

包括固定化担体としての光刺激応答性NIPA-CHゲルの物理的特性

九州大学大学院 学生会員 隈部 佳 学生会員 衛藤 学
正会員 久場隆広 フェロー 楠田哲也

1. はじめに 現在、従来の水処理技術では対応が困難な微量汚染物質の除去が可能となる高度水処理技術の開発が急速に進められている。このような水処理技術の進展に機能性高分子材料は重要な役割を果たす可能性がある。環境的にもクリーンで比較的制御が容易な光という環境刺激に対して体積相転移(体積変化)するNIPA-CHゲルを包括固定化担体として用いることで、基質の内部への移流、微生物の生息範囲の広域化などによる硝化促進効果が期待できる。そこで、本研究では、まず、光刺激に対する体積相転移速度や変化量、繰り返し応答性といった、NIPA-CHゲルの物理的特性について明らかにすることを目的とした。

2. 光刺激応答性NIPA-CHゲルの組成及び作製 NIPA-CHゲルは、熱応答性のN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)と色素クロロフィリン(CH)との共重合で合成され、光照射によるエネルギーを可視光領域に吸光域を持つ色素が吸収し、局所的に熱エネルギーとして放熱することで体積収縮するという特徴を有する。本研究に使用したNIPA-CHゲルの組成を表1に示した。まず蒸留水に所定量のNIPA、BIS、CHを溶かした高分子溶液を作製する。(本論文では、CHをX倍導入したゲルをX-CHと呼ぶ)この高分子溶液を脱気・冷却後、TEMED、APSを順に添加して、容器に流し込み冷蔵庫中(7℃)でゲル化させる。こうしてできたゲルを一辺長4mm程度のキューブ状に切断したものを実験に使用した。

表1 NIPA-CHゲルの組成

溶媒	100ml
蒸留水	
メインモノマー	7.8g
N-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)	
架橋剤	0.133g
N,N'-メチレンビス-アクリルアミド(BIS)	
色素	0.0722X g
クロロフィリン(CH)	
促進剤	400 µl
N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン(TEMED)	
開始剤	0.4g
ペルオキソ二硫酸アンモニウム(APS)	

3. 実験結果及び考察

3-1 温度刺激応答特性 まず、種々のCH濃度で作製されたNIPA-CHゲルの温度刺激に対する応答性を調べた。8種類のNIPA-CHゲル(0CH、0.2CH、0.4CH、0.6CH、0.8CH、1CH、3CH、5CH)を作製し、一辺3～4mm程度のキューブ状に切断する。溶媒として蒸留水80mlを入れた100mlビーカーにキューブ状NIPA-CHゲル10個を設置する。これを恒温水槽中に静置し、ビーカー内の温度が所定の温度となるように調整した。20℃から40℃

まで段階的に温度を上げ、各温度で30分間維持したゲルの質量を測定する。40℃での質量を M_0 、各温度での質量を M_t として膨潤率 M_t/M_0 (無次元)として評価した(図1)。

1CH以下のゲルでは、ほとんど温度刺激に対する応答量に差はなく、膨潤率は4～8倍程度だが、3CH、5CHとCH濃度が高くなるにつれて温度応答量は大きくなり、膨潤率は15～30倍となった。これは、CH導入によりゲルの吸水性が高くなるため20℃時点での含水量が高く、温度上昇による疎水性の増加に伴い、排水される水分量が増加することによる。また、体積相転移温度は、膨潤率が大きく変化した34～36℃程度であった。

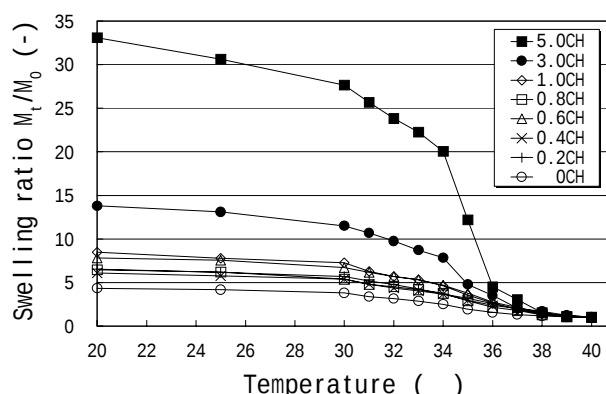


図1 NIPA-CHゲルの温度刺激に対する応答

3-2 光刺激応答特性

(1) 導入CH量および周囲温度と光刺激応答量の関係 NIPA-CHゲル高分子鎖に組み込まれた色素CHが光源より照射された光エネルギーを吸収し、局所熱を発生する。この局所熱により体積変化を引き起こすのが光刺激応答のメカニズムである。ここでは、7種類(0.2CH、0.4CH、0.6CH、0.8CH、1CH、3CH、5CH)の一辺3～4mmキューブ状NIPA-CHゲルを作製し、実験に供した。2時間光刺激を与えた後、2時間光を遮断し、10分おきにゲルの一辺長変化を測定した。光源として、15V 150Wハロゲンランプを用いた。このランプは、熱線カット

キーワード 機能性材料、NIPA-CHゲル、光刺激、体積変化、包括固定化担体

連絡先 〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1 九州大学大学院工学研究科 都市環境システム工学専攻 都市環境工学研究室 TEL 092-642-3241 E-mail urbenv2@civil.kyushu-u.ac.jp

フィルターにより可視光のみを照射することができ、また、ゲルは水中にあるので熱線による温度上昇はほとんど無視できる。光照射2時間後の最も収縮した状態のゲル一辺長を L_0 、各時点でのゲル一辺長を L_t として、体積変化を膨潤率 $L_t^3/L_0^3 = V_t/V_0$ で無次元表示した。

図2はCH量と光刺激応答量の関係を表したもので、ゲル周囲温度は32 である。図3に、周囲温度条件と光刺激応答量の関係を示した。体積相転移温度に近く、応答量が大きいと思われる 30、32、34 に温度を設定した。CH量が増えるほど、また、体積相転移温度に近いほど、光刺激応答量は大きくなるのが分かる。これはCH濃度の高い方が光エネルギーを熱エネルギーに変換するプロセスが優れていることを意味する。

(2) 光刺激に対する繰り返し応答性 図2や図3に示したように光刺激によって一度収縮したゲルは初期体積まで回復するのに時間がかかることから、光刺激を繰り返し与えたとどのような応答を示すのかを調べた。(1)と同様の実験系において、1CH、3CH、5CHの3種類のNIPA-CHゲルを用いて、光刺激に対する繰り返し応答性を調べた。実験は、体積相転移温度に近い34 に保ち、ゲルに1時間光を照射した後、1時間光照射を断った。これを繰り返して30時間測定を行った。ゲルの一辺長を読みとり顕微鏡で測定し、実験開始1時間後のゲルの一辺長を L_0 、各時点でのゲルの一辺長を L_t として、体積変化を膨潤率 $L_t^3/L_0^3 = V_t/V_0$ で無次元表示した。実験結果を図4に示した。

ゲルが光照射前の状態に戻らないのは、実験初期の1～2サイクルのみで、その後のサイクルでは、収縮・膨潤のサイクルは定常状態となった。廃水処理において生物反応槽に投入する担体として適用する際には、繰り返し耐性が要求されるが、34 条件下では光刺激によって3倍もの膨潤・収縮能力が繰り返し期待できる。これにより、ゲル内部への基質の十分な移流・拡散効果が期待でき、微生物を包括固定化した際にその活性を高めることができると思われる。

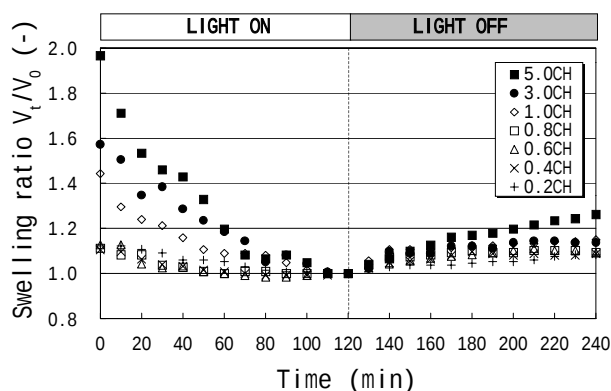


図2 導入CH量と光刺激応答量の関係(32)

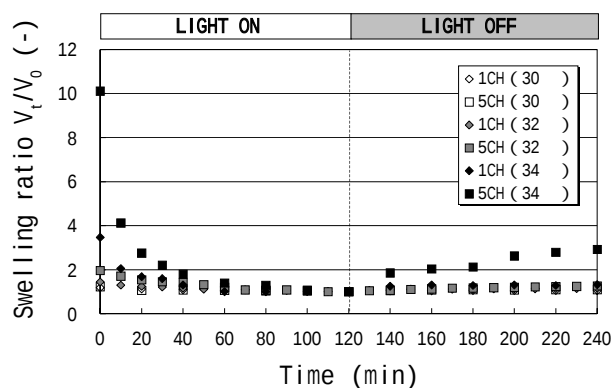


図3 温度条件と光刺激応答量の関係

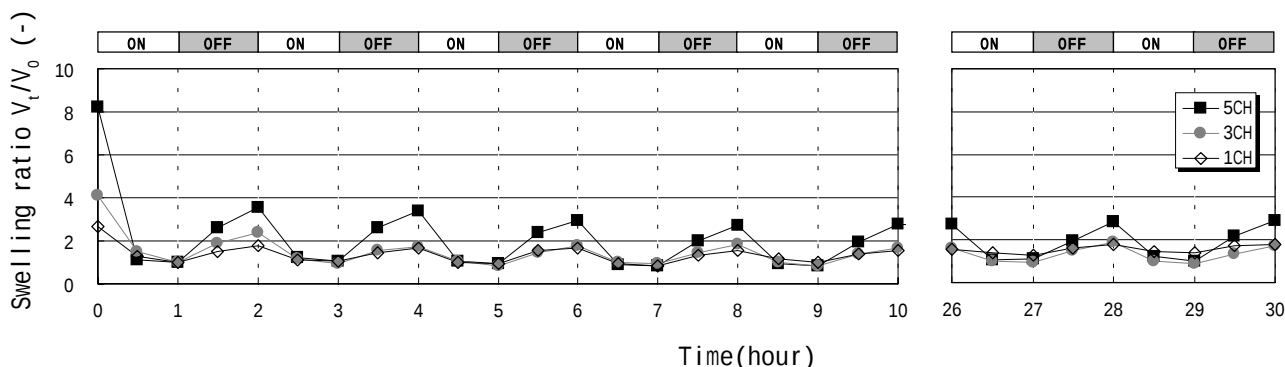


図4 連続光刺激に対する応答(34)

4. おわりに NIPA-CHゲルを用いた本研究では、(1)5CHのCH濃度条件で、また、体積相転移温度に近い34 の温度条件で非常に大きな体積変化がおきること、(2)同条件下において、3倍程度の応答量が繰り返し期待できることが確認された。これは、これまで本研究室で行ってきた温度応答機能性NIPAゲルと比較すると、約2倍の膨潤率である。この温度応答性ゲルでは実際に硝化促進の実績が得られており、NIPA-CHゲルを廃水処理へ適用した際には硝化促進の可能性が十分に期待できる。今後、実際に硝化菌を包括固定化したNIPA-CH包括固定化担体を作製し、微生物が担体の物理的特性に与える影響や硝化促進効果などを検討する予定である。