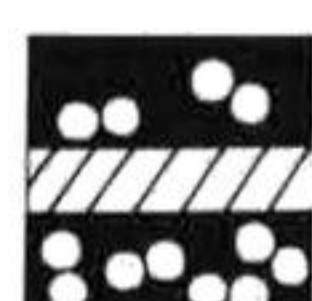


物質の分離を可能にする高分子膜

——小見山研究室～高分子工学科——



小見山二郎教授



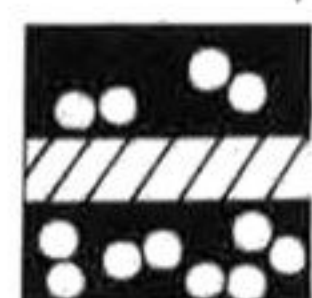
温室効果防止への試み

研究とは、独創的な発想や着眼点を、事実即して証明することである。しかし、これらの2つの条件のどちらかが欠けても、研究は成り立たないのである。高分子工学科の小見山先生は、酸素富化膜について研究しているが、一体どうしてそのような研究テーマを扱うことになったのであろうか。

現在、世界中で地球温暖化の危機ということが叫ばれている。産業革命以来、石炭や石油などといった化石燃料の使用が増大し、大気中の二酸化炭素の量が増え、温室効果が起きているのである。この問題は90年代そして来世紀に向けて、ますます深刻化していくであろうと考えられ

る。そこで、二酸化炭素の大気への放出量を減らし、化石燃料の使用量を少なくすることが緊急の課題となってきた。

そのような背景のもとに、酸素濃度の高い空気を作り出し、その空気を使って燃焼効率を高め、化石燃料の使用量を少なくし、二酸化炭素の放出量を何十%も減らそうという試みが世界的に行なわれているのである。小見山先生は、誰も創造しなかったような酸素を選択的に透過させる膜（酸素富化膜）の素材を考え出すという独自の立場から、この問題に取り組み、チャレンジしている。今回は、このお話を興味深く伺うことにした。



手探りの物質探究

このような背景から考えられた酸素富化膜であるが、その下地となったのは、意外にも小見山先生が十年以上も前から続けられていた、ポリマーと水分子との相互作用の研究であったそうだ。小見山先生は、以前から高分子と水の分子的な界面に興味を持って研究を進めてきた。その中には親水性の膜の気体透過の研究をしていたこともあるが、5年程前に、ふと、水とポリマーと第三の何か不揮発性の成分との三者からなる膜が酸素を選択的に透過させるのではないかと思いついたのである。空気中には21%の酸素と79%の窒素が存在するので、酸素と窒素の膜に対する通り易さ、すなわち透過係数を

調べるのが重要になる。第3成分として、不揮発性であるということが第一の条件となるが、これではあまりにも漠然としている。まして世の中には何万という数の化学物質があり、その中から何が有効であるかということ調べることは大変である。このように極めて手探りの状態に近い作業が中心の化学を「プリミティブ化学」と小見山先生は名付けて呼んでおり、「このような化学の存在も面白い」という考えのもとにプリミティブな方法で研究を始めた。

まずはじめに高分子としては親水性の高いポリビニルアルコール（ポバール）を選び、この膜を様々な物質の水溶液に浸して含水溶液膜とし

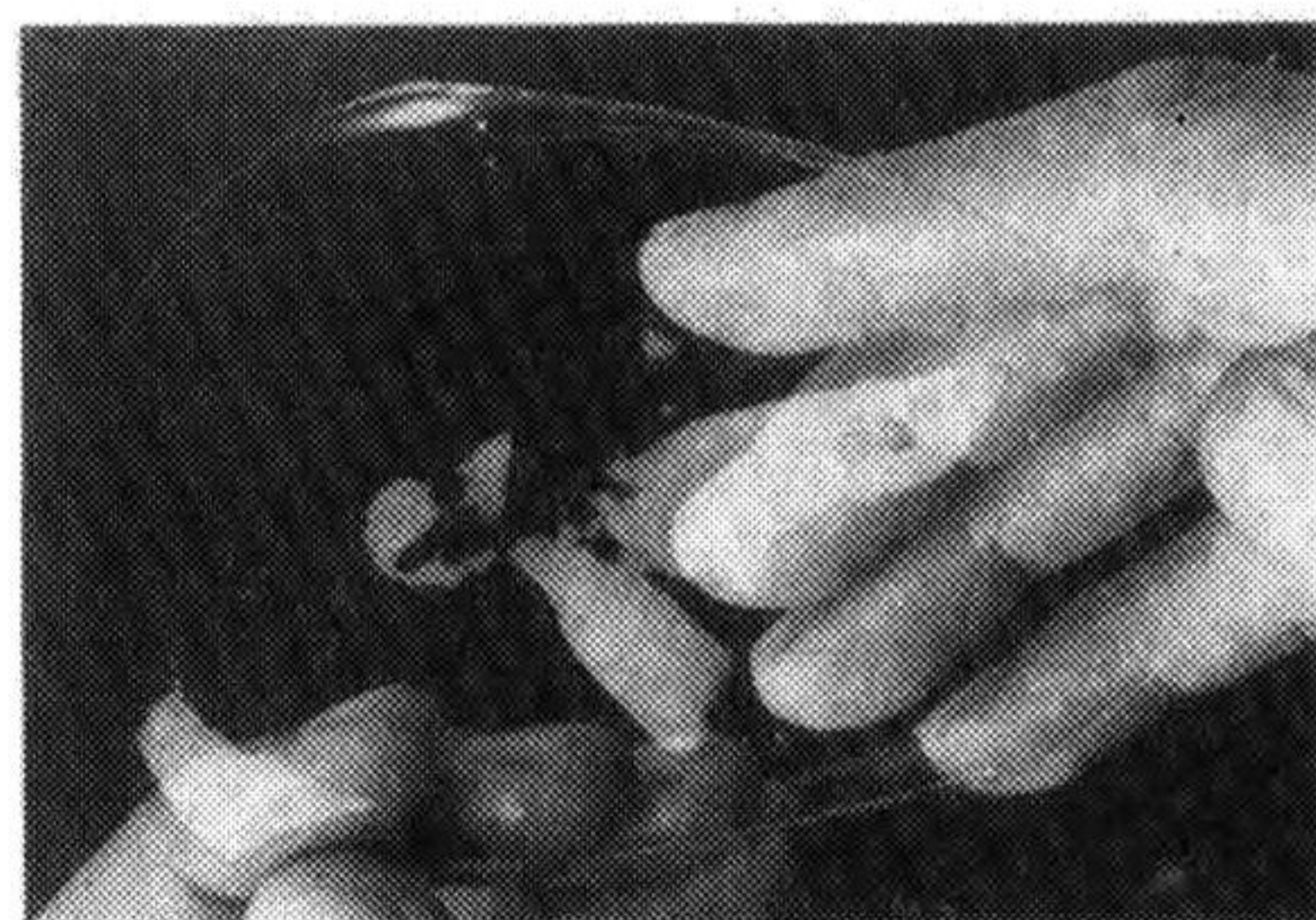


Fig. 1 含水ポバール膜

て、酸素と窒素の透過性を調べた。最初は予想通り、少しもうまくいかなかったが、数十回の試みの後、現在では、「電解質、特にヨウ化リチウム、塩化マグネシウムなどといったアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩、尿素やグリセリンなどの有機物質が第3成分として使われたとき高い選択係数を与える」ということが明らかになっている。ヨウ化リチウムを含む膜では、一段で80%の酸素富化空気を得られる。また、逆にグリセリンは窒素を富化する。

こうした数々の実験から、第3成分の中でもポバールに親和性のある物質、言い換えれば、ポバール膜の中にたくさん吸収される物質が有効であることがわかった。そこで「水とポバールが接している界面に水構造に強い影響を持つ分子がはいるとその近傍の水構造に変化が起き、窒素の溶解度よりはるかにそこでの酸素の溶解度が高まり、運動性（拡散係数）も窒素よりおちないことになり、選択透過が起こる」という仮説を立てた。透過係数は、溶解度と拡散係数の積で与えられるので、酸素が良く溶けること、窒素より相対的に動きやすいということの2つの因子が大切なのである。

小見山研究室では、「未だに何故だ

ろう！不思議だ！」と思いながら研究を続けている」。直接実験に関わっている修士や学部の学生に聞いても、何が出て来るか分からないところが面白いという。

世の中には親水性の高分子が沢山——普通のものだけでも数十種——ある。それでは、ポバール以外のポリマーではどうなのだろうかと考えるのは当たり前である。この研究もすでに始まっていて、例えば、ポリビニルピリジンと水と塩化ニッケルの膜で酸素の選択透過性は約10倍であることがすでに見つかっている。

第3成分とポリマーとの選択の可能性は、両者のかけ算となるので膨大な数になり大変である。本研究室では、「プリミティブな化学的直観を大いに磨いて」この問題に取り組んでいる。

界面に酸素と溶解しやすい状況が生まれることは、「別のいろいろな方面、例えば生体分子や材料の表面、でも意味のあることとして考えられるのではないか」と先生は思っているのである。まだ、その機構さえよくわからないこの分野であるが、膜を挟んで気圧差を与えるだけで、つまりより少ないエネルギーで物質を分離できるということは大変興味深いことだと思われる。

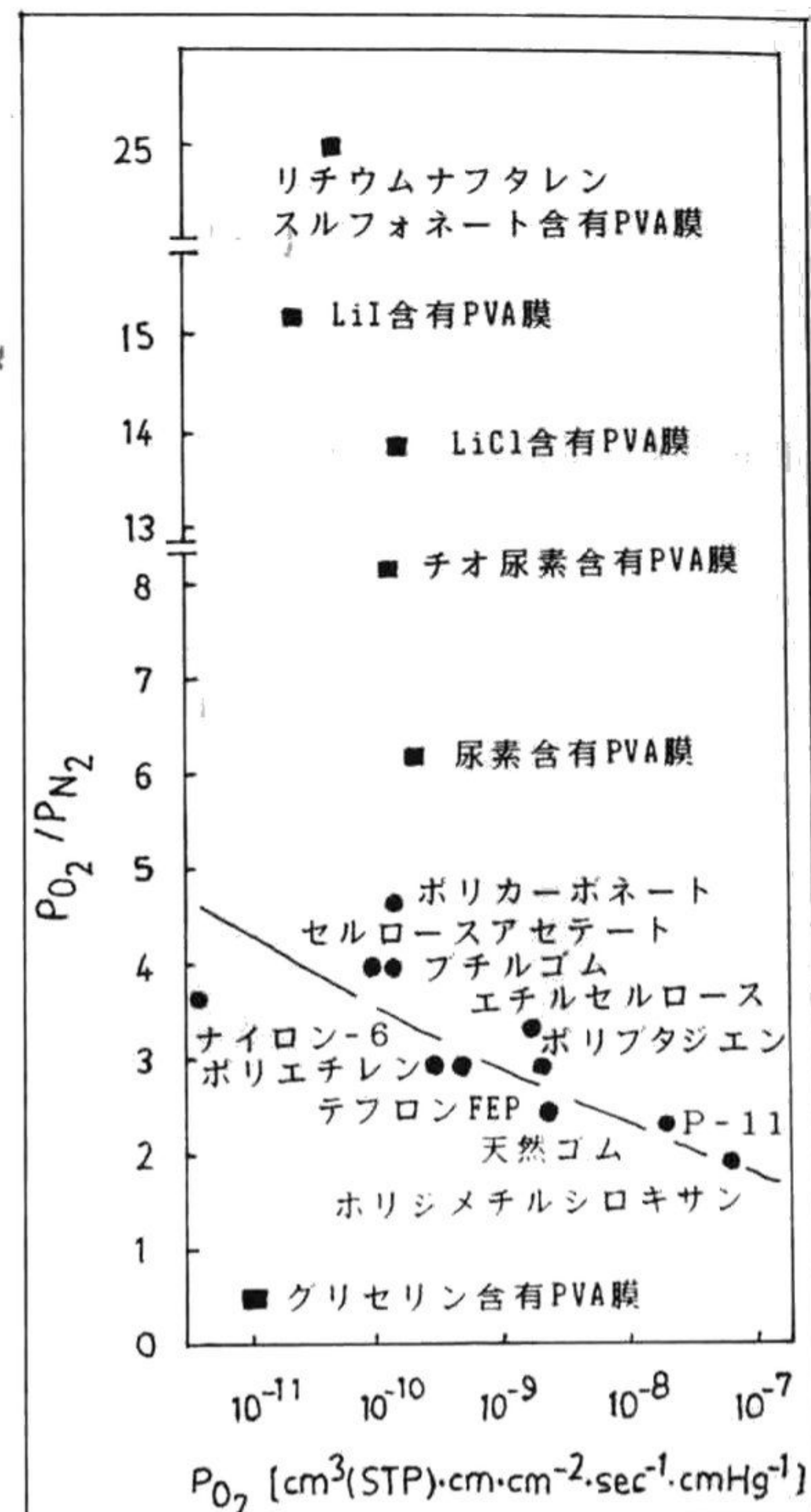


Fig. 2 高分子膜の酸素透過係数と分離係数

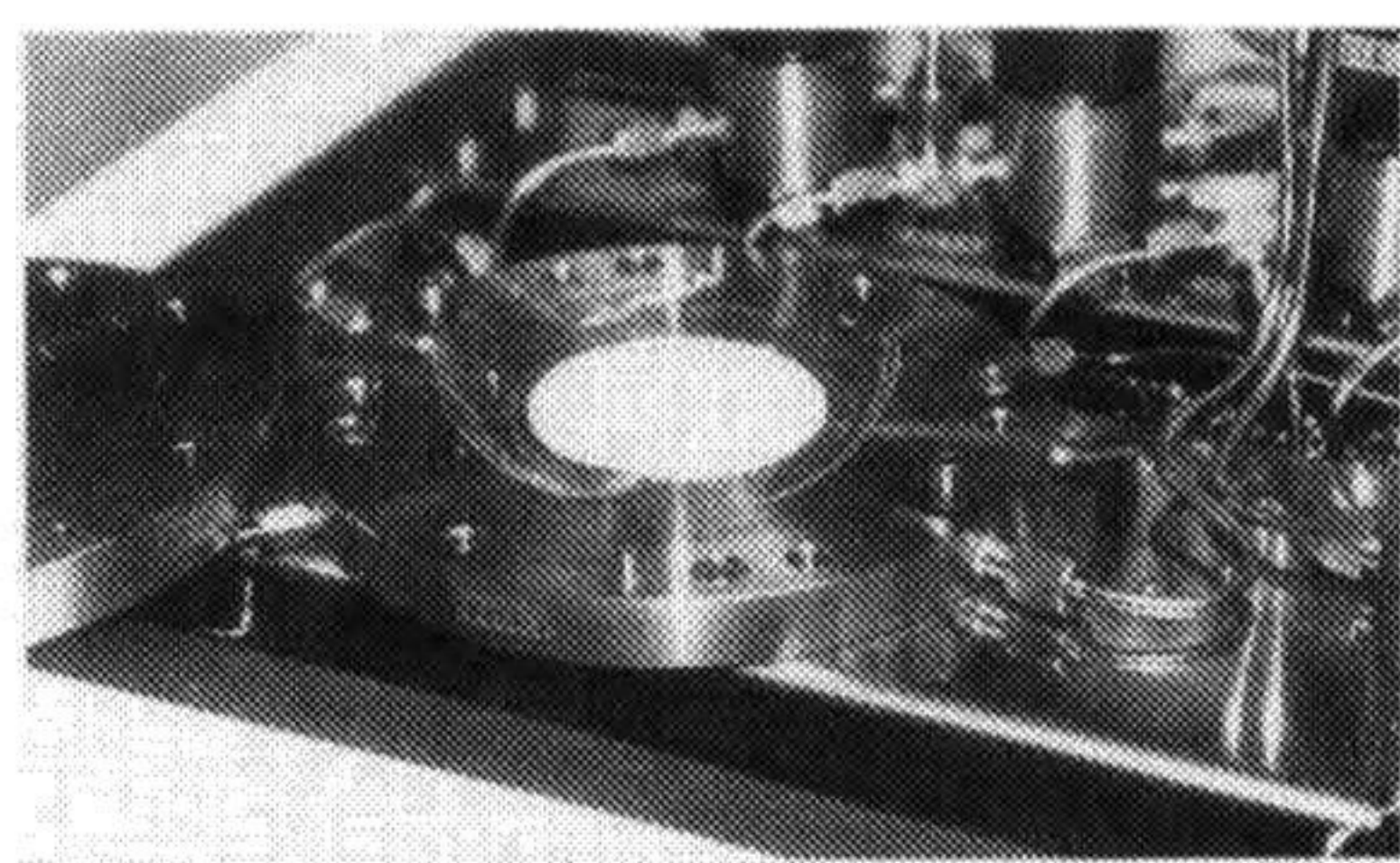
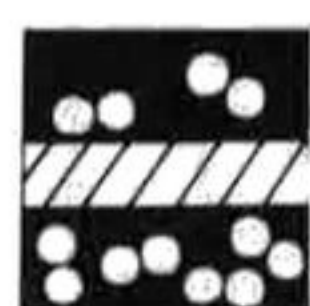


Fig. 3 ガス透過率の測定



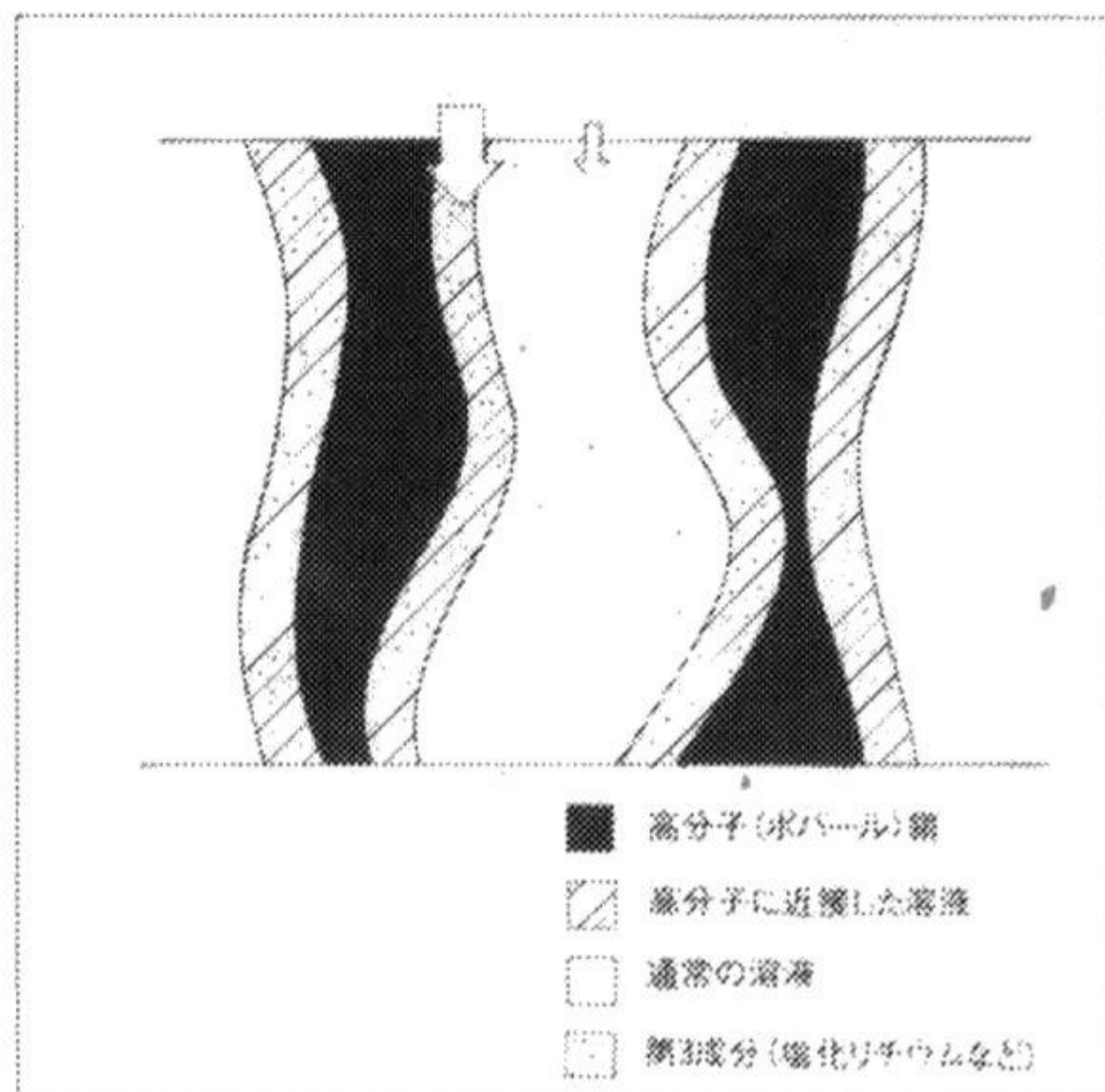
高分子電解質とその展開

本研究室では酸素富化膜以外にも幅広く研究している。高分子電解質がその研究テーマの1つである。高分子電解質は、例えば高分子の方がマイナスイオンとなり、 Na^+ や Ca^{2+} などがプラスイオンとなっている構造を持っていて高分子の対イオンがどのくらいの数、どういう形で高分子に結合しているのかを調べているのである。そこには、水の性質が関与してくるので、荷電高分子の水中の状態や水の活量がどのように関わっているかということも研究して

いる。例えば、高分子電解質を水に溶かし、実際にイオンの活量を測っている。イオンの種類、価数や大きさが違うと活量も異なるのである。また、容積を測ったり吸収スペクトルから構造を見るため、円偏光二色性を調べたりしている。

最近、化学に生物の研究を導入することがよくなされているが、本研究室では生体膜中のナトリウム・カリウム・ATPアーゼについて研究している。細胞膜中のナトリウム・カリウム・ATPアーゼは、ATP

Fig. 4 酸素，窒素が透過する経路



を加水分解したエネルギーを使って細胞の外側から内側へ K^+ を、内側から外側へ Na^+ を運ぶというイオンの大きさを識別する機構がある。これをふまえて、本研究室ではこのような Na^+ と K^+ を識別する生体高分子系を人工的に考えることはできないかということ、つまり一種のイオン選択ポンプを扱っているのである。この様な例として、ポリグルタミン酸の場合はわずかなイオン半径の差で対イオンとして Na^+ , Li^+ , K^+ などをくっつけてヘリックス状態となって安定したり、くっつかないでコイル状態になったりして、構造の差となって現れる。これにはイオンの水和状態が関係してくる。ナトリウム・カリウム・ATPアーゼというのは、形が変わって、その形に応じてナトリウムやカリウムを選ぶ。つまり、

ある形的时候にはナトリウムを、またある形的时候にはカリウムを選ぶのである。以上のように、対イオンが変わると形が変わるポリマーを、高分子電解質の対イオン結合、それに及ぼす溶媒和の変化、高分子電解質の構造の変化という観点から本研究室ではポリグルタミン酸のアルカリ金属塩を用いて水と有機溶媒中の行動を調べることにより研究している。そして、これを溶媒系から膜系に発展させて利用できれば、と考えているのである。

その他にも、荷電高分子電解質の膜のイオン透過を調べることや、加水分解酵素の水中での機能を高めることなど、いろいろなテーマを研究している。



小見山研究室の風景

このように、本研究室は酸素富化膜を中心として、高分子の基礎研究から、それを応用した実用的な研究まで、実に幅広く行なっている。また、小見山研究室は、先生のお人柄もあって明るい雰囲気にも包まれていて、学生達も伸び伸びとしている印象がとても強く残った。忙しい中、取材や原稿校正に応じてくださった小見山先生に、この場を借りて御礼申し上げます。

(神通)