

相互侵入高分子網目の特徴

Properties of Interpenetrating Polymer Networks

富樫幸子, 仲西 正

Yukiko TOGASHI, Tadashi NAKANISHI

お茶の水女子大学大学院 ライフサイエンス専攻

1. 相互侵入高分子網目(IPN)とは^{1),2)}

IPN とは, 2つ以上の高分子が化学的結合によって架橋網目を持つことなく独立に存在する状態で互いに絡み合った物質をいう. このとき2つの高分子網目間で化学的な結合は持たず, モノマー I はモノマー II とは独立にポリマー I を与え, モノマー II も同様にしてポリマー II を与える. IPN は, 以下の2つの点で単なるポリマーブレンドやブロック共重合, グラフト共重合と区別できる. 1つは, IPN は溶媒中で膨潤はするが溶出ししないという点, もう1つはクリープや流動性が抑止されているという点である. IPN 法は異種のポリマーを結びつける方法として, 機械的なブレンドや化学的な共重合につぐ第3の方法といえる. 本稿では IPN における基礎的事項を解説する.

2. IPN の製法と分類^{1),3),4)}

Fig. 1 に代表的な2種類の IPN を示す. 図中 M はモノマー, C は触媒, X は架橋剤を示す. (a) は逐次生成 IPN と呼ばれる. モノマー I を重合, 架橋し, ポリマー I 網目とする. 次に, モノマー II, 架橋剤, 開始剤をポリマー I の網目中に侵入させ, その状態でモノマー II を合成, 架橋をし, ポリマー II の網目を形成する. この方法を sequential 法という. (b) は同時生成 IPN (Simultaneous Interpenetrating Network, SIN) と呼ばれる. モノマー I と II 及びそれ

ぞれの触媒と架橋剤を同時にしかも, 互いに独立した状態で重合, 架橋し, ポリマー I と II の高分子網目構造を同時に形成させる. この方法を simultaneous 法という.

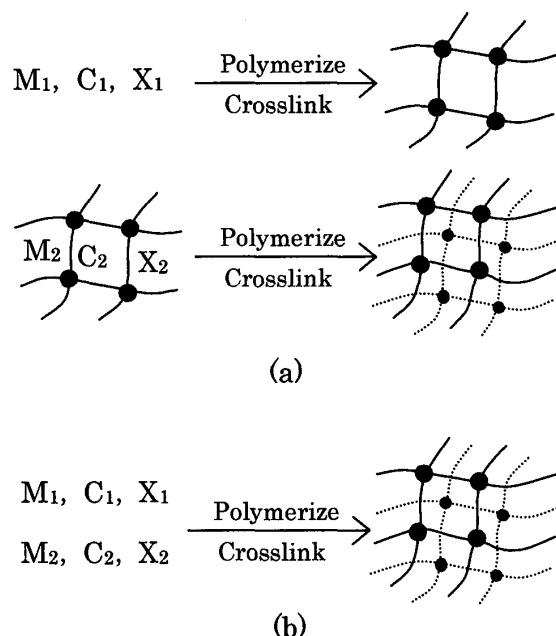


Fig.1 A schematic comparison of (a) IPN and (b) SIN synthesis. Solid lines represent Polymer I, dotted lines Polymer II. The heavy dots represent crosslink sites.

3つめの IPN は, 乳化重合で合成した2種類の直鎖状高分子の乳濁液を混合し, 架橋剤を加え同時に両方を独立して架橋するという方法(latex 法)で得られ, 相互侵入弾性体網目 (Interpenetrating Elastomeric Network, IEN) と呼ばれる. その他にも IPN 合成法は多種多様に存在し, それぞれに特有の網目構造を持つ.

Fig.2 に, ポリマーブレンドや IPN など2種類のポリマーの組み合わせからなる構

造をいくつか示す。(a)は2つの高分子間に化学結合がなく、ポリマーブレンドと呼ばれる。(b)のグラフト共重合体はポリマーI(実線)の側鎖としてポリマーII(破線)が出ていることを示している。グラフト結合の位置はランダムで、側鎖は1本に制限されていない。ブロック共重合体では、2つの高分子鎖の端と端が結合する。(c)はトリブロック共重合体で、熱可塑性エラストマーなどで見られる構造である。(d)は、2つの高分子のうち一方のみを架橋したもので、半相互侵入高分子網目(Semi-IPN)と呼ぶ。ポリマーIが架橋され、ポリマーIIが直鎖であるものを Semi-I といい、逆の場合を Semi-II と呼ぶ。(e)は完全な IPN を示し、両方のポリマーがそれぞれ架橋されている。IPN 調製時に2つの高分子間でグラフトが起こる場合もあるが、意図的に結合した架橋サイトの数が偶然に出来たグラフトサイトよりも多ければ、IPN 構造をしていると考えてよい。(f)の AB 橋架け重合体は、2つのポリマーから1つの網目を形成したものである。

アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)や耐衝撃性ポリスチレン(HiPS)のような工業的に広く用いられているグラフト共重合体の多くは、1本の主鎖に対して多数の側鎖が結合しているというよりも、その構成高分子の約80~95%が(b)のように2つのホモポリマーから成り立っている。

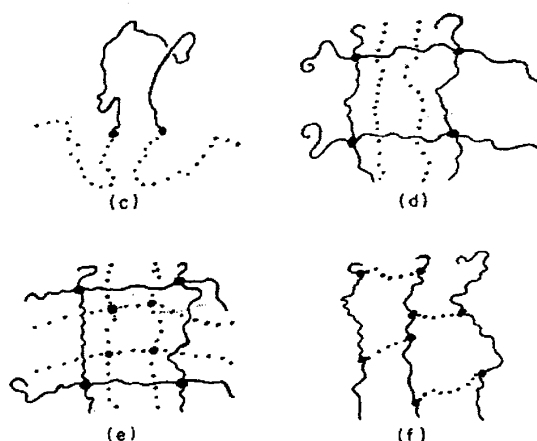
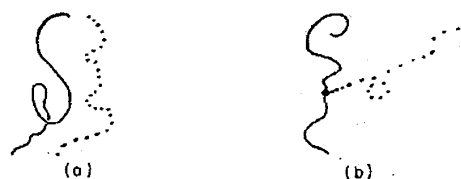


Fig.2 Simple two-polymer combinations.

3. IPN の歴史 1)

高分子という言葉や現在のような高分子の概念が完成する以前に、すでに IPN は発明されていた。1914 年, Aylsworth が最初に IPN を合成した。彼は Tomas Edison の研究チームの化学者で、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂でレコードを製造しようとしていたが、この樹脂は硬いが脆く、壊れやすかった。より強度の高い材料を得るため、架橋したフェノール-ホルムアルデヒド樹脂に天然ゴムと硫黄を混合し、加硫によって IPN 構造を形成した。

その6年後、H. Staudinger によって分子量 5000 以上の分子は鎖状の重合構造をしていることがわかった。

「相互侵入高分子網目」という言葉は1960年、Millerによって初めて使用された。彼はイオン交換樹脂基質のモデルとして IPN を考えた。架橋したポリスチレン網目中、スチレンをラジカル重合させ、架橋剤としてジビニルベンゼンを用いて架橋し、IPN を作製した。このように1種類のポリマーから調製された IPN を Homo-IPN と呼ぶ。IPN によってイオン交換樹脂の膨潤度は低下し、イオンの大きさによるイオン

交換の選択性が高めることができた。

4. IPN に関する最近の研究

Kim ら⁵⁾はPVAとポリ塩化ジアリルジメチルアンモニウム(PDADMAC)のIPNゲルを逐次IPN法で調製し、示差走査熱量測定(DSC)で、その熱的な性質を調べた。IPNの組成とその名称をTable 1に示す。

Table 1 Composition and Designation of IPNs.

Sample	Feed composition PVA : PDADMAC(wt%)
IPN51	5 : 1
IPN31	3 : 1
IPN11	1 : 1

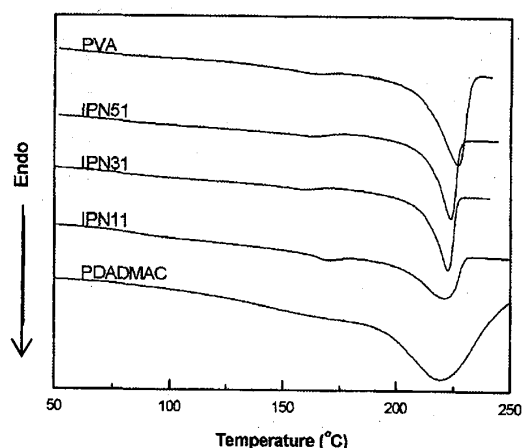


Fig.3 DSC melting endotherms of PVA, PDADMAC, and IPN.

Fig.3にPVA, PDADMAC, その2つのポリマーのIPNのDSC融解曲線を示す。PVAの227°Cでの融解ピークは他と比べて大きく鋭い形を示しているが、PDADMACの融解ピークは219°Cで非常に幅の広いピークである。IPNゲルの融解ピークは単純に2つのピークの和ではなく、200~205°Cで弱く広いピークを示す。PDADMACの割合の増加とともにピークはブロード化し、ピーク温度は低いほうへシフトした。これ

はPDADMACによりPVA分子の規則的な会合が減少したためである。

また最近ではpHや温度、電気など2つ以上の刺激に応答するゲルにもIPN構造が応用されている。ポリメタクリル酸(PMAA)とPVAのIPNゲルは、温度とpHの両方に応答性を示す⁶⁾。Fig.4に示す様にIPNの膨潤比はpHの上昇とともに大きくなる。PMAAのCOOH基はpK_aが約5.5よりも小さいときは解離していないが、pHの上昇とともに、COOH基がイオン化し、IPNゲルの浸透膨潤する力が大きくなるためである。

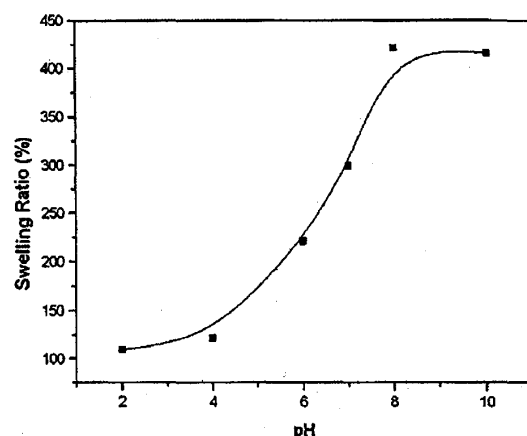


Fig.4 pH-dependent swelling behavior of MAVA11. MAVA11 = PVA : PMAA = 1 : 1 (wt%)

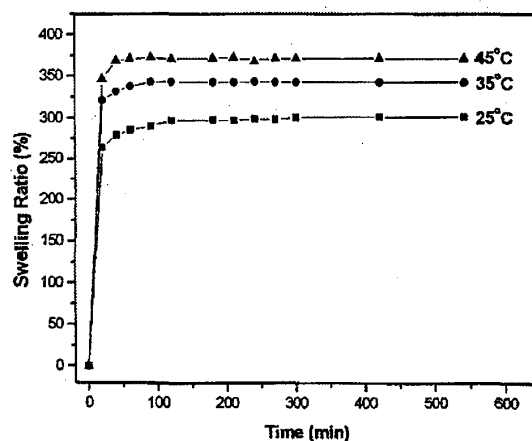


Fig.5 Temperature-dependent swelling behavior of MAVA11.

Fig.5のように温度上昇とともに、IPNゲ

ルの膨潤比は大きくなるが, IPN ゲル内の PMAA のカルボキシル基と PVA のヒドロキシル基との間の水素結合の解離による膨潤と考えられる。

PVA とポリビニルピロリドン(PVP)の IPN では, 質量混合比による水の収着挙動の違いが報告されている⁷⁾。Fig.6 は, 時間による水の収着挙動の変化を示したグラフである。PVA の OH 基が増加するため, PVA の割合が多い IPN ほど含水率が高い。PV11 は他のゲルとは異なり最初から収着量が小さく, 平衡含水率(EWC)も低い⁷⁾が, Table 2 の様に DSC から見積もられた結合水が最も多いことから PV11 は他のゲルよりも緻密で複雑な構造を持っていると考えられた。

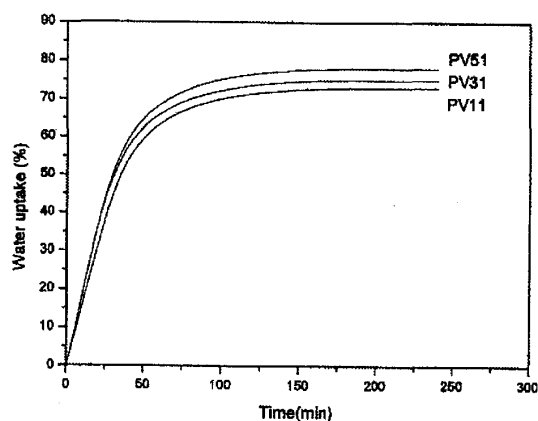


Fig.6 Time-dependent sorption behavior of PVA/PVP IPN hydrogels at 35°C in water.

PV51=PVA : PVP=5 : 1 (wt%)

PV31=PVA : PVP=3 : 1

PV11=PVA : PVP=1 : 1

Table 2 Water state of the hydrogels calculated with DSC measurements.

Sample	EWC(%)	Free water(%)	Bound water(%)
PV11	73.13	60.48	12.65
PV31	74.51	64.03	10.48
PV51	77.13	74.40	2.73

合しない官能基, 例えば疎水性と親水性のグループを分子レベルで共存させることができる。私も現在, IPN からなるハイドロゲルの調製を試みており, ゲル中の水の構造制御をより高度に行うことにより高機能を付与していきたいと考えている。

文献

- 1) L.H.Sperling, Interpenetrating Polymer Networks and Related Materials, Plenum Press, New York, 1981, pp1-8.
- 2) 三田達, 高分子大辞典, 丸善, 1994, pp.601-605.
- 3) 野瀬卓平, 中浜精一, 宮田清蔵, 大学院高分子科学, 講談社サイエンティフィック, 1997, pp.46-51.
- 4) 吉田亮, 高分子ゲル(先端材料 one point 2), 共立出版, 2004.
- 5) S.J.Kim, S.G.Yoon, Y.M.Lee, I.Y.Kim, S.I.Kim, Thermal properties of poly-(vinyl alcohol)/poly(diallyldimethylammonium chloride) interpenetrating polymer networks, *J.Appl.Polym.Sci.*, **88**, 1346-1349 (2003).
- 6) S.J.Kim, S.G.Yoon, S.I.Kim, Synthesis and characterization of an interpenetrating polymer network composed of poly(methacrylic acid) and poly(vinyl alcohol), *Polym.Int.*, **54**, 149-152 (2005).
- 7) S.J.Kim, S.J.Park, K.H.An, N.G.Kim, S.I.Kim, Water behavior of poly(vinyl alcohol)/poly (vinylpyrrolidone) interpenetrating polymer network hydrogels, *J.Appl.Polym.Sci.*, **89**, 24-27 (2003).

5. おわりに

IPN は, その特徴的な構造から, 通常混