

両親媒性エラストマーによる溶質透過性を制御した 分離膜の創製

甲南大学 渡邊 順司



渡邊順司氏

溶質分子の大きさを識別して透過性を制御している膜は、半透膜もしくは分子ふるい膜として知られている。しかしながら分子量が同程度の低分子化合物においては、膜を透過してしまうためにこれらを分離することはできなかった。また、膜に用いられる高分子の多くは疎水性を示すため、水溶液を対象として分離する場合には透過速度が低く、透過速度の向上も併せて必要となっていた。

受賞者は、両親媒性のエラストマーをブレンドした膜を創製することにより、低分子化合物の極性の違いを利用した膜分離と膜の親水化を同時に実現できることを見いだした。親水鎖と疎水鎖を有する両親媒性の高分子化合物は、水のような極性溶媒中において疎水鎖の凝集による疎水場を形成すると同時に、親水鎖で被覆された会合体となる。この会合体内部の疎水場は、極性の低い化合物を溶解させることが可能であるため、この会合体を溶質透過膜に分散できれば、化合物の極性の違いを識別して捕捉できる。すなわち、分子量に大きな違いがない低分子化合物が、分子の極性の違いにより分離可能となる。さらに、会合体は親水鎖で被覆されており、溶質透過膜の内部に親水性を付与できるため、膜内への水の浸透と拡散性が向上し、水の透過速度を速くできる。以下にその詳細を記す。

(1) 両親媒性高分子の設計と会合体の形成

両親媒性高分子の基本設計は、多様な分子設計が可能となるグラフト型を採用した。N-ヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAA) の側鎖の末端水酸基を開始点とし、環状モノマーであるトリメチレンカーボネート (TMC) を塩基性触媒存在下で開環重合を行い、HEAAの側鎖に重合度が10のポリトリメチレンカーボネート (PTMC) 鎖を有するマクロモノマー (HEAA-PTMC) を合成した。このマクロモノマーをHEAAと共重合を行い、グラフトポリマー Poly (HEAA-co-HEAA-PTMC) (PHT) を合成した。得られたグラフトポリマー中のマクロモノマー組成は15 mol%であった。非プロトン性の極性溶媒である1-メチル-2-ピロリドン (NMP) にグラフトポリマーを溶解し、動的光散乱法により粒子径を測定した結果800 nm程度であり、極性溶媒中で2次凝集を起こした会合体が形成していることが明らかとなった。

(2) 両親媒性高分子のブレンドによる多孔性溶質透過膜の創製と水の透過性の解析

溶質透過膜の基盤材料としてポリスルホン (PSf) を選択し、このNMP溶液をガラス基板に塗布後、水中に浸漬してNMPと水の溶媒置換により多孔質構造を

有する膜を作製した。基板に塗布した際に空気と接触していた面は、溶媒がわずかに揮発して薄膜化し、分子ふるい機能を有する緻密膜が形成される。この多孔性溶質透過膜の形成過程において、両親媒性高分子をPSfに対して10 wt%ブレンドすると多孔性の支持層と分子ふるい機能を有する緻密層からなる膜厚50 μm 、最大空孔5 μm 程度、サブミクロンサイズの無数の空孔を有する膜が得られた。膜表面の静的接触角測定の結果から、両親媒性高分子のブレンドにより接触角が約20度低下し、親水化していることが明らかとなった。また200 kPaの加圧環境下において、水の透過流速は8 $\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$ となり、PHTのブレンドにより8倍の値を示した。さらにPHTをブレンドした膜は、300 kPaまでの加圧条件下において破断することなく、優れた機械的強度を示した。ブレンドした両親媒性高分子のグラフト鎖のガラス転移温度が低く、エラストマーとしての性質を示しているためと考えられた。

(3) 分子の極性の違いに基づく選択的な分子透過性の解析

蛍光分子であるフルオレセイン (FITC) で標識された種々の分子量 (600から200,000まで5種類) のデキストラン (FITC-DEX) の透過実験から、透過膜の分画分子量は10,000であった。また、分子量が同程度でありながら極性のみが異なる低分子化合物の選択透過実験には、オクタノール-水分配係数から、疎水性のベーシックブルー7 (分子量514, BB7) と親水性のアルラレッド (分子量496, AR) を用いて解析した。その結果、溶質透過性は親水性のARの場合は両親媒性高分子をブレンドしていないPSf膜の場合と有意差がなかったのに対して、疎水性のBB7の場合はPSf膜の透過率に対して25%にまで低下することが明らかとなった。このことはBB7分子が膜内部に捕捉されたことを示していた。さらに、BB7とARを等濃度でブレンドした混合溶液を用いた透過性試験の結果から、ARは膜を透過したのに対してBB7の透過は認められなかった。

以上のように、受賞者は、両親媒性のエラストマーをブレンドした多孔性の溶質透過膜を創製し、分子量が同程度の溶質分子に対して、その極性の違いを利用した膜分離を実現した。この膜を用いることにより低分子の有機化合物のみならず、タンパク質のような高分子にも適用できる基盤技術になると期待される。

最後に、本受賞にあたり、研究室所属の大学院生および学部卒研究生の皆さんのご協力に感謝申し上げます。