

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メチレンブルーとオレンジ II の透過

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¹⁾。

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²⁾。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/dm³) 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

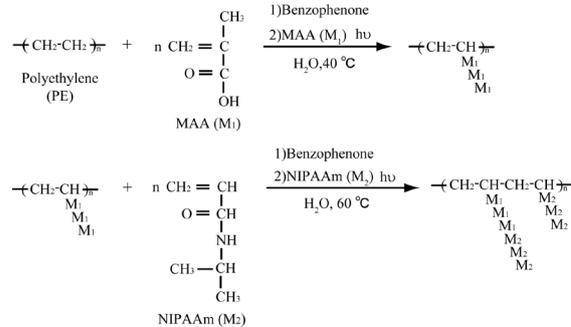
反応管に 1.0 mmol/dm³ MAA 水溶液 60 cm³ とベンゾフェノンを塗布したフィルムを入れ、これを光化学反応装置に設置し、温度 60 °C で 400 W 高圧水銀灯から紫外線を照射することにより光グラフト重合を行った。

PMAA-g-ヒドロゲルのグラフト量は (1) 式を用いて算出した³⁾。

2.1.2 二次グラフト重合

同様に NIPAAm を PMAA-g-pUHMWPE 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)。基質表面の化学構造を FT-IR, ESCA, の各種スペクトルまたは SEM 画像を用いて解析した。

Scheme 1



2.2 物質透過測定

ヒドロゲルは濃度 0.01 mol/dm³ KCl 水溶液に KOH 水溶液(0.01 mol/dm³)を加えて 100% 解離させた状態で、透過装置に固定した。透過側セルに 0.01 mol/dm³ の KCl 溶液、供給側セルには 1.0 × 10⁻³ mol/dm³ メチレンブルーまたはオレンジ II を溶解させた KCl 溶液を入れ、HCl または NaOH 水溶液を添加し pH を制御した。また、両側のセルの温度を制御し、

Permeation of Methylene Blue and Orange II Through 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

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)

2.2.3 引張り強度測定

室温で平衡膨潤させたグラフト化ヒドロゲルを 10×30 mm に裁断し、引張速度 1 mm/s での膨潤状態、解離状態のグラフト化ヒドロゲルの最大引張強度を測定した。

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 cm^{-1} と 1537 cm^{-1} に吸収バンドが観測された。ESCA を用いて表面分析を行ったところ、N1s に 400.1 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。また、SEM 画像より多孔質である基質へのグラフト化が進行することで覆われていくことが確認された (Fig. 1)。

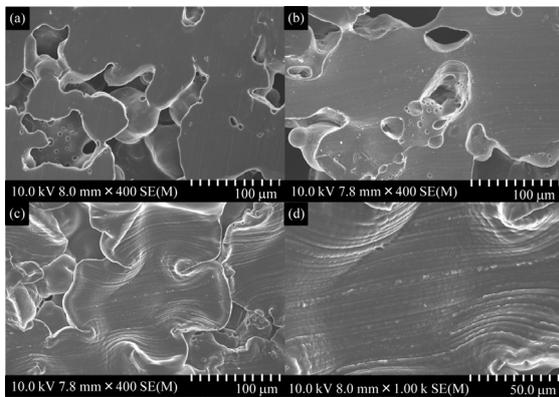


Fig. 1 SEM images of (a) Pristine pUHMWPE, (b) PMAA-g-pUHMWPE and (c-d) PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE.

PNIPAAm/PMAA(グラフト量; 8.63/14.6 mmol/g) -g-ヒドロゲルのメチレンブルー透過挙動を Fig. 2 に示す。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 °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。

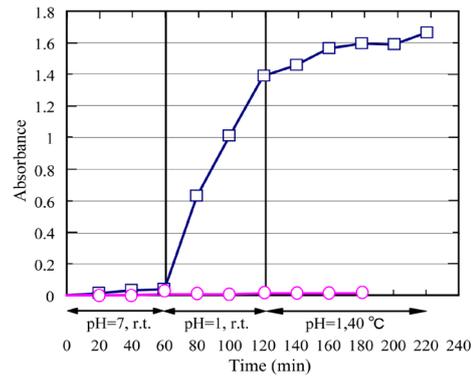


Fig. 2 Permeation of methylene blue through PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE hydrogels by pH and thermal stimuli
The grafted amount - \square : 17.965/19.595 mmol/g
 \circ : 8.625/14.610 mmol/g

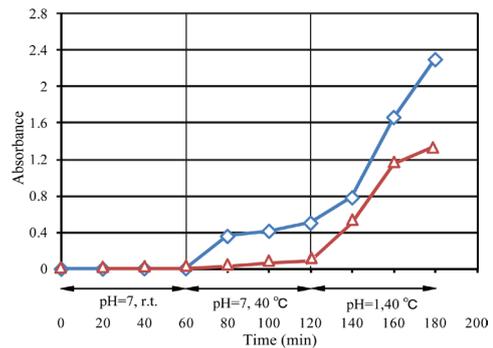


Fig. 3 Permeation of methylene blue and Orange II through PNIPAAm/PMAA-g-pUHMWPE hydrogels by pH and thermal stimuli
The grafted amount - \diamond : 9.664 / 33.432 mmol/g (Orange II)
 \triangle : 8.792 / 15.200 mmol/g (Methylene blue)

Fig.3 に pH 刺激、熱刺激の順に刺激を与えたときのメチレンブルー、オレンジ II の透過挙動を示す。グラフト化ヒドロゲルは熱刺激に対しては挙動が小さく、pH 刺激に対して依存することがわかった。

グラフト量や解離度の増加はヒドロゲル内の網目を膨張させるため、強度の低下を引き起こした。

4 結言

熱と pH の 2 種の外部刺激に応答する 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 謝辞

SEM 測定にあたり協力していただいた近畿大学工学部 中程 司博士に心から感謝いたします。

6 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