

自己修復性及び化学架橋性を併せ持つ PNIPAAm ゲルの調製と物性評価

Preparation and Characterization of a Novel PNIPAAm Gel Having Self-healable and Chemical Cross-linkability

○正本琢巳¹, 星徹², 青柳隆夫²*Takumi Masamoto¹, Toru Hoshi², Takao Aoyagi²

We are studying functional temperature-responsive poly (N-isopropylacrylamide) (PIPAAm) based materials. In this study, a copolymer containing IPAAm and 2-carboxyisopropylamide (CIPAAm) and 2-hydroxyisopropylacrylamide (HIPAAm) was firstly prepared. Next, a photo-reactive acryloyl group was introduced using a hydroxyl group in HIPAAm. It was confirmed that these polymers could be crosslinked by coordination with the carboxyl group and the metal ion and show self-healability. In addition, the gel was led to chemically cross-linked one by light irradiation. Therefore, these results indicate that the designed PIPAAm is useful to prepare both pH- and temperature-responsive hydrogels with arbitrary shapes.

1. 緒言

本研究では共重合反応性が近い NIPAAm, 2-ヒドロキシイソプロピルアクリルアミド(HIPAAm), 2-カルボキシイソプロピルアクリルアミド(CIPAAm)^[1]の三成分からなるランダム共重合体の水酸基側鎖に光架橋性官能基を導入することで poly(NIPAAm/CIPAAm/HIPAAm/AG) (NCHA)を合成し, このポリマーの側鎖官能基を利用したハイドロゲルの応用を目的とする. 具体的には合成したポリマーのカルボキシレート基を金属イオンで架橋させゲルの調製を行う. このようなゲルは金属イオンによる可逆的な架橋を形成しているため, 切断しても張り合わせるだけで接着する「自己修復性」を示すことが期待される^[2]. 更にこのゲルは光架橋性官能基を有しているため, 紫外光照射により不可逆的架橋の形成が可能である. そのため, 自己修復性を利用した, 複雑な形状の刺激応答性ハイドロゲルの調製が可能になると考えられる.

2. 実験

2.1 ゲル前駆体ポリマー(NCHA)の合成

NIPAAm, CIPAAm 前駆体(BCIPAAm), HIPAAm, α,α' -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を 1,4-ジオキサンに溶解し, 70 °C, 24 h 共重合させることで, terpolymer(ter-NBH)を得た. この terpolymer に NaOH 水溶液を加えることでベンジル基の脱保護を行い, 脱保護後の terpolymer にアクリロイルクロリドを 1 h 反応させることでゲル前駆体ポリマー (NCHA)を得た. 得られた NCHA の合成確認は¹H-NMR より行い, また DMF-GPC より高分子量化を確認した.

2.2 金属イオン架橋ゲル及び化学架橋ゲルの調製

合成した NCHA を過飽和光開始剤水溶液に溶解させ, 塩化ガリウム水溶液を加え攪拌した後, 4°Cに冷却しながら塩化バナジウム水溶液を添加することで $Ga^{3+}V^{3+}$ -NCHA ゲルを調製した. 得られたゲルを裁断した後, 切断面を 4°Cに冷却しながら一時間接合させ, 切断面と垂直方向に引っ張ると, 傷を入れている部分からの破断が確認された. よって, 接合界面の力学的強度が裁断前の強度にまで回復していることが示唆された. また, $Ga^{3+}V^{3+}$ -NCHA ゲルは紫外光照射せずに純水洗浄を行うと 2 日で溶解してしましたが, 紫外光を 20 min 照射することで純水洗浄後も形状を維持していた. これらのことから光照射による化学架橋の形成が確認された.

参考文献

[1] 青柳隆夫 “刺激応答性ポリマー”, 表面, 441, (2006).

[2] T. Sato, T. Aoyagi, K. Uto, and M. Ebara, Materials, 9, 864, (2016).

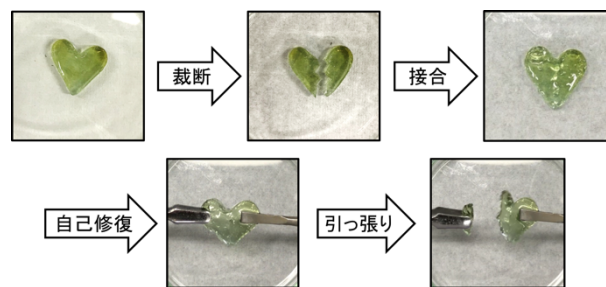


Fig. 1 Self-healing state of $Ga^{3+}V^{3+}$ -NCHA gel.