽
- B* : B 槽
- Glu* : グルタミン酸
- '* : 膜内水相基準の値

第9章 参考文献

- 1) 安藤 順之：静岡大学卒業論文, (1990)
- 2) Beck, F., P. Braun and F. Schloten : *J. Electroanal. Chem.*, **267**, 141 (1989)
- 3) Burgmayer, P. and R. W. Murray : *J. Phys. Chem.*, **88**, 2515 (1984)
- 4) 花井 哲也：“膜とイオン”, (株) 化学同人 (1978)
- 5) Hirooka, M. and T. Doi : *Synthetic Metals*, **17**, 209 (1987)
- 6) 化学工学会編：“新版 化学工学－解説と演習－”, p. 154, 槇書店 (1992)
- 7) 河守 正司：静岡大学修士論文, (1988)
- 8) 小山 昇、直井 勝彦、大坂 武男 : *Denki Kagaku*, **59**, No.11, 937 (1991)
- 9) Lau, A. N. K., L. L. Miller and B. Zinger : *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5278 (1983)
- 10) Lin, Y. P., P. J. Riley and G. G. Wallace : *Anal. Lett.*, **22**, No.3, 669 (1992)
- 11) Loh, I. H. and R. A. Moody : *J. Membrane Sci.*, **50**, 31 (1990)
- 12) Naoi, K., M. M. Lien and W. H. Smyrl : *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 273 (1989)
- 13) Naoi, K., M. M. Lien and W. H. Smyrl : *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 440 (1991)
- 14) 日本化学会編：“化学便覧（基礎編）”, p. 1045, (株) 丸善 (1966)
- 15) 岡 正太郎、田原 修：センサ技術, **4**, No.13, 33 (1991)
- 16) Petelenz, T. J., J. A. Buttke, C. Bonds, L. B. Lloyd, J. E. Beck, R. L. Stephen, S. C. Jacobsen and P. Rodriguez : *J. Control. Release*, **20**, 55 (1992)
- 17) Sauerbrey, G. : *Z. Physik.*, **155**, 206 (1959)
- 18) Shimidzu, A., A. Ohtani, T. Iyada and K. Honda : *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 123 (1987)
- 19) Shimidzu, A., A. Ohtani, and K. Honda : *J. Electroanal. Chem.*, **251**, 323 (1988)

- 20) 篠原寛明、相沢益男：高分子論文集, 43, 725 (1986)
- 21) 篠原寛明、相沢益男、白川英樹：日本化学会誌, 3, 465 (1986)
- 22) 須藤雅夫、鈴木治久、安藤順之：化学工学会第56年会, C320 (1991)
- 23) 須藤雅夫、安藤順之、鈴木治久：化学工学会第24回秋季大会, R215 (1991)
- 24) 須藤雅夫、浦川啓、安藤順之：化学工学会第57年会, B119 (1992)
- 25) 須藤雅夫、安藤順之、中野義夫：化学工学会第25回秋季大会, J311 (1992)
- 26) 須藤雅夫、安藤順之：第37回音波の物性と化学討論会講演論文集, p. 1 (1992)
- 27) 鈴木 治久：静岡大学修士論文 (1990)
- 28) 東條 角治：ケミカル・エンジニアリング, 37, 69 (1992)
- 29) Tojo, K. : *Pharm. Tech. Japan*, 5, No.9, 971 (1989)
- 30) Warren, L.F., and D.P. Anderson : *J. Electrochem. Soc.*, 134, No.1, 101 (1997)
- 31) Zinger, B. and L.L. Miller : *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6861 (1984)