〔原 著 論 文〕

レドックス重合による微粒子調製ダブルネットワークゲルの合成

菊地 克也^{*1}・平野 克彦^{*1}・黒澤 孝一^{*1}・飯島 哲朗^{*2}
玉手 英明^{*2}・川上 勝^{*2}・古川 英光^{*2}

(受付 2018 年 4 月 23 日・審査終了 2018 年 5 月 9 日)

(早期公開 2018 年 6 月 12 日・DOI:10.1295/koron.2018-0018)

要 旨 レドックス重合で自由造形可能な高強度ゲルである微粒子調製ダブルネットワーク (P-DN) ゲルを合成した。一般的な光重合ではなくレドックス重合を用いることにより反応時間が短縮され、大量合成時に有利と考えられる。本研究では最適な開始剤および触媒の比率を決定するため、各々の比率のみを変えた P-DN ゲルを数種類合成し、圧縮試験および走査型顕微光散乱装置による測定を行った。開始剤および触媒比率は小さいほうが、メッシュサイズが小さく高強度となることが確認でき、中でもモノマー比で開始剤 0.2 mol%, 触媒 0.1 mol% とした P-DN ゲルは光重合で合成した P-DN ゲルを上回る圧縮破断応力を示した。含水率は光重合時とほぼ同等であった。光重合ではレーザーなどの高輝度光源を使用しない限り重合反応には数時間を要するが、レドックス重合では 2 時間程度で反応が完了することが確認でき、大量合成時に有利となる可能性が示唆された。

1 緒 言

これまでに、機械的強度に優れたさまざまなヒドロゲルが開発されており、その一種に硬く脆いゲル (1st ゲル) と柔らかいゲル (2nd ゲル) の二つのネットワークがからみ合った構造をしている微粒子調製ダブルネットワーク (Particle Double-Network: P-DN) ゲル¹⁾がある。P-DN ゲルを含む高強度ゲルは高い強度と含水率を有するため、機械部品などさまざまな用途への応用が検討され、開発が進んでいる。一方で、高強度ゲルは機械的強度に優れているが、水分を多く含むために切削加工や注型加工が困難という、造形性の問題点があった。

P-DN ゲルは、細粉し微粒子化された硬く脆い 1st ゲル、柔軟で伸張性に優れた 2nd ゲルのモノマー溶液、光重合開始剤から成る“プレゲル溶液”に、紫外 (UV) 光を照射する事によって光重合を起こし、合成される。その

ため、鋳型を用いた注型加工と、3D ゲルプリンタ²⁾を用いた自由造形がこれまでに可能となった。注型加工では、プレゲル溶液を任意の形状の鋳型に流し込み、紫外光を照射させ造形する。3D ゲルプリンタでは、プレゲル溶液に造形したい形状の 3D データに沿って紫外光を部位選択的に照射することでゲル化させ、三次元での自由造形を可能としている。

しかし、光重合の難点として、レーザーなどの高輝度光源を使用しない限り重合反応には数時間を要する事が挙げられる。そのため、大量合成を考慮した場合、反応時間の短縮化が必要である。

本研究では、反応時間短縮化を狙い、光重合開始剤をレドックス重合用に変更し、触媒を加えることによって P-DN ゲルを合成した。光重合での P-DN ゲルの合成例は数多く報告されているため、最適な開始剤比率がある程度判明している一方、レドックス重合での報告例はない。レドックス重合のために必要な触媒および開始剤の比率を変更した P-DN ゲルを数種類合成し、含水率測定および圧縮試験を実施して最適と思われる比率を決定した。また、レドックス重合を用いて合成した P-DN ゲルの内部構造を観察するため、走査型顕微光散乱装置

^{*1} 日立 GE ニュークリア・エナジー (株) (〒317-0073 日立市幸町三丁目1番1号)

^{*2} 山形大学大学院理工学研究科機械システム工学専攻ソフト&ウェットマター工学研究室 (〒992-8510 米沢市城南4-3-16)

(SMILS)を用いた。これらを総合的に考察する事で、レドックス重合を用いたP-DNゲルの、力学的強度と内部構造の関連について推測を行った。

2 実 験

2.1 ゲルの合成

1st ゲルの合成は、モノマーにアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (2-acrylamido-2methylpropane sulfonic acid, sodium salt, 50 wt% solution in water, 以後, NaAMPS, シグマアルドリッチ社製), 架橋剤に *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (*N,N'*-methylenebisacrylamide, 以後, MBAA, 和光純薬工業(株)製), 開始剤に α -ケトグルタル酸 (α -keto glutaric acid, 以後, α -keto, 和光純薬工業(株)製) および溶媒に精製水を用いて実施した。各濃度は, NaAMPS は 1 M, MBAA は 4 mol%, α -keto は 0.1 mol% (MBAA および α -keto の濃度はモノマー比) に調整し, かくはん後に窒素ガスでバブリングしたうえで UV 光を照射して合成した。ゲル硬化後, タッパー内でテフロン板を用いて粉碎し, 60°C の乾燥機で 24 時間乾燥させた。乾燥後に粉碎機(ダンシングミル)で粉末状にし, 100 μ m のふるいにより 100 μ m 以下の微粒子を選別した。

2nd ゲルの合成は, モノマーに *N,N*-ジメチルアクリルアミド (*N,N*-dimethylacrylamide, 以後, DMAAm, 東京化成工業(株)製), 架橋剤に MBAA, 溶媒に精製水を用い, レドックス重合の開始剤にペルオキシ二硫酸アンモニウム (Ammonium peroxydisulfate, 以後, APS, 和光純薬工業(株)製), 触媒として *N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン (*N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamine, 以後, TEMED, 和光純薬工業(株)製)を用いた(試薬はすべて未精製で使用)。触媒以外を混合してかくはんした溶液を, ガラス板上に 5 mm のシリコンスペーサーを載せた鋳型に流し込み, 触媒を滴下後に上面からガラス板を被せ, 静置してゲル化させた。濃度は, DMAAm は 2M, MBAA は 0.1 mol% (モノマー比) で一定とし, 1st ゲルと 2nd ゲルの混合比は過去の結果¹⁾から粉末と溶液の

重量で 1 : 30 とした。光重合と異なり開始剤(および触媒)の最適な比率が不明であるため, 開始剤と触媒の比率を変化させ, 最適な比率を決定した。なお, 開始剤および触媒の比率 (mol%) はすべてモノマー比である。ゲル合成の手順を Figure 1 に示す。

開始剤に対する触媒の比率を決めるため, 2nd ゲル開始剤 1 mol% に対して触媒 0.5 mol% (開始剤の半分) および 5 mol% (開始剤の 5 倍) に変化させた P-DN ゲルを合成した後, 圧縮試験により圧縮破断応力の変化を調べ, 破断応力が高かった比率に触媒比率を固定した。なお, 通常は 24 時間程度膨潤させてから測定するが, 本測定では触媒比率を変化させた際の破断応力を比較することが目的であったことから, 測定時間の短縮のため圧縮試験は膨潤前のゲルで実施した。試薬比率を Table 1 に示す。

次に, モノマーに対する開始剤の比率を決めるため, 2nd ゲル開始剤 1 mol% に対して触媒 0.5 mol% となるように触媒の比率を固定し, 2nd ゲル開始剤を 0.1, 0.2, 0.6 および 1.0 mol% に変化させた P-DN ゲルを合成し, 約 24 時間精製水に浸して膨潤させた後, 圧縮試験を行い圧縮破断応力の変化を調べた。なお, 触媒および開始剤の比率によっては完全にゲル化反応が進行するまで時間がかかるケースがあったため, ゲル化開始から約 24 時間放置することとした。触媒比率を決める実験の際は膨潤前のゲルで圧縮試験を行ったが, 開始剤を決める実験の際は UV ゲル化時と含水率に違いが生じるかを同時に確認するため, 膨潤させて圧縮試験と含水率測定を実施した。試薬比率を Table 2 に示す。

2.2 圧縮試験および含水率の測定

圧縮試験は卓上型材料試験機 (ORIENTEC STA-1150)

Table 1. The catalytic ratio of 2nd gels

No.	DMAAm Concentration [M]	MBAA Concentration [mol%]	APS Concentration [mol%]	TEMED Concentration [mol%]
1	2	0.1	1	0.5
2	2	0.1	1	5

Figure 1. (Color online) Synthetic procedure of P-DN gels.

で行い、試験片はコルクボーラーを用いて直径 10 mm の円柱状に成形したものを用いた。なお、試験片の厚さは、膨潤前(触媒比率決定時)は 5 mm 程度、膨潤後(開始剤比率決定時)は 6~7 mm 程度であった。含水率は加熱乾燥式水分計(A&D MS-70)で測定した。

2.3 SMILS 測定

動的光散乱(DLS)は原理として、試料内部のブラウン運動する各粒子からの散乱光電場の干渉を計測し、時間相関関数を得て緩和時間を取得する。微粒子分散液の場合には、取得した拡散係数から、Einstein-Stokes の式を用いて³⁾、粒子の流体力学的半径 a を導くことができる。

ゲルの場合には、微粒子のような拡散運動がないが、高分子鎖の熱運動による濃度ゆらぎの協同拡散が存在する。しかし、ゲルの合成過程において生じた濃度ゆらぎは不均一性として網目構造に記憶されるため、微粒子分散液と異なり測定時間を長くしてもエルゴード性が成り立たないという非エルゴード性の問題がある。

走査型顕微光散乱装置(Scanning Microscopic Light Scattering: 通称 SMILS)は、不均一性を考慮するために多点測定を可能にし、各点で取得された時間相関関数 $g^{(2)}$ のデータから、アンサンブル平均化された相関関数を計算することが可能である^{4)~7)}。

SMILS による内部構造解析実験では、Laser Quantum 社製 532 nm のレーザーを試験管中心に合わせ、40 度、60 度および 90 度の方向の反射光・散乱光を浜松ホトニクス(株)製光電子増倍管 R649 によって測定した。サン

プル試験管は、屈折率補正用シリコン液中に設置され、温度は、30°C に保持した。アンサンブル平均計算処理のために、300 μm ごと 31 点の異なる位置で測定を行った。

3 結果と考察

3.1 触媒比率と圧縮破断応力の関係

2nd ゲルの開始剤(APS) 1 mol% に対して触媒(TEMED) 0.5 および 5 mol% として合成したゲルの圧縮試験の結果を Figure 2 に示す。触媒 5 mol% では、応力-ひずみ曲線からは明確な破断点を読み取れなかったが、1 MPa 程度の応力で試験体が原型を留めない程度まで完全に潰れた(目視にて確認)。一方、触媒比率を 0.5 mol% と少なくしたほうは約 3 倍の 3.4 MPa 程度まで破断せず、圧縮試験後の試験体もある程度原型を留めていた(Figure 3)。したがって、触媒比率は開始剤 1 mol% に対して 0.5 mol% (開始剤の半分)とした。

比較用に UV ゲル化による P-DN ゲルも同条件(ただし、試験片の厚さはレドックスゲル化の 5 mm より薄く、2 mm 程度)で測定したところ、測定範囲内では破断せず、圧縮破断応力は 6 MPa 以上であることが確認された。UV ゲル化による 2nd ゲルの開始剤(α -keto)は 1 mol% であり、触媒はない。結果の比較表を Table 3 に示す。なお、ひずみ 0~0.1 mm/mm の範囲でヤング率を算出したところ、UV ゲル化による P-DN ゲルのヤング率が 0.35 MPa となり、レドックスゲル化のものより高くなった。

3.2 開始剤比率と圧縮破断応力の関係

2nd ゲル開始剤 1 mol% に対して触媒 0.5 mol% となるように触媒の比率を固定し、開始剤を 0.1, 0.2, 0.6, 0.8 および 1.0 mol% として、精製水に浸して膨潤させたゲルの圧縮試験結果を Figure 4 に示す。開始剤が少ないほうが、圧縮破断応力が高くなる傾向にあり、0.2 mol% では最大圧縮破断応力が 2.6 MPa となり UV ゲル化と同等以上の強度を安定して確保できた。開始剤 0.1 mol%

Table 2. The redox reaction initiator ratio of 2nd gels

No.	DMAAm Concentration [M]	MBAA Concentration [mol%]	APS Concentration [mol%]	TEMED Concentration [mol%]
3	2	0.1	0.1	0.05
4	2	0.1	0.2	0.1
5	2	0.1	0.6	0.3
6	2	0.1	1	0.5

Figure 2. (Color online) Stress-strain curve in compression test of P-DN gels changed the catalytic ratio of 2nd gels. The arrow indicates the rupture point determined by the change in the slope of the s-s curve.

Figure 3. (Color online) Gels of catalyst concentration 5 mol% (left image) and 0.5 mol% (right image) after the compression test.

Figure 4. (Color online) Stress-strain curve in compression test of P-DN gels changed the redox reaction initiator ratio of 2nd gels.

Table 3. Compression test result of P-DN gels changed the catalytic ratio of 2nd gels

No.	1	2	(UV)
APS Concentration [mol%]	1	1	1 (α -keto)
TEMED Concentration [mol%]	0.5	5	—
Young's Modulus [MPa]	0.11	0.04	0.35
Stress rupture test [MPa]	3.4	1	Over 6

Table 4. Compression test result and water content of P-DN gels changed the redox reaction initiator ratio of 2nd gels

No.	3	4	5	6	(UV)
APS Concentration [mol%]	0.1	0.2	0.6	1	1 (α -keto)
TEMED Concentration [mol%]	0.05	0.1	0.3	0.5	—
Young's Modulus [MPa]	—	0.26	0.22	0.19	0.34
Stress rupture test [MPa]	—	2.6	1.7	1.5	2.2
Water content [%]	—	86.5	86.6	87.6	86.5

では他のゲルと異なりゲル化反応が非常に遅く、24時間放置したが完全にゲル化しなかったため、圧縮試験ができなかった。圧縮試験で使った試験片の一部を用いて含水率を測定したところ、UVゲル化と比較して含水率の差はほとんど見られなかった。含水率の結果も含め、比較表を Table 4 に示す。なお、ひずみ 0~0.1 mm/mm の範囲でヤング率を算出したところ、UVゲル化による P-DN ゲルのヤング率が 0.34 MPa となり、レドックスゲル化のものより高くなった。

レドックスゲル化により作製したゲルの含水率は、UVゲル化時の含水率とほぼ同程度であった。なお、含水率はレドックスゲル化およびUVゲル化のゲルともに24時間膨潤させて測定したが、24時間以上膨潤させたゲルも重量に有意な変化は見られなかったため、本測定においては平衡膨潤状態と考えられる。

また、ゲル化時間に関しては、開始剤 0.2 mol%、触媒 0.1 mol% で合成したゲルの場合、液体状のゲル溶液 30 mL を調製し、触媒溶液を加えて全体に混ざるように 30 秒かくはんした後、2 時間後にゲル化していることを確認した。

レドックス重合によってパーティクルダブルネットワーク (P-DN) ゲルを合成したところ、開始剤や触媒の比率が小さいほうが高い圧縮破断応力を示した。これは、開始剤や触媒が多いとラジカルが多く生成するため、反応開始点が増えるためにモノマーが早く消費されラジカルどうしが反応して失活してしまう可能性が高くなり分子鎖が十分に伸長できず、短い分子鎖が多く生成されることによって破断応力が低くなると考えられる。反対に、開始剤や触媒を少なくすれば、反応開始点が少なくなるので長い分子鎖が生まれて伸張できるゲルが形

成されるが、さらに開始剤や触媒を少なくすると今度はゲル化が不十分になる。また、触媒量を増やした場合、急速にゲル化することが確認できたことから、ゲル内で性質が異なる不均一なゲルとなっていた可能性もあり、これも破断応力が低下した原因であると考えられる。なお、光重合において開始剤を増やした場合、ゲル化時間は短縮されるが、上記と同様な理由によって破断応力が低下する。

開始剤 0.2 mol%, 触媒 0.1 mol% (両者ともにモノマー比) で合成したゲルにおいて、UV ゲル化のゲルと同程度の含水率 (86.5%) を示し、UV ゲル化を上回る圧縮破断応力 (最大 2.6 MPa) を示すゲルを製作することができた。圧縮試験は 5 回行ったが、ほぼ UV ゲル化の破断応力と同等以上であるため、上記比率で合成することにより UV ゲル化と同等以上の含水率や圧縮破断応力を示すゲルを製作可能であると考えられる。反応時間も一般的な光重合より短いため、大量合成を考慮した際に有用な手法であると考えられる。

3.3 開始剤・触媒比率と内部構造の関係

2nd ゲルの開始剤 (APS) 1 mol% に対して触媒 (TEMED) 0.5 および 5 mol% として合成したゲルに SMILS 測定を行った。触媒の比率に比例してメッシュサイズも大きくなっており、より疎な構造が形成されたと予想される。これより触媒の比率が少ないほどより機械的強度に優れたゲルになる事が示唆され、これは 3.1 節の実験結果と矛盾しない。

2nd ゲル開始剤 1 mol% に対して触媒 0.5 mol% となるように触媒の比率を固定し、開始剤を 0.2, 0.6, および 1.0 mol% として、精製水に浸して膨潤させたゲルに SMILS 測定を行った。この時、開始剤 0.1 mol% に対して触媒 0.05 mol% とした試料の合成も行ったがゲル化を確認できなかった。開始剤と触媒のモノマーに対する割合を減らすにつれメッシュサイズが小さくなり、より密な構造が形成されたと予想される。これよりモノマーに対する開始剤・触媒の比率が少ないほどより機械的強度に優れたゲルになる事が示唆され、これは 3.2 節の実験結果と矛盾しない。以上の SMILS での測定結果の一例 (APS : 0.2 mol%, TEMED : 0.1 mol%, Angle : 40°) を Figure 5 に示す。ここで、 τ は緩和時間、 $P(\tau)$ は緩和時間分布関数である。観測されている緩和の速い箇所 ($\tau = 10^{-5}$ s) に現れるピークを基に、算出したメッシュサイズ⁷⁾を Table 5 に示す。

SMILS 測定により、力学試験の結果を補強する形となった。

4 結 言

開始剤および触媒比率 (モノマー比) は小さいほうが高強度となることが確認でき、中でもモノマー比で開始剤

Figure 5. (Color online) Distribution function of relaxation time of P-DN gels. Two peaks at around 10^{-5} s (fast relaxation mode) and around 10^{-1} s (slow relaxation mode) are observed.

Table 5. Mesh size of P-DN gels calculated from SMILS test

No.	1	2	3	4
APS [mol%]	0.2	0.6	1.0	1.0
TEMED [mol%]	0.1	0.3	0.5	5.0
Mesh size [nm]	2.2	2.9	5.6	14

0.2 mol%, 触媒 0.1 mol% としたゲルは光重合で合成した P-DN ゲルを上回る圧縮破断応力を示した。SMILE で測定した結果も、開始剤と触媒のモノマーに対する割合を減らすにつれメッシュサイズが小さくなり、より密な構造が形成される事 (すなわち、機械的強度に優れたゲルになる事) を示唆しており、力学試験の結果を補強する結果が得られた。含水率は光重合時とほぼ同等であった。光重合ではレーザなどの高輝度光源を使用しない限り重合反応には数時間を要するが、レドックス重合により 2 時間程度で反応が完了することが確認でき、大量合成時に有利となる可能性が示唆された。

文 献

- 1) J. Saito, H. Furukawa, T. Kurokawa, R. Kuwabara, S. Kuroda, J. Hu, Y. Tanaka, J. Gong, N. Kitamura, and K. Yasuda, *Polym. Chem.*, **2**, 575 (2011).
- 2) R. Hidema, K. Sugita, and H. Furukawa, *Trans. Jpn. Soc. Mechanical Eng. Ser. A*, **77**, 1002 (2011).
- 3) P.-G. de Gennes, "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca, NY (1979).
- 4) H. Furukawa, K. Horie, R. Nozaki, and M. Okada, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, **68**, 031406 (2003).
- 5) H. Furukawa and K. Horie, *Kobunshi Ronbunshu*, **59**, 578 (2002).
- 6) H. Furukawa and S. Hirotsu, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **71**, 2873 (2002).
- 7) M. Abe, K. Sakai, H. Tamamushi, M. Kawakami, and H. Furukawa, *Kobunshi Ronbunshu*, **74**, 594 (2017).

[Original Papers]

Synthesis of Particle Double-Network Gels by Redox Polymerization

Katsuya KIKUCHI^{*1}, Katsuhiko HIRANO^{*1}, Kouichi KUROSAWA^{*1}, Tetsuro IJIMA^{*2}, Hideaki TAMATE^{*2}, Masaru KAWAKAMI^{*2}, and Hidemitsu FURUKAWA^{*2}

^{*1}*Hitachi-GE Nuclear Energy, Ltd. (1-1 3-chome, Saiwai-cho, Hitachi 317-0073 Japan)*

^{*2}*Department of Mechanical System Engineering Soft & Wet Matter Engineering Laboratory (SWEL), Graduate School of Science and Engineering of Yamagata University (4-3-16 Jonan, Yonezawa 992-8510, Japan)*

Particle double-network (P-DN) gels are one of the high-strength gels that are usually synthesized by photopolymerization. In this study, we synthesized P-DN gels by redox polymerization. To decide the ratio of the most suitable polymerization initiator and catalyst, we synthesized several kinds of P-DN gels by changing each ratio at a time, and performed compression tests. P-DN gels with a small amount of the polymerization initiator and catalyst showed high strength. In particular, P-DN gels with 0.2 mol% of the polymerization initiator and 0.1 mol% of the catalyst (percentages according to the monomer) showed a higher compression stress compared to the P-DN gels synthesized by photopolymerization. The moisture content of both gels was approximately equal. In addition, P-DN gels gelled after two hours for the redox polymerization process, which is shorter than for the photopolymerization process and thus advantageous for large-scale synthesis.

KEY WORDS Gels / Particle Double Network / Redox Polymerization /

(Received April 23, 2018; Accepted May 9, 2018; Advance Publication June 12, 2018)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **75**, 381—386 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan