新しい分離システムを起動させるために 新しいイオン交換膜をつくる

斎藤 恭一¹, William LEE², 須郷 高信³

- 1 千葉大学工学部機能材料工学科
〒263 千葉市稲毛区弥生町 1-33
- 2 東京大学工学部化学生命工学科
〒113 東京都文京区本郷 7-3-1
- 3 日本原子力研究所高崎研究所
〒370-12 高崎市綿貫町 1233

(1996 年 6 月 7 日受理)

要 旨

ニーズに対応できるイオン交換膜を放射線グラフト重合法によって作成し、その性能を調べ、さらに膜の構造を考察した。ここでのニーズはつぎの3つである。(1)腹膜透析に用いる透析液を再生するシステムに必要な、尿素を透過できるアニオン交換膜の開発、(2)次世代の集積回路に対応できる超純水製造システムに必要な、金属イオンを効率よく除去できるキレート多孔性中空糸膜の開発、そして(3)タンパク質の高速分離精製をおこなう膜クロマトシステムに必要なイオン交換多孔性中空糸膜の開発である。放射線グラフト重合法の利点を生かして、非多孔性ポリエチレンフィルムや多孔性ポリエチレン中空糸膜に膜厚方向に均一にグラフト鎖を固定することができる。さらに、このグラフト鎖に、第四級アンモニウム塩、キレート形成基、そして三級アミノ基を導入した。これまでのスチレン-ジビニルベンゼン共重合体をマトリクスにしたイオン交換材料にはない機能をもっている点が特徴である。

1. 放射線グラフト重合法によって イオン交換膜をつくる¹⁾

ニーズに応じて、放射線グラフト重合法を駆使し、平膜および中空糸状のイオン交換膜を開発してきた。まず、放射線グラフト重合法を解説し、つぎに、作成したイオン交換膜の性能を紹介したい。

グラフト重合法は、幹ポリマー（基材）に枝ポ

リマー（グラフト鎖）を接ぎ木する（graft）手法である。接ぎ目としてラジカルをつくるために、放射線を照射する場合を放射線グラフト重合法と呼ぶ（Fig. 1）。これによって、幹ポリマーは形と丈夫さをうけもち、枝ポリマーは分離や反応に役立つ機能をうけもつという「役割分担」材料を作り出すことができる。枝ポリマーを接ぎ木するのに、官能基をはじめから備えたモノマーを重合させることもあるし、あとで官能基へ変換可

Fig. 1 Radiation-induced graft polymerization.

能な前駆体モノマーを重合させることもある。

グラフト重合反応の進み具合を表す目安をグラフト率と呼び、つぎの式で定義する。

グラフト率[%]

$$=100(\text{グラフト鎖の重量})/(\text{基材の重量})$$

例えば、グラフト率 100% とは、1 kg の基材に 1 kg のグラフト鎖が重合したことをさす。高分子フィルムの表面を水になじみやすく(親水化)するためなら、グラフト率はせいぜい数%で十分であった。このあと登場するイオン交換膜の開発では、膜全体にわたって官能基を導入する必要があるため、グラフト率を 200% ぐらいまでもっていている。

放射線グラフト重合を使った機能材料作成の詳細は、拙著「猫とグラフト重合」を参照していただきたい。

2. 腹膜透析の透析液の再生にイオン交換膜が役に立つ²⁻⁵⁾

2.1 開発のいきさつ

病気の治療にイオン交換が役立つと知って新しいイオン交換膜の作成にとりかかった。腎臓の機能が低下した場合、体液中の尿素を体外へ排泄する治療が必要で、人工透析法と腹膜透析法とが治療の中心となっている。治療費を軽減するために透析液を再生するシステムが必要である。堀内(東京大学工学部、現在、東亜大学工学部)の研究グループは、つぎの3つのステップからなる透析液再生システムを考案した(Fig. 2)。(1)尿素とアニオンをアニオン交換膜を使って透過させる、(2)固定化ウレアーゼビーズを使って、尿素をアンモニアと炭酸ガスに分解する、そして(3)アンモニア(アンモニウムイオン)をカチオン交換樹脂を使って吸着除去する。(3)のステップで、液中にカチオンが多いと、カチオン交換樹脂のカチオン交換基をアンモニウムイオンと他のカチオンが奪い合うことになり、アンモニアの除去が遅くなったり、樹脂の再生間隔が短くなったりして困る。それで、(1)のステップで、カチオンを排除しておきたい。

市販されているアニオン交換膜を(1)のステップで使ったところ、アニオンは透過したけれども尿素は透過しなかった。このアニオン交換膜は、スチレン-ビニルピリジン-ジビニルベンゼンの共重合体に第四級アンモニウム塩を導入して作成されている。この「レディーメイド」のイオン交換膜が得意とする用途は製塩であり、尿素を通すためにはできていない。そこで、放射線グラフト重合法によって尿素透過性アニオン交換膜を開発することになった。「テイラーメイド」のアニオン交換膜を作る。

2.2 アニオン交換膜の作り方

尿素だけを選択的に取り込むような機能を膜に付与するという精密なことをするのではなく、ア

Fig. 2 Regeneration of dialysate in the peritoneal dialysis system.

Fig. 3 Preparation scheme of a hydrophilic anion-exchange membrane by radiation-cografting.

ニオン交換基と親水性基をもつグラフト鎖をフィルム基材に埋め込むことによって、カチオンを通さずアニオンと尿素は通すという適当な隙間のある構造をつくることにした。

低密度ポリエチレンフィルム（厚み 25 μm ）を基材として選んだ。そして、強塩基性アニオン交換基として第四級アンモニウム塩をもつモノマ

ー、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド ($\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, VBTAC) とヒドロキシエチルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, HEMA) とを共グラフト重合させることにした (Fig. 3)。VBTAC 単独のグラフト重合では、ポリエチレン基材へのグラフト重合速度がたいへん小さく、アニオン交換基

密度も低く、また尿素を透過させる隙間を開けることができない。というわけで、VBTACと親水性モノマー HEMA を共重合させて、VBTACと HEMA、両方のグラフト鎖の合計重量で定義されるグラフト率を変化させたアニオン交換膜を作成した。

2.3 尿素の透過が始まった

いよいよ、共グラフト重合法で作成したアニオン交換膜を使って、尿素やイオンの透過性能を調べた。膜をセルとセルとの間にはさんで、一方のセルに尿素とリン酸水素二カリウムの水溶液、もう一方のセルに塩化ナトリウム水溶液を加えた。所定時間ごとに、両側のセルから液をサンプリングして、尿素とイオン（塩素、リン酸、カリウム、ナトリウム）を定量した。尿素の総括物質移動係数 K を算出して Fig. 4 に示す。どの場合もカチオンであるナトリウムイオン、カリウムイオンは膜を透過しなかった。この図から、グラフト率 52% でリン酸イオンが、グラフト率 75% で尿素が膜を透過するようになったことがわかる。リン酸イオンのイオンサイズ、尿素の分子サイズはそれぞれ 0.18, 0.33 nm であるので、サイズの小

さい方から低いグラフト率で透過が始まっていることになる。

ポリエチレン基材に、VBTAC/HEMA 共グラフトポリマーを埋め込んでいるので、ポリエチレン/VBTAC/HEMA 系のポリマーアロイともいえる。もともと隙間の開いていなかった基材にグラフト鎖を埋め込むことによって、望みの分子やイオンが透過できるように隙間を開けることができた。

透析液再生のための新しいシステムの部品の一つである、尿素を通す新しいイオン交換膜を作った。

3. 超純水中の金属の除去に多孔性イオン交換膜が役に立つ⁶⁻¹⁰⁾

3.1 開発のいきさつ

半導体製造工場では、超純水が集積回路 (IC) を洗浄している。IC 基板上で、ものをつけたり、はがしたりするたくさんの化学反応の切れ目で、それぞれの表面をきれいに水で洗う。このとき、微粒子や微生物があつては回路パターンにまたがるし、金属イオンがあつてはつぎの反応に悪影響を及ぼす。不良品が増えて、製品の値段が上がらないように、超純水をできるだけきれいにしておきたい。

そこで、多孔性膜（孔の直径が 1 から 0.1 μm 、空孔率が約 70%）基材の孔の表面に、キレート形成基をもつグラフト鎖を高密度に固定し、金属イオンを除去しようというわけである。多孔性基材は、内径 2 mm、外径 3 mm、肉厚 0.5 mm のポリエチレンでできた中空糸（マカロニの形）である。孔が 3 次元的につながって開いている (Fig. 5)。キレート形成基をもつグラフト鎖を固定した多孔性膜を使うことによって、膜間に圧力差を与えて流れを起こし、金属イオンをその流れ（対流）に乗せてキレート形成基の近くまで輸送できるので、金属イオンを高速で除去できる (Fig. 6)。

Fig. 4 Overall mass transfer coefficients of different VBTAC/HEMA-cografted membranes.

Fig. 5 Cross-sectional SEM picture of the porous polyethylene-based hollow fiber. ($\times 10000$).

Fig. 6 High speed collection of metal ions by the porous membrane bearing chelate-forming-group-containing graft chains.

3.2 キレート多孔性膜の作り方

金属イオンを捕集するにはキレート形成基が適役である。キレート形成基としてイミノジ酢酸基 ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) を有する多孔性膜を作成した (Fig. 7)。イミノジ酢酸基は、分析実験の「キレート滴定」のところで登場する EDTA (エチ

レンジアミン四酢酸) の片側半分の構造にあたるので、低濃度でも金属イオンを挟んで捕まえてくれる。イミノジ酢酸基を導入するために、まず、エポキシ基を有するモノマー、グリシジルメタクリレート ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CHOCH}_2$, GMA) を多孔性基材の全体にわたってグラフト重合しておく。つぎに、エポキシ基にイミノジ酢酸を反応させる。

エポキシ基からイミノジ酢酸基へのモル転化率は 60% であった。残り 40% のエポキシ基に水を付加して、水酸基の 2 つ並んだジオール基へ変換した。こうして作成したキレート形成基を有する多孔性膜をキレート多孔性膜と呼ぶことにする。内径, 外径, イミノジ酢酸基密度はそれぞれ 2.7 mm, 4.4 mm (よって膜厚 $= (4.4 - 2.7)/2 = 0.85$ mm), 2.0 mol/kg である。

3.3 「はやく」金属イオンを捕まえた (その 1)

キレート多孔性膜に要求される性能はつぎの 3 点である。(1) 金属イオンの吸着速度が大きいこと, (2) 金属の吸着容量が大きいこと, そして (3) 吸着と溶出を繰り返しても吸着性能が低下しないことである。これから、作成した膜が金属イオンを「はやく、たくさん、なんども」捕まえる材料であることを証明していく。

キレート多孔性膜を使って金属イオン捕集実験をおこなった。塩化コバルト (CoCl_2) 水溶液に一定の圧力 (透過圧力) をかけて、中空糸の形をしたキレート多孔性膜の内面から外面へ透過させ

Fig. 7 Preparation scheme of a chelating porous membrane bearing iminodiacetate group.

Fig. 8 Breakthrough curves of the chelating porous membrane.

た。そして、流出液中のコバルトイオン濃度を追跡し、無次元時間と無次元コバルト濃度との関係を表す曲線(破過曲線と呼ぶ)を描いた(Fig. 8)。横軸の無次元時間は、膜内面から供給したコバルト量を、供給液濃度と平衡に達するまで膜に吸着させたときの膜のコバルト吸着量で割った値である。一方、縦軸の無次元コバルト濃度は、供給液のコバルト濃度に対する流出液のコバルト濃度の比である。透過圧力によらず、破過曲線は一致した。

透過圧力に対応する液流量から、液が膜の孔を透過するのにかかる時間(滞留時間と呼ぶ)を算出できる。

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

透過圧力は0.1から0.025 MPaまでの範囲であったので、滞留時間は0.86から3.5秒までと算出された。透過圧力を高くして、キレート多孔性膜に透過させる液流量を増やすと、液が膜内に留まる時間は短くなる。したがって、Fig. 8は、液を速く流せば流すほど、キレート多孔性膜へコバルトがそれだけ速く吸着したことを表している。キレート多孔性膜を使う「対流支援型」捕集

法が、キレート樹脂ビーズを使う「拡散制限型」捕集法に比べてたいへん有利であることを示す結果である。

3.4 「はやく」金属イオンを捕まえた(その2)

これまででは、破過曲線を測定して得られる入口(膜内面)と出口(膜外面)の濃度差から、キレート多孔性膜へのコバルト吸着量を計算してきた。ここではさらに、中空糸状キレート多孔性膜の孔をコバルト水溶液が透過しながら、孔表面から伸びたり、樹脂内部にもぐりこんだりしているグラフト鎖上のイミノジ酢酸基によってコバルトイオンが捕集されるという「対流支援型」捕集法の利点をもう一つの測定法で証明する。

まず、膜を透過させるコバルト水溶液の液量を変えて、コバルトを吸着させた後、透過を中断した。つぎに、膜の断面を切り取り、電子線をあて

Fig. 9 Cobalt ion profiles of the chelating porous membrane as a function of time.

て放出してくるコバルト特有の X 線の強度からコバルト吸着量を測定した。キレート多孔性膜に吸着したコバルト量の膜厚方向の分布を示す強度曲線 (Fig. 9) の特徴はつぎの 2 点である。(1) 強度曲線の高さが流出液量 (中断するまでの液量) によらず等しいこと, そして(2) 膜の内面から外面へ移動する強度曲線の前線が形を変えずにベースラインにほぼ垂直に左から右へ進むことである。これらの結果も, キレート多孔性膜を使うと, コバルトイオンが対流に乗ってキレート形成基の近くまで輸送されるので, キレート形成基までの拡散移動抵抗が無視でき, 理想的に (ここでは, 膜の左端から順に右端へ一歩ずつ) 捕集が進行することを支持している。

こうして, 放射線グラフト重合法によって作成したキレート多孔性膜が金属イオンを「はやく」捕まえることを 2 つの測定から明らかにすることができた。

3.5 「たくさん, なんども」金属イオンを捕まえた

「対流支援型」捕集法に使うイミノジ酢酸型キレート多孔性膜のコバルト吸着容量と, 「拡散制限型」捕集法に使うイミノジ酢酸型キレート樹脂ビーズ (三菱化学株式会社製) のコバルト吸着容量を比較した。その結果, グラフト率が 100% 以上の GMA グラフト膜にイミノジ酢酸基を導入すると, 膜の吸着容量がライバルであるビーズの吸着容量 (0.7 mol/kg) を越えた。したがって, キレート多孔性膜は金属イオンを「たくさん」捕まえることがわかった。

吸着と溶出を繰り返して, 何回も膜を使う方が, 新しい膜を買わなくてすむので助かる。しかし, 溶出液の種類や溶出条件によって, 膜の吸着性能が繰り返しの回数が増えるとともに劣化していくことがある。キレート形成基が分解してなくなってしまったり, 他の官能基へ変化してしまったりするからである。そこで, キレート多孔性膜

に, コバルト水溶液と塩酸を順に透過させて, 吸着と溶出を 9 回繰り返したところ, 各回のコバルト吸着量は一定であり, 劣化はなかった。したがって, キレート多孔性膜は金属イオンを「なんども」捕まえることがわかった。

超純水の水質をさらに向上させるための新しいシステムを実現するために, 金属イオンを「はやく, たくさん, なんども」捕集できるキレート多孔性膜を作った。まさに出番を待っている材料である。

4. タンパク質の分離精製に多孔性イオン交換膜が役に立つ¹¹⁻²²⁾

4.1 開発のいきさつ

バイオ系の実験室に一步入ると, 高層ビルならぬカラムが所狭しと立ち並んでいる。理学部生物化学や農学部農芸化学の研究室には, 狙っている生理活性物質を精製するためのクロマトカラムが目につく。こういう状況では, 「物取り (精製) と呼べばカラムクロマトと応える」という具合で, 他の方法など考えないのが人の常である。しかしながら, カラムクロマトにも欠点がある。

まず, 時間がかかる。ぽたぽたと流す程度である。ぽたぽたと流してうまくとれたからといって, 速く流してうまくいくとはかぎらない。また, 実験室でうまく精製できたからといって, 工場で精製しようとして, カラムを太く, 長くしてもうまくいくとはかぎらない。カラムのスケールアップはそう簡単にはいかない。ビーズ充填カラムクロマトのこうした欠点を克服するために登場したのが膜クロマトである。

ここからは, 生理活性物質の代表としてタンパク質を例にとり, それをイオン交換作用で回収する操作を考える。イオン交換ビーズ充填カラム内で, タンパク質は, 濃度差にしたがってビーズ内部へじわじわと拡散して入っていく。タンパク質溶液をカラム内で速く流すと, 内部へ入る暇がなく, それだけビーズへの吸着量が減ってしまう。

Fig. 10 Convection-aided collection of proteins by the porous membrane bearing ion-exchange-group-containing graft chains.

ビーズ充填カラムを使う手法は「拡散制限型」回収法である。一方、多孔性膜（孔の直径が1から $0.1\mu\text{m}$ であり、タンパク質のサイズの少なくとも10倍はある。）の孔の表面にイオン交換基をもつ高分子鎖がブラシのようにはえている。そこへ、圧力をかけてタンパク質溶液を膜の片面からもう一方の面へ通り抜け（透過）させる。タンパク質は、この流れ（対流）に乗ってイオン交換基の近くまで輸送される。前述の金属イオン捕集に登場した、あの「対流支援型」回収法の再現である（Fig. 10）。

4.2 イオン交換多孔性膜の作り方

イオン交換基をもつ高分子鎖を孔の表面に固定した多孔性膜の作り方を述べる。放射線グラフト重合法を適用して、キレート多孔性膜の作成のと

きと同様に、エポキシ基をもつモノマー GMA を接ぎ木（グラフト）した。そのエポキシ基の一部をジエチルアミンで開くと、アニオン交換基であるジエチルアミノ基（ $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ）を導入できる。残りのエポキシ基をエタノールアミンで開いた（Fig. 11）。膜の内面から外面まで均一に高分子鎖を配置できることが放射線グラフト重合法の利点である。タンパク質の身になって孔表面を孔から見渡すと、「水たっぶりの湖（水酸基の周囲の水）に、着陸したくなる島（官能基）が浮かんでいる」といった風景である。したがって、アガロースベースのビーズと同様に、ポリエチレンベースの膜でもタンパク質の非選択的吸着は起こらない。得られたイオン交換多孔性膜は中空糸の形をしていて、内径が2.8 mm、外径が4.4 mm、よって膜厚0.8 mmである。

4.3 「はやく、たくさん」タンパク質を捕まえた

同一のタンパク質（牛血清アルブミン、BSA）溶液を同一の操作圧力で、イオン交換多孔性膜とイオン交換ビーズ充填カラムに流した。膜の外面から流出してくる液（流出液）またはカラムの出口から流出してくる液（流出液）を採取してタンパク質の濃度を追跡した。

まず、操作圧力と流出液の流量の関係を Fig. 12 に示す。縦軸は、流量を膜体積（中空部分を

Fig. 11 Preparation scheme for porous ion-exchange porous membrane.

含む) およびカラム体積 (空隙部分を含む) で割った値 (空間速度, SV と呼ぶ) で表示した。同一の圧力をかけるのなら膜の方が, 流量をカラムの 2 倍とれて有利である。

つぎに, SV を変えて得られる膜およびカラムの破過曲線をそれぞれ Fig. 13(a), (b) に示す。勝敗を明確にするために, 破過曲線から破過点 (縦軸の値 $C/C_0=0.1$ となる横軸の値 $DEV=($ 流

出量)/ (膜またはカラム体積) を読んで, それぞれのそれまでの吸着容量 (Dynamic Binding Capacity, DBC) を SV の関数としてまとめた (Fig. 14)。膜なら, $SV=600$ でも DBC は一定であるのに対し, カラムだと SV の増加とともに減少した。膜は断然有利である。これは, 「対流支援型」回収の膜に対し, 「拡散制限型」回収の

Fig. 12 Relationship between SV and pressure.

Fig. 14 Dynamic binding capacity as a function of SV. Both membrane and bed volume were 1.1 ml.

(a) 膜

(b) カラム

Fig. 13 Comparison of breakthrough curves.

Fig. 15 Performances of the DEA-EA membrane module.

カラムという違いから説明できる。

タンパク質を吸着しただけではすまない。膜やビーズから溶出させて始めて精製の仕事になる。このときにも「対流支援型」は、「拡散制限型」に比べて、テーリングも少なく有利である。

4.4 中空糸膜であるのでスケールアップが楽

中空糸膜を生産プラントで使うときに、長い一本で使うわけにもいかない。こういうときには適当な長さの膜を束にする（例えば、数 100 本）。そして、両端をエポキシ樹脂で中空糸の外側だけを少しの長さ分じょうずにうめてプラスチックケースに組込む。これを膜モジュールと呼ぶ。

そこで、長さ 10 cm ほどのイオン交換多孔性膜 8 本を束ねて膜モジュールを作製し、タンパク質溶液の流量やタンパク質の吸着量を測定した。流量も吸着量も 1 本の膜の本数倍した値となった (Fig. 15)。ビーズ充填カラムの場合には実験室規模のカラムでうまくいったからといって、長さや直径を相似としてプラント規模にスケールアップしても同じ性能を示さないで、それなりの試験や設計が必要となる。一方、膜は本数倍ということでスケールアップできるので有利で

ある。

タンパク質の分離精製にこれまで利用されてきたイオン交換ビーズ充填カラムクロマト法の性能を超える膜クロマト法が提案された。膜クロマト法になくてはならないイオン交換多孔性膜およびそのモジュールを開発した。実用化をめざしている。

5. しめくくり

孔の開いていないフィルムにグラフト鎖を埋め込むことで、尿素透析用の隙間をもつイオン交換膜を作って、医療に役立てようとした話題と、孔の開いた中空糸膜の内面から外面までたっぷりとグラフト鎖を固定することで、「対流支援型」回収法を実現して、エレクトロニクスやバイオ産業に役立てようとしている話題を紹介した。

イオン交換基をもつグラフト鎖は、イオン交換基密度という内部因子そして周囲の pH やイオン強度という環境因子によって、そのかたち（コンフォメーション）を変える。このかたちを積極的に利用することで、これまでのスチレン-ジビニルペンゼン共重合体をマトリクスにしたイオン交換材料にはできない働きをさせたいと考えてい

る。

放射線グラフト重合法は「コストが高くつく、再現性がない」という誤解があって、これまであまり受けがよくなかった。それを跳ね返すべく、新しい分離システムを提案し、新しいイオン交換材料を作り出してきたつもりである。

ご意見、ご批判を是非いただきたい。

謝辞

丸善株式会社出版事業部にご理解いただき、「猫とグラフト重合」の中の図面を使いました。ここに感謝申し上げます。

文献

- 1) 斎藤恭一, 須郷高信, 猫とグラフト重合, 丸善化学セミナー (1996).
- 2) Lee, W. et al., J. Membrane Sci., **81**, 295 (1993).
- 3) Tsuneda, S. et al., Ind. Eng. Chem. Res., **32**, 1464 (1993).
- 4) Tsuneda, S. et al., J. Electrochem. Soc., **142**, 3659 (1995).
- 5) 常田聡ら, イオン交換学会誌, **4**, 154 (1994).
- 6) Tsuneda, S. et al., J. Membrane Sci., **58**, 221 (1991).
- 7) Yamagishi, H. et al., Ind. Eng. Chem. Res., **30**, 2234 (1991).
- 8) Konishi, S. et al., Ind. Eng. Chem. Res., **31**, 2722 (1992).
- 9) Konishi, S. et al., J. Membrane Sci., **111**, 1 (1996).
- 10) 李国慶ら, 膜, **20**, 224 (1995).
- 11) Kim, M. et al., Biotechnol. Prog., **10**, 114 (1994).
- 12) Shinano, H. et al., Biotechnol. Prog., **9**, 193 (1993).
- 13) Tsuneda, S. et al., Biotechnol. Prog., **10**, 76 (1994).
- 14) Tsuneda, S. et al., J. Chromatogr. A, **689**, 211 (1995).
- 15) Tsuneda, S. et al., Radiat. Phys. Chem., **46**, 239 (1995).
- 16) Tsuneda, S. et al., J. Colloid Interface Sci., **176**, 95 (1995).
- 17) Matoba, S. et al., Bio/Technology, **13**, 795 (1995).
- 18) 斎藤恭一ら, 化学工学, **58**, 553 (1994).
- 19) 斎藤恭一ら, フードケミカル, 2月号, 29 (1996).
- 20) Kubota, N. et al., J. Membrane Sci., in press.
- 21) 久保田昇ら, 膜, 投稿中.
- 22) Kubota, N. et al., Biotechnol. Prog., in press.

Preparation and Evaluation of Novel Ion-Exchange Membranes Prepared by Radiation-Induced Graft Polymerization

Kyoichi SAITO¹, William LEE² and Takanobu SUGO³

- 1 Department of Specialty Materials, Chiba University,
1-33 Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba 263, Japan
- 2 Department of Chemistry and Biotechnology, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113, Japan
- 3 Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, Japan Atomic Energy Research Institute,
1233 Watanuki-machi, Takasaki, Gunma 370-12, Japan

(Received June 7, 1996)

Summary

Novel ion-exchange membranes were prepared by radiation-induced graft polymerization. The performances and membrane structure of the prepared membranes were studied to satisfy the needs of (1) an urea-permeable anion-exchange membrane for regeneration of dialysate in the peritoneal dialysis system, (2) a chelating porous membrane for effective removal of metal ion from the ultrapure water production system in the semiconductor industry, and (3) an ion-exchange porous hollow-fiber membrane for high-speed separation and purification of protein in membrane chromatography system. By radiation-induced grafting, graft chains can be homogeneously immobilized on the nonporous polyethylene-based film and porous polyethylene-based hollow fiber in the membrane thickness direction. Then, quaternary ammonium salts, chelate-forming groups and tertiary amino groups were introduced on the graft chains. Novel functions of the prepared membranes which cannot be found in the styrene divinylbenzene-copolymer-based ion-exchange materials were observed.