

## 1. 緒言

高分子ゲルは、高分子鎖が架橋点により連結されて形成した三次元ネットワークの溶媒膨潤体であると定義されている<sup>1)</sup>。異なる外部刺激(温度、溶媒組成、光、pH、電場など)に応答し膨潤挙動を示すようなゲルの調製は、特異的なアプリケーションとして多機能な分子設計が可能である<sup>2)</sup>。中でも相互侵入高分子網目(Interpenetrating Polymer Networks ; IPN) は1つの高分子ゲルに他の高分子を架橋させることで、2種類の高分子鎖がからみあった物質を構築でき、高度な機能を有するゲルの調製ができる<sup>3)4)</sup>。

本研究では、温度応答性を示す物質 *N,N'*-Diethylacrylamide (NNDEA) と UV 光に対してイオン解離を引き起こす光応答性物質 Bis[4-(dimethylamino)phenyl](4-vinyl-phenyl)-methyl leucohydroxide (VTPMLH)<sup>5)</sup> との共重合ゲルに NNDEA と Sodium acrylate (SA) の高分子を重合させ IPN 化させる。調製された IPN ゲルは紫外線および熱的变化に伴い、収縮挙動を引き起こすことが期待される。これにより透明なゲルから不透明なゲルへと変化することで、光シャッター機能を有するゲルの調製および応用を目指している。今回この IPN ゲルの膨潤—収縮挙動について報告する。

## 2. 実験方法および測定方法

### 2.1. PNNDEA ホモポリマーゲルの調製

モノマーとして NNDEA、架橋剤として

*N,N'*-Methylene-bisacrylamide (MBAAm)、反応促進剤として *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine (TMEDA) を加えた後、純水で溶解した。同時に反応開始剤である Ammonium peroxodisulfate (APS) を純水で 10.0 cm<sup>3</sup> に調製した。この二つの溶液を 90 分間脱気した後、APS 溶液を NNDEA モノマー溶液に 0.100 cm<sup>3</sup> 加え全量を 10 cm<sup>3</sup> とした。この反応溶液を 5  $\mu$ l のキャピラリーを入れた試験管に移し、超音波攪拌、窒素置換後に密閉し、4°C で 24 時間以上重合させた。

### 2.2. NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルの調製

2 種のモノマー NNDEA と VTPMLH に架橋剤として MBAAm、反応開始剤として 2,2'-Azobis(isobutyronitrile) (AIBN) を加え、*N,N'*-Dimethyl formamide (DMF) で全量を 10.0 cm<sup>3</sup> に調製した。その後、5  $\mu$ l のキャピラリーを入れた試験管に移し、超音波攪拌、窒素置換後に密閉し、60°C で 6 時間以上重合させた。

### 2.3. IPN ゲルの調製

2.2. で調製したゲルを洗浄した後、凍結乾燥をし、ゲルを乾燥させた。そして、2 種のモノマー NNDEA と SA に架橋剤 MBAAm、反応促進剤 TMEDA を加え、純水で 10 cm<sup>3</sup> に調製したモノマー溶液に乾燥させたゲルを浸し、4°C で 24 時間膨潤させた。その後、APS 溶液を 0.100 cm<sup>3</sup> 加え、4°C で 24 時間以上重合させた。

### 2.4. 膨潤度測定

5  $\mu$ l のキャピラリー内で重合させたゲルを洗浄した後、100  $\mu$ l のキャピラリー内に移し、純

水に満たしたものを、測定装置に設置した。そして、顕微鏡を介してモニター上でゲルの直径を測定した。

測定したゲルの直径を  $d$  (mm),  $5\ \mu\text{l}$  のキャピラリーの内径を  $d_0$  (mm) とし、膨潤度を  $d/d_0$  として表した。

### 3. 結果と考察

Fig. 1 には、PNNDEA ホモポリマーゲルの膨潤度を示す。Fig. 1 より PNNDEA ゲルが  $25\text{--}32^\circ\text{C}$  の範囲に相転移温度をもつことがわかった。またモノマー濃度を増加させることで、PNNDEA ゲルの体積は増加することがわかった。

Fig. 2 には、NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルの膨潤度を示す。Fig. 2 より NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルは PNNDEA ゲルと相転移温度を比較すると、 $21\text{--}28^\circ\text{C}$  と低温側にシフトしている。これは、VTPMLH の持つ疎水性の影響により、低温側で疎水性相互作用が働くためだと考えられる。

Fig. 3 には、NNDEA-VTPMLH/NNDEA-SA IPN ゲルの膨潤度を示す。Fig. 3 より、IPN ゲルは  $21\text{--}34^\circ\text{C}$  と相転移温度が広がっている。これは、疎水性の高いゲルと SA を含む親水性の高いゲルが IPN 化されたことにより、両者の相転移温度が組み合わさって発現したためだと考えられる。また、PNNDEA ゲルや NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルと体積を比較すると大きく低下していることがわかる。これは疎水性と親水性の高分子鎖が互いに拡張を抑制し合っているためだと考えられる。

### 4. 参考文献

- 1) 長田義仁, 梶原莞爾, 「ゲルハンドブック」株式会社エヌ・ティー・エス, (1997).
- 2) F. Bian, M. Liu, *European Polymer Journal*, **39**, (2003), p.1867–1874.
- 3) A. K. Bajpai, Sandeep Shukla, *Reactive & Functional Polymer*, **50**, (2001), p.9–21.
- 4) M. E. Harmon, W. Schrof, C. W. Frank, *Polymer*, **44**, (2003), p.6927–6936.
- 5) M. Irie, *Macromolecules*, **18**, (1986), p.2476

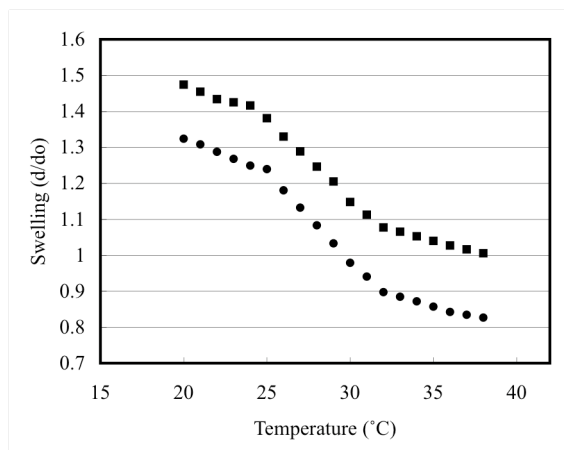


Fig. 1 Swelling curves of PNNDEA gels (NNDEA 24 mmol, MBAAm 0.6 mmol;(■). NNDEA 12 mmol, MBAAm 0.3 mmol;(●))

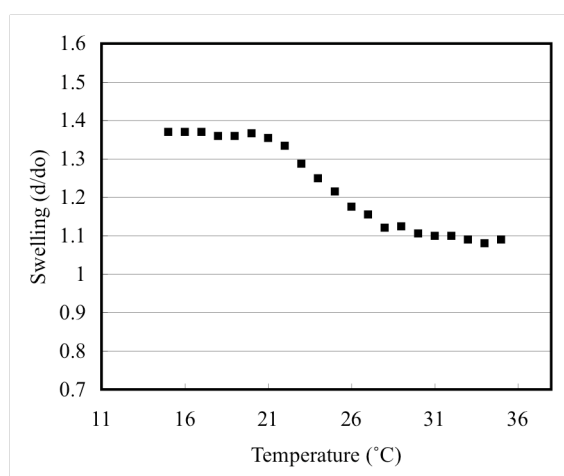


Fig. 2 Swelling curve of NNDEA-VTPMLH copolymer gel (NNDEA 24 mmol, VTPMLH 0.8 mmol, MBAAm 0.8 mmol;(■))

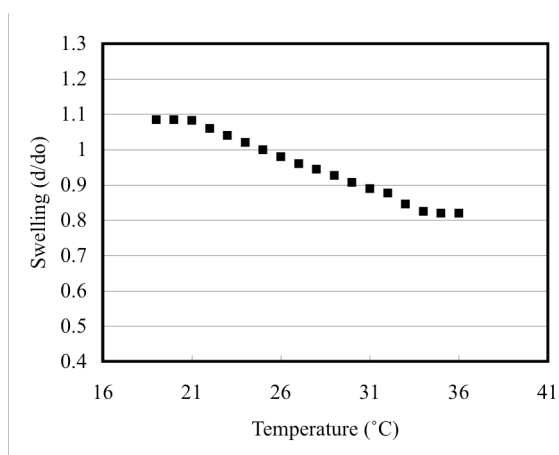


Fig. 3 Swelling curve of NNDEA-VTPMLH / NNDEA-SA IPN gel (NNDEA 24 mmol, VTPMLH 0.8 mmol, SA 0.8 mmol;(■))