

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550253

研究課題名(和文)イオン性高分子鎖をもつエラストマーによる高速親水化フィルターの創製と溶質透過制御

研究課題名(英文)Fast-responsive filters with ionic polymer elastomer and solute permeability

研究代表者

渡邊 順司(WATANABE, Junji)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：60323531

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：非晶性高分子であるポリトリメチレンカーボネートを基盤材料とし、両親媒性のブロックポリマーおよびグラフトポリマーを創製した。これらのポリマーは、水中で自発的にポリマーコロイドを形成し、極性の低い疎水場を有していた。酢酸セルロースとブレンドして製膜すると、非対称型の多孔質膜が得られた。溶質透過性は、両親媒性ポリマーのブレンドにより10,000程度の分画分子量を示し、多孔質膜の緻密層近傍に両親媒性ポリマーが偏析して溶質透過を規定していると示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this project, amphiphilic block- and graft-polymer were prepared by using poly(trimethylene carbonate) (PTMC) as an amorphous polymer. The polymers spontaneously formed polymer colloid in water, which involved hydrophobic domain with low polarity. Asymmetrical porous membrane was prepared by blending cellulose acetate with the resulting amphiphilic polymer. The membrane was evaluated in terms of solute permeability, and 10,000 Da of molecular weight cut off was achieved. The fundamental mechanism would be surface enrichment of amphiphilic polymer on the skin layer of the porous membrane.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学 高分子・繊維材料

キーワード：高分子合成 エラストマー 溶質透過 表面偏析 ポリマーコロイド

1. 研究開始当初の背景

エラストマーとよばれる高分子は、外部から圧縮あるいは引っ張り応力を与えることにより、瞬時にその形状が変形する。また、応力による負荷を解除することにより、瞬時に元の形状に回復する。このようにエラストマーは力学的な外部刺激に対して応答するため、機能性高分子の一つである刺激応答材料として分類できる。エラストマーは免震材やゴム、オイルシール材のような産業用途のみならず人工血管用の材料としても利用されており、さらなる高機能化に期待がもたれている。

研究代表者らは、ポリトリメチレンカーボネート (PTMC) とよばれる高分子にポリエチレングリコール (PEG) のような親水性高分子を結合させたブロックポリマーを設計している。このブロックポリマーを基板上に塗布して薄膜を作製すると、膜の最表面は疎水性を示している。この膜を水と接触させるとブロックポリマー中の親水鎖が膜表面に偏析し、親水性表面に変化する現象を見出している。この親水化に要する時間は、用いたポリマーの結晶性によって異なり、PTMC のようにポリマー鎖が明確な結晶構造をとらないアモルファスポリマーにおいて短時間であることを明らかにしている。

さらに PTMC を基盤としたブロックポリマーから作製された膜は、水環境下において親水鎖が表面偏析することに加えて、選択的な吸着特性を有していることを明らかにしている。具体的には、アルラレッドとよばれる色素とベーシックブルー7 とよばれる色素を一緒に溶かした水溶液中にこの膜を浸漬すると、ベーシックブルー7 のみが選択的に膜へ吸着した。この膜の断面を観察するとベーシックブルー7 で染まっており、膜の内部へも取り込まれていることが明らかとなった。この選択的な取り込みは、ポリマー中の親水鎖が膜内部において親水性のドメインを形成していることにより生起していると示唆された。

このような高速親水化や選択吸着特性を有するポリマーをどのような分野に応用すべきであるか検討し、溶質透過を目的としたフィルターに適用することを考案した。濾過用のフィルターや溶質透過膜は力学強度に優れた疎水性の膜がふさわしいが、水溶液の浸透力が低く、実用的に意味のある時間での溶質透過は難しかった。このため、親水化処理が施された高分子膜を利用しているが、湿潤時の力学強度が弱いため、加圧による膜の破壊が避けられなかった。また、溶質透過における選択性は、従来の溶質透過膜では分子ふるい効果に頼っているため、低分子の有機色素の選択的取り込みは実現できない技術であった。これらの背景から、高速親水化フィルターの創製と溶質透過制御に関する研究を提案するに至った。

2. 研究の目的

アモルファスポリマーである PTMC と親水性高分子鎖から得られるポリマーを設計し、ポリマーの溶存状態の解析や溶質透過膜の創製を行うことを目的とする。

従来の溶質透過膜は不織布のような無秩序に繊維を束ねて透過経路を作製したものや円筒型の空孔を打ち抜いているものなどが知られている。さらに、製膜時に緻密層とスポンジ層を構築して得られる非対称型の溶質透過膜も知られている。これらは基本的には細孔の大きさに規定された分子ふるい効果による溶質透過性が達成できている。しかしながら、類似の分子量を選択的に分ける特性は全く付与されておらず、細孔径に依存しているため、原理的に不可能であった。本研究では、研究代表者が見いだした有機色素の選択的な取り込みが実現できる高分子材料を基盤とした膜を新たに創製する。膜の主成分としてセルロースアセテート (CA) を用い、疎水性の PTMC 鎖を側鎖に有する両親媒性ポリマーをブレンドした溶質透過膜を創製し、溶質透過性を評価する。

3. 研究の方法

本研究は、「両親媒性ブロックポリマーの創製」、「両親媒性グラフトポリマーの創製」、「ポリマーブレンドによる溶質透過膜の創製」の三つのサブテーマから構成される。

(1) 両親媒性ブロックポリマーの創製

疎水性のエラストマーである PTMC 鎖を得るために、疎水性の分子であるピレンメタノール (Py) を選択した。Py に存在する水酸基を開始点として、環状モノマーであるトリメチレンカーボネート (TMC) の開環重合を行った。得られた PTMC の末端水酸基に 2-ブロモイソブチルブロミドを反応させて、原子移動リビングラジカル重合基を化学修飾により導入した。このリビングラジカル重合基から親水性ビニルモノマーである温度応答性を有する *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) および 2-メタクリロイルオキシシエチルホスホリルコリン (MPC) を精密重合し、両親媒性ブロックポリマーを合成した (図1)。PTMC 鎖の重合度は 50 程度として検討し、得られるブロック共重合体の分子量は 10,000 程度のものを合成した。

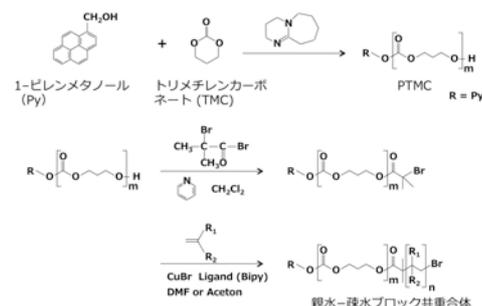


図1 PTMC末端への原子移動リビングラジカル重合部位の導入と親水性モノマーの重合による親水-疎水ブロック共重合体の創製

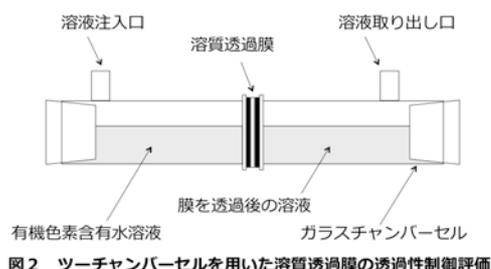
構造解析はフーリエ変換赤外分光装置 (FT-IR)、核磁気共鳴分光装置 ($^1\text{H NMR}$)、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) から行った。

(2) 両親媒性グラフトポリマーの創製

PTMC のオリゴ鎖を側鎖に有するマクロモノマーを設計した。親水性モノマーである *N*-ヒドロキシエチルアクリルアミド (HEAA) の末端水酸基から TMC を開環重合してマクロモノマーを合成した (HEAA-PTMC)。このマクロモノマーを HEAA と共重合を行い、PTMC をグラフト鎖として有するポリマーを得た。得られたポリマーの溶液特性を解析し、会合体形成について検討した。

(3) ポリマーブレンドによる溶質透過膜の創製

CA を基盤材料として用いた溶質透過膜は、Loeb—Sourirajan 法により作製した。合成した両親媒性ポリマーを *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解し、別途 CA を DMF に溶解した溶液とブレンドした。ガラス基板にブレンド溶液を流延し、バーコーターを用いて膜厚を均一にした。空気接触面を所定時間乾燥した後に、凝固浴である水中にガラス基板ごと浸漬した。作製した溶質透過膜の断面は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した。溶質透過性は、ツーチャンバーセルを用いて行った。フルオレセイン (FITC) で標識されたデキストラン (FITC-DEX) を透過させる分子のモデルとし、種々の分子量の透過試験から評価した (図2)。



4. 研究成果

(1) 両親媒性ブロックポリマーの創製

Py の末端水酸基から TMC の開環重合を行い、 $^1\text{H NMR}$ の解析から TMC の重合度は 48 であると見積もられた。得られたポリマー (Py-PTMC) の末端水酸基への原子移動リビングラジカル重合基の導入率を $^1\text{H NMR}$ から算出したところ、ほぼ 100% 導入できていることが明らかとなった。さらに、バイルシュタインテストを行ったところ緑色の炎色反応が見られ、定性的にもハロゲンである臭素の存在が示唆され、マクロイニシエーターが合成できたと考えられた。

このマクロイニシエーターを用いて、NIPAAm および MPC の原子移動リビングラジカル重合を行った。 $^1\text{H NMR}$ から、重合度

はそれぞれ 50 および 30 であると見積もられた。得られたブロックポリマーを水に溶かしてレーザーポインターの光をあてたところ、チンダル現象が観察されたことから、水中にて自発的に会合してポリマーコロイドを形成していることが示唆された。動的光散乱による粒子径を測定したところ、25°C において約 430 nm であった。このコロイド溶液の液温を 35°C にしたところ、粒径は小さくなり (310 nm)、PNIPAAm 鎖の脱水和によって凝集力が增大したためであると考えられた。

コロイド内部の疎水場を解析するために 8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸 (ANS) を用いて極大蛍光波長の濃度依存性について評価した。その結果、1 mg/mL 以下の希薄な溶液では、極大蛍光波長は 510 nm 付近に観察された。一方、1 mg/mL 以上の濃度では、460 nm に蛍光波長がシフトした。このことはコロイド内部に疎水場が形成されていることを示唆していた (図3)。

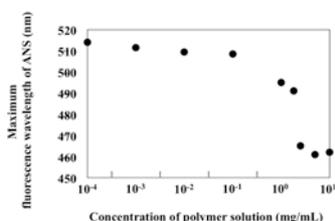


図3 蛍光プローブを用いたポリマーコロイドの疎水場の解析

以上より、アモルファスポリマーであるPTMCを基盤とした親水-疎水ブロックポリマーを創製した。

(2) 両親媒性グラフトポリマーの創製

HEAA の側鎖の水酸基を開始点とした TMC の開環重合は、有機触媒である 1,8-ジアザビシクロウンデセン (DBU) を HEAA と当量加えた場合において、仕込み通りの TMC の重合度 (約 10) のマクロモノマーが収率 90% で得られた。SEC による平均分子量測定では、数平均分子量が 1,200 で重量平均分子量が 1,980 (いずれもポリスチレン換算) と見積もられ、目的のマクロモノマーであると判断された。次に、HEAA-PTMC と HEAA のランダム共重合体 (仕込みの組成比 1 : 9) を合成し、収率 70% でおおよそ仕込み通りのポリマー (PHT) が得られた。ポリスチレン換算の数平均分子量は 12,900 であり重量平均分子量は 44,800 であった。

得られたグラフトポリマーの 0.02 g/mL 水溶液にレーザーポインターの光をあけるとチンダル現象が観察された。また、多孔質膜の基盤材料である CA の良溶媒である DMF にグラフトポリマーを溶解した溶液 (0.1 g/mL) においてもチンダル現象が観察された。このことは、多孔質膜の調製過程においてグラフトポリマーはコロイド様の凝集構造を保ちながら製膜されると考えられる。

(3) ポリマーブレンドによる溶質透過膜の

創製

DMF を溶媒として CA および PHT を溶かしてポリマーブレンド溶液を調製した。ポリマー濃度を 20wt%とし、このうち PHT の濃度は 1, 3, 5wt%として多孔質膜を調製した。図 4 に得られた多孔質膜の SEM 観察の結果を示す。PHT を 1wt%でブレンドした膜の断面 (図 4 (a)) は、サブミクロンオーダーの微細な空孔が多数認められ、部分的に数ミクロンオーダーの大きな空孔が観察された。緻密層と考えられる領域も認められ、製膜時の空気接触面が凝固浴である水中への浸漬と同時に凝固したものであると考えられた。PHT のブレンド量を増やしていくと、3wt% の時では (図 4 (b))、サブミクロンオーダーの無数の空孔とともに、数ミクロンオーダーの楕円状の空孔が膜断面に規則正しく形成していることが明らかとなった。さらに濃度が高い 5wt%のブレンドの場合では (図 4 (c))、数ミクロンオーダーの空孔が認められたものの、規則正しい配列ではなく無秩序に空孔を形成していた。いずれの膜においても、緻密層と反対側の膜表面には、膜断面で認められた空孔とつながっている孔が観察され、溶質透過経路として機能することが期待された。

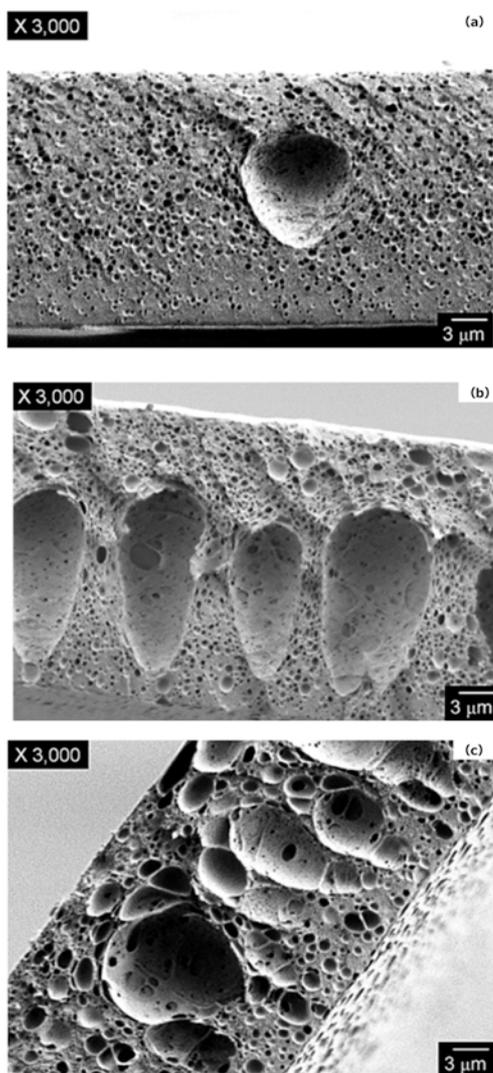


図4 SEMによるブレンド膜の断面観察

得られた膜の溶質透過性を検討したところ、分子量 10,000 の FITC-DEX はいずれのブレンド膜においても透過率 100%を示した。しかしながら、分子量 20,000 の FITC-DEX では、グラフトポリマーのブレンド量が多い 3wt%および 5wt%の膜では透過率が急激に減少し、分子量 40,000 の FITC-DEX では、いずれの膜においても透過率は 20%程度となった。ブレンド量が低い 1wt%の膜の場合は、分子量 40,000 の FITC-DEX を用いても 90%以上の透過率を示していた。このことはグラフトポリマーのブレンドにより、溶液の透過量の向上に加えて、溶質の分子ふるい効果にも影響を与えていることが示唆された。

以上のように、溶質透過膜として利用されている CA に PTMC を基盤とする両親媒性ポリマーをブレンドすることにより、非対称構造を有する優れた多孔質膜が創製できるとともに分画分子量 10,000 の溶質透過性を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

① Kyohei Nitta, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Evaluation of Enzymatic Degradation of Gel and Colloid Formed by Poly(trimethylene carbonate) Grafted Copolymer, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **38** (4), 629–632 (2013). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.38.629](https://doi.org/10.14723/tmrj.38.629))

② Marina Kawaguchi, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Molecular Encapsulation of Phospholipid Polymer Aggregates for Using Chemical Reaction Space, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **38** (4), 639–642 (2013). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.38.629](https://doi.org/10.14723/tmrj.38.629))

③ Daisuke Sakae, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Regulation of Surface Dimpled Morphology by Using Fluorinated Polymers, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **38** (4), 643–646 (2013). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.38.643](https://doi.org/10.14723/tmrj.38.643))

④ Norihito Kanbe, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Polymer Colloid Formation with Oligo Hydrophilic and Hydrophobic Chains for Bioconjugation, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **38** (4), 647–650 (2013). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.38.647](https://doi.org/10.14723/tmrj.38.647))

⑤ Hiroki Tsunematsu, Junpei Miyake, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Thermo-Responsive Polymer Colloids Prepared Using a Hybrid Polymer Synthesis Technique, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **37** (3), 341–344 (2012). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.37.341](https://doi.org/10.14723/tmrj.37.341))

⑥ Kyohei Nitta, Junpei Miyake, Junji Watanabe, and Yoshiyuki Ikeda, Synthesis of Functional Macromonomers with Oligo Segment of Polycarbonate for Biomaterials, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **37** (3), 349–352 (2012). (査読あり) ([dx.doi.org/10.14723/tmrj.37.349](https://doi.org/10.14723/tmrj.37.349))

〔学会発表〕(計3件)

① 新田恭平, 木本篤志, 渡邊順司, 池田能幸, 鎖長制御したアモルファス鎖を有する両親媒性グラフト共重合体の設計とその評価, 第62回高分子年次大会, 京都市, 2013年5月29日.

② 新田恭平, 渡邊順司, 池田能幸, ポリ(トリメチレンカーボネート)のオリゴ鎖を有する共重合体の創製とその特性解析, 第22回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市, 2012年9月24日.

③ 常松宏紀, 三宅純平, 渡邊順司, 池田能幸, ハイブリッド高分子合成法による温度応答機能を目指したポリマーコロイドナノ粒子, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市, 2011年12月20日.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 順司 (WATANABE, Junji)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号: 60323531

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし