

キトサンへのグラフト重合による感温性ゲルの作成

Application of Grafted Chitosan to the Thermosensitive Hydrogel

9630119 新居 利佳子 Rikako Nii

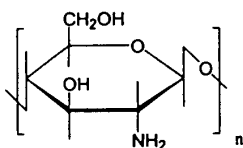
生活材料化学研究室 指導教官 小川 昭二郎

【目的】

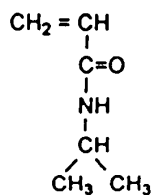
20世紀最後のバイオマスと呼ばれているキトサンは、カニやエビの甲殻から抽出されるキチンを脱アセチル化することによって得られプラスに帯電できるアミノ基を持つ。そのため、金属吸着・抗菌作用・消臭作用などの機能を有し、毒性のない天然成分として注目されている。本研究室では以前より、このキトサンに着目しており、吸水性高分子のひとつであるアクリル酸をグラフト重合させ高吸水性材料を得ることに成功している。今回、新たにこの重合方法を検討するとともに温度によって水への溶解性が変化するN-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM) をキトサンにグラフト重合させて、感温性ゲルを作成することにした。これは、体にやさしい天然繊維を用いているため、医療分野におけるドラッグデリバリーシステムへの利用が期待される。

・キトサン

セルロースのD-グルコース基、C₂の位の水酸基をアミノ基で置換した構造である。



・N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAM)
分子内に親水性のアミド基と疎水性のイソプロピル基をあわせもつため、そのポリマー水溶液は下限臨界共溶温度をもつユニークな特性を有する。よってNIPAMのホモポリマー水溶液は、32℃を境に高温となると水に溶けずに析出する。(=感温性)



【実験1】

架橋剤を用いることなく、キトサンとNIPAMを逆相懸濁グラフト重合によって合成し感温性ゲルの作成を試みた。

(試料)

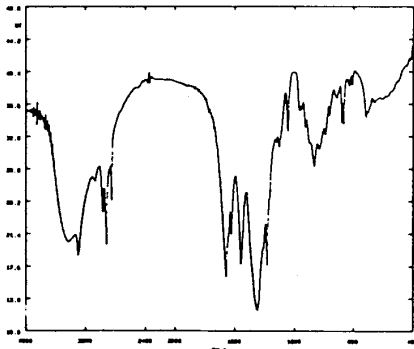
キトサン	0.21 g
酢酸	10mlの水に対し0.1ml
Ce(IV)	5mlの水に対し0.11 g
NIPAM	1.6g
ヘキサン	70ml
スパン60	0.56g

(方法)

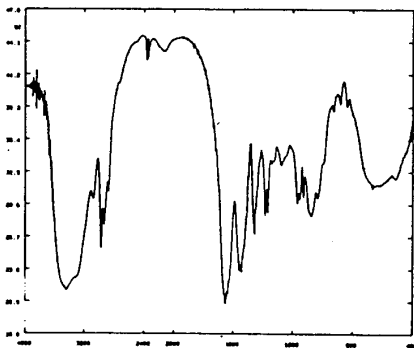
- ①還流管・滴下ロート・攪拌棒をとりつけた4つ口フラスコを十分に窒素置換した。
- ②所定量の酢酸水溶液とキトサンを①の中で完全に粘性溶液になるまで攪拌を行った。
- ③この状態に開始剤であるCe(IV)とNIPAMを加え、白く懸濁するまでさらに攪拌を続けた。
- ④界面活性剤であるスパン60をあらかじめヘキサンに溶かしておき、③に注ぎ入れた。
- ⑤攪拌による懸濁を5時間続けて反応させた。このとき室温下で反応を行ったものをA、45℃で行ったものをBとした。
反応温度： 室温下 → 生成物A
45℃ → 生成物B
- ⑥反応後、まず上澄みヘキサンをスポイトで取り除いた。さらに、スパン60を取り除くため、あらたにヘキサンを注ぎ入れては攪拌し取り除くという処理を何度か行った。
- ⑦⑥のヘキサンを取り除いたものを、清潔なビーカーに移し水を加えてかきまぜた。
- ⑧さらにNaOHを加えてアルカリ処理を行い、生成物が析出するのを待った。
- ⑨生成物を吸引ろ過させて、その後真空乾燥を行った。

(結果と考察1)

生成物AのIRスペクトル



生成物BのIRスペクトル



- ・実験1の⑧におけるろ液は、32℃を境に白濁したことから、生成物におけるNIPAMのホモポリマーは除去されていることが分かった。
- ・IRスペクトルの結果からは正確にNIPAMがグラフトされているのかは分からないが、それぞれキトサン・NIPAMの特徴である吸収がみられた。
- ・生成物A・Bの一部を一晩浸水させたところ、膨潤したため、どちらもゲルになっていると予想をたてた。

【実験2】

実験1の結果から、生成物A・Bは感温性ゲルであると考えられるため、サンプルを用いて感温実験を行った。

(方法)

- ①真空乾燥した直後の重さを各々、測定した。
- ②一定温度の恒温水にサンプルを45分ずつ浸した。(40・35・30・25・15℃の5点)
- ③各温度ごとにサンプルの重さを測定した。
このとき余分な水分はろ紙にて取り除いた。

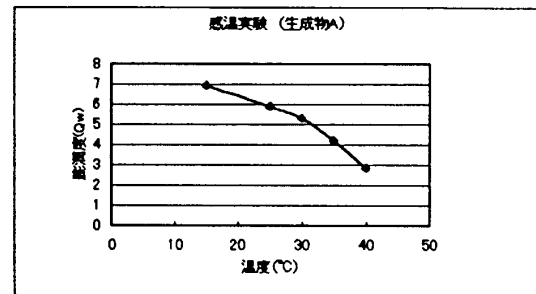
・膨潤度の測定

①と③から得られた値を次式に代入し、各温度の膨潤度を求めた。

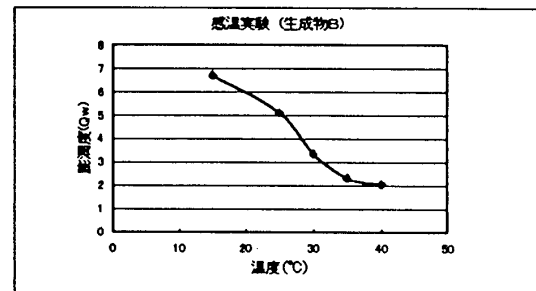
$$\text{膨潤度 } Q_w = \frac{\text{膨潤したゲルの重さ (g)}}{\text{乾燥させたゲルの重さ (g)}}$$

(結果と考察2)

生成物Aの感温実験結果 (サンプル0.044g)



生成物Bの感温実験結果 (サンプル0.504g)



- ・グラフより生成物A・Bは、高温で疎水性、低温で親水性を示す感温性ゲルであることが分かった。さらにゲルの再現性を調べるために再度感温実験を40・32・20度の3点で行ったところ、感温性が再び確認された。
- ・生成物Aよりも生成物Bの方が、感温実験できるサンプルが大きな塊となって扱いやすく、膨潤の様子も肉眼ではっきりと確認することができた。

【これからの課題】

以上の実験から、架橋剤を用いることなく逆相懸濁グラフト重合を行うことで、感温性ゲルが生成されることが分かった。しかし生成されたゲルは、反応温度によりゲルの状態が異なる為、その温度についても検討していく必要があると考えられる。それによりさらに強度の高いゲルの作成が可能となり、より正確な感温性が期待できるであろう。