

包括固定化担体としての光刺激応答機能性ゲルの物理的特性

九州大学 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。本研究では, 下水処理において実用化が進んでいる包括固定化担体に, 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応答を示す光刺激応答性(NIPA-CH) ゲルを利用することを試みた。このNIPA-CHゲルは光刺激に対して体積相転移(体積変化) することから, 基質の移流促進効果が期待できる。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・担体の組成及び作製

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。NIPAとCHとのランダム共重合高分子鎖をBISが架橋し, 三次元的につながった網目構造となっている¹⁾。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

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 μ l
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)	

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倍入れたものをX CHと呼ぶものとする。)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。

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。NIPA-CHゲルを0CH, 0.2CH, 0.4CH, 0.6CH, 0.8CH, 1CH, 3CH, 5CHの8種類作製し, 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個を入れる。これを恒温水槽に入れ, 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する34~36℃程度であった。

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²⁾。ここでは, 0.2CH, 0.4CH, 0.6CH, 0.8CH, 1CH, 3CH, 5CHの7種類の一辺3~4mmのキューブ状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, SHIMADZU FIBER LIGHT 15V 150Wハロゲンランプを用いた。このランプは, 熱線カット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

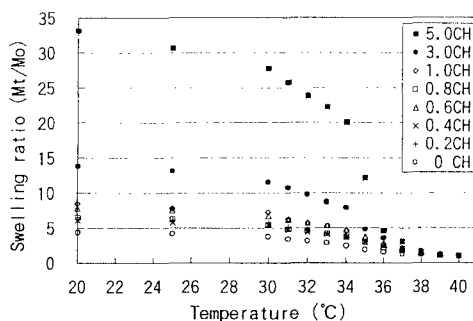


図1 NIPA-CHゲルの温度刺激に対する応答

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、周囲の温度の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事が分かる。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に示されているように光刺激によって一度収縮したゲルは元の体積まで回復しないことから、繰り返し光刺激を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、はじめの1～2サイクルだけで、その後のサイクルでは、光を照射する前の状態にまでゲルはほぼ回復し、収縮・膨潤のサイクルは定常状態になっている。下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、繰り返し応答性が要求されるが、34℃条件下では光刺激によって3倍程度の膨潤・収縮能力が繰り返し期待できる。

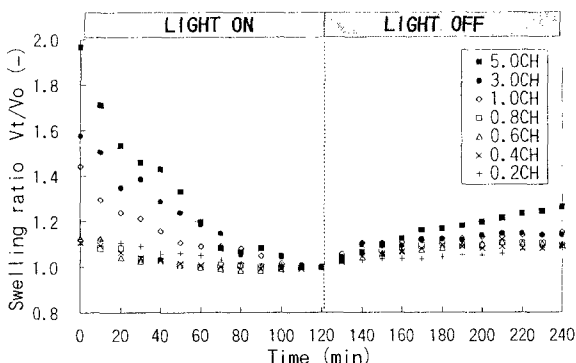


図2 導入CH量と光刺激応答量の関係(32℃)

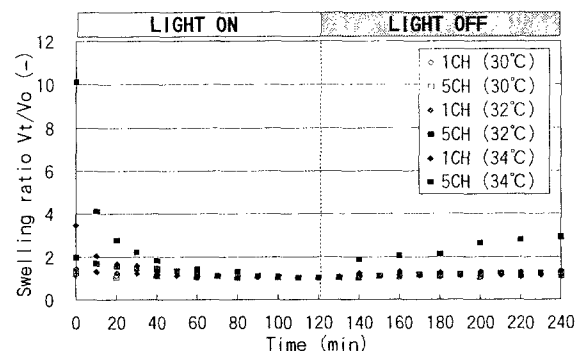


図3 温度条件と光刺激応答量の関係

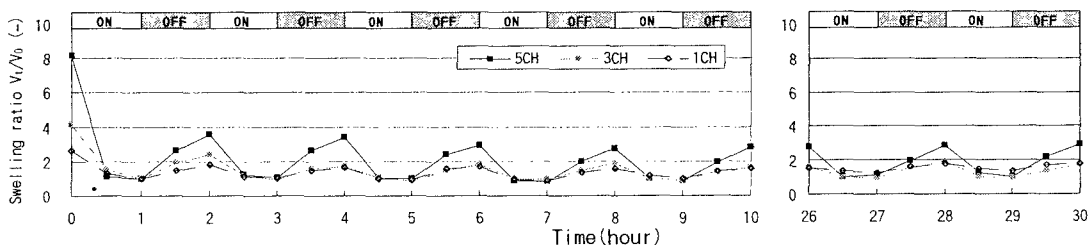


図4 連続光刺激に対する応答(34℃)

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。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。

【参考文献】

- 1) 西山大策:機能性物質クロロフィリンを導入した硝化促進型包括固定化担体の開発, 下水道研究発表会講演集, 第36回, 574-576, (1998)
- 2) A. SUZUKI: Phase Transition in Polymer Gels Due to Local Heating by Illumination of Light, *Phase Transitions*, 47, 161-181, (1994)