

メカノケミカル法によるナノコンポジットゲル (NC ゲル)の作製と力学特性

村上 知弘* ・池田 真吾** ・馬越 翔吾**

Fabrication and Mechanical Properties of Nanocomposite Hydrogels (NC gels) by Mechanochemical Method

Tomohiro MURAKAMI*, Shingo IKEDA** and Shogo UMAKOSHI**

Abstract

Nanocomposite hydrogels (NC gels) containing inorganic argillite (clay) was prepared by using mechanochemical method. The NC gel was made based on the poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPA) gels that the crosslinker N, N' – methylenebisacrylamide (BIS) changed into clay. The NC gels were prepared by various compositions, and characteristic of these gels were examined. As a results, the NC gels by using mechanochemical method exhibited striking mechanical toughness. In conclusion, the NC gels with extraordinary mechanical properties such as superior elongation was made by using mechanochemical method.

1. はじめに

近年注目されている機能性材料として、高分子ゲルがある。中でも吸水性高分子ゲルは優れた吸水性と保水力から、身の回りのさまざまな製品に利用されている。例としては、紙おむつなどの生理用品や、ソフトコンタクトレンズなどである。また、高分子ゲルは、温度や圧力などの外部刺激に反応して膨潤度が変わり体積が変化する、高い生体適合性^[1]、低摩擦性^[2]、光透過性^[3]等の特徴を持っている。これらの特有な性質に対して、様々な分野での応用が検討されている。一例として、外部刺激に対して体積変化を行う特徴に注目し、センサーやアクチュエータ^[4]等への応用が研究されている。しかし、これらの研究が実用化された例は多くない。それは、様々な分野で使用するにあたって、高分子ゲルには力学的強度が弱いという欠点があるからである。一般的な吸水性ゲルは、非常に弱い力、小さい伸びで破断してしまう。このため、利用範囲が狭まり、実用化については大きな力のかからないものに限定されていた。この欠点が改良されれば、さらに多くの製品に高分子ゲルが使用できるようになり、各分野への応用が進むと考えられる。

この欠点を改善した材料として、ゲル中に無機粘

土鉱物（クレイ）を混入し、強度を上昇させたナノコンポジットゲル (NC ゲル) が報告されている^{[5][6]}。NC ゲルは従来の吸水性ゲルと比べて、すぐれた力学的強度と伸縮性を有し、構造が均一で透明性が高い。また、架橋による束縛が少なく優れた機能性を発現できるなどの特徴がある。一方、機械的エネルギーにより化学反応を発生させたり、物質の構造を変化させる手法として、メカノケミカル法が知られている^[7]。メカノケミカル法はさまざまな材料に適用可能であり、薬品や複雑な手法を用いずに効果を得ることが出来る。また、設備の簡略化や、省エネルギー化、薬品使用量の削減によるコスト低減を図ることが可能である。このようにメカノケミカル法は工業的に利点の多い手法である。そこで、メカノケミカル法を用いて NC ゲルを作製することにより、NC ゲルの構造に何らかの変化が生じ、力学的強度の高い吸水性ゲルを得られるのではないかと考えた。

本研究では、感温性ゲルとして広く研究されているポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲル^[8]を基にした NC ゲルについて、さまざまな組成のゲルを作製した。さらに、メカノケミカル法を用いて NC ゲルを作製し、メカノケミカル法を用いない場合と比べ考察した。

* 商船学科

** 海上輸送システム工学専攻

2. 研究背景

2.1 吸水性材料について

水を吸収する材料は古くから脱脂綿、パルプ、布などが知られている。これらの材料は毛細管現象により基材の隙間に水を吸収するのみで、吸収力も弱く、圧力をかければ水はすぐ吐き出されてしまい、保水力もない。1965 年ごろからポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸ヒドロキシエチル、ポリエチレングリコールなどのゲルが開発され、保水力が向上した。綿、パルプ、スポンジ等は、毛細管現象によって材料の隙間に水を吸収するのに対し、吸水性ゲルでは、高分子鎖の水との親和性及び浸透圧によって水が架橋高分子の三次元網目構造に取り込まれる。したがって、綿やパルプなどに比べて、吸水性ゲルは吸水速度が劣るが、吸水力をはるかに優れる。吸水性ゲルの大量の水を吸収できる性質を利用する製品は、紙おむつなどのサニタリー用品を始め、土木・建築用資材、農園芸保水材、電気ケーブル浸水防止剤、食品・流通分野の鮮度保持剤など多岐に及んでいる^[9]。

このゲルには前述の通り、力学的強度が弱いという欠点がある。この欠点が克服されれば、伸縮性に優れた創傷被覆材などの製品に吸水性ゲルが応用できると考えられる。

2.2 NC ゲルについて

ナノコンポジットゲルとは、有機高分子と層状剥離した無機粘土鉱物からなり、有機架橋剤を用いず、粘土鉱物が多官能架橋点となる構造を持つゲルである^[6]。このゲルは通常のゲルと異なり、力学的強度に優れ、伸縮性に富むという特徴がある。また、このような特性を持ちつつも膨潤性や収縮性を失っておらず、高機能な吸水性高分子として使用できる。

NC ゲルは、架橋剤としてクレイを用いることによって、特異な有機/無機ネットワーク構造を構築している。そのなかでクレイが高分子に対する効果的な多官能架橋剤として働き、力学的強度を得ていると推測されている^[10]。NC ゲルにはその他にも、さまざまな形状のものを製作可能な加工性、人体に対して無害であるなどの特徴があり、幅広い製品を作製することが可能である。

10 倍の伸縮性と自重の 85~90%の水を吸収する能力、温度応答性などから、このゲルは従来のゲルと違い、湿潤型創傷被覆材や、自家培養表皮などに応用が期待されている。

3. 実験

3.1 クレイ

本研究で用いたクレイ(クニミネ工業株式会社)は、モンモリロナイトであるクニピアーF (以下クニピアー)、および合成スメクタイトであるスメクトンS A (以下スメクトン)を使用した。これらの無機層状化合物は、図1に示す構造を持ち、 SiO_4 の四面体と Al_2O_3 の八面体2:1がおよそ9.6Åでひとつの層構造を形成し、この層が繰り返して存在している。アルミナ八面体層の中心原子であるAlの1部がMgに置換されることで陽電荷不足となり、各結晶層自体は負に帯電しているが、結晶層間に Na^+ ・ K^+ ・ Ca^{2+} ・ Mg^{2+} などの陽イオンを挟むことで電荷不足を中和し、モンモリロナイトは安定状態となる。そのため、モンモリロナイトは結晶層が何層も重なり合った状態で存在している^[11]。

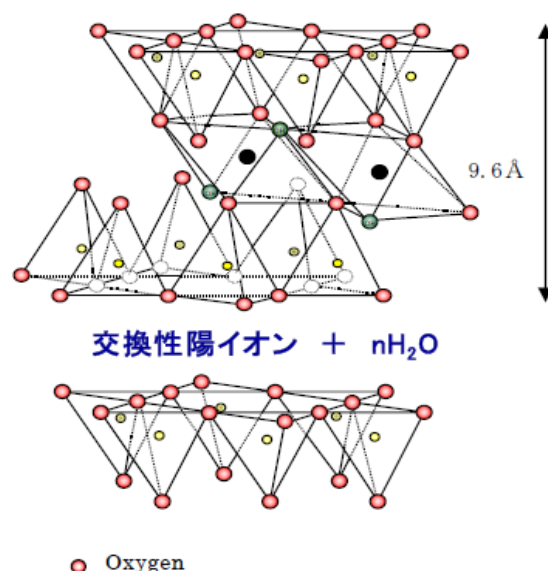


図1 モンモリロナイト構造図^[12]

3.2 NC ゲル

試料となる NC ゲルは以下の通り作製した。主鎖 N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) モノマー (和光純薬工業株式会社) 3.71 g, イオン化剤 アクリル酸ナトリウム (SA) (ナカライテスク株式会社) 0.207 g, 架橋剤 メチレンビスアクリルアミド (BIS) (関東化学株式会社) を含む水溶液 50mL に、クレイ 0.1855 g を少しずつ投入し、十分に拡散させた。この水溶液に内径 5 mm のガラス管、重合開始剤 過硫酸アンモニウム (AP) (関東化学株式会社)、重合促進剤 テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) (和光純薬工業株式会社) 120 μL を加えすばやく攪拌した後、

0.1℃範囲で温度を制御可能な恒温水槽に入れ、20℃一定で 24 時間放置して重合させた。重合した後、ガラス管からゲルを取り出し、長さ 1cm に切断して試料とした。

今回は組成のうち、クレイ、BIS、AP の量を種々変化させてゲルの作製を試みた。その結果、もっとも伸縮性の優れた NC ゲルについて、メカノケミカル法を用いて同様の組成で作製を行い、両ゲルの伸縮性について計測を行い、違いを検討した。

また、クレイについては一度マグネット乳鉢粉碎機 (ASONE) により粉碎し、粒径を小さくしてから作製に臨んだ。粉碎前後のクレイの粒径を、実体顕微鏡 (Carl Zeiss Japan) にマイクロカメラ (SHIMADZU) を取り付け装置を使用して撮影した。その写真を図 2 及び図 3 に示す。粉碎前のクレイの粒径は最大約 230 μm 、粉碎後のクレイの粒径は約 20 μm だった。

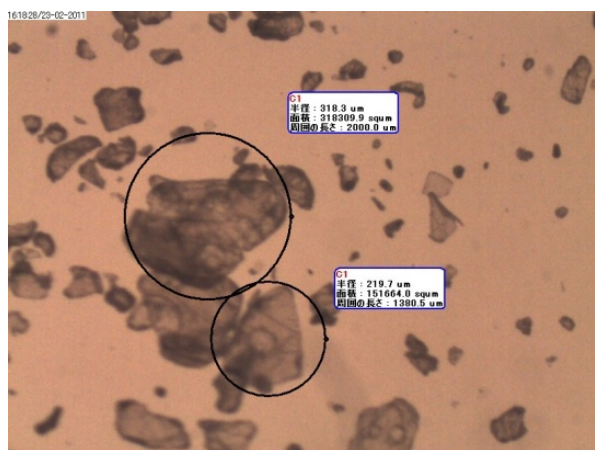


図 2 粉碎前のクレイ粒子

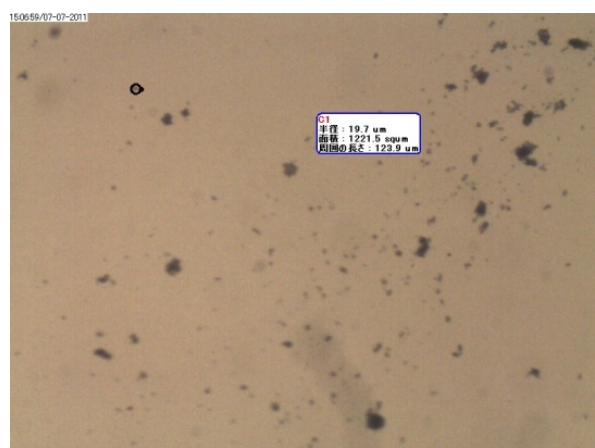


図 3 粉碎後のクレイ粒子

3.3 メカノケミカル反応

メカノケミカル反応とは、固体物質に衝撃、圧縮、

粉碎、混合などの機械的なエネルギーが加えられて、物質自身の構造が変化し、これに伴って物質の熱力学的性質、化学的性質や結晶学的性質などが変化すると言う。この現象は古くから無機物質だけでなく有機物質についても経験的に知られた現象である^[13]。機械的な力を与える方法については様々であり、粉碎、圧縮、振動、摩擦などがある。

メカノケミカル法を用いるおもな利点は、薬品を使わず、複雑な工程をなくして効果を得ることができることである。薬品を使わないためコストを低減でき、環境負荷を抑えることができるほか、簡単な操作で効果を得ることができるため、工業的にも利点の多い手法である。

今回のクレイに関しては、極性基をもつ物質を吸着反応によって層間にインターカレートする効果が知られている^[13]。メカノケミカル反応により、吸着反応が起これば、通常時よりも多くクレイ層間に PNIPA ゲルが生成され、より強力な NC ゲルとなると考えられる。そこで、今回は通常の方法を用いた NC ゲルとメカノケミカル法を用いた NC ゲルを比べ、伸縮性にどのような変化が起きるのかを観察した。

今回の実験でもっともすぐれた伸縮性を示した組成について、NIPA、BIS、SA、クレイを乳鉢に入れ、マグネット乳鉢粉碎機にて 24 時間粉碎し、その後通常のゲルと同様に TEMED、AP を投入してゲル化させ、試料を作成した。その後、通常の方法で作成した NC ゲルと同様に伸縮性について調べ、比較した。

4. 結果と考察

4.1 NC ゲルのゲル化

表 1、2 に種々の組成 NC ゲルのゲル化の状態を示す。表内の○は作製に成功し、伸縮性も良好だったもの、×はゲル化しなかったもの、△はゲル化に成功したが伸縮性が見られなかったものである。作製したゲルはいずれも乳白色で、膨潤しても半透明であり、純水中においても容易に視認できた。

スメクトンについては、BIS を増加させるとゲル化は成功するが、伸縮性が見られなくなることが明らかとなった。また、AP を増加させるとゲル化が促進されることがわかった。これらの実験を繰り返した結果、もっとも良好な結果の得られた組成は、BIS 0.0033 g、AP 0.4 g、クレイ 0.1855 g のものであった。

クニピアーでの実験については、スメクトンの結果を考え、クレイ量を 0.1855 g に固定し、BIS 及び AP の量を変更して実験を行った。作製したゲルの傾向はスメクトンの結果と一致し、BIS が多すぎると

伸縮性が損なわれ、AP が多いとゲル化が促進されるというものだった。また、クニピアーで作製した NC ゲルの方が、スメクトンを使用した NC ゲルより全体的に伸縮性に富んだゲルができた。クニピアーにおいても、もっとも良好な結果が得られたのは、BIS 0.0033g, AP 0.4g, クレイ 0.1855g のものであった。このことから、メカノケミカル反応を用いた実験には、クニピアーを用いた NC ゲルを使用することとした。

表1 スメクトンを使った NC ゲルのゲル化

NIPA [g]	BIS [g]	SA [g]	クレイ [g]	TEMED [μL]	AP [g]	結果
3.71	0.0670	0.207	1.0000	120	0.02	△
			0.5000			△
			0.1855			△
			0.1113			△
	0.0067		0.3710		0.20	×
			0.1855			×
			0.0371			×
			0.1855		0.40	△
					0.60	△
					0.80	△
					0.40	△
						○
	×					
	×					

表2 クニピアーを使った NC ゲルのゲル化

NIPA [g]	BIS [g]	SA [g]	クレイ [g]	TEMED [μ L]	AP [g]	結果
3.71	0.0670	0.207	0.1855	120	0.20	△
	0.0067					×
	0.0033				0.40	○
	0.0016					△

4.2 メカノケミカル反応の効果

作製した通常の NC ゲルとメカノケミカル反応を用いた NC ゲルを破断寸前まで引っ張り、メカノケミカル反応の効果を調べた。図4及び図5にメカノケミカル法を用いて作製したゲルと、通常の方法で作製したゲルの伸縮性の比較を示す。通常の NC ゲルは約4cmまで伸びた。これに対して、メカノケミカル法を用いた NC ゲルは約6cmまで伸び、通常の NC ゲルの約1.5倍の伸縮性を示した。これは、メカノケミカル法により、クレイが剥離して薄層となり、クレイ層が細かく分けられたため、クレイの層の数が増え、NC ゲル中にクレイがより分散し、伸縮性が増したと考えられる。しかしながら、メカノケミカル反応機構については不明な点が多く、そこで起こる変化や反応への雰囲気、操作条件等の影響は十分解明されているとはいえない^[14]。今回の実験では、メカノケミカル反応を用いることによって、より強度の大

きい NC ゲルが作製できる可能性が示唆された。

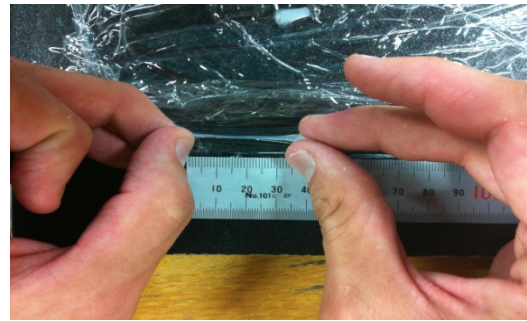


図4 通常の NC ゲル



図5 メカノケミカル反応を用いた NC ゲル

5. まとめ

本研究では、吸水性ゲルとして知られる PNIPA ゲルを基に、クレイを混入した NC ゲルを作製した。

NC ゲルを作成する際に組成を変え、数種類の NC ゲルの作製を試み、ゲル化と伸縮性について調べた。このとき、BIS を入れ過ぎると NC ゲルの伸縮性が損なわれ、AP を多く投入するとゲル化が促進されることが明らかとなった。

また、作製したゲルの中で最も伸縮性に優れた組成について、メカノケミカル反応を用いて作製を行い、特性の変化を調べた。結果、メカノケミカル反応を用いることによって、優れた力学的特性を持つ NC ゲルが作製できる可能性が示唆された。

謝辞

本研究の実験に使用したクレイは、クニミネ工業株式会社より提供いただいたもので、厚く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] H. Hirose, O. H. Kwon, M. Yamato, A. Kikuchi, T. Okano, *Biomacromolecules*, 1, P377, 2000.
- [2] J. P. Gonf, *Soft matter*, 2, P544, 2006.

- [3] A. Suzuki, K. Sanda, Jpn. J. Appl. Phys., 38, P5204, 1999.
- [4] 安積欣志, 高分子, 50, P450, 2001.
- [5] K. Haraguchi, T. Takehisa, Adv, mater., 14, P1120, 2002.
- [6] Q. Wang, J. L. Mynar, NATURE, Vol463, P339, 2010.
- [7] 仙名保 化学工学の進歩 19, 化学工学協会編 (槇書店), P160, 1985.
- [8] Y. Hirokawa, T. Tanaka, J. Chem. Phys, 81, P6379, 1984.
- [9] 長田義仁, 梶原莞爾編集代表, 普及版ゲルハンドブック, (エヌ・ティー・エス), P221, 1997.
- [10] Haraguchi K, et al, Angew. Chem. Int. Ed., 44, P6500, 2005.
- [11] 粘土ハンドブック第二版, 技報堂出版, P9, 1987.
- [12] 吉元昭二, 愛知県産業技術研究所研究報告, 2005.
- [13] 吉元昭二, 行木啓記, 愛知県産業技術研究所研究報告, 2006.
- [14] 斎藤文良, 粉碎, No. 51, P24, 2008.