

N-16

## 疎水性官能基を有する HPC ゲルの LCST とその物性評価

## LCST and Physical Properties of HPC Gels with Hydrophobic Derivatives

○池本 逸実<sup>1</sup>, 星 徹<sup>2</sup>, 萩原 萩原 俊紀<sup>2</sup>, 澤口 孝志<sup>2</sup>\*Itumi Ikemoto<sup>1</sup>, Toru Hoshi<sup>2</sup>, Toshiki Hagiwara<sup>2</sup>, Takashi Sawaguchi<sup>2</sup>

**Abstract:** Hydroxypropyl cellulose (HPC) is a LCST type temperature-responsive polymer. LCST of HPC with hydrophobic derivatives appeared at lower temperature. The temperature-responsive polymer gel was synthesized by the radical polymerization of HPC with hydrophobic derivatives and acryloyl group. The relation between LCST and hydrophobic derivatives of the gel was investigated.

## 1. 緒言

現在、温度応答性高分子として合成高分子のポリ-N-イソプロピルアクリルアミド(PIPAAm)が広く使われているが、生分解性を有しておらず廃棄物処理などの問題がある。天然多糖として自然界に豊富に存在するセルロースは、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ている。HPC 水溶液の LCST は疎水基の導入によって 20~50 °Cの範囲で制御できることを明らかにした。

また、アクリロイル基を導入した HPC(HPC-Acrylic Acid)はラジカル重合によって HPC ゲルを生成する。生成した HPC ゲルは LCST を発現するが分子運動が抑制されているため、その LCST はゲル化前の水溶液と比べ高くなった。本研究では、HPC ゲルに疎水性官能基を導入し、HPC ゲルの LCST の制御を目的とした。

## 2. 実験

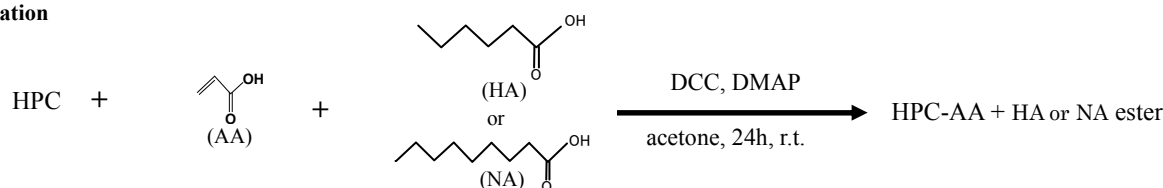
## &lt;HPC エステルの合成&gt;

アセトンに HPC を溶解し、N,N'-ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)、4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)、アクリル酸(Acrylic Acid : AA)及びアルキル鎖長の異なるカルボン酸であるヘキサン酸(Hexanoic Acid : HA)、もしくはノナン酸(Nonanoic Acid : NA)を加え 24 時間攪拌した。得られた混合物をヘキサン過剰量を用いて再沈殿精製したのち、50 °Cで減圧乾燥することで白色粉末を得た。それを純水に溶解させ、2 日間透析を行い、-45 °C、13 Pa で凍結乾燥させることで白色固体(HPC エステル)を得た。HPC 中に含まれる-OH 基の 0.1 倍量のカルボン酸の場合を HPC-アルキル基 0.1、同様に 0.2 倍量を HPC-アルキル基 0.2、0.3 倍量を HPC-アルキル基 0.3 と表記する。

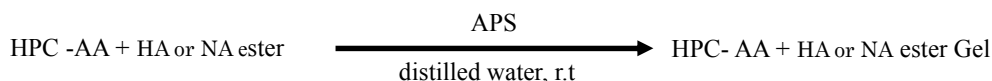
## &lt;HPC-AA+アルキルゲルの合成&gt;

上記の反応で得られた HPC-エステルを純水に溶解し、そこへ純水に溶解したペルオキシ二硫酸アンモニウム(APS)を加え、室温で 2 日間放置することにより HPC-AA+アルキルゲルを得た。

## •Esterification



## •Gelation



Scheme 1 Synthesis of HPC-AA+ HA or NA ester and HPC-AA + HA or NA ester Gel.

### 3. 結果・考察

合成確認は<sup>1</sup>H-NMR及びFT-IRスペクトルによりHPCエステル合成が確認された。

Fig. 2 に水に膨潤させた HPC エステルゲルの UV-vis スペクトルの 400nm の波長の透過率測定の結果を示す。ゲルの LCST 開始温度はゲル化前の水溶液の時と同様にエステル化されてるアルキル鎖長に依存して HPC-AA0.3 ゲル：約 56 °C、HPC-AA0.3+HA0.1 ゲル：約 46 °C、HPC-AA0.3+NA0.1 ゲル：約 21 °C となった。HPC エステルゲルの LCST が水溶液の LCST と比べ高温側に発現し、かつ緩慢な透過率の減少は、ゲル化を行うことで分子運動が抑制されるためと示唆される。また、HPC-AA0.3+NA0.1 ゲルの透過率の下がり方が 2 段階になったことや写真の水溶液が白くなっているのは高温になったことで架橋が進行していない部分が溶解したためだと考えられる。

Fig. 3 に 25 °C 及び 60 °C における HPC エステルゲルの圧縮試験の結果を示す。25 °C の時ではアルキル鎖長が短いものほど強度があった。しかし 60 °C ではアルキル鎖長が長いものほど強度があったという結果が得られた。この結果については、さらに細かい温度設定での圧縮試験及び再現性の確認を行い調査中である。

Table 1 及び 2 に HPC エステルゲルの含水率及び収縮率の測定結果を示す。含水率の結果ではさほど数値に変化しなかったが、収縮率ではアルキル基が付加されているものの方がゲルが収縮するということが分かった。これは疎水基をさらに付加したことによって架橋反応が阻害されたことなどが考えられる。これについては、FE-SEM において網目構造の確認及び FT-IR を用いてゲル化前とゲル化後の-C=C の強度比を測定することによりアクリロイル基の反応率を調査し評価していく。

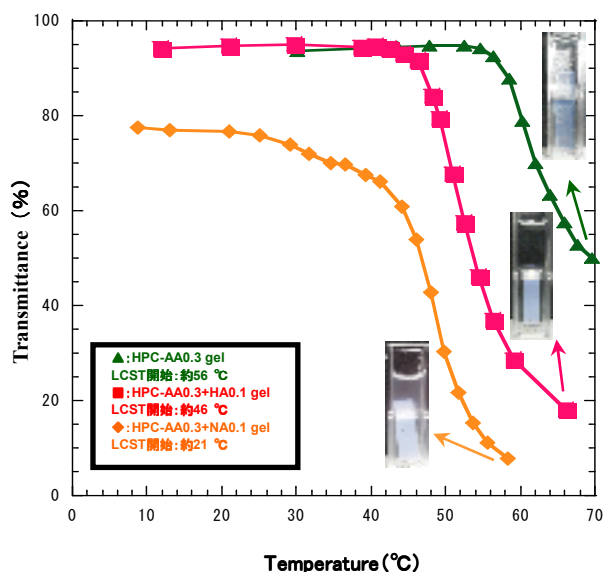


Fig. 2 Temperature dependence of transmittance at 400nm in UV-vis spectra of HPC ester gel in distilled water.

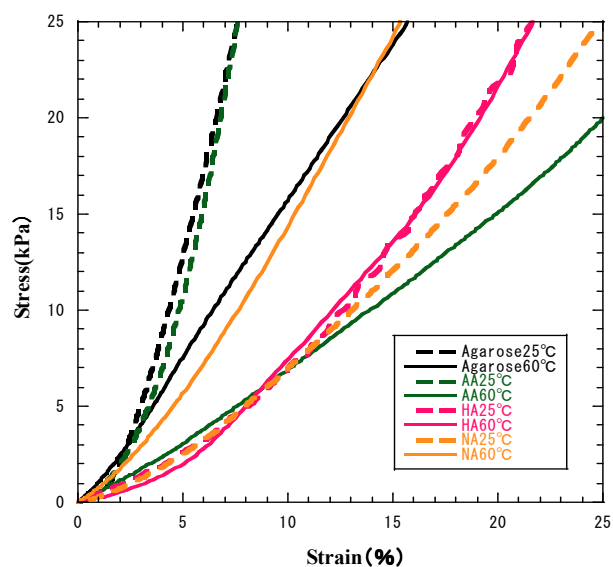


Fig. 3 Compression stress-strain curves of HPC ester gel and Agarose gel. (Temperature: 25 °C and 60 °C)

Table 1 Water content ratio of HPC ester gel.(5°C)

Sample code	Water content ratio (%)
HPC-AA0.3 gel	93
HPC-AA0.3+HA0.1 gel	95
HPC-AA0.3+NA0.1 gel	94

$$\text{含水率(\%)} = \frac{\text{含水させたgel(g)} - \text{乾燥させたgel(g)}}{\text{含水させたgel(g)}} \times 100$$

Table 2 Shrinkage ratio of HPC ester gel and Agarose.(25 °C→60 °C)

Sample code	Shrinkage ratio (%)
HPC-AA0.3 gel	64
HPC-AA0.3+HA0.1 gel	80
HPC-AA0.3+NA0.1 gel	74
Agarose	-1

$$\text{体積収縮率(\%)} = \frac{\text{膨潤ゲル体積(mm}^3\text{)} - \text{収縮ゲル体積(mm}^3\text{)}}{\text{膨潤ゲル体積(mm}^3\text{)}} \times 100$$