

均一網目構造を有する温度応答性ゲルの収縮速度向上のための検討

(名大院工) ○川端 開、長谷川夕果、原 光生、竹岡敬和

【緒言】

高分子ゲルは、三次元網目構造を有しており、内部に溶媒を吸収し膨潤するソフトマテリアルである。例えば、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAM) ゲルは、温度に応答した膨潤-収縮挙動を示すゲルとして注目されている。しかし、ゲルの収縮時に、表面にスキン層と呼ばれる疎水性の網目が密な層が形成される等の要因により、収縮速度が極めて遅くなるという欠点が存在する。そこで、水中で 90℃までは親水性のポリエチレングリコール(PEG)を PNIPAM とブロック共重合した高分子鎖から構成されたゲル

を調製すれば、PNIPAM 収縮時のスキン層の形成が防げるため、得られた高分子ゲルは収縮速度の向上が期待できる。また、当研究グループは、リビングラジカル重合を用いた分子量分布が狭い星型 PNIPAM の合成、それに続く末端架橋による均一網目構造を有する PNIPAM ゲルの調製法を報告した。均一網目構造を持つゲルは、透明性、力学強度などの向上が期待できる。本報告では、星型 PEG-*b*-PNIPAM 共重合体を合成し、均一網目構造を有する高速温度応答性ゲルの合成を目的とした (Fig. 1)。

【実験】

メタノール中で、縮合剤として DMT-MM を用いて、Tetrapeg-NH₂ (*M_w*:2000) と 2-クロロプロピオン酸のアミド縮合反応を行い、PEG 鎖を有する 4 分岐星型開始剤を合成した。次に、DMF/水 (50:50) 混合溶媒中で触媒に CuCl、配位子に Me₆TREN を使用して、合成した 4 分岐星型開始剤を用い、NIPAM の重合 (1.2M) を進行させて、4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM 共重合体を合成した。続いて、末端 Cl 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM 共重合体と過剰量のアジ化ナトリウムを反応させ、末端の Cl を N₃ に置換した。

【結果と考察】

リビングラジカル重合による末端 Cl 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM の合成

末端 Cl 4 分岐型 PEG-*b*-PNIPAM 合成時の反応溶液の ¹H NMR 測定を行い、モノマー転化率を算出した。この結果より、反応開始より 80 分で反応は 95% 以上進行したことを確認した (Fig. 2)。続いて、SEC 測定より、分子量 20000 程度、分子量分布 1.06 と狭い分子量分布を持つ末端 Cl 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM を合成したことを確認した。

末端 N₃ 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM の合成

重合後の反応溶液に NaN₃ を加えることで、4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM の末端 Cl のアジ化を試みた。アジ化前後の 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM を ¹H NMR と FT-IR により測定した。アジ化後の 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM は、2110 cm⁻¹ に末端 N₃ 由来の伸縮振動のピークが観測された。一方、アジ化前の末端 Cl 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM では、このピークは観測されなかった。以上の結果より、末端 N₃ 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM が得られたことを確認した。

4 分岐星型開始剤の合成とリビングラジカル重合の結果、末端 Cl 4 分岐星型 PEG-*b*-PNIPAM の末端アジ化反応の詳細、その後のゲル調製へ向けた更なる結果に関しては当日報告する予定である。

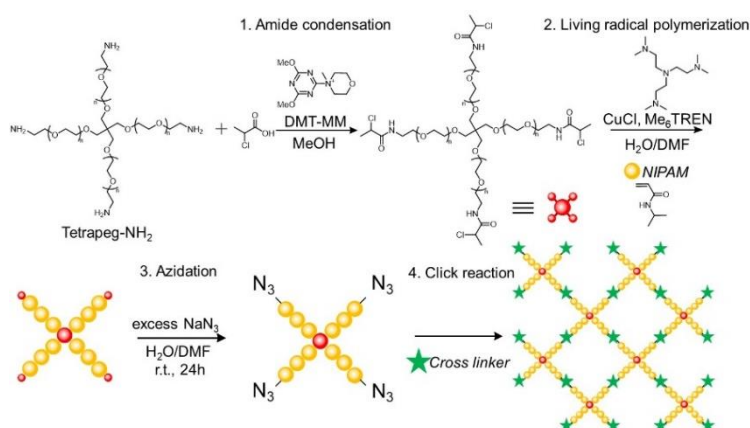


Figure 1. Synthesis strategy of homogeneous network gel

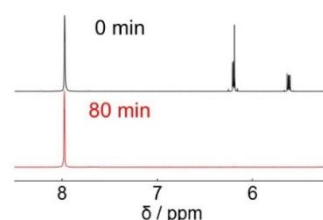


Figure 2. Time change of ¹H NMR spectra of the reaction solution