

## pH 記憶性を有する両性荷電膜の作製と荷電構造の評価

(山口大工)○武市 匡平・(山口大院理工)神本 紗代・(正)比嘉 充\*

**【緒言】**現在、次世代ドラッグデリバリーシステムや機能性材料などへの応用を目的として外部刺激応答性ゲルの研究が盛んに行われている。外部刺激には pH、光、電場、熱などがあり、本研究では pH に応答する両性荷電膜の作製について検討した。Figure1 に示すアクリル酸基を有する変性ポリビニルアルコール(ポリアニオン)、アミン基を有するポアリアルアミン(PAAm)、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液から pH 記憶両性荷電膜を作製する。また、作製した膜の pH 応答性による膜荷電構造の制御について検討する。

**【実験】**(pH 記憶両性荷電膜の作製) ポリアニオン[Kuraray Co., Ltd.], PAAm 水溶液[日東紡.]及び PVA [Kuraray Co., Ltd.]をブレンドし、アクリル板上にキャストした。そして、乾燥して得られた膜の熱処理(160 °C, 20 min)を行った。また種々の荷電基の比の膜を同様に作製した。

(pH 处理) 作製した膜を NaOH 水溶液(pH = 13)または HCl 水溶液(pH = 1)に所定時間浸漬後、1.0 mM KCl 水溶液(pH = 5.5)に浸漬させ、保存した。

(膜荷電状態の記憶性確認) pH 1 または pH 13 处理(所定時間)した後、濃度比 5 倍の KCl 水溶液(pH = 5.5)を用いて、セル間の膜電位の時間経過を測定した。測定後、脱イオン水で膜を洗浄し、再び 1.0 mM KCl 水溶液に浸漬させた。

(pH 記憶両性荷電膜の染色実験) pH 記憶両性荷電膜を pH 1 または pH 13 处理(所定時間)した。pH 处理した膜を 1.0 mM KCl 水溶液に浸漬させた。その膜を染料溶液に任意の時間浸漬させ染色した後、膜を 1.0 mM KCl 水溶液に保存してその色の変化を調べた。

**【結果と考察】** Figure2 に 4 種類の膜組成における所定時間毎に測定した膜電位に対する時間経過の関係を示す。作製した膜に pH 1 处理した場合では、PAAm のアミン基が解離し、ポリアニオンのヒドロキシル基とカルボキシル基がラクトン環を形成することで正荷電膜の性質を示す。また、作製した膜に pH 13 处理した場合では、PAAm のアミン基が酸塩基平衡によって未解離の状態になり、ポリアニオンはラクトン環が開環するために負荷電膜の性質を示す。Figure2 より、(a) では膜電位が負の値を示したことから正荷電膜となっている。(b), (c) では膜電位が pH 1 处理後は約 -40mV, pH 13 处理後では約 40mV を示している。この結果より、この膜は pH 1 处理では正荷電膜、pH 13 处理では負荷電膜となっている。(d) では膜電位が正の値を示したことから負荷電膜となっている。そして、4 種類の膜組成はこの状態を 1500 時間以上維持することが判明した。

ここでは示していないが染色結果より、pH 处理をした膜は反対の荷電を有する染料を選択的に吸着することを示した。また、作製した膜に部分的に高 pH 处理、低 pH 处理を行うことで正荷電状態、負荷電状態を精密に制御して染色

した。これより、作製した膜は部分的に高 pH 处理、低 pH 处理をすることで膜荷電状態を精密に制御することが判明した。

作製した膜はイオン選択性を組成によって制御し、さらに pH によって正荷電、負荷電、モザイク荷電状態と制御することで精密なイオン輸送制御が可能であると考えられる。また、発表では膜の塩選択性についても述べる。

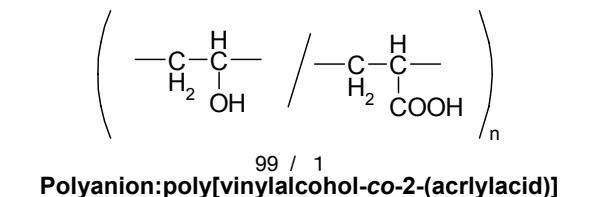
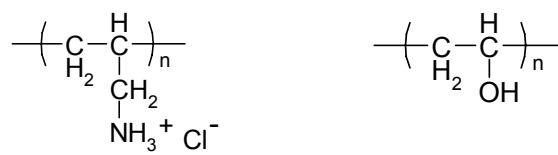


Figure 1. Chemical structure of the polyanion and a polycation poly(allyl amine) (PAAm) used for the preparation of the pH-memorable ionic gel membranes.

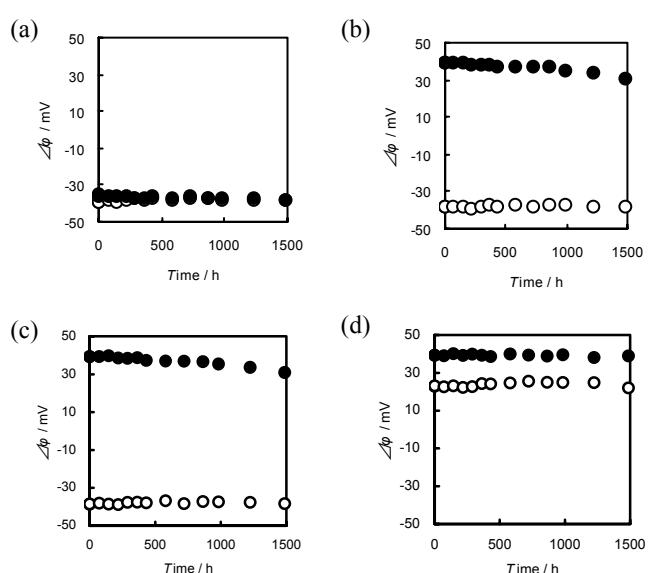


Figure 2. Membrane potential of pH amphoteric membranes,  $\Delta\phi$ , as a function of immersing time. The membranes were treated with pH 1, 13 solutions for 24 h. ●: pH 13,  $1.0 \times 10^{-3}$  M –  $5.0 \times 10^{-3}$  M KCl ○: pH 1,  $1.0 \times 10^{-3}$  M –  $5.0 \times 10^{-3}$  M KCl. Immersing solution was  $1.0 \times 10^{-3}$  M KCl. (a):  $r_n = 0$  (b):  $r_n = 50$  (c):  $r_n = 68$  (d):  $r_n = 100$

$$r_n = \frac{[R - COOH]}{[R - COOH] + [R - NH_3^+]}$$

\*) Tel: 0836-85-9203, Fax: 0836-85-9201,  
E-mail: mhiga@yamaguchi-u.ac.jp