連載 高分子科学最近の進歩

高吸水性ポリマーの構造と物性

小林 隆俊

Takatoshi Kobayashi, 花王(株) 栃木第3研究所

1. はじめに

高吸水性ポリマーとは、構造的には水溶性ポリマーをわずかに橋かけしたもので、自重の数百倍の水をすばやく吸収し、ヒドロゲルを形成するポリマーである。最近では、水を形ある状態として保持できる貯蔵庫としての機能を生かし、生理用ナプキンや紙おむつなどの衛生用品への応用展開が進み、大きな市場が形成されつつある。現在、工業的に生産されている高吸水性ポリマーとしては、ポリアクリル酸やその共重合体(ブロック、グラフトを含む)の塩が中心となっている¹⁾。

一方、3次元網目構造のポリマーが液体を吸収し、膨潤した物質形態であるゲルに関する基礎研究が急速に進み、Flory 以後、新しい「ゲルの物理学」が確立されつつある。その代表例として、de Gennes のスケールリング解析²⁾ や田中らのゲルの相転移に関する研究³⁾ があげられ、従来の企業による試行錯誤の断片的研究段階から、高吸水性ポリマーの本質が統一的に解釈できる新しい局面へと現在展開しつつある。換言すれば、要求性能にむけての分子設計への道が構築されつつあるといえる。本稿では、高吸水性ポリマーの性質、すなわち、イオン網目の膨潤について最近の進歩を中心に新しい展開や応用の可能性について概説する。

2. 高吸水性ポリマーの膨潤挙動

はじめに、高吸水性ポリマーの膨潤の様子を簡単に述べる。図1の光学顕微鏡写真に示すように、乾燥した橋かけポリアクリル酸ソーダの粒子を水に浸漬する

と、すぐさま、表面のみが急速に膨潤する。表面には凹凸の規則的なパターンが見られる。このパターンは膨潤の進行とともに変化し、やがて消失する。膨潤層は、時間経過とともに表面から中心へと拡がりながら進行する。この膨潤過程の解析、すなわち平衡状態と平衡に達するまでの kinetics が高吸水性ポリマーを把握する上で重要な問題である。

3. 平衡状態(平衡膨潤量)

平衡膨潤量(Q_m)は、ポリマー網目の溶媒中への拡がろうとする力とそれを抑制する力とのバランスで決まり、したがって溶媒組成や pH、温度などの環境因子により影響をうける。

Flory の熱力学に基づくイオン網目の膨潤理論⁴⁾により高吸水性ポリマーの性質が定性的ながら理解できる。膨潤が非常に大きい場合、 Q_m は(1)式で表わされ、①項;橋かけによるポリマー網目のゴム弾性力、②項;可動性の対イオンによるイオン浸透圧力、③項;ポリマーと溶媒との親和力とのバランスで決まる。

$$Q_m^{5/3} \cong \underbrace{\bar{v} \cdot M_c \cdot \left(1 - \frac{2M_c}{M}\right)}_{\text{①}} \cdot \left[\underbrace{\left(\frac{i}{2V_u}\right)^2 \frac{1}{S^*}}_{\text{②}} + \underbrace{\frac{(1/2 - \chi_1)}{V_1}}_{\text{③}} \right] \quad (1)$$

ここで、 $\bar{v}$:ポリマーの比容

S^* :吸収する溶液のイオン強度

M :ポリマーの数平均1次分子量

M_c :橋かけ単位あたりの分子量

i/V_u :ポリマー網目に固定された電荷密度

χ_1 :ポリマーと溶媒との相互作用パラメーター

V_1 :溶媒のモル体積

高吸水性ポリマーでは、ポリマー鎖に固定された電荷密度をできるだけ多くし、大きい Q_m が得られるように

小林隆俊 花王(株) 栃木第3研究所 (321-34 芳賀郡市貝町大字赤羽 2606) 衛生品研究室・主任研究員・工博昭和49年名工大卒、51年名工大修士課程修了(工学部合成化学科)、54年京大博士課程修了(工学部合成化学専攻)。54年花王(株)入社。専門は高分子合成、高分子物理学。

<趣味> 酒、釣り、陶芸

図1 膨潤中の橋かけポリアク
リル酸ソーダ粒子
透明部分が膨潤層で、黒
く見える部分は未膨潤の
領域である。(光学顕微
鏡使用)

設計している。そこでは主として⑧項のイオン浸透圧力が膨潤の駆動力となっており、溶媒組成により Q_m が大きく影響をうける結果にもなっている¹⁾。

Q_m の定量化の試みが、一部イオン化した橋かけポリアクリルアミドを用いてなされている⁵⁾。Na⁺ イオンのような一価金属塩水溶液ではドナン理論のみで Q_m を予測できるものの、カルボキシレートとの相互作用の大きい Ca²⁺ イオンなどの多価金属塩や電荷密

度の大きいポリマーでは単にドナン理論だけでは実測値を説明できない。イオン基の解離度などのパラメーターをさらに考慮する必要がある⁴⁾。

一方、田中らは、図2(a)に示すように溶媒組成の変化による Q_m の不連続変化、すなわちゲルの相転移現象³⁾を見いだし、あらゆるゲルにおいて起こりうる普遍性を示すとともに、Flory 理論を拡張した理論体系を進め、膨潤の状態方程式を提出した⁶⁾。現在、

図2 ポリアクリルアミ
ドゲルの膨潤変化
(a) 実験結果, (b) 理論
計算結果 各膨潤曲線
は高分子一本あたりの
対イオンの数が異なる。

図3 ゲルの大きさと膨潤時間

相転移現象や臨界現象を統一的に解釈できるまでに至っている。温度と高分子間相互作用の自由エネルギーの関数である換算温度 (T_r) で Q_m を決定でき⁶⁾、この理論により T_r と Q_m の関係を計算した結果を図2(b)に示した。実験事実と理論値との良い一致が見られているが、理論計算に用いられている数値は任意に決定したものであり、絶対的定量化までには至っていない。しかしながら、 Q_m の定量化にむけて第一歩が踏み出された意義は大きい。

また、図2からポリマー鎖に少量のイオン解離基を付与することにより大きな膨潤量変化が得られることがわかる。これを利用して外部刺激に対して膨潤あるいは収縮する応答性ゲルを開発した例が報告されている。光照射でイオン解離する官能基を利用したフォトデバイス⁷⁾、電界印加によりゲル中の可動性イオンが分極することを利用したスイッチ⁸⁾ などである。繊維状のポリアクリルアミドを用いた人工筋肉の可能性も示唆されている⁹⁾。筆者らは橋かけポリアクリル酸ソーダが Ca^{2+} イオン溶液中で相転移を起こすことを見だしており¹⁰⁾、イオンセンサーなどに応用できる可能性を示した。

ポリマー構造を両性になると電解質濃度の増大とともに Q_m が増大するという例が報告されている¹¹⁾。この Q_m の増大は、電解質が両性ポリマーの分子内イオン結合を解除した結果起こったと考えられる。両性ポリマーでは、水を含まないメタノールをも吸収する性質もある¹²⁾。

4. 膨潤の速度論

平衡膨潤に至るまでの過程も、また重要な問題である。ゲルの膨潤については田中らにより、従来の考え方の「水などの溶媒の拡散」ではなく、「ポリマー網目

の拡散」で定義される概念が確立された¹³⁾。球状ゲルの膨潤について(2)式が提起され、この式は体積が数百倍にも達する高吸水性ポリマーの膨潤にも適応できる。

平衡に達したとき ($t=\infty$) の膨潤ゲルの半径を a とし、その平衡からのずれを、 $t=t$ のとき $\Delta a(t)$ 、 $t=0$ で Δa_0 と表現した場合、線形応答の範囲で、

$$\Delta a(t) = \Delta a_0 \left(\frac{6}{\pi^2} \right) \sum_{n=1}^{\infty} n^{-2} \cdot \exp(-n^2 \cdot t/\tau) \quad (2)$$

と記述される。ここで、 τ は a^2/D で定義される時間単位をもつ特性値である。 D は溶媒の拡散定数に無関係なポリマー網目の拡散定数で、ポリマー網目のバルク弾性率 (K) と溶媒とポリマー網目との摩擦係数 (η) の比 ($D \equiv K/\eta$) で表わされる。(2)式で第一項以降が無視できる領域で $\Delta a(t)/\Delta a_0$ を t/τ に対してプロットすることにより D を求めることができる。ポリアクリルアミドでは、この D とレーザー動的散乱法により求めた D との間により一致が見られている¹⁴⁾。さらにシェアーモジュラスを考慮した解析も行なわれている¹⁵⁾。ポリアクリル酸ソーダはポリアクリルアミドに比べてすばやく膨潤し、その D は2けた大きい値を示した。また、膨潤初期では(2)式は成り立っておらず、非線形の解析が必要である。

橋かけポリアクリル酸ソーダの膨潤では、写真に示したように水が粒子内に浸透しながら粒子表面から膨潤する様子が光学的にきれいに観測されている。膨潤初期の非線形性も、この現象に起因していると考えられ、したがって表面の凹凸のパターン変化も重要な問題となる。このパターン変化についても最近、田中らにより解析された¹⁶⁾。

また、拡散方程式より膨潤に要する時間 T がゲルの特徴的な長さ a の二乗に比例する ($T \approx a^2/D$) ことが示された (図3)。ポリマーが同一組成であるとする、小さな粒子ほど速く膨潤する。膨潤速度や上述した応答性ゲルの応答速度を高めるため、多孔化や細かい繊維を束ねるなどのポリマー形態の工夫がなされている。

さて、膨潤過程は溶媒中へのポリマー網目の拡散であり、収縮過程はポリマーマトリックス中へのポリマー鎖の収束である。膨潤の D が大きい場合、膨潤と収縮との関係に速度差が見られるであろう。光応答性ゲルでは、速度の相違が観測されている⁷⁾。筆者らは、橋かけポリアクリル酸ソーダの CaCl_2 溶液中での膨潤過程で、図4に示すように、一度膨潤し、次いで収縮して平衡に到達する現象を見だしている¹⁷⁾。ポリマー網目が Ca^{2+} イオンを認識し、そして安定なコンホメーションをとりながら収縮するため、膨潤に

図4 橋かけポリアクリル酸ソーダの CaCl_2 溶液中での膨潤

比べて収縮は遅くなったと解釈している。膨潤の D は 10^{-5} 、収縮は $10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。

また、ウシの胸腺 DNA から湿式紡糸法により調整した配向 NaDNA 薄膜は、膨潤異性方を示すことが報告されている¹⁸⁾。この場合、DNA 二重らせん方向に比べこれに垂直な方向の膨潤が40倍以上大きい。この結果は膨潤方向性をもつ高吸水性ポリマーを分子設計する上での一つの指針となろう。

5. おわりに

これまで述べてきたように、「ゲルの物理学」の進歩により膨潤挙動をマクロに理解できるようになったとともに、ゲルの新しい応用の可能性が示された。しかしながら、工業的に生産されている高吸水性ポリマーでは、アクリル酸ソーダの重合の k_p が大きく、しかも連鎖移動が存在するために、分岐構造や自己橋かけした構造となり、分子量も数百万と高分子量である。現状ではマイクロ構造の制御はブラックボックスとなっている。

さらに高分子量ポリアクリル酸ソーダは、機械的な力により容易に C-C 結合の切断を起こす¹⁹⁾。膨潤過程で、その膨潤圧によりポリマー構造が変化することも懸念される。

本稿では割愛したが、ポリマー網目から膨潤を分子論的に解釈する研究も着実に進歩している²⁰⁾。解析機器の進歩とともにマイクロ構造を的確に把握できるようになってきた。高吸水性ポリマーの構造とその物性との相関も分子レベルで把握できる日も近いと考えている。

高吸水性ポリマーについては、膨潤プロセスを利用

する応用が中心となるであろうが、網目空間に多量の水を包括しているゲルとしての利用も進むであろう。 Ca^{2+} イオンとの挙動でも示されたように、高分子相互作用を膨潤という尺度で定量化できるので、生命現象を理解するモデルとして高吸水性ポリマーは興味ある研究材料であると考えている。

この分野の研究が今後、ますます進歩、発展することを望んでいる。

文 献

- 1) 総説として、角田裕三、小林隆俊：多相系生医学材料資料集、昭和57～59年度文部省科学研究費特定研究(1986) p.184
- 2) P.G. de Gennes: *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Ithaca, Cornell Univ. Press (1979)
- 3) a) 田中豊一：日本物理学会誌, **41**, 542 (1986)
b) 田中豊一、広川能嗣：高分子, **35**, 236 (1986)
c) M. Ilavský, J. Hrouz: *Polym. Bull.*, **8**, 387 (1982)
- 4) 金丸 競、岡 小天訳：フローリ高分子化学(下)、丸善(1953) p.529
- 5) T. Tanaka, J. Rička: *Macromol.*, **17**, 2916 (1984)
- 6) T. Tanaka, et al.: *Rhys. Rev. Lett.*, **45**, 1636 (1980)
- 7) M. Irie, D. Kunwatchakun: *Macromol.*, **19**, 2476 (1986)
- 8) M. Irie: *Macromol.*, **19**, 2890 (1986)
- 9) T. Sakai, et al.: *Polym. Prepr. Jpn.*, **35**, 3708 (1986)
- 10) T. Kobayashi, et al.: 未発表
- 11) J.C. Salamone, et al.: *Polymer*, **26**, 1234 (1985)
- 12) 小林隆俊、山崎晴正、石井保夫：特開昭60-179410 (1985)
- 13) T. Tanaka, D.J. Fillmore: *J. Chem. Phys.*, **70**, 1214 (1979)
- 14) T. Tanaka, L. Hoher, G.B. Benedek: *J. Chem. Phys.*, **59**, 5151 (1973)
- 15) A. Peters, S.J. Candau: *Macromol.*, **19**, 1952 (1986)
- 16) T. Tanaka, et al.: *Nature.*, **325**, 796 (1987)
- 17) T. Kobayashi, et al.: 未発表
- 18) G.S. Edwards, L. Genzel, W.L. Peticolas, A. Rupprechts: *Biopolymers*, **25**, 223 (1986)
- 19) a) A. Nakano, Y. Minoura: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2207 (1978)
b) T. Saita: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 2501 (1980)
- 20) 総説として、梶谷信三、木寺詔紀：海外高分子研究, **32**, 184 (1986)