

## 9302 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

助成研究者: 斉藤 恭一(東京大学 工学部)

共同研究者: 常田 聡(東京大学)

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体をマトリクスにした架橋型イオン交換膜がこれまで多用されてきた。架橋型イオン交換体は分子やイオンの拡散が制限を受けるという欠点をもつ。イオン交換を利用する新しいニーズに対応するために、架橋型ではなくグラフト型イオン交換体の設計が必要と考えて研究を進めた。

放射線を利用して幹ポリマーにラジカルをつくる放射線グラフト重合法は、物理的にも化学的にも安定な材質の基材に、その形状を問わずに、機能を有する高分子鎖を導入できるので、グラフト重合法のなかでも特に有効である。

放射線前照射グラフト重合法を適用することによって、非多孔性ポリエチレンフィルムおよび多孔性ポリエチレン中空糸膜を基材にして、それぞれ第四級アンモニウム塩基およびスルホン酸基を導入した。疎水性の基材にイオン交換基という親水基をもったモノマーを直接にグラフト重合反応させると、反応性が低いので、共グラフト重合という工夫をした。

イオン交換基をもつグラフト高分子鎖の特性を調べるには、直接法と間接法がある。実用に耐えるイオン交換膜をつくるとなると、通常、枝ポリマーを単離できない。したがって、単離ポリマーの分子量を調べる直接法ではなく、グラフト高分子鎖のイオン交換特性を調べる間接法によって、グラフト高分子鎖を評価することが、放射線グラフト重合法によるイオン交換膜材料の設計に役立つ。

まず、腹膜透析で使う透析液の再生システムで必要とされる非多孔性アニオン交換膜を開発した。トリメチルアンモニウム塩基をもつグラフト高分子鎖の密度を変化させて尿素透過特性を調べた。つぎに、タンパク質の高速回収を実現できると期待される多孔性イオン交換膜を開発した。スルホン酸基をもつグラフト高分子鎖の密度を変化させてタンパク質の吸着容量を調べた。

その結果、グラフト重合反応やそれに続くイオン交換基導入反応を最適化することにより、イオン交換基をもつグラフト高分子鎖が水の入り込む空間、あるいはタンパク質を包み込む空間を提供できることを示した。放射線グラフト重合法は反応条件が穏和であり、また製造コストが合理的であるので、今後おおいに利用されるべき手法である。



## 9302 放射線グラフト重合法の最適化による高性能イオン交換膜の設計

助成研究者: 斉藤 恭一(東京大学 工学部)

共同研究者: 常田 聡(東京大学)

## 1. 緒言

スチレン ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , St) と架橋剤であるジビニルベンゼン ( $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$ , DV B) との共重合体を支持体 (マトリクス) として, スルホン酸基 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) や第四級アンモニウム塩基 ( $-\text{NR}_3^+\text{Cl}^-$ ) を導入することによって, これまでイオン交換体が製造されてきた。架橋型イオン交換体は, 外部環境 (pH やイオン強度) の変化に対して膨潤や収縮が小さいという利点がある一方, 分子やイオンの拡散が制限を受けるという欠点をもつ。イオン交換を利用する現存のプロセスの性能を向上させるためにも, あるいは新しいニーズに対応するためにも, 架橋型ではなくグラフト型イオン交換体の開発が必要である。架橋型とグラフト型イオン交換体の構造を図1に比較する。

グラフト重合法は, 主鎖 (幹ポリマー) の性質 (例えば, 物理的強度) を損なうことなく, グラフト高分子鎖 (枝ポリマー) を導入して新しい機能 (例えば, 分離機能) を付与できるので, たいへん強力な高分子改質法である。放射線を利用して幹ポリマーにラジカルをつくる放射線グラフト重合法は, 物理的にも化学的にも安定な材質の基材に, その形状を問わずに, 機能を有する高分子鎖を導入できるので, グラフト重合法のなかでも特に有効である。グラフト高分子鎖は, 架橋されていないので, 分子やイオンの拡散を制限することなく, フレキシブルなイオン交換サイトを与えることが期待される。

本研究の目的はつぎの2点である。(1)放射線グラフト重合法を適用してイオン交換基を導入するための反応経路を探索すること, および(2)尿素の透過性そしてタンパク質の吸着性からイオン交換基をもつグラフト高分子鎖の特性を解明することである。

## 2. 放射線グラフト重合法によるイオン交換膜の合成

放射線グラフト重合法によって高分子基材にイオン交換基を導入するには2つの反応経路 (図2) がある。(1)放射線を基材に照射してラジカルをつくり, そこへイオン交換基をもつモノマーをグラフト重合する経路と, (2)前駆体モノマー (例えば, エポキシ基をもつモノマー) をグラフト重合後, イオン交換基を導入する経路がある。反応経路(1)はたいへん有利である。しかしながら, 疎水性の基材 (例えば, ポリエチレン) にイオン交換基と

いう親水基をもったモノマーを直接にグラフト重合反応させると、反応性が低いので、共グラフト重合という工夫が必要になる(図3)。反応経路(2)の利点は、グラフト高分子鎖中でエポキシ基を多種類の官能基に変換できることである。例えば、イオン交換基(スルホン酸基やジエチルアミノ基)に隣接して親水基を導入できる。ただし、そのぶん反応ステップ数が増える。

## 2.1 イオン交換基をもつモノマーのグラフト重合

基材として非多孔性低密度ポリエチレンフィルム(膜厚25 $\mu\text{m}$ )を用いた。疎水性の基材にイオン交換基をもつモノマーを重合させるときには、親水性のモノマーを共グラフト重合することが有効である。基材に電子線を200kGy照射した。第四級アンモニウム塩(トリメチルアンモニウムクロライド)基をもつビニルモノマー(vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride,  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$ , VBTAC)をアルコール性水酸基をもつビニルモノマー(2-hydroxyethyl methacrylate,  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , HEMA)と混ぜた溶液に照射基材を浸した。反応温度は70 $^\circ\text{C}$ とした。所定時間後、膜を取り出して洗浄した。グラフト重合前後の膜の重量変化から、次式で定義されるグラフト率を算出した。

$$\text{グラフト率}(\%) = 100 [ (\text{増加した重量}) / (\text{基材重量}) ]$$

ここで、増加した重量は、VBTACとHEMAグラフト高分子鎖の合計重量である。得られた膜をVBTAC/HEMA膜とよぶ。膜の総イオン交換容量と中性塩分解容量を測定することによって、VBTACとHEMAのモル比を算出した。また、湿润時と乾燥時の膜の重量を測定して、次式から含水率を算出した。

$$\text{含水率}(\%) = 100 [ (\text{湿润重量} - \text{乾燥重量}) / (\text{湿润重量}) ]$$

グラフト率115%のVBTAC/HEMA膜の場合、VBTAC/HEMAのモル比は約0.3であった。このとき交換基(トリメチルアンモニウム塩基)密度は0.82mol/kg-Cl型であった。グラフト重合反応に伴い、膜厚が34 $\mu\text{m}$ に膨らんだ。また、含水率は53%で、市販のアニオン交換膜(旭化成工業製)27%に比較して、2倍であった。

強酸性カチオン交換基であるスルホン酸基をもつビニルモノマー(sodium styrenesulfonate,  $\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , SSS)をポリエチレン基材にグラフト重合するときにも、親水性のビニルモノマーであるアクリル酸(acrylic acid,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ , AAc)あるいはHEMAを共グラフト重合させて、スルホン酸基密度2.5mol/kgの膜を得ることができた。

## 2.2 前駆体モノマーのグラフト重合とそれにつづくイオン交換基導入反応

基材として多孔性ポリエチレン中空糸膜(内径1.95mm, 外径3.01mm, 平均孔径0.34 $\mu\text{m}$ , 空孔率70%)を用いた。前駆体モノマーとしてエポキシ基をもつビニルモノマー(glycid

yl methacrylate, GMA) を使った。基材に電子線を200kGy照射後、10 (v/v) %GMA/メタノール液に照射基材を浸した。反応温度は40°Cとした。グラフト重合前後の膜の重量変化からGMAグラフト率を算出した。得られる膜をGMAグラフト膜とよぶ。

スルホン酸基を導入するために、亜硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 溶液にGMAグラフト膜を浸して、エポキシ基の一部をスルホン酸基に変換した。残存するエポキシ基に水を付加してジオール基に変換した。転化率とスルホン酸基密度を次式で定義した。

$$\text{転化率 (\%)} = 100 \left[ \frac{\text{(スルホン酸基モル数)}}{\text{(はじめのエポキシ基モル数)}} \right]$$

$$\text{スルホン酸基密度 (mol/kg)} = \frac{\text{(スルホン酸基モル数)}}{\text{(H型膜重量)}}$$

GMAグラフト率150%、転化率26%のときスルホン酸基密度は0.77mol/kgであった。グラフト重合反応とイオン交換基導入反応に伴い、膜が膨潤し、内径、外径はそれぞれ2.3、3.9mmとなった。また、多孔性膜の透過流束は、基材膜のその77% (透過圧力0.1MPaのとき2.2m/h) であった。

同様に、弱塩基性アニオン交換基としてジエチルアミノ基 ( $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) を導入するために、GMAグラフト膜をジエチルアミン液に浸した。続いてエタノールアミン ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ) と反応させて、膜を親水化した。さらに、ベンジルクロライド ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ) と反応させて強塩基性アニオン交換膜を得ることができた。

### 3. イオン交換基をもつグラフト高分子鎖の特性評価

非多孔性および多孔性のポリエチレン基材にイオン交換基をもつグラフト高分子鎖を付与した。非多孔性イオン交換膜なら、拡散あるいは電気透析用の膜として使用できる。一方、多孔性イオン交換膜なら、液を膜に透過できるので、イオン交換樹脂ビーズとは違って、拡散移動抵抗が無視できるイオン交換操作を実現できる。

#### 3.1 尿素とアニオンの透過性

アニオン交換膜 (VBTAC/HEMA膜) に電氣的に中性である尿素を透過させて、その透過速度を測定した。VBTAC/HEMAグラフト高分子鎖が非多孔性ポリエチレン基材に侵入することによって生成するマイクロポアの様子を推察できる。実用的に、この膜は腹膜透析 (PD, Peritoneal Dialysis) で使う透析液の再生システムに不可欠な材料である。

容量 (150mL) 同一のガラスセルの間にVBTAC/HEMA膜を挟んで、片方に尿素とリン酸イオンを含む生理食塩水、もう一方にNaClを含む等張の水溶液を入れて、拡散透析の実験をおこなった。両セルの尿素とイオン (リン酸イオン, カリウムイオン) の濃度を追跡した

（図4）．カリウムイオンは膜を透過しなかった．尿素とリン酸イオンの総括物質移動係数  $K$  を次式から算出した．

$$\begin{aligned} & \text{総括物質移動係数 } K \text{ (m/s)} \\ & = [-\ln(1 - 2C_2/C_{1,0})] V / 2At \end{aligned}$$

ここで、 $C_{1,0}$ 、 $C_2$ はそれぞれ供給液側の初期濃度、透析液側の濃度、また、 $A$ 、 $t$ 、 $V$ はそれぞれ、膜面積、透析時間、液体積である．横軸にグラフト率、縦軸に  $K$  をとって図5に示す．グラフト率40%でまずリン酸イオンが、そしてグラフト率70%で尿素が膜を透過するようになった．グラフト率が増加して、VBTA/HEMAグラフト高分子鎖が膜を貫通し、カチオンを排除しつつ、尿素やリン酸イオンを透過させる空間（マイクロポア）をつくったと考えている．

### 3.2 タンパク質の吸着性

タンパク質は固有の等電点 (pI) をもち、溶液のpHとの差で表面電荷密度が変わる．また、金属イオンに比べて、分子サイズが10nm程度で大きい．多孔性イオン交換膜にタンパク質溶液を透過させてイオン交換吸着させた．イオン交換基をもつグラフト高分子鎖へ吸着するタンパク質の速度や吸着容量を測定した．タンパク質の吸着容量からグラフト高分子鎖の形態を推察することができる．実用的に、この膜は、イオン交換ビーズに替わって、タンパク質を高速で回収できる膜として有効である．

スルホン酸基をもつ多孔性中空糸膜 (SS膜) をI字状に張って、片端を定流量シリンジポンプにつなぎ、もう一端をシールした．一定流量 (10~100mL/h) で、タンパク質溶液 (リゾチーム (Mr=14300, pI=11) のリン酸緩衝液 (pH=6)) を中空糸膜の内面から外面へ透過させた．次式から計算される滞留時間  $t_r$  は87~8.7秒であった．

$$\text{滞留時間 } t_r = (\text{膜の孔体積}) / (\text{液流量})$$

膜外面から流出する溶液中のタンパク質濃度を連続的に測定した．流出液中のタンパク質濃度が膜内面からの流入液中のタンパク質濃度に等しくなった時点で吸着操作を止めた．緩衝液を透過させて膜を洗浄した後、0.5M塩化ナトリウムを含む緩衝液を膜に透過させて吸着したリゾチームを溶出させた．この一連の操作 (吸着-洗浄-溶出) での流出液中のタンパク質濃度の変化を図6に示す．ここで、横軸には流出液量を膜体積で割った値、縦軸には流出液の流入液に対するタンパク質濃度比をとった．透過流量を変えても、すなわち滞留時間を変えても、破過曲線と溶出曲線の形は変化しなかった．これは、滞留時間が短くなるとそれだけ吸着速度が向上したことを意味している．多孔性イオン交換膜は、イオン交換ビーズを充填したカラムによるタンパク質回収では実現できない性能を示した．

SS膜のスルホン酸基密度を0.14~0.77mol/kgの範囲で変えて、タンパク質の吸着容量を

破過曲線から算出した。スルホン酸基密度が高くなるにつれて、リゾチームの吸着容量が増大した。これは、イオン交換基同士が反発して、グラフト高分子鎖が孔の中心に向かって伸長したため、グラフト高分子鎖間にタンパク質が包み込まれるように多層で吸着した（テンタクル吸着, tentacle bindingとよぶ）と考えている。グラフト率150%、スルホン酸基密度0.77mol/kgのSS膜にリゾチームが11層分、吸着した。リゾチームの分子サイズ（ $3.0 \times 3.0 \times 4.5$ nm）から考えて、グラフト高分子鎖の長さは少なくとも $0.05 \mu\text{m}$ はある。

吸着と溶出を繰り返しても、各回での吸着量が一定で、しかも溶出率が100%であった。したがって、イオン交換基をもつグラフト高分子鎖は、緩衝液とNaClを含む緩衝液が透過するのに対応して、伸長と収縮を可逆的に繰り返すことがわかった。

テンタクル吸着構造は、ジエチルアミノ基をもつグラフト高分子鎖へのアルブミンやウレアーゼの吸着でも見い出された。したがって、イオン交換基をもつグラフト高分子鎖にとって特別なコンフォメーションではない。実用的に、こうした膜を使ってタンパク質を回収すると、高容量の回収が達成できるのでたいへん都合がよい。

#### 4. 結言

スチレン-ジビニルベンゼン共重合体をマトリクスにした架橋型イオン交換膜がこれまで多用されてきた。新しいニーズに対応するために、架橋型だけでなくグラフト型イオン交換膜の設計が必要と考えて研究を進めた。まず、放射線グラフト重合法を適用することによって、非多孔性平膜、多孔性中空糸膜などさまざまな形状のイオン交換膜を合成した。つぎに、グラフト重合反応やそれに続くイオン交換基導入反応を最適化することにより、イオン交換基をもつグラフト高分子鎖が水の入り込む空間、あるいはタンパク質を包み込む空間を提供できることを示した。放射線グラフト重合法は反応条件が穏和であり、また製造コストが合理的であるので、今後おおいに利用されるべき手法である。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導くださいました日本原子力研究所高崎研究所照射利用開発室の須郷高信氏に心より感謝いたします。

#### 引用文献（関連の著者らの発表論文）

- 1) Yamagishi, H. et al., J. Membrane Sci., 85, 71-80(1993).
- 2) Lee, W. et al., J. Membrane Sci., 81, 295-305(1993).
- 3) Tsuneda, S. et al., Ind. Eng. Chem. Res., 32, 1464-1470(1993).
- 4) Shinano, H., et al., Biotechnol. Prog., 9, 193-198(1993).
- 5) Tsuneda, S. et al., Biotechnol. Prog., 10, 76-81(1994).

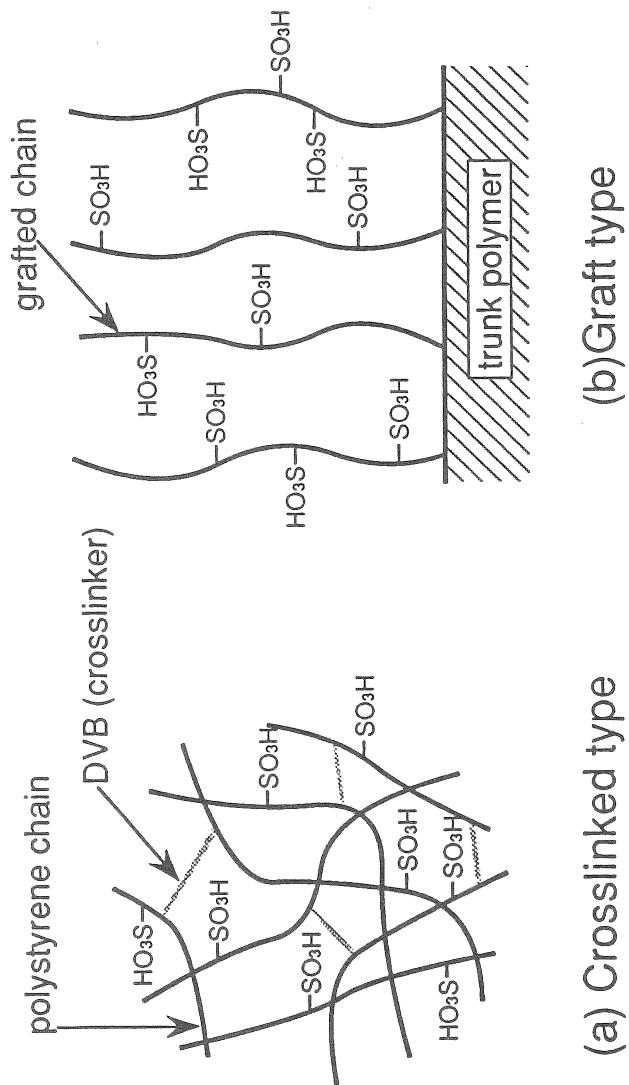


図1 架橋型とグラフト型イオン交換材料の構造の比較



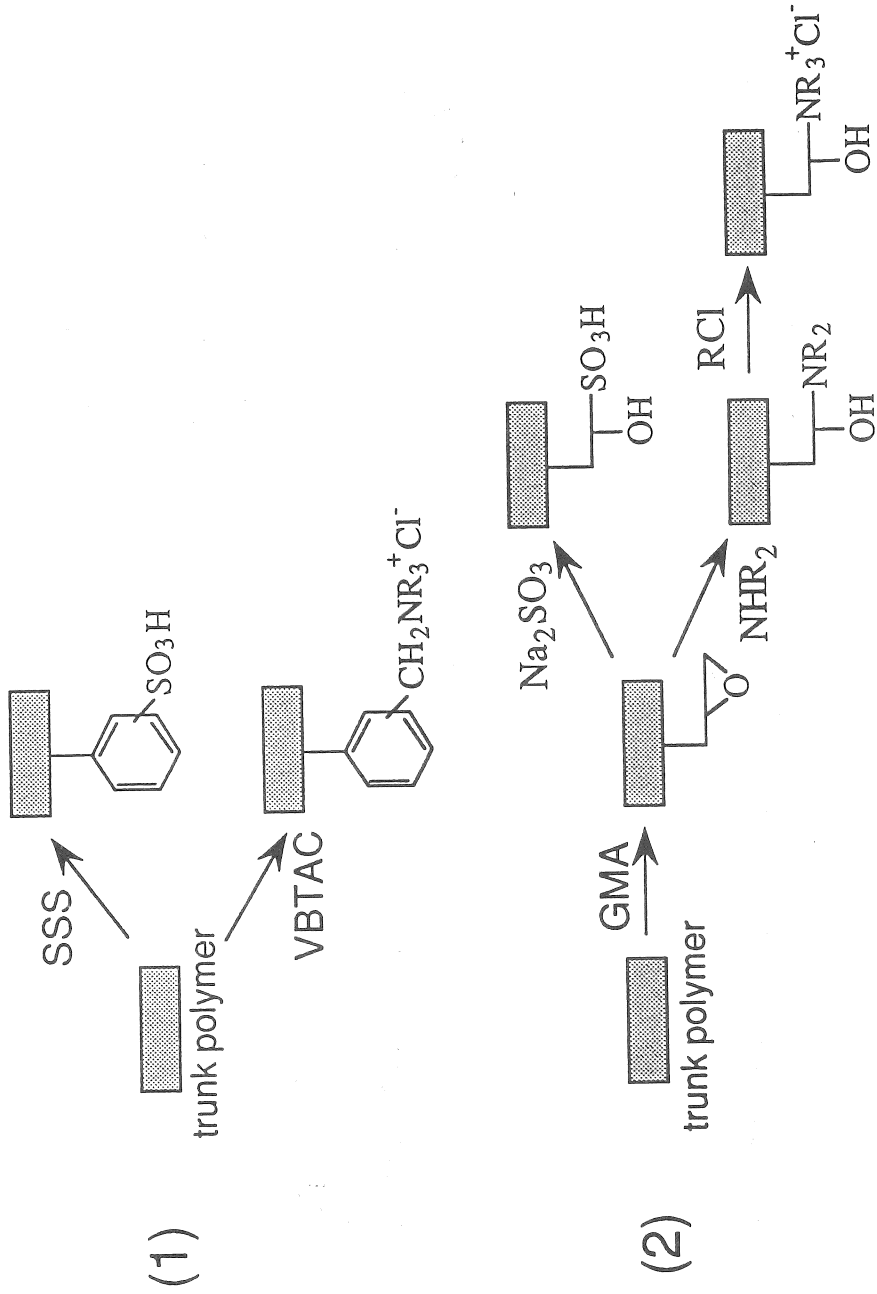


図2 放射線グラフト重合法による高分子基材へのイオン交換基の導入

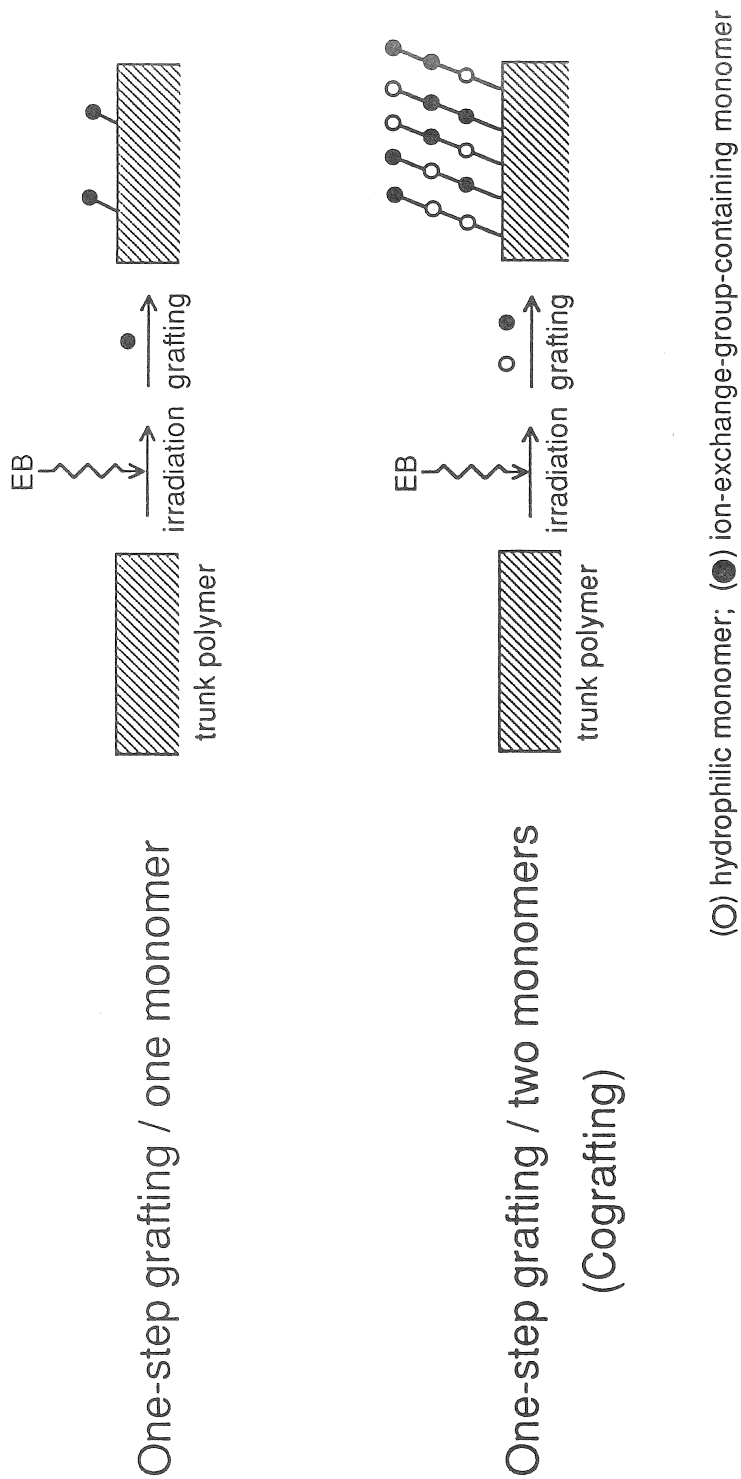


図3 共グラフト重合法

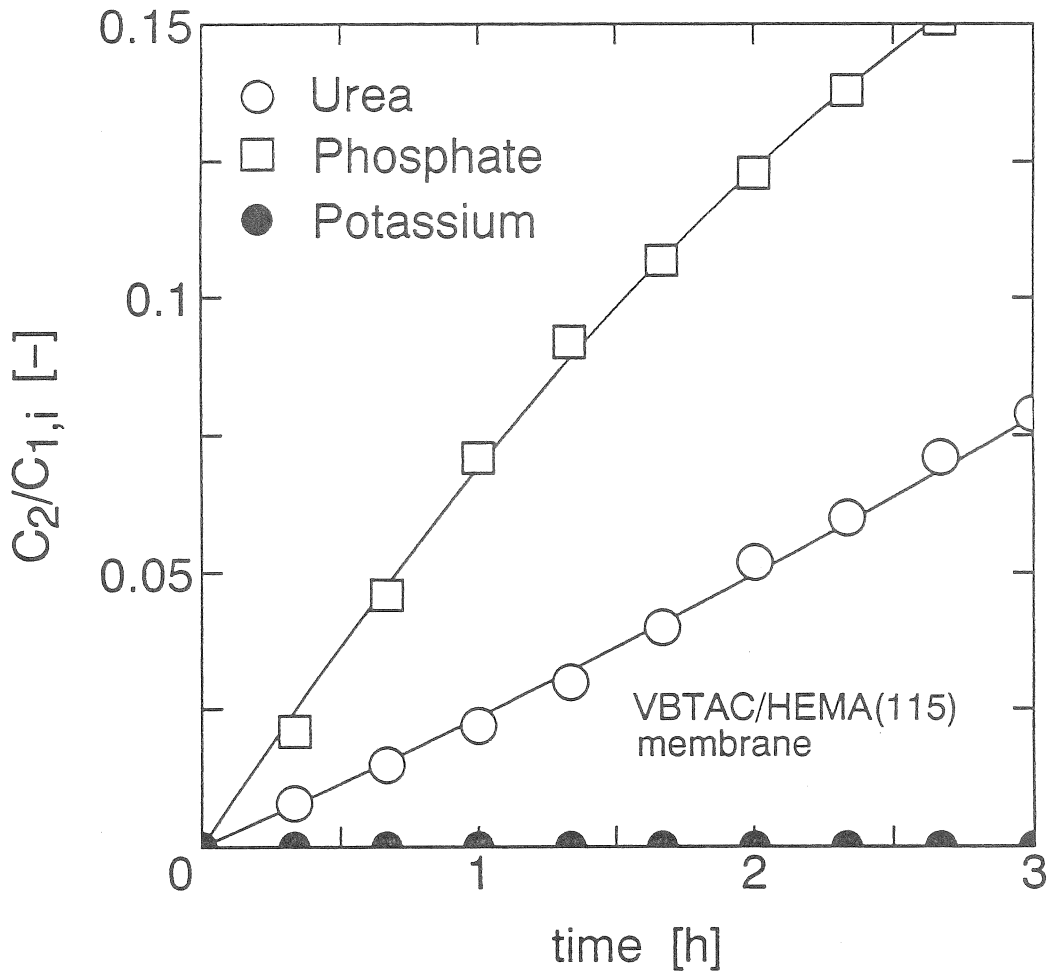


図4 尿素透過性アニオン交換膜を使った拡散透析

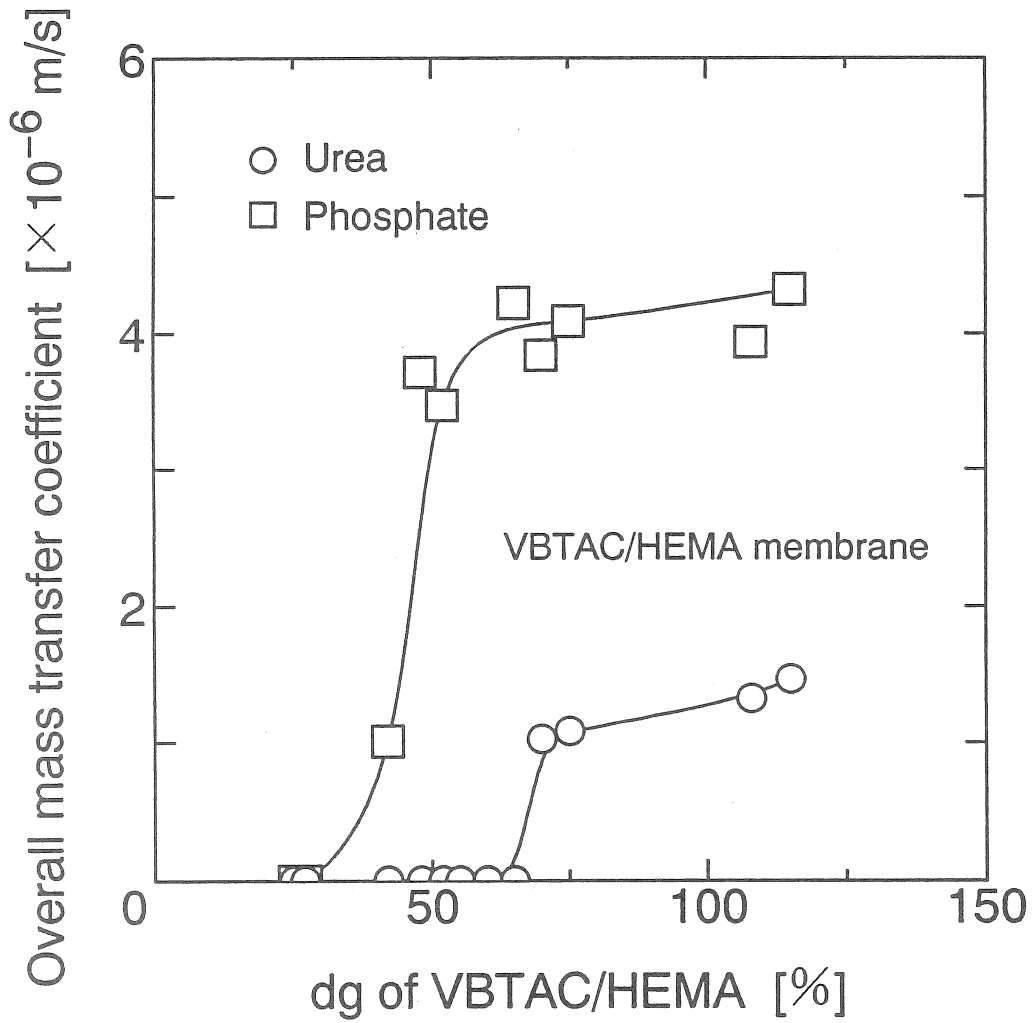


図5 総括物質移動係数のグラフト率依存性

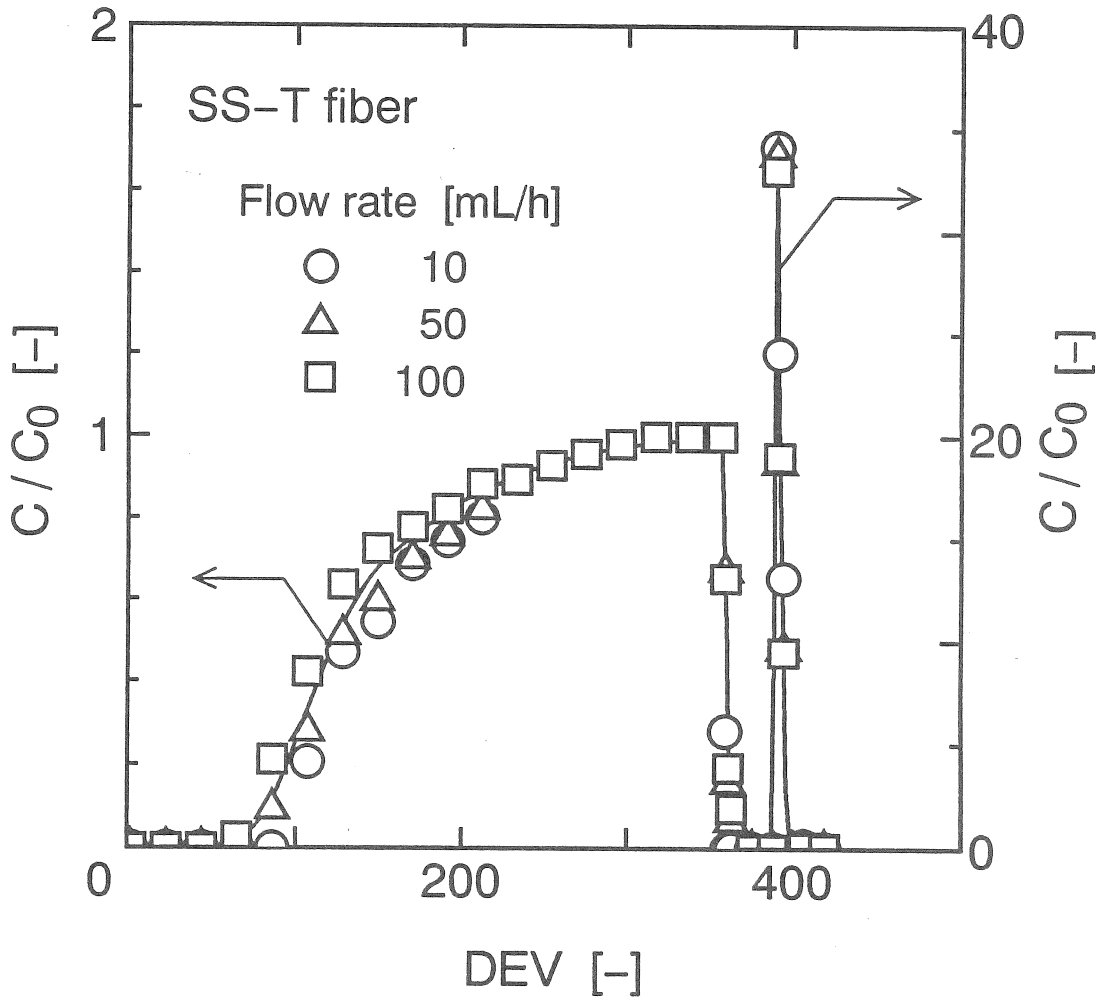


図6 多孔性スルホン型イオン交換膜を使ったリゾチームの吸着および溶出

## Design of High-Performance Ion-Exchange Membranes by Optimization of Radiation-Induced Graft Polymerization

**Kyoichi Saito**

*Department of Speciality Materials, Chiba University*

**Satoshi Tsuneda, William Lee**

*Department of Chemistry and Biotechnology, University of Tokyo*

Though the crosslinked ion-exchange membrane based on the styrene (St)-divinyl benzene (DVB) copolymer matrix is widely used, its crosslinked polymer structure has limited the diffusion of molecule and ion. Therefore, in order to satisfy new needs for ion-exchange, research and development on the design of a graft-type, different from the conventional crosslinked-type ion exchanger is necessary.

Radiation-induced graft polymerization (RIGP) has been one of the methods for preparing new materials containing functional moieties on the polymer chains grafted on a variety of physically and chemically trunk polymers. By applying the pre-irradiation grafting method, a quaternary ammonium salt group and a sulfonic acid group were introduced onto a nonporous polyethylene film and a porous polyethylene hollow fiber, respectively. Since the reaction rate of direct grafting of the hydrophilic ion-exchange groups-containing monomers onto the hydrophobic base polymers is low, a cograftering method is proposed.

Generally, there are two methods, direct or indirect, for investigating the characteristics of the grafted polymer chain containing ion-exchange groups. Unfortunately, it is difficult to isolate the polymer chain of the ion-exchange membrane prepared for practical use. As a result, the indirect method for examining the ion-exchange characteristic of the grafted polymer chain is useful for designing ion-exchange membrane by RIGP as well as in evaluating the grafted polymer chain.

First, we had developed a nonporous anion-exchange membrane for the regeneration system of dialysate used in peritoneal dialysis. The permeability of urea was investigated by alternating the density of grafted polymer chain that contained quaternary ammonium salt groups. Second, a porous ion-exchange membrane for high-speed protein recovery was developed. The adsorption amount of protein was examined by changing the density of sulfonic-acid-group-containing grafted polymer chain.

By optimizing the graft polymerization reaction and the subsequent introduction reaction of ion-exchange group, the grafted polymer chains containing ion-exchange groups were able to provide spaces for the permeation of urea or holding of protein. Because of its mild reaction condition and reasonable production cost, RIGP is a promising method for preparation of novel graft-type functional materials.