直鎖ポリエチレンイミンの熱応答性とハイドレーション

日大生産工（院）　○須田　将史
日大生産工　高橋　大輔，和泉　剛

【緒論】

近年，外部刺激（熱，pH，光，電場等）に応答する機能性材料が注目されている。中でも，熱的な刺激に応答する高分子は熱応答性高分子と呼ばれている。熱応答性高分子は，生体機能への応用としてドラッグデリバリーシステム（DDS），人工筋肉および感温センサー等，様々な材料として研究開発が行われている[1)-3)]。しかし，生体適合性に優れた熱応答性高分子材料は殆どなく，医療材料への応用が期待されている。

熱応答性高分子には、低温側で不溶化，高温側で可溶化を可逆的に示す境目の温度「上限臨界溶解温度（UCST）」を有するものと，その逆の性質を示す境目の温度「下限臨界溶解温度（LCST）」を有するものがある。これまで，熱応答性高分子に関する研究が幅広く行われ，様々な機器を用いて多方面から解析されてきた[4)]。それらの研究から，熱応答性高分子の巨視的な相分離現象は，コイル-グロビュール転移と呼ばれる高分子鎖の収縮現象を伴うことが明らかとなってきた(Fig.1)。コイル-グロビュール転移は，水和などの相互作用により親水性部と疎水性部のバランスが崩れ，可逆的に転移を示す。このように熱応答性高分子水溶液の相分離現象は，高分子鎖の水和と密接な関係があると考えられる。しかしながら，まだ不明確な点が多く，高分子鎖各部位における水和状態の変化を明らかにすることが重要である。

本研究では，UCSTを有する直鎖ポリエチレンイミン(LPEI)の熱応答性の発現と水和の関連性を明白にすることを目的とする。

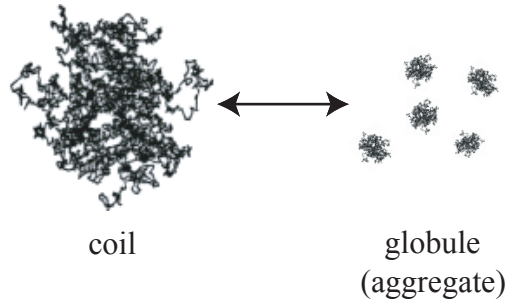

Fig.1 The Coil-Globule Transition of Thermo-sensitive Polymers.

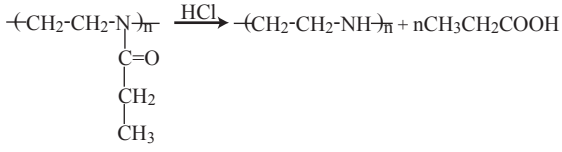

Fig.2 Preparation of Linear Polyethylenimine (LPEI) by Acidic Hydrolysis of Polyethyloxazoline (PEOx).

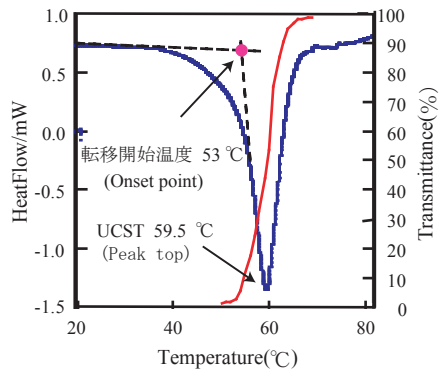

Fig.3 Changes in heat flow (—) and transmittance (—) of LPEI 1.0 %(w/w) aqueous solution at pH11 with temperature.
(Heating rate; 1.0K/min.Wavelength; 650nm)

The Hydration and Thermo-Sensitive Property of Linear Poly ethylenimine

Masafumi SUDA, Daisuke TAKAHASHI and Tsuyoshi IZUMI

【実験】

試料として，ALDRICH社製のポリエチルオキサゾリン(PEOx)(Mw 500,000)を塩酸を用いて酸加水分解し，LPEIを調製した(Fig.2)。得られたLPEIの置換率を濁度測定より算出した。種々の濃度のLPEI水溶液(pH11)を調製し，透過率，示差走査熱量(DSC測定)，粘度，FT-IR/ATR測定より，LPEIの熱応答性発現と水和の関係性について検討した。

【結果】

得られたLPEIは白色粉末状で，濁度測定よりPEOxからの置換率は98.8 %であることがわかった。

LPEI(1.0 %(w/w))水溶液の透過率およびDSC曲線をFig.3に示す。昇温過程における透過率の変曲点は，59.5 ℃であった。また，DSC曲線は吸熱のピークを示し，Peak topは59.4 ℃であった。透過率測定およびDSC測定の，UCSTは約59 ℃であることがわかった。

UCST前後におけるLPEI(0.01 %(w/w))水溶液の粘度測定結果をFig.4に示す。UCST前の59.3 ℃までは，一般的な水溶液と同様に，温度の増加に対して相対粘度が減少した。しかし，UCSTを迎えた59.4 ℃では相対粘度が上昇し，再び59. 5 ℃から相対粘度が減少していった。一般的に，高分子は高分子鎖が水和することで溶解し，粘性は増加する。つまり, LPEI水溶液が59.4 ℃でUCSTを迎え，可溶化したことにより相対粘度が上昇したと考えられる。これは，熱応答性の発現に水和が関与していることを示唆している。

これらの結果を踏まえ，UCSTにおけるLPEIの形態変化をFT-IR/ATR法を用いて解析した。UCST前後におけるLPEI(0.01 %(w/w))水溶液のATRスペクトルをFig.5に示す。3500-3350 cm^{-1}付近に水のO-H伸縮振動，3274 cm^{-1}付近にLPEI(2級アミン)のN-H伸縮振動が観察された。O-H伸縮振動は，温度の上昇に伴い高波数シフトした。そこで，温度に対するLPEI水溶液および水溶媒のO-H伸縮振動の波数変化をFig.6に示す。ATRスペクトルの解析結果は，学術講演会にて発表する。

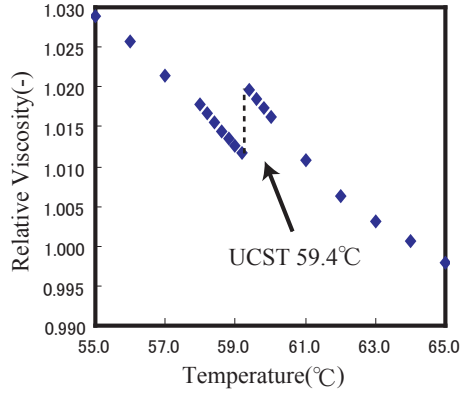

Fig.4 Change in relative viscosity of LPEI 0.01 %(w/w) aqueous solution with temperature (55 – 65 ℃).

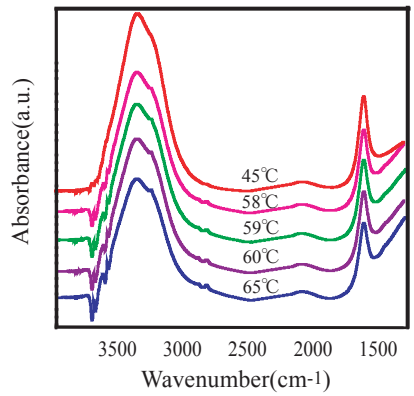

Fig.5 Temperature dependence on subtracted ATR spectra of LPEI 0.8 %(w/w) aqueous solution.
(—)45℃, (—) 58℃, (—)59℃, (—)60℃, (—)65℃

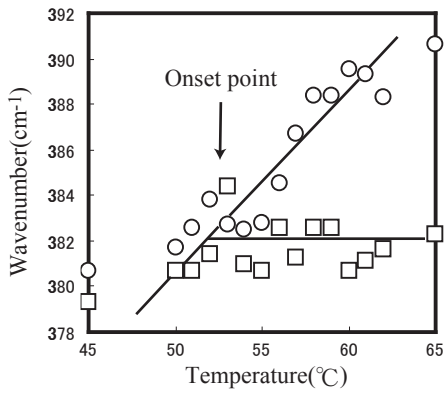

Fig.6 Changes in wavenumber of LPEI 0.8 %(w/w) aqueous solution (□) and water (○) with temperature.

【参考文献】

1) 一条 久夫，感熱特性と機能，機能性高分子ゲルの開発と最新技術，(株) シーエムシー，153-155(1995)

2) 斉藤 正三郎，熱応答性高分子の相転移，高分子加工，39-12,580(1990)

3) S.Liu, N.C.Billingham, and S.P.Armes Angew. Chem. Int. Ed., 40, 2328(2001)

4) 前田 寧，他:繊維工業研究協会報告，12，22，(2002)