

N-13

異なる架橋剤を用いた温度応答性セルロース誘導体ゲルの物性

Physical Properties of Temperature-responsive Cellulose Derivative Gels by using Different Cross-linking Agent

○黒澤 孝江¹ 星 徹² 萩原 俊紀² 澤口 孝志²*Yukie Kurosawa¹, Toru Hoshi², Toshiki Hagiwara², Takashi Sawaguchi²

Abstract: Hydroxypropyl cellulose (HPC) is a Temperature-responsive polymer which has Lower Critical Solution Temperature (LCST) at about 50 °C. The hydroxyl group of HPC was cross-linked by adipic acid or azelaic acid. The gel from which the length during bridge construction differs was compounded. It was investigated how the cross-linking agent from which alkyl chain length differs would influence a gel property.

1.緒言

温度応答性高分子は、水質浄化やドラッグデリバリーなど様々な分野で応用されている。ポリ *N*-イソプロピルアクリルアミド(PNIPAM)ゲルに代表される温度応答性高分子は特に有名である。しかし、現在盛んに研究・応用されている温度応答性高分子材料のほとんどが合成高分子であり廃棄処理に問題となるものが多い。資源の枯渇や環境問題を考慮すると生分解性を有し、資源循環型の温度応答性高分子材料の開発が必要である。

セルロースやキチンなどの天然多糖は自然界に豊富に存在し、生分解性を有する循環炭素資源であり、低環境負荷材料としての利用が期待されている。セルロース誘導体の一つであり、生分解性を有するヒドロキシプロピルセルロース(HPC)は、約 50 °C に下限臨界共溶温度(Lower Critical Solution Temperature ; LCST)を示すことが知られ、水溶液中での水和-脱水和の変化によって LCST が発現する。一般的に、温度応答性高分子を架橋しゲル化した場合、相転移温度により膨潤していたゲルは収縮し体積相転移を起こすが、相転移の発現は水溶液の時のように迅速ではなく徐々に現れる。このように架橋構造の形成は温度応答性ゲルの物性に影響を与える。しかし、温度応答性ゲルの物性報告例は少なく未だ解明されていないことが多々ある。本研究では、HPC をアジピン酸(C6)、アゼライン酸(C9)でそれぞれエステル化反応により架橋し、架橋間の鎖長が異なるゲルの合成を行った。アルキル鎖長が異なる架橋剤がゲル物性にどのように影響するか調査した。

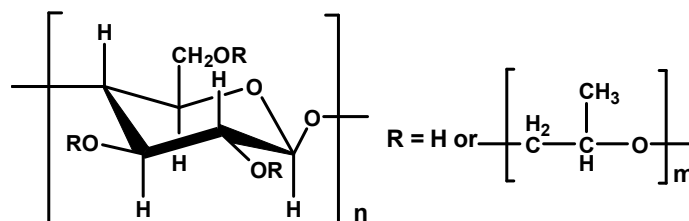
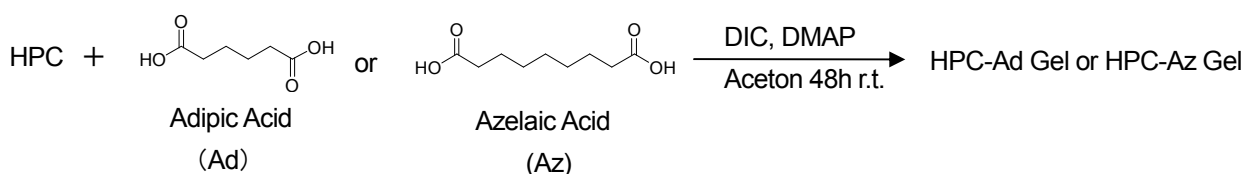


Fig. 1 The chemical structure of hydroxypropylcellulose

2.実験操作

HPC(グルコースユニット換算として 18.6 mmol)をアセトンに溶解し、そこへ *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド(DIC),4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)及びジカルボン酸(アジピン酸〈Ad〉,アゼライン酸〈Az〉)をそれぞれ,HPC 仕込量に対して 0.03 倍のモル比で加え混合し,室温で 2 日間静置することにより HPC-Ad Gel , HPC-Az Gel を得た。得られたゲルを純水に浸し,1 週間膨潤させた。



Scheme 1 Synthesis of HPC-Ad Gel and HPC-Az Gel.

1:日大理工・院・応化 Graduate School of Science and Technology, Nihon Univ.

2:日大理工・教員・応化 College of Science and Technology, Nihon Univ.

3.結果・考察

Fig.2 に(a)HPC, (b)HPC-Ad Gel 及び(c)HPC-Az Gel の IR スペクトルを示す.HPC-Ad Gel , HPC-Az Gel では 1750cm⁻¹ 付近にカルボニル基に由来する吸収が新たに出現し,エステル化反応の進行を確認した.

Fig.3 に UV-vis スペクトルによる透過率の温度依存性を示す. どちらのゲルも加熱すると白濁し,冷却すると透明になった.このことからゲル化後も温度応答性が発現することを確認した.しかし HPC-Ad Gel, HPC-Az Gel とともに 45°C 付近から透過率が徐々に減少しており,架橋鎖長による相転移温度に明確な差は見られなかった.

Table 1 に 25°C における膨潤率および 25°C の時を 0 とした 60°C における面積収縮率を示す.膨潤率は HPC-Az Gel のほうが HPC-Ad Gel より高く,また相転移温度以上での面積収縮率は HPC-Ad Gel のほうが高くなった.これより架橋鎖長が長いほうが広がりやすく,縮みにくい性質であるといえる.

Fig.4 に膨潤(25°C)-収縮(60°C)時における圧縮試験結果を示す.膨潤,収縮時ともに HPC-Az Gel のほうが歪が大きく,架橋鎖長が長いほうが変形しやすい.また,どちらのゲルも収縮時のほうが歪が大きい.これは膨潤時のポリマー鎖は広がった状態で大量の水分子を保持しているため動きづらく変形しにくい,相転移温度以上になるとポリマー鎖は収縮し水分子を排出するため動きやすくなり,より変形したと考えられる.

以上より,HPC-Ad Gel, HPC-Az Gel の相転移温度に明確な違いは見られなかったが,含水率および収縮率の結果より,架橋鎖長の長いほうが膨潤しやすく,相転移温度以上では収縮しにくいことが明らかになった.また圧縮試験の結果より,架橋鎖長の長いほうが変形しやすく,また相転移温度以上にすることでより変形しやすくなることが明らかになった.

Table 1 Swelling ratio and Area shrinkage ratio of HPC-Ad Gel and HPC-Az Gel.

Sample code	swelling ratio	area shrinkage ratio
HPC-Ad Gel	87%	65%
HPC-Az Gel	96%	58%

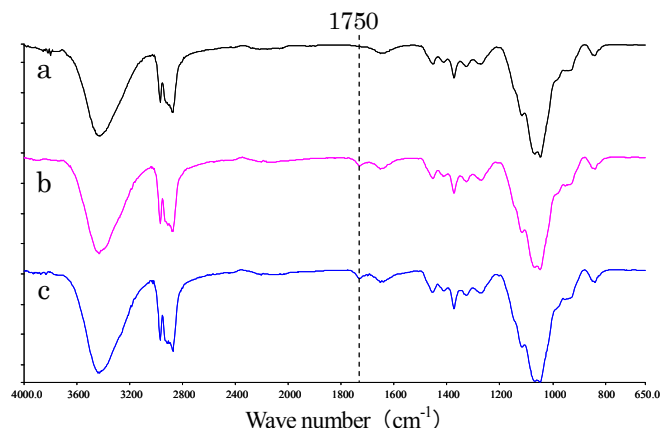


Fig.2 ATR-FTIR spectra of (a)HPC, (b)HPC-Ad Gel and (c)HPC-Az Gel.

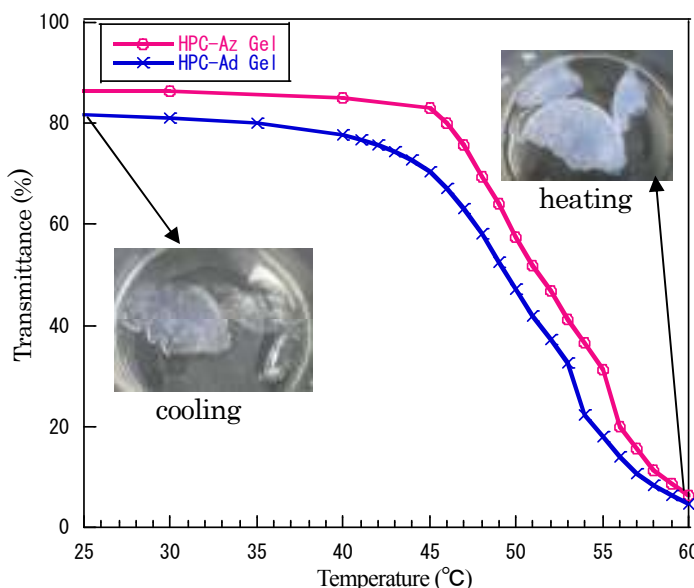


Fig.3 Temperature dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of HPC-Az Gel and HPC-Ad Gel in distilled water.

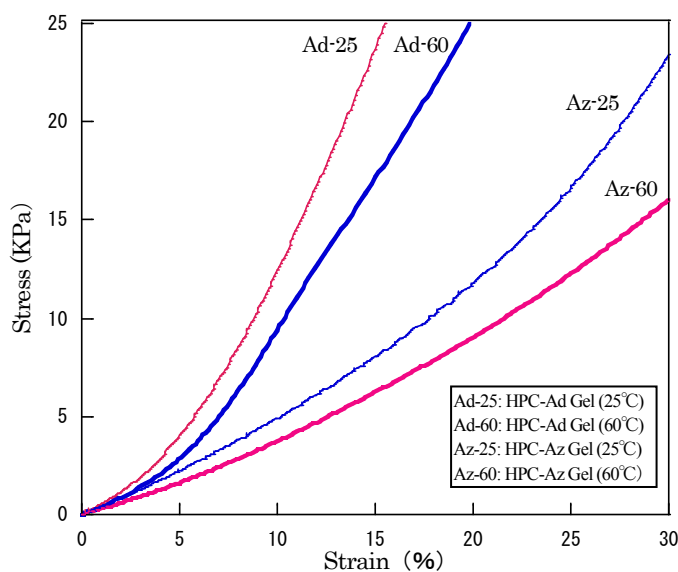


Fig.4 Compression stress-strain curves of HPC-Ad Gel and HPC-Az Gel. (Temperature:25°C and 60°C)