

2P271 水性二相分離を利用するアクリルアミド誘導体ゲルフィラメントの調製

(宇都宮大院・工) ○福井陽平、高山友理子、奈須野恵理、加藤紀弘

[緒言] 高分子ブレンド水溶液の分子種、イオン強度を制御することで水性二相分離 (Aqueous two-phase separation: ATPS) が誘導される。各相で溶質は濃縮され、異種高分子の会合体が形成する。この高分子会合体の分散溶液を同軸二重管の Inner flow に、架橋剤溶液を Sheath flow に通液すると、高分子会合体はせん断によりコンフォメーションが変化し流れ方向へフィラメント状に伸張する。この動的に形成したフィラメント構造を瞬時に固定すると、多孔ノズルを用いずに $10^3 \sim 10^4$ 本のゲル繊維 ($\phi < 10 \mu\text{m}$) が平行に配列した束 (並列ゲルフィラメント) が合成可能となる。固定化にはアルギン酸 (Alg) の poly-L-guluronic acid (polyG) ユニットの egg box 領域と Ca^{2+} イオンの架橋反応を利用した。これまでに複数種の高分子ブレンド溶液を用いて並列ゲルフィラメントの形成を報告している。

本研究ではポリアクリルアミド系合成ポリマーと Alg の二相共存溶液から並列ゲルフィラメントが形成する条件を検討し、それぞれの高分子を主成分とする並列 Alg ゲルフィラメント、並列ポリアクリルアミド誘導体フィラメントの取得を目指した。poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPA) と Alg のブレンド溶液は ATPS を誘導可能である。Alg の架橋には Ca^{2+} イオンを、PNIPA を架橋するには *N*-hydroxymethylacrylamide (NHMA) を共重合し NHMA ユニット間の脱水縮合により架橋点を導入した。[実験方法] Polyacrylamide (PAAm) あるいは PNIPA と Alg のブレンド溶液を調製し、NaCl 共存下で ATPS が誘導される条件を検討した。ATPS を誘導する組成として PNIPA (3 wt%)/Alg (1 wt%)/NaCl (0.006 wt%) を選択し、シリンジポンプを用いて同軸二重管の Inner flow に 0.33 mL/min で通液した。Sheath flow として 100 mM CaCl_2 水溶液を 3.3 mL/min で通液し並列ゲルフィラメントを合成し透過型位相差顕微鏡でモルフォロジーを観察した。PNIPA を架橋しゲルフィラメントを形成するために、PNIPA と NHMA の共重合ポリマー [NIPA/NHMA = 9/1 ~ 7/3 (mol/mol)] をラジカル重合し、水中で 24 h 透析 (MWCO = 3.5 kDa) した後に凍結乾燥し P(NIPA/NHMA) を得た。Inner flow に P(NIPA/NHMA) (7 wt%)/Alg (1 wt%)/NaCl (0.006 wt%) ブレンド溶液を、Sheath flow に 100 mM CaCl_2 を通液しゲルフィラメントを得た。ただちに、シリコンオイル (90 °C) に浸漬し 3 h インキュベートすることで NHMA の二量化を促し PNIPA 鎖を架橋した。このゲルフィラメントを 0.5 wt% クエン酸ナトリウム水溶液に浸漬し Ca^{2+} を除去することで Alg を溶出させ P(NIPA/NHMA) 並列ゲルフィラメントを得た。

[結果と考察] PAAm/Alg ブレンド溶液では NaCl 濃度に依らず相分離は起こらず並列ゲルフィラメントも未形成であった。一方、PNIPA/Alg ブレンドでは NaCl の共存により ATPS を誘導可能である。温度上昇に伴い白濁した下相が PNIPA-rich 相、上相が Alg-rich 相であると推察した。このブレンド溶液から調製したゲルファイバーは並列ゲルフィラメントを形成した。遠心分離により上相と下相を分離しコーンプレート型回転粘度計により粘度のせん断速度依存性を測定した。Alg 単独溶液、P(NIPA/NHMA) 単独溶液が擬ニュートン流体として振舞うのに対し、上相及び下相溶液の粘度は共にせん断速度の増大に伴い減少するずり流動が観察される。これらの結果は溶液中の高分子会合体がシアにより流れ方向へ変形しフィラメント状ドメインを形成することを示唆している。レーザー回折/散乱法で高分子会合体の粒径分布を評価すると、P(NIPA/NHMA)、Alg 単独ではいずれもモード径約 32 μm の粒子が存在している。P(NIPA/NHMA)-rich 相 (下相) には約 30 μm の粒子が観測されるのに対し、Alg-rich 相 (上相) には約 1.4 μm の粒径のみが観測された。これらの結果は、Alg と P(NIPA/NHMA) の会合体が下相で形成したことを示唆している。NHMA の熱架橋前のゲルファイバーは Alg 分子と Ca^{2+} イオンのキレートにより並列ゲルフィラメントの形状が保持されている。NHMA の熱架橋、クエン酸処理による脱 Ca^{2+} 後にもこのフィラメント構造が保持したことから、シアにより P(NIPA/NHMA) ドメインもフィラメント構造を形成していると推察される。

Fabrication of Gel Filaments Composed of Polyacrylamide Derivatives Using Aqueous Two-Phase Separation, Yohei FUKUI, Yuriko TAKAYAMA, Eri NASUNO, and Norihiro KATO: Department of Material and Environmental Chemistry, Graduate School of Engineering, Utsunomiya University, 7-1-2 Yoto, Utsunomiya, Tochigi 321-8855, Japan, Tel: 028-689-6154, Fax: 028-689-6154, E-mail: mt186338@cc.utsunomiya-u.ac.jp

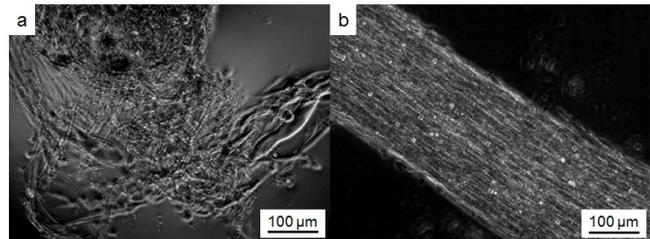


Fig. 並列ゲルフィラメントのモルフォロジー

(a) Ca^{2+} 架橋直後のゲルフィラメント

(b) NHMA 架橋し、脱 Ca^{2+} 後の P(NIPA/NHMA) 並列ゲルフィラメント