

# ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド/ポリメタクリル酸/多孔質超高分子量ポリエチレン系フィルムの pH および熱刺激による透過挙動

日大生産工 (院)                      ○大森 浩明  
日大生産工                              藤井 孝宜  
日大総科研                              平田 光男

## 1 緒言

高分子に官能基を導入し、グラフト共重合体やブロック共重合体としてそれらの分子構造を制御することにより、さまざまな機能の導入が可能である。これらの応用例の一つとして高分子ヒドロゲルがあり、人工筋肉、機能性分離膜、医療材料などさまざまな方面での展開が期待され、ヒドロゲルを用いたシステムへの関心が高まるとともに、機能性高分子材料の研究は多様化してきている<sup>1)</sup>。

我々はこれまで片末端がフリーなグラフト型ヒドロゲルを構築し、外部刺激による応答速度やグラフト化による力学的強度の変化の検討を行ってきた<sup>2)</sup>。基質に多孔性材料を用いたグラフト型ヒドロゲルは、従来型の三次元ヒドロゲルに比べ、強度を維持したまま早い応答速度が得られている。

本研究では、熱刺激応答性高分子化合物であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm: **1**)と、水溶性であるアニオン性電解質モノマーのメタクリル酸(MAA: **2**)を光グラフト重合することによりPNIPAAm/PMAA グラフト化ヒドロゲルを調製し、ヒドロゲルの熱刺激、pH 刺激応答性による物質透過制御を試みた。

## 2 実験

### 2.1 合成

光グラフト重合法に用いるモノマーはNIPAAm 及びMAA を使用した。増感剤ベンゾフェノン溶液 (0.0550 mol/dm<sup>3</sup>) に多孔質超高分子量ポリエチレン (pUHMWPE) フィルムを1分間浸漬させてフィルム表面に塗布をした。

#### 2.1.1 一次グラフト重合

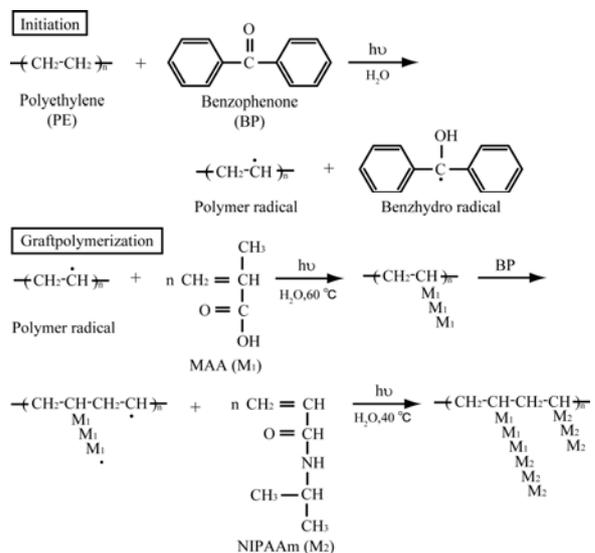
反応管に 1.0 mmol/dm<sup>3</sup> NIPAAm水溶液 60 cm<sup>3</sup>とベンゾフェノンを塗布したフィルムを入れ、これを光化学反応装置に設置し、温度 40 °Cで 400 W 高圧水銀灯から紫外線を照射することにより光グラフト重合を行った。

PNIPAAm-g-ヒドロゲルのグラフト量は (1) 式を用いて算出した<sup>3)</sup>。

#### 2.2.2 二次グラフト重合

同様に MAA を PNIPAAm-g-ヒドロゲルにグラフト化することで PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE ヒドロゲルを調製した (Scheme 1)。また、基質表面の化学構造を FT-IR, ESCA の各種スペクトルを用いて解析した。

Scheme 1



#### 2.2 物質透過測定

ヒドロゲルは濃度 0.01 mol/dm<sup>3</sup> KCl 水溶液中で平衡膨潤させ、KOH水溶液(0.01 mol/dm<sup>3</sup>)を加えてpH12 にした混合水溶液中に浸漬させ、100% 解離させた状態で、透過装置に固

Permeation behavior of poly (*N*-isopropylacrylamide) -g-poly (methacrylic acid)-g-porous ultra-high-molecular weight polyethylene film by pH and thermal stimuli

Hiroaki OMORI, Takayoshi FUJII and Mitsuo HIRATA

定した. 透過側セルに  $0.01 \text{ mol/dm}^3$  の KCl 溶液, 供給側セルには  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  メチレンブルーを溶解させた KCl 溶液を入れ, 12 M の塩酸または 12 M の水酸化ナトリウム溶液を添加し pH を制御した. また, 両側のセルにヒーターを入れることで温度を制御し, 一定時間ごとに溶液の透過側セルの吸光度を測定することで, 物質透過量を測定した.

$$\text{Grafted amount (mmol/g)} = \frac{W_g - W_o}{M_m} \times \frac{1000}{W_o} \quad (1)$$

$W_g$ : Mass of grafted pPP, pUHMEPE hydrogels in dry (g)

$W_o$ : Mass of ungrafted pUHMWPE film (g)

$M_m$ : Molar mass of NIPAAm (113.16 g/mol) and MAA (86.09 g/mol)

### 3 結果及び考察

PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE の IR スペクトルから, C=O伸縮とN-H変角を示す  $1645 \text{ cm}^{-1}$  と  $1537 \text{ cm}^{-1}$  に吸収バンドが観測された. また, ESCAを用いて表面分析を行い, 強度比 O1s/C1s, N1s/C1sを算出した(Table 1). N1sに  $400.1 \text{ eV}$  のピークが見られ, 二種類のグラフト鎖が基質表面に導入されていることが確認できた.

調製したヒドロゲル(PNIPAAm/PMAA グラフト量;  $4.93/29.7 \text{ mmol/g}$ )の電気刺激応答性を Fig. 1 に示した. 基質表面に PNIPAAm グラフト鎖が存在していても MAA の機能は失われず, 電気刺激に対し応答を示した. 得られた屈曲角度は過去のデータと比較しても十分な屈曲角度が得られた.

PNIPAAm/PMAA(グラフト量;  $8.63/14.6 \text{ mmol/g}$ )のヒドロゲルの物質透過挙動を Fig. 2 に示した. 100%解離状態から pH 1 へ低下させると pH の低下により解離していたカルボキシ基間のイオン反発は減少することにより, 孔内部または基質表面の PMAA グラフト鎖は収縮し, 物質透過が確認できた. その後, 室温から  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  へ熱刺激を加えると親水性である透過物質メチレンブルーの物質透過性は低下した. これは, PNIPAAm グラフト鎖が熱刺激により体積相転移現象を引き起こし, 親水性の状態から疎水性へと変化したためだと考えることができる.

Table 1. Surface properties for the used grafted pUHMWPE films.

Sample	Intensity ratio		Grafted amount (mmol/g)
	O1s/C1s	N1s/C1s	
PMAA-g-pUHMWPE	0.347	—	PMAA-29.510
PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE	0.299	0.0973	PMAA-29.510 PNIPAAm-22.077

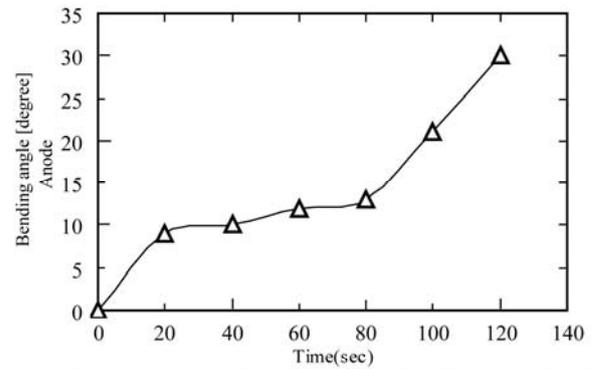


Fig. 1 Variations in the bending angle of PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE hydrogel with time under the direct current of 100 mA at the constant distance between the electrodes, 50 mm. The PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE hydrogels were swollen in an aqueous 0.010 M KCl solution prior to the bending time measurements.

The grafted amount -  $\Delta$ : 29.7 mmol/g

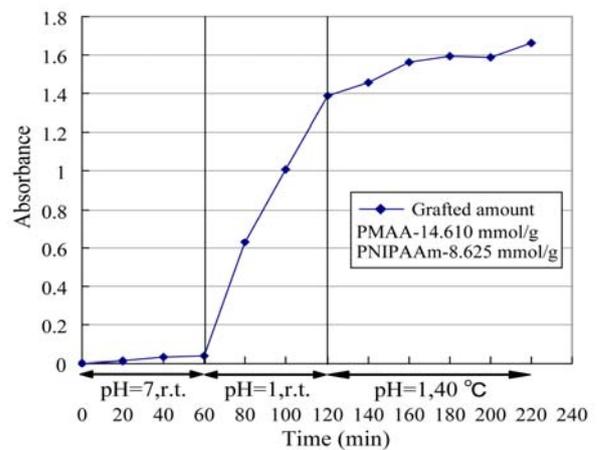


Fig. 2 Stimulus response to pH(1-11) and temperature.

### 4 結言

熱と pH の 2 種の外部刺激に応答する PE ヒドロゲル膜として PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE の調製をした. この共重合ヒドロゲルは PMAA のカルボキシ基間のイオン反発や PNIPAAm の親水基と疎水基の間にある敏感な応答により物質透過制御が可能であることを明らかにした.

### 5 参考文献

- 1) Y. Osada, K. Kajiwara eds, "Gel Handbook," NTS (1997) 221-224
- 2) K. Yamada, T. Ebihara, T. Gondo, K. Sakasegawa, and M. Hirata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1899-1912 (1996)
- 3) 服部未来, 2006 年度日本大学大学院生産工学研究科応用分子化学専攻修士論文 "ポリメタクリル酸グラフト化ヒドロゲルの電気刺激応答性"