

ゲルシートの繰り返し特性とゲルの収縮挙動

村上 知弘*・赤瀬 渉**

Repeat Characteristic of Polymer Gel Sheet and Shrinking Behavior of Gels

Tomohiro Murakami*, Wataru Akase**

Abstract

Absorption and release of the rhodamine B probe into Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gel and super absorbent polymer (SAP) were visualized by microscope. PNIPA gel as powder of sheet is well known thermoresponsive polymers and undergoes a volume phase transition from swollen state to shrunken state at $\sim 33^{\circ}\text{C}$ when the temperature is raised. The absorption and discharge properties of this PNIPA gel powder and SAP were repeatedly examined. After it discharge the solvent, PNIPA gel powder keeps shape like former time. However, SAP does not keep shape like the first condition.

From the results, it was found that PNIPA gel powder could be used repeatedly.

1. はじめに

おむつなどに代表される吸水シートは、これまで溶媒の吸収を中心に研究がなされ、より多く、より早くがキーワードとなって溶媒の吸収についてめざましい発展を遂げてきた。しかしながら、現在市販されている吸水シートは吸水のみに限られており、吸水後の後始末に関してはほとんど考えられていない。どれも使い捨てのものばかりで、ゴミが大量に発生し、環境面に対する負荷は重要な問題となっている。そのため、吸水シートにもリサイクル化が求められている。リサイクルの観点から吸水材に求められる能力としては、吸水性は当然として、排水性をもっとも重要となる。吸水材が溶媒を排水することでリサイクルが可能であると考えられる。そのため筆者らはこれまで船舶のコンテナ輸送及び倉庫等の品質管理用の吸水シートとして、再利用可能な吸水シートである「リユーズブル吸水シート」について研究を行ってきた¹⁻²⁾。同シートの特徴として通常吸水材に使用される高吸水性ポリマー (SAP) ではなく、感温性ゲルであるポリN-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルを使用し、ゲルからの排水に体積相転移現象を利用したことにある。これまでの研究から同シートはSAPシートに比べ、吸水性はやや劣るものの排水速度が著しく速いことが明

らかとなった。しかしながらゲルからの排水については、未だ不明な点も多く、詳細なメカニズムと性能の向上が大きな課題となっている。

本研究では吸水シートに使用する吸水材PNIPAゲルの排水性に注目し、マイクロ스코プを使用することで視覚的にPNIPAゲルの排水挙動をとらえた。同時にSAPの排水挙動も撮影し、PNIPAゲルとの比較をすることによって両者の排水特性の違いを視覚的な角度から検討した。さらに、再利用の観点から繰り返し使用した場合の特性についても撮影を行い、SAPとPNIPAゲルの繰り返し使用後の様子を確認することによって両者のリサイクル性についても比較検討を行った。

2. 理論

2. 1 ゲルの収縮システム

ゲルの大きな特徴は、体積が大きく変化する体積相転移現象にある。特にゲルの体積が縮む収縮は溶媒の排出を伴う。収縮挙動とはゲルが溶媒を十分に含んだ状態の膨潤ゲルが溶媒を吐き出し、収縮状態に相転移する過程を言う。図1に膨潤状態のゲルが収縮状態へ変化する際の過程を示す。はじめに、膨潤状態のゲルが、温度、溶媒組成、pH、圧力などの外部環境の変化によって表面側から収縮を開始

* 商船学科

** 専攻科海上輸送システム工学専攻

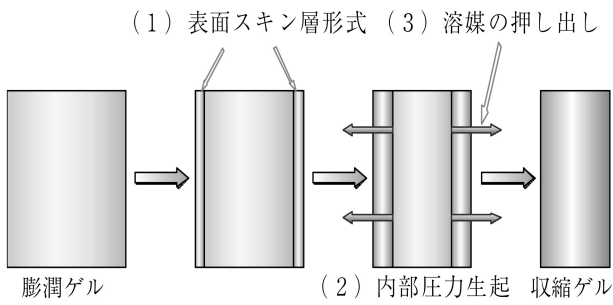


図1 ゲルの収縮システム³⁾

する。このとき、ゲル表面には薄い収縮層（スキン層）が形成される。収縮層は高分子鎖が凝集した状態にあるため、溶媒の排出を妨げている。そのため、ゲル内部から排出されようとしていた溶媒はゲル内部に滞ってしまいゲルの内圧が上昇する。この圧力によってゲル表面の一部が膨らまされ、そこから溶媒が排出されることで引き続き収縮が行われる。このようにして、ゲルは収縮状態となる。このときの応答速度はゲルの大きさに依存することが知られている。

3. 実験

3.1 試料

図2に試料のPNIPAゲル (a) とSAP (b) の構造を模式的に示す。PNIPAゲルは架橋点が共有結合されており、側鎖にはSAPと同様のカルボン酸を持っている。SAPはPNIPAゲルに比べ架橋点が少ない。このため、SAPの方がより高分子網目に広がりができるため膨潤することが可能である。試料ゲルはこれまでの研究と同様にイオン化PNIPAゲルを使用し、そのゲルは本研究室で作成した。イオン化比 (NIPA : SA) は50 : 1 とし¹⁾、完成したゲルは十分に洗浄、乾燥させた後、粉碎機によってパウダー化した。作成したパウダーの中からマイクロスコップで撮影しやすいよう直径350 μm 程度のパウダーを選定し実験用の試料とした。

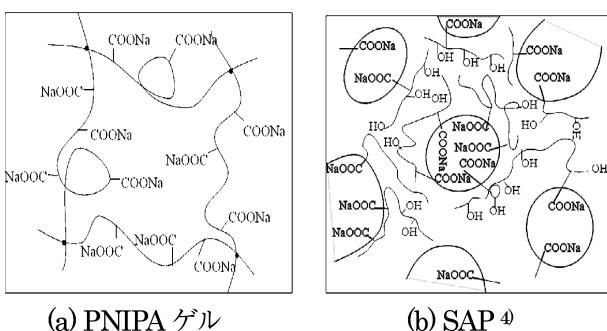


図2 PNIPAゲルとSAPの構造図

SAPについては市販の物から同等の直径のものを選定し、使用した。

3.2 ローダミンB水溶液

通常、PNIPAゲルの溶媒には純水を使用することが多いが、今回の実験では純水にローダミンB (和光純薬) を溶解させたものを溶媒として使用した。このローダミンBは純水に溶解させると鮮やかな赤色をしており、ゲルからの溶媒の排出が視覚的にもわかりやすくなる。このときの赤色の目安は、数回の実験から経験的に決め、水溶液の濃度を 15×10^{-4} [mol/g] とし、50ml 中にローダミンBを7.185mg溶解させた。

3.3 実験装置

本研究の実験装置の写真を図3に示す。読み取り顕微鏡にマイクロスコップ (moticom 2000, SHIMADZU) を取り付け、USBケーブルでパソコンに繋いだだけの簡単な装置となっている。読み取り顕微鏡には明るさ調整のための光ファイバー照明装置を取り付けた。ラバーヒーター上に試料を入れたビーカーを設置し、ビーカー底部から試料のPNIPAゲル及びSAPを加熱する構造とした。温度はラバーヒーターの温度を測定した。

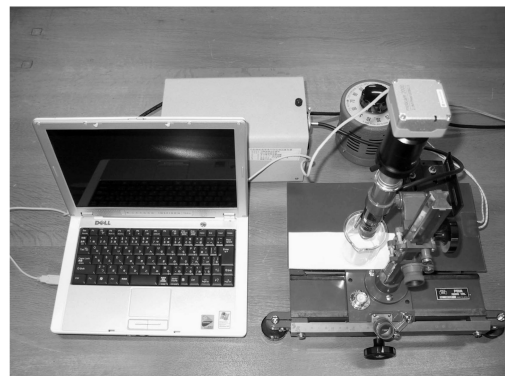


図3 実験装置

撮影した映像は専用のソフト (Motic Images Plus 2.1S) で解析を行った。このソフトは撮影間隔の設定や乾燥時間の計測、撮影した試料ゲルの直径を計測することが可能である。

3.4 実験方法

ゲルの収縮挙動を視覚的に捕らえるためマイクロスコップを用いて撮影をおこなった。撮影はビーカー中の膨潤ゲルに対して、ビーカー底部からラバーヒーターを用いてPNIPAゲルを加熱してゲルを収縮させ、その挙動を5秒毎に連続撮影した。また、PNIPAゲルの排水挙動が明らかとなるよう多量のゲルパウダーを同時に加熱し、転移点に達した直後の

PNIPAゲルの様子について撮影を行った。比較のためSAPについても同様に実験を行った。

さらに、PNIPAゲル及びSAPの繰り返し特性を明らかにするため、ゲルの膨潤・乾燥を5回繰り返しを行い、各回の膨潤・乾燥の様子を撮影した。

これらの実験において、ラバーヒーターの加熱温度はイオン化PNIPAゲルの転移点(約39℃)以上となるように50℃として実験を行った。

4. 結果と考察

4.1 PNIPAゲルとSAPの乾燥

はじめにPNIPAゲルとSAPの排水後の乾燥状態について比較する。図4にイオン化PNIPAゲルパウダー(a)及びSAP(b)の膨潤状態から乾燥に至る過程を示す。一番上の写真は両者とも十分に溶媒を吸収させた状態である。乾燥時どちらも350μmと同じであったが、SAPの方が明らかに膨潤している。これは前述の通りPNIPAゲルは架橋点が多いため高分子網目が十分に広がることのできないということと説明できる。乾燥過程を比較するとPNIPAゲルは

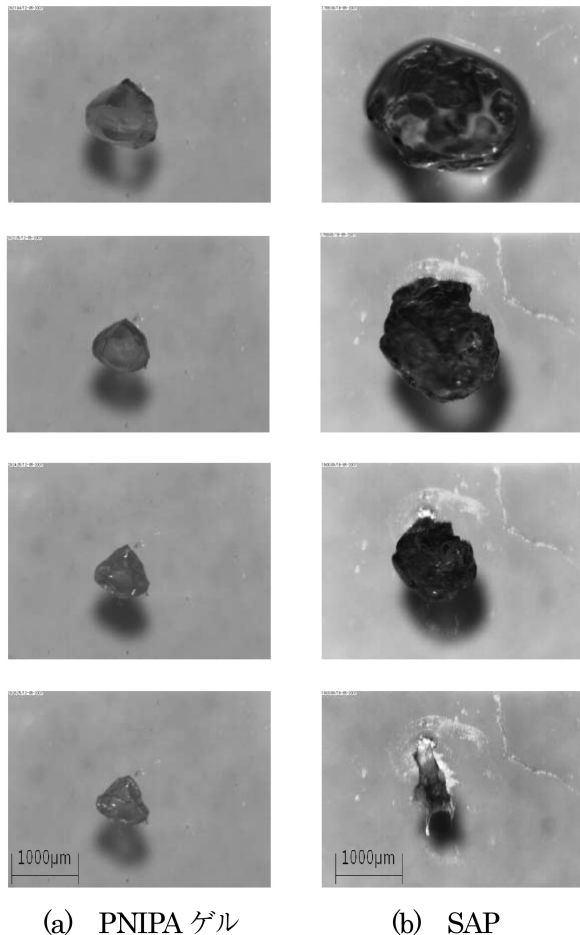


図4 PNIPAゲルとSAPの乾燥

膨潤状態から収縮状態を経て乾燥に至るまでほとんど同じような形を保っている。一方、SAPは乾燥になるまでに明らかに形が崩れていることが見受けられる。これは架橋点が少ないため、いったん広がった網目が一度乾燥されると使用前のような形に戻らないと考えられる。

このように、PNIPAゲルとSAPには乾燥に至るまでに大きな変化が見られた。これはSAPとPNIPAゲルの構造の違いが関係していると推測できる。

4.2 加熱乾燥におけるPNIPAゲルとSAPの直径変化

乾燥過程の写真より、各PNIPAゲルとSAPの直径を専用ソフトを用いて計測し、膨潤状態から収縮状態まで時間経過と共に示したものが図5及び図6である。図5はPNIPAゲルのものであるが、ゲル温度を転移温度以上に上げてから約50秒でゲル直径が1080μmから870μm程度に小さくなっている。体積比に換算すると81から42と約半分となっている。その後収縮挙動は滞り、約200秒間停滞する。その後またゲルの直径はゆっくりと減少に向かい、完全に乾燥した状態で直径は800μmとなった。乾燥状態の直径が元の大きさである350μmよりも大きくなっているが、これは球状であったゲルパウダーが

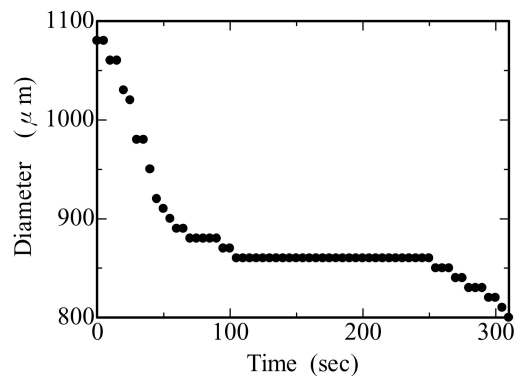


図5 PNIPAゲルの乾燥過程

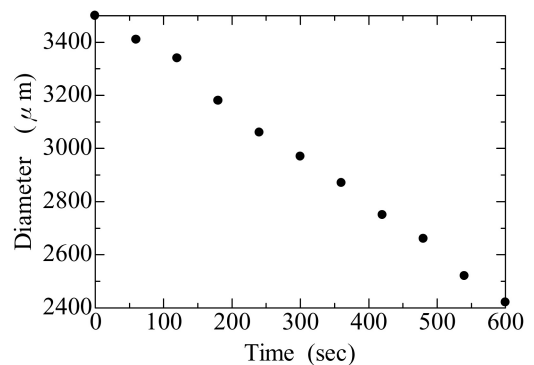


図6 SAPの乾燥過程

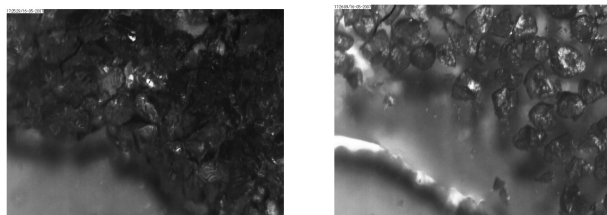
膨潤した後に乾燥過程においてビーカーに張り付いて平らになったので、平面上では大きくなったように見られる。

加熱開始直後の急激な直径の変化はPNIPAゲルの特徴である体積相転移現象によるものである。一方、直径の変化後のゲル直径の停滞は、ゲル中の自由水が排出されきって、拘束水が蒸発し始めるまでの時間だと考えられる。ゲルの溶媒はゲル内外を自由に出入りできる自由水と官能基に束縛されている拘束水に分けられるが、停滞後の直径の変化はゲル内部の官能基に束縛されている拘束水の蒸発によるゲルの収縮を示すと思われる。蒸発によるものなので、はじめの傾きより緩やかとなっている。またゲルの収縮は、前述のようにゲル表面の収縮によるスキン相の形成がゲル内の溶媒の排水速度に強く影響することが知られている⁵⁾が、ゲルの吸収による膨潤理論のように簡単には説明できない。

次にSAPの膨潤状態から乾燥状態までの直径の変化と時間経過を図6に示す。PNIPAゲルに比べると直線的な変化となっているが、これは途中から図4(b)の一番下の写真のように、円形を形成せず、どこが直径だか不明なため、計測をそれ以上行わなかった。その結果、直径が計測できるところまでの変化過程となっている。これらは前述のようにSAPは架橋点が少なく膨潤するときは良いが、溶媒がなくなると元の形を保てなくなるためである。実際はSAPからの排出はこの先1000秒まで続いていた。

4. 3 PNIPAゲルの排水挙動

図7にPNIPAゲルの初期収縮時の変化を加熱前(a)と加熱後(b)に分けて示す。(b)は過熱開始から30秒後の写真である。先ほど述べたPNIPAゲルの体積相転移現象によるゲルからの排水を視覚的にわかりやすく見るために多量のPNIPAゲルパウダーを同時に加熱した。収縮直後にゲルから急激な排水が行われ、水がゲルの周りに多量の溶媒が溢れている様子が見られる。1粒の場合は溶媒量が少ないためか、なかなか溶媒が溢れる状態は見られなかったが、多量のゲルパウダーを使用することで溶媒が溢れる様子が明確に撮影された。SAPも同様な実験を



(a) 加熱前

(b) 加熱後

図7 PNIPAゲルの排水挙動

行ったが、SAPにはこのような現象は一切見られなかった。

この結果から、PNIPAゲルからの排水は蒸発ではなく体積相転移現象による高分子網目に取り込まれていた自由水の排出であることが視覚的にも示された。またSAPが温度による排出ができないことも確認された。

4. 4 繰り返し使用したPNIPAゲルとSAP

再利用の観点からPNIPAゲルとSAPに対し、吸水及び排水を5回ずつ繰り返して、その後の乾燥状態をマイクロSCOPEで撮影した。図8にPNIPAゲル、図9にSAPをそれぞれ示す。図8に示すようにPNIPAゲルは5回繰り返して使用した後も1回目に乾燥させた時と見比べて変化はほとんど見られなかった。つまりPNIPAゲルは繰り返し使用してもほとんど形状が変化しないので、再利用に向いていると言える。

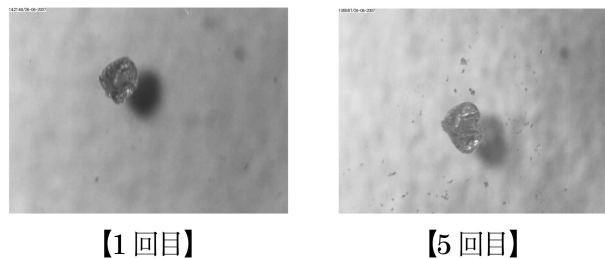


図8 繰り返し使用したPNIPAゲルの乾燥状態

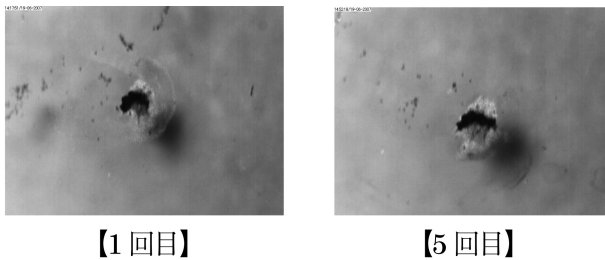


図9 繰り返し使用したSAPの乾燥状態

一方、SAPについては先ほどの図4でも明らかとなったように、乾燥状態において形状を保つことができない。そのため、膨潤・乾燥を繰り返すごとに試料は少しずつ崩れてしまう。図9を見てもわかるように1回目の写真に比べて5回目に撮影した写真の方が試料の大きさが小さくなっていることが分かる。乾燥を繰り返すうちに一部の高分子がビーカーに付着してしまい再度の吸水で膨潤に関与してこない。このため、SAPは繰り返し使用に適していないことが明らかとなった。

まとめ

PNIPAゲルおよびSAPの吸水及び排水過程をマイクロスコープで視覚的に明らかとした。それらの結果からPNIPAゲルが温度変化直後に体積相転移現象によって大量の溶媒を吐き出すことが視覚的に確認された。また、SAPは吸水力は非常に良いが架橋点が少ないため、一度乾燥させると形状が崩れ、使用前のように戻らず繰り返し使用するの難しいことが確認された。一方、PNIPAゲルは吸水及び排水を繰り返してもはじめと同じような形態を保っていることが視覚的に明らかとなった。以上の結果から、再利用ゲルシートの吸水材としてPNIPAゲルが優れていることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 加藤, 斎藤, 村上: 日本包装学会誌, 13, 33, (2004).
- 2) 村上, 岩本: 弓削商船高等専門学校紀要29号, 45 (2007).
- 3) 普及版 ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス.
- 4) 増田房義: 高分子学会編, 高吸水性ポリマー 共立出版.
- 5) Y.Kaneto, R.Yoshida, K.Sakai and T.Okano: J.Membrane.Sci., 101, 13, (1995).

