メカノケミカル伸縮機能膜による透水性制御と 酵素反応における基質放出制御への応用¹⁾²⁾

(1982 年 11 月 5 日 受理)

長 田 義 仁*・竹 内 洋 介・小 池 正 義

橋かけポリ(メタクリル酸) (PMAA) 膜と各種の水溶性高分子との間で会合を起こしてメカノケミカル伸縮を実現させ、この伸縮が PMAA 膜の透水性におよぼす効果を明らかにした。ポリエチレングリコール (PEG) は、PMAA 膜の透水性を増大させることができるのに反し、ポリ(*N*-ビニルピロリドン) (PVP) やポリ(メチルビニルエーテル) (PMVE) は透水性をいちじるしく減少させた。Hagen-Poiseuille 式を用いて、PEG によって PMAA 膜の孔半径が 2.6 nm から最大 38 nm にも拡大されることが示された。

PMAA 膜の収縮挙動や PEG の誘導体を用いた透水性実験から、メカノケミカル収縮によって PMAA 膜の透水性を増大させるには、これらの水溶性高分子が PMAA 膜内部へ浸透することが重要な役割を果たしており、このためには単に「コンプレックス生成能」だけでなく膜孔との間になんらかの「構造適合性」をもつことが必要であることが明らかになった。また、これらの膜孔径が変化するメカノケミカル伸縮膜を利用すると、インペルターゼによるショ糖の加水分解速度を制御できること、橋かけゲル中に包括されたラフィノースの徐放速度を制御できることが明らかになった。

1 緒 言

化学エネルギーを直接機械エネルギーに、あるいは逆に、機械エネルギーを化学的ポテンシャルエネルギーに変換する系は「メカノケミカルシステム」と呼ばれ、近年、人工筋肉モデルとの関連からも関心が高まっている。メカノケミカルシステムは、その作動原理から、1) イオンの移動³⁾⁴⁾、2) 酸化還元反応⁵⁾⁶⁾、3) 相転移あるいは order-disorder 転移⁷⁾⁸⁾、4) 立体異性化⁹⁾¹⁰⁾、5)

高分子集合体形成、の 5 種類に分類できるものと著者らは考えている¹¹⁾。

ポリ(メタクリル酸) (以下 PMAA と略記する) は、水溶液中でポリエチレングリコール (PEG) と未解離のカルボキシル基とエーテル酸素間の水素結合を介して高分子間コンプレックスを形成する^{12)~15)}、そのさい、両方の高分子の形態がいちじるしく収縮する。著者らはこの会合 $\rightleftharpoons$ 解離現象が微少な温度勾配や pH 変化によって可逆的に生じることに着目し、PEG 水溶液を作動物質とし、pH 変化¹⁶⁾あるいは温度勾配^{17)~20)}をサイクルの推進力とする橋かけ PMAA 膜のメカノケミカル挙動について報告してきた。このような異種高分子間の会合現象によって作動するメカノケミカルシステムは、その作動基礎を協同的相互作用

茨城大学教養部化学教室, 310 水戸市文京

- 1) この報文を“メカノケミカル反応に関する研究(第 14 報)”とする。
- 2) 前報(第 13 報), Y. Osada, Y. Takeuchi, *Polym. J.*, 15, 279(1983).
- 3) W. Kuhn, A. Katchalsky, B. Hargitay, H. Eisenberg, *Nature*, 165, 514(1950).
- 4) W. Kuhn, A. Ramel, D. H. Walters, *Angew. Chem.*, 70, 314(1958).
- 5) W. Kuhn, *Gazz. Chim. Ital.*, 92, 951(1962).
- 6) W. Kuhn, A. Ramel, D. H. Walters, *Chimia (Zurich)*, 12, 123(1958).
- 7) I. Z. Steinberg, H. Oplatka, A. Katchalsky, *Nature*, 210, 568(1958).
- 8) L. V. Kukhareva, B. M. Ginsburg, V. I. Vorobev, S. Ya. Frenkel, *Macromolecules*, 6, 508(1973).
- 9) G. Smet, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 2223(1975).
- 10) J. L. Chuang, M. De Sorgo, W. Prins, *J. Mechanochem. Cell Motility*, 2, 105(1973).

- 11) 高分子学会高分子実験学編集委員会編, “機能性高分子”, (高分子実験学第 7 巻), 共立出版 (1974) 第 9 章。
- 12) Y. Osada, M. Saito, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 14, 129(1976).
- 13) 長田義仁, 佐藤通彦, 日化, 1976, 175.
- 14) Y. Osada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17, 3485(1975).
- 15) E. Tsuchida, Y. Osada, H. Ohno, *J. Macromol. Sci., Phys. B*, 17, 683(1980).
- 16) 長田義仁, 斎藤 裕, 日化, 1976, 832.
- 17) Y. Osada, Y. Saito, *Macromol. Chem.*, 176, 276(1975).
- 18) 長田義仁, 斎藤 裕, 日化, 1976, 171.
- 19) Y. Osada, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 15, 255(1977).
- 20) Y. Osada, M. Saito, *Polymer*, 21, 1057(1980).

Fig. 1 Schematic representation of mechanochemical contraction of PMAA membrane by polymer-membrane complexation

(A): Isotonic contraction
(B): Isometric contraction

(cooperative interaction)²¹⁾ においているので“all or nothing”タイプの反応となり、変位が大きいばかりでなく、応答が迅速で鋭いという特徴をもっている。

著者らは、最近、PMAA 膜の長さを固定して PEG 水溶液を添加すると、いわゆる等尺性収縮 (isometric contraction)²²⁾²³⁾ によって 2~6 kg/cm² 程度の収縮応力が発生し、これが PMAA 膜の孔を拡大して膜の透水性増大をもたらすことを見いだした²⁴⁾ (図 1)。メカノケミカル作動によって収縮するこの透過膜は、等温で作動する「ケミカルバルブ」としての機能を有しており、各種タンパク質や糖類の溶液の透過にさいしても、溶質分子の大きさによって選択的に分離する「分子ふるい」性を有していることが明らかになった²⁾。

本報では、種々の分子量の PEG のほか、PMAA と高分子間コンプレックスを生成するポリ(N-ビニルピロリドン) (PVP)、ポリ(メチルビニルエーテル) (PMVE)、ポリ(ビニルアルコール) (PVA) などを用いて、PMAA 膜のメカノケミカル収縮による透水性変化を測定し、メカノケミカル反応における収縮機構および、膜内物質透過機構について考察する。この結果、メカノケミカル収縮においては、膜と作動物質との間の構造的な適合性が必要であることが明らかになった。また、これらのメカノケミカル反応を利用した、酵素反応および物質徐放制御の試みについても述べる。

21) E. Tsuchida, Y. Osada, *Macromol. Chem.*, **175**, 593 (1974).

22) これと対照的に一定の荷重を膜に与えながら膜の伸縮を行なわせる場合を等張性収縮 (isotonic contraction) といいメカノケミカル反応が変換した仕事量を求めることができる。PMAA 膜-PEG システムで膜 1g あたり 1 回の伸縮で 0.02 Joule の仕事をすることがわかっている²⁰⁾。

23) 長田義仁, 表面, **20**, 421(1982)。

24) Y. Osada, Y. Takeuchi, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **19**, 303(1980)。

2 実 験

2.1 試 薬

各種分子量の PEG, PVP, PMVE, PVA は、それぞれ適当な溶媒-沈殿系によって精製したのち、使用した。

PEG の両末端に 9-アントラセンカルボニル基が結合した、ポリエチレングリコールのビス(9-アントラセンカルボン酸エステル) (Poly(ethylene glycol) bis(9-anthracenecarboxylate), PEG-ant) は、既報²⁵⁾にしたがって合成して用いた。PEG の分子量は 3000 である。

インペルターゼ (イースト源, 和光純薬製), および D-(+)-ラフィノース (半井化学) は市販品をそのまま用いた。

橋かけ PMAA 膜は既報^{15)~17)}に準じて調製した。

2.2 実験方法

透水性実験は、バイオエンジニアリング社製 MC-1 型限外ろ過器を用いた。有効膜面積は 3.4 cm² であり、0.1~0.2 kg/cm² の圧力をアルゴンによって加えつつ、30°C で透過実験を行なった。はじめに一定量の純水を PMAA 膜に透過させて透水速度を調べたのち、残液を除いてから 5.8×10^{-2} mol/l の PEG (あるいは他の高分子水溶液) 10 ml をあらたに加えて透水性の変化を調べた。膜透過前後の PEG-ant 水溶液の濃度は Hitachi 124 型分光光度計を用い、365 nm の吸収強度から求めた。

インペルターゼによるショ糖の加水分解速度は、JASCO, DIP-140 型旋光光度計を用いて、緩衝溶液中、25°C で測定した。

徐放試験に用いたラフィノース含有橋かけ PMAA ベレットはラフィノース 0.8 g, 橋かけ剤 (N,N-メチレンビスアクリルアミド, MBA) 0.018 g, メタクリル酸 1.0 g を含むモノマー水溶液 6.5 ml に重合開始剤としてベルオキソ-硫酸カリウム 0.03 g を溶解し、60°C, 12 時間アンブル中で重合させて調製した。徐放試験用ベレットは、直径 10 mm で 10 mm の長さに切断して作成した。なお、このベレットは、水中において、乾燥時重量に対し 4.6 倍の膨潤率を示した。また、この 1/10 量の橋かけ剤を用いて調製したベレットについても同様の徐放実験を行なった。徐放速度は旋光度変化により追跡した。

3 結果と考察

3.1 ケミカルバルブの透水性能と収縮機構

図 2 は厚さ 30 μ m の PMAA 膜に純水を一定量透過させたのち、それぞれ分子量 1000, 2000, 3000, 20000, 83000 の各 PEG 水溶液を透過させたときの PMAA 膜透水性の変化を示している。いずれの分子量の PEG 水溶液も透水性の増大をもたらしているが、とくに分子量 3000 (以下 PEG₃₀₀₀ と略す。他も同様) によるものがいちじるしい。PEG₂₀₀₀₀ の場合、PEG 水溶液によって透水性の増大をもたらしたのち、ふたたび純水に置きかえて実験を行なうと、一層透水速度の増大が観察された。このことは、一度 PEG によって透水性を増大させておけば、あとで純水を透過させても、PMAA 膜-PEG 間会合は持続し、膜の孔径が拡大したままであることを示している。

一方、PEG₈₃₀₀₀ の場合には、わずかな透水性の増大をもたらすが、途中でその効果はいちじるしく小さくなってしまふ。ところ

25) Y. Osada, M. Koike, E. Katsumura, *Chem. Lett.*, **1981**, 809.

Fig. 2 Effect of mechanochemical contraction of PMAA membrane on water permeation

Mol. wt. of PEG :

(A); 1000, (B); 2000, (C); 3000, (D); 20000, (E); 83000, (F); 10^{-5} mol/l NaOH and 10^{-4} mol/l HCl

Vertical arrows in Fig. 2 and hereinafter indicate the times at which water or a solution (of polymers or the solute concerned) was added to the cell.

で、PMAA 膜を透過した PEG 水溶液に PMAA 水溶液 (5.8×10^{-2} mol/l) を 10 ml 加え、塩酸酸性にすると PEG-PMAA コンプレックスが生成する。その生成量から、どの分子量の PEG もはじめに用いた PEG の 96% 以上が膜を透過していることが

明らかになった。この結果は、PMAA 膜収縮にさいしてはきわめてわずかの PEG のみが作用し、他の大部分の PEG は拡大した膜孔を通じて透過してしまっていることを示している。

図 2 の結果から次式によって PEG 存在下および不在下における透水係数 K , K_0 をそれぞれ求め、整理すると表 1 のようになる。

$$K = V \cdot L \cdot \eta / t \cdot A \cdot \Delta P \quad (1)$$

V : 透過量 (cm^3), L : PMAA 膜厚 (cm), η : 液粘度 (poise), t : 時間 (s), A : 膜面積 (cm^2), ΔP : 膜間圧力 (dyn/cm^2).

表 1 は、 K/K_0 が PEG 分子量に依存し、PEG₃₀₀₀ で極大となることを示している。この関係は、以前報告した PMAA 膜の収縮距離²⁰⁾および発生した収縮応力の PEG 分子量依存性とまったく同一であり²⁰⁾²⁴⁾、透水性の増大が PMAA 膜-PEG 間コンプレックス生成によるメカノケミカル収縮そのものによることを示している。同様の膜伸縮は、膜の解離状態を変えても実現できると考えられる。

図 2-F はアルカリおよび酸添加による透水性変化を示している。pH 変化による膜の膨潤、収縮に対応して透水速度がそれぞれ減少、増大することが明らかである。

PMAA は PEG のほか、PVP, PMVE, PVA とともに水溶液中で高分子間コンプレックスを生成することが知られている²⁷⁾²⁸⁾。これらのコンプレックス反応も協同的な水素結合生成によるものと考えられ、著者らはすでにそれらの結合率 θ (連鎖中の全反応基のうち、結合にあずかっている基の割合)、およびコンプレックスの安定度定数 K を報告している²⁸⁾。そこで、PMAA 膜収縮におよぼすこれらの高分子種の影響を検討するため、図 2 と同様の透水実験を行なった。それらの結果を図 3-A, B に示す。結果は PVP, PMVE, いずれの水溶液の場合も膜と接触すると、その透水速度はほぼ 0 になるほど低下してしまった (図 3-A)。透水実験後の膜表面にはこれらのポリマーが粘着していることも観察された。また PVA の場合には、顕著な透水性の増大をもたらさなかった (図 3-B)。

これらの結果は既報で示した PMAA 膜の等張性収縮挙動に関する実験結果とも一致する²⁶⁾。すなわち、幅 10 mm, 長さ 20 mm の PMAA 膜に約 500 mg の荷重を与えてから水中に懸垂したのち、 1.5×10^{-2} mol/l の PEG を加えると PMAA 膜はすみやかに収縮していくが、PVP, PMVE, PVA など他の高分子系の場合では、無視しうるほどの収縮しか示さなかった。一方、PMAA 水溶液とこれらの高分子水溶液とを混合すると高分子間コンプレックスの生成による急激な粘度の減少が観察され、高分子鎖の収縮が生じていることを示している (図 4)。以上の結果は、PMAA 膜の収縮をひき起こすのは、単に、コンプレックス生成の安定度定数 K や結合率 θ 、さらに両高分子間の結合力といった溶液中でのパラメーターだけでは説明できない (表 1 参照)。

著者らは既報で、等張性収縮は、PEG 添加によってのみ実現

26) Y. Osada, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 281 (1980).

27) A. D. Antipina, V. Yu. Baranovskii, I. M. Papisov, V. A. Kabanov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **14**, 941 (1972).

28) H. Ohno, A. Nii, E. Tsuchida, *Macromol. Chem.*, **181**, 1227 (1980).

Table 1 Changes in water permeability coefficient of PMAA membrane by addition of polymers

Polymer	Structure	Mol. wt.	K_0 (10^{-14}cm^2)	K	K/K_0	η_{sp}/c (dl/g)
PEG	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$	$\left\{ \begin{array}{l} 1000 \\ 2000 \\ 3000 \\ 20000 \\ 83000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 3.0 \\ 2.1 \\ 2.0 \\ 2.1 \\ 20 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 6.1 \\ 9.6 \\ 12 \\ 4.6 \\ 34 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2.0 \\ 4.6 \\ 6.2 \\ 2.2 \\ 1.7 \end{array} \right.$	0.4
PEG-PEG	$\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_m\text{-(CH-CH}_2\text{O)}_n$ CH_3	12500	10	24	2.3	
PEG-ant		3400	0.6	14 (initial) 0.04 (final)	22 0.07	
PVA	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ N-C=O	10000	2.7	0	0	0.06
PMVE	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ OCH_3	64000	13	0	0	
PVA	$\text{-(CH}_2\text{CH)}_n$ OH	22000	31	33	1.1	
$10^{-5}\text{ mol/l NaOH}$			16	2.4	0.2	
10^{-4} mol/l HCl			2.4	13	5.4	

Fig. 3-A Effects of PVP (Δ) and PMVE ($\odot$) on water permeation of PMAA membrane

Mol. wt. of PVP : 10000
Mol. wt. of PMVE : 64000

Fig. 4 Dependences of reduced viscosity on molar mixing ratio for PMAA-PVP ($\odot$) and PMAA-PMVE ($\bullet$) systems

Mol. wt.:
PMAA ; 1090000, PMVE ; 64000, PVP ; 160000
Temp.: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Fig. 3-B Effect of PVA on water permeation of PMAA membrane

Mol. wt. of PVA : 22000

され、他のポリマー系ではほとんど生じないこと、PEG 鎖長が増大するにしたがって収縮速度が低下することなどから、膜中への作動物質 (PEG) の拡散透過が重要であることを述べた (penetration mechanism²⁶⁾)。本実験の場合、PEG のみ、その 96% 以上が透過液に見いだされ、他の高分子の場合には、透過せずに阻止されてしまうことは、膜収縮のためには高分子の膜内部への透過拡散が不可欠であることを直接示している。換言すれば、膨潤した PMAA 膜と接触した PEG はその表面でコンプレックス生成すると同時に膜孔径を拡大し、あとにつづく PEG の空径内部への浸透をうながしながら収縮-孔径拡大-浸透のサイクルをひき起こしているものと考えられる。

つぎに、なぜ PEG のみ膜内への拡散が可能であり、他の高分子の場合には困難になるかが問題となる。水溶液中で、これら的高分子はいずれもランダムコイル状のコンホメーションをとっているものと考えられるが、その大きさ（たとえば両末端間距離や重心からの距離）の違いが、膜内拡散へ影響を与えることがまず考えられる。しかし、表 1 に示したように、PEG₂₀₀₀₀ とほぼ同程度の分子量をもつ PVA₂₂₀₀₀ や、これより小さな PVP₁₀₀₀₀ でも収縮は起こらないことから、この考えはあたらないと思われる。事実、PVP₁₀₀₀₀ の相対粘度 (η_{sp}/c) は PEG₂₀₀₀₀ のそれよりはるかに小さい。著者らは、分子の構造、とくに側鎖の立体障害が膜内拡散能力に本質的な影響をおよぼしているものと考えている。

PEG は、表 1 に記したように、側鎖をもたない対称性のよい主鎖構造をもち、きわめて柔軟性に富んでいる。一方、PVP や PMVE は、比較的にかさ高い側鎖を有しているため、これらが膜内を拡散するさいに側鎖が立体障害となり、そのため膜を透過できず図 3-A, B のように孔中に堆積してくるものと考えられる。PVA の側鎖はあまり大きくはないが、この場合、透水性の妨害はないかわりに、その増大ももたらさない。

膜内拡散におよぼすこのような高分子側鎖の影響を調べる目的で、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールブロック共重合体 (PEG-PPG; 分子量 12500, PEG : PPG=7 : 3), および、PEG₃₀₀₀ の両末端に 9-アントラセンカルボン酸が結合した PEG₃₀₀₀-ant を用いて透水実験を行なった。PEG-PPG の結果を図 5 に示したが、大きな側鎖をもたないこの重合体は、PEG と同様透水性増大をもたらすことができた。

一方、PEG-ant の場合には図 6 に示したように、はじめのうちはいい透水速度の増大をもたらすことができるが、一定量の溶液が透過したのち、急激にその速度は減少し、ついにはほとんど流れなくなってしまう (表 1 参照)。アントラセン基の吸収から透過液中の PEG-ant 濃度を求めると、図 6 に示したようにその約 40~60% が透過していることがわかった。透水挙動と透過率の結果をあわせて考えてみると、PEG-ant は、はじめ膜内に拡散し、収縮をもたらしているものの、立体障害のために次第に透過できなくなって膜内に堆積し、同時に透水性を激減させているものと思われる。

以上の結果は、PMAA 膜の収縮をひき起こすには膜孔と作動物質との間に比較的微細な構造的適合性を有することが必要であることを示している。PMAA 膜は、この観点からみると、PEG と他の高分子との間の構造の差異を見わけていることになり、これは「分子認識」の観点からも興味深い現象と考えられよう。

そこで著者らは、膜の孔が均一の大きさで、しかも円筒状に膜を貫通しているものと仮定し²⁹⁾、透水係数の値から Hagen-Poiseuille 式を適用して PMAA 膜の孔径を求めてみた。計算結果を表 2 に示したが、PMAA 膜は PEG によってその孔径が約 15 倍、したがって孔面積は 200 倍あまりも大きくなっていることがわかる。既報で、このようなケミカルバルブを用いるとアルブミンやヘモグロビンなどのタンパク質を粘着させることなく数十倍

Fig. 5 Effect of Co(PEG-PPG) on water permeation of PMAA membrane

Mol. Wt. of Co(PEG-PPG) : 12500
PEG : PPG=7 : 3

Fig. 6 Effect of mechanochemical contraction of PMAA membrane on water permeation (○) and PEG-ant permeability (in percent) (×)

Mol. wt. of PEG-ant : 20000

Table 2 Calculated pore radius of PMAA membrane treated and untreated with PEG (mol. wt. 20000)

Fluid	Flux ($10^{-4}\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{s}$)	Pore radius (nm)
Water	0.19	2.6
PEG Solution	1.4	7.0
Water after treatment with PEG solution	41.0	38.1

～数百倍効率的に分離できることを報告したが²⁴⁾、孔径拡大に関するこの結果とあわせて考えるとよく理解できよう。

また、あらかじめ、PEG₂₀₀₀₀ によって PMAA 膜孔径を拡大しておけば、PVP 水溶液はつまることなく図 7 のように良好な透過性を示すようになる。このときの透過実験に用いた PVP の 92% が PMAA 膜を透過していることが透過液の紫外吸収スペ

29) もちろん、PMAA 膜の空孔がこのように明確な孔として存在しているとは考えられないが、本報では仮想的にこのような孔が存在しているものとみなし、Hagen-Poiseuille 式を適用した。

Fig. 7 Permeation of PVP solution on PMAA membrane treated (○) and untreated (△) with PEG

● : Indicates permeability (percent) of PVP on PMAA membrane treated with PEG.

Mol. wt. of PEG : 20000

Mol. wt. of PVP : 10000

Fig. 8 Effect of mechanochemical contraction of PMAA membrane on the rate of hydrolysis of saccharose

Saccharose : 10 wt%, Temp.: 25°C

● : pH 4.62, ○ : pH 3.5

クトル測定からわかり、タンパク質の場合と同様、PEG によって PVP の粘着が阻止されることがわかった。

3.2 ケミカルバルブによる酵素反応および徐放性の制御

インペルターゼ (分子量 27 万) は、ショ糖を加水分解する酵素であるが、分子量が大きいので、PMAA 膜の孔径を PEG によって拡大しても、透過しない²⁾。そこで、図 8 の模式図に示すように、PMAA 膜をはさんで片方にインペルターゼ、他方にショ糖を存在させたのち、メカノケミカル収縮によって PMAA 膜孔径を拡大、収縮させるとショ糖の膜透過性は変化し、加水分解速度が制御されることが考えられる。

図 8 は、pH 変化による膜孔径変化によって酵素反応速度の制御を試みた例である。pH 4.62 の緩衝溶液 (酢酸-酢酸ナトリウム) においては、反応初期こそ加水分解が進行するものの、次第にその速度は減少してしまう。ところが、この系のショ糖側に少量の塩酸を滴下して pH 値を 3.5 まで下げると、図のように反

Fig. 9 Effect of mechanochemical contraction on the rate of hydrolysis of saccharose by pH change and PEG addition

Invertase solution : 2 ml

Saccharose : 20 wt%, 10 ml

HCl : 0.1 mol/l, NaOH : 0.1 mol/l

PEG added : 5.8×10^{-2} mol/l

Temp.: 25°C

応は高い速度で進行する。膜が存在しない場合には pH 4.6 における加水分解速度は pH 3.5 における速度により約 2 倍大きい³⁰⁾ (インペルターゼのショ糖加水分解反応における至適 pH は、約 5.5 近傍である) ので、塩酸滴下による反応速度上昇は明らかに PMAA 膜孔径の拡大によるものであろう。このように、ケミカルバルブ機能を応用すると、酵素反応の見かけの至適 pH を変え、反応速度を制御することが可能となる。

これまで述べてきたメカノケミカル収縮による膜孔径の拡大は、いずれも等尺性収縮に基づくもの (図 1-B 参照) である。もし、膜全体の大きさが変化するように収縮を行なった場合 (等張性収縮) には、図 1-A に示すようにこれまでの場合とは逆にメカノケミカル収縮は膜の孔径を縮小させるものと考えられる。図 9 は、内径 10mm のガラス管に PMAA 膜を袋状に張り、管内にインペルターゼ、管外にはショ糖水溶液を満たしたのち、pH 変化または PEG 添加による膜伸縮が、ショ糖加水分解速度におよぼす影響を示している。

図から明らかのように、pH の低下および上昇によって、反応速度がそれぞれ減少、上昇し、これは PMAA 膜の収縮 (したがって膜孔径の縮小) と膨張 (膜孔径の拡大) に対応している。しかし、その効果は PEG 添加の場合に比較するといちじるしく小さい。PEG の場合にはきわめて少量 (ガラス管内の濃度 : 0.058 mol/l) の PEG を加えるだけで膜は効果的に収縮し、ほぼ完全に加水分解反応を阻止することができた。PEG 添加後さらにこの系の pH 値をアルカリ添加によって上昇させれば、PEG は膜から離脱し、PMAA 膜はふたたび加水分解反応を継続させることができた。

等張性収縮を利用したこの原理は、物質の徐放制御にも応用す

30) Y. Osada, Y. Iino, Y. Numajiri, *Chem. Lett.*, 1982, 559.

Fig. 10 Effect of PEG addition on the release profiles of raffinose from PMAA gel

PEG added : 5.8×10^{-2} mol/l, Mol. wt. 20000,
Temp.: 25°C

(A) : [MBA]/[MAA]=0.1%

(B) : [MBA]/[MAA]=1%

ることができる。図 10 は、三糖類であるラフィノース（分子量 594）を 12.3 wt% 含有する橋かけ PMAA ベレットを 10 ml の水中に浸漬し、ゆっくりかきまぜながら、ベレット中のラフィノースの徐放速度を調べた結果を示している。図のようにラフィノースは PMAA ゲルからはほぼ一定の速度で放出されているが、これに少量の PEG 水溶液を加えてメカノケミカル反応を起こすとラフィノースの放出はほとんど止まる。

このように膨潤したポリ(メタクリル酸)ゲルと水溶液中の PEG との間の可逆的なメカノケミカル反応によって、透水性や溶質透過性のみならず、物質移動や化学反応制御もでき、今後、多様なケミカルバルブ機能が発揮できる可能性があることがわかった。

4 結 論

1) メカノケミカル伸縮による透水性制御にはポリ(メタクリル酸)膜と作動高分子との間に構造的な適合性があることが必要である。

2) メカノケミカル伸縮を利用すると酵素反応や物質移動速度の制御が可能である。

本研究の一部は、文部省科学研究費補助金（昭和 56 年度一般研究 No. 56550619）によって行なった。ここに記して感謝致します。

（1982 年 10 月、日本化学会第 46 秋季年会（一部）発表）

Special Articles on Functional Thin Films

Control of Water Permeability by Mechanochemically Expanding and Contracting Membranes and Its Application to Controlled Substrate Release in Enzyme Reaction†

Yoshihito OSADA*, Yohsuke TAKEUCHI and Masayoshi KOIKE

Department of Chemistry, Ibaraki University; Bunkyo, Mito-shi
310 Japan

Effect of mechanochemical contraction of a crosslinked poly(methacrylic acid) (PMAA) membrane on the water permeability was studied by forming complexes with poly(ethylene glycol) (PEG), poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP), poly(methyl vinyl ether) (PMVE) and poly(vinyl alcohol) (PVA). It was found that PEG and its derivatives increase water permeability of the membrane, however, PVP and PMVE rather prevented the water permeation. From the experimental results of the membrane contraction as well as water permeability, it was assumed that a penetration of the polymer through the micropores of the membrane plays an essential role for the increased water permeation, and that the polymer is required to have certain structure so as to make the successful penetration.

This expanding and shrinking behaviors of the micropores of PMAA membrane was applied to control the diffusional velocity of substrate (saccharose) in order to control the enzyme (invertase) reaction. It was also found that the apparent release rate of raffinose entrapped in the crosslinked PMAA gel is also changed by the mechanochemical reaction of the gel.

† Study of Mechanochemical Reaction. XIV.