

熱/光応答性 IPN ハイドロゲルの光誘起カルボカチオンによる膨潤度特性

日大生産工 (院) 園部 真康

日大生産工 柏田 歩・松田 清美

【緒言】

現在、高分子や液晶、エラストマーなどの数多くのソフトマテリアルが様々な分野で利用されている。高分子ゲルもその 1 つであり、主にドラッグデリバリーシステム (DDS) やアクチュエーター、分離膜への応用を目指し、温度、pH、光、電場などの外部刺激に反応して膨潤-収縮挙動を示す機能性ゲルとしての研究が盛んに行われ続けている。

温度応答性ゲルとして下限臨界溶液温度 (LCST) を有するポリ (*N*-アルキルアクリルアミド) ゲルは LCST 以下の温度では親水性であるが、LCST 以上の温度では疎水性となり膨潤度の低下を示す¹⁾。次に、イオン性ゲルはノニオン性高分子ゲルよりも高い体積変化の割合を示す。また両性イオン共重合ゲルは特定の pH 領域で膨潤度の低下を示す²⁾。

このような LCST 系の温度応答性高分子とイオン性高分子との共重合ゲルでは高分子鎖がイオン性になることで水分子の局在により、LCST による膨潤度の低下は抑えられより疎水性相互作用が高まる高温側で膨潤度の低下を示す³⁾。しかしながら、相互侵入網目構造 (IPNs) によって異なる高分子鎖内にカチオン性、アニオン性の両イオンを含む温度応答性高分子ゲルの膨潤度変化についてはこれまで示されていない。

そこで本研究では、温度応答性高分子として LCST を 25–32 °C の領域に有する *N,N'*-ジエチルアクリルアミド (NNDEA) と UV 照射

によって光誘起カルボカチオンを生成する光応答性 4-ビニルトリフェニルメタンロイコハイドロオキシド (VTPMLH)、NNDEA と pH 条件によってカルボキシラトアニオンを生成するアクリル酸 (AAc) との IPN ゲルを調製し、温度、光、pH の外部刺激に対する膨潤度の変化について検討した。

【実験】

NNDEA, VTPMLH, 架橋剤メチレンビスアクリルアミド (MBAAm), 開始剤 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル) をジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解させ、60 °C 4 時間以上重合させ、ディスク状 (直径 15.8 mm, 厚さ 1.50 mm) の共重合ゲルを調製した。調製したゲルを洗浄した後、凍結乾燥により脱水した。この乾燥させたゲルを NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルと同様の組成で調製した NNDEA, NaAAc, MBAAm, 開始剤ペルオキソ二硫酸アンモニウム (APS) モノマー溶液に浸し、再膨潤させた後に反応促進剤 *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) により、4 °C 24 時間以上重合させ、IPN ゲルを調製した。

NNDEA-VTPMLH, NNDEA-AAc 共重合ゲルを pH 設定した塩酸-水酸化ナトリウム (HCl-NaOH) 溶液中で 20 °C 一定で膨潤度を測定した。

IPN ゲルは恒温槽内で 1 °C 昇温ごとに平衡膨潤時の膨潤度を測定した。

Influence of the Photoinduced Carbocation on the Swelling Property of Thermo-/Photo-responsive IPN Hydrogel

Masayasu Sonobe, Ayumi Kashiwada and Kiyomi Matsuda

【結果および考察】

Fig. 1 に pH 変化による NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルと NNDEA-AAc 共重合ゲルの膨潤度曲線を示す。NNDEA-VTPMLH 共重合ゲルの膨潤度は pH 7 から pH 4 の酸性側にかけて急激に増加した。NNDEA-AAc 共重合ゲルの膨潤度は pH 4 から pH 7 の塩基性側にかけて急激に増加した。VTPMLH, AAc, 共に pH 変化に依存してイオン解離することで、そのイオン反発によって膨潤したと考えられる。

Fig. 2 に UV 照射の有無, 異なる溶媒 (純水, pH 10 HCl-NaOH 溶液) 中での温度変化による IPN ゲルの膨潤度曲線を示す。純水中で UV 照射をしなかった IPN ゲルは 28–30 °C で膨潤度の低下を示し, 33 °C で相分離を示した。また純水中で UV 照射した IPN ゲルは 30–32 °C で膨潤度の低下を示し, 32 °C で相分離を示した。pH 10 の溶液中で UV 照射をしなかった IPN ゲルは 28–30 °C で膨潤度の低下を示し, 36 °C で相分離を示した。膨潤度の低下に関して, UV 照射をしなかった IPN ゲルと pH 10 に浸した IPN ゲルはイオン解離によって親水性の高い AAc よりも非イオン解離時の VTPMLH の疎水性が強く影響することによって NNDEA の LCST による収縮が UV 照射した IPN ゲルの温度よりも低温側の 30 °C になったと考えられる。また UV 照射時には VTPMLH の光誘起カルボカチオンの生成によりゲル全体の親水性が増加し, 32 °C まで収縮しなかったと考えられる。相分離した温度の違いについて, pH 10 の溶媒中で UV 照射をしなかった IPN ゲルでは架橋剤や VTPMLH, AAc など NNDEA 以外の物質が NNDEA の疎水基同士の凝集を妨げているため相分離が遅くなったと考えられる。また, 純水中で UV 照射をした IPN ゲルは UV 照射をしなかった IPN ゲルよりも UV 光によってカルボカチオンが多く存在するため AAc のアニオンとのイオン結合が多く生じること

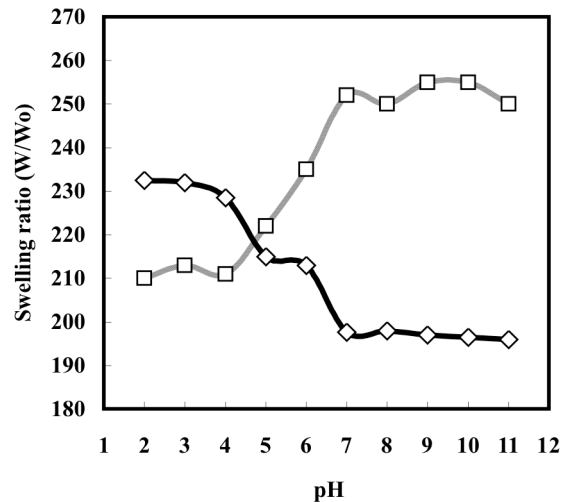


Fig. 1 pH dependence of the degree of swelling for NNDEA-co-VTPMLH gel (◇), NNDEA-AAc copolymer gel (□) measured at 20 °C.

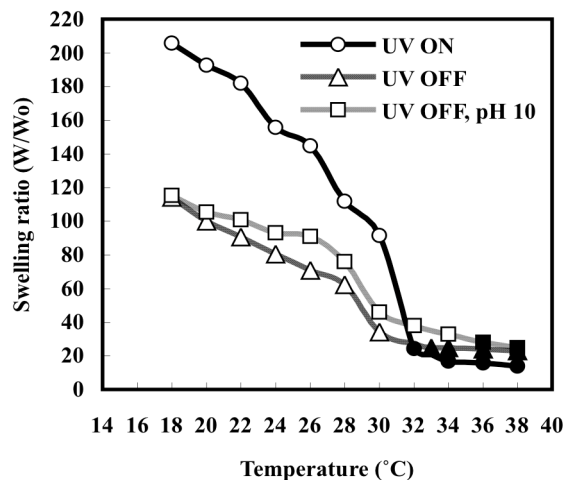


Fig. 2 Temperature dependence of the degree of swelling for IPN gels conditioned at UV irradiation in pure water and pH 10. Symbols denoted open (transparent) and close (opaque).

で高分子鎖が密になり, NNDEA の疎水基同士の凝集が起りやすくなったため膨潤度の低下と相分離が同時に起きたと考えられる。

【参考文献】

- 1) Yong, Q.; Kinam, P. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2001**, 53, 321–339.
- 2) Kunioka, M.; Choi, H. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1995**, 58, 807–814.
- 3) Motonaga, T.; Shibayama, M. *Polymer*, **2001**, 42, 8925–8934.