

直鎖ポリエチレンイミン-ポリエチルオキサゾリン共重合体の 転移温度におよぼす塩濃度の影響

日大生産工(院) ○松田 達郎
日大生産工 高橋 大輔 和泉 剛

1. 諸論

温度や電気, 振動などの外的刺激によって物理・化学的性質が可逆的に変化する高分子を刺激応答性高分子と呼び, 機能性材料として多くの研究がなされている。中でも, 温度によって水への溶解性を変化させるものを熱応答性高分子と言ひ, その性質から生体機能模倣材料として注目を浴び, ドラッグデリバリーシステム(DDS)や人工筋肉などの研究に利用されている。

熱応答性高分子には, 下限臨界溶解温度(Lower Critical Solution Temperature)を持つ LCST 型高分子と上限臨界溶解温度(Upper Critical Solution Temperature)を持つ UCST 型高分子がある。LCST 型高分子としてポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAm)やポリエチルオキサゾリン(PEOx), UCST 型高分子として直鎖ポリエチレンイミン(LPEI)などが挙げられる。

本研究室では過去に直鎖ポリエチレンイミン-ポリエチルオキサゾリン共重合体(LPEI-co-PEOx)を合成し, PEOx, LPEI, LPEI-co-PEOx の水溶液特性を pH や組成比の違いから検討してきた。また, 安中の研究¹⁾では, PNIPAm を導入し LCST で体積変化を起こすゲルに塩を導入することで PNIPAm の LCST が低くなったという報告がある。また, 齋藤ら²⁾は, さまざまなナトリウム塩を用い, PNIPAm の LCST の変化を塩析効果の強さ

から検討した。また, これらの研究から熱応答性高分子の水への溶解性は高分子鎖の水和, 脱水和が関係しているため, 塩を加えることで塩析効果により高分子鎖の水和水が脱水されることにより転移温度が変化すると報告された。

本研究では塩析効果の強さの違い NaCl, KCl の 2 種類の塩を用いて, LCST 型高分子である PEOx, UCST 型高分子である LPEI, これらの共重合体である LPEI-co-PEOx への塩が転移温度に与える影響について検討した。

2. 実験

2-1. LPEI, LPEI-co-PEOx の合成と精製

LPEI および LPEI-co-PEOx は ALDRICH 製の PEOx(M_w :50000)25g を 0.1dm^3 の純水に溶解させ, HCl を加え 24 時間還流を行うことで合成した。還流後, 4.0dm^3 の純水で常圧蒸留をし未反応 HCl と, 合成時の副生成物であるプロピオン酸を除去した。次に NaOH 溶液を加え, 溶液を塩基性にして LPEI-co-PEOx を析出させる。それを純水で洗浄し, アセトンで再沈殿精製することにより不純物を除去した。その後, 試料をデシケーターに入れ, 真空ポンプで 72 時間の減圧乾燥を行い, 精製を完了させた。

2-2. LPEI-co-PEOx の組成比の決定

LPEI-co-PEOx の組成比の同定は濁度滴定

Effect of salt concentration on transition temperature of
random copolymer of poly(linear ethyleneimine-co-ethylloxazoline)

Tatsuro MATSUDA, Daisuke TAKAHASHI, and Tsuyoshi IZUMI

によって決定した。滴定には自動滴定装置、滴定液としてポリビニル硫酸カリウム(KPVS)溶液を使用した。0.1-1.0MのHClでLPEI-co-PEOx溶液とKPVS溶液をLPEIが完全解離するpH2.0に調製する。滴定速度を0.03125cm³/min、測定波長を460nmに設定して滴定を行い、終点でのKPVSの滴下量からLPEI-co-PEOxの組成比を決定した。

2-3. 各塩濃度での転移温度の測定

種々の濃度のNaCl溶液、KCl溶液に試料を加え混合液を調製した。各試料の転移温度は波長610nmに設定した分光光度計、循環槽、デジタル温度調節計を用いて各温度の吸光度を測定した。得られた吸光度から透過率を求め、塩濃度の違いによる転移温度の変化について検討した。

3. 結果および考察

種々の塩濃度で調製したPEOx溶液の吸光度変化から透過率を算出した。本主旨では透過率の変化が見られた温度を転移温度とする。各PEOx溶液はそれぞれ塩濃度に関係なく温度上昇をしてゆくと、ある温度を境に白濁し始めLCSTを確認した。40-85°CにおけるNaCl添加PEOx溶液の透過率をFig. 1に示す。NaCl無添加のPEOx溶液は62°CにLCSTが確認でき、NaCl 0.10M、0.25Mの溶液ではそれぞれ60°C、58°CでLCSTが確認できた。

また、40-85°CにおけるKCl添加PEOx溶液の透過率をFig. 2に示す。KCl 0.10M、0.25M、0.50M溶液はそれぞれ60°C、58°C、55°CでLCSTが確認できた。

これらの結果からNaCl、KCl共に塩濃度が高くなるほどPEOxのLCSTが低くなっていくことが分かる。ホフマイスター順列から、塩析効果の強さはNaCl>KClになるため、NaClの方がLCSTに影響を与えると予想した。しかし、NaClとKClの各濃度におけるLCSTを比較したが、LCSTの違いが見かけ上微小であったため、塩析効果の強さからの

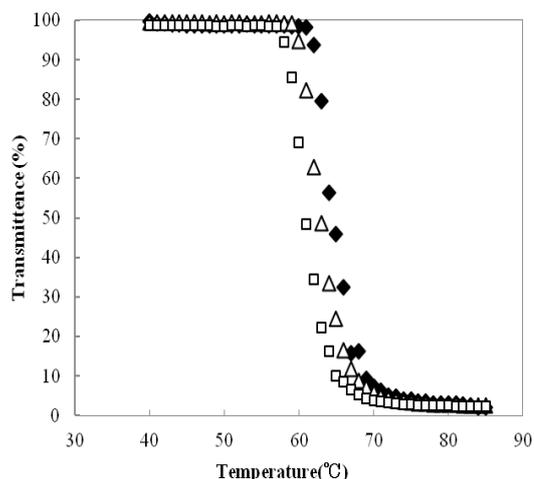


Fig. 1 Changes in transmittance of NaCl addition PEOx aqueous solution with temperature

NaCl ◆:0M, △:0.10M, □:0.25M

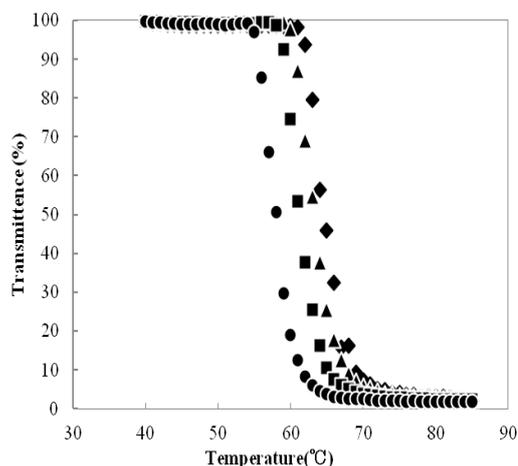


Fig. 2 Changes in transmittance of KCl addition PEOx aqueous solution with temperature

KCl ◆:0M, ▲:0.10M, ■:0.25M, ●:0.50M

比較検討ができなかった。学術講演会では、実験条件を見直し、再度塩濃度による転移温度の変化の比較について報告する。また、LPEI、LPEI-co-PEOxの塩添加による転移温度の変化についても報告する。

4 参考文献

- 1) 安中 雅彦. 高分子 2009, 58, 2, 8 2-85
- 2) 齋藤 徹, 松原 ちよ, 平出 正孝. BU NSEKI KAGAKU 2003, 52, 4, 221-229