

形状記憶高分子ゲルの開発と応用に関する研究（第2報）

—形状記憶高分子ゲルと無機微粒子の複合化の検討—

堀川弘善, 勝世敬一, 吉田昌充
 岩越睦郎, 吉田光則, 長岡義仁 *
 J.P.Gong*, 金子達雄 *
 北井一史, 長島洋一 **, 加藤成宏 **
 乾雅宏 **, 八幡一宏 **, 香川美香 **
 金澤浩志 **, 高橋春雄 **, 小泉紀生 **

Development and Application of Shape-Memory Polymer Gels(Part II)

-Fabrication of Shape-Memory Polymer Gel Hybridized with Inorganic Particulates-

Hiroyoshi HORIKAWA, Keiichi KASTUSE, Masamistu YOSHIDA,
 Musturo IWAKOSHI, Mistunori YOSHIDA, Yoshihito OSADA*,
 J.P.Gong*, Tastuo KANEKO*, Kazufumi KITAI**, Yoichi NAGASHIMA**,
 Narihiro KATO**, Masahiro INUI**, Kazuhiro YAHATA**,
 Mika KAGAWA**, Hiroshi KANAZAWA**, Haruo TAKAHASHI**,
 Norio KOIZUMI**

抄 録

形状記憶高分子ゲルを用いた人工医療弁の開発において、ポリマーの機械的強度を向上する方法として、ポリマーと無機微粒子との複合化について検討した。

本研究では、無機系微粒子としてシリカを用い、従来から実施されている機械的混練方法及び、新規な In-Situ 反応による複合化を比較し、コンパウンドに与える補強性について検討したところ、後者の手法では機械的強度が大きく改善できることが判明した。

1. はじめに

北海道大学長田研究室で開発された形状記憶高分子ゲル 1) を人工医療弁等のアクチュエーターに活用すべく検討を行った。本研究に使用した形状記憶高分子ゲルは、親水性のアクリル酸メチルと疎水性のアクリル酸ステアリルの共重合体を架橋剤で化学結合したもので、アクリル酸ステアリルの強い疎水性相互作用により規則構造を有している。一般的に形状記憶性ポリマーとは、一次賦形温度以上で三次元の任意の形状 A に成形すると、この形状 A を記憶し、一次賦形温度未満で別の任意の形状 B に変形しても、二次賦形温度以上かつ一次賦形温度未満に保持することによって元の形状 A に回復する性質を有するポリマーのことである。形状記憶性ポリマーは、通常ポリマーの状態（例えば架橋、物理的絡まり、結晶構造、相構造、ガラス転移など）がその値を境にして変

化する温度（境界温度という。）を少なくとも 2 個有する。この境界温度のうち、より高い値のものを一次賦形温度といい、低い値のものを二次賦形温度という。2) 本研究に用いた形状記憶高分子ゲルは、一次腑形が架橋によりなされ、二次腑形がポリマー側鎖のステアリル基の結晶熔融によりなされてる。しかしながら、本ポリマーは分子量が 5 万程度と小さく、機械的強度が不十分である。そこで、無機系超微粒子と複合化することで補強することを考えた。複合化する手法として、機械的混練方法及びゾルーゲル法を応用した In-Situ 反応法を検討した。

2. 実験方法

2.1 マトリックス概要

本研究に用いられたポリマーは、主鎖に対し側鎖が比較的長いステアリル基のブロックと、比較的短いメチル基のブロックからなる櫛形のポリマーである。3) このポリマーは 2 元系のラジカル重合によって得られ、反応性比の関係からマ

* 北海道大学 ** 株式会社光合金製作所

ルチブロックポリマーとして得られる。重合に用いられるアクリル酸ステアリルとアクリル酸メチルの比により、得られるポリマーの二次賦形温度は自由に設定することができる。本実験は二次賦形温度が 42℃のポリマーを用いた。

2.2 機械的混練法

機械的混練操作によって、粒子をポリマー中に均一分散させるためには、粒子の微細化（会合の破壊など）、ポリマーと粒子の複合物（コンパウンド）の均質化がなされなければならない。工業的な混練に用いられる機器は、密閉型混練機（ブラベンダーなど）とロールミルを併用することが一般的である。4)

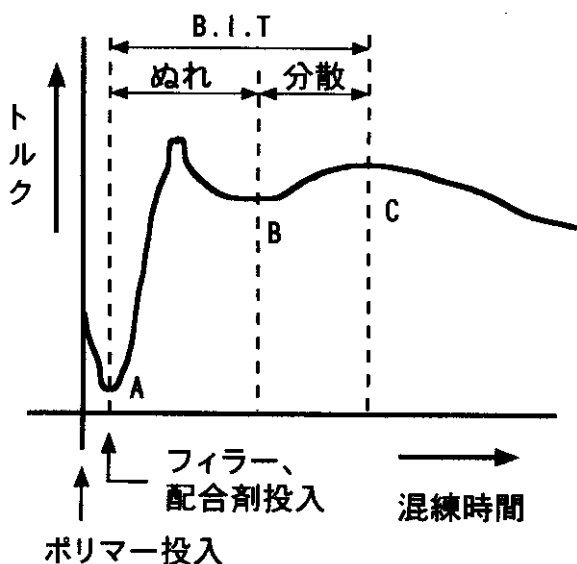


図1 密閉型混練機のトルク曲線

密閉式混練機を用いた場合の一般的なトルク曲線を図 1 に示す。密閉式混練機にポリマーを投入した時点基準にとり、A 点で無機系微粒子などのフィラー、及び架橋剤、老化防止剤などの配合剤を添加する。するとトルクは急上昇し、次いでポリマーの破断によって露出される新しい表面にフィラー等が付着することが連続して起こり、ポリマーに有効な応力がかからず、トルクが次第に減少し、B 点で投入物が一体化する。A 点から B 点をぬれ域と称している。次いで一体化したコンパウンドは強い剪断応力によって、フィラーの分散が進行する。この間トルクが上昇するのは、フィラー粒子を分散するのにエネルギーが消費されるからであり、その仕事がほぼ終了することにより、同時に進行するポリマーの素練り、ポリマー鎖の切断などによるコンパウンドの粘度低下とのバランスにより極大 C が出現する。B 点から C 点を分散域と称する A 点から C 点を B I T (Banbury Incorporation Time) と呼ばれ、混練に要する時間の目安とされている。続いて行われるロールミルによる混練は回転数の違う 2 本のロールからなり、(フロントロールが遅い)、ロール間隙とサン

プル量の関係で剪断応力を変化できる。得られるサンプルは均質性に優れ、出来上がりの形状も均一な厚みのシートであるため、その後の加工が容易である。

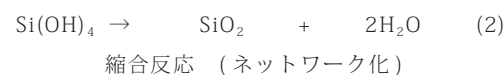
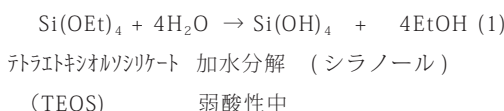
機械的混練に用いるフィラーには、日本シリカ工業 (株) の Nipsit VN3 を用いた。このフィラーは、湿式法で製造されたシリカであり、一次粒子径 16nm、窒素吸着比表面積 170 ~ 220m²/g の微粒子で、ポリマー補強用シリカとしては最も一般的なグレードのものである。混練は、50℃に保温してあるブラベンダーに所定量の半分のポリマーを投入し、ついでシリカ、有機過酸化物を投入し、最後に残り半分のポリマーを投入した。混練は 10 分間行い、その後コンパウンドをブラベンダーから取り出し、約 40℃に保温しているロールミルにて混練した。

2.3 In-Situ 反応を用いた微粒子分散技術

ポリマーを補強する場合、より小さな微粒子をより均一分散することが効果的であることはよく知られている。

通常行われる工業的手法については上述したが、この場合用いられるフィラーの一次粒子径は数 10nm 以上である。一方、ゾルゲル法はセラミックス、ガラス等の新しい合成方法として、近年盛んに研究されている。5) なかでも TEOS (テトラエトキシオルソシリケート) を用いたゾルゲル法は、加水分解反応が比較的制御しやすいこと、数 nm サイズの粒子が得られること、原料価格が安価なことなどから広く用いられている。従来法である機械的混練と、TEOS を用いた In-Situ 反応法の違いを表 1 に示す。

TEOS の加水分解について検討した。TEOS は加水分解反応速度が遅いアルコキシドであることが知られている。加水分解反応時の条件により、得られる SiO₂ の性状は大きく異なってくるが、その反応は以下のとおりに進行する。



これらの反応は、(1) の反応が完全に終了する前に、(2) の反応が始まる、すなわち 4 個あるアルコキシ基のうち 1 ~ 3 個が加水分解された時点で縮合反応が開始することもある。加水分解が十分に進行する前に縮合反応が生じた場合、生成するシリカは線状重合体となる。本検討の場合、高分子のポリマー鎖との絡み合いが生じやすいため、シリカの形状は球状より線状の方が好ましい。

加水分解の条件と生成するシリカの形状について表 2 に整理する。

以上の知見から、加水分解に用いる触媒は低濃度の酸触媒、水/TEOS比を4、反応溶媒は蒸気圧の低いものを選択することとした。

シリカ微粒子を以下の手法を用いて in situ でポリマーと複合化した。

THFは過酸化物を生じやすい溶媒であるため、約0.3%の塩化銅(I)を加えて30分間乾留したのち蒸留して使用した。THF600mlに形状記憶ゲルポリマー(融点42℃品)60g,TEOS62.39g,1%塩酸21.6mlを添加し,2時間振盪した後,超音波ホモジナイザーにて混合液を攪拌し,加水分解反応を行った。加水分解条件は上記のとおり,水/TEOS比(モル比)を4,ポリマー/溶媒比を10,シリカ/ポリマー比を0.30としてある。

加水分解終了後,凍結乾燥を行い,無機フィラー分散ポリマーを得た。無機フィラーの含有量は灰分を測定して求めた。

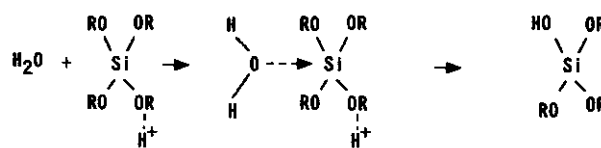


図2 酸触媒を用いた加水分解

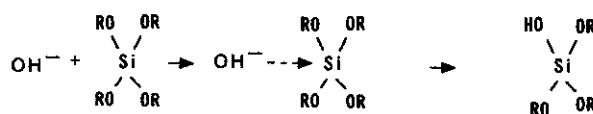


図3 塩基触媒を用いた加水分解

表1 機械的混練法とIn-Situ反応法の比較

	機械的混練	In-Situ反応を用いた分散
製造方法	SiO ₂ とポリマーを別々に製造し混合する	ポリマー → ポリマー + SiO ₂ シリカをポリマー中で製造する
機械的強度向上の機構	数百Å以上 シリカ粒子 ポリマーの補強はシリカ粒子とポリマー鎖の吸着による	100Å以下 SiO ₂ 分子鎖 ポリマー鎖の絡み合い シリカ微粒子 ポリマーの補強はシリカ分子鎖とポリマー鎖の絡み合いと、ポリマー鎖の吸着による。シリカ粒子が小さいため、吸着も起こりやすい。

3. 実験結果及び考察

3.1 粘弾性

上記の In-Situ 反応を用いた微粒子複合の手法で作製したシリカと形状記憶ゲルの複合物(ゲル-シリカ複合物)を800℃で焼成し灰分を測定したところ,20.0重量%(ポリマー100重量部に対しシリカ25重量部)であった。そこで機械的混練によるシリカとポリマーの複合体のシリカ量をそれとあわせるため,25重量部とした。また比較のためにポリマーと架橋剤のみのサンプルを調整した。これらの配合を表3に示す。こうして得られたコンパウンドを,76×76材料強度測定用金型(光合金製作所作製)を用いて,110℃×1時間の条件で架橋し,サンプルを得た。粘弾性はセコーインスツルメンツ社のDMS-6100を用い,引っ張りユニットを用いて測定した。測定に使用した周波数は10Hzである。

粘弾性測定結果を図4に示す。ポリマーのみのサンプルと比較し,機械的混練,In-Situ反応を用いたサンプルは貯蔵弾性率がすべての温度域で高く,力学的特性が向上していることを示差している。6)7)特に転移温度以上ではその傾向が顕著である。

表2 加水分解条件とシリカの性状

条件	生成するSiO ₂ の性状
加水分解触媒	酸触媒 Si(OH) ₃ ・OHが生成すると、Si上の酸素原子上の電子密度が低くなり、OR基の数が減少するので、Si(OH) ₃ ・OHが引き離されてプロトンの攻撃を受けやすくなる。ゆえに、すべての分子が均等に加水分解されやすい。そのため反応が速く重畳ができる。(図2参照)
	塩基触媒 Si(OH) ₃ ・OHが生成すると、電子吸引性のOH基の存在で次のOH基を呼びやすくなり、またOR基が離れやすくなることで立体障害が少なくなる。ゆえに、攻撃を受けた分子が連鎖して攻撃を受けやすくなる。そのため、反応が早く球状粒子が生成しやすい。(図3参照)
pH	pH7付近で分解速度が最低となる。
水	水/TEOS比が小さいと(4以下)鎖状シリカが生成し、大きいと(20以上)球状粒子となる。
アルコキシ基	アルコキシ基の脱酸素数が多いほど、また枝分かれが多いほど分解速度は小さい。
溶媒	反応溶媒の蒸気圧が低いほど生成するシリカの比表面積は大きい。
反応温度	反応温度と粒子形状には関係がない集である。

表3 配合

	In-Situ反応を用いた複合化	機械的混練を用いた複合化	ポリマーのみ
形状記憶ゲル (転移温度 43℃)		100	100
ナイパーFF (有機過酸化剤)	4	5	5
ニゾルVN3 (シリカ)		25	
ゲル-シリカ複合物	100		

表4 引張試験結果

測定温度	23℃		50℃
	In-Situ反応品	ポリマーのみ	In-Situ反応品
引張強度 (MPa)	5.4	2.6	0.44
伸び (%) *参考値	3.7	1.8	180

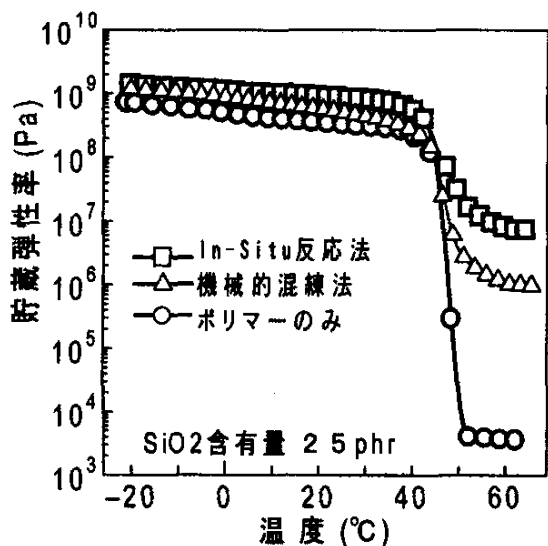


図4 粘弾性測定結果

3.2 引張強度について

上記粘弾性を測定したサンプルのうち、In-Situ 反応を用いたサンプルとポリマーのみのサンプルについて、引っ張り試験を実施した。試験は JIS K - 6301 に規定されている 1 号試験片の 1/2 サイズ (面積は 1/4) で実施した。試験は 23℃ (転移温度以下) と 50℃ (転移温度以上) で実施した。引っ張り速度は 23℃ のとき 5mm / 分, 50℃ のとき 50mm / 分とした。引っ張り強度は得られた値を算術平均して平均値を示した。また、破断伸びは試験片のチャック間の距離から求めたため、参考値である。

試験結果を表 4 に示した。表からわかるように、引張強度は 23℃ で 2.6MPa から 5.4MPa, 伸びは 1.8% から 3.7% と機械的強度の大幅な向上が確認できた。なお、ポリマーのみを後架橋した試験片は、50℃ のオープンの中では極めて柔らかく測定不能であった。

4. まとめ

形状記憶高分子ゲルの機械的強度を向上する方法として、ポリマーと超微粒子シリカの複合化を検討した。その結果、従来の機械的混練方法より、ポリマー中で超微粒子を作製する手法 (In-Situ 反応) により、破断強度、伸びが大きく改善できることが判明した。

本研究は中小企業事業団の中小企業創造基盤技術研究事業として北海道大学、株式会社光合金製作所、北海道立工業試験場の三機関で行った「形状記憶高分子ゲルを用いた人工医療弁の開発」の一部として実施したものである。

参考文献

- 1) Y.Osada, A.Matsuda Nature, 376, 219 (1995)
- 2) 堀川弘善 特開平 05 - 156309
- 3) 長田義仁 他, ゲルハンドブック エヌ・ティー・エス (1997)
- 4) Gerard Kraus. 日本ゴム協会誌 56, 313 (1983)
- 5) 作花済夫, ゴルーゲル法の化学, アグネ承風社 (1988)
- 6) Ole Kramer John D.Ferry, 日本ゴム協会誌 55, 784 (1982)
- 7) 小川明 レオロジー概論 山海堂 (1991)
- 8) 日本ゴム協会 ゴム技術の基礎 日本ゴム協会 (1984)