

## グラフト化ヒドロゲル膜による物質分離と有機及び金属イオンの吸着除去

山田和典(応用分子化学科)

## 【結論】

合成膜を用いた膜分離技術は近年、省エネルギー化、環境保全、医療工学などの広い領域に渡る技術として注目されている。この中で、イオン解離基をもつ合成膜を用いた pH 差や電位差を駆動力とした系や化学反応を利用した物質透過制御が検討され、電気輸送、上り坂輸送、イオン及びキレート吸着などによるイオン化合物の選択分離・濃縮について幅広く多方面に渡っての研究が行われている。しかし、従来のイオン交換膜を用いた研究では、金属イオンやハロゲン化物イオンなどの低分子イオンが多く用いられ、有機イオンのような比較的分子量の大きいイオンの透過性や分離・濃縮特性についての研究が少ないのが現状である。

多くのイオン交換膜は、イオン性解離基をもつモノマーの疎水性モノマーとの共重合、高分子電解質の水不溶性高分子とのブレンドや架橋化などによって製膜化されるが、力学的安定性の向上と過度な膨潤を避けるために高度に架橋される場合が多く、透過物質の分子量が大きいほど、透過性が低下する傾向にある。これに対してグラフト共重合体では性質の異なる2種類の高分子鎖を架橋剤を用いることなく相溶でき、本研究で用いられている光グラフト重合法では、基質としてポリエチレン (PE) フィルムを用いると、PE フィルム全体が改質させ、基質である PE 本来の力学的強度とグラフト鎖の特性を併せ持つので、グラフト化 PE フィルムは水膨潤状態でも実用的強度を保持した機能性膜として期待できる。また、プラズマ処理との併用により延伸ポリテトラフルオロエチレン (ePTFE) フィルムへのグラフト重合が可能であり、さらに高い強度を有する機能性膜の調製が可能である。この方法によって調製したグラフト化フィルムは、調製時に架橋剤を用いていないので、高い透過性や吸着性が発現すると考えられる。これまでにメタクリル酸 (MAA) やメタクリル酸-2-ジメチルアミノエチル (DMAEMA) をグラフト重合した PE (PE-g-PMAA と PE-g-PDMAEMA) フィルムを用いた温度、pH、電位差などによる有機電解質の透過制御[1]、選択分離、濃縮[2~5]が可能であることを明らかにしてきた。しかし、グラフト重合することによって PE フィルムに導入されたグラフト鎖中の官能基を利用するだけでは、機能製膜としての利用範囲が限定されるので、グラフト鎖中の官能基を化学改質して新規の官能基へ変換できれば、機能製膜としての応用範囲は更に拡大される。そこで、本報告では、グラフト化 PE フィルムによる金属イオンや有機イオン化合物の選択分離、吸・脱着と膜などを目的として (1)PE-g-PDMAEMA フィルムによる pH と温度変化を利用したアニオン染料の吸・脱着、(2)グラフト化 PE フィルムによる有機電解質の選択分離、(3)染料配位子を結合したグラフト化 PE フィルムによる金属イオンの吸着などについてまとめ、以下に述べる。

## 【実験】

## 1. 光グラフト重合によるグラフト化膜の調製

厚さ 30 $\mu\text{m}$ 、密度 0.924g/cm<sup>3</sup>の低密度 PE フィルムと厚さ 100 $\mu\text{m}$ 、孔径 30 $\mu\text{m}$ 、空隙率 30% (いずれも公称値)の多孔質 PE(pPE)フィルムを基質として利用した。PE と pPE フィルムを純水、メタノール、アセトンの順で洗浄した後、減圧乾燥した。グラフト重合に使用したモノマーは MAA、DMAEMA 及びメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (HEMA) である。増感剤であるベンゾフェノン 0.25 g を溶解したアセトン溶液に PE と pPE フィルムを 1 分間浸漬することによってフィルム表面に増感剤を塗布した。純水を溶媒として濃度 1.0M のモノマー溶液を調製し、DMAEMA では PDMAEMA の溶解性を高くするため、溶液の pH を濃塩酸で 8.0 に調整した。また、HEMA のグラフト重合では 20vol% のメタノールを溶媒として使用した[6]。Pyrex 製のガラス反応管中で増感剤を塗布した PE と pPE フィルムをモノマー溶液に浸漬した後、60 $^{\circ}\text{C}$ で 400W 高圧水銀灯からの紫外線照射によって光グラフト重合を行った。

## 2. イオン吸着による有機アニオンの吸・脱着

DMAEMA グラフト化 PE (PE-g-PDMAAEMA) フィルムによるスルホン基数の異なる 3 種類の染料物質の (スルホン基数 1 : メタニルイエロー[MY], 2 : サンセットイエロー[SY], 3 : アマランス[AM]) に対する吸・脱着実験から、pH 変化による吸・脱着と反復利用及び温度変化を利用した熱再生特性を検討した。25°C で初期 pH を 2.0~12.0 に設定した容量 50cm<sup>3</sup>、濃度 0.5mM の染料水溶液に PE-g-PDMAAEMA フィルムを浸漬し、所定時間ごとに吸光度を測定することによって吸着量を求めた。また、pH 3.0 で 3 種類の染料をイオン吸着した PE-g-PDMAAEMA フィルムを pH 2.0~13.0 の HCl または NaOH 水溶液に浸漬し、脱着量を経時的に測定した。また、吸着平衡に達した PE-g-PDMAAEMA フィルムを所定温度 (40~80°C) と 25°C の純水に交互に浸漬させることによって脱着と熱再生特性を検討した。

### 3. グラフト化フィルムを用いた透過制御と選択分離

pH によってグラフト鎖と透過物質中のイオン性基の解離 (プロトン化) 挙動が変化するため、PE-g-PDMAAEMA や PE-g-PMAA フィルムの有機電解質に対する透過性は、pH に対して高い依存性を示す。従って、グラフト化フィルムを介した pH 差を推進力として利用することによって透過性の制御や選択分離が可能となる。PE-g-PDMAAEMA と MAA グラフト化 PE (PE-g-PMAA) フィルムの有機電解質 (p-アミノ安息香酸 (p-ABA)、フェニルアラニン、ベンゼンスルホン酸 (BSA) などの有機電解質に対する透過の pH 依存性を評価した後、PE-g-PDMAAEMA と PE-g-PMAA フィルムを併用した 3 槽型セルによる選択分離実験を行った[7]。

### 4. 染料配位子を利用した金属イオンの吸着

PE フィルムに比べて比表面積の大きい pPE フィルムに HEMA を光グラフト重合した後、染料配位子であるチバクロンブルー (CB) を共有結合させた。CB は金属イオンをキレート吸着する染料配位子であり、この吸着サイトにキレート結合した Fe<sup>3+</sup>イオンがフラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) 中のリン酸基やプロトポルフィリン環に対して高い親和性を示すので、構造中にこれらの骨格を有するグルコースオキシダーゼ (GOD) やカタラーゼなどの酵素に対して高い吸着性を示すと考えられ、タンパク質分離への応用も期待できる[8,9]。pPE-g-PHEMA フィルムを CB0.30 g を含む 1.0M の NaOH 水溶液 100cm<sup>3</sup> 中に浸漬して 80°C で所定時間反応させることによって PHMEA グラフト鎖中の側鎖末端の-OH 基に CB を結合させた。CB を結合した pPE-g-PHEMA (CB-(pPE-g-PHEMA)) フィルムを pH1.0~5.0 の緩衝溶液 (I=0.05M) 中で膨潤させた後、0.1MFeCl<sub>3</sub> 緩衝溶液に入れ、所定時間ごとに Fe<sup>3+</sup>イオンの吸着量を求めた。

## 【結果及び考察】

### 1. イオン吸着による有機アニオンの吸・脱着

3 種類の染料 (MY, SY 及び AM) 水溶液に PE-g-PDMAAEMA フィルムを浸漬すると、浸漬時間とともに吸着量は増加した後、吸着平衡に達した。初期 pH を 2.0~12.0 に調整した濃度 0.5mM の染料水溶液中で吸着実験を行った際の染料アニオンの吸着量は平衡 pH3.0 で最大となった。これは pH が上昇するとともに PDMAAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基のプロトン化度が低下するためであり、pH3.0 以下では pH を調整のために加えた HCl によるイオン強度の増加が吸着量の低下を引き起こしたと考えられる。また、染料分子中のスルホン基数が少ないほど、平衡吸着量は高くなった。これは染料アニオンの吸着は PE フィルムの表面近傍に位置するグラフト鎖に対して起こり、スルホン基数が増加すると、プロトン化したジメチルアミノ基にイオン結合した染料アニオン中のフリーなスルホン基と媒体中の染料アニオン間での静電的反発効果が吸着量を低下させると考えられる。更に、吸着反応の反応次数を一次として吸着速度定数を求めた結果、いずれの染料アニオンに対しても平衡 pH6 前後で最大となったが、スルホン基数の多い分子ほど、吸着がフィルムの表面に限定される傾向があるため、吸着平衡に達する時間が短くなり、吸着速度定数は大きくなった[10]。さらに、3 種類の染料アニオンに対する吸着実験を 20~50°C で行い、求めた平衡時の吸着量と吸着速度定数を表 1 にまとめた。吸着量は温度が高いほど短時間で急激に上昇し、平衡時間に達する時間が短縮した。また、平衡

表 1 PE-g-PDMAAEMA フィルムへの MY, SY 及び AM の吸着の温度依存性

		温度 (°C)			
		20	30	40	50
MY	吸着量 (mmol/g-dry film)	3.82	3.52	3.48	3.36
	吸着速度定数 × 10 <sup>5</sup> (1/s)	2.560	4.701	7.331	10.77
SY	吸着量 (mmol/g-dry film)	1.81	1.78	1.71	1.63
	吸着速度定数 × 10 <sup>5</sup> (1/s)	4.204	5.949	8.601	11.22
AM	吸着量 (mmol/g-dry film)	1.26	1.22	1.20	1.18
	吸着速度定数 × 10 <sup>5</sup> (1/s)	5.641	9.138	12.20	14.97

吸着量は熱応答性を示す PDMAEMA グラフト鎖の収縮によりわずかに低下した。また、各温度で求めた吸着速度定数  $k$  を温度の逆数 ( $1/T$ ) に対する関係は、いずれの染料アニオンに対しても直線関係となり、pH3 での PDMAEMA グラフト鎖の収縮は連続的であると考えられる。さらに、直線の傾きから求めた活性化エネルギー値はスルホン基数が少ない染料アニオンほど高く、この結果から、スルホン基数が少ない染料アニオンほど吸着の温度に対する依存性が高いと言える。

pH3.0 で染料アニオンをイオン吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムからの染料アニオンの脱着率は pH8 以上ではほぼ 100% を達した。この結果から、pH3.0 での吸着と pH11.0 での脱着を繰り返す行くと、PE-g-PDMAEMA フィルムの染料アニオン吸・脱着量はほぼ一定であり、pH 変化を利用してアニオン化合物の吸脱着を繰り返す行い再生可能なイオン交換膜として PE-g-PDMAEMA フィルムが利用できることが明らかとなった[10]。さらに、MY をイオン吸着した PE-g-PDMAEMA フィルムを 25°C の純水で洗浄した後、80°C の純水に浸漬させると、図 1 に示すように、PE-g-

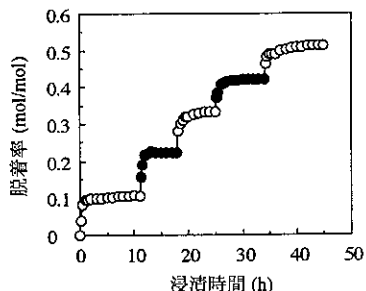


図 1 80°C の純水に浸漬した際 MY の脱着挙動  
25°C で pH3.0 の MY 水溶液で吸着  
80°C の純水で脱着  
実験回数 -  
○: 1, ●: 2, ○: 3, ●: 4, ○: 5

PDMAEMA フィルムからの脱着が観察され、25°C の純水での洗浄と 80°C の純水への浸漬を繰り返すと、再び脱着が起きた。以後、この操作を繰り返す行い、40, 60, 80°C での結果を表 2 にまとめた。各実験操作ごとの脱着率は温度が高いほど大きくなった。脱着率の上昇は温度が高いほど PDMAEMA グラフト鎖中のジメチルアミノ基の脱プロトン化が起こりやすいためと考えられる。これまでこのような温度変化を利用した熱再生特性は主に弱酸性基と弱塩基をもつ両性膜(樹脂)によって報告されているが、このような単一の弱塩基性高分子を用いた熱再生特性の報告例は非常に少なく、今後再生効率と耐熱性(熱安定性)の向上を目指していく予定である。

表 2 40, 60 及び 80°C での純水での MY の脱着

温度(°C)	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目	総脱着量
40	1.8%	2.4%	2.1%	2.2%	1.8%	10.3%
60	5.2%	6.5%	7.0%	5.7%	3.7%	28.1%
80	10.5%	11.7%	10.9%	9.0%	9.2%	51.3%

## 2. グラフト化フィルムによる選択分離

PE-g-PDMAEMA と PE-g-PMAA フィルムを 3 槽型セルに固定し、中央のセルに p-ABA/BSA 混合溶液を入れた。そして、両透過側の初期 pH を変化させて透過挙動を調べた結果、PE-g-PMAA と PE-g-PDMAEMA フィルムを介した透過側の初期 pH をそれぞれ 4.0 と 10.0 に設定した。図 2 に p-ABA と BSA の透過性と供給側と両透過側の pH 変化の経時変化を示す。両透過側の初期 pH を上述の値に設定することで、PE-g-PMAA フィルムは p-ABA を、PE-g-PDMAEMA フィルムは BSA を選択的に透過した。これは、PMAA グラフト鎖中の解離したカルボキシル基と p-ABA カチオンが、また PDMAEMA グラフト鎖中のプロトン化したジメチルアミノ基と BSA アニオンが、静電的に引きつけられやすい pH 条件にあるためと考えられ、pH 差を駆動力とした p-ABA/BSA 混合溶液系での選択分離を行うことができた[7]。

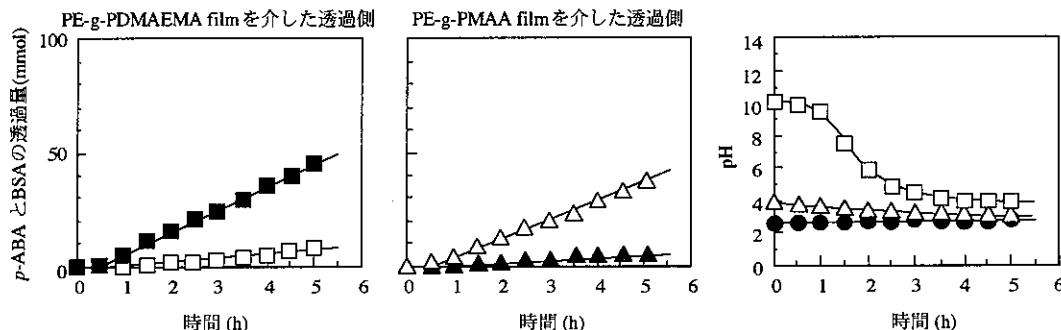


図 2 PE-g-PDMAEMA(グラフト量: 7.5 mmol/g)とPE-g-PMAA(グラフト量: 99 mmol/g)フィルムによる pH 差を利用した p-ABA(□, △)/BSA(■, ▲) 混合溶液からの選択分離  
供給溶液: pH2.67 の p-ABA/BSA 混合溶液  
透過溶液: PE-g-PDMAEMA フィルムを介した透過側は pH10 の NaOH, PE-g-PMAA フィルムを介した透過側は pH4 の HCl

### 3. 染料配位子を利用した金属イオンの吸着

pPE-g-PHEMA フィルムへの染料配位子 CB 結合量は反応時間を変化させることで調節し、高グラフト量の試料では反応時間を延長することで結合率を上昇させた (約 72 時間). CB-(pPE-g-PHEMA) フィルムの  $Fe^{3+}$  イオン吸着は 60 分程度で平衡に達し、pH1.0~5.0 の範囲では pH が高いほど吸着量は上昇した. また、グラフト量を一定 (7.4mmol/g-pPE) として CB 結合率 (1.2~11.5%) を変化させた場合と、CB 結合率 (3.5%) を一定としてグラフト量 (5~50mmol/g-pPE) を変化させた場合で  $Fe^{3+}$  イ

オンの吸着挙動を調べた結果、CB 結合率やグラフト量を増加させることで、 $Fe^{3+}$  イオン吸着量は増加するが、CB 結合率の増加では PHEMA グラフト層の表面近傍に結合した CB による立体障害によって、グラフト量の増加ではグラフト層の厚みの増加による拡散性の低下によって吸着率が低下することが明らかとなった.

さらに、 $Fe^{3+}$  イオン吸着の濃度と温度イオン性を検討した結果、 $FeCl_3$  濃度 (1.2~11.5%) または温度 (10~40°C) が高いほど吸着率は上昇し、Langmuir 吸着等温式の関係から平衡  $FeCl_3$  濃度と吸着率の関係は図 3 に示すように CB 結合率に関わらず直性となり、直線の傾きから求めた吸着定数は表 3 に示すように CB 結合率が高いほど大きくなり、CB 結合率の上昇により  $Fe^{3+}$  イオン吸着が起こりやすくなることを示す. また、温度を上昇させると吸着定数が大きくなることがわかった.

以上の結果から、グラフト重合によって高分子担体に結合したグラフト鎖中の官能基やグラフト鎖の化学的改質によって導入された吸着サイトを利用した有機電解質の選択分離及び有機イオンや金属イオンの吸着除去について幾つかの知見を見いだし、今後種々のグラフト化 PE フィルムを利用した物質除去複合膜システムの構築を検討する.

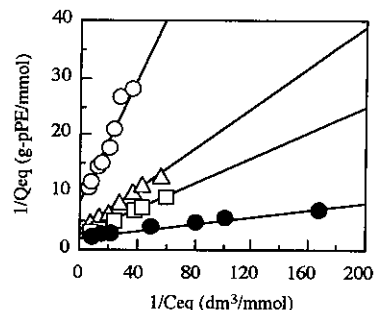


図 3 pH5.0, 30°CにおけるCB結合率の異なるCB-(pPE-g-PHEMA) フィルムでの  $1/C_{eq}$  に対する  $1/Q_{eq}$  の変化  
CB結合率-  
○: 1.2, △: 4.1, □: 7.2, ●: 11.5

表 3  $Fe^{3+}$  イオン飽和吸着量と吸着定数のCB結合率依存性

CB結合率 (%)	$Fe^{3+}$ イオン吸着量 (mmol/g-PE)	吸着定数 ( $dm^3/mmol$ )
1.2	0.12	15
4.1	0.31	20
7.2	0.41	23
11.5	0.42	97

#### 【参考文献】

1. K. Yamada, T. Sato, S. Tatekawa, and M. Hirata, *Polym. Gels Networks*, **2**, 323 (1994).
2. K. Yamada, K. Sato, and M. Hirata, *J. Mater. Sci.*, **34**, 1081 (1999).
3. K. Yamada, K. Sasaki, and M. Hirata, *ACS Symp. Ser.*, **726**, 16 (1999).
4. T. Taki, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 553 (1999).
5. M. Tojo, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **24**, 545 (1999).
6. 藤田義和, 山田和典, 平田光男, 第 50 回高分子討論会, III Pb 054, p3020 (2001).
7. 佐藤公仁, 山田和典, 平田光男, 第 50 回高分子討論会, III Pa 053, p3019 (2001).
8. M. Y. Arica, A. Denizli, B. Salih, E. Piskin, and V. Hasirci, *J. Membrane Sci.*, **129**, 65 (1997).
9. M. Y. Arica, H. N. Testereci, A. Denizli, *J. Chromatography A*, **799**, 83 (1998).
10. M. Tojo, K. Yamada, and M. Hirata, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **26**, 1327 (2001).