

A103 ゲート機能膜における細孔内グラフトポリマー物性と透過流束特性

○(学) 黒木秀記¹⁾、(正) 大橋秀伯²⁾、(正) 田巻孝敬²⁾、(正) 伊藤大知³⁾、(正) 山口猛央^{1),2)*}

1) 東大院工、2) 東工大資源研、3) 東大院医疾患セ

[緒言・目的] 近年、外部刺激や分子認識に応答し細孔の開閉を制御するゲート機能膜に関する報告が多数為されている。¹⁾ ゲート機能膜の多くは、Figure 1に示すように、多孔膜細孔内に固定されたグラフトポリマーが、外部刺激や分子認識に応答し、膨潤収縮変化を起こし細孔の開閉を制御する。そして、細孔の開閉は、膜を介して輸送や反応の制御に変換することが可能である。そのユニークなゲート機能は、分離・ドラッグデリバリー・センサーなど多様なシステムへの応用が期待される。しかし、ゲート機能膜に関する既往の報告の多くは、透過流束や溶質拡散の変化など膜の応答性能に着目しており、細孔内部におけるマイクロ現象は未解明な部分が多い。その要因の一つとして、細孔内に固定されたグラフトポリマーが膜と一体化しているため、その物性評価が困難であることが挙げられる。そこで、本研究では、ゲート機能膜のグラフトポリマーの評価手法として、膜基材のみを分解し細孔内グラフトポリマーのみを単離及び評価する手法を開発した。²⁾ 本発表では、得られた細孔内グラフトポリマーの物性と透過流束特性の相関に関して考察を行い、細孔内マイクロ現象解明へアプローチした。

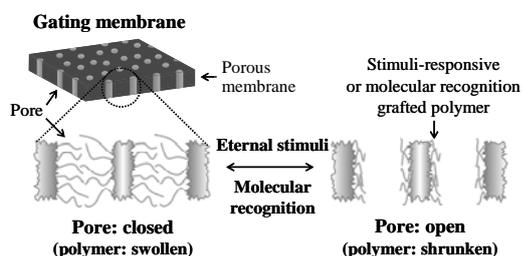


Figure 1. Schematic illustration of a functionalized membrane which can convert external stimuli or molecular recognition into a pore gating.

[実験] 膜基材は、解析に適した円筒形細孔を有するポリカーボネイト (PC) 多孔膜を用いた。また、プラズマグラフト重合により、温度応答性 NIPAM ポリマーを膜細孔に固定した温度応答ゲート膜 PC(NIPAM) を作製した。PC(NIPAM) 膜は、細孔内の NIPAM グラフトポリマーが相転移温度 (LCST) で膨潤収縮変化を起こし、細孔の開閉を制御する。本研究で開発した手法により²⁾、充填率の異なる PC(NIPAM) 膜の細孔内グラフトポリマーを単離し、GPC 測定からその物性を評価した。さらに、PC(NIPAM) 膜を用いた透過試験から、温度刺激に伴う透過流束の変化を評価した。**[結果・考察]** 充填率 (9, 21, 58%) の異なる PC(NIPAM) 膜に対して、得られた NIPAM グラフトポリマーの物性を Figure 2 に示す。Figure 2 は分子量に対する細孔 1 本当たりのグラフトポリマー本数を表す。Figure 2 から、細孔内に分子量数万～数百万のグラフトポリマーが存在することが明らかとなった。また、充填率増加に伴い、ポリマー本数と高分子量ポリマーの割合が増加することが確認された。さらに、細孔表

面のグラフト鎖密度は隣接するポリマー同士がある程度相互作用する準希薄領域に属することも確認された。続いて、PC(NIPAM) 膜における温度刺激に伴う透過流束変化の充填率依存性 (9, 25, 34%) を

Figure 3 に示す。何れの膜においても、温度刺激により劇的な透過流束の変化が観察された。さらに、Figure 3 から以下の特徴が確認された。

- ① LCST 以上 (ポリマー収縮) では、充填率 30% 付近まで基材と同程度の透過流束を示す、
- ② LCST 以下 (ポリマー膨潤) では、充填率 10% 程度で劇的に透過流束が減少する。

これらの透過流束特性と上述したグラフトポリマーの物性から、以下の細孔内マイクロ現象が示唆された。まず、LCST 以上、充填率 30% 以下の領域では、グラフト鎖密度が準希薄であるために、細孔表面付近でグラフトポリマーが収縮するスペースが充分存在する。そして、充填率の増加に伴い、ポリマー本数と高分子量ポリマーの割合が増加し、グラフトポリマーは充分収縮できず、充填率 30% 以上では徐々に透過流束が減少する。続いて、LCST 以下の充填率約 10% では、膨潤時に細孔を閉塞するために充分な高分子量ポリマー (数十万～数百万) が存在し、細孔内の高分子量ポリマーの絡み合いによって透過流束が劇的に減少する。以上の考察から、本研究で作製した温度応答ゲート膜 PC(NIPAM) は、細孔内グラフトポリマーの膨潤収縮変化に伴う細孔の開閉により、劇的な透過流束の変化を得るのに適した細孔構造を有している可能性が示唆された。

以上から、ゲート機能膜において、これまで未解明であった細孔内グラフトポリマーの物性と透過流束特性の相関をマイクロな観点から明らかにした。本研究で得られた知見は、様々なゲート機能膜を開発する上で有効な設計指針を提供できると考えられる。

Reference [1] M. Ulbricht, *Polymer* 47 2006 2217-2262.
[2] 化学工学会新潟大会 2008, PC110.

*Tel & Fax: 045-924-5262 E-mail: yamag@res.titech.ac.jp

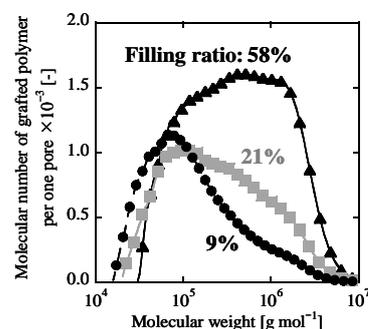


Figure 2. Molecular number of grafted polymer per one pore calculated by GPC chromatography.

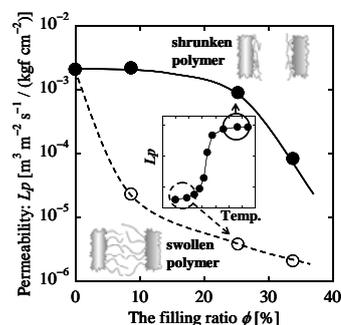


Figure 3. Permeability (L_p) of PC(NIPAM) membrane about various filling ratio; ● the maximum L_p value above LCST and ○ the minimum L_p value below LCST.