

## サポナイト-P(NIPAAm) 吸水ゲルの構造と物性

(電機大工<sup>1</sup>・筑波大院数物<sup>2</sup>) 佐藤佳那<sup>1</sup>、○石丸臣一<sup>1</sup>、鈴木隆之<sup>1</sup>、齋藤一弥<sup>2</sup>

**【序】**高分子ヒドロゲルは高分子の作る3次元空孔内に大量の水を包接した機能性材料である。この物質は吸水性材料としてコンタクトレンズや紙おむつなど広く利用されている。ヒドロゲルを形成する高分子の中でも、本研究で取り上げたポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) P(NIPAAm)は、32°C近傍で親水-疎水相転移を起こし、相転移温度以下でのみ膨潤したヒドロゲルを形成することが知られている。実際の使用に際しては、直鎖状のP(NIPAAm)は水溶性が高く安定なゲルとしては用いることが困難であるため、通常は架橋剤を添加して共重合させることでゲル化して用いられるが、機械的強度や透明度の点で課題を抱えている。原口らの研究によって、粘土鉱物を添加した水溶液中でNIPAAmモノマーを重合させることにより、安定なclay-NIPAAmナノコンポジットが形成され、しかも前述した問題点が大きく改善されることが報告されている。本研究では、粘土鉱物として合成サポナイトを用い、種々の条件において親水-疎水相転移の様子をDSC及び<sup>2</sup>H広幅NMR測定によって観測した。

**【実験】**サポナイトをNIPAAmに対する質量比で30~150%の割合で重合開始剤と共にNIPAAmを溶かした水に分散させてよく攪拌した後、UV照射することで光重合を行なった。得られたゲルは40°Cで乾燥し粉末とした。粉末X線回折測定によって層間の拡張を観測し、また乾燥試料をセルに詰め、純水を加えて膨潤させた試料のDSC測定を行ない親水-疎水相転移のサポナイト量依存性を検討した。さらに、重水を加えて膨潤させた試料について<sup>2</sup>H広幅NMR測定を行なった。

**【結果及び考察】**NIPAAmモノマー水溶液にサポナイトを加えたところ、直ちに粘調なゾル状となった。このことからNIPAAmとサポナイトの間に比較的強い相互作用が働いていることがわかる。いずれの混合比に於いても、光重合により無色透明なゲルが得られた。得られたゲルを恒温槽に入れて40°Cに昇温するとサポナイトの仕込み量がNIPAAmモノマーの50%以下のものではゲルが大幅に縮小する様子が観測されたが、仕込み量60%以上では、大きな収縮は見られなかった。

Fig. 1に乾燥したサポナイト及びナノコンポジットの粉末X線回折パターンを示す。純粋なサポナイト(Na-SP)では、(001)面に帰属されるピークが $2\theta = 7.5^\circ$ に観測されているが、サポナイトの仕込み量がNIPAAmに対して150%のナノコンポジットでは、 $3.4^\circ$ 近傍にシフトしている。この値から面間隔を算出し、粘土層の厚み0.96 nmを差し引くと、層間が約1.6 nmに拡張していることがわかる。P(NIPAAm)分子のconfigurationを考慮することにより、この値はポリマー2層分の厚さに相当すると考えられる。サポナイトの仕込み量が減るに従って $3.4^\circ$ のピーク強度は徐々に減少していき、質量比30%でほぼ消失した。一方で、質量比100%付近から非晶質成分に起因すると考えられるベースラインのうねりが見えてきており、サポナイト含有量の多いところではP(NIPAAm)との層間化合物が形成されているのに対し、サポナイト含有量が少ないところでは粘土鉱物は層状構造を保って居らず、粘土層が剥離してランダムに配置した非晶質、即ち非晶質ポリマー中にサポナイトが単層で分散している構造になっているものと考えられる。

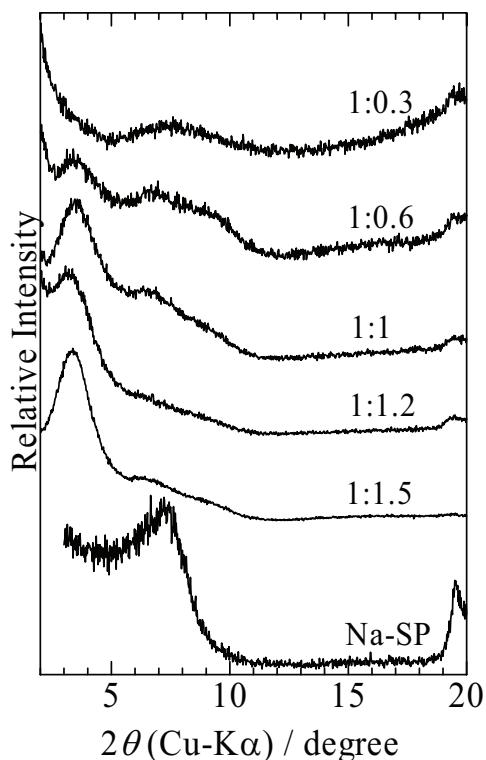


Fig.1 サポナイト及び乾燥ナノコンポジットゲルの粉末 XRD パターン

DSC 測定に於いても、観測された相転移温度は 31°C から 32°C でほぼ変化はなかったが、転移に伴う熱異常ピーク強度がサポナイトの仕込み量が 60% 以上になると急激に減少した。これらの結果から、この仕込み量近傍で層間化合物と非晶質との限界があるものと思われる。

Fig. 2(a), (b) はそれぞれ重水中で膨潤させた P(NIPAAm) ゾル及びサポナイト-P(NIPAAm) ナノコンポジットゲル (NIPAAm : サポナイト = 1 : 1) の室温以上における  $^2\text{H}$  NMR スペクトルである。P(NIPAAm) ゾルでは、液体の水とほぼ同程度のきわめてシャープなピークが観測された。高温側の疎水性相 ( $> 305\text{ K}$ ) では 2 つのピークが見られるが、既報の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルデータとの比較により、NIPAAm 分子と水素結合した水分子とバルクの水にそれぞれ帰属される。また、それぞれのピークは温度上昇に伴ってその化学シフト値が単調に減少している。一方、ナノコンポジットゲルに於ける  $^2\text{H}$  NMR ピークは幅広で、相転移温度以上でもピークの分離は見られな

かったが、化学シフト値は転移温度以上で温度上昇に伴ってわずかながら増加する傾向が見られた。

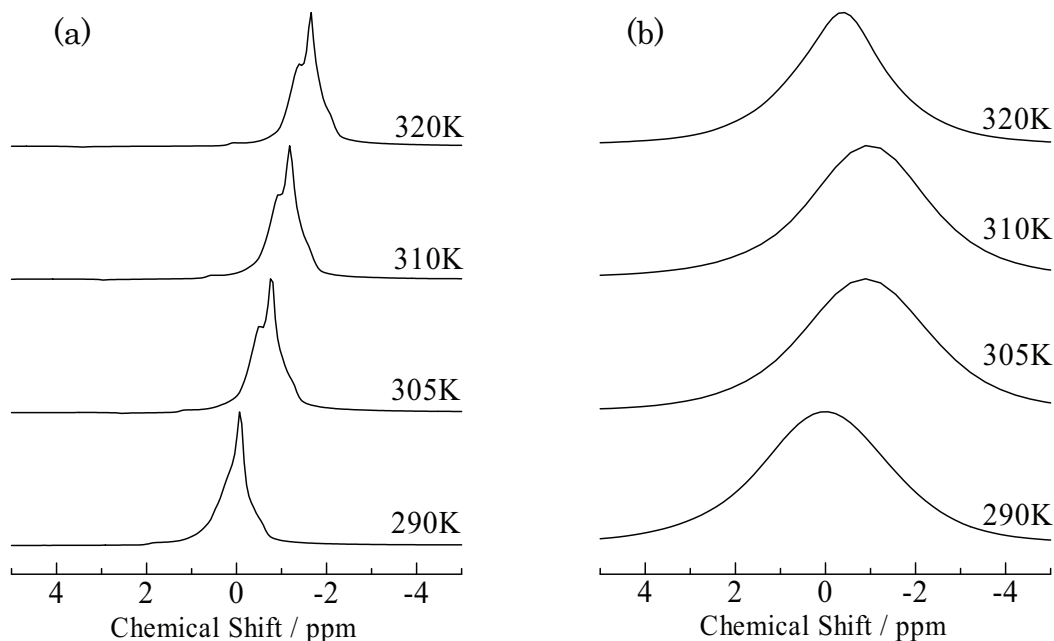


Fig.2 (a) P(NIPAAm)-重水ゾルおよび (b) 重水で膨潤させたサポナイト-P(NIPAAm) ナノコンポジットゲルの  $^2\text{H}$  NMR スペクトル

尚、本研究の一部は科研費基盤研究 (B) No. 21350012 および、東京電機大学総合研究所研究 Q08E-03 として行なわれたものである。