〔ノ ー ト〕

親水性架橋剤を用いて得られるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ゲルの感温特性

伊田 翔平*¹・富永 佳子*¹・谷本 智史*¹・廣川 能嗣*¹

(受付 2016 年 12 月 8 日・審査終了 2017 年 1 月 7 日)

(早期公開 2017 年 2 月 24 日・DOI:10.1295/koron.2016-0060)

1 緒 言

温度応答性ヒドロゲルは重量の大半を水が占めるため、生物や環境に親和性のある材料であるとともに、外部環境の変化を自ら感知して性質を変化させるインテリジェント性を併せもつため、さまざまな応用が期待される¹⁾。たとえばポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPAAm)ゲルは、低温の水中では膨潤し、加熱によって相転移温度である 33°C を越えると不連続に収縮する²⁾。このような温度応答性ゲルの応用には、使用目的に応じて膨潤度の変化量や応答温度といった温度応答特性を制御する必要がある。

温度応答性ゲルの体積変化は、温度変化にともなうゲル網目構造における親・疎水性のバランスが変化することにより発現する。この観点から、網目構造の設計によるゲル膨潤特性の制御に向けた試みが広く行われているものの、その大部分はモノマー構造の設計や複数モノマーの組合せによるものである^{3)~5)}。一方、架橋剤はゲルの構造を決定づける重要な因子であるにも関わらず、その構造がゲルの温度応答特性に及ぼす影響に着目した研究例は少ない。また、温度応答性ゲルの応用を考えると、昇温によって出現する網目の疎水性の程度が強すぎれば、水の移動を阻害することとなり温度応答速度の低下やゲルの変形といった問題が生じることが懸念される⁶⁾。つまり、網目の疎水性の程度を調整し、収縮時においても一定以上の含水率を保つような設計が重要である。

そこで本研究では、架橋剤の親水性が PNIPAAm ゲルの膨潤特性に与える影響を明らかにすることにより、ゲルの膨潤特性制御の指針を得ることを目的とした。このため、架橋剤としてエチレングリコール(EG)ユニット数の異なるポリエチレングリコールジアクリレート

(PEGDA)を用いて PNIPAAm ゲルを合成し、その温度応答性を観察した。

2 実 験

2.1 試薬

NIPAAm は和光純薬工業(株)製の市販品をトルエン/*n*-ヘキサン中で再結晶することにより精製した。PEGDA ($n=1, 3, 10, 13$; n は架橋剤中の EG ユニット数を表し、 $n=3\sim13$ は数平均ユニット数) はシグマアルドリッチ製、過硫酸アンモニウム(APS)、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン(TMEDA) は和光純薬工業(株)製の市販品をそのまま使用した。

2.2 ゲルの合成

代表的な条件について記す。試験管に 555 mg (4.90 mmol) の NIPAAm、10.8 mg (0.063 mmol) の PEGDA ($n=1$) を秤量し、蒸留水 6.0 mL に溶解させた。16.8 μ L (0.112 mmol) の TMEDA および APS 水溶液 1.0 mL (12 mM) を順に加え、かくはんした。この溶液にガラス製キャピラリー管(内径 1460 μ m、容量 50 μ L)を数本投入し、窒素置換を行った後、5°C で 24 時間保持することによりゲル化させた。キャピラリー管から円筒状のゲルを取り出し、多量の蒸留水に浸漬することによって洗浄した。

2.3 測定

ゲルの膨潤度は円筒状ゲルの直径変化を観察することにより行った。ゲルを恒温水槽(ヤマト科学(株)製 BK-400)中、所定の温度の蒸留水に浸漬し、平衡状態に達したところでマイクロズームレンズおよび顕微鏡デジタルシステム(SHIMADZU MOTICAM2000)を用いて円筒状ゲルの直径 d を観察した。膨潤度は $(d/d_0)^3$ として算出した。ここでの d_0 はキャピラリー管の内径(=1460 μ m)とした。また、収縮温度は Figure 1 に示すように、ゲルの膨潤度が大きく減少する過程を直線近似し、その直線が収縮状態の膨潤度に達する温度とした。

*¹ 滋賀県立大学工学部材料科学科 (〒522-8533 彦根市八坂町 2500)

3 結果と考察

平均EGユニット数 (n) の異なる PEGDA ($n=1, 3, 10, 13$) を用いて、水中で PNIPAAm ゲルを合成した。このときの濃度条件は、NIPAAm モノマー濃度は 700 mM で統一し、架橋剤濃度は 10~100 mM とした。得ら

Figure 1. Determination of shrinking temperature from the swelling curve of polymer gels.

れたゲルの水中における各温度での平衡膨潤度を Figure 2 に示す。いずれのゲルも低温で膨潤し、高温で収縮する温度応答挙動を示した。それぞれのゲルについて架橋剤濃度が膨潤挙動に与える影響を見ると、架橋剤濃度の低いゲルに比べ、架橋剤濃度の高いゲルは低温時に小さな膨潤度となっていた。また、とくに平均EGユニット数の多い PEGDA ($n=10$) および PEGDA ($n=13$) を用いて得られるゲルでは、架橋剤濃度が高い時に収縮温度が高温側へ大きくシフトし、高温時の膨潤度が上昇した。

このような膨潤曲線の変化を架橋剤構造から考察するため、EG ユニットの含有率を NIPAAm および EG ユニットに占めるモル比から求め、10°C および 40°C における膨潤度と収縮温度に対してプロットした (Figure 3)。興味深いことに、いずれも一本のマスターカーブに乗り、EG ユニット含有率で整理できることが明らかとなった。

10°C での膨潤度は、EG 含有率 10% 以下の領域では EG 含有率が小さくなるにつれて急激に増加し、それ以

Figure 2. Temperature dependence of swelling degree of PNIPAAm gels synthesized with PEGDA: (a) $n=1$, (b) $n=3$, (c) $n=10$, (d) $n=13$. Preparation conditions: [NIPAAm]=700 mM, [PEGDA]=10~100 mM, [APS]=1.7 mM, [TMEDA]=16 mM in water at 5°C.

Figure 3. (a) Swelling degree at 10°C, (b) swelling degree at 40°C, and (c) shrinking temperature of PNIPAAm gels synthesized with various PEGDA. Each value is plotted against EG unit content in monomer units (NIPAAm and EG) of the network.

外の領域では EG 含有率が増加するにつれてなだらかに減少した (Figure 3a). 水中で膨潤したゲルの膨潤度は、ゲルの架橋密度および網目の親水性の程度によって決まる。一般に架橋剤濃度が増加すると架橋密度は増加し、膨潤度は減少する。一方、親水性部位を導入するとき、導入量に従って網目の親水性は強まり、膨潤度を増加させる効果が働く。本研究では親水性架橋剤を用いていることから、この二つの効果のバランスを考慮する必要がある。Figure 2 に示すように、いずれの架橋剤を用いた場合においても、架橋剤濃度が増加するとともに 10°C における膨潤度は減少した。また Figure 3a に示すよう

Figure 4. Water content at 40°C of PNIPAAm gels synthesized with various PEGDAs.

に、EG 含有率が増加し、網目の親水性が強まっているにもかかわらず膨潤度がなだらかに減少していることから、本研究で得られたゲルでは架橋密度による効果が強く現れていると考えられる。とくに最も鎖長の短い架橋剤 PEGDA (n = 1) を用いた時、架橋反応時の側鎖ビニル基における立体障害の影響が大きくなるため、架橋効率は低くなると予想される。そのため、EG 含有率の低い領域では膨潤度が大きくなる。一方、EG 含有率が高い領域、すなわち長い架橋剤を用いた時もしくは架橋剤濃度が高い時には架橋効率が上昇するため、膨潤度は低下する傾向を示している。

それに対して 40°C における膨潤度は、EG 含有率 30% 以下ではほぼ一定値を取り、30% を境に線形的に上昇した (Figure 3b). これは、網目の親水性による効果を表していると考えることができる。この温度域では PNIPAAm の相転移温度を越えているため、PNIPAAm 網目は疎水性となり、内部の水を吐き出して収縮しようとする。これに対して、架橋剤由来の PEG は親水性であるため、水をゲル内部に留めようとする。この二つの力のバランスが膨潤度に影響を与えており、EG 含有率 30% を境に親水性の効果が発現するようになっていていると考えられる。そこで、これらのゲルにおける含水率を算出したところ、EG 含有率が高いところでは、EG 含有率の増加とともに含水率が直線的に増加する傾向を示した (Figure 4). このことは、EG ユニット導入が水の保持に寄与していることを示しており、収縮状態のゲルにおいて架橋剤由来の親水性効果が発現していると考えられる。ただし、EG 含有率が 30% 以下のところで、直線からの乖離が大きい原因については今後の検討課題である。また、この親水性の効果は収縮温度についても同様に働いていると考えられる (Figure 3c).

4 結 論

EG 鎖長の異なる PEGDA を用いて得られた PNIPAAm ゲルの膨潤特性は、網目中の EG 含有率で整理して記述

できることが明らかとなった。とくに、収縮時の膨潤度および収縮温度は一定値以上のEG含有率で線形に変化する傾向を示した。これは架橋剤の親水性が収縮状態におけるゲルの含水量に与える影響を表していることから、ゲルの膨潤度変化量や応答温度といった温度応答特性を制御する設計指針を立てる手掛かりになると期待される。

謝 辞 本研究の一部は科研費若手(B)16K17962の助成を受けたものであり、ここに感謝する。

文 献

- 1) 廣川能嗣, 伊田翔平, “機能的ゲルとその応用”, 米田出版 (2014).
- 2) T. Hirokawa and T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).
- 3) S. Ito, *Kobunshi Ronbunshu*, **47**, 467 (1990).
- 4) Y. Kaneko, S. Nakamura, K. Sakai, T. Aoyagi, A. Kikuchi, Y. Sakurai, and T. Okano, *Macromolecules*, **31**, 6099 (1998).
- 5) S. Ida, T. Kawahara, Y. Fujita, S. Tanimoto, and Y. Hirokawa, *Macromol. Symp.*, **350**, 14 (2015).
- 6) X.-Z. Zhang, X.-D. Xu, S.-X. Cheng, and R.-X. Zhuo, *Soft Matter*, **4**, 385 (2008).

[Notes]

Thermoresponsive Swelling Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide) Gels Synthesized Containing a Hydrophilic Crosslinker

Shohei IDA^{*1}, Keiko TOMINAGA^{*1}, Satoshi TANIMOTO^{*1}, and Yoshitsugu HIROKAWA^{*1}

^{*1}Department of Materials Science, The University of Shiga Prefecture (2500 Hassaka, Hikone 522–8533, Japan)

We investigated the effect of the hydrophilicity of a crosslinker on the thermoresponsive swelling properties of poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) gels. The gels were prepared with a variety of feed concentration of a crosslinker, poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA) having a different number of ethylene glycol (EG) units. The swelling curves of the obtained gels indicate a strong relation of swelling behavior with the number of EG units in the network. The swelling degree at 10°C decreased with lower number of EG units, indicating that the crosslinking density of the gels increased. Moreover, the swelling degree at 40°C and the shrinking temperature showed almost the same value below 30% of EG content and increased linearly above this threshold value. This indicates that the hydrophilicity of the crosslinker has an effect even in the shrunken state of PNIPAAm gels.

KEY WORDS Gel / Thermoresponsive / Crosslinker / Swelling Behavior / Phase Transition /

(Received December 8, 2016; Accepted January 7, 2017; Advance Publication February 24, 2017) [*Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 195–198 (2017)]

©2017, The Society of Polymer Science, Japan