

リグノスルホン酸塩系ポリウレタンゲルの調製と物性

伊藤 孝志*・畠山 兵衛**

DSC and AFM Studies on Sodium Lignosulfonate-Based Polyurethane Hydrogels

Takashi Itoh^{*1}, Hyoe Hatakeyama^{*2}

Sodium lignosulfonate (LS)-based polyurethane (PU) hydrogels were prepared from LS and hexamethylene diisocyanate (HDI) derivatives. Water content (W_c) of the obtained PU hydrogels was less than 3.0 g g^{-1} and NCO/OH ratio was varied from 0.2 to 0.6 mol mol⁻¹. Phase transitions of LS and PU hydrogels were measured by differential scanning calorimetry (DSC). From DSC curves, glass transition temperature (T_g), melting at low temperature (T_{m1}) and melting at high temperature (T_{m2}) were observed. It was also confirmed that there were three kinds of water, non-freezing water, freezing bound water and freezing water.

1. 緒言

植物中にセルロースに次いで大量に存在するリグニンの高分子的性質及び工業的利用の可能性について検討するため、水溶性のリグニンであるリグノスルホン酸ナトリウム塩(LS)を用いてヒドロゲルの調製を試みた。すなわち、リグノスルホン酸を水中で反応可能なヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) と反応させて架橋し、ゲルを調製し、その熱的及び分子レベルでの形態学的性質を明らかにする。得られたポリウレタンゲルの水分率 (W_c) を 3.0 g/g 以下、架橋度(イソシアネート基/水酸基比)(NCO/OH 比)を 0.2 から 0.6 mol/mol に調整した。示差走査熱量計 (DSC) 及び原子間力顕微鏡 (AFM) 等を用い、LS 水溶液と LS 系ポリウレタンゲル(LSPU)との熱的な性質及び形態学的性質を比較、検討した。

2. 実験

2.1 リグノスルホン酸系ポリウレタン (LSPU) の調製

日本製紙(株)から恵与された LS の粉末を蒸留水 (約 50°C) に入れ攪拌した。これに旭化成(株)製の HDI 誘導体を加えて攪拌後、さらに少量のジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ (DBTDL) を加えた。約 50°C で数分間温め、その後室温で一晩放置した。NCO/OH 比は 0.2 から 0.6 mol/mol とした。図 1 に LSPU の模式的分子構造を示す。

* 応用理化学専攻大学院生 ** 環境・生命未来工学科

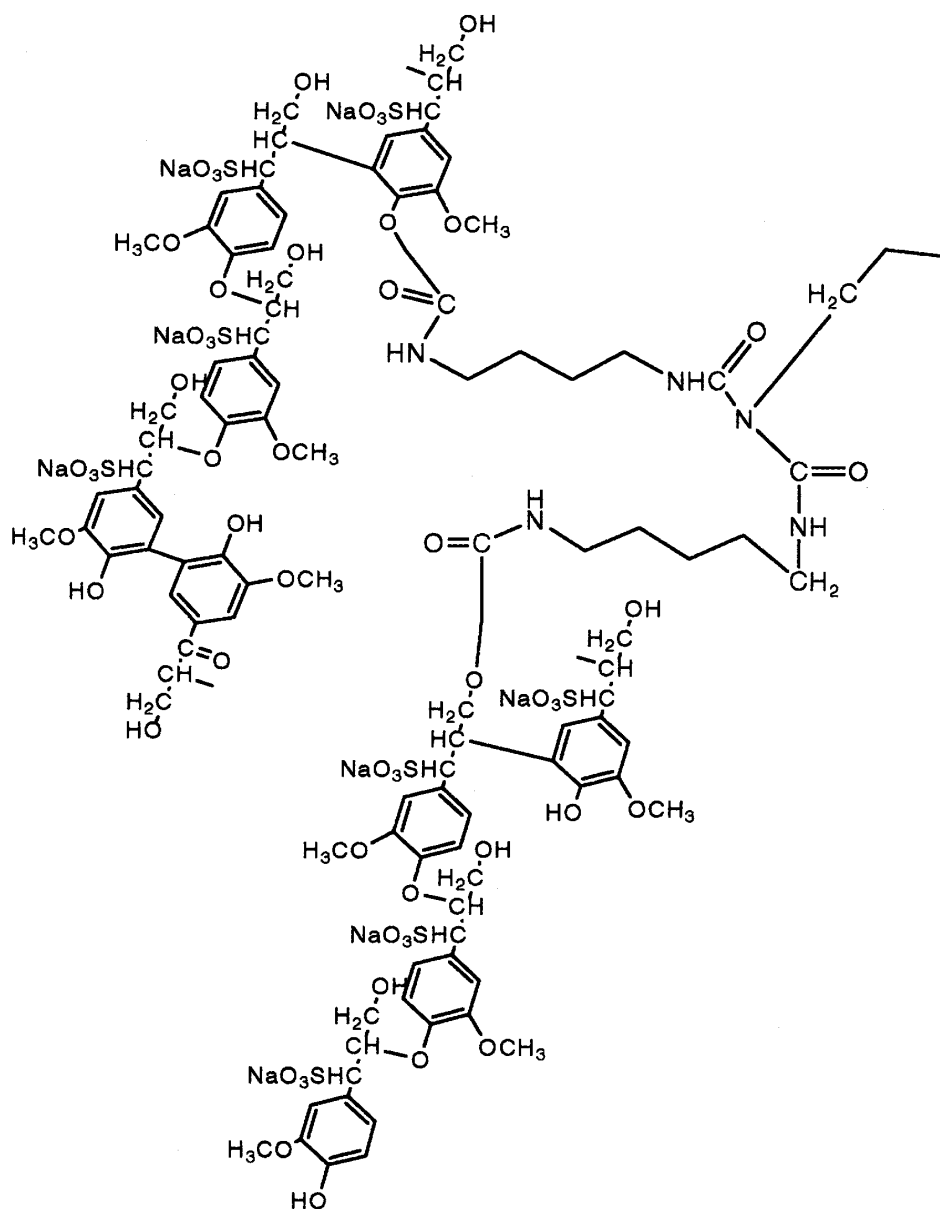


Fig.1 Schematic chemical structure of samples used in this study.

2.2 示差走査熱量測定 (DSC)

熱的な性質の測定はセイコー電子工業製 DSC 220C を使用し、窒素ガス中約 -150°C ～ 80°C の範囲で、昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定を行った[1]。

DSC 測定に際し、DSC 用簡易密閉パンに目的の水分量 (W_w) まで水分を蒸発させた試料を約 5mg になるように秤量し、電動サンプルシーラーで密閉した。水分率 (W_c) は約 0.01～3.0 g/g の範囲で調整した。DSC 測定後にパンに穴を開け、 125°C の高温槽中で 3 時間乾燥し、重量を計った。この重さを絶乾サンプル量 (W_s) とし、試料中の W_c を

$$W_c = \text{水分量} (W_w) / \text{絶乾サンプル量} (W_s)$$

で求めた。

2.3 走査型プローブ顕微鏡による測定 (AFM)

AFM 測定に際し、LS 化学架橋ヒドロゲル及び LS-水系の希薄溶液を作り、その溶液を新しく剥離したマイカ表面に滴下した。希薄溶液は $10 \mu\text{g/ml}$ を基準に調製し、必要に応じて変化させた。走査型プローブ顕微鏡 (原子間力顕微鏡、AFM) による測定には、セイコーインスツルメンツ (株) 製の SPA400 を使用し、タッピングモードで行った。

3. 結果と考察

図 2 に 80°C から -150°C に急冷した LS 化学架橋ヒドロゲル (NCO/OH 比 0.2 mol/mol) と LS-水系のガラス転移温度 (T_g)、冷結晶化温度 (T_c)、冷結晶化時のエンタルピー (ΔH_c)、水の融解温度 (T_m) と W_c の関係について示す。LS 化学架橋ヒドロゲルの T_g は、 W_c が約 0.7 g/g で最小値 -90°C である。 W_c の増加に伴い、 T_g は緩やかに上昇し一定値になる。 W_c が約 3.0 g/g 以上では T_g は認められなくなる。 W_c が 0.5 g/g までは少量の水分子が LS 分子鎖の分子間相互作用を切断し、分子鎖のモビリティが増加するため T_g は低温側に移動すると考えられる。さらに W_c が増加すると系中に氷の結晶が生成し、高分子鎖の動きに抑制され T_g が高くなると考えられる。LS-水系の T_g は、 W_c が約 1.0 g/g で最小値は -80°C であった。 T_m は、LS-水系は高温側、LS 化学架橋ヒドロゲルでは高温側と低温側に融解ピークが認められた。高温側は自由水 (W_f) の融解 (T_{mf}) で、低温側は束縛水 (W_b) の融解 (T_{mb}) と考えられる。 T_{mf} は、LS 化学架橋ヒドロゲルでは約 1°C で認められ、LS-水系では約 -3°C で認められ、 W_c の増加に伴い緩やかに上昇した。

図 3 に LS 化学架橋ヒドロゲル (NCO/OH 比 0.2 mol/mol) と LS-水系の自由水 (W_f)、束縛水 (W_b)、不凍水 (W_{nf}) と W_c の関係を示す。LS 化学架橋ヒドロゲル (NCO/OH 比 0.2 mol/mol) と LS-水系の W_f と W_b の ΔH_m は、LS 化学架橋ヒドロゲルおよび LS-水系ともに W_c の増加に伴い、増加が認められた。これらの ΔH_m をもとに W_f および W_b の量を求めた。 $W_c = W_{nf} + W_b + W_f$ の式に従い、不凍水 (W_{nf}) を求めた。 W_{nf} は、LS 化学架橋ヒドロゲルでは W_c が 0 から 0.5 g/g の間で増加し、その後 W_c が 0.5 g/g を超えると減少した。この理由としては、 W_c 量が一定以上に増大すると W_{nf} に関する束縛水の一部が動きやすくなるためと考えられる。LS 化学架橋ヒドロゲル (NCO/OH 比 0.2 mol/mol) の W_b は、 W_c の増加に伴い増加した。 W_f は LS 化学架橋ヒドロゲルおよび LS-水系ともに、 W_c が約 0.7 g/g から認められ、 W_c の増加に伴い増加した。

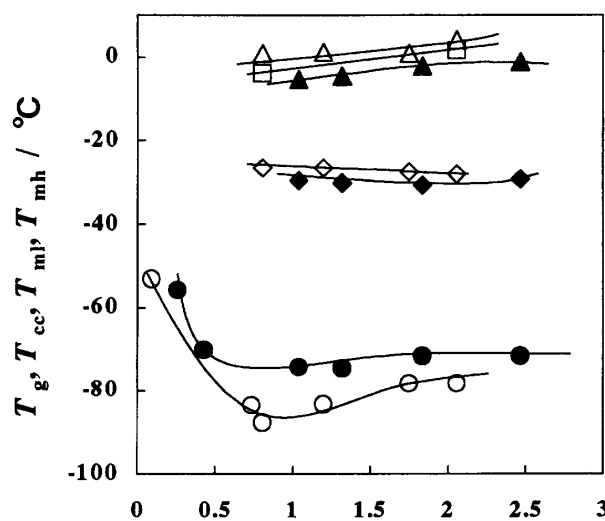


Fig. 2 Change of T_g , T_{cc} , T_{ml} , T_{mh} of LS-based PU hydrogel- (NCO/OH=0.2) and LS-water-systems with water contents (quenched from 80 to -150°C)

LS-PU \circ T_g \diamond T_{cc} \square T_{ml} \triangle T_{mh}
 LS \bullet T_g \blacklozenge T_{cc} \blacktriangle T_{mh}

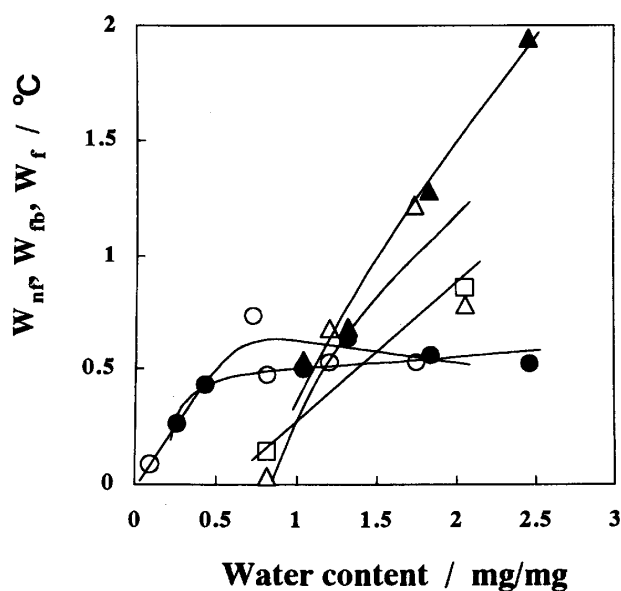


Fig. 3 Change of W_{nf} , W_{fb} , W_f of LS-based PU hydrogel- (NCO/OH=0.2) and LS-water-systems with water contents (quenched from 80 to -150°C)

LS-PU \circ W_{nf} \square W_{fb} \triangle W_f
 LS \bullet W_{nf} \blacklozenge W_{fb} \blacktriangle W_f

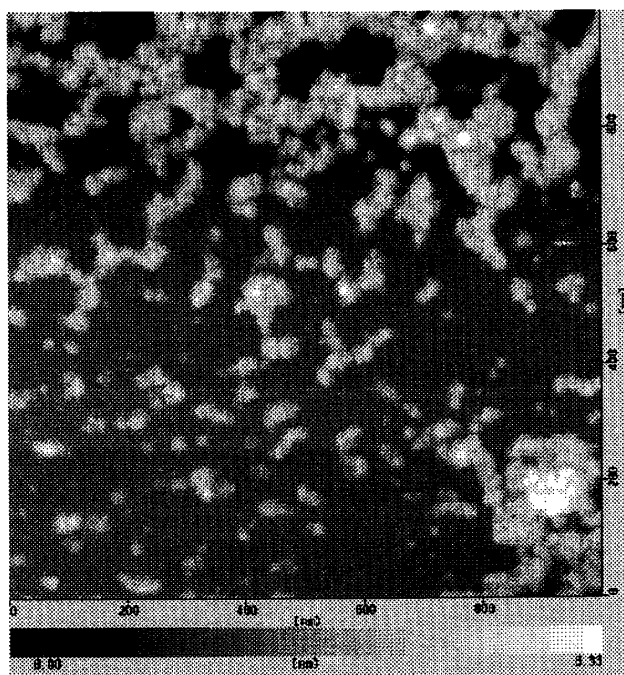


Fig. 4 AFM image of network structure of NaLS
(conc.=0.25 $\mu\text{g ml}^{-1}$)

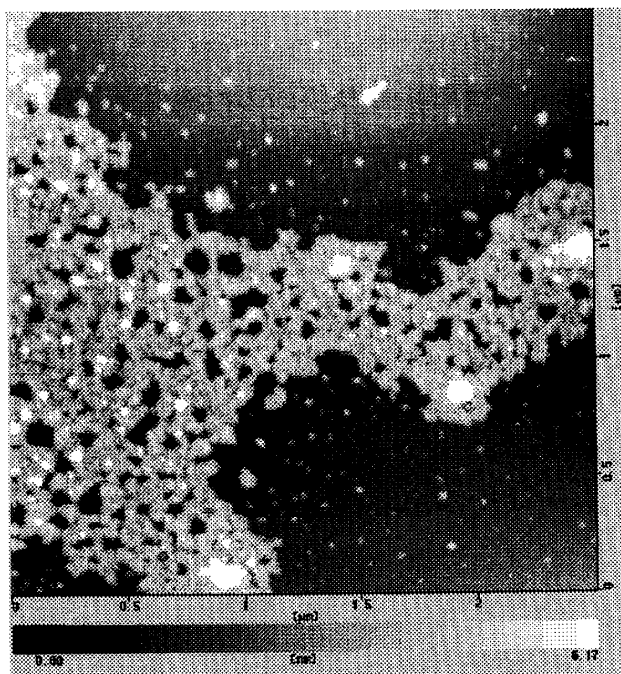


Fig. 5 AFM image of network structure of LSPU
(conc.=25 $\mu\text{g ml}^{-1}$)

図4および図5にLS-水系（濃度 $0.25 \mu\text{g} / \text{ml}$ ）およびLS化学架橋ヒドロゲル(NCO/OH比 0.2 mol/mol 、濃度 $25 \mu\text{g} / \text{ml}$)のAFM画像を示す。図4のLS-水系のAFM画像はLS分子が水分量の多いところではばらばらになり、一部がネットワーク構造が分散して離れることを示している。一方、図5のLS化学架橋ヒドロゲル(NCO/OH比 0.2 mol/mol)のAFM画像はLS分子が架橋ると強固なネットワーク構造が形成されることを示している。

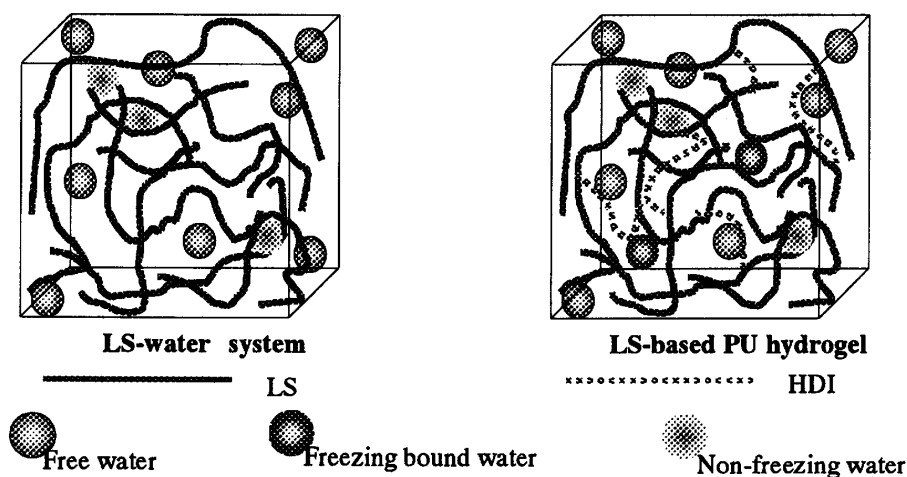


Fig. 6 Schematic structure of LS-water system and LS PU hydrogel

図6にLS-水系およびLS化学架橋ヒドロゲルの模式図を示す。LS-水系ではLS分子鎖間を自由に動き回る自由水とLS分子に強固に結びついた不凍水(W_{nf})が存在する。一方、LS化学架橋ヒドロゲルではネットワークにとらえられた凍結可能束縛水(W_b)が生じる。

4. 結論

1. LS化学架橋ヒドロゲルを水中で調製した。
2. DSC測定により、LS化学架橋ヒドロゲルでは W_c が約 0.7 g/g に於いて T_g が -90°C であり、LS-水系では W_c が約 0.5 g/g に於いて T_g が -80°C であった。
3. AFMの画像からLS-水系及びLS化学架橋ヒドロゲルの分子のネットワーク構造が認められた。

参考文献

1. T.Hatakeyama and F.X.Quinn, Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science (John Willy & Sons, Chichester, 1999).

(平成15年12月5日受理)