

温度感応性ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルを用いたエリスロシンBの吸脱着特性

職業能力開発総合大学校東京校 神 林 信太郎

Adsorption and Desorption of ErythrosineB on Thermosensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Gel

Shintarou KANBAYASHI

要約 N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) ゲルを用いて、有害な疎水性有機化合物の吸着除去に関する基礎研究を行った。合成温度を変えることで多孔質なスポンジ構造を持つゲル (Spoゲル) を合成し、多孔質構造を持たない通常のNIPAMゲル (Norゲル) と比較した。疎水性有機化合物のモデル分子としてエリスロシンB(EryB)を用いた。合成したNIPAMゲルは32°C付近で相転移を起こし、低温側で膨潤し高温側で収縮する感温性ゲルであることを確認した。EryB分子のNIPAMゲルへの吸着は、ゲルがより疎水性へ転移している下限臨界溶液温度 (LCST) 以上で優れ、脱着はゲルが反対に親水性へ転移するLCST以下で有効であった。EryBの脱着率は、ゲルをスポンジ構造にしたことで最大90%まで高めることが出来た。疎水性有機化合物の吸・脱着現象は、高分子鎖網目密度が低いSpo系ゲルが優れていることを明らかにした。脱着溶媒を検討した結果、極性の低い溶媒が効果的であることも明らかにした。

I 緒言

溶液中の有害物質除去法として、現在活性炭やゼオライトなどによる吸着除去が行われている。しかし、地下水や水道水に微量に含まれる有害有機物質に対して活性炭を用いた場合、吸着後の活性炭の二次処理の問題や、吸着剤の再利用が困難なために経済性が悪いという問題がある。そのために、有害有機物質を吸・脱着可能な新しい吸着剤の開発が望まれている。

親水性の高分子の中には、外部環境の刺激に応答して体積や表面性質などの物性が可逆的に変化するものがある。これらは環境応答型高分子と呼ばれる新しい機能性材料である。この様な親水性高分子を架橋して三次元網目構造を持つ高分子ゲルを合成すると、外部環境の変化に応答して体積を大きく変えることができる。このようなゲルは、刺激応答性ゲルまたは環境応答性ゲルと呼ばれる。外部刺激としては、温度、溶媒組成、

pH、イオン強度、電場、光などが知られている。著者らは、高分子電解質に関する熱力学的検討^{(1)~(4)}をはじめとして、ドラッグデリバリーシステム^{(5)~(7)}などの機能性材料としての応用研究に取り組んでいる。

この中で高分子電解質からなるゲルを用いて、外部刺激として電場を変化させ、高分子ゲルに屈伸運動を行わせる現象について既に報告した^{(8),(9)}。

刺激応答性ゲルの中で、比較的容易に制御可能な温度の変化に応答するゲルは、感温性ゲルと呼ばれ、機能性材料としての応用が検討されている。

感温性ゲルは、環境温度に応じてゲルネットワークの水和・脱水和によりゲル表面の親・疎水的バランスを自ら可逆的に変化させる。この物性を水中に溶存した有害な疎水性有機分子の吸着分離に応用することが期待される。感温性高分子ゲルを用いることで、疎水性有機分子とゲル間の疎水性相互作用を、わずかな温度スイング操作により制御することが可能である。す

なわち、ゲルの疎水化（脱水和）により疎水性有機分子を吸着させ、親水化（水和）によって脱着するものである。

感温性高分子ゲルを合成する基本高分子鎖としては、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)⁽¹⁰⁾ (P(NIPAM))や、ポリビニルメチルエーテル⁽¹¹⁾、メチルセルロースなどがある。これらの高分子は、下限臨界溶液温度 (Lower Critical Solution Temperature, LCST) 以上の温度に加熱すると白濁し、LCST以下の温度に冷却すると再び溶解して透明に戻るという、可逆的な相分離挙動を示すことが知られている。なかでもP(NIPAM)の相分離挙動は、濁度測定や熱量測定⁽¹²⁾、核磁気共鳴⁽¹³⁾、蛍光⁽¹⁴⁾、光散乱⁽¹⁵⁾、中性子散乱⁽¹⁶⁾などの方法を用いて多方面からの解析がなされている。P(NIPAM)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になってきた。すなわち、LCST以下ではアミド基と水との強い相互作用により高分子鎖は溶解してランダムコイル状のコンホメーションをとる。水温の上昇によりアミド基と水との水素結合が不安定になり、疎水部の脱水和が起こると、ポリマー鎖が収縮してグロビュール状になる。さらに疎水性相互作用によりグロビュールが会合して、巨視的な相分離が起こることが知られている。

感温性高分子ゲルの応用に際しては、温度変化に対するゲルの膨潤あるいは収縮速度が大きいことが必須条件である場合が多い。よく知られているように、膨潤速度はゲルの代表長さの2乗に反比例する⁽¹⁷⁾。このことから、膨潤速度を向上させるためには、ゲルの微粒子化あるいは薄膜化などが有効といえるが、多孔質化も有効であることが知られている。

本研究では、感温性高分子ゲルとして*N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) ゲルを用いて、外部環境の温度変化に対するゲルの体積変化について検討した。疎水性有機分子のモデルとしてエリスロシンB (EryB) を用いて、感温性高分子ゲルに対する疎水性有機分子の吸・脱着挙動を検討し、有害有機物質の吸着除去に関する基礎研究を行った。さらにNIPAMゲルの合成温度をコントロールして、多孔質なスポンジ構造を持つゲルを合成し、温度変化に伴うゲルの相転移応答性の違いが、有機分子の吸・脱着にどのような効果をもたらすかについても検討した。また、疎水性有機分子をゲルから脱着するときの脱着溶媒を、誘電率の異なる水とメタノールで比較検討も行った。

II 実験方法

1 試薬

10°Cに冷却したNIPAM約40wt%ベンゼン溶液を調製し、この溶液をヘキサン中で再結晶化させ、得られたNIPAMを吸引ろ過後乾燥して用いた。N,N'-メチレンビスアクリルアミド(MBAAm)、ペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)、EryBは、各々市販品をそのまま使用した。図1に、NIPAMとEryBの化学構造式を示す。

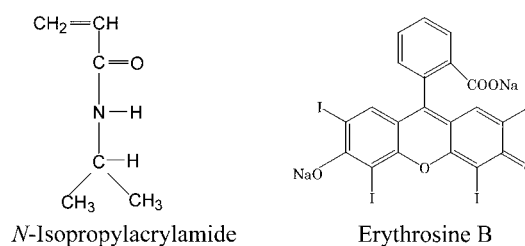


図1 NIPAMとEryBの化学構造式

2 NIPAMゲルの合成

精製したNIPAM 8.487 gを25mLの純水で溶解し窒素ガスで充分脱気を行う。架橋剤のMBAAm (1.7%溶液) 5 mL、重合開始剤のAPS (2%溶液) 1 mL、重合促進剤のTEMED 120 μ Lをすばやく添加し攪拌する。厚さ1 mmのゴム製スペーサーを付けたガラス板の間にこのモノマー混合溶液を流し込む。ノーマルゲル(Norゲル)の合成は、10°Cで24時間重合した。スポンジ構造を持つゲル(Spoゲル)は、35°C(Spo35)、45°C(Spo45)、55°C(Spo55)で24時間重合させた。

生成した板状のNIPAMゲルは、カッターで1 cm四方に切断した。5°Cの多量の純水中にゲルを浸漬し、純水を適度に変えながら1週間洗浄を繰り返し、未反応のモノマーなどを除去した。出来上がったNIPAMゲルは、吸着実験用に40°Cで乾燥させて用いた。

3 NIPAMゲルの膨潤度測定

Norゲル、Spoゲルを40°Cで重量変化がなくなるまで乾燥させ、Norゲル、Spoゲルの乾燥重量(W_d)を秤量した。その後ゲルを、5°C、15°C、25°C、35°C、45°C、55°Cに設定した純水中で平衡膨潤になるまで浸し、各温度での平衡膨潤時のゲル重量(W_w)を測定した。各ゲルの平衡質量膨潤度(DSw)は(1)式により計算した。

$$DSw = \frac{W_w}{W_d} \quad (1)$$

4 NIPAMゲルのDSC測定

純水中で平衡膨潤にさせたNorゲル、Spoゲルを銀製密封容器（容積70 μ L）に適量入れ完全に密封する。リファレンスとして純水を用いて、昇温速度1.0°C/min、測定温度範囲0~60°Cで示差走査熱量計（DSC）によりゲルの相転移温度を求めた。

5 EryBの吸着量測定

EryB濃度0.1~2.0 $\times 10^{-5}$ Mの溶液20mLを密栓付ガラスビンに取り、正確に秤量したNorゲル、Spoゲルを浸漬した。45°C恒温槽中で24時間吸着させた後、ゲルを取り出しガラス容器中のEryB濃度を吸光光度法（波長525nm）で測定した。ゲル浸漬前のEryB濃度と吸着後の濃度の差から、ゲルへの吸着量を算出した。吸着実験は、同一条件の実験を3回以上行い、その平均値から吸着量を求めた。

6 EryBの脱着量測定

純水またはメタノール20mLを入れた密栓付ガラスビンに、45°CであらかじめEryBを吸着させたゲルを浸漬し、5°Cまたは45°Cに設定した恒温槽中で、24時間脱着させた。脱着後のガラスビン中のEryB濃度を吸光光度法（525nm）で測定し、脱着量を算出した。脱着実験は、同一条件の実験を3回以上行い、その平均値から脱着量を求めた。

III 結果と考察

1 NIPAMゲルの表面構造の評価

NIPAMモノマーの重合反応終了時でのゲルの外観は、Norゲルでは透明なゲルが得られた。Spoゲルは、各温度での重合とともに白濁したゲルが得られた。

NorゲルとSpo35ゲルの電子顕微鏡写真を図2に示す。Norゲルでは、ゲル表面性状が比較的緻密な構造であるのに対して、Spo35ゲルでは2~5 μ mの微小なゲル微粒子が凝集したようなスポンジ構造が認められる。ゲル合成温度を45°C、55°Cと上昇させると、ゲル表面に存在するゲル微粒子サイズが大きくなり、5~8 μ mのゲル微粒子が凝集したスポンジ構造をとることが観察された。ただし、Spo45とSpo55ゲルのスポンジ構造には、ほとんど違いが観察されなかった。

NIPAMは、LCST以上では凝集し水溶液中で不均一構造を取る。そのために、重合温度が35°C以上でのゲルは白濁したものと考えられる。モノマーがLCST

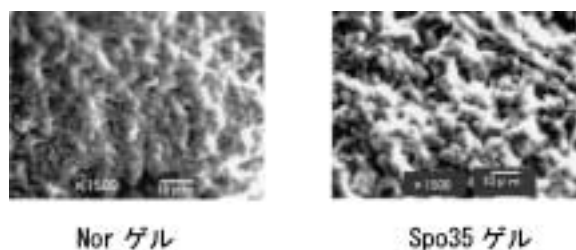


図2 NIPAMゲルの電子顕微鏡写真

以上で凝集し不均一状態でのラジカル重合反応では、凝集モノマー内で重合反応が起こるために、ゲル微粒子が生成し、反応進行とともにゲル微粒子同士の凝集が進みスポンジ構造を持つNIPAMゲル(Spo系ゲル)が生成するものとする。

2 ゲル膨潤度の温度特性

図3にNorゲル、Spo35、Spo45、Spo55ゲルの平衡質量膨潤度の温度依存性を示す。NIPAMのLCST以下で合成したNorゲルは、LCST以上で合成したSpo系ゲルに比べて、膨潤度の値は5°Cから55°Cの間で低い。25°Cと35°Cの間で、すべてのゲルが非常に大きな膨潤度変化を起こしている。一般にNIPAMのLCSTは32°C前後であることが知られている⁽¹⁸⁾。この図からも32°C付近でゲルの相転移が起きているものと考えられる。Norゲルに比べてSpo系ゲルの膨潤度が大きいのは、Spoゲルのスポンジ構造が発達していることを反映したものとする。

Spo系ゲルでは、35°C以上の高温領域に比べて、25°C以下の低温領域のほうが合成温度の違いによる膨潤度に差が見られる。ゲルがLCST以下に置かれ、親水性であるときほどゲルのスポンジ構造を反映して、ゲルの含水率に差が出るためとする。ただし、合成

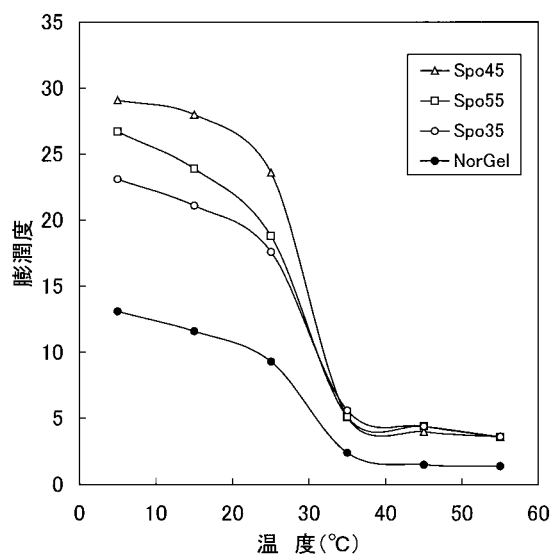


図3 NIPAMゲルの平衡質量膨潤度と温度の関係

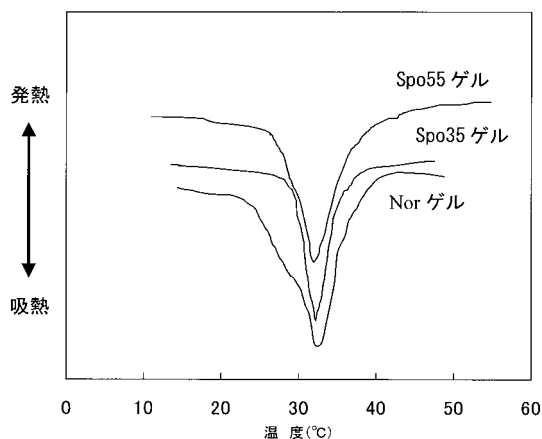


図4 NIPAMゲルのDSC分析結果

温度の変化とゲルのスポンジ構造の発達度には相関関係は見られず、Spo45ゲルが最も大きな膨潤度変化を示す。

3 ゲルの相転移温度

各ゲルのDSC分析を行うと図4に示すような32°C付近に大きな吸熱ピークが観察された。この図から、NIPAMゲルの収縮相転移は吸熱的に起こることがわかる。図3で検討した、膨潤度の大きな変曲点の温度とこのDSCの吸熱ピークが非常によく一致している。すなわち、Norゲル、Spoゲルともに32°C付近で相転移を起こし、ゲル体積を急激に収縮させるゲルであることがわかる。

今回合成したNIPAMゲルでは、NorゲルとSpo系ゲルでの相転移温度にほとんど違いが見られない。ゲル網目密度の空間的分布の不均一性は、ゲルの相転移温度には依存しないことが明らかになった。

4 EryBの吸着曲線

図5にEryBの吸着曲線を示す。EryB濃度が0.1×

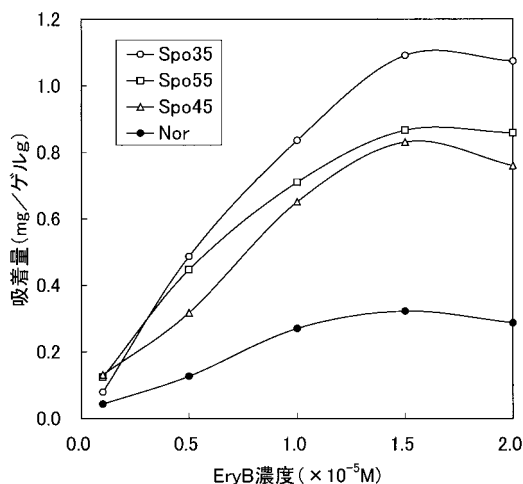


図5 NIPAMゲルへのEryBの吸着曲線

$10^{-5}M$ では吸着量に差が見られないが、EryB濃度が上昇するとともに、ゲルへの吸着量は増加しゲル構造の違いが大きくなる。 $1.5 \times 10^{-5}M$ 以上で飽和吸着量に到達する。Norゲルよりも、Spo系ゲルのほうが最大4~5倍も吸着量が多い。Spo35は最も吸着量が大きく、Spo45とSpo55はほぼ同様な吸着挙動を示す。

Norゲルは高分子鎖の網目密度が高く、比較的分子サイズが大きいEryB分子は、ゲル内部への拡散が困難であると推測できる。一方Spo系ゲルは、Norゲルの比々網目密度が低くEryB分子のゲル内部への拡散が容易であると考えられる。このため、スポンジ構造を持つSpo系ゲルのほうが、大きな吸着量になるものとする。疎水性有機化合物の吸着は、ゲル内部構造の影響が大きく関与することが明らかになった。

5 EryBの脱着挙動

図6にNIPAMゲルからのEryBの脱着率とEryB濃度の関係を示す。脱着温度で比較すると、明らかに低温の5°Cでの脱着が有利であることがわかる。Spo45では75~90%の脱着率を示し、Spo34でも60%程度の値を示す。高温45°C脱着は、10%以下の脱着率を示し、ゲル構造の違いによる影響は5°Cほど顕著に現れていない。

本実験系の脱着条件を考えると、EryBを45°Cの高温で吸着させ、このEryB吸着ゲルを5°Cの低温の純水中へ浸漬し脱着させた。ゲルは、45°Cから5°Cへ急激な降温過程に置かれたことになる。降温過程におけるゲルは、外部溶液からの伝熱によりゲル表面から冷やされ、ゲル相転移（疎水性→親水性）が誘発される。45°Cでのガラス状態のゲルが、親水化(水和)の過程で高分子鎖の緩和が進行し、ゲル表面から膨潤状態に変化する。この膨潤過程は、ゲル構造が緻密で高分子鎖

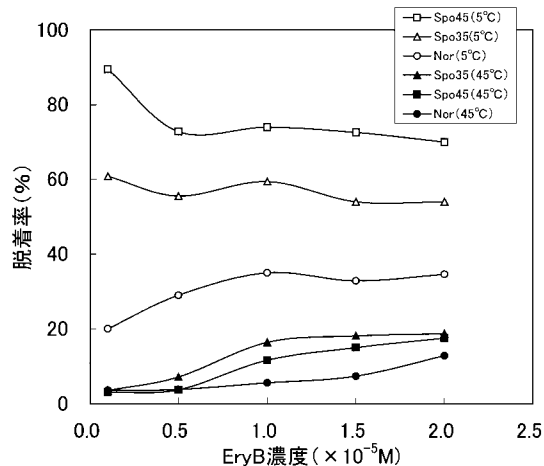


図6 NIPAMゲルからのEryBの脱着率

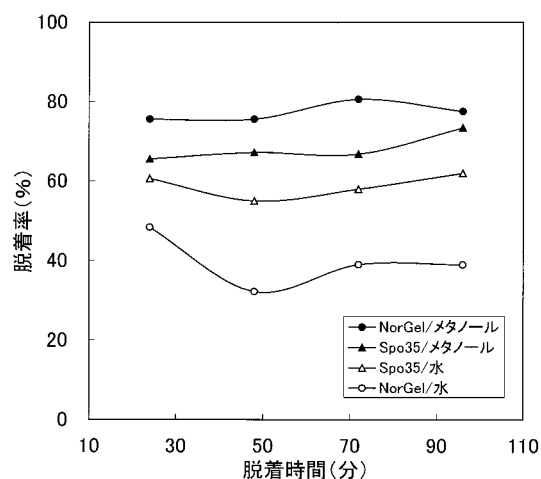


図7 純水とメタノール溶液を用いたEryBの脱着効果

網目密度が高いNorゲルより、スポンジ構造を持つSpoゲルの方が有利である。疎水性有機化合物であるEryB分子は、この膨潤過程の進行と共に疎水性相互作用が消失し、純水中へ脱着することになると考えられる。

疎水性有機化合物の脱着は、ゲルがより親水性な状態へ転移する低温領域で有効であることがわかった。吸着効果が大きかったスポンジ構造ゲルは、脱着効果も高いゲル構造であることも明らかになった。

6 脱着挙動に及ぼす溶媒の極性効果

疎水性有機化合物のモデルとしてのEryBの純水中での脱着挙動を踏まえて、極性の低いメタノール溶媒中での脱着挙動について検討した。

図7にNor、Spo35を用いた純水中とメタノール中でのEryB脱着率と脱着時間の関係について示した。脱着時間の影響は、ほとんど見られない。明らかに極性の低いメタノール溶媒中での脱着が有利であることがわかる。特に、Norゲルでは約2倍も脱着率が向上している。Norゲルは、EryB分子がゲル内部まで浸透せずに比較的ゲル表面での吸着が主であるため、低極性溶媒であるメタノールの脱着効果が大きく現れたものと推測する。

IV まとめ

EryB分子のNIPAMゲルへの吸着は、ゲルがより疎水性へ転移しているLCST以上で優れ、脱着はゲルが反対に親水性へ転移するLCST以下で有効であった。吸・脱着現象は、高分子鎖網目密度が低いSpo系ゲルが優れていることも明らかになった。脱着溶媒として

は極性の低い溶媒が効果的であった。

今回の研究では、EryBの脱着率は比較的満足できる結果が得られたが、NIPAMゲルへの吸着量は当初考えていた量より低い結果となった。今後は、NIPAMゲルへの吸着量の向上をめざし、疎水性有機化合物モデルの検討や、ゲルの温度応答性の向上などを考慮した吸・脱着システムの開発を行う必要がある。

[参考文献]

- (1) 神林信太郎、新井孝昭、高分子論文集、48、67 (1991)
- (2) 神林信太郎、新井孝昭、高分子論文集、49、407 (1992)
- (3) 神林信太郎、新井孝昭、高分子論文集、51、115 (1994)
- (4) 神林信太郎、新井孝昭、高分子論文集、51、323 (1994)
- (5) 神林信太郎、並木裕和、日本化学会誌、1995、1000 (1995)
- (6) 神林信太郎、高分子論文集、58、617 (2001)
- (7) 神林信太郎、高分子論文集、62、44 (2005)
- (8) 神林信太郎、職業能力開発報文誌、11、No.1(21)、37 (1999)
- (9) 神林信太郎、職業能力開発報文誌、13、No.1(25)、29 (2001)
- (10) C.Matubara, S.Izumi, K.Takamura, H.Yoshioka, Y.Mori, *Analyst*(London), 118, 553 (1993)
- (11) M.Hiraide, A.Morishima, H.Kawaguchi, *Anal. Sci.*, 13, 295 (1997)
- (12) E.I.Tiktopulo, V.N.Uversky, V.B.Lushchik, S.I.Klenin, V.E.Bychkova, O.B.Ptitsyn, *Macromolecules*, 27, 2879 (1995)
- (13) T.Tokuhiro, T.Amiya, A.Mamada, T.Tanaka, *Macromolecules*, 24, 2936 (1991)
- (14) C.K.Chee, S.Rimer, I.Soutar, L.Swanson, *Polymer*, 24, 5079 (2001)
- (15) X.Wang, X.Qiu, C.Wu, *Macromolecules*, 31, 2972(1998)
- (16) L-T.Lee, B.Cabane, *Macromolecules*, 30, 6559 (1997)
- (17) Y.Li and T.Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 92, 1365(1990)
- (18) M.Heiskins and J.E.Guillet, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A2, 144 (1968)