

●逆相懸濁重合によるATBS架橋微粒子を用いたDN-ゲルの力学特性 Mechanical Properties of DN-Gel Containing Cross-linked polyATBS Particles Prepared by Reverse Phase Suspension Polymerization

津田 隆
Takashi Tsuda

Key Word : DN-gel, Double Network, Hydrogel, IPN,

1 緒言

ハイドロゲル（水溶性ポリマーの含水架橋体）の用途は吸水性樹脂がほとんどを占め、材料としての利用は進んでいない。この理由は、ハイドロゲルの強度・耐久性が低いためである。しかし今世紀に入って高性能ハイドロゲルの研究が進み、環動ゲル¹⁾、NC（ナノコンポジット）ゲル²⁾、DN（Double Network）ゲル³⁾、tetra-PEGゲル⁴⁾などの高強度ハイドロゲルが報告されている。

中でもDNゲルは強度と靱性の高さが際立っている（図1）。DNゲルは、イオン性ポリマーと中性ポリマーから成る含水IPN（Inter-penetrating Polymer Network）で、静電反発に基づくポリマー鎖の高度の絡み合いが特異な力学特性の起源と考えられる。

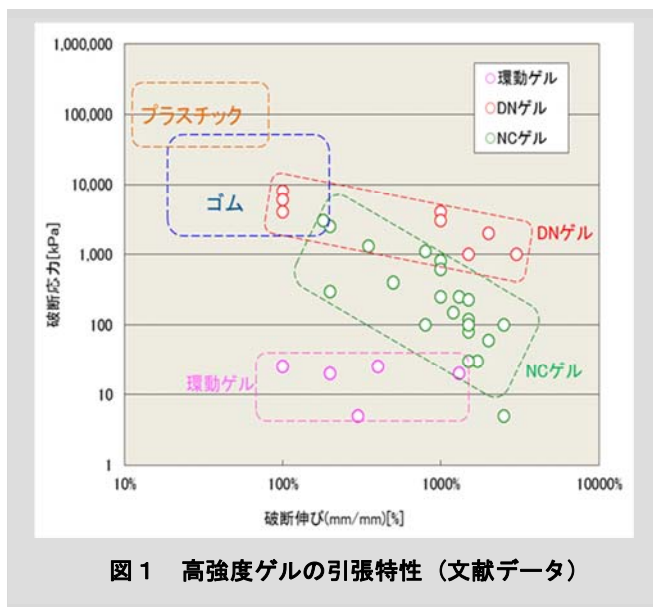


図1 高強度ゲルの引張特性（文献データ）

オリジナルのDNゲル（n-DNと略称）は、最初にイオン性モノマーの重合によって架橋体ゲル（1st-Gel）を合成、これを中性モノマー水溶液に浸漬・含浸させた後に再重合する。この際、1st-Gelが極めて低強度で破壊し易い問題があった。

DNゲルの改良製法として、最近、1st-Gelに架橋微粒子を

用いる方法が報告された。これらはP-DN（particle-DN）ゲル⁵⁾またはMR（Micro-gel reinforced）ゲル⁶⁾と呼ばれ、1st-Gelの取り扱いが容易で最終ゲルの形状も随意であるため、従来のDNゲルの課題を克服し、工業的利用の可能性を広げる方法と考えられる。

しかし、前記のP-DNゲル⁵⁾では粉碎による架橋微粒子を用いるため粒径・分布ともに大きく、またMRゲル⁶⁾の報告ではモノマー膨潤工程を2回繰り返さないと高強度のゲルが得られていない。弊社はDNゲルの原料として使用できる各種のモノマーを販売しており、懸濁重合を用いた架橋微粒子の合成技術や耐加水分解性の架橋剤技術を有している。DNゲルは弊社にとって、新材料/新製品に繋がりを有望な技術シーズだと判断して本テーマを取り上げた。

2 実験

2.1 原料

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸（ATBS[®]）、エチレンビスアクリルアミド（EBAM）、ラウリルメタクリレート/アクリル酸共重合体（アルフォン[®] UFP-5070, 30%溶液）は東亜合成（株）製、アクリルアミド（AMD）は三井化学（株）製、ソルビタンモノオレエート（レオドールAO-10）は花王（株）製、クメンハイドロパーオキシド（パークミルH-80, 80%溶液）は日本油脂（株）製、2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオンアミジン）ジヒドロクロリド（V-50）は和光純薬（株）製の製品をそのまま用いた。2-オキソグルタル酸（OGA）、n-ヘプタン、重亜硫酸ナトリウムは試薬をそのまま用いた。

2.2 n-DNゲルの合成

ATBSを10 g（1 M）、EBAMを0.325 g（ATBSに対して4 mol%）、OGAを0.007 g（ATBSに対して0.1 mol%）、純水を37.9 g ビーカーに秤量して攪拌しながら30分間窒素バブリングし、モノマー溶液を調製した。片側にOPPフィルムを貼り付けたテフロン製型枠（厚さ2 mm）に上記のモノマー液を注入

東亜合成株式会社 R&D総合センター 応用研究所
Applied Research Laboratory, General Center of R&D, Toagosei Co., Ltd.

し、OPPフィルムで覆って気泡を除き、紫外線照射装置(トヨトミ製 TY・UV-400, 高圧水銀ランプ設置)で30分間紫外線を照射して1st-Gelを作成した。

50%AMD水溶液を210 g (3.5 M), EBAMを0.0099 g (AMDに対して0.004 mol%), OGAを0.0086 g (AMDに対して0.004 mol%), 純水を211.6 g ビーカーに秤量した。攪拌溶解後30分間窒素バブリングステンレス製バットに入れた。この液中に1st-Gelを浸漬し、一晚静置してモノマー水溶液を含浸させた。膨潤したゲルを破損しないよう十分注意しながら取り出し、OPPフィルム上に置き、1st-Gelと同様の条件で40分間紫外線を照射した。得られた硬化ゲルを純水中に1日浸漬し、平衡膨潤状態のn-DNゲルを得た。

2.3 架橋微粒子の合成

1st-Gelの架橋微粒子はモノマーとしてATBS、架橋剤としてEBAMを用いたラジカル重合で合成した。本論文では、水溶液重合(ゲル重合)の生成物を乾燥・粉碎して得た微粒子をP粒子、逆相懸濁重合で合成した微粒子をM粒子と称し、それらの合成例を以下に概説する。

P粒子は、n-DNゲルの合成過程で得られる1st-Gelをそのまま利用し、40℃で2日間真空乾燥したあと乳鉢で粉碎し、有効口径100 μmのふるいで分級して作成した。

M粒子は、分散媒としてn-ヘプタン、乳化剤としてソルビタンモノオレエート、乳化安定剤としてラウリルメタクリレート/アクリル酸共重合体、レドックス開始剤としてクメンヒドロパーオキシド-重亜硫酸ナトリウム、熟成用開始剤として2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリドを用いて合成した。具体的には、フラスコに所定量の溶媒、乳化剤、乳化安定剤およびクメンヒドロパーオキシドを仕込み、別に調製したATBS、EBAM、純水および追熟用開始剤からなる水溶液を前記のフラスコ内に投入して、攪拌しながら90分間窒素バブリングした。オイルバス加熱によってフラスコ内容液を50℃に設定後、攪拌数を750 rpmに上げて重亜硫酸ナトリウムを添加し重合を開始させた。重合熱により内容液温度は約10℃上昇し、重合が終わって内液温度がバス温度近くまで低下した段階で、フラスコにディーン・スターク管を取り付け、バス温度を100℃に上げて約5時間共沸脱水した。得られたスラリーを吸引ろ過し、更に濾物をn-ヘプタンで二回洗浄後、真空乾燥(80℃ 4時間)してM粒子を得た。

2.4 P-DNゲル及びMRゲルの合成

本論文では、既述した文献⁵⁽⁶⁾に従い、P粒子を用いたDNゲルをP-DNゲル、M粒子を用いたDNゲルをMRゲルと称する。原料粒子の相違はあるが、両者の合成方法は本質的に同じである。

ビーカーに所定量のAMD、EBAM、OGA、純水を秤量し、攪拌しながら窒素ガスを30分間バブリングしてモノマー水溶液を調製した。容器に所定量の架橋粒子とモノマー水溶液を秤量後、自転公転ミキサーで混合・脱泡してプレゲル溶液を調製した。2.2に記載した方法に準じ、プレゲル溶液をテフロン型枠に流し込み30分間紫外線を照射して硬化させた。得られた硬化ゲルを純水中に1日浸漬し、平衡膨潤状態のハイドロゲルとして評価試験に供した。

2.5 架橋微粒子及びDNゲルの同定・評価

架橋微粒子の膨潤粒径は、レーザー回折・散乱式粒径測定装置(日機装製マイクロトラックMT-3000)を用いて純水中でのメジアン径で示した。

顕微鏡観察は、キーエンス製のレーザー顕微鏡 VK-9710を使用しスナップショットモードで撮影した。

架橋微粒子の膨潤倍率は、P粒子の場合は粉碎前のハイドロゲルを純水に1日浸漬して膨潤ゲルとし、乾燥(155℃ 2時間)前後の重量比から計算した。M粒子は、乾燥微粒子約0.5 gを精秤し純水100 g中に入れて10分間拌し、分散液を吸引ろ過して得られた膨潤ゲルの重量を量ることにより、膨潤前粉末との重量比から計算した。

プレゲル溶液の粘度は、回転粘度計(東機産業(株)製TVE-20H、コーンプレート型)によって測定した。

DNゲルの不揮発分は、乾燥(155℃、2時間)前後の重量から計算した。

DNゲルの引張試験は、インストロン製5566Aを用い、100 Nのロードセルを使って引張速度100 mm/分で行った。試験片はダンベル2号で、標線間の幅10 mm、標線間距離20 mm、治具間距離45 mmとした。試料ゲルの厚みは合成条件によって異なるが、通常は2~5 mmであった。

3 結果と考察

3.1 n-DNゲルの合成と引張特性

DNゲル合成時の架橋剤として通常はメチレンビスアクリルアミド(MBAM)が使用されている³⁾⁵⁾⁶⁾。我々も当初はMBAMを用いたが、重合熱による加水分解が顕著だったため、加水分解が認められないEBAMを専ら使用した。DNゲルの合成過程では水存在下でATBS等の強酸性モノマーを使用する為、原料の加水分解に十分な注意を払う必要がある。

1st-Gelの合成条件は2.2に記述した通り、ATBS濃度1 M, EBAMはATBSに対し4 mol%, 開始剤OGAはATBSに対して0.1 mol%の一定条件で行った。一方、2nd-Gel (=DNゲル)の検討では主に架橋密度とモノマー濃度の影響を調べ、架橋密度が低いほど破断伸びが向上し、モノマー濃度が高い

ほど破断応力が向上する傾向にあることを確認した。

表1に、アクリルアミド濃度2.0 Mと3.5 Mで合成したn-DNゲルの引張試験の結果を、図2に応力-歪み曲線を示した。図2から明らかなように、合成したn-DNゲルは明確な降伏点を持ち、ネッキングを起こしながら伸長し、歪み硬化で応力が立ち上がった後に破断する。ここで、アクリルアミド濃度3.5 MのnDN-2については、引張試験時に試料が治具から外れてしまうため、外れた時点での強度/伸びを示してある。このように、2nd-Gelのモノマー濃度を高めることにより破断応力が顕著に向上することが分かった。

表1 n-DNゲルの引張特性

試料名	[AMD] (mol/L)	破断応力 (MPa)	破断伸び (%)	破壊エネルギー (MJ/m ³)
nDN-1	2.0	0.72	1,400	6.4
nDN-2	3.5	>1.18	>1050	>7.3

共通条件: 1st-[ATBS]=1M, 1st-EBAM=4mol%, 2nd-EBAM=0.004mol%

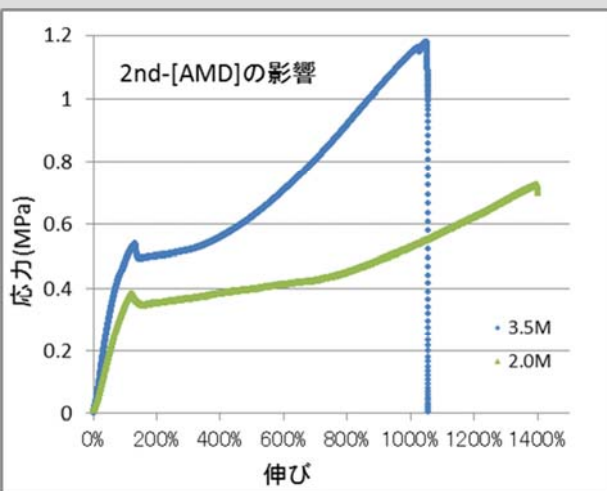


図2 n-DNゲルの応力-歪み曲線

3.2 架橋微粒子の合成と同定

合成した架橋微粒子の架橋剤(EBAM)使用量、粒径、膨潤倍率の値を表2に纏めた。また、純水中での膨潤粒子の粒度分布を図3に示した。

表2 架橋微粒子

試料名	EBAM (mol%)	膨潤粒径 (μ m)	膨潤倍率
P-1	4	276	96
M-1	4	21	17
M-2	2	39	22
M-3	1	68	45
M-4*	1	17	41

*小粒径化処方

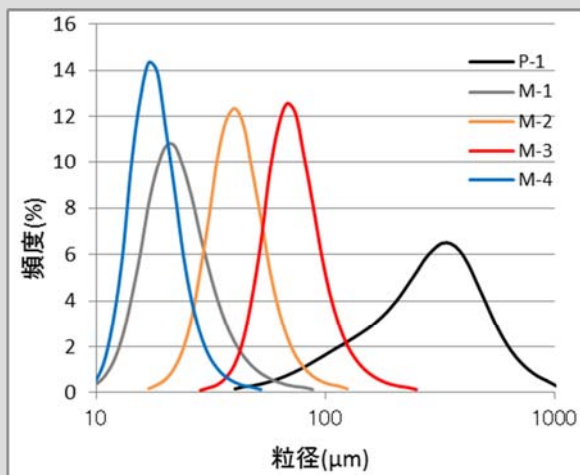
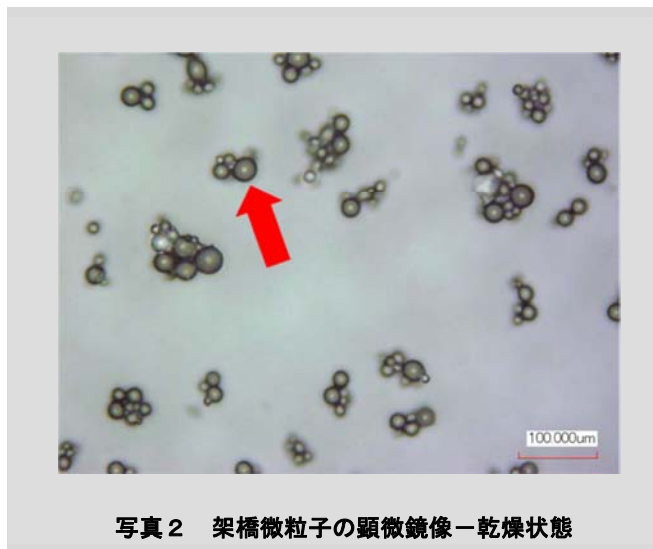
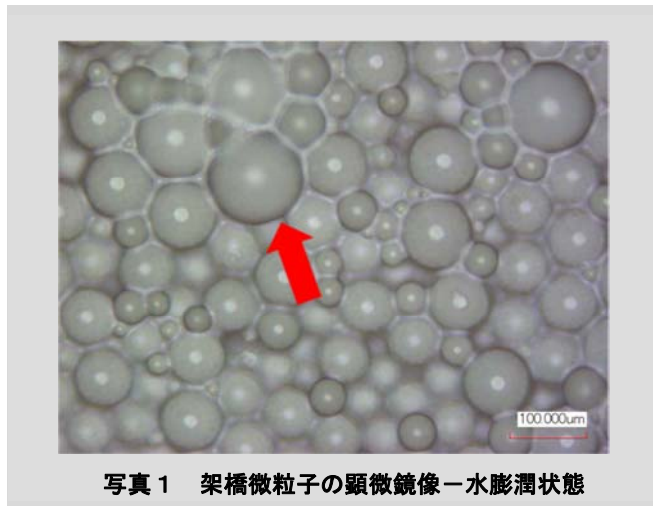


図3 膨潤粒子の粒径分布

ゲル重合/粉碎により作成したP-1粒子は粒径・粒度分布共に大きく、粒径の揃った小粒径粒子は合成できない。また、顕微鏡観察によると、真球状であるM粒子とは大きく異なり、P粒子は不定形であった。逆相懸濁重合で作成したM-1~M-3は、小粒径かつ分布の揃った粒子となっている。表2からわかるように、膨潤性を上げるために架橋剤量を下げると膨潤粒径は増加してゆく。そこで高膨潤と小粒径を両立すべく合成したのがM-4で、逆相懸濁重合において、粒子の微細化と合一防止に特別の配慮を行って合成したものである。架橋密度の等しいM-3の4分の1の粒径になっている。

表2のP-1とM-1の膨潤倍率の値からわかるように、架橋剤濃度が同一であるにもかかわらず、逆相懸濁重合で合成したM粒子の膨潤倍率は、ゲル重合/粉碎法で得たP粒子の5分の1以下だった。この原因は不明であるが、架橋剤であるEBAMがATBSと比べて疎水的であるため、重合過程で疎水性分散媒と接する粒子表面に濃縮し、粒子表面の架橋密度が高くなっているのではないかと推定している。

架橋微粒子の膨潤倍率の信憑性を確認するため、顕微鏡観察を行った。平均粒径 $68\mu\text{m}$ のM-3粒子に水を垂らして観察したのが**写真1**、そのまま顕微鏡下で10分ほど自然乾燥させたのが**写真2**である。視野中の大粒子に注目すると(写真中に矢印で表示)、膨潤状態で約 $120\mu\text{m}$ の粒子が乾燥により約 $30\mu\text{m}$ まで収縮し、直径で4倍程度の膨潤と判断された。**表2**に記したようにM-3の膨潤倍率は45で、体積を長さに変換するため三乗根を取ると3.6になる。この値は顕微鏡観察(約4倍)と矛盾しない結果と言える。



3.3 P-DNゲルの力学特性

3.2で合成したP-1粒子を用いP-DNゲルの合成を検討した。n-DNの合成から得た知見、即ち「架橋密度が低いほど破断伸びが向上しモノマー濃度が高いほど破断応力が向上する」傾向は確認できたが、実験的な制約もあり、検討した範囲ではEBAM量 $0.01\text{ mol}\%$ 、AMD濃度 3.5 M で最良の結果を得た。引張試験の結果を、相当する条件で合成したn-DNゲルと共に**表3**及び**図4**に示した。

表3 架橋微粒子

試料名	ゲルのNV	破断応力 (MPa)	破断伸び (%)	破壊エネルギー (MJ/m ³)
PDN-1	11.3%	0.65	965%	3.6
nDN-3(対照)	15.2%	0.85	895%	4.4

P-1=1.13wt%(対モノマー液), [AMD]=3.5M, EBAM=0.01mol%(対AMD)

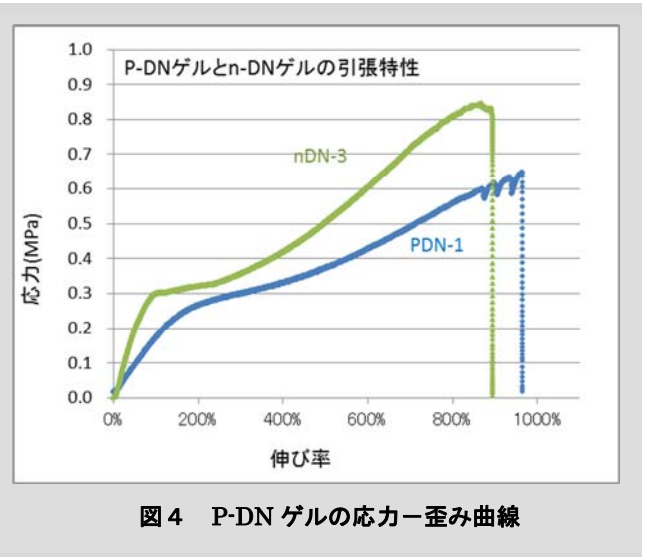


図4からわかるように、やや応力が低いもののn-DNゲルに近い引張特性が得られている。n-DNゲルと比べ、1)初期の弾性率が低い、2)降伏点が明確でない、3)伸長部が白化するが明確なネッキングが観察されない、という違いが認められた。これらの相違は、両者の相構造の違いに基づくと思われる。均一なIPN構造を持つn-DNゲルに対し、P-DNゲルはIPN相がpAMD連続相中に分散した構造を持つ。高度に絡み合った硬いIPN相が柔軟なpAMD相で遮断されるため、応力伝達が阻害され、相対的に柔らかいゲルになるのであろう。

なお、ゲルの外観は、n-DNゲルが透明・平滑であるのに対し、P-DNゲルは濁っており、表面の平滑性も劣っていた。**図3**の粒径分布によれば、膨潤したP-1粒子には 1 mm に達する粗大粒子が僅かだが含まれ、平滑性の低さは避けられない。

3.4 MRゲルの力学特性

前項と同様に、**3.2**で合成した4種類のM粒子を用いてMRゲルを合成し、引張試験によって力学特性を評価した。

既述したMRゲルの文献⁶⁾では、微粒子の膨潤→重合過程を2回繰り返すことによって高強度のMRゲルを得ているが、本研究では実用的見地から1回に限定した。

前項のP-1粒子と同じ架橋剤量ながら膨潤倍率が低いM-1粒子は、微粒子濃度が低い時は、単なるpAMD架橋体と同様の低強度/高伸びの柔らかいゲルとなった(MR-1)。微粒子濃度を上げると弾性率はやや上昇するものの、極めて低強度/低伸びの劣悪な物性だった(MR-2)。架橋密度を半減したM-2粒子は、AMD濃度を7Mまで高めた時に、伸びは低いものの高強度のゲルとなった(MR-3)。更に架橋密度を下げたM-3粒子を用いると、破断応力約1.2 MPa、破断伸び約800%の高強度ゲルを得ることができた(MR-4)。このゲルの破壊エネルギーは5.8 MJ/m³で、P-DNゲルの最高値を凌駕してn-DNゲルに近いレベルに達している。粒径制御や工業的製造を考慮すれば、MRゲルはP-DNゲルに優るDNゲル合成手法と判断される。

以上の結果を表4に、高強度を示したゲルの応力-歪み曲線を図5に示した。MR-3は高強度ながら降伏前に破断し、DNゲル本来の強靭さを示していない。一方、MR-4はPDN-1と比べて降伏挙動が明確で、よりDN的な引張特性を示している。ただし、P-DNゲルと同様、明確なネッキング現象は観察できなかった。

表4 MRゲルの引張特性

試料名	微粒子	モノマー液 ¹⁾ [AMD]	混合比(wt) AMD/ATBS	NV(wt%) (wt%)	破断応力 (MPa)	破断伸び (%)	破壊エネルギー ²⁾ (MJ/m ³)
MR-1	M-1	3.5M	21.8	5.6	0.32	600	0.8
MR-2	M-1	3.5M	4.5	13.1	0.12	120	0.1
MR-3	M-2	7M	14	24.1	1.55	310	3.2
MR-4	M-3	5M	20.6	17	1.21	790	5.8

1)AMDに対して0.01 mol%のEBAMを含む 2)応力-歪み曲線の面積から計算した

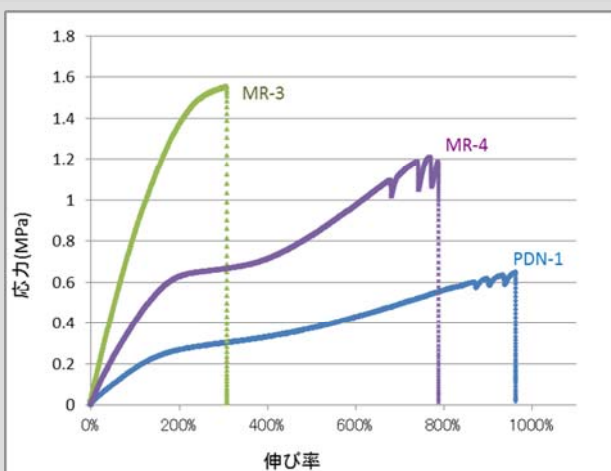


図5 MRゲルの応力-歪み曲線

表5 微粒子添加量の効果

混合比		粘度 (mPas)	ハイドロゲルの物性			
M-3 (wt%)	AMD/ATBS (wt)		NV	破断応力 (MPa)	破断伸び	破壊エネルギー (MJ/m ³)
0.0%	-	小	7.7%	0.25	650%	0.7
0.8%	44.0	小	10.2%	0.76	685%	2.5
1.2%	29.3	31	12.7%	1.40	765%	5.5
1.5%	23.0	520~1,800	16.1%	1.13	750%	4.7
1.7%	20.6	2,700~ 14,700	17.0%	1.21	790%	5.8
1.8%	19.4	大	17.9%	0.65	315%	1.3
1.9%	18.3	大	18.4%	0.69	240%	1.0

一次粒子=M-3, [AMD]=5M, EBAM=0.01mol%

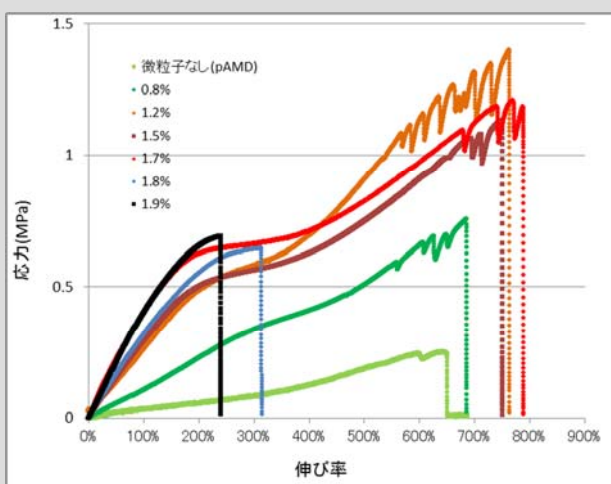


図6 微粒子添加量の効果 (応力-歪み曲線)

MR-4の合成で用いたM-3粒子を使用し、微粒子添加量を振ってMRゲルを合成した実験の結果が表5及び図6である。無添加すなわちpAMD架橋体は低応力のゲルであり、微粒子添加量と共に初期弾性率が上昇し、DN的な引張挙動に変化していくことが分かる。更には、添加量が多すぎると降伏点付近で破断して強靱性が損なわれることも分かった。本実験での微粒子の最適添加量は、1.2~1.7%であり、AMD/ATBS重量比で20~30に相当する。この領域のプレゲル溶液の粘度は30~15,000mPa・sで、比較的低粘度の溶液からも強靱なハイドロゲルが得られることが分かった。実用的には、被膜状材料を形成する際の塗装性に低粘度が寄与すると期待できる。

逆相懸濁重合で合成したM-1~M-3は、粉碎によるP-1と比べれば小粒径で分布が狭いが、硬化物ゲルの表面品質や透明性は不十分と思われた。そこで、膨潤倍率が同等で粒径が小さいM-4粒子についても、M-3粒子と同様の添加量を振った実験を行った。得られたMRゲルは、強度や破壊エネルギーがM-3粒子の場合よりやや低かった。

その原因は不明だが、小粒径化によってIPN相の連続性が低下し、それに伴い絡み合いによる補強効果も低下したのではないかと考えている。なお、小粒径のM-4粒子から得たMRゲルは、膜厚100μm程度の均質なゲル膜に成形可能であることを確認している。

プレゲル溶液における微粒子添加量と微粒子膨潤倍率の積は、溶液中での膨潤粒子の空間占有率と見なすことができる。この空間占有率とMRゲルの破壊エネルギーをプロットしたのが図7である。値がばらついているが、MRゲルの強靱性は粒子の空間占有率が約70%の時に最大となり、それを越えると顕著に低下する傾向が読み取れる。真球の細密充填率が74%であることから、細密充填よりやや低めの充填量が良いと判断される。これを越える微粒子濃度では膨潤ゲルが接触・変形した状態にあると思われ、このことが「硬化物ゲルの脆化」と何らかの関係を持つと推測している。

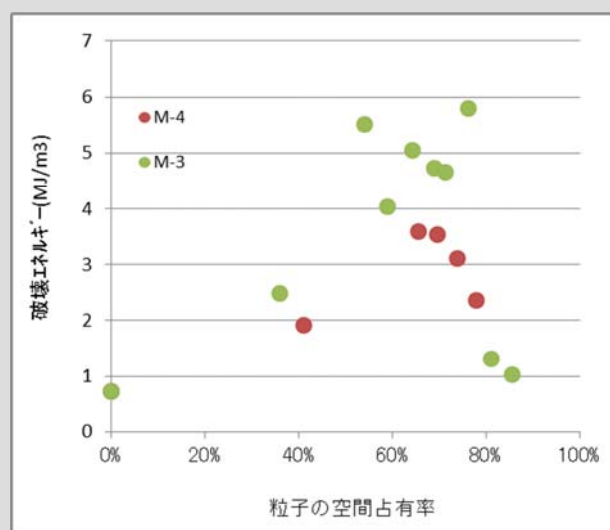


図7 粒子空間占有率と破壊エネルギー

4 まとめ

以上のように、逆相懸濁重合によって粒径や膨潤性が制御された架橋微粒子を容易に合成でき、これを用いたDNゲル(MRゲル)は、オリジナルのDNゲル(n-DNゲル)に近い高強度のハイドロゲルになることを確認できた。高強度ゲルを得るには、架橋密度やモノマー濃度に加え、架橋微粒子の膨潤度と添加量を最適化する必要があることが分かった。架橋微粒子の膨潤度については、膨潤倍率を更に上げれば本報告を凌駕する強度のMRゲルが得られる可能性がある。また、MRゲルの表面品質や薄膜成形性は、膨潤粒径の小さい架橋微粒子を用いることによって改良できることも確認した。

5 謝辞

本検討の全般に渡りDNゲルの発明者である北海道大学・ゲン研究室から、多くの助言と技術情報を提供頂いており、ご指導頂きました同研究室の黒川孝幸 准教授には感謝の意を表します。

小粒径架橋微粒子の合成は弊社製品研究所の後藤彰宏氏と里中孝匡氏に、高強度ゲルの強度に関する文献データ収集、取りまとめについては杉浦哲也氏に、本研究の全般に渡っては基盤技術研究所のメンバー各位から多くの助言・協力を頂き、感謝の意を表します。

引用文献

- 1) Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001).
- 2) K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, **14**, 1120 (2002).
- 3) J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003).
- 4) T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama and U. Chung, *Macromolecules*, **41**, 5379 (2008).
- 5) J. Saito, H. Furukawa, T. Kurokawa, R. Kuwabara, S. Kuroda, J. Hu, Y. Tanaka, J. P. Gong, N. Kitamura, and K. Yasuda, *Polym. Chem*, **2**, 575 (2011).
- 6) J. Hu, K. Hiwatashi, T. Kurokawa, S. M. Liang, Z. L. Wu and J. P. Gong, *Macromolecules*, **44**, 7775 (2011).