

論文内容の概要

論文題目

Thermal Swing Separation Using Thermosensitive Membranes 感温性膜を用いた温度スウィング分離

氏名 崔 龍鎮

サイズにより分離する限外ろ過法では、同等のサイズを持つ溶質の分離は困難である。吸着サイトを利用するアフィニティー吸着法を膜法に応用した例も報告されているが、サイトが全て使われた後に破過するため、脱着のための溶離液の使用が不可欠であり、高い生産性は得られない。さらに、脱着時の変性やコンタミネーションの影響も深刻な系が存在する。本研究で提案する温度スウィング分離システムでは、膜材質と溶質との相互作用を利用し、かつ溶離液を使用せず外部環境変化に応答して分離を行う。pH、イオン強度、温度など環境変化により可逆的に溶質の吸脱着性を示す素材が報告されているが、本研究ではこの外部環境応答素材を用いた分離システムを開発する。

1. 新規温度スウィング分離システムの提案

膜と溶質との相互作用は疎水相互作用であり、細孔表面に数°Cの温度変化により親疎水性が大きく変化する感温性の高分子鎖を固定する。高温で膜表面が疎水性の時には疎水性の溶質が細孔表面に吸着し、膜中で高濃度に濃縮され、親水性の溶質だけが透過する。この後、温度を変化させ膜細孔表面が親水性に変化すると脱着が起こり、膜中に高濃度に濃縮していた溶質が大量に透過する。この温度変化を繰り返すことにより、膜が吸脱着しながら特定成分だけが透過側にパルス的に精製及び濃縮される。また、このシステムに膜表面だけに薄いゲート膜を固定し、組み合わせることにより、より効率的な分離が行えるだろう。吸着時には膜細孔（ゲート）が開き、供給液が膜内を流れ、脱着時にはゲ

ートが閉じることにより、供給液の透過側への漏れを防ぐことができる。本システムでは供給液を常に流す連続操作が可能であり、吸脱着間隔を制御すれば吸着容量にはあまり左右されない。膜表面に固定する材質として、32 °C 付近で可逆的な親疎水性変化を示す N-イソプロピルアクリルアミド(NIPAM)³⁾を用いる。プラズマグラフト重合法により⁴⁾NIPAM を多孔性基材中の細孔表面に固定した膜を作製する。本研究では吸脱着用膜およびゲート膜の 2 種類の膜を開発する。吸脱着用膜では細孔表面に短い NIPAM 鎖を固定し、グラフト鎖膨潤時にも細孔を閉塞せずに細孔表面の親疎水性を変化させる。ゲート膜では細孔表面に長い NIPAM 鎖を固定し、膨潤・収縮により細孔を開閉し、閉塞時には溶質の透過を阻止する。この 2 種類の膜を組み合わせ、上記分離システムを検討する。

2. 感温性多孔膜の構造制御および評価

吸着用膜とゲート膜では、それぞれ異なる機能が必要であり、適した構造も異なる。ここではプラズマグラフトフィリング重合法を用い、多孔基膜の細孔表面に感温性グラフト鎖を固定した。吸着膜では吸着容量を増やすために、ある程度厚い膜厚の基膜に、均一にグラフト鎖を形成する必要がある。さらにグラフト鎖膨潤時にも細孔径をある程度維持し、脱着時の透過抵抗を下げる必要がある。ゲート膜ではグラフト鎖膨潤時に細孔を閉塞し阻止性能を示すとともに、グラフト鎖形成部を薄くしゲート機能を示す領域を薄膜化することにより透過抵抗を下げる必要がある。それぞれの用途のためのグラフト鎖形成部の制御を行った。

ゲート膜に関しては、多孔性ポリエチレン薄膜基材に対して、モノマー溶媒を変化させることにより制御を行った。プラズマグラフト重合反応ではモノマー溶媒の組成を変えることにより反応速度を大きく変えることができる。膜厚が数十ミクロンと薄く細孔径が数十ナノメートルと小さい多孔膜の場合には、モノマー溶媒を変化させることにより細孔内での反応またはモノマー拡散を律速段階とすることができ、グラフト重合相分布の制御が可能であった。

吸着膜に関しては、膨潤時に細孔が閉塞せず吸着容量を確保できるよう、細孔径が数百ナノメートル、膜厚 100 μm 以上の基材を用いた。細孔径が 0.3 μm の基材では、プラズマ照射条件を制御することにより、グラフト重合相分布を制御することができた。プラズマ照射電力を大きくすると細孔内でも細孔表面が活性化され、110 μm の厚みまでグラフト重合相を均一に形成することに成功した。

このようにゲート膜、吸着膜の両方に関して、必要とされる膜構造を得るための製膜指針を明らかにした。さらに、上記で作成した膜の透水性能、阻止性能、界面活性剤による吸着挙動も詳細に検討し、膜構造が性能に与える影響を

予め考察した。

3. 界面活性剤を溶質モデルとした分離システムの実証

親水性の異なる非イオン性界面活性剤を溶質として用い、温度スウィング分離実験を行った。親水性界面活性剤である NP20 では予想通りに吸着性が低く供給液が透過側にそのまま透過したのに対して、比較的疎水性の高い NP10 では温度変化により吸脱着し、概念に従って透過側にパルス的に濃縮した。

親水性および疎水性界面活性剤の混合溶液を用いシステムの性能を検討した結果、概念に従って疎水性溶質がパルス的に透過が輪に濃縮し、本研究で提案した分離システムが機能することを確認した。

吸着膜とゲート膜を組み合わせたシステムでは、脱着の際に供給液中の溶質を阻止し、透過側では膜に吸着した溶質を濃縮することにも成功した。これらをあわせ、本研究で提案した温度スウィング分離システムの有効性が確認できた。

4. 提案した分離システムのタンパク質分離のための基礎的検討

分離システムをタンパク質分離に応用するための基礎的な検討を行った。蛋白質の吸着平衡特性では、疎水性表面を持つポリオレフィン基材に対して BSA および γ -グロブリンはほぼ単分子層飽和となる吸着量を示したのに対し、親水性のミオグロビンでは低い吸着量を示した。細孔感温性グラフト鎖を固定した親水性時の表面では、25 °Cの親水性表面ではこれらの蛋白質のいずれにおいても低い吸着量を示し、表面特性による吸着量の違いが確認できた。

単成分系での蛋白質分離実験では、ミオグロビンは温度変化によらず吸着が起こらず、透過側に供給側と同程度濃度で透過した。それに対して γ -グロブリンは高温で膜に吸着し、その後表面がほぼ単分子層に蛋白質に覆われた後に低温にしたところ、細孔表面に吸着していた γ -グロブリンは脱着し、透過側に濃縮した。不可逆的な吸着および凝集の影響で、安定なフラックスは得られなかったが、分離システムの概念に従って温度スウィングによる吸脱着挙動が確認できた。

今後、固定する感温性グラフト鎖の相転移温度を制御することにより、本研究で提案した分離システムのタンパク質精製への応用の可能性が示された。