

修士論文

平成 27 年度

PNIPAAm ハイドロゲルの材料特性に
DMAAm 添加が及ぼす影響

三重大学大学院 工学研究科 博士前期課程

機械工学専攻

生体システム工学研究室

池田 篤哉

目次

1章 緒言	1
2章 理論	
2-1 ゲルの定義と例	2
2-2 ゲルの特徴	2
2-3 ゲルの分類	3
2-4 ゲルの生成	
2-4-1 ゲルの三態	6
2-4-2 物理的架橋ゲルの架橋方法	7
2-4-3 化学的架橋ゲルの架橋方法	8
2-5 ゲルの相転移現象	10
2-5-1 ゴム弾性による浸透圧	10
2-5-2 高分子セグメントと溶媒との相互作用による浸透圧	13
2-5-3 高分子と網目中の対イオンによる浸透圧	15
2-5-4 高分子網目と溶媒の混合エントロピーによる浸透圧	17
2-6 高分子ゲルの状態方程式と相図	18
2-7 コイル・グロビュール転移	21
2-8 IPN 構造 (ダブルネットワーク構造) ゲル	24
3章 試験片作製	
3-1 試験片の材料	26
3-2 試験片作製方法	27
3-3 試験片形状	
3-3-1 引張試験片	29
3-3-2 質量変化試験片	30
4章 実験方法および実験装置	
4-1 DSC (示差走査熱量計) 測定	31
4-2 単軸引張試験	33

4-3	重合時の温度変化挙動観察	35
4-4	内部微細構造観察	36
4-5	相転移温度前後における質量変化試験	38

5章 実験結果

5-1	DSC (示差走査熱量計) 測定	40
5-2	単軸引張試験	
5-2-1	応力-ひずみ特性	43
5-2-1	最大応力・最大ひずみ	45
5-3	重合時の温度変化挙動観察	50
5-4	内部微細構造観察	
5-4-1	D.W.60%ゲルの内部微細構造	52
5-4-2	D.W.70%ゲルの内部微細構造	57
5-4-3	D.W.80%ゲルの内部微細構造	62
5-5	相転移温度前後における質量変化試験	67

6章 考察

6-1	DSC (示差走査熱量計) 測定	72
6-2	PNIPAAm ハイドロゲルの力学的特性	
6-2-1	ND0 の力学特性	73
6-2-2	DMAAm 添加による力学特性の変化	75
6-3	質量変化試験	
6-3-1	ND0 の質量変化	77
6-3-2	DMAAm 添加ゲルの質量変化	78

7章	結言	79
----	----	----

参考文献	81
------	----

謝辞	82
----	----

1 章 緒言

近年，外部環境（温度・pH・磁場・溶媒等）の変化に応答して機能を発現する知的材料や新素材が注目されている．機能性材料の中でも高分子材料である高分子ゲル（以下ゲル）が期待されている．ゲルは三次元空間において高分子鎖が絡み合った網目構造を有し、液相と固相が共存する固液共存体である．またゲルは外部環境の変化に応答して、体積を膨潤・収縮し、ゲル中に担持した液体を放出・吸収する相転移現象を起こす特徴を持つ．相転移現象を有効に利用することで、ゲル自身が感知・判断・出力する機能をもつ知的機能材料として将来的に産業用アクチュエータへの応用が期待できる．

数あるゲルの中に、約 32°C に相転移温度を有し⁽¹⁾、温度変化に応答して相転移現象を誘起するポリ-N-イソプロピルアクリルアミド（以下 PNIPAAm）系ゲルがある．現在 PNIPAAm ゲルは相転移現象を利用することで、砂漠などで水を放出する緑化剤や、細胞の接着・脱着制御を行う細胞培養皿や細胞シート、損傷部位の冷却・保湿・薬剤投与などの用途に応じて機能を発現する材料の基材として使用されている．つまり PNIPAAm ゲルは農学・医学分野で利用・研究されている代表的なゲルといえる．しかし、PNIPAAm ゲルは材料自体が低強度であり、相転移温度が人の体温以下である．そのため生体に近い材料である湿潤創傷被膜材や人工塞栓材、薬剤包括材などに利用することが困難である⁽²⁾．生体材料への幅広い応用を視野に入れた場合、PNIPAAm ゲルの力学特性の向上や相転移温度の上昇が重要であると考えられる．

当研究室では PNIPAAm ゲルの力学特性を向上させる方法として、低温環境でゲルを作製した研究が行われてきた．PNIPAAm ゲルは発熱現象を起こして重合する．PNIPAAm ゲルを低温環境で作製すると相転移温度より低温で多く重合し、ゲルの内部構造が親水性を保ったまま重合することで、力学特性が向上するという結果が明らかになっている．一方、PNIPAAm ゲルの相転移温度を上昇させる方法としてジメチルアクリルアミド（以下 DMAAm）を添加した PNIPAAm-DMAAm ゲルの研究が行われてきた．結果として PNIPAAm ゲルの相転移温度が上昇した．しかしながら、力学特性の向上と、相転移温度の上昇を同時に試みた研究は行われていない．そこで本研究では低温環境で PNIPAAm-DMAAm ゲルを作製し、材料特性を向上させることを目的とした．実験手法としてゲルの力学特性を評価するために単軸引張試験を行った．またゲルの重合時の温度挙動観察のために K 型熱電対を用いて測定を行い、ゲルの相転移温度測定には DSC を用いた．さらに作製したゲルの内部構造を観察するために SEM を用いて観察し、応答特性としてゲルの質量を相転移温度より高温側で時間毎に測定し、ゲルの溶媒放出能力と平衡状態に達する時間を評価した．以上の実験を行うことで PNIPAAm ゲルの材料特性評価を行った．

2章 理論

2-1 ゲルの定義と例

ゲル (gel) は本来、ラテン語で「凍らせる」を意味する GELA を語源とし、もともと高温では溶液状態 (ゾル, sol) のコロイド粒子や高分子物質が冷やされて流動性を失い、溶媒を含んだまま固化した状態あるいはその状態の物質を指す言葉であった⁽³⁾。現在のゲルについての理解は、“新版高分子辞典” 高分子学会編 (1998) によれば、「あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造を持つ高分子およびその膨潤体」と定義されている⁽²⁾。溶媒に可溶性ゾルがゲルに変化する現象をゲル化と定義する。ゲル化は架橋によりもたらされるが、網目状高分子構造の形成は必ずしも化学結合である必要はなく、水素結合のような二次結合力によっても可能であるため、一般にゲルとして分類される物質は多岐にわたる。

例えば、眼球組織の角膜、水晶体、硝子体は主にコラーゲンと酸性ムコ多糖類で構成されるゲルである。また、ところてん、こんにゃく、豆腐、玉子など食品として身近なところにゲルはたくさん存在している。さらに日用品としても乾燥材、衛生用品、化粧品、ソフトコンタクトレンズ、使い捨てオムツなどにも使用されている。

2-2 ゲルの特徴

ゲルという材料特有の特徴をまとめると、以下のようになる。

- (1) 親和性溶媒 (水など) との相互作用によって膨潤するが、架橋構造のため有限の膨潤性と体積を保持する。
- (2) 膨潤の度合い (膨潤度) は架橋密度と相関を持ち、架橋密度の増加とともに内部構造が密になり膨潤度は減少する。
- (3) 膨潤したゲルは固体と液体の中間の物質形態を有し、化学組成や作製方法など様々な要因によって粘性のある液体 (ゾル状) から、かなり硬い固体まで変化する。

これらの特徴に示されるように、ゲルは紙や布などの多くの有機物質とは異なり、水などの溶媒を極めて多量に吸収し内部に保持することができる。さらに、吸収・保持している溶媒を加圧などで短時間に放出することはないが周囲の環境の変化に応じて徐放するという特徴がある⁽⁴⁾。

2-3 ゲルの分類

ゲルの三大構成要素は高分子・架橋点・溶媒であり（図 2-1），一般的に以下のように分類される⁽¹⁾。

- (1) 形態・サイズによる分類
- (2) 網目を構成している高分子による分類
- (3) 架橋方式による分類
- (4) 溶媒による分類

形態・サイズによる分類では，微粒子状のマイクロゲル（マイクロゲル）と系全体が 1 分子のゲルであるような巨大分子化したマクロゲルがある．一般にゲルというとマクロゲルを指す⁽³⁾。

構成成分に着目すると，タンパク質や多糖類などの天然高分子を構成成分とする天然ゲルと，合成高分子を構成成分とする合成ゲルがある．また，生体成分と合成物を組み合わせて生体との適合性を高め，特別の生体機能を賦与して医療やバイオテクノロジーに用いることを目的としたハイブリッドゲルもある⁽¹⁾。

架橋方式によってゲル进行分类すると，次の二つに大別することができる。

- ① 化学結合（共有結合）によって架橋点を形成する。
- ② 水素結合やイオン結合による分子間相互作用や，高分子鎖の物理的な絡み合いによって架橋を形成する。

一般に前者は「化学ゲル」，後者は「物理ゲル」と呼ばれる（図 2-2）．化学架橋による化学ゲルは再度可溶化することができない（不可逆ゲル）のに対して，物理架橋による物理ゲルの多くは温度，溶媒組成，pH などの変化によってゾル-ゲルの 2 状態を可逆的にとることができる（可逆ゲル）．天然高分子の多くは物理ゲルである。

また，溶媒による分類では，水の場合ハイドロゲル（ヒドロゲル），非水性有機溶媒の場合リポゲル（油性ゲル），空気の場合エーロゲル，キセロゲルと呼ばれる。

以上まとめたものを表 2-1 に示した。

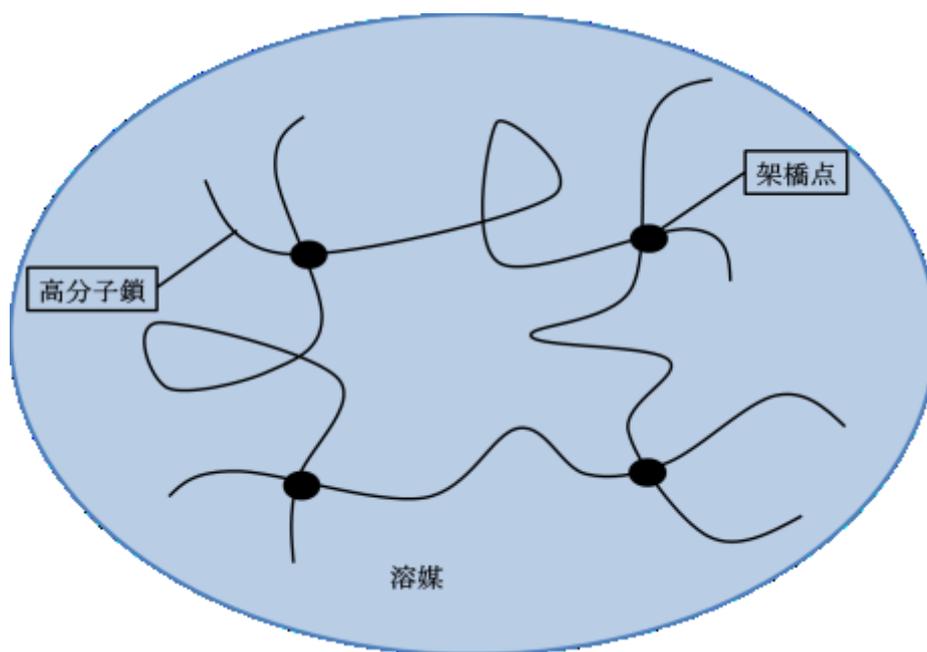


Fig.2-1 Structure of the gels.

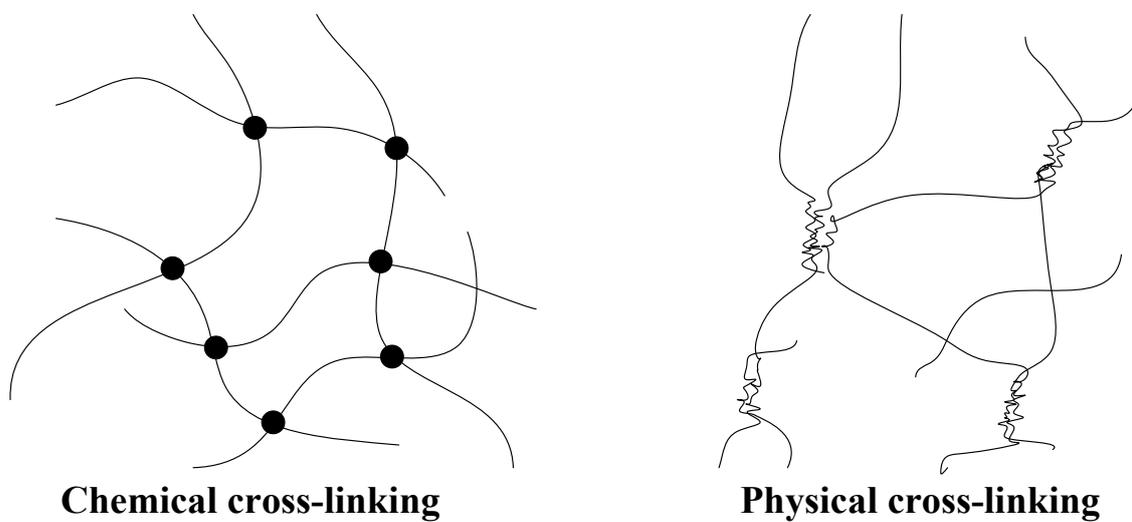


Fig.2-2 Chemical gel and Physical gel.

Table 2-1 Classification of the gels.

分類方法	呼称	例・特徴など
形態・サイズ	マクロゲル, バルクゲル	巨視的サイズ
	マイクロゲル, ゲル微粒子	ミクロン～サブミクロンサイズ
構成高分子	天然ゲル	タンパク質, 多糖類, 生体組織など
	合成ゲル	有機高分子など
	ハイブリッドゲル	
架橋方式	化学ゲル	共有結合による架橋点形成
	物理ゲル	分子間相互作用屋物理的絡み合いによる架橋点形成
溶媒	ハイドロゲル(ヒドロゲル)	水溶媒
	リポゲル(オルガノゲル)	油性溶媒
	エーロゲル, キセロゲル	空気溶媒

2-4 ゲルの生成

2-4-1 ゲルの三態

高分子は分子の集合体であるため、これを蒸気として飛散させるほど十分な熱エネルギーを与えると共有結合を破壊してしまい、高分子構造は壊れてしまう。つまり沸点は存在しない。融点については、これを示すもの（結晶性高分子）と示さないもの（非晶性高分子）があり、示すものでもその融点は低分子ほど明確でなく、かつ広い幅がある。ちなみに高分子の融点には T_m という記号が用いられる。 T_m が明確でなく幅があることは、高分子が低分子と異なって分子量が一定ではなく分布があること、しばしば分枝があること、立体配置の異なる繰り返し単位が混在することなど、分子構造に不均一性があることに起因する。高分子には沸点が観察されない代わりに、ガラス転移点 (T_g) が観察される。目で見ではっきりと観察するのは難しいが、硬いガラス状から柔らかいゴム状に可逆的に変わる現象である。全体の分子鎖が運動するようになる融点とは異なって、 T_g は非晶領域を形成している部分の分子鎖の運動が活発になることに対応するものであり、一般的に $T_g < T_m$ となる。図 2-3 は、非晶性高分子と結晶性高分子について温度に対して比容（密度の逆数）をプロットしたものであるが、 T_g が屈曲点として観察されるのに対し、 T_m は不連続な階段状のプロットとして観察される。この T_m の階段における熱の出入りは融解熱である。同時に図 2-2 は、温度によってその高分子がどのような状態にあるかを示している。非晶性高分子は T_g より低温では固体のガラス状態 A にあって硬くてもろい性質を示し、 T_g より高温になると弾力あるゴム状態 B を経てしだいに C の流動しやすい液体状態に移る。一方、結晶性高分子の曲線は、 T_g 以下の領域 D では非晶部分と結晶部分が混在していて強靱な固体状態にあり、 T_g と T_m の間の領域 E ではゴム状態の非晶部分と結晶部分が混在していて弾力ある固体の性質を示し、そして T_m 以上では弾力あるゴム状態 F を経て流動しやすい液体状態 G へと移っていくことを示している⁽⁴⁾。

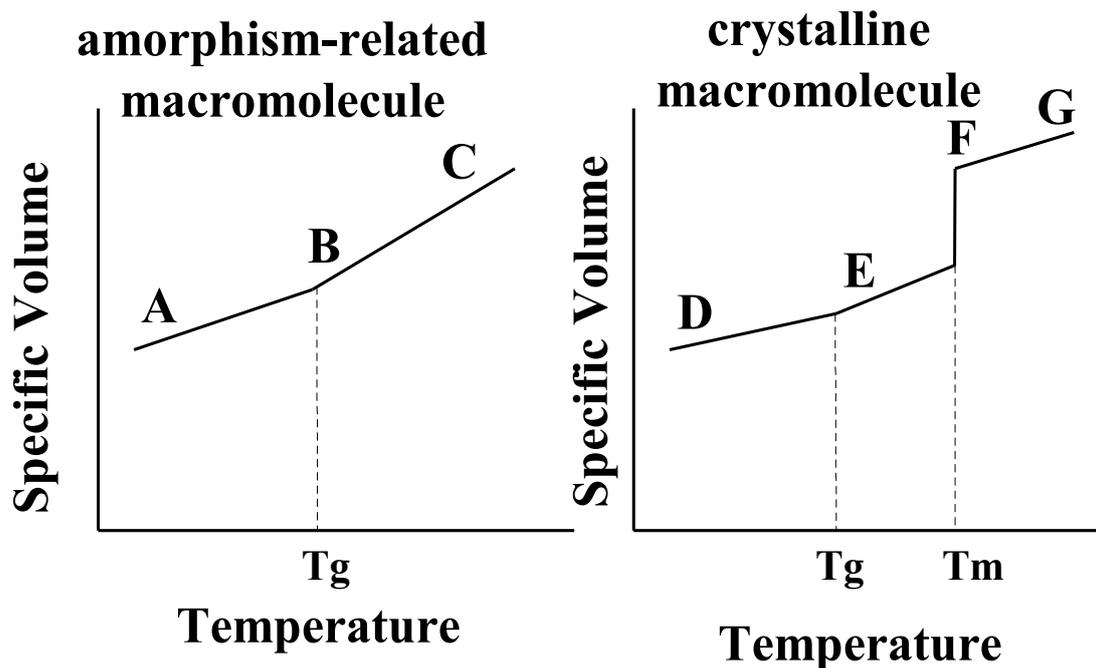


Fig.2-3 Temperature change of specific volume of Amorphous macromolecule and crystalline macromolecule.

2-4-2 物理的架橋ゲルの架橋方法

一般的に、ゲルの架橋方法には物理的架橋法と化学的架橋法がある。物理的架橋法は水素結合による架橋、イオン結合による架橋、配位結合による架橋などがある⁽¹⁾ (図 2-4) しかし、本研究で用いた PNIPAAm ゲルは化学的架橋法により作製するため、物理的架橋法については簡略化する。

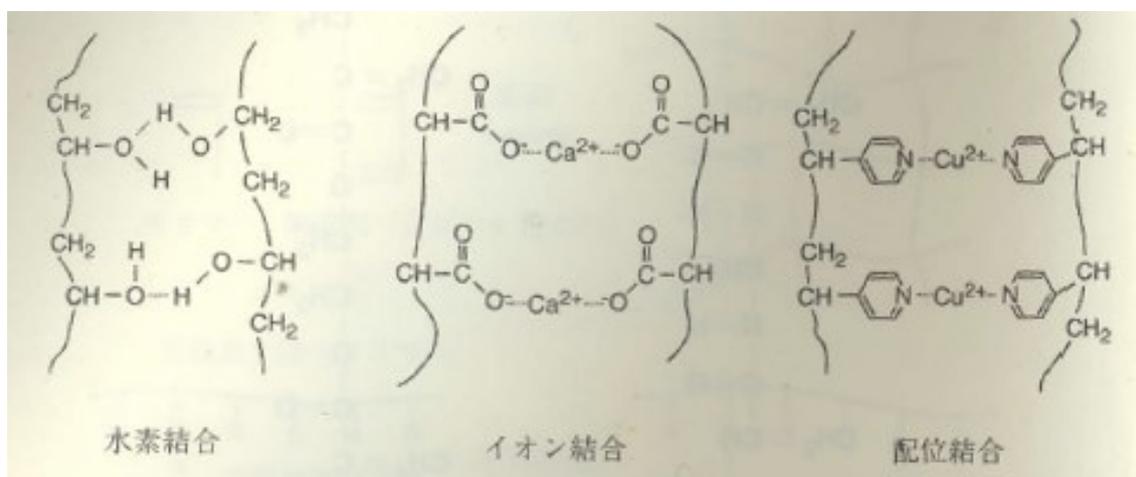


Fig.2-4 Cross-linking of the physical gel.

2-4-3 化学的架橋ゲルの架橋方法

本研究で用いた PNIPAAm 系のゲルは化学的架橋法によって作製する。化学的架橋法について以下に述べる。

化学架橋によるゲルの作製法には次の2通りがある⁽¹⁾。(図 2-5)

(A)重合と同時に架橋する。

(B)先に直鎖高分子を合成し、後から化学反応によって架橋する。

(A)の方法には、ジビニル化合物の存在下による付加重合反応（ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合など）と、多官能性化合物の重縮合反応がある。

付加反応の中では、ラジカル重合を用いることが最も一般的である。ラジカル重合には、熱重合（ラジカル開始剤による重合）、光重合、放射線重合、プラズマ重合などがある。とくに最も簡便で汎用的に使われる方法は、ラジカル開始剤による重合である。ビニルモノマーにジビニル化合物（架橋剤：cross-linking reagent）およびラジカル開始剤を加え、適当な溶媒中で重合する。溶液中の酸素がラジカル補足剤として作用するので、溶液を十分脱気または窒素などの不活性ガスで置換しておく必要がある。モノマーと架橋剤の組合せ、濃度、合成条件などにより生成されるゲルの性質が大きく変わる。本研究で使用した重合開始剤である APS は低温で反応を起こし NIPAAm や MBAAm などの二重結合の手をはずし、架橋させ高分子構造を形成する⁽⁵⁾。(図 2-6)

(B)の方法には、高分子の官能基を利用した架橋、放射線架橋、光架橋剤による架橋、プラズマ架橋などがある。(A)の方法に比べ、均一な網目構造を有するゲルが得られる⁽¹⁾。

本研究における架橋方法は(A)の方法であるため、(B)の方法に関しては省略する。

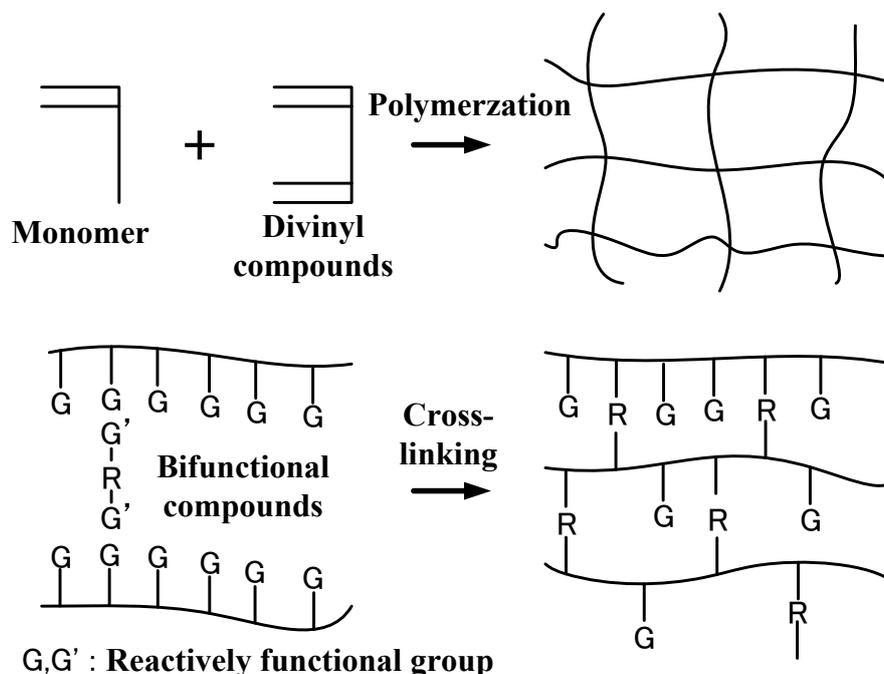


Fig.2-5 Mimetic diagram of the method of producing Chemical gel.

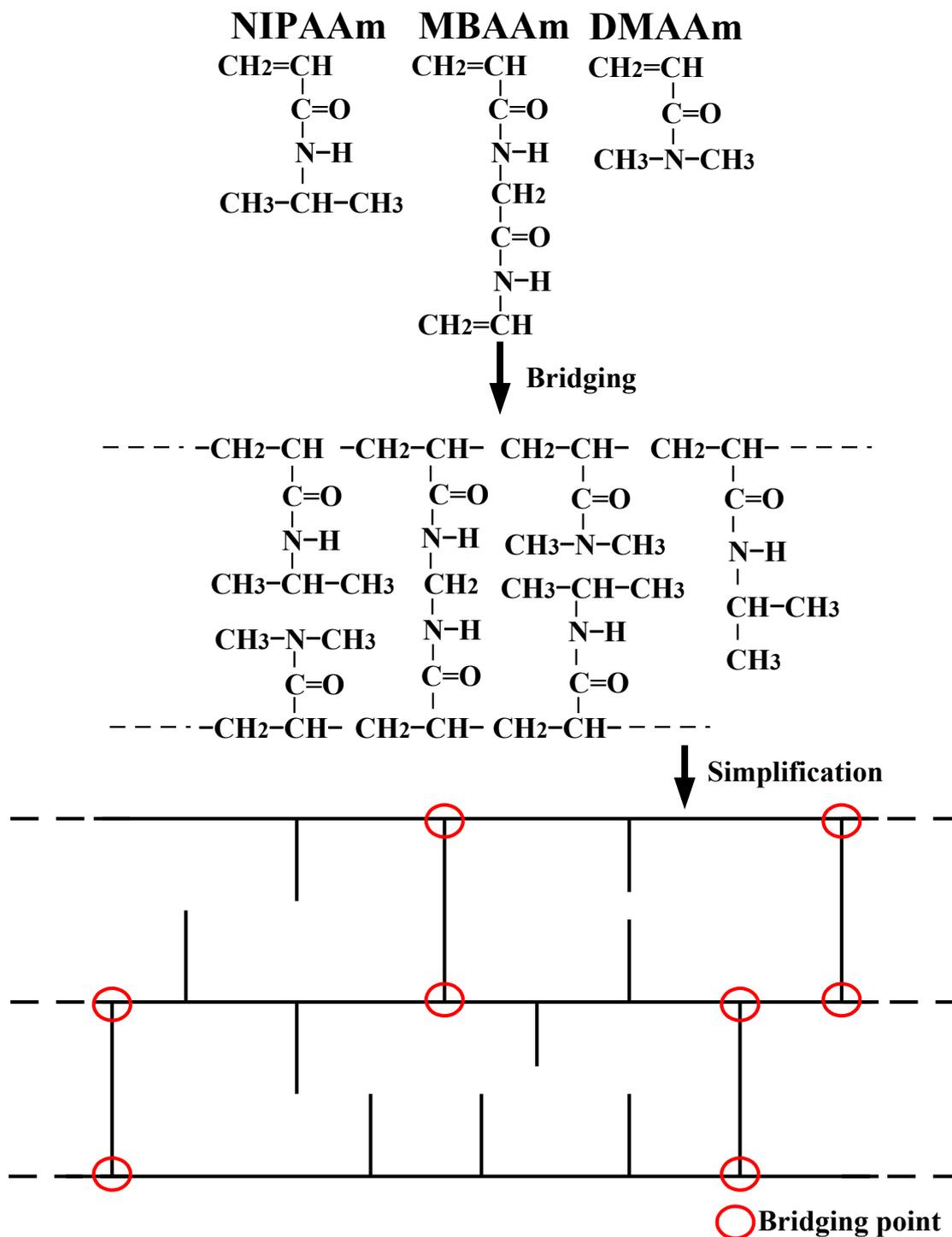


Fig.2-6 Gel structure by chemical crosslink.

2-5 ゲルの相転移現象

ゲルの相転移現象は1979年にMITのT.Tanakaによって発見、理論解析されたゲル固有の現象である。ゲルを構成している分子の各々の熱運動によってバラバラになろうとし、また互いに分子間力によって引き合っている。しかし、ゲルは水などと異なり、分子が繋がっているので無限に広がることはできず、ゲルは流動性がない。この違いはゲルの状態方程式を、Van der Waals やその他の気体の状態方程式と異なるものにしていく。以下にゲルの相転移理論について簡単に述べる。高分子電解質ゲルでは、クーロン力に由来する解釈と浸透圧に由来する解釈とがある。前者は、電解質ゲルのみに適用される解釈であるとされるため⁽⁴⁾、以下では一般的なゲルに適用される機構を説明できる浸透圧による解釈を述べる。

2-5-1 ゴム弾性による浸透圧

ゴムは高分子の三次元の網目からなっており、ゲルの溶媒を除いたものに相当する。ゴムの持つ弾性は、網目を構成している一本一本の高分子鎖の持つ弾性による。ここで高分子鎖モデルとして、長さが1の短い線分を自由に折れ曲がるジョイントで繋げたものを考える。この高分子鎖の二つの端を固定して、ジョイントをいろいろに動かしたときに高分子鎖がどれだけ数の異なったコンフィギュレーションをとりうるか、それが状態密度を決定する。この問題は、三次元のランダム・ウォークの問題と等価である。状態密度 W は、線分の数 n が大きいとき、両端間の距離 x の関数として、式(1)のガウス分布で与えられる。

$$W(x)d^3x = \exp\left(-\frac{3x^2}{2nl^2}\right)d^3x \quad (1)$$

$W(x)4\pi x^2 dx$ は $x \sim \sqrt{nl}$ に極大値をとる。したがって、高分子鎖は平衡状態では、ランダム・ウォークの平均のコンフィギュレーション ($x \sim \sqrt{nl}$) にあり、高分子鎖を引っ張れば縮む力が生じ、押せば伸びようとする力が生じる (図 2-7)。一本の高分子鎖に働く浸透圧は、

$$\Pi_{el} = \frac{-\partial \left[kT \ln \left\{ \frac{W(x)dx}{W(x_0)dx_0} \right\} \right]}{\partial V} \quad (2)$$

$$= \frac{2}{3x^3} kT \left\{ \left(\frac{x_0}{x} \right)^3 - \left(\frac{x_0}{x} \right) \right\} \quad (3)$$

式(3)で、 $x > x_0$ ならば圧力は負、 $x < x_0$ ならば正になることを示す。高分子の長さ x を体積 $V=x^3$ に直すと、

$$\Pi_{el} = \frac{2}{3V_0} kT \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right) - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (4)$$

となる。Vo はランダム・ウォークの状態（以下，標準状態）でのゲルの体積である。式(4)の第一項は一個の気体分子の圧力と同じであり，高分子における重心の並進の自由度によるものである。第二項はフックの法則に従うバネの圧力と等価である (F=-kx)。

このような高分子を架橋してゲルを形成すると，その圧力は，

$$\Pi_{el} = \nu kT \left\{ \left(\frac{\phi}{2\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} \quad (5)$$

となる。これがゲルのゴム弾性による浸透圧である。ここで， ν は標準状態における単位体積あたりの高分子の数である。また， ϕ はゲル中でのゲル網目の体積分率を表し，体積

と一対一の関係にあり $\phi = \phi_0 \frac{V_0}{V}$ (ϕ_0 は標準状態でのゲル網目の体積分率) である。式(5)

の第二項に”2”が付けられたが，これは高分子が架橋により他の高分子と結合し固定されるので，その自由度が減るためである⁽⁶⁾。

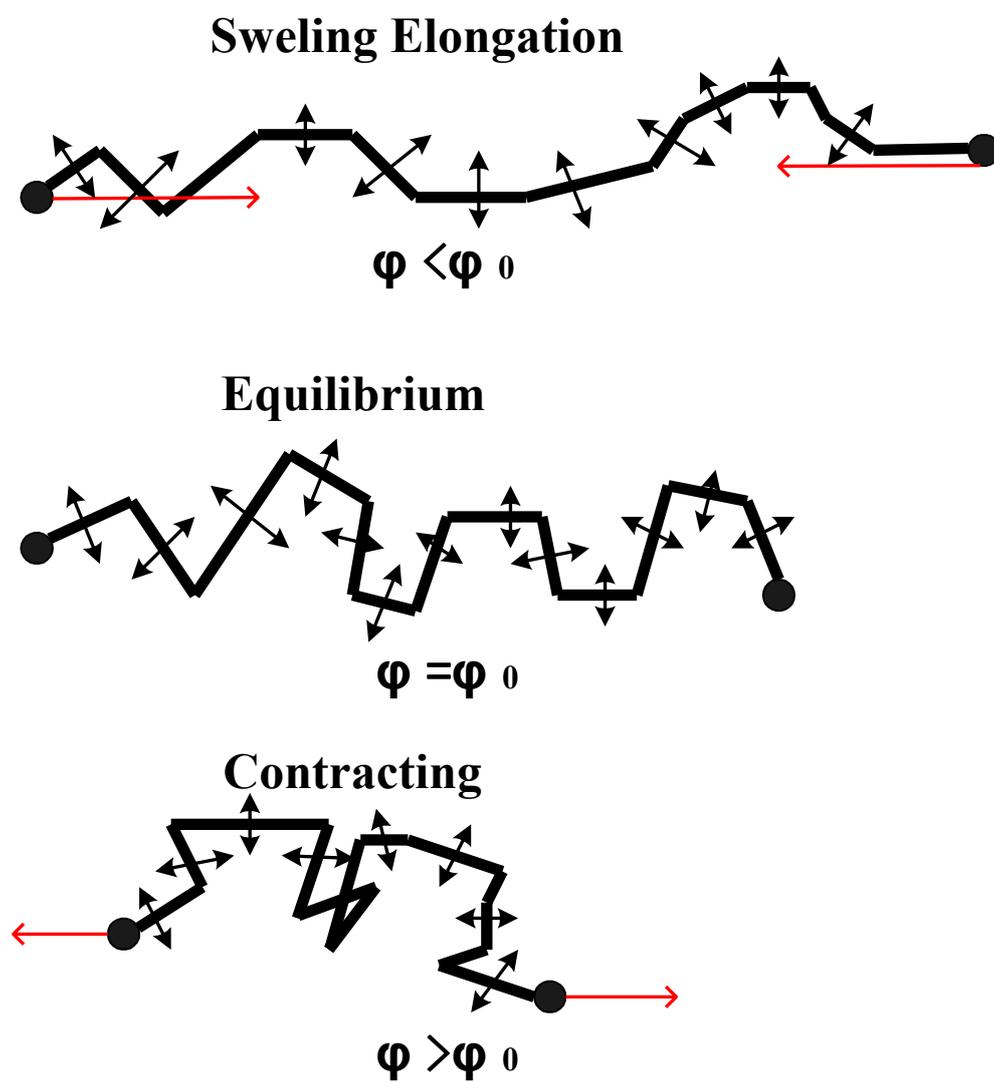


Fig.2-7 Seepage pressure by rubber elasticity.

2-5-2 高分子セグメントと溶媒との相互作用による浸透圧

ゴム弾性の論理の中では、高分子と高分子、高分子と溶媒の間の相互作用は無視している。実際には、高分子の他の高分子に対しての親和性は、溶媒に対する親和性と異なる。前者の方が大きければゲルは縮もうとし、後者が大きければゲルは膨潤しようとする（図2-8）。高分子のセグメントが他のセグメントと接触しているときの自由エネルギーを ΔF_{pp} 、セグメントと溶媒、溶媒と溶媒との接触の自由エネルギーをそれぞれ ΔF_{ps} , ΔF_{ss} とすると、ゲルにはたらく相互作用の浸透圧は、

$$\Pi_{mix} = -\left(\frac{\Delta F}{2v_0}\right)\phi^2 \quad (6)$$

ここで、

$$\Delta F = \Delta F_{pp} + \Delta F_{ss} - 2\Delta F_{ps} \quad (7)$$

である。また、 v_0 は溶媒一個の体積を表す。式(6)の中の ϕ^2 の項は、高分子セグメントが、他の高分子のセグメントと接触する確率を表す。相互作用の自由エネルギー ΔF は、ゲルや溶媒の組成によって変化する⁽⁶⁾。

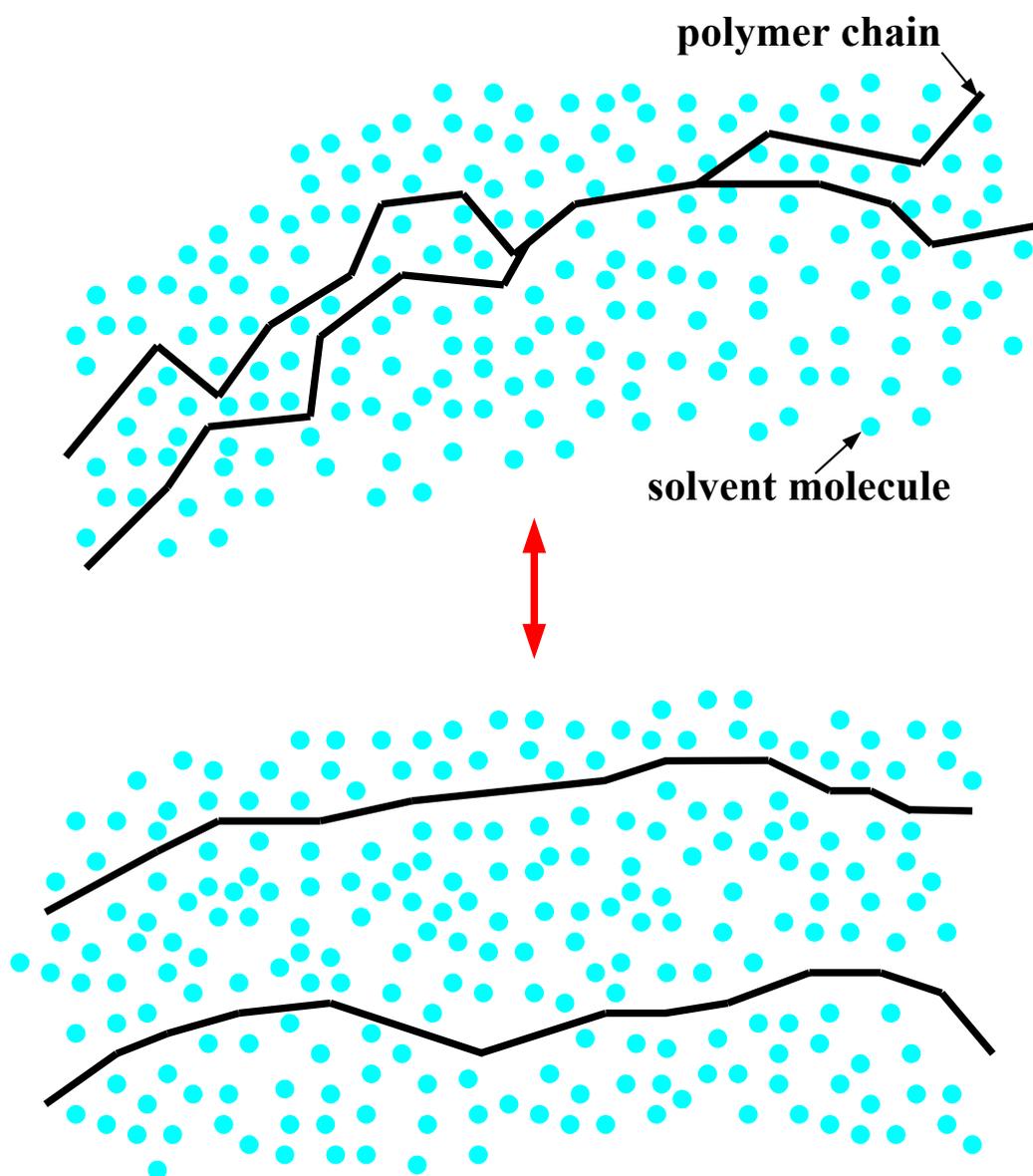


Fig.2-8 Seepage pressure by interaction with polymer and solvent.

2-5-3 高分子と網目中の対イオンによる浸透圧

ゲルの相転移にとって、網目がどれだけイオン化しているかが大変重要な役目を果たす。それは対イオンの生み出す浸透圧に起因する。例えば、ゲルの網目が負にイオン化していると考え、ゲル全体の電荷はゼロなので、網目の電荷と等量の電荷をもった対イオンが網目の中に存在し、動きまわっている。これらの対イオンはゲルの外にはほとんど存在しないので、ゲルの表面で大きな濃度勾配ができ、ゲルの外に拡散しようとする。しかし、拡散を始めるとゲルの表面に電荷の二重層ができ、それが内向きの電場をつくり、ゲルの内外にポテンシャル差を生み出す。これはドナーポテンシャルと呼ばれ、対イオンはゲルの中に閉じ込められている。自由な気体分子が箱の中に閉じ込められているようなもので、このような対イオンはゲルの”壁”（ドナーポテンシャルの壁）に圧力 Π_D を及ぼす（図2-9）。

$$\Pi_D = f\nu kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \quad (8)$$

ここで、 f は高分子一本あたりの対イオンの数であり、 $f\nu$ は標準状態における単位体積あたりの対イオンの数に相当する⁽⁶⁾。

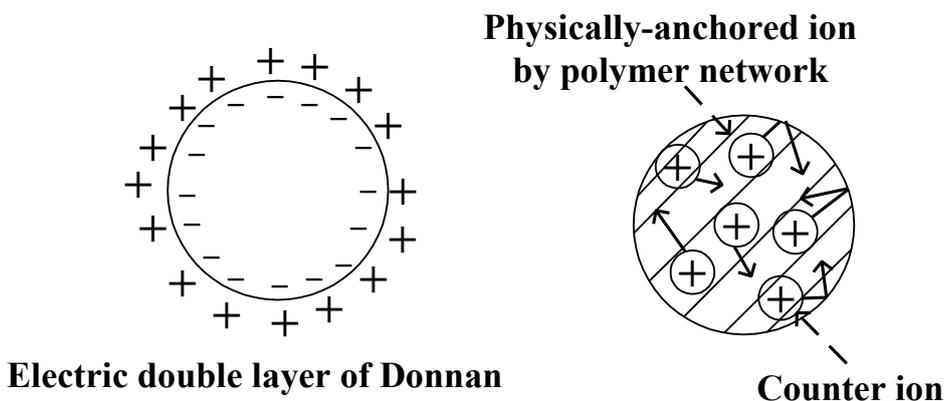
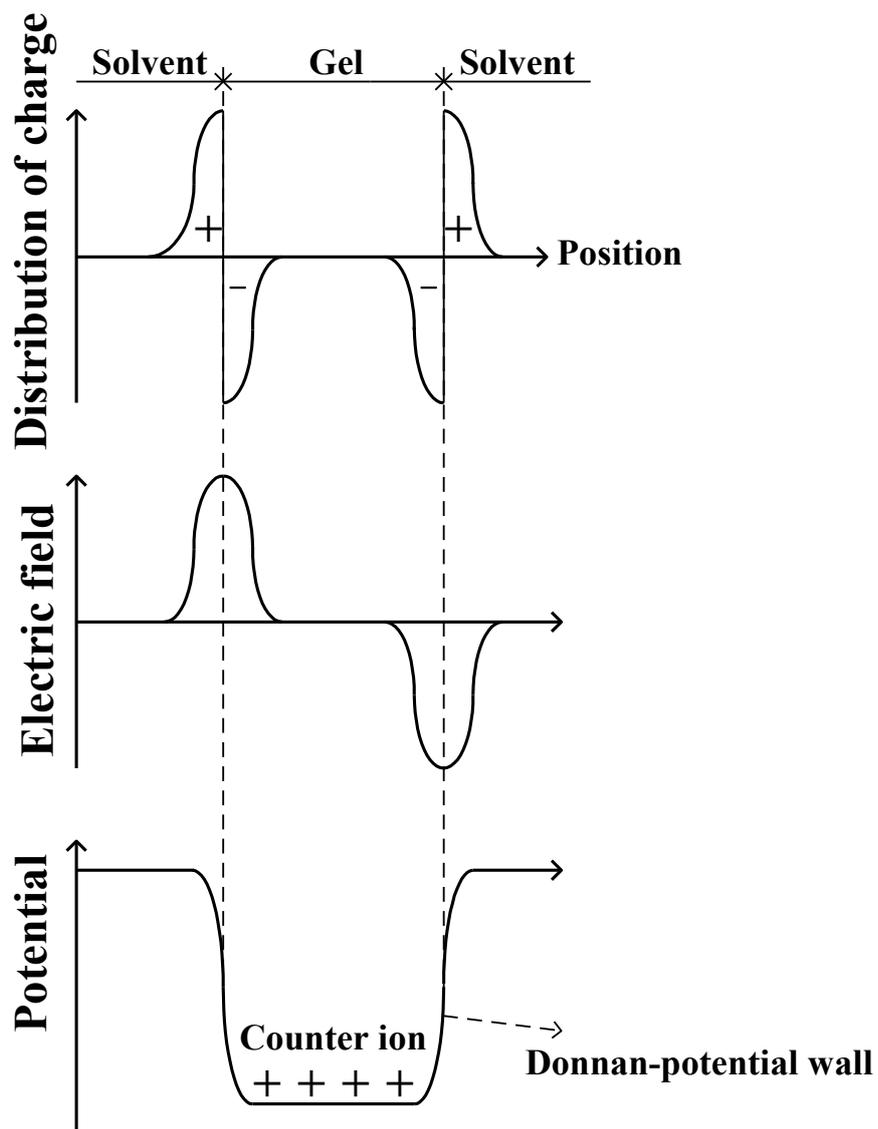


Fig.2-9 Seepage pressure by counter ion.

2-5-4 高分子網目と溶媒の混合エントロピによる浸透圧

固液二相混合物質であるゲル内部では、各々の存在によって互いが束縛しあったエントロピの高い状態にある。そこで、このエントロピに起因する浸透圧についても考慮する必要がある。いま、標準状態の網目と一定の体積の溶媒があるとする。これは、自由エネルギーを計算する際の基底状態を決める。網目を標準状態の体積 V_0 から最終の体積 V まで変化させる。溶媒を最終の体積にする。このときのエントロピ変化が混合エントロピと呼ばれる。配位によるエントロピ変化 ΔS は、

$$\Delta S = n \cdot \ln(1 - \phi) \quad (9)$$

式(9)のように近似できる。ここで、 n は溶媒分子の数である。混合エントロピによる浸透圧 Π_E は、

$$\Pi_E = \frac{-\partial(kT\Delta S)}{\partial V} \quad (10)$$

$$= \left(\frac{kT}{v_0} \right) [\ln(1 - \phi) + \phi] \quad (11)$$

となる。ここで、 $n = \left(\frac{V}{v_0} \right) (1 - \phi)$ なる関係を用いた。この浸透圧はセグメント数をパラメ

ータとした温度と体積分率の関数であり、セグメント数が大きいほど、高い体積分率での Π_E の起伏は平坦化していく⁽⁶⁾。

2-6 高分子ゲルの状態方程式と相図

2-5 からすべての浸透圧の項が揃ったので、以下に全部を加えてまとめる。高分子ゲルの状態方程式は、先の項で述べた四つの圧力の和として表される。このように組み立てられた状態方程式は、式(12)で表される。

$$\begin{aligned} \Pi = \nu kT \left\{ \left(\frac{\phi}{2\phi_0} \right) - \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{3}} \right\} - \left(\frac{\Delta F}{2\nu_0} \right) \phi^2 + f \nu kT \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right) \\ - \left(\frac{kT}{\nu_0} \right) [\ln(1-\phi) + \phi] \end{aligned} \quad (12)$$

ここで、 Π は高分子ゲルの浸透圧である。この式(12)から、ゲルの平衡状態における性質をほぼすべて引き出すことができる。ここで、ゲルが水などの液体中で平衡状態にあるとすると、式(12)をゼロとすることにより、式(13)が得られる。

$$\begin{aligned} \tau = 1 - \frac{\Delta F}{kT} = \frac{2\nu\nu_0}{\phi^2} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - \left(\frac{1}{2} + f \right) \left(\frac{V}{V_0} \right) \right] \\ + \frac{2 \left\{ \ln(1-\phi) + \phi + \frac{\phi^2}{2} \right\}}{\phi^2} \end{aligned} \quad (13)$$

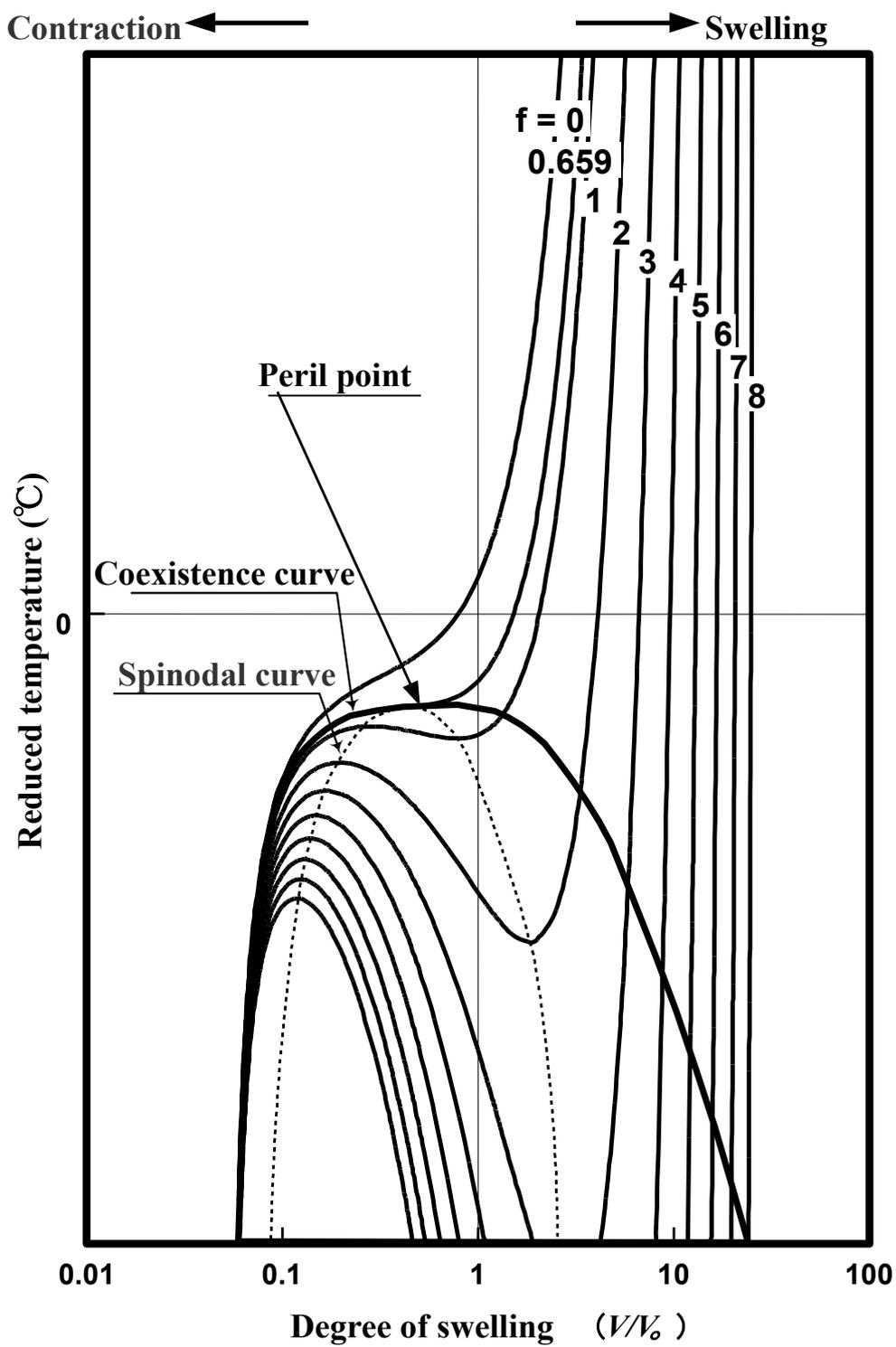
ここで式(13)の左辺 τ は換算温度と呼ばれ、 T と ΔF が含まれることからわかるように、絶対温度と溶媒組成の関数である。このことは、温度を変えることと、溶媒組成を変えることは物理的に同じ意味であることを示している。図 2-8 には、式(13)をもとに、換算温度とゲルの膨潤度の関係を、架橋点間高分子の持つ対イオンの数を表す f の種々の値に対して示した。ここで、ゲルのポリマー濃度 ϕ と体積は反比例の関係にあることを用いた。 $f=0$ 、すなわちゲルがイオン化していない場合、ゲルの膨潤度は、換算温度の変化とともに単調に変化する。一方、 f が 0.659 より大きい場合、すなわち架橋点間高分子が平均として 0.659 より多くイオン対を持つゲルでは、換算温度が変化すると膨潤度に極大値と極小値を持つマクスウェルのループがみられ、エネルギー的に等しい点が現れる。このエネルギー的に等しい点を結んだ曲線は共存曲線と呼ばれる。また、極大値と極小値を結んだ曲線はスピノーダル曲線と呼ばれ、この曲線の内側では、ゲルはマイクロ相分離を起こし、もはや安定にはその状態を保つことはできない。さらに、 f の値が大きくなると、ゲルの不連続な膨潤度変化の度合が大きくなり、不連続な変化がみられる。このことから、換算温度は低くな

ることが図 2-8 よりわかる。図 2-8 は、また高分子ゲルについての相図と考えられ、ゲルの体積、温度および圧力の関係を示している。このように、高分子ゲルにおいても、水が液体と水蒸気の間を相転移するように、膨潤状態と収縮状態の間を相転移し、水の過冷却状態に対応した準安定状態がある事が図 2-8 よりわかる⁽⁶⁾。

表 2-2 には、高分子ゲルと水などの液体との相転移における対応関係を示した。液体の温度 (T) に対応するものは、高分子ゲルの場合、換算温度 (τ) であり、絶対温度のみならず溶媒組成の関数でもある⁽⁷⁾。

Table 2-2 Correspondence relations of gel and fluid.

流体 (水など)	ゲル
圧力 (p)	浸透圧 (π)
温度 (T)	温度・溶媒組成 ($\tau = 1 - \Delta F / KT$)
体積 (V)	ゲル体積 (膨潤度) (V / V_0 or ϕ_0 / ϕ)
気体状態	膨潤状態
液体状態	収縮状態



Fi

g.2-10 Theory curve of gel swelling.

2-7 コイル・グロビュール転移

ある種の高分子は、低温では水に溶解し透明な溶液となるが、これを昇温させていくとある温度で不溶化して白濁するか沈殿を生じ、相分離する。この相分離を引き起こす温度は下限臨界溶液温度 (LCST) と呼ばれる相転移温度 (T_p) である。相転移温度を 32°C 近傍にもつ PNIPAAm (ポリ N-イソプロピルアクリルアミド) は、相転移温度以下ではアミド結合部位と水との強い相互作用により高分子鎖は水和して引き延ばされ、ランダムコイル状のコンホメーションをとる。また、相転移温度以上では脱水和を起こし、疎水性相互作用により高分子鎖が凝集したグロビュール状態となる⁽¹⁾。(図 2-11)

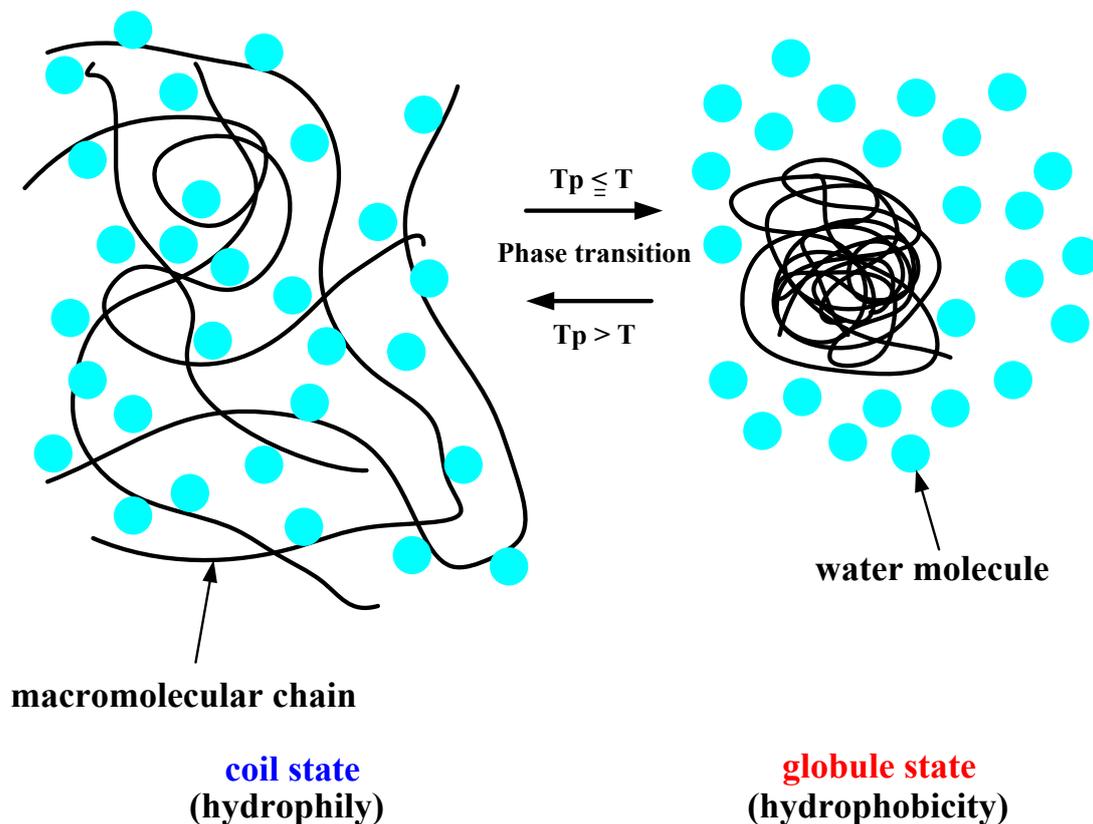


Fig.2-11 Coil-globule transition.

ここで疎水性相互作用について述べる。液体の水では、協同的な水素結合によって氷状の構造の水分子 (cluster) が生成され、非会合の液状水分子と混合して系を形成している。これらの cluster の寿命は短く、形成するやいなや崩壊するが、再び周囲の水分子と水素結合することにより新しい cluster を形成する⁽¹⁾。(図 2-12)

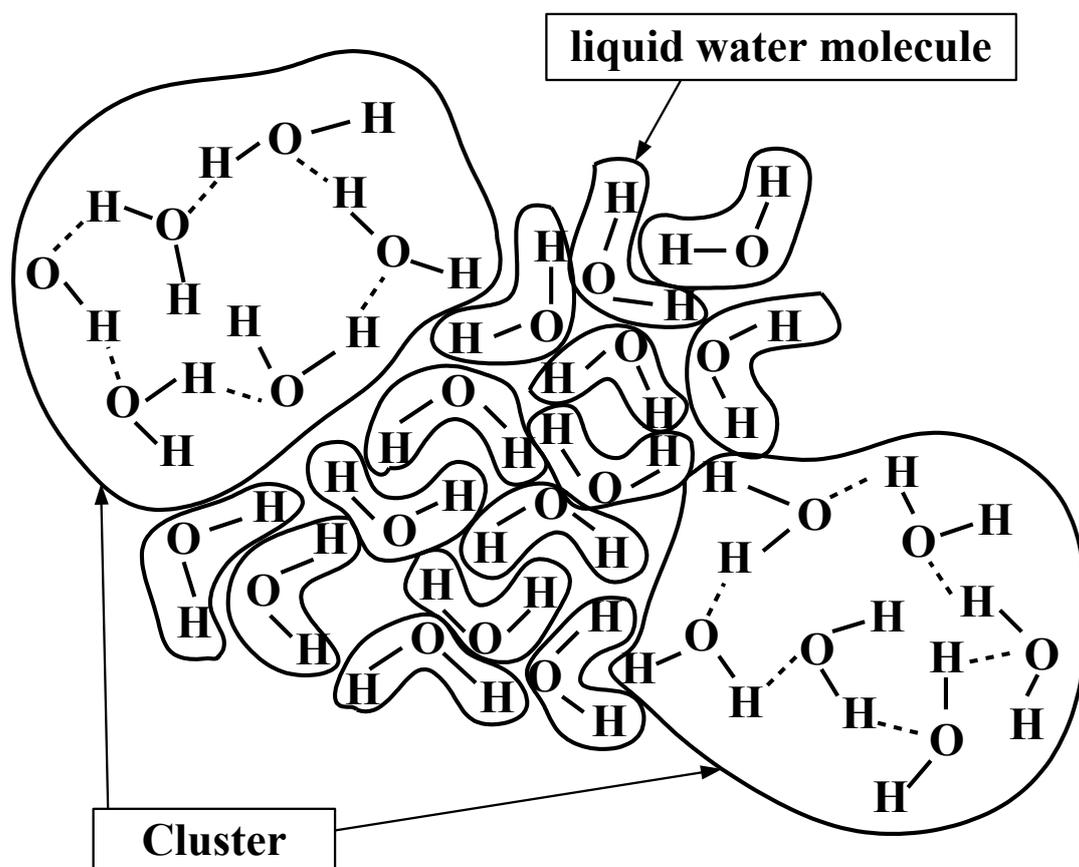


Fig.2-12 Flickering-cluster model
(G.Nemethy and H.A.Scheraga:J.Chem. Phys. 36(1962)).

このような特別の構造を持つ水中に非極性分子などの疎水性分子が導入された場合を考える。疎水性分子の周囲の水は分子から離れて互いに強く結合しようとする。さらに、疎水性分子の近傍では熱運動による水分子の衝突から cluster を保護する作用が働くため、cluster が比較的容易に形成される。このため、疎水基の周りには構造的な水和殻 (iceberg) が形成される (図 2-13(1))。この水和殻の生成を疎水性水和と呼ぶ。iceberg の形成はエンタルピー的には有利であるが ($\Delta H < 0$)、規則性の高い構造をしているためエントロピーは減少して不利である ($\Delta S < 0$)。全体で見ると後者の寄与が大きいため、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad (14)$$

となり、系全体の自由エネルギー変化としては不利な現象となる。

この状況は疎水性分子一個に着目した場合であるが、実際の過程では多数個の分子が対象になるため、事態は変化する。すなわち、不利なエントロピーを有利にする方向に系が移動して (図 2-13 の(1)から(2)の状態をとろうとする)、複数個の疎水性分子が集まることで規則性を減少させようとする変化が起こる。この変化は、 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ なので、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (15)$$

となり、有利な変化となる。この相互作用を疎水性相互作用と呼ぶ⁽¹⁾。

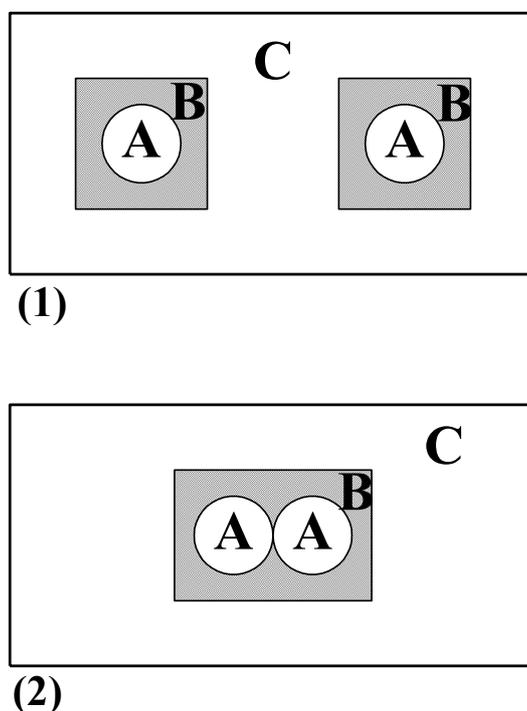


Fig.2-13 Pattern diagrams of hydrophobic interaction
(A : hydrophobic molecule B : iceberg C : water molecule)

2-8 IPN 構造(ダブルネットワーク構造)ゲル

ゲルを素材として捉えた場合，そのほとんどが他の素材に比べ強度的に弱く，限られた範囲にしか利用できないという欠点を持っている．PNIPAAm ゲルもその1つである．ここでは，ゲルに IPN (Interpenetrating Polymer Network ; 相互浸潤網目) 構造を持たせることにより作製される，超高強度ゲルについて紹介する．

IPN は，異なった種類の架橋網目が化学的な結合を持つことなく独立に存在する状態でお互いに絡み合った構造を有している (図 2-14)．どちらか一方が架橋されておらず直鎖状高分子の場合は Semi-IPN としばしば呼ばれる．

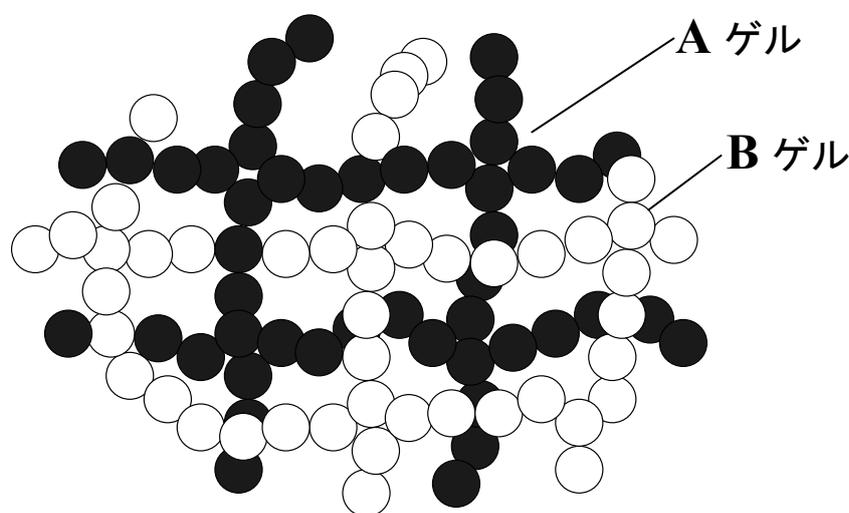


Fig.2-14 IPN structure.

このような構造のゲルを得るには，まず，第一のゲル（基板となるゲル）を作製し，乾燥後第二のゲルの架橋剤，開始剤を含むモノマー水溶液に浸漬し，2度の重合を行うことによって，1つのゲル中に独立した2つの網目を有するゲルを得ることが出来る．長田ら⁽¹⁶⁾は，こうして得られたゲルを「ダブルネットワークゲル (DN ゲル)」と呼んでいる．彼らの作製した DN ゲルは，圧縮や切断に対してきわめて高い機械的強度(高含水率を保ちながら MPa オーダーの高い圧縮破断強度)を示した．またダブルネットワーク化によって得られたゲルの圧縮破断強度は，それぞれのゲルが持つ強度の単純な和にはならないことが報告されている⁽¹⁾．

このような機械的強度に優れる DN ゲルを得るためには，第一のゲルと第二のゲルのモル比と，それらの架橋密度が重要なパラメータになる．前者に関しては，第二のゲルの第一のゲルのモル比が数十倍の範囲にある必要がある．これは従来の IPN 構造のハイドロゲルとは対照的である．後者に関しては，第一のゲルの架橋密度が高く，第二のゲルの架橋密

度が低いことが必要である。第二のゲルが高度に架橋されることは、作製された DN ゲルの機械的強度を低下させる原因になる。以上のような条件で作製された場合、様々な組み合わせにおいて、高い機械的強度を有するハイドロゲルが得られる⁽⁸⁾。

このように作製された DN ゲルが高い機械的強度を有する原因は、緩く架橋された第二のゲルが応力を効果的に消滅させる働きをしていると考えられている。ゲルに応力が加わった場合、クラックの成長を防ぐために流動性の高い第二のゲルの高分子鎖が、コンホメーションを変形させる、または物理的なもつれ点を滑らすことにより、クラックのエネルギーを吸収する。このことによって、応力が局所に集中せず効果的に緩和させられることが高強度を有する原因と考えられている⁽⁸⁾。

3章 試験片作製

3-1 試験片材料

本研究に用いたゲルは、母材に NIPAAm (N-イソプロピルアクリルアミド) (和光純薬工業(株)) を用いており、添加材として相転移温度の変化を誘起する N,N-DMAAm (N,N-ジメチルアクリルアミド) (和光純薬工業(株)) を添加した。架橋剤に N,N'-MBAAm (N,N'-メチレンビスアクリルアミド) (ナカライテスク(株))、分散剤に MP (N-メチル-2-ピロリドン) (ナカライテスク(株))、重合開始剤に APS (ペルオキシ二硫酸アンモニウム) (ナカライテスク(株))、重合促進剤に N,N,N',N'-TEMED (N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミン) (ナカライテスク(株))、溶媒に蒸留水を用いて試験片を作製した。

DMAAm の添加量と材料特性の関係を評価するために、ゲルを NIPAAm:DMAAm =10:x の比率で作製し、作製したゲルの試料名を NDx(x=0~3)と設定した。本研究で用いる PNIPAAm ゲルは化学重合によって作製するため、合成時の水分量によって材料特性が変化することが考えられる。そのため、合成時の水分量を 60, 70, 80wt%の3条件とし、ゲルを作製した。作製した試験片における各々の混合比率を表 3-1 に示す。サンプル名の D.W.60%, D.W.70%, D.W.80%は合成時の水分量がそれぞれ試験片全体の 60wt%, 70wt%, 80wt%であることを示している。今回、試験片作製のために用いた組成は当研究室で最も強度が得られた架橋剤, 分散剤, 重合開始剤の添加量の組み合わせを用いた。また重合促進剤は材料量に応じて 1~3 滴程度滴下した⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

Table 3-1 Weight percentage of material mixture : [wt%].

	NIPAAm	MBAAm	MP	APS	DMAAm	D.W.
ND0	31.3	1.2	5.0	2.5	0.0	60
ND1	29.0	1.2	4.6	2.3	2.9	60
ND2	27.0	1.1	4.3	2.2	5.4	60
ND3	25.3	1.0	4.0	2.1	7.6	60
ND0	23.4	0.9	3.7	1.9	0.0	70
ND1	21.7	0.9	3.5	1.8	2.2	70
ND2	20.2	0.8	3.2	1.7	4.0	70
ND3	19.0	0.8	3.0	1.5	5.7	70
ND0	15.6	0.6	2.5	1.3	0.0	80
ND1	14.5	0.6	2.3	1.2	1.4	80
ND2	13.5	0.5	2.2	1.1	2.7	80
ND3	12.6	0.5	2.0	1.0	3.9	80

3-2 試験片作製方法

本研究で用いたゲルの作製方法は以下のとおりである。表 3-1 の材料混合比で APS 以外の材料を混合し、超音波洗浄機 USD-1 (アズワン株式会社製) (図 3-1) で十分攪拌する。その混合液を氷水にて冷却する。この作業は、混合液が冷却されていないと APS を加えた際に重合が進行し、型に入れる前にゲル化してしまうことを防ぐために行う。その後、APS を加えて再び攪拌し、再度氷水にて冷却後 TEMED を材料量に応じて数滴加え、軽く攪拌した後に型に流し込みゲル化させる。ゲル化の過程で、冷蔵保管庫 (5°C) に約 20 時間保持することで重合させ、PNIPAAm ゲルが完成する。作製したゲルを蒸留水中にて 2 日間浸漬し、数時間ごとに新しい蒸留水と取り替えることによって未反応物質を除去し、ゲルを十分に膨潤させて試験片とした。試験片作製の手順を簡略化したものを図 3-2 に示す。



Fig.3-1 Ultrasonic cleaning process machine.

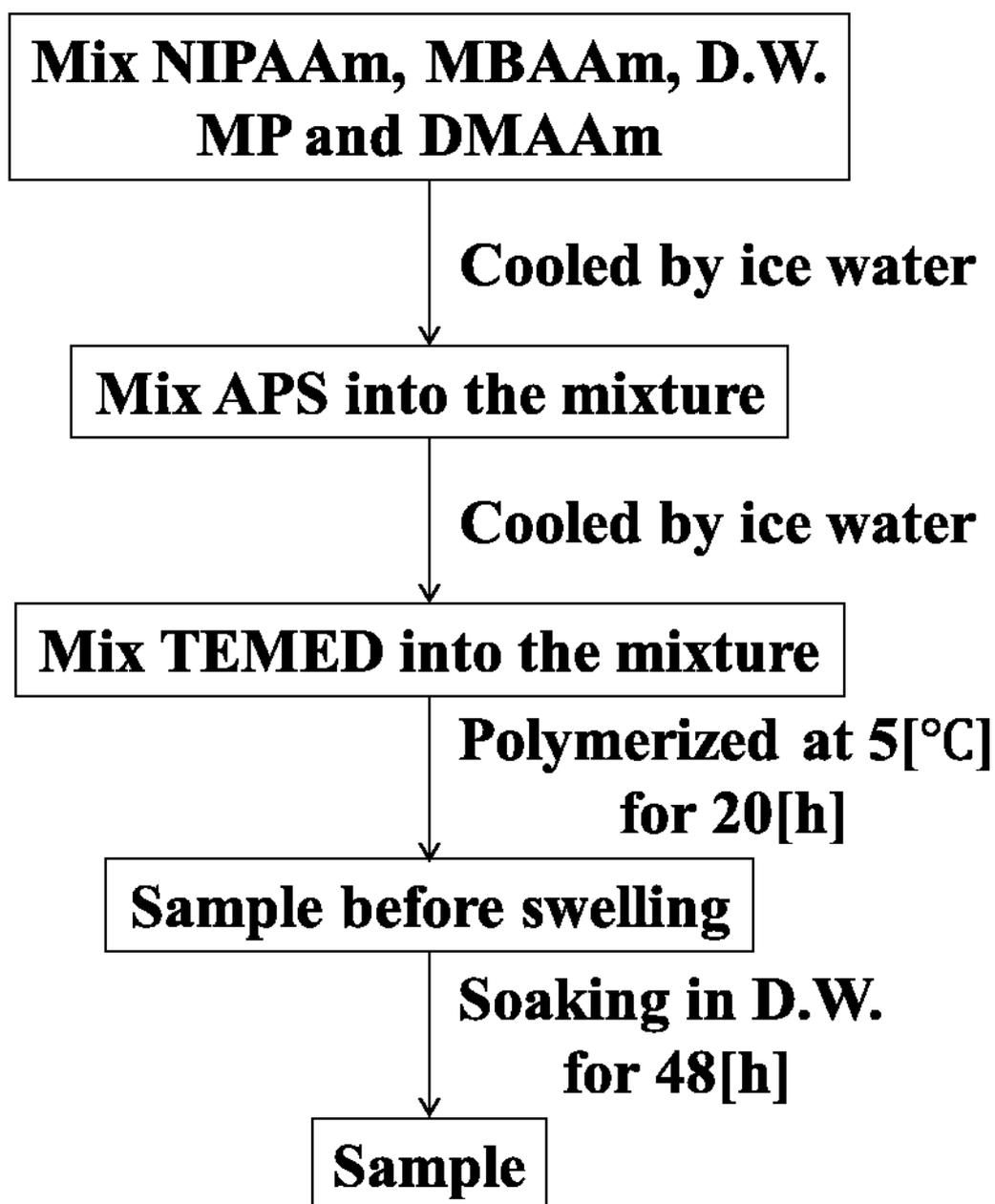


Fig.3-2 Process of gel preparation.

3-3 試験片形状

3-3-1 引張試験片

ゲルはゴムなどと同様にポアソン比が大きく、外力によって非常に大きな変形を示す。そのため引張試験では負荷が増加するにしたがって試験片の表線間のみならず、試験機に取り付けた部分も大きく変形し、測定された伸びは標線間距離の真の伸びと異なるものになりやすい。そこで、引張試験用のゲルの型形状は当研究室にて考案、作製したダンベル平板状の型を使用した。型の材質として温度伝導性の優れた金属製の型を用いると重合の際に不具合を生じると考えられる。そのため、シリコーンの型を用いて試験片を作製した。図3-3に形状を示す。

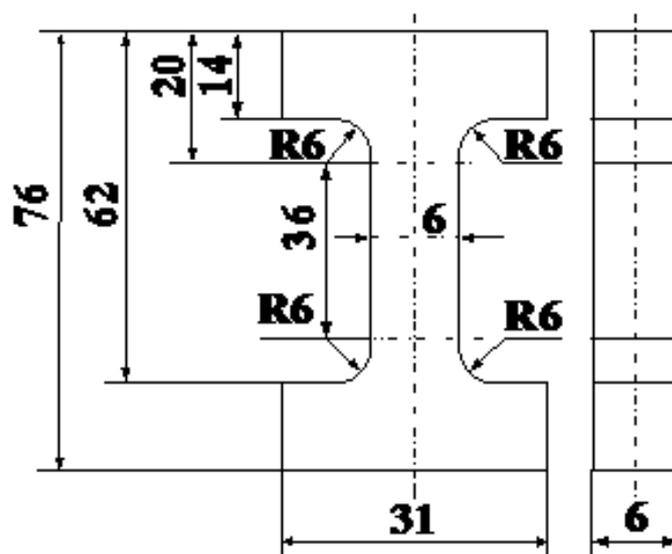


Fig.3-3 Shape and size of mold for tensile test : [mm].

3-3-2 質量変化試験片

PNIPAAm ハイドロゲルの質量変化試験用ゲルは、アクリル板にて作成した型を用いて15mm×15mm×15mmの立方体（図3-3）形状のゲルを作製した。図3-4に使用した型を示す。

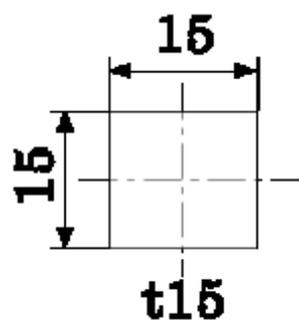


Fig.3-4 Shapes and size of molds for response test : [mm].

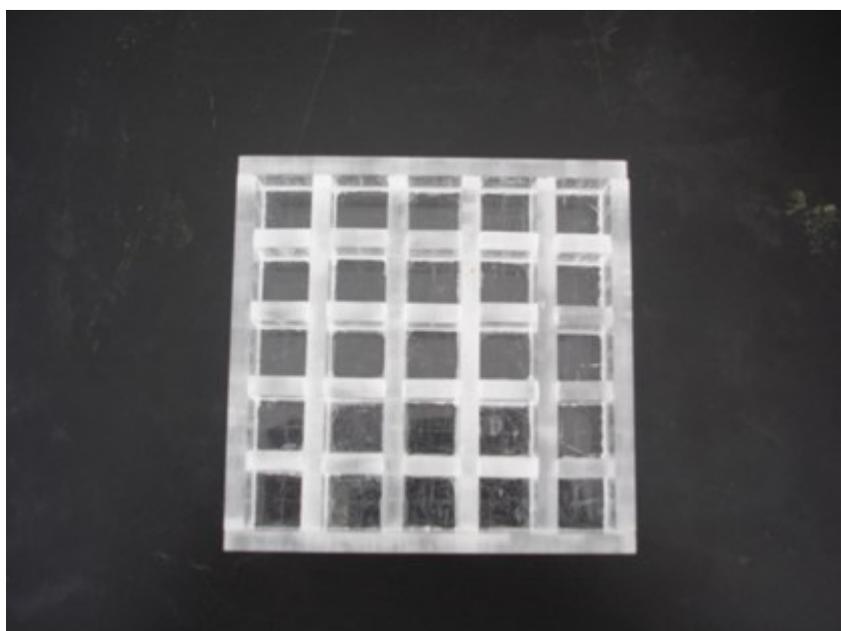


Fig.3-5 Mold for response test.

4 章 実験方法および実験装置

本研究では、PNIPAAm ゲルの相転移温度を DSC（示差走査熱量計）測定によって評価した。作製したゲルの力学的特性を評価するために単軸引張試験を行った。また、重合時の温度挙動を観察するために K 型熱電対による計測を行い、ゲルの内部構造を SEM によって観察した。さらに、応答性評価としてゲルの質量変化試験を行った。各実験の概要を以下に示す。

4-1 DSC（示差走査熱量計）測定

3 章の表 3-1 の組成で作製したゲルの相転移温度 (T_p) を測定するため、DSC 測定を行った。まず、DSC 測定用アルミニウム容器を電子天秤（図 4-1）にのせ、その質量を計測し、測定値をゼロとする。DSC 曲線を一般化するために、測定試料を DSC 測定用アルミニウム容器に入れ、電子天秤で質量を計測する。また、測定試料の質量の 2 倍程度 ($\pm 0.5\text{mg}$) のアルミナ粉を前述と同様にして DSC 測定用アルミニウム容器に入れる。その後、測定試料と基準物質を示差走査熱量計 DSC-50 ((株)島津製作所製) (図 4-2) にセットした。窒素ガスを 20ml/min で流入するように調節し、流量が安定したら測定プログラムをセットして測定を行った。今回行った測定プログラムを表 4-1 に示す。

Table 4-1 Setting temperature and DSC program.

	Rate of temperature increase[$^{\circ}\text{C}/\text{min}$]	Destination temperature[$^{\circ}\text{C}$]	Maintenance time[min]
1	-10	-10	0
2	1	100	0



Fig.4-1 Electronic balance machine.



Fig.4-2 DSC method measurement system.

4-2 単軸引張試験

ゲルの単軸引張試験は、常温約 20℃付近で試験を行い力学特性を評価した。当研究室の先行研究において、相転移温度付近では PNIPAAm ゲルが相転移現象を誘起することにより材料強度が変化することが考えられる。本研究では、DMAAm の添加が PNIPAAm ゲルの力学特性にどのような影響を与えるかを評価することが目的である。そのため PNIPAAm ハイドロゲルが相転移現象を誘起しない相転移温度よりも低温側で試験を行った。

単軸引張試験は、定速荷重引張試験機 TENSIL ON-2-20 (株式会社東洋ボールドウィン製) (図 4-3) を使用した。初期状態の断面積と標線間長さを測定後、試験機に本研究室で自作した治具 (図 4-4) を介してゲルを取り付け、常温環境下で Cross head speed 8[mm/min]で試験片が破断するまで試験を行った。破断した時の荷重と標線間との変位を測定し公称応力、公称ひずみを得た。



Fig.4-3 Tensile testing machine.



Fig.4-4 Jig for tensile test.

4-3 重合時の温度変化挙動観察

ゲルの重合時における温度挙動を観察するために、ゲルの重合時の温度変化を K 型熱電対にて計測した。計測位置は、ゲル化前の溶液を図 4-5 に示すアクリル板を用いて作製した型に流入し、溶液内の中心に熱電対を固定し測定した。また、温度計測は図 4-6 に示すように、発生した微小な熱起電力をデジタルマルチメーター34401A (Hewlett Packard 製) を用いて計測し、パーソナルコンピューターでデータを保持した。全ての温度変化観察は、TEMED を滴下してから 30 秒後に測定を開始した。

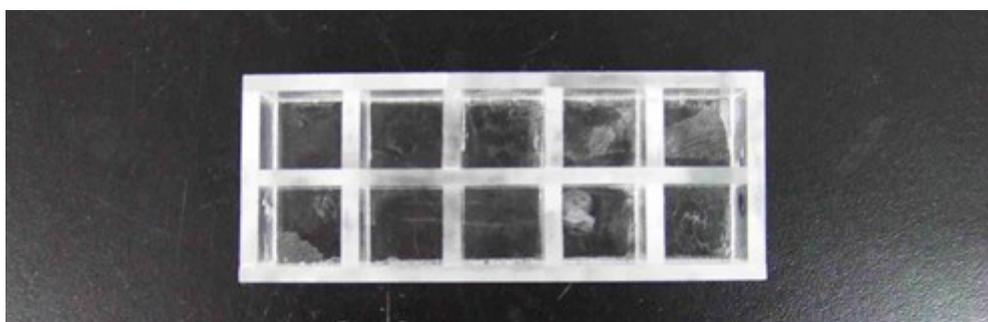


Fig.4-5 Mold for temperature measurement.

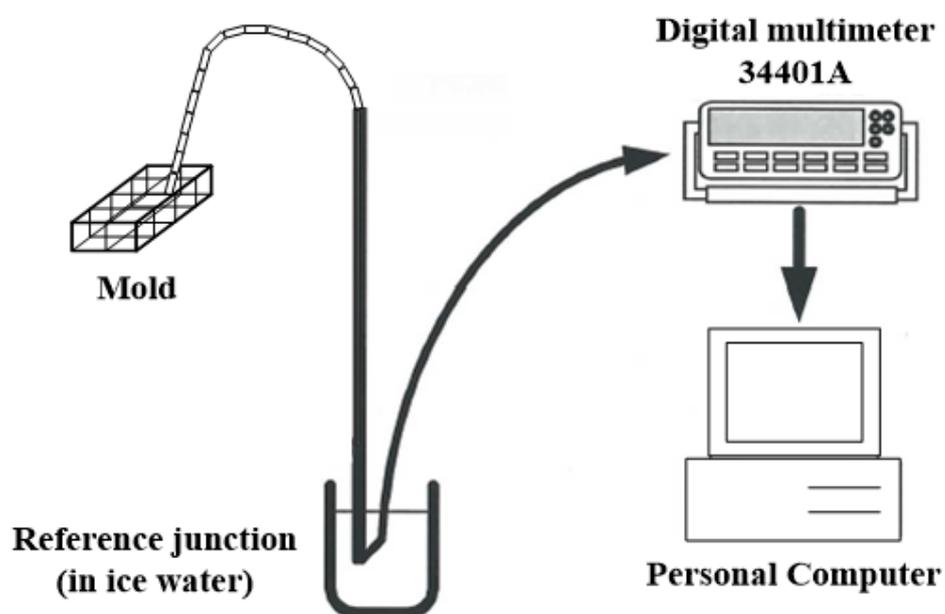


Fig.4-6 Temperature method for measurement.

4-4 内部微細構造観察

ゲルの内部微細構造を、走査型電子顕微鏡 SEMS-2300S（日立製作所製）（図 4-7）を用いて観察を行った。ただし、SEM も他の真空型顕微鏡と同様、観察する試験片の内部に残った液体成分を取り除く必要がある。そこで、液体窒素中に投入することで試験片を完全に凍結させた後、 $10\mu\text{mHg}$ の高真空下で氷を昇華させ、高分子部分のみを保持したままエッチングを施すために、凍結乾燥機 LIPA・LOCK（LABOCONCO 製）（図 4-8）にて乾燥させる。その後、試料観察面に電気伝導性を与えるために真空蒸着装置 QUICK AUTO COATER SC-701AT（ELIONIX 製）（図 4-9）によって、金イオンを 75\AA コーティングした。そして SEM 内に調整した試験片を入れ、内部微細構造を観察した。



Fig.4-7 SEM(Scanning Electron Microscope).



Fig.4-8 Freezing drying machine.



Fig.4-9 Vacuum evaporation system.

4-5 相転移温度前後における質量変化試験

ゲルの応答特性評価として質量変化試験を行った。常温約 20°C（低温側）の水に十分浸漬しておいたゲルの質量を測定し W_0 とする。その後、それぞれの相転移温度付近の温度で一定にしたウォーターバス TB-2NC（アズワン製）（図 4-10）に浸漬し、一定経過時間ごとに質量を計測し W_n とした。測定した質量を以下の式に代入することで質量変化率（ R_W ）を求めた。それぞれのサンプルの質量は、電子天秤 ELECTRONIC BALANCE FA-2000（AND 製（max=2100[g], min=0.01[g]））（図 4-11）を用いて計測した。実験の評価値は、質量変化比と相転移が終了し質量変化が認められなくなるまでの時間である。質量変化比は下式から求めた。

$$R_W = 1 - \frac{W_n(g)}{W_0(g)}$$



Fig.4-10 Water bath.

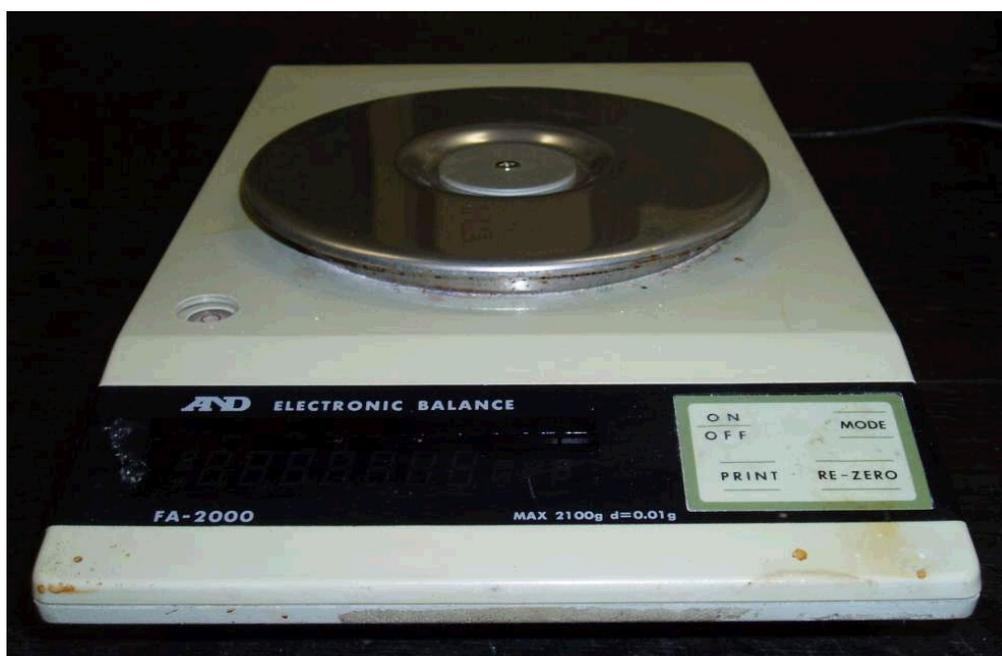


Fig.4-11 Electronic balance machine for weight measurement.

5章 実験結果

5-1 DSCによる相転移温度測定

図 5-1 に ND0, 図 5-2 に ND1, 図 5-3 に ND2, 図 5-4 に ND3 の DSC 測定によって得られた結果を示す. 縦軸が熱量[W/g], 横軸が温度[°C]であり, 図の中に引かれている黒線の交点が相転移温度 (T_p) である. DSC 曲線のベースラインは一般的に吸熱・発熱の前後で取るが, ハイドロゲルの場合, ピーク終了時の温度が 100°C を超えるので, 水は存在していない. よって, ハイドロゲルの吸熱特性を見るためには吸熱が始まる時点でベースラインを取るべきだと考え施行した. 図 5-1~図 5-4 より得られた相転移温度を表 5-1 に示す. 実験結果から ND0 は 32.0°C, ND1 は 35.6°C, ND2 は 37.9°C, ND3 は 40.5°C となり, DMAAm の添加量が増えるにしたがって相転移温度が上昇する傾向が確認できた.

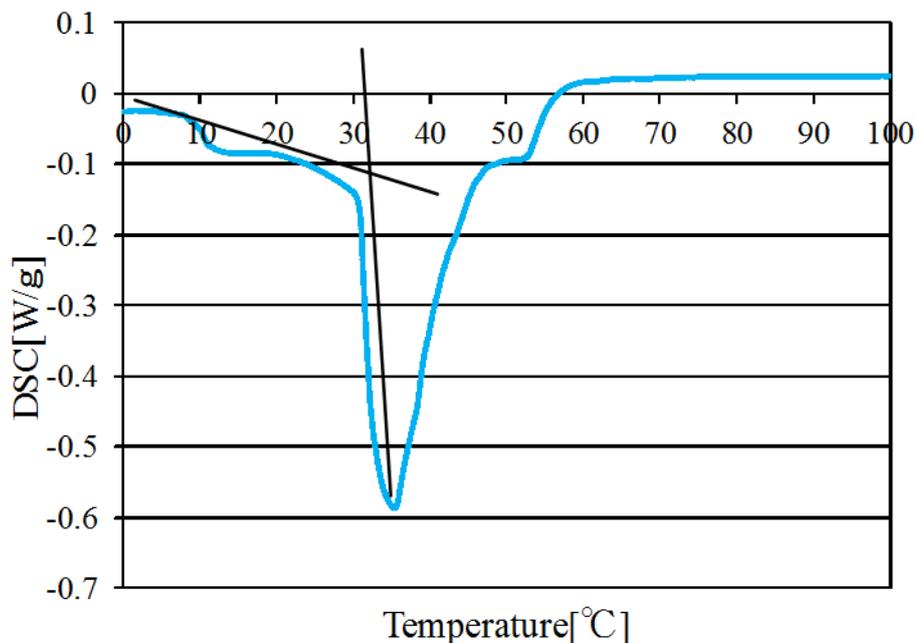


Fig. 5-1 DSC curve of ND0.

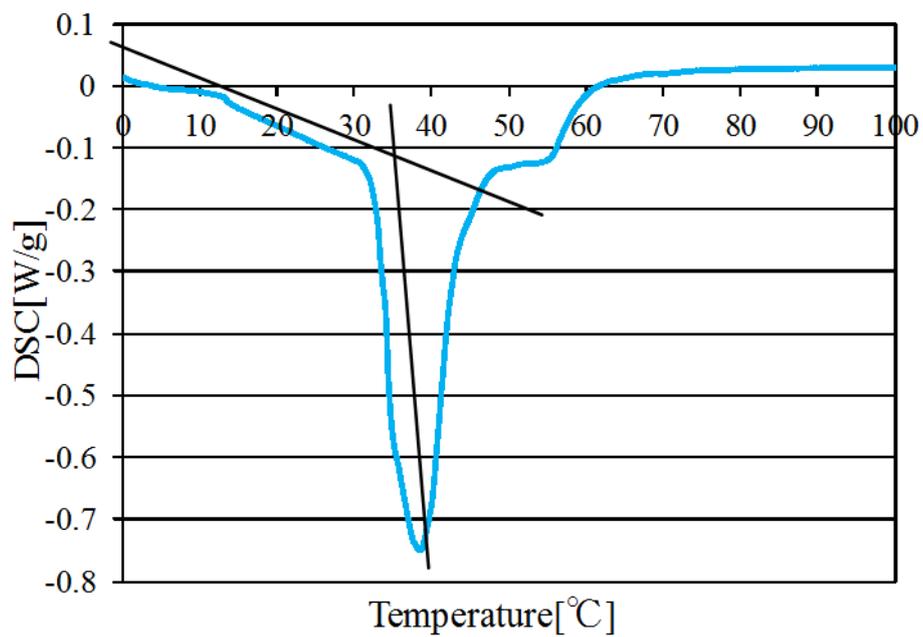


Fig. 5-2 DSC curve of ND1.

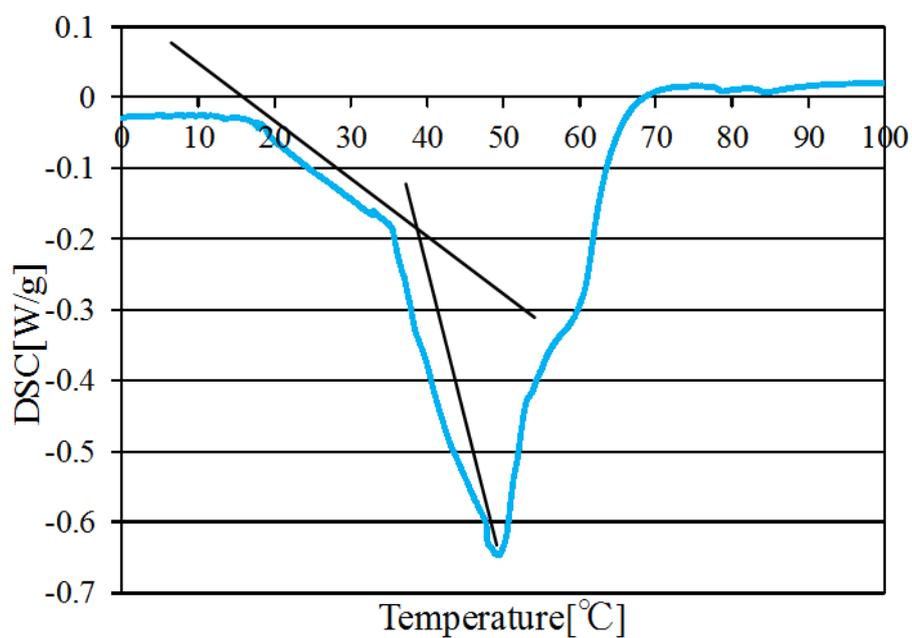


Fig. 5-3 DSC curve of ND2.

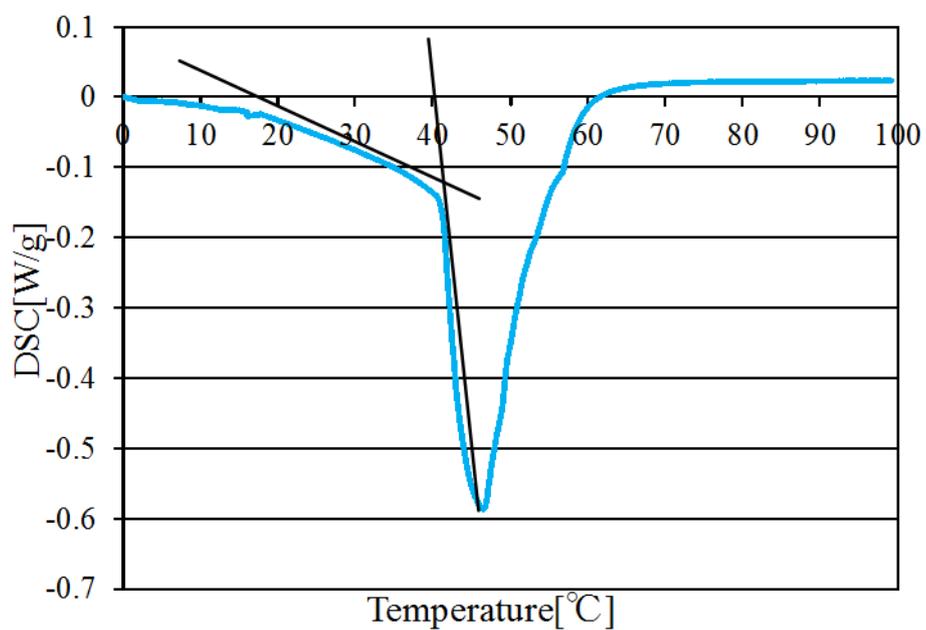


Fig. 5-4 DSC curve of ND3.

Table5-1 Phase transition temperature of gels by DSC absorption.

Sample name	ND0	ND1	ND2	ND3
Tp[°C]	32.0	35.6	37.9	40.5

5-2 単軸引張試験

5-2-1 応力-ひずみ特性

3章に記載した方法で作製した PNIPAAm-DMAAm ゲルの単軸引張試験の結果を示す。図 5-5 に D.W.60%ゲル, 図 5-6 に D.W.70%ゲル, 図 5-7 に D.W.80%ゲルにおける単軸引張試験によって得られた応力-ひずみ線図を示す。先行研究において, D.W.80%で作製したゲルは強度が弱く引張試験を行うことができなかったが, 本研究では力学特性評価を行うことが可能であるゲルの作製に成功した。縦軸は応力[kPa], 横軸はひずみ[-]である。図 5-5 において, ND0 と比較して ND1, ND2, ND3 は応力-ひずみ線図の傾きは増加した。一方, 図 5-6, 図 5-7 において ND0 と比較して ND1, ND2, ND3 では応力-ひずみ線図の傾きに大きな変化は確認されなかった。

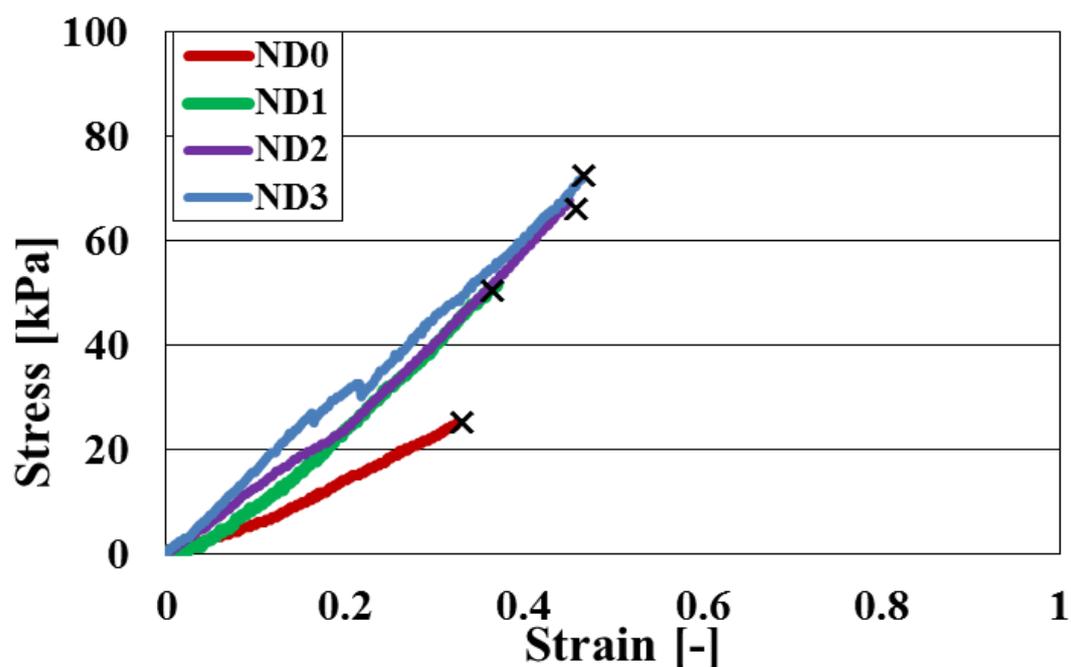


Fig.5-5 Stress-Strain curves for D.W.60%.

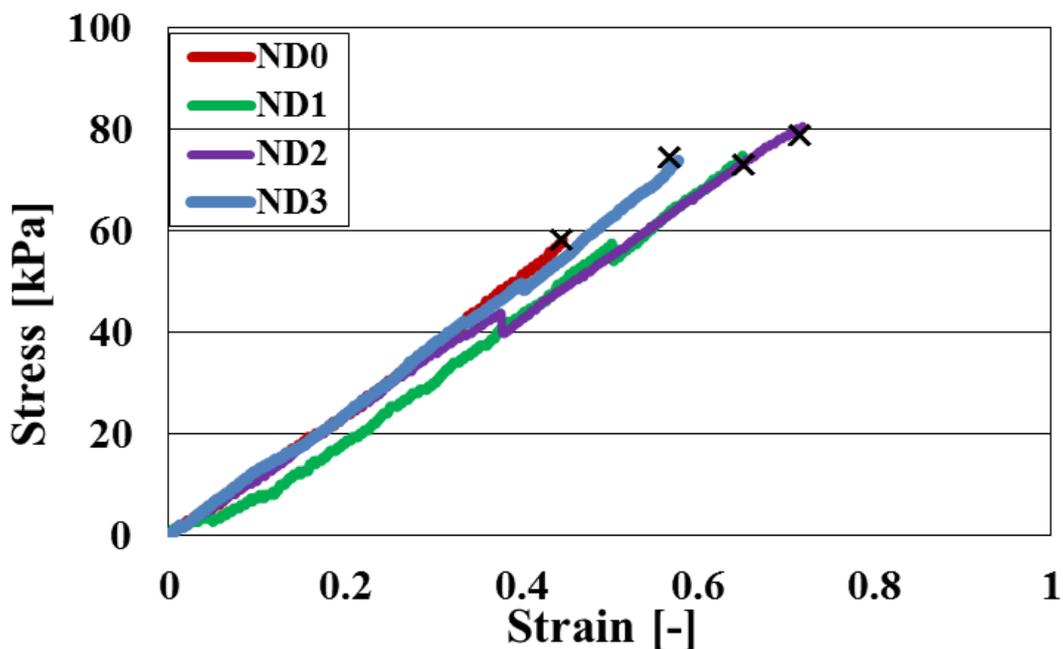


Fig.5-6 Stress-Strain curves for D.W.70%.

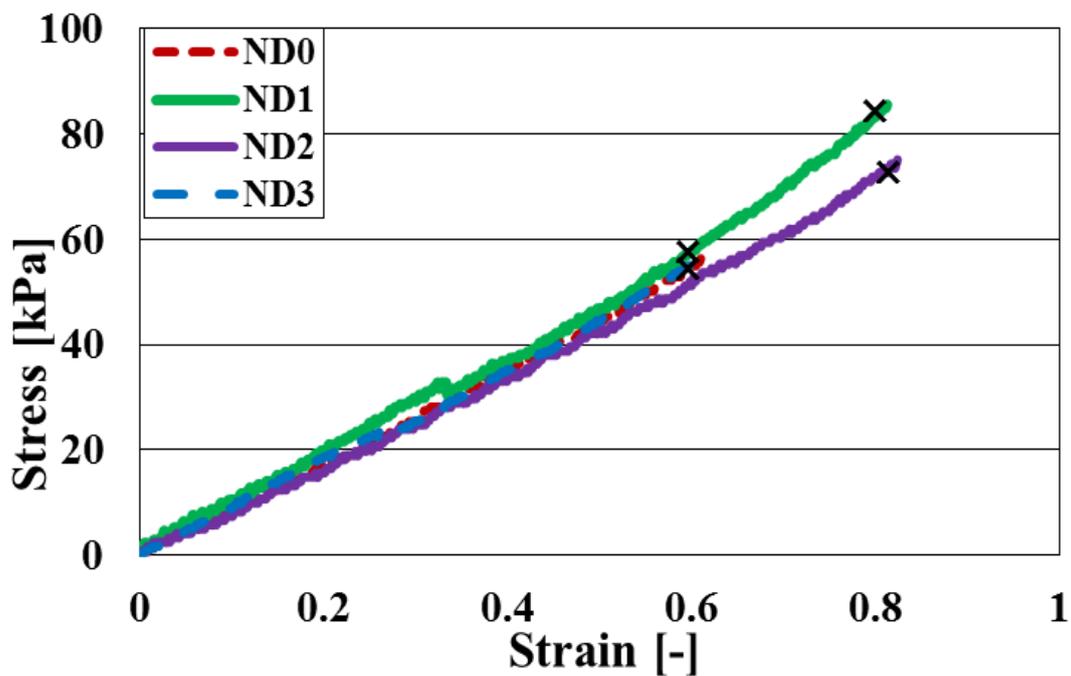


Fig.5-7 Stress-Strain curves for D.W.80%.

5-2-2 最大応力・最大ひずみ

単軸引張試験によって得られた各水分量別の最大応力（以下 σ_{max} ）、最大ひずみ（以下 ε_{max} ）を示す。図 5-8, 図 5-10, 図 5-12, 図 5-14 の縦軸は最大応力[kPa], 図 5-9, 図 5-11, 図 5-13, 図 5-15 の縦軸は最大ひずみ[-], 横軸はゲルのサンプル名である。グラフはそれぞれ 10 本の試験片の平均値であり, エラーバーは標準偏差を示す。

D.W.60%ゲルの σ_{max} を図 5-8 に, ε_{max} を図 5-9 に示す。図 5-8 より σ_{max} の値は ND0 で約 25kPa, ND1 で約 47kPa, ND2 で約 69kPa, ND3 で約 75kPa となった。図 5-9 より ε_{max} の値は ND0 で約 0.31, ND1 で約 0.38, ND2 で約 0.48, ND3 で約 0.41 となった。D.W.60%で作製したゲルは DMAAm の添加量を増加させると応力とひずみが増加することが確認された。

D.W.70%ゲルの σ_{max} を図 5-10 に, ε_{max} を図 5-11 に示す。図 5-10 より σ_{max} の値は ND0 で約 58kPa, ND1 で約 80kPa, ND2 で約 79kPa, ND3 で約 78kPa となった。図 5-11 より ε_{max} の値は ND0 で約 0.46, ND1 で約 0.56, ND2 で約 0.68, ND3 で約 0.57 となった。D.W.70%で作製したゲルは, DMAAm の添加量を ND0 から ND2 まで増加させると応力とひずみが増加することが確認されたが, ND3 になると応力とひずみが減少することが確認された。

D.W.80%ゲルの σ_{max} を図 5-12 に, ε_{max} を図 5-13 に示す。図 5-12 より σ_{max} の値は ND0 で約 57kPa, ND1 で約 90kPa, ND2 で約 79kPa, ND3 で約 75kPa となった。図 5-13 より ε_{max} の値は ND0 で約 0.65, ND1 で約 0.81, ND2 で約 0.81, ND3 で約 0.69 となった。D.W.80%で作製したゲルは, DMAAm の添加量を ND0 から ND1 まで増加させると応力が増加するが, ND1 から ND3 となるにつれて応力が減少する傾向が確認された。また DMAAm の添加量を ND0 から ND2 まで増加させるとひずみが増加する傾向が確認されたが, ND3 になるとひずみが減少することが確認された。

引張試験によって得られた σ_{max} を図 5-14 に, ε_{max} を図 5-15 にまとめた。

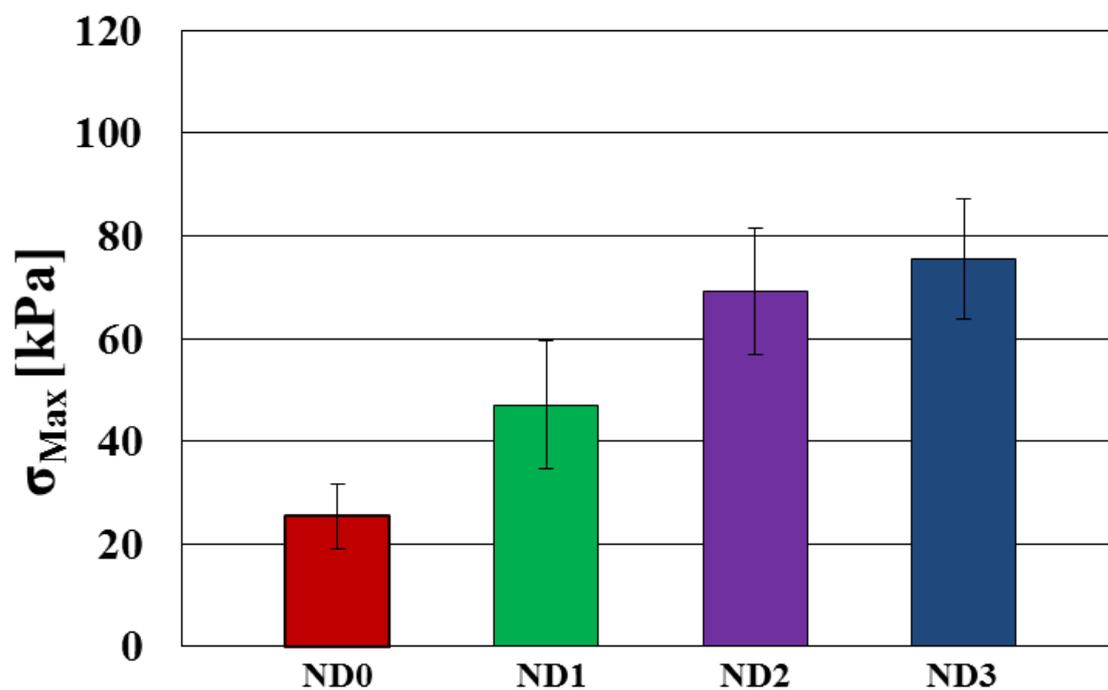


Fig.5-8 Maximum stress of gel for D.W.60%.

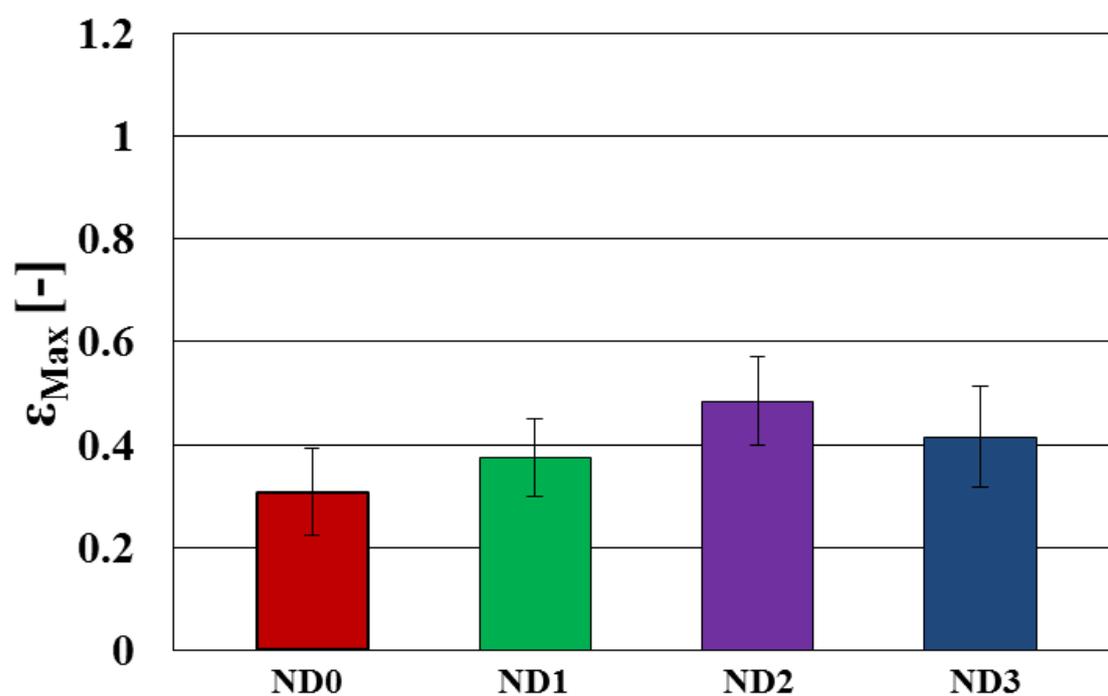


Fig.5-9 Maximum strain of gel for D.W.60%.

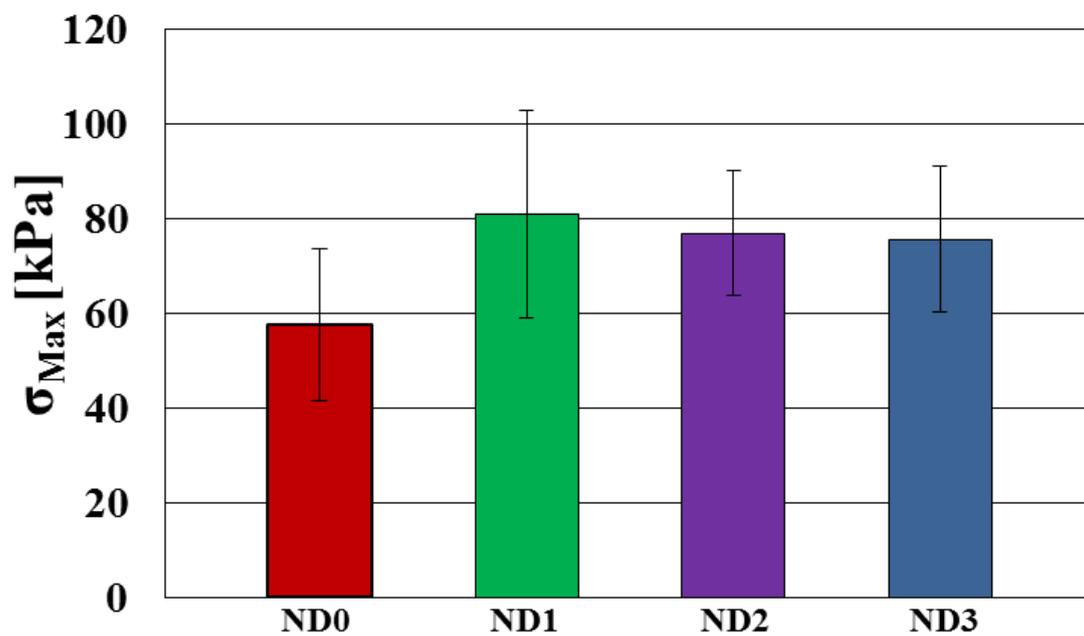


Fig.5-10 Maximum stress of gel for D.W.70%.

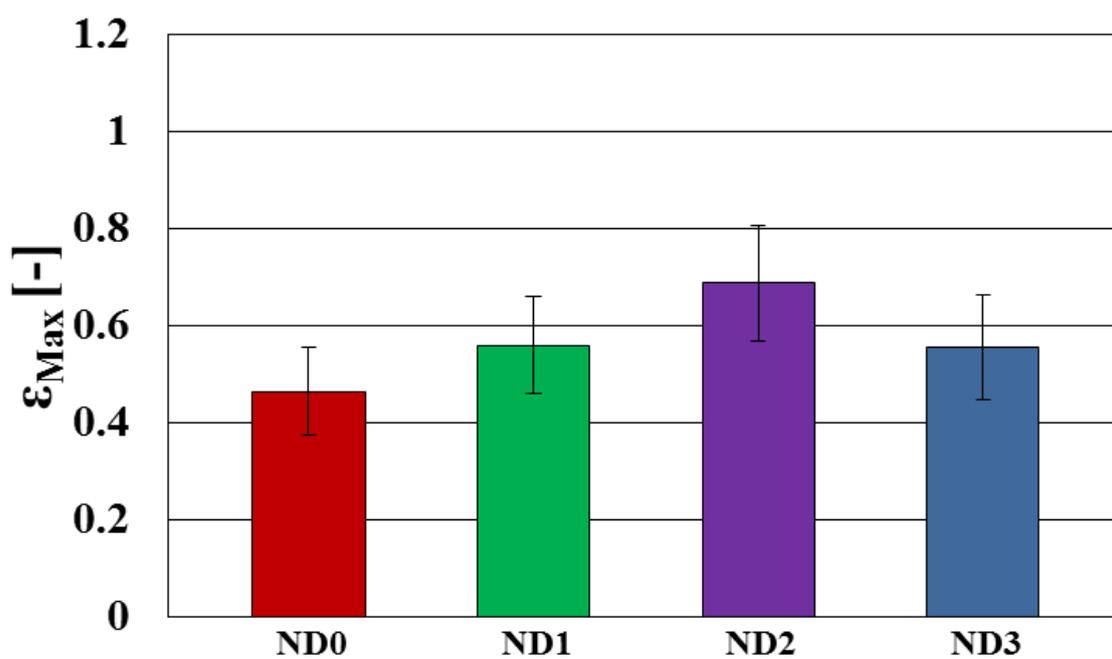


Fig.5-11 Maximum strain of gel for D.W.70%.

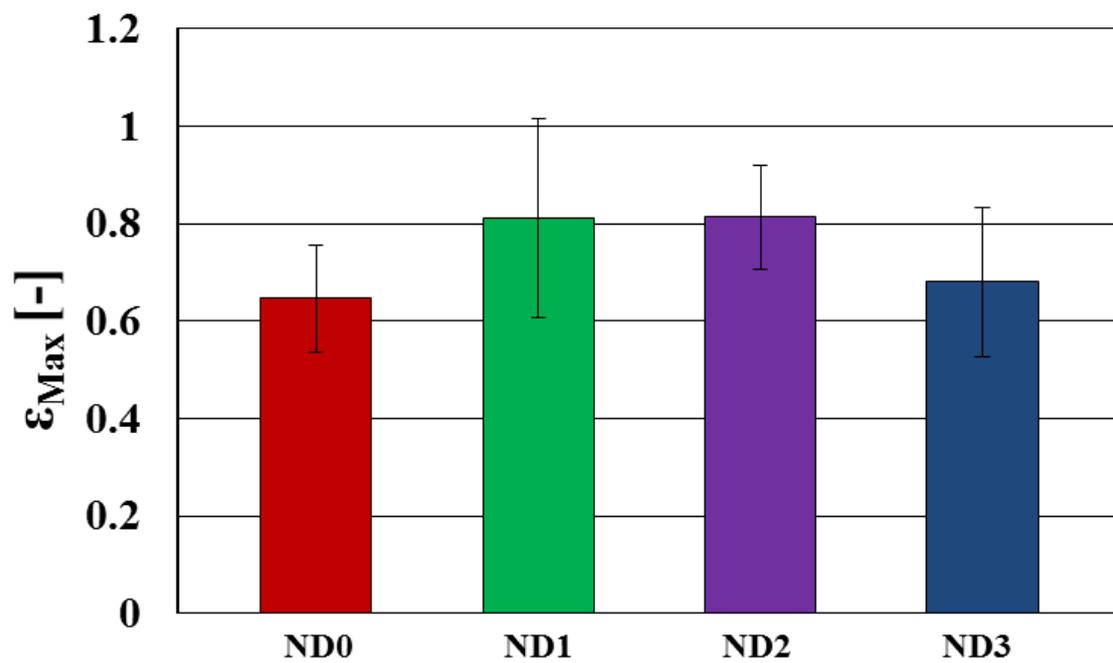


Fig.5-12 Maximum stress of gel for D.W.80%.

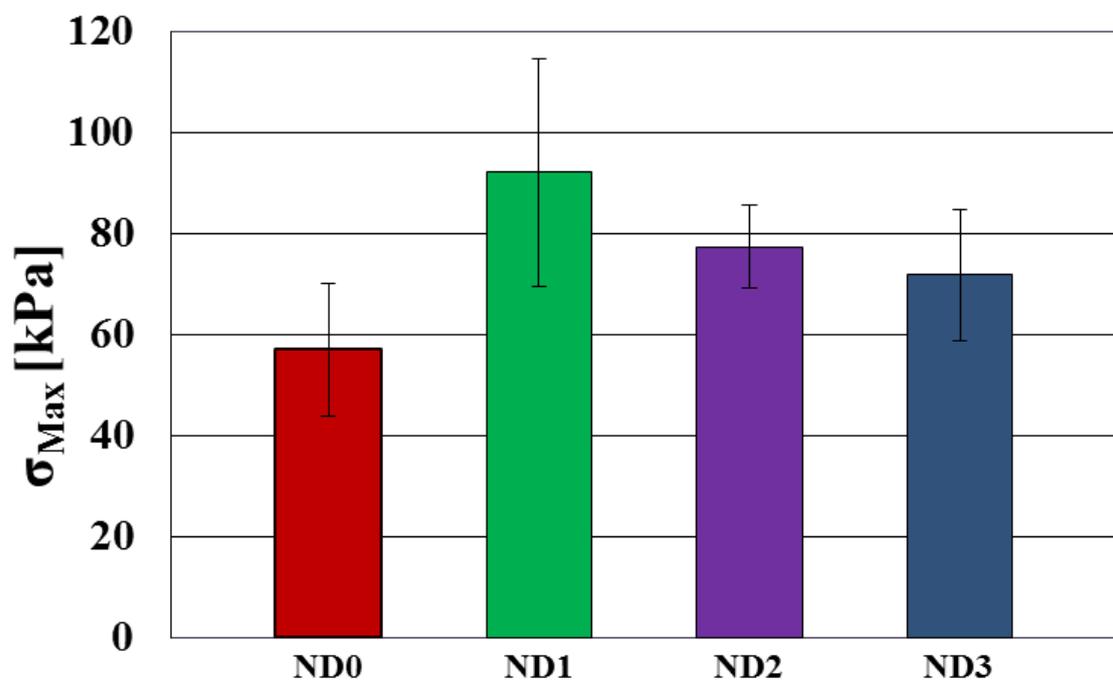


Fig.5-13 Maximum strain of gel for D.W.80%.

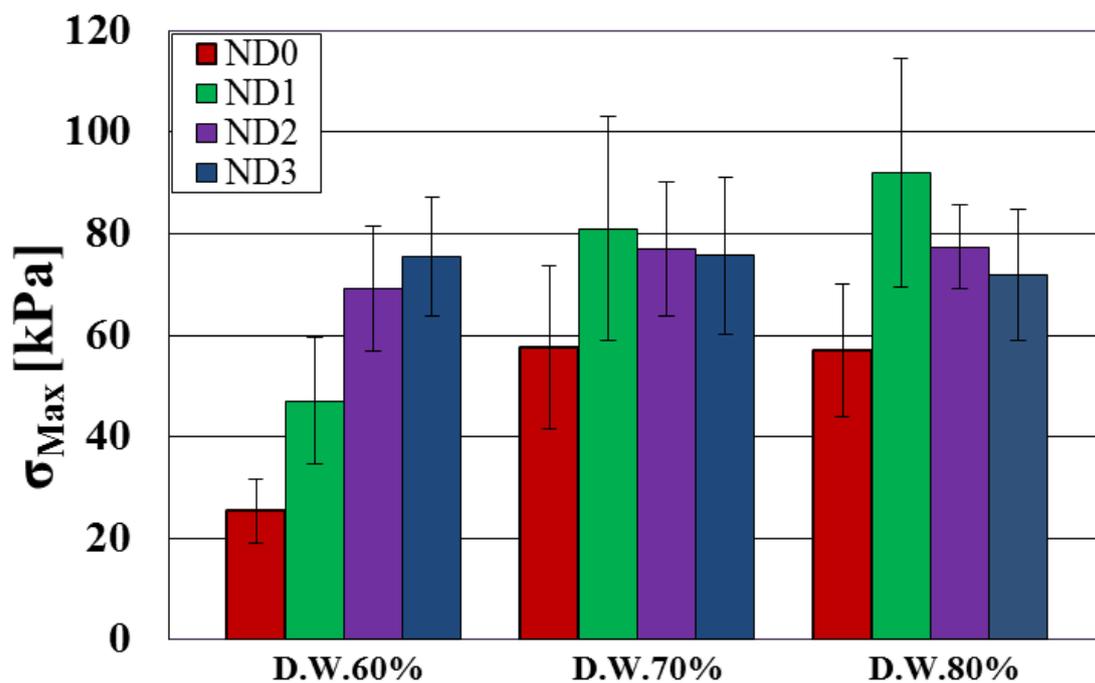


Fig.5-14 Maximum stress of gel water content change.

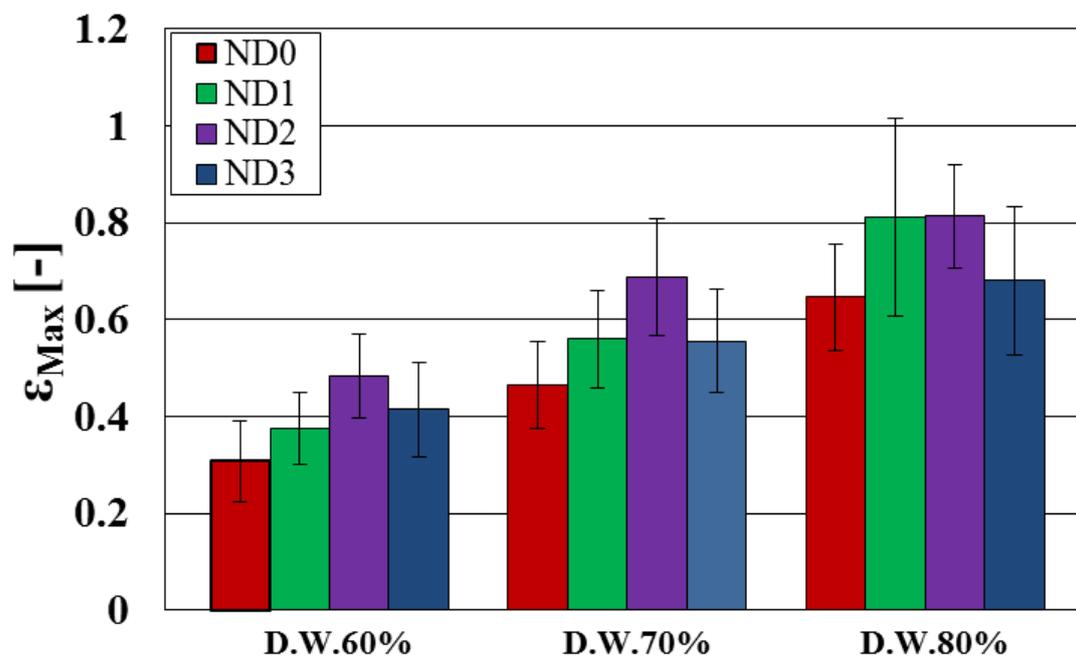


Fig.5-15 Maximum strain of gel water content change.

5-3 重合時の温度変化挙動観察

K型熱電対を用いて測定したゲルの重合時の温度挙動を示す。全ての温度挙動観察は重合促進剤を滴下してから30秒後に測定を開始した。縦軸は温度[°C]、横軸は時間[sec]である。また、DSC測定によって得られた相転移温度を図上に示す。

D.W.60%ゲルの温度挙動を図5-16に示す。図5-16より、DMAAmの添加量が変わっても温度挙動自体に大きな変化はなく、相転移温度を超えて重合していることが確認された。

D.W.70%ゲルの温度挙動を図5-17に示す。図5-17より、D.W.60%ゲルと同様にDMAAmの添加量が変わっても温度挙動自体に大きな変化はないことが確認された。また、ND0は相転移温度を超えて重合しているのに対して、DMAAmを添加したND1、ND2、ND3は相転移温度の上昇によって、相転移温度よりも低温で重合していることが確認された。

D.W.80%ゲルの温度挙動を図5-18に示す。図5-18より、D.W.60%ゲル、D.W.70%ゲルと同様にDMAAmの添加量が変わっても温度挙動自体に大きな変化はなく、全てのゲルが相転移温度よりも低温で重合していることが確認された。

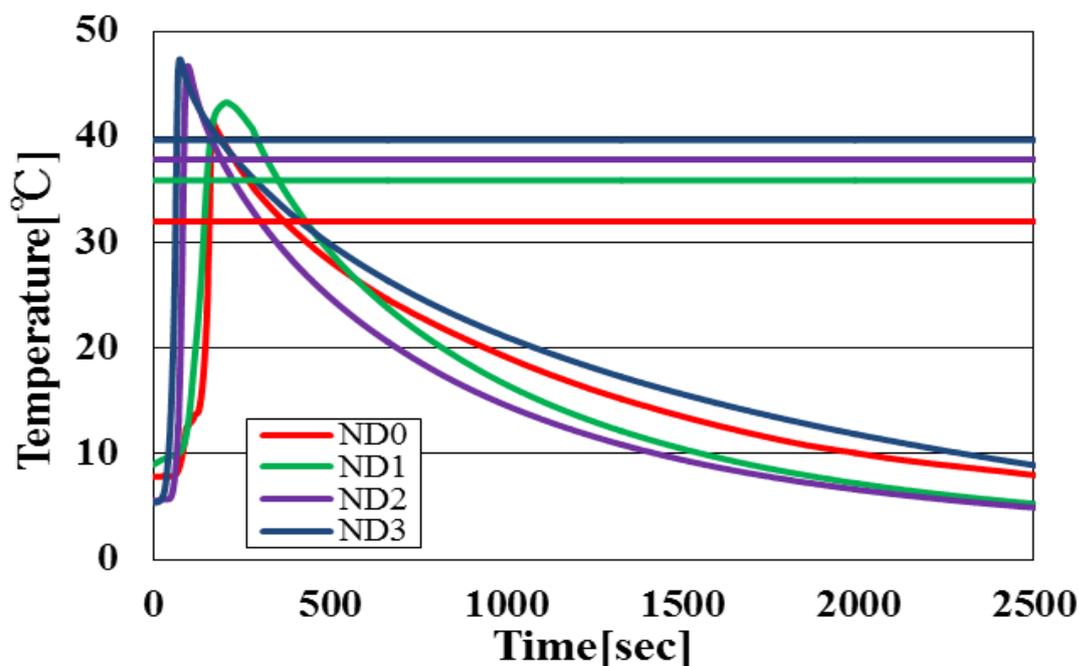


Fig.5-16 Temperature measurement of polymerization for D.W.60%.

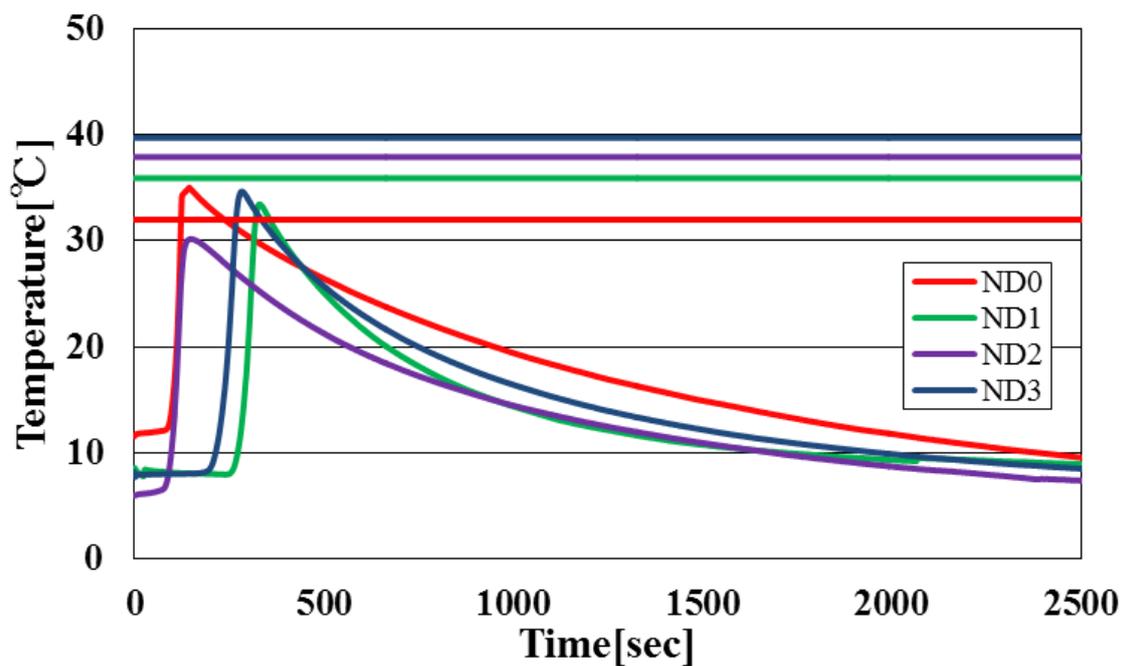


Fig.5-17 Temperature measurement of polymerization for D.W.70%.

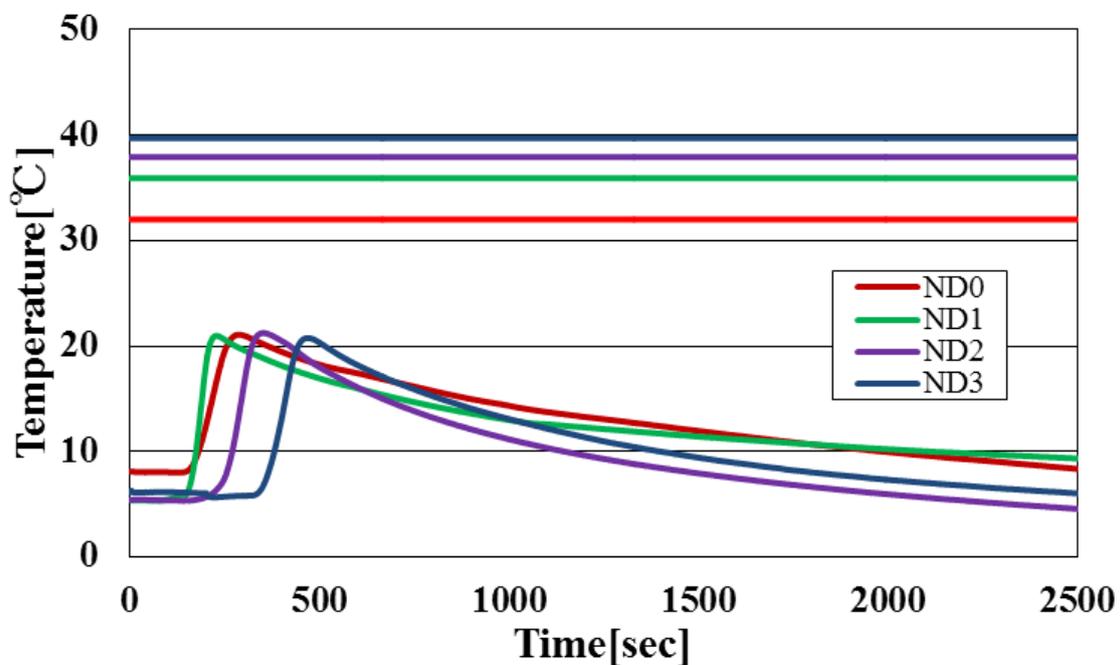


Fig.5-18 Temperature measurement of polymerization for D.W.80%.

5-4 内部微細構造観察

5-4-1 D.W.60%ゲルの内部微細構造

図 5-19 に ND0, 図 5-20 に ND1, 図 5-21 に ND2, 図 5-22 に ND3 の内部微細構造を SEM 画像で示す. SEM 画像より, ND0 に関しては孔の大きさにばらつきが多く, 内部構造が不均一であることが確認できた. また DMAAm を添加すると孔の大きさにばらつきが少ない構造に近づくことが確認された. また SEM 画像から算出した孔径の平均値を図 5-23 に示す. 孔径の平均値は孔 100 個分の平均値をとっており, エラーバーは孔径の最大値と最小値を示す. ND0 の度数分布を図 5-24 に, ND1 の度数分布を図 5-25 に, ND2 の度数分布を図 5-26 に, ND3 の度数分布を図 5-27 に示す. 図 5-23~図 5-27 より, DMAAm の添加量が増加すると孔の大きさが小さくなり, ばらつきが少なくなっていることが確認された.

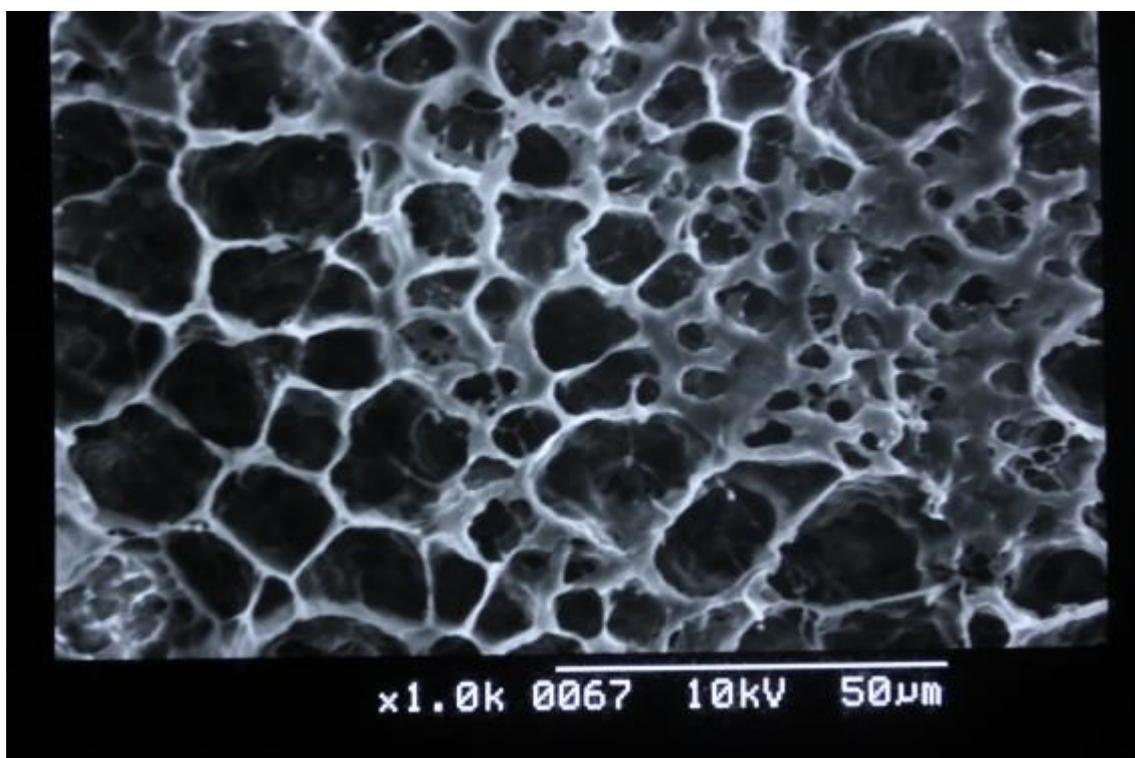


Fig.5-19 SEM photographic image (ND0).

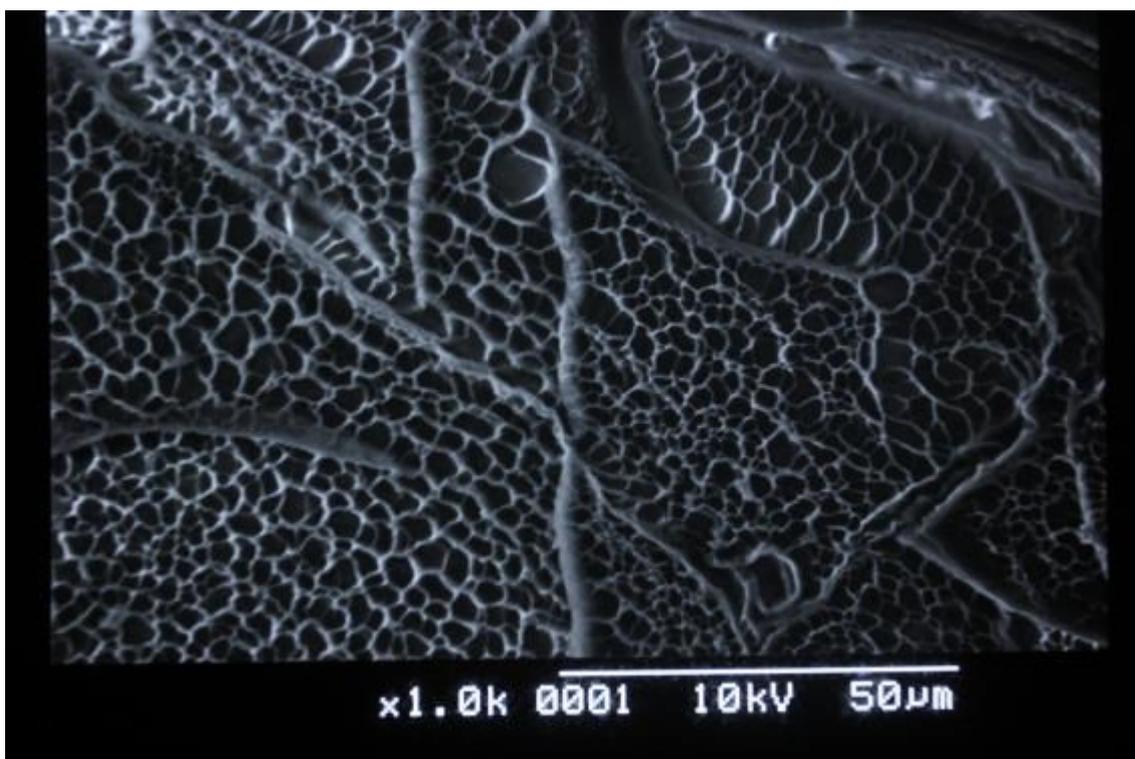


Fig.5-20 SEM photographic image (ND1).

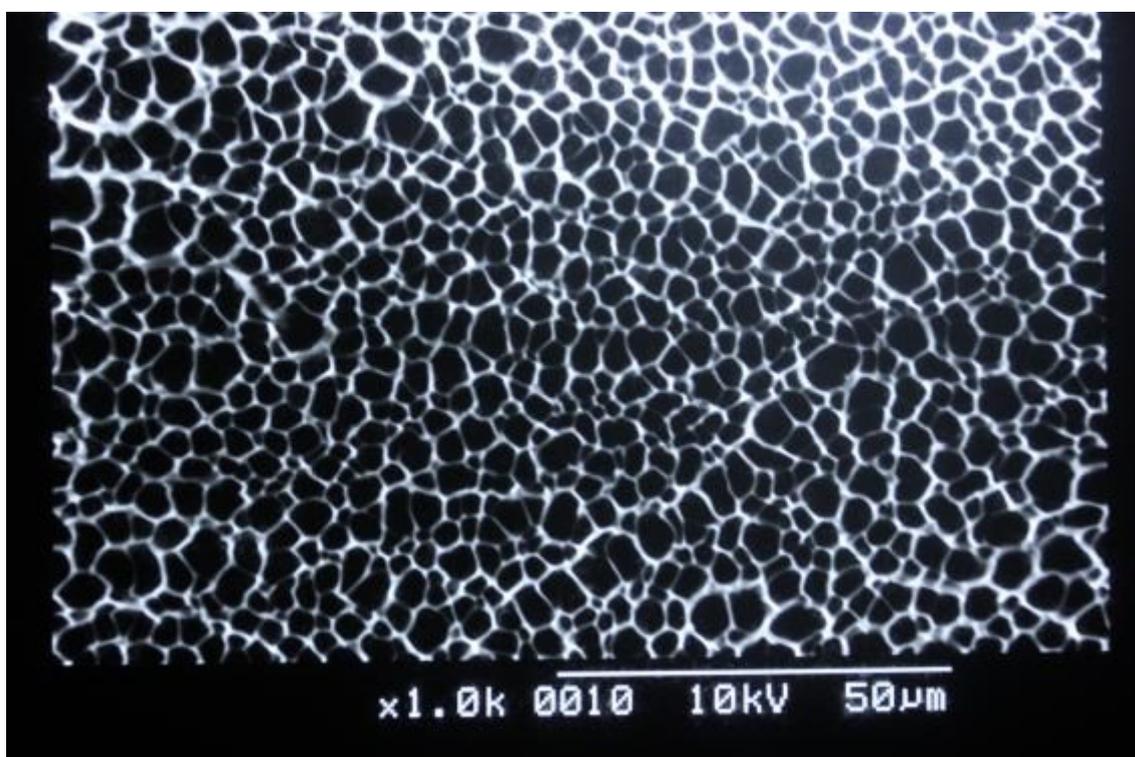


Fig.5-21 SEM photographic image (ND2).

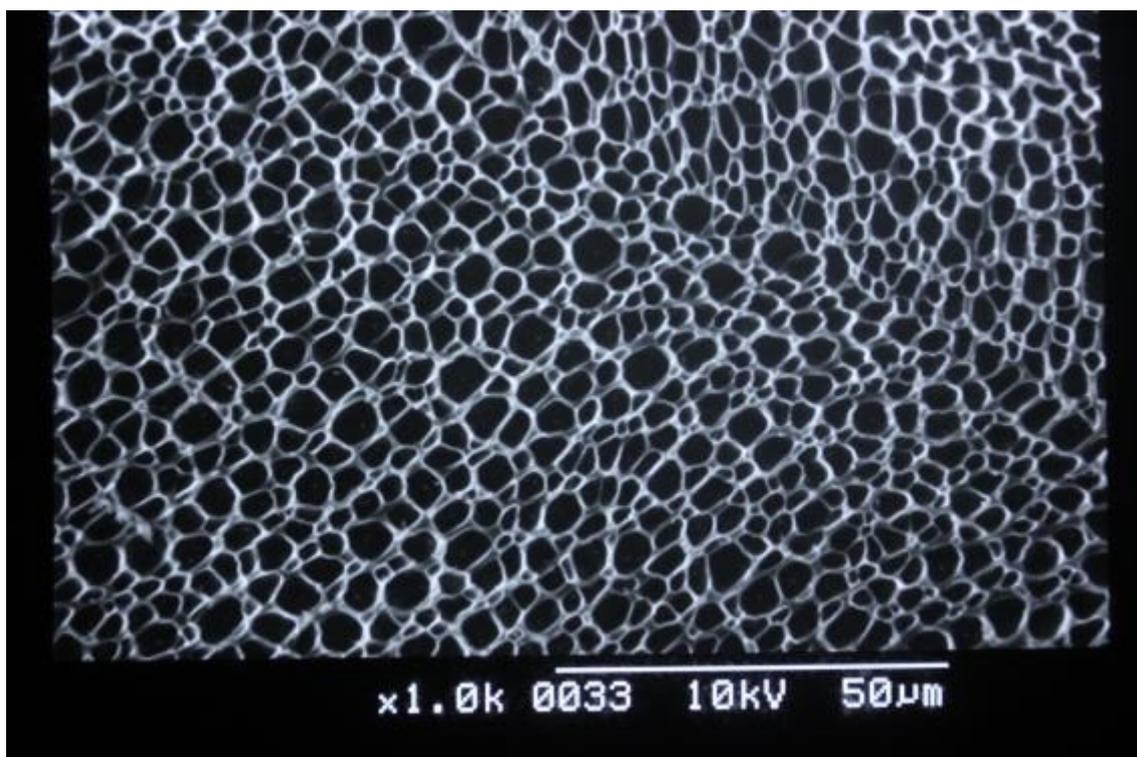


Fig.5-22 SEM photographic image (ND3).

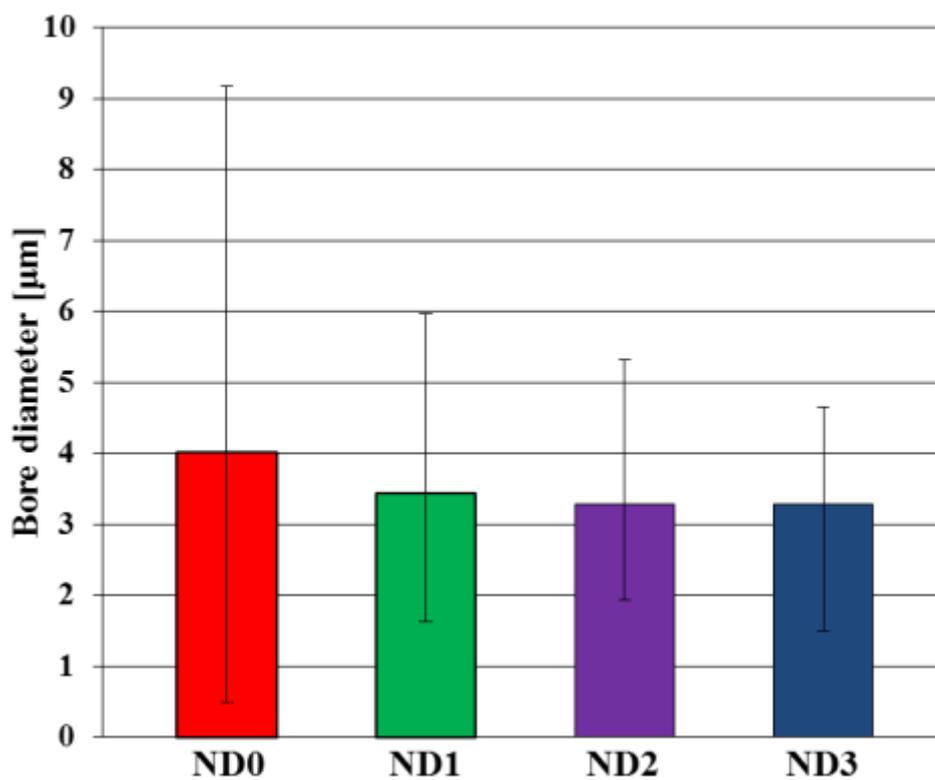


Fig.5-23 Bore diameter average.

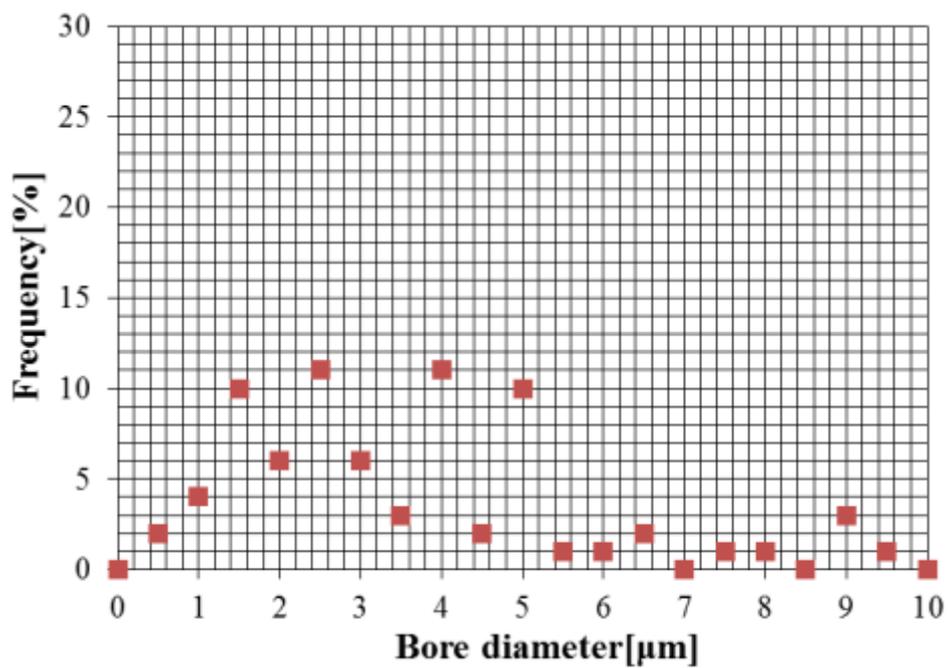


Fig.5-24 Frequency Distribution of bore diameter in the ND0.

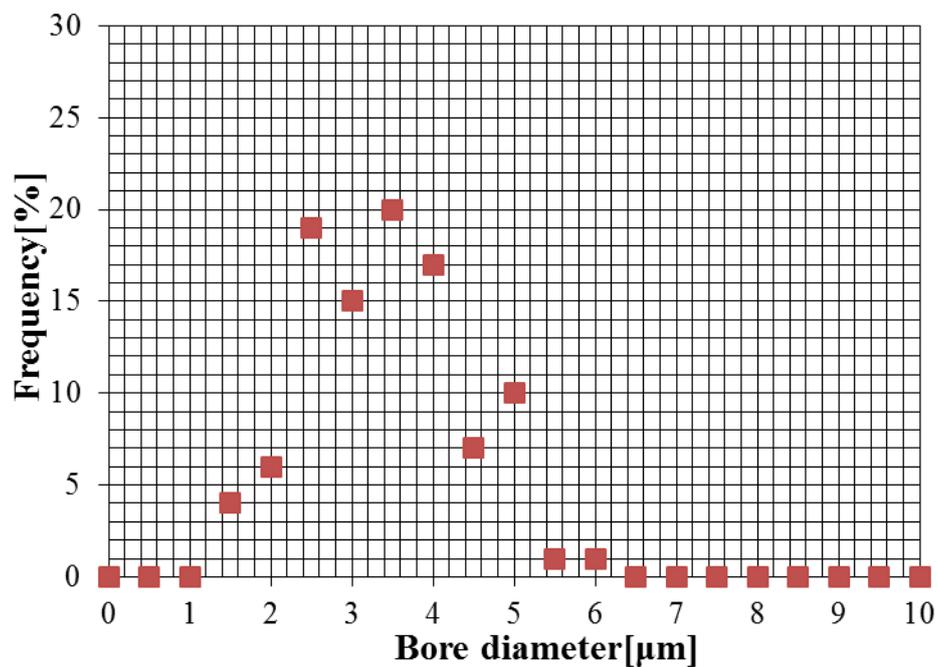


Fig.5-25 Frequency Distribution of bore diameter in the ND1.

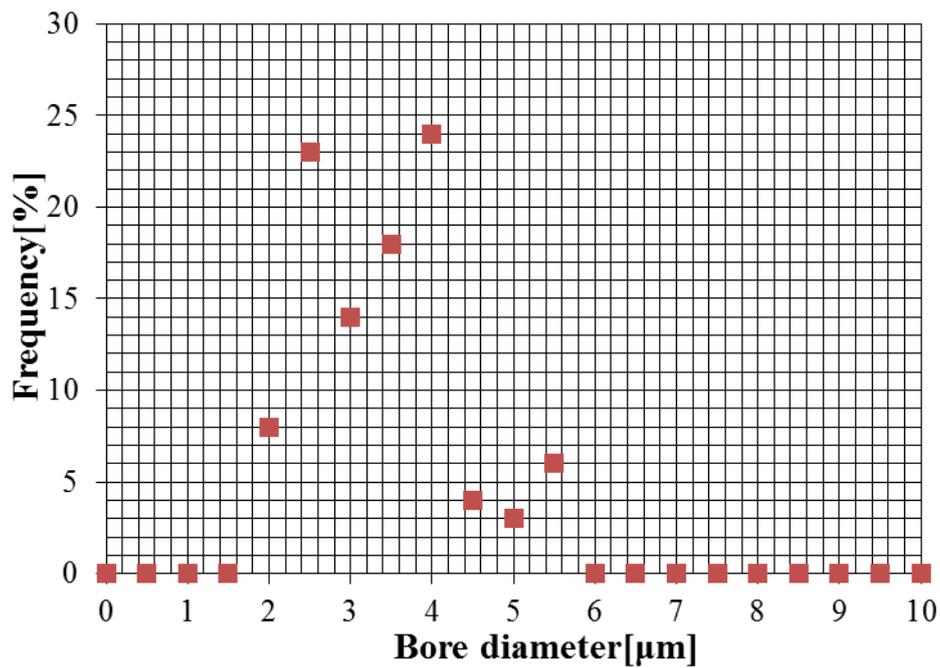


Fig.5-26 Frequency Distribution of bore diameter in the ND2.

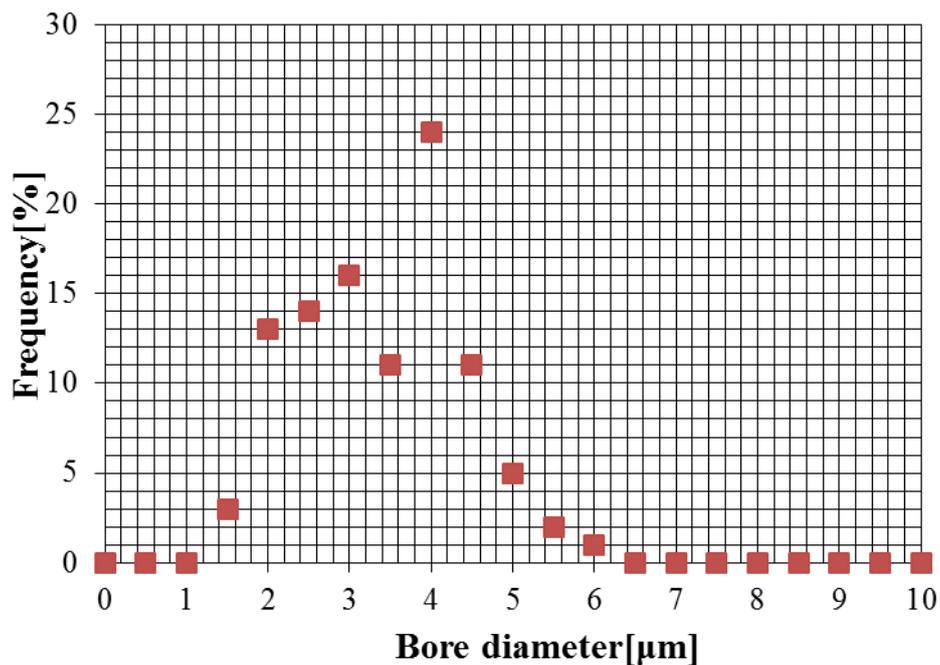


Fig.5-27 Frequency Distribution of bore diameter in the ND3.

5-4-2 D.W.70%ゲルの内部微細構造

図 5-28 に ND0, 図 5-29 に ND1, 図 5-30 に ND2, 図 5-31 に ND3 の内部微細構造を SEM 画像で示す. SEM 画像より, D.W.60%ゲルと比較して内部構造が均一に近づくことが確認されたが, DMAAm の添加量が増加しても内部構造に大きな違いは確認されなかった. また SEM 画像から算出した孔径の平均値を図 5-32 に示す. 孔径の平均値は孔 100 個分の平均値をとっており, エラーバーは孔径の最大値と最小値を示す. ND0 の度数分布を図 5-33 に, ND1 の度数分布を図 5-34 に, ND2 の度数分布を図 5-35 に, ND3 の度数分布を図 5-36 に示す. 図 5-32~図 5-36 より, DMAAm の添加量が増加すると孔の大きさに変化は確認されなかったが, 孔の大きさのばらつきが少なくなっていることが確認された.

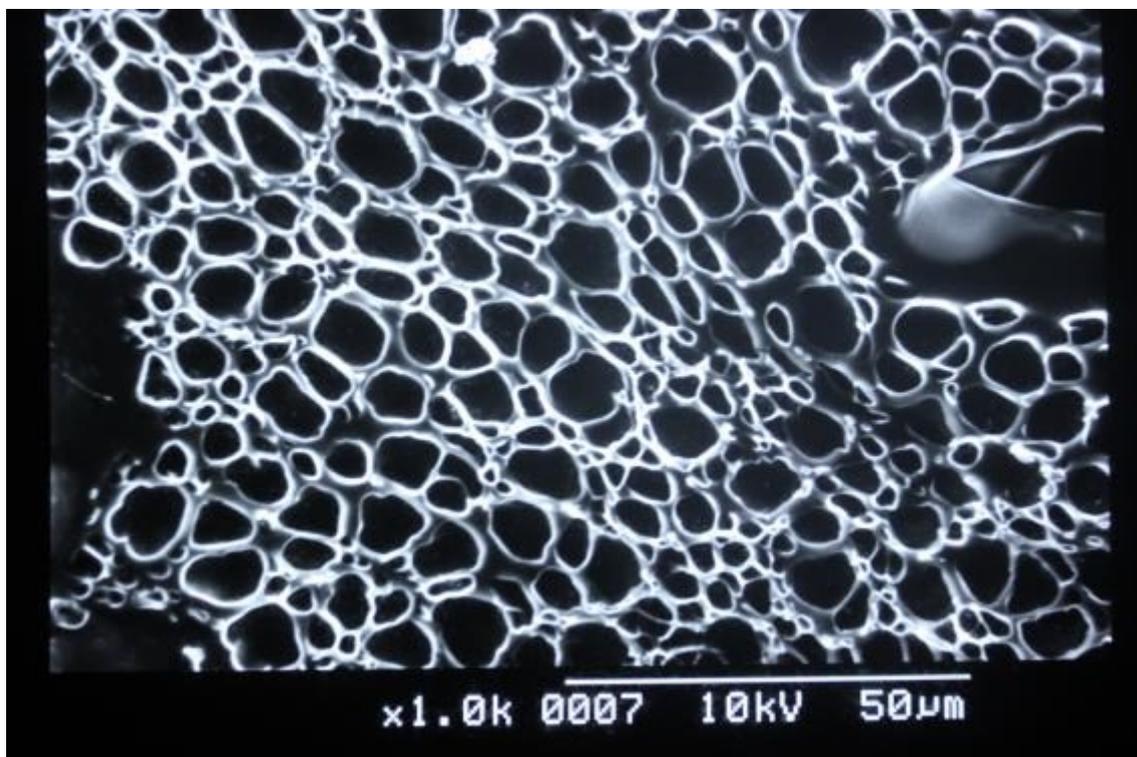


Fig.5-28 SEM photographic image (ND0).

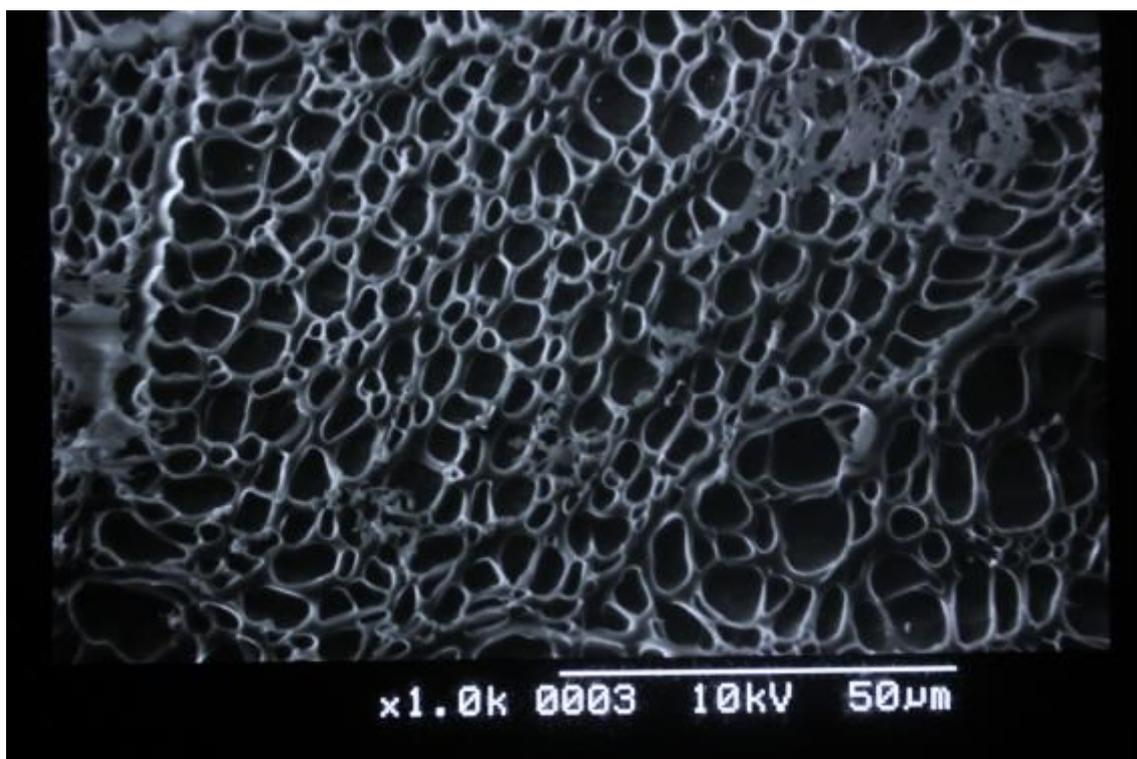


Fig.5-29 SEM photographic image (ND1).

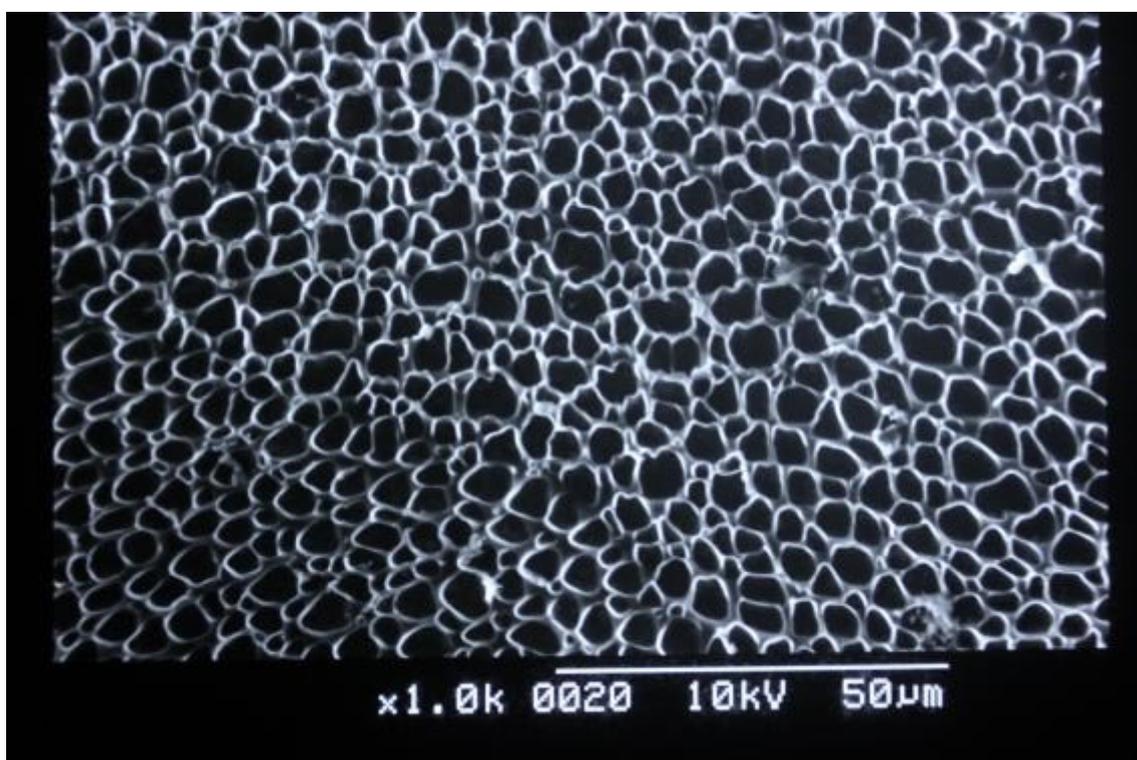


Fig.5-30 SEM photographic image (ND2).

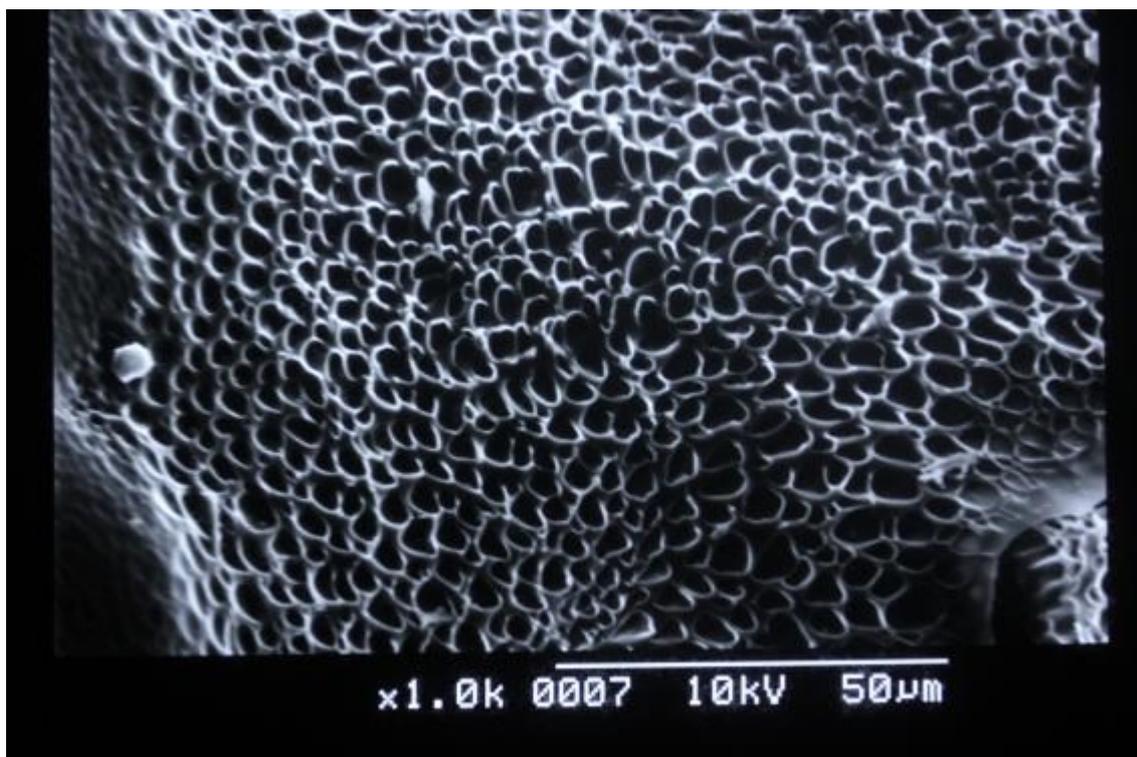


Fig.5-31 SEM photographic image (ND3).

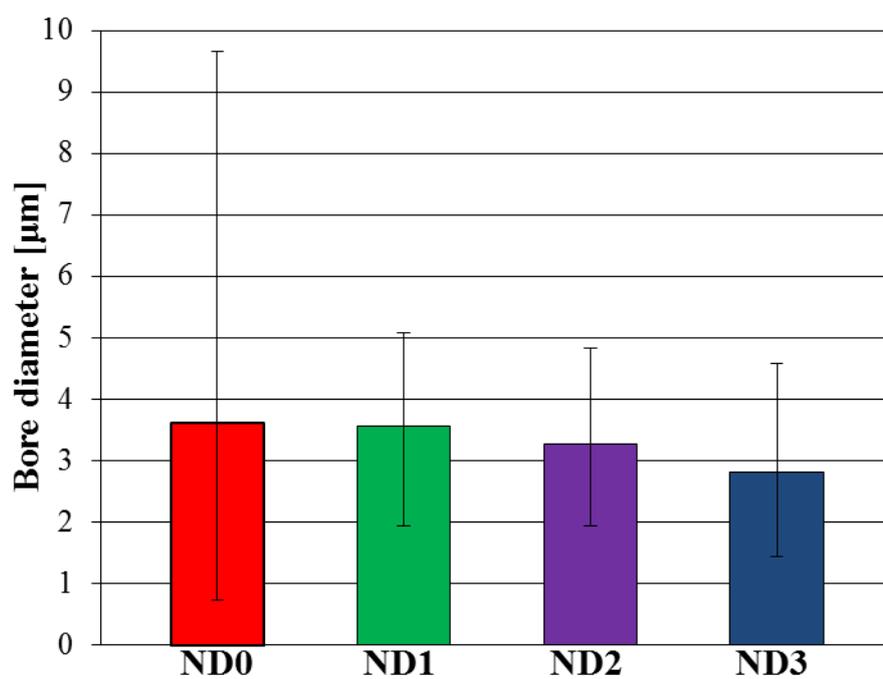


Fig.5-32 Bore diameter average.

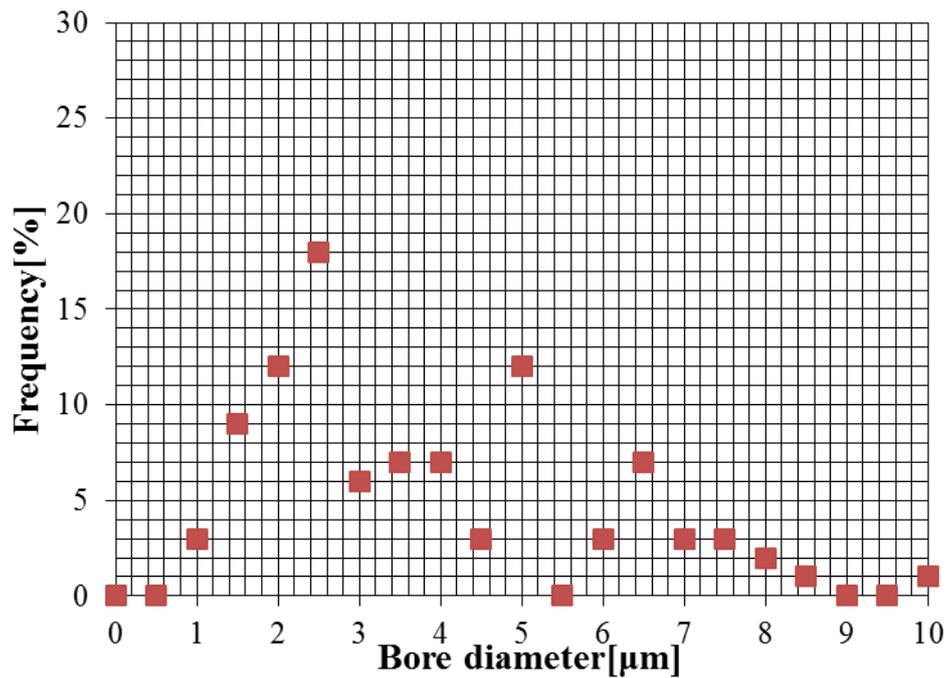


Fig.5-33 Frequency Distribution of bore diameter in the ND0.

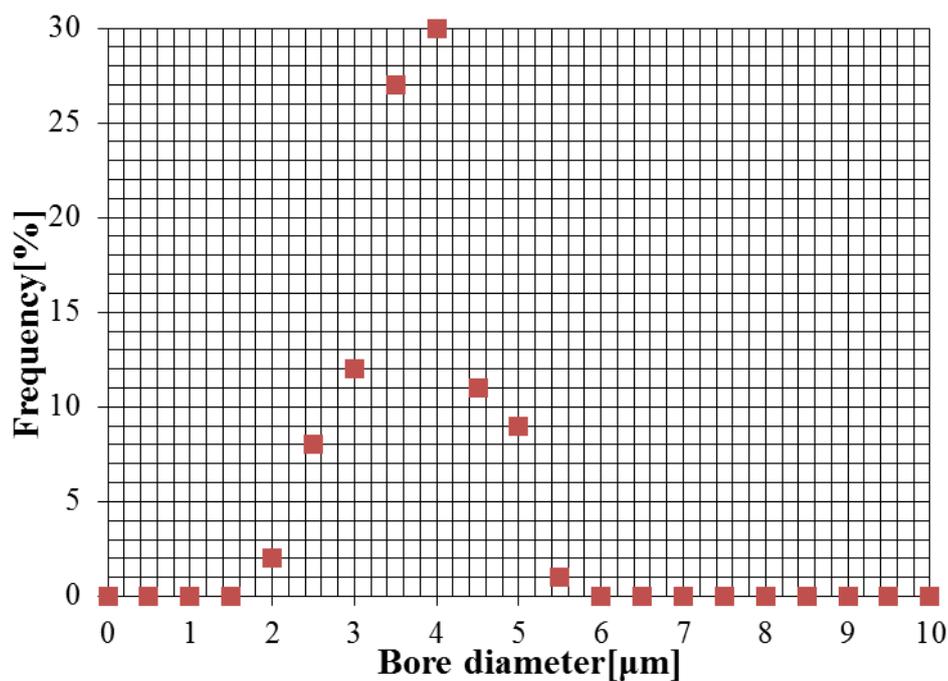


Fig.5-34 Frequency Distribution of bore diameter in the ND1.

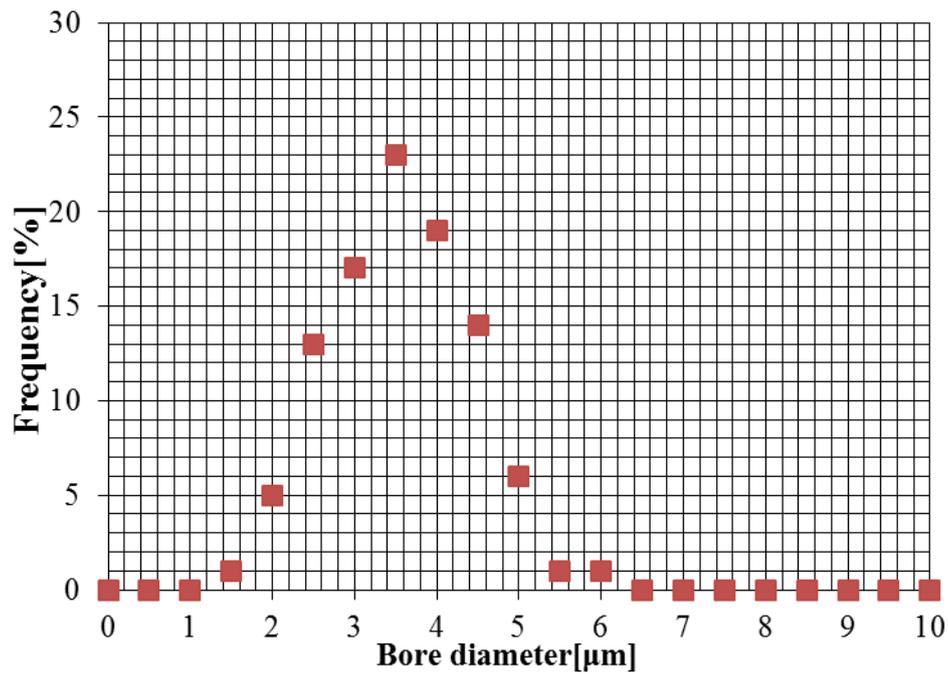


Fig.5-35 Frequency Distribution of bore diameter in the ND2.

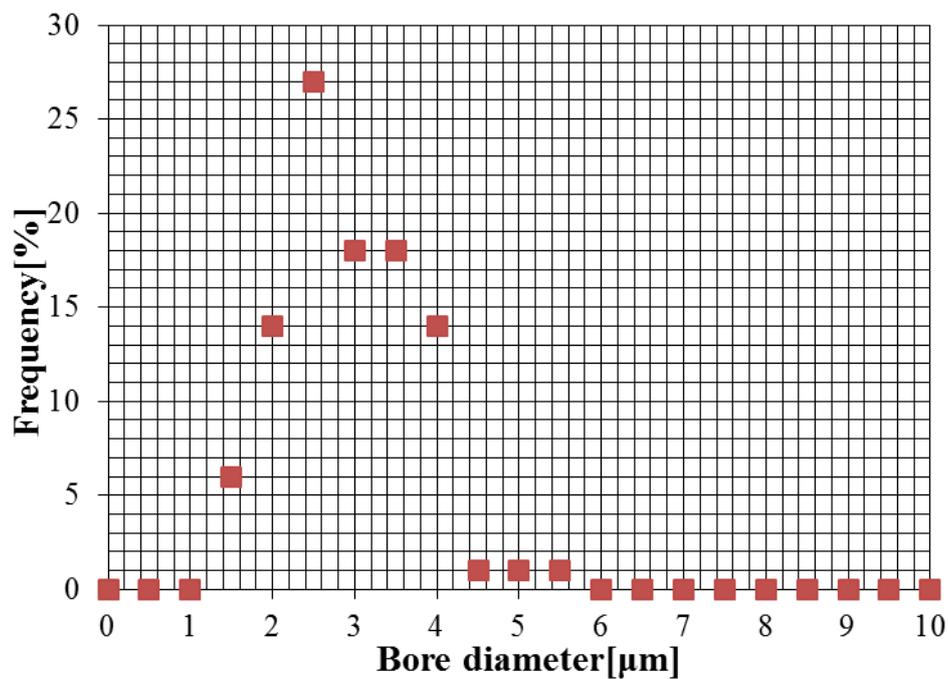


Fig.5-36 Frequency Distribution of bore diameter in the ND3.

5-4-3 D.W.80%ゲルの内部微細構造

図 5-37 に ND0, 図 5-38 に ND1, 図 5-39 に ND2, 図 5-40 に ND3 の内部微細構造を SEM 画像で示す. SEM 画像より, D.W.70%ゲルと比較して内部構造に大きな変化は見られませんでしたが, DMAAm の添加量が増加しても内部構造に大きな違いは確認されなかった. また SEM 画像から算出した孔径の平均値を図 5-41 に示す. 孔径の平均値は孔 100 個分の平均値をとっており, エラーバーは孔径の最大値と最小値を示す. ND0 の度数分布を図 5-42 に, ND1 の度数分布を図 5-43 に, ND2 の度数分布を図 5-44 に, ND3 の度数分布を図 5-45 に示す. 図 5-41~図 5-45 より, D.W.70%ゲルと同様に DMAAm の添加量が増加すると孔の大きさに変化は確認されなかったが, 孔の大きさのばらつきが少なくなっていることが確認された

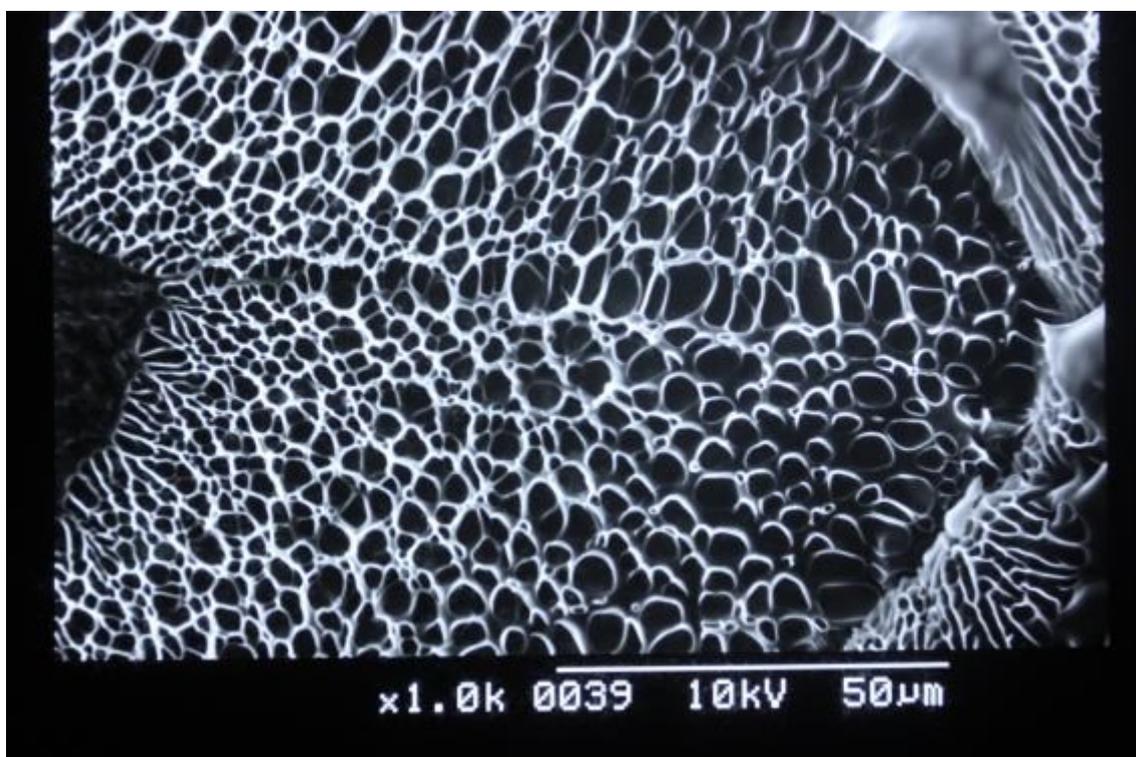


Fig.5-37 SEM photographic image (ND0).

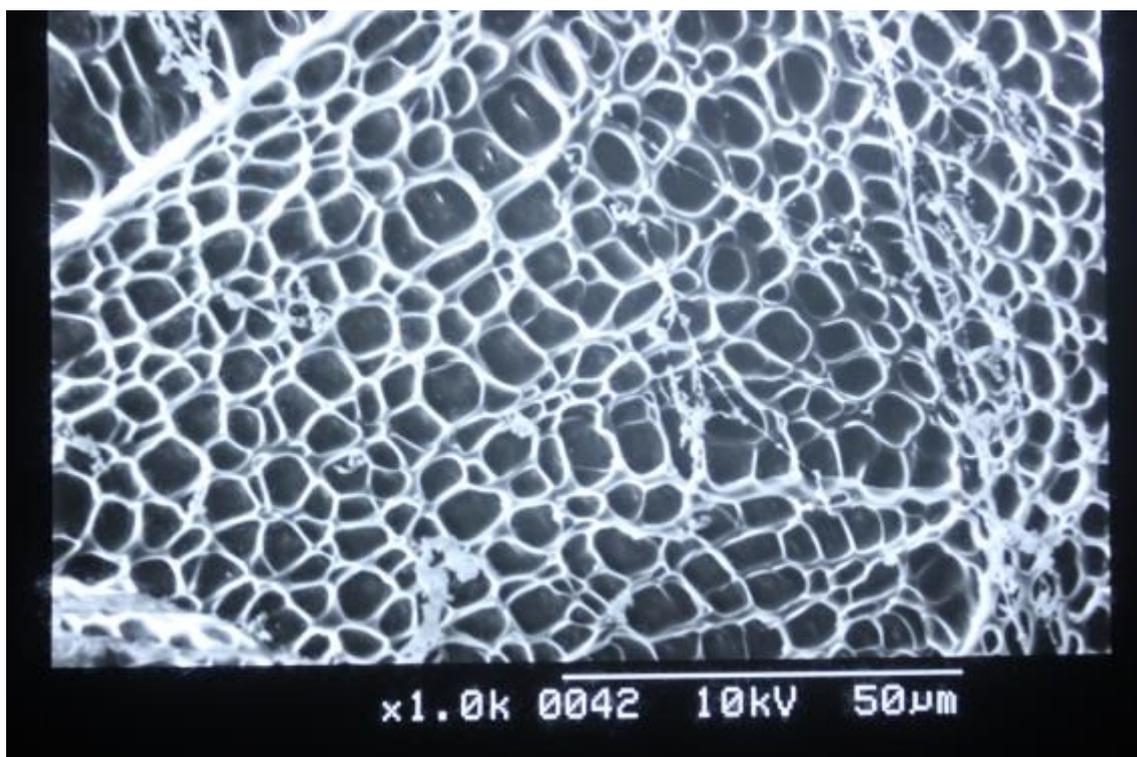


Fig.5-38 SEM photographic image (ND1).

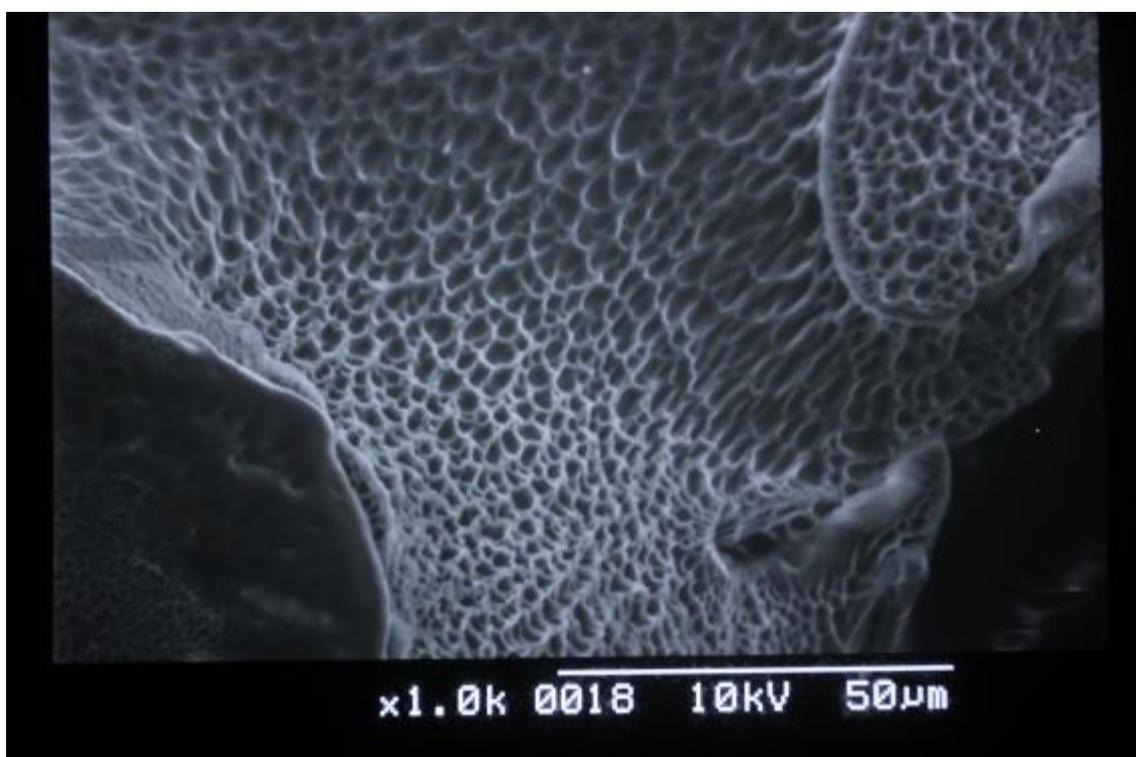


Fig.5-39 SEM photographic image (ND2).

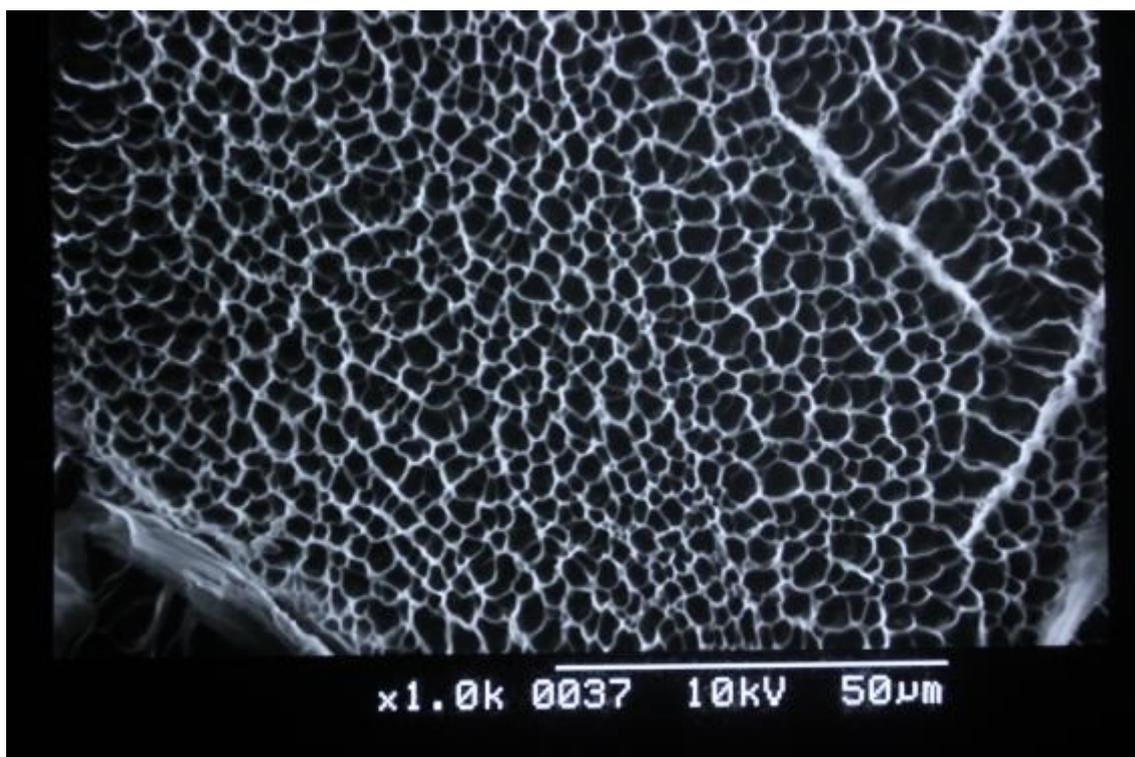


Fig.5-40 SEM photographic image (ND3).

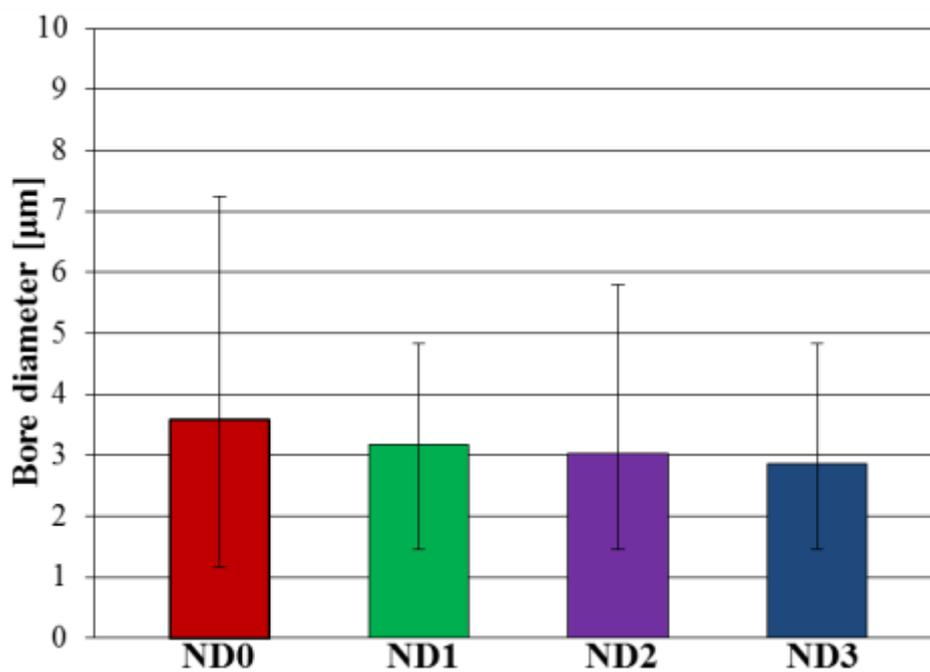


Fig.5-41 Bore diameter average.

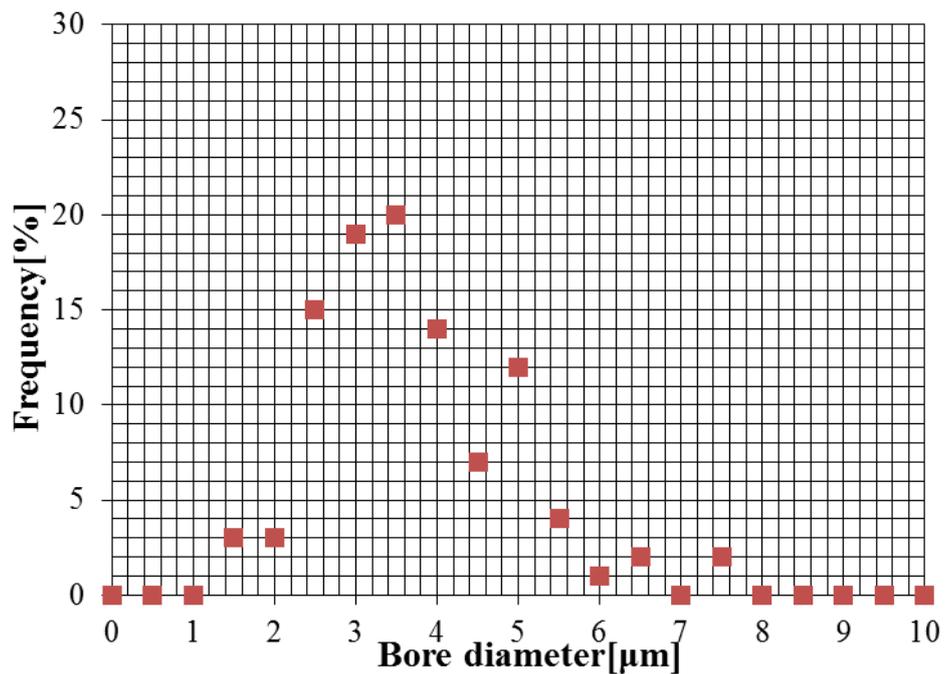


Fig.5-42 Frequency Distribution of bore diameter in the ND0.

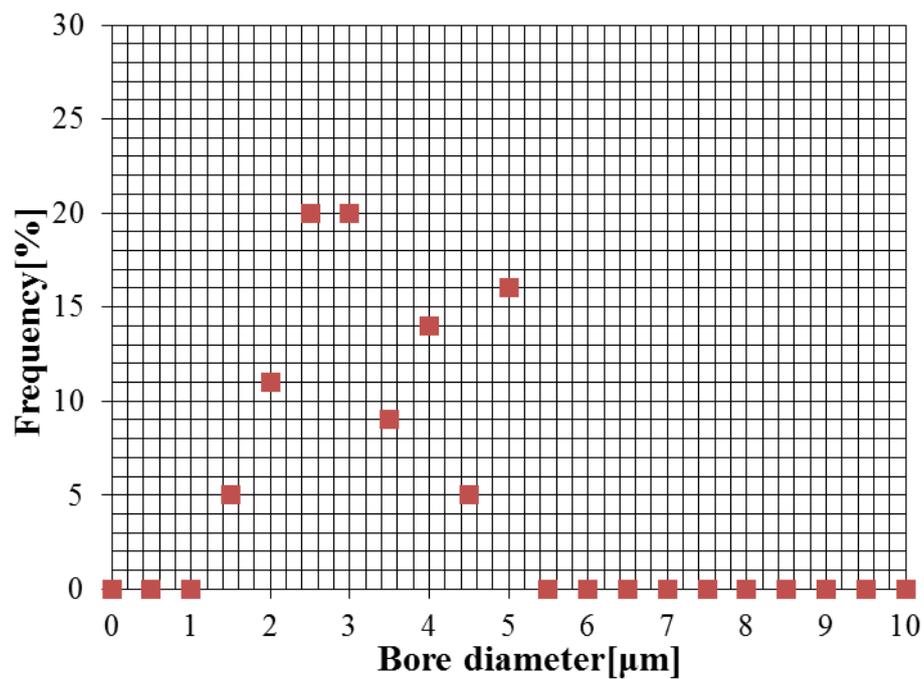


Fig.5-43 Frequency Distribution of bore diameter in the ND1.

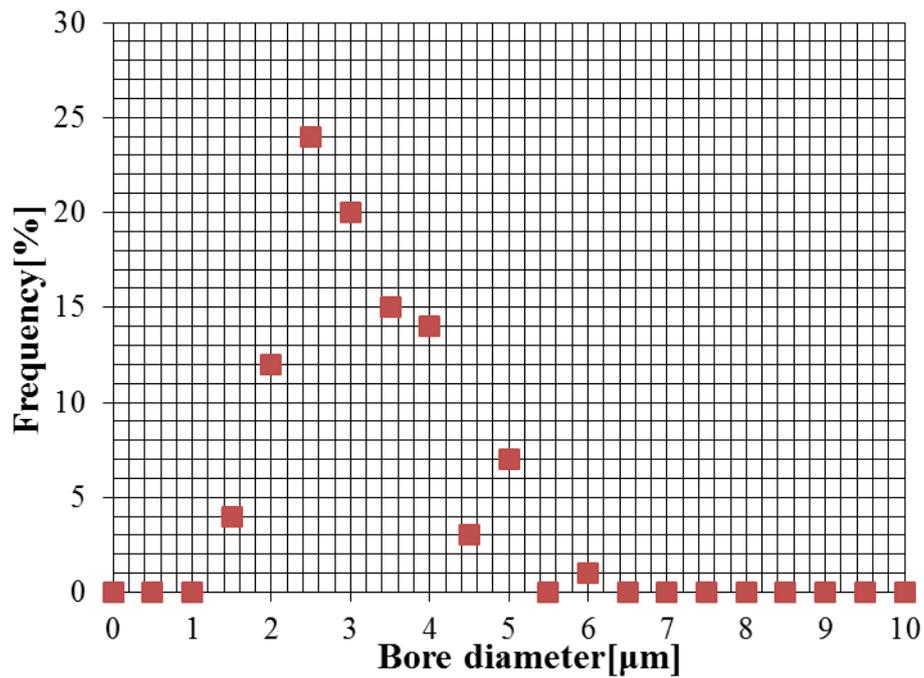


Fig.5-44 Frequency Distribution of bore diameter in the ND2.

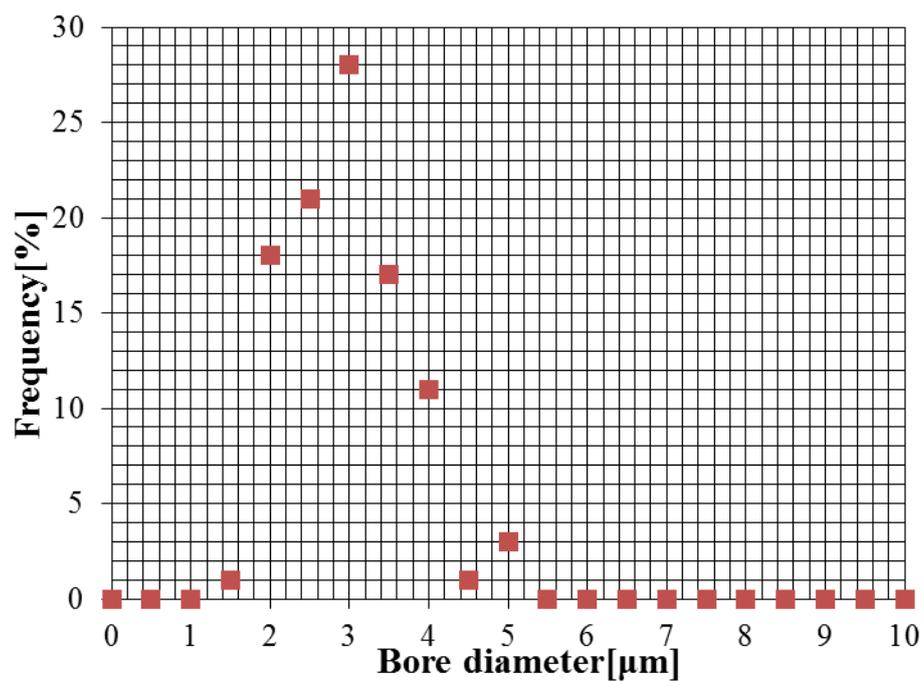


Fig.5-45 Frequency Distribution of bore diameter in the ND3.

5-5 質量変化試験

質量変化試験は、質量変化の最大値（以下 R_{\max} ）と溶媒放出が終了し、ほぼ質量変化がなくなった時間（以下 t_e ）で評価した。図 5-46 に ND0, 図 5-47 に ND1, 図 5-48 に ND2, 図 5-49 に ND3 の実験結果を示す。また、各水分量別でまとめた質量変化試験の結果を図 5-50～5-52 に示す。縦軸は質量変化率[-], 横軸は時間[min]である。

図 5-46 より、D.W.60%ゲルの R_{\max} は 0.52, D.W.70%ゲルの R_{\max} は 0.45, D.W.80%ゲルの R_{\max} は 0.19 であった。D.W.60%ゲルの t_e は約 10 分, D.W.70%ゲルの t_e は約 10 分, D.W.80%ゲルの t_e は約 30 分であった。

図 5-47 より、D.W.60%ゲルの R_{\max} は 0.51, D.W.70%ゲルの R_{\max} は 0.46, D.W.80%ゲルの R_{\max} は 0.20 であった。D.W.60%ゲルの t_e は約 10 分, D.W.70%ゲルの t_e は約 30 分, D.W.80%ゲルの t_e は約 60 分であった。

図 5-48 より、D.W.60%ゲルの R_{\max} は 0.50, D.W.70%ゲルの R_{\max} は 0.40, D.W.80%ゲルの R_{\max} は 0.29 であった。D.W.60%ゲルの t_e は約 10 分, D.W.70%ゲルの t_e は約 30 分, D.W.80%ゲルの t_e は約 60 分であった。

図 5-49 より、D.W.60%ゲルの R_{\max} は 0.42, D.W.70%ゲルの R_{\max} は 0.30, D.W.80%ゲルの R_{\max} は 0.23 であった。D.W.60%ゲルの t_e は約 40 分, D.W.70%ゲルの t_e は約 50 分, D.W.80%ゲルの t_e は約 50 分であった。

実験結果から、時間経過とともに質量が軽くなり、ゲル中の溶媒を放出していることが分かる。また、ゲル作製時の水分量が少ないほど R_{\max} が大きく、 t_e が短いことが明らかになった。

図 5-50 より、D.W.60%ゲルの場合、 R_{\max} は ND0 と比較して ND1 は 0.98 倍, ND2 は 0.96 倍, ND3 は 0.81 倍となった。また t_e は ND0 と比較して ND1 は 1.0 倍, ND2 は 1.0 倍, ND3 は 4.0 倍となった。ND0, ND1, ND2 の R_{\max} と t_e に大きな変化は確認されなかったが、ND3 の R_{\max} は減少し t_e は延長することが確認された。

図 5-51 より、D.W.70%ゲルの場合、 R_{\max} は ND0 と比較して ND1 は 1.02 倍, ND2 は 0.89 倍, ND3 は 0.67 倍となった。また t_e は ND0 と比較して ND1 は 3.0 倍, ND2 は 3.0 倍, ND3 は 4.0 倍となった。DMAAm を添加すると R_{\max} は減少し t_e は延長する傾向が確認された。

図 5-52 より、D.W.80%ゲルの場合、 R_{\max} は ND0 と比較して ND1 は 1.05 倍, ND2 は 1.53 倍, ND3 は 1.21 倍となった。また t_e は ND0 と比較して ND1 は 2.0 倍, ND2 は 2.0 倍, ND3 は 1.67 倍となった。 R_{\max} は DMAAm を添加すると少し増加し、 t_e は延長することが確認された。

表 5-2 に各種ゲルの R_{\max} , 表 5-3 に t_e をまとめた。

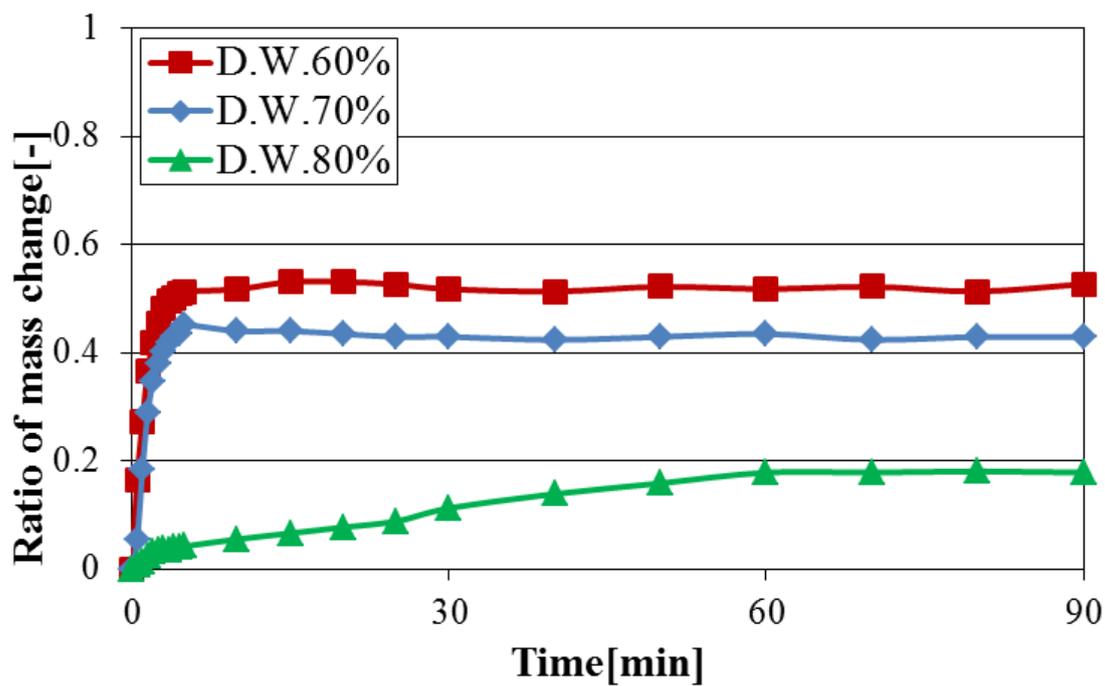


Fig.5-46 Ratio of mass change from 20°C to 32°C(ND0).

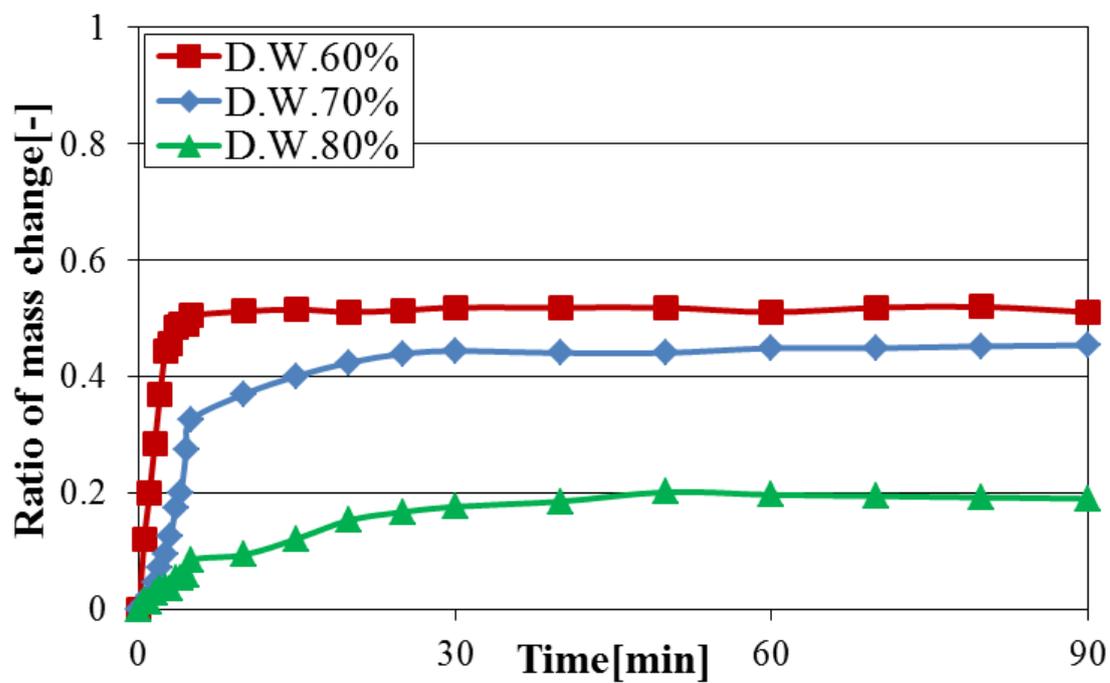


Fig.5-47 Ratio of mass change from 20°C to 36°C(ND1).

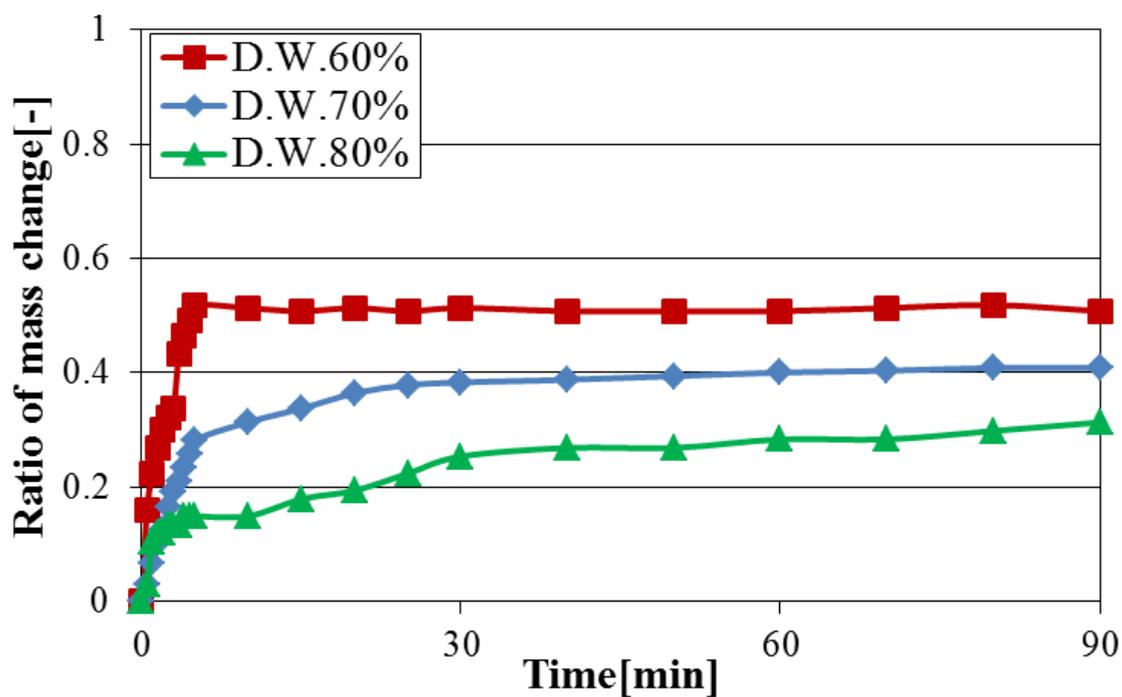


Fig.5-48 Ratio of mass change from 20°C to 38°C(ND2).

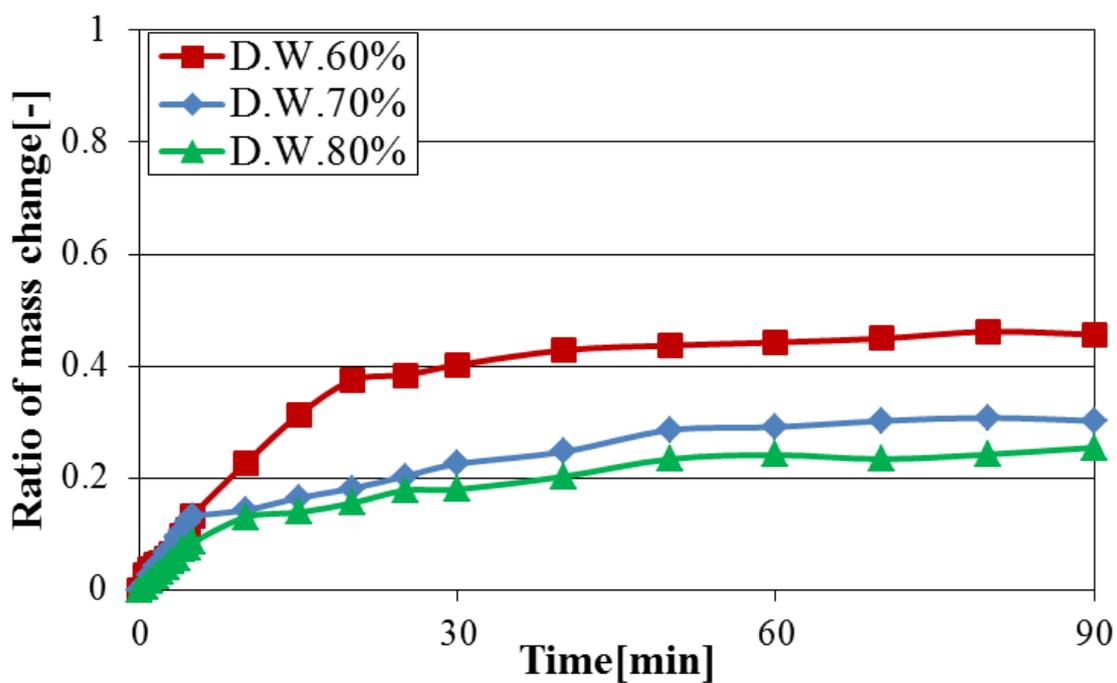


Fig.5-49 Ratio of mass change from 20°C to 41°C(ND3).

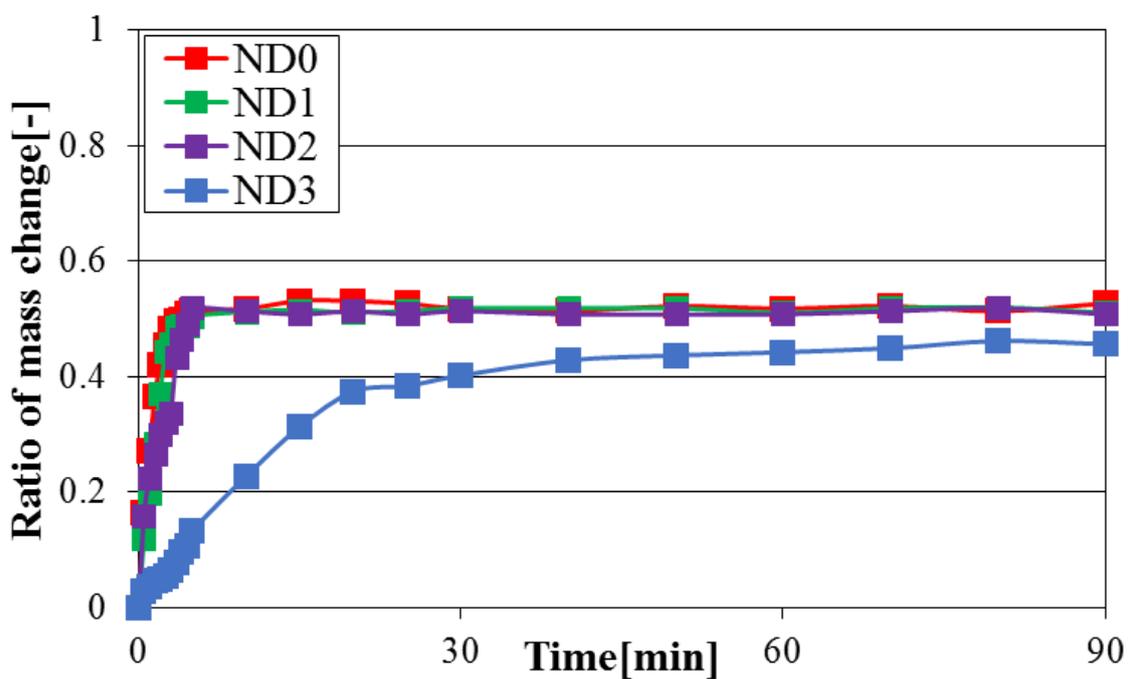


Fig.5-50 Ratio of mass change for D.W.60%.

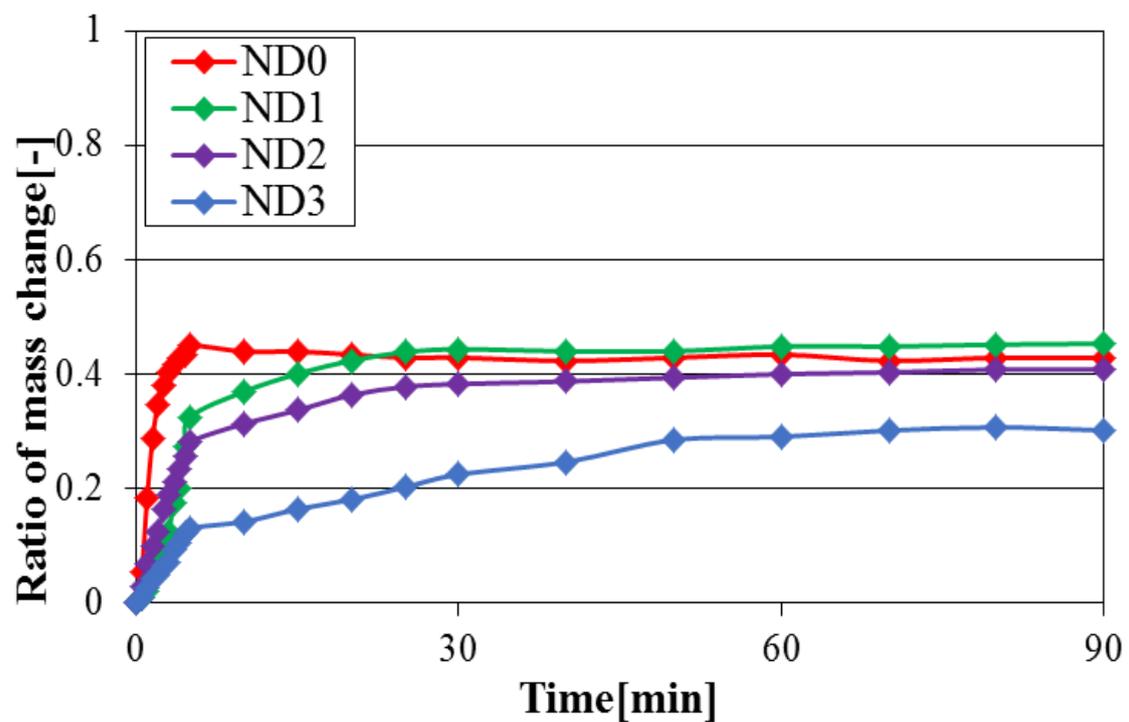


Fig.5-51 Ratio of mass change for D.W.70%.

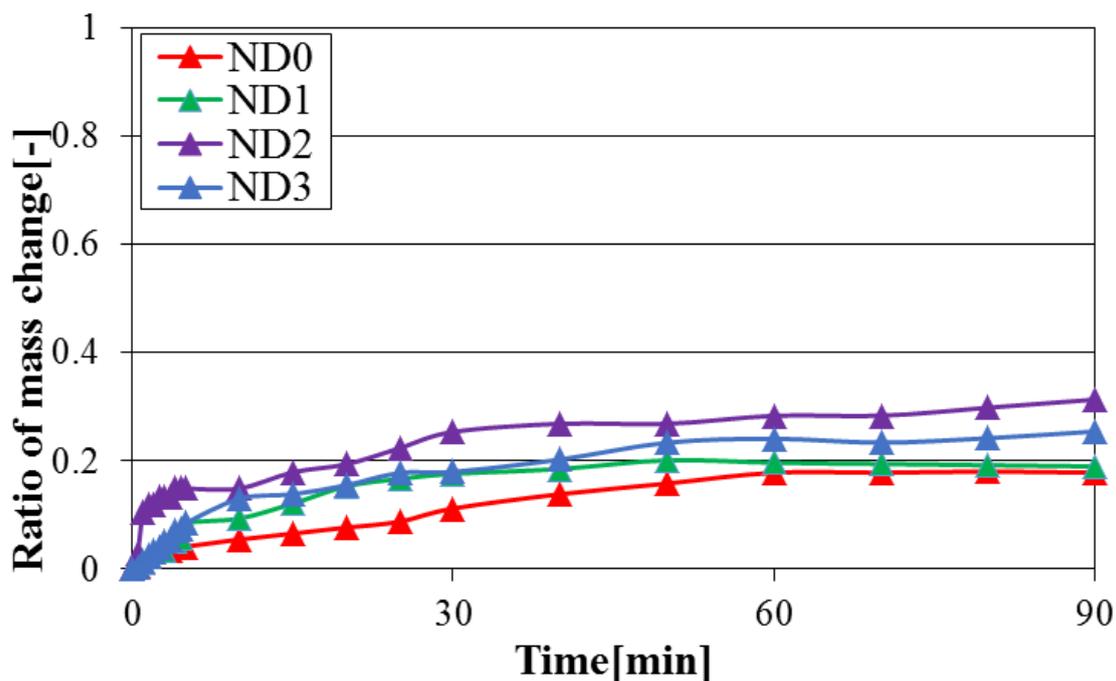


Fig.5-52 Ratio of mass change for D.W.80%.

Table 5-2 The ratio of mass change of the gel.

Rmax	D.W.60%	D.W.70%	D.W.80%
ND0	0.52	0.45	0.19
ND1	0.51	0.46	0.20
ND2	0.50	0.40	0.29
ND3	0.42	0.30	0.23

Table 5-3 Equilibrium time of gel.

t_e	D.W.60%	D.W.70%	D.W.80%
ND0	10	10	30
ND1	10	30	60
ND2	10	30	60
ND3	40	40	50

6章 考察

6-1 DSC (示差走査熱量) 測定

DMAAm を添加することで PNIPAAm ゲルの相転移温度が上昇する⁽¹⁾. また, DMAAm ゲルは明確な吸熱開始点が存在しないことが確認されている⁽¹¹⁾⁽¹²⁾. つまり, DMAAm ゲルの吸熱特性は主にゲル中の溶媒によるものと考えられ, DMAAm の高分子鎖が受ける熱の影響は少ないことが考えられる. また NIPAAm と DMAAm は共重合体を作る⁽¹⁾. DMAAm の添加量が増加すると, ゲルを形作る高分子鎖は NIPAAm の間に DMAAm が入り込んだ高分子鎖になると考えられる (図 6-1). 結果として, NIPAAm の疎水基同士の距離が遠くなり, 疎水性相互作用を起こすために必要な熱量が多くなるため相転移温度が上昇すると考えられる.

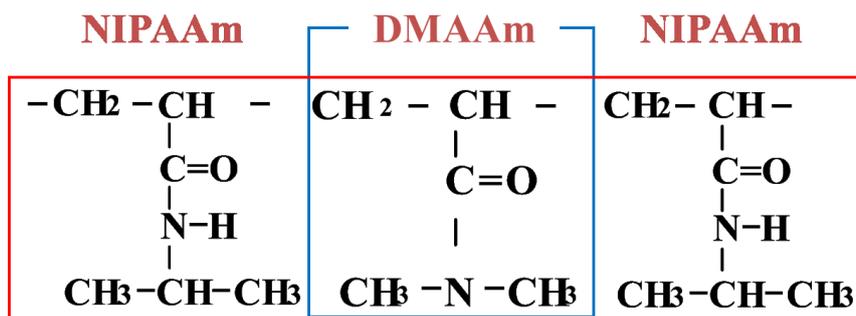


Fig.6-1 Structural formula of PNIPAAm-DMAAm gel.

6-2 PNIPAAm ゲルの力学特性

6-2-1 ND0 の力学特性

PNIPAAm ゲルは相転移温度より高温では水を放出することで疎水性となり、高分子鎖が凝縮したグローブール状態となる。一方で、相転移温度より低温では水を吸収することで親水性となり、高分子鎖が引き離れたランダムコイル状態となる。本研究で用いた PNIPAAm ゲルは重合によって発熱し、相転移温度の低温側から高温側へ昇温することで、上記の2つの構造を有する不均一な構造になると考えられる (図 6-2)。D.W.60%ゲルのようにゲル作製時の水分量が少ないと重合時に相転移温度より高温まで急激に温度上昇し、高分子鎖の短いグローブール状での架橋構造が増加する。また、5-4-1 節の結果より内部構造が不均一になり、孔の大きさにばらつきがあることが確認できる。結果として、負荷を受けた際に一カ所に力が集中してクラックが発生し、一気に破壊に至ると考えられる (図 6-3)。

一方、D.W.70%ゲルや D.W.80%ゲルのようにゲル作製時の水分量が多いほど水の比熱の影響が大きいため重合時に温度上昇しにくくなる。つまり水分量の増加に伴って相転移温度より低温域で重合し、ランダムコイル状での架橋構造が増加する。また、5-4-2、5-4-3 節の結果より内部構造が均一に近づき孔の大きさのばらつきが減ることが確認できた。結果として負荷を受けた際に高分子鎖が引き伸ばされ、力が一カ所に集中しにくいため、ゲルの力学特性が向上したと考えられる⁽¹³⁾ (図 6-4)。

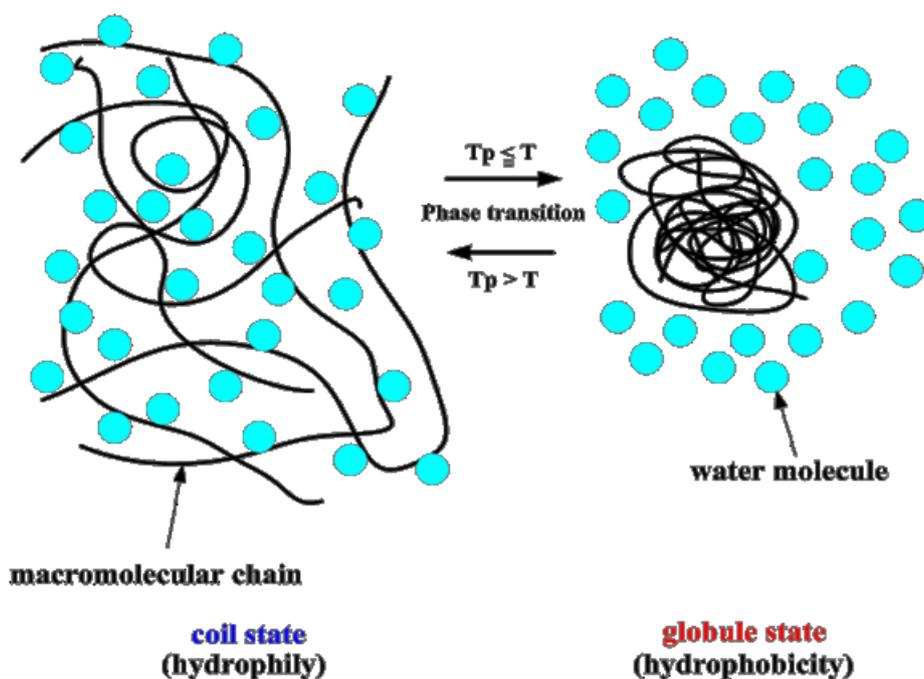


Fig.6-2 Coil-globule transition.

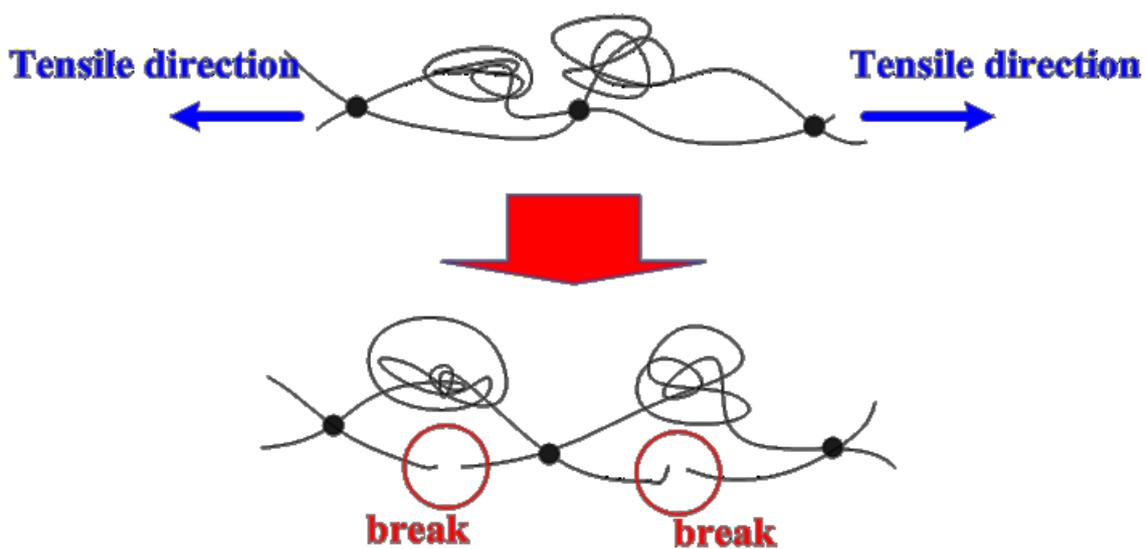


Fig.6-3 Cross-linking by globule state.

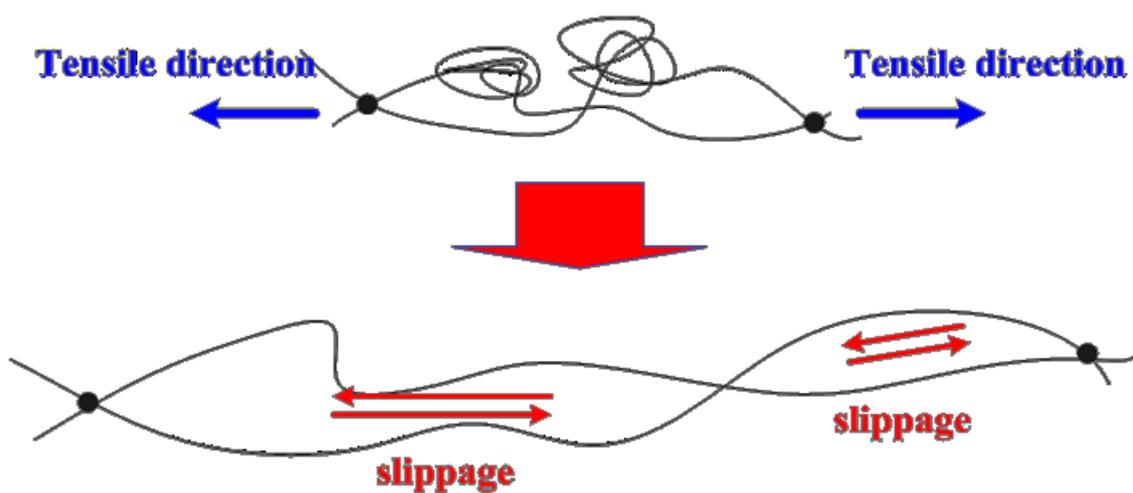


Fig.6-4 Cross-linking by coil state.

6-2-2 DMAAm 添加による力学特性の変化

DMAAm 添加によって重合時の温度挙動に変化は確認されなかったが、相転移温度が上昇したため、相転移温度よりも低温で多く重合が進行していることが確認できる。6-2-1 節で述べたように、重合時の温度挙動が相転移温度よりも低温で進行することで、PNIPAAm ゲルの力学特性が向上する。また DMAAm は他の高分子の間に入り込むように重合するため、DMAAm の添加量が増えると構造が密になり物理的絡み合いが増加するため力学特性が向上したと考えられる。

ND1, ND2 は DMAAm の添加によって相転移温度と架橋密度の上昇によって力学特性が上昇したと考えられる⁽¹³⁾ (図 6-5)。一方、ND3 は ND1, ND2 と比較してひずみ量が低下した。ND3 のひずみ量が減少したことに関する考察を確認するために DMAAm 単体ゲルを作製した。作製したゲルに対して引張試験を行い、内部構造を観察した。引張試験によって得られた応力-ひずみ線図を図 6-6 に、SEM によって得られた内部微細構造を図 6-7 に示す。図 6-6 より、応力-ひずみ線図の傾きが急になり、ひずみ量が減少していることが確認できた。また、図 6-7 より孔が小さいことが確認できた。DMAAm の添加量が増加すると架橋密度が増加し架橋点間の距離が短く動きが限定され、内部構造が DMAAm 単体ゲルに近づくと考えられる。つまりクラックが進展すると一気に破壊に至るため ND3 のひずみ量が低下したと考えられる。

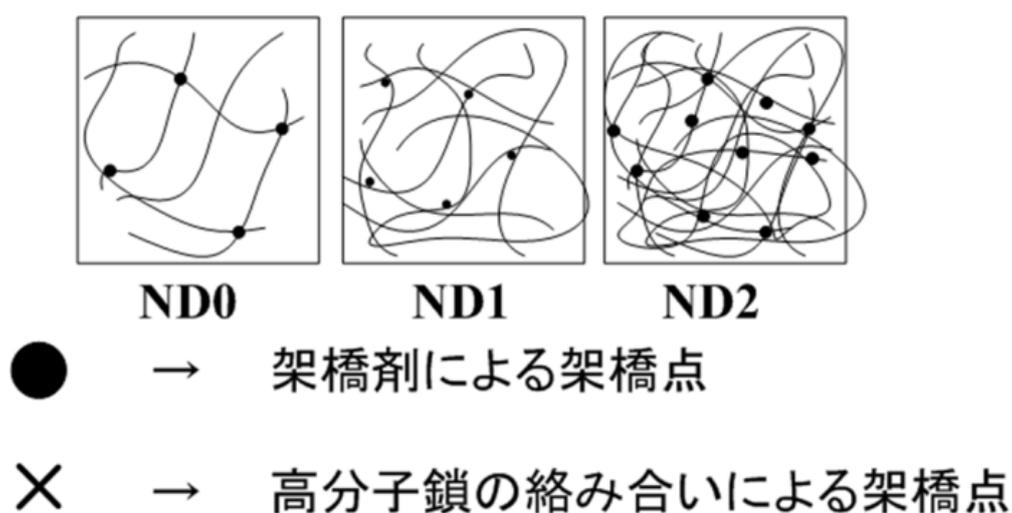


Fig.6-5 Change of crosslink points by physical tangles.

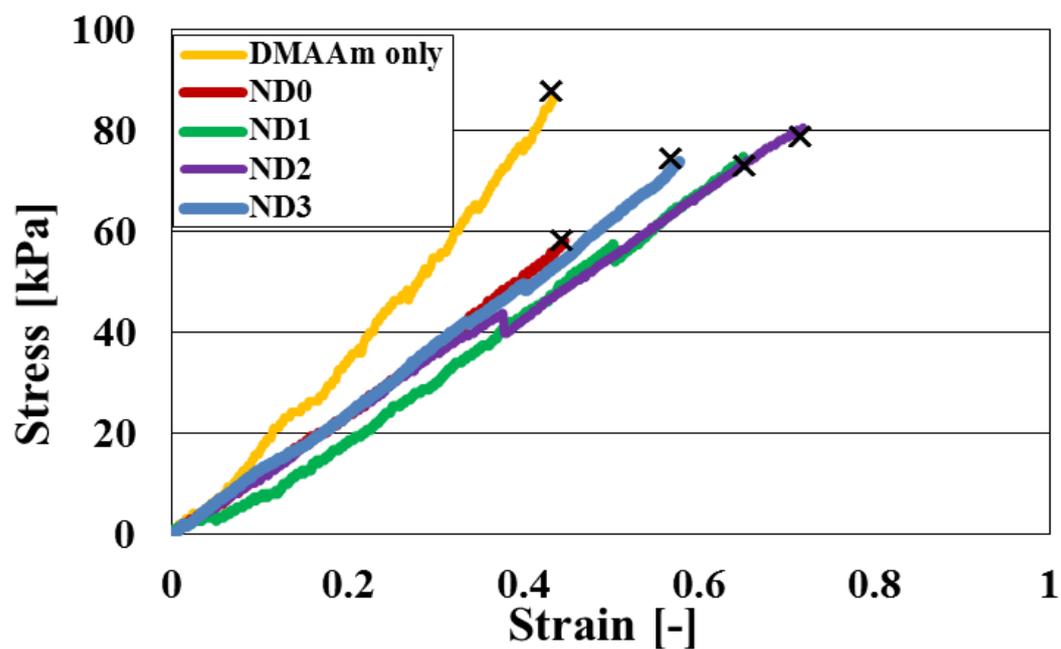


Fig.6-6 Stress-strain curves for D.W.70% gels.

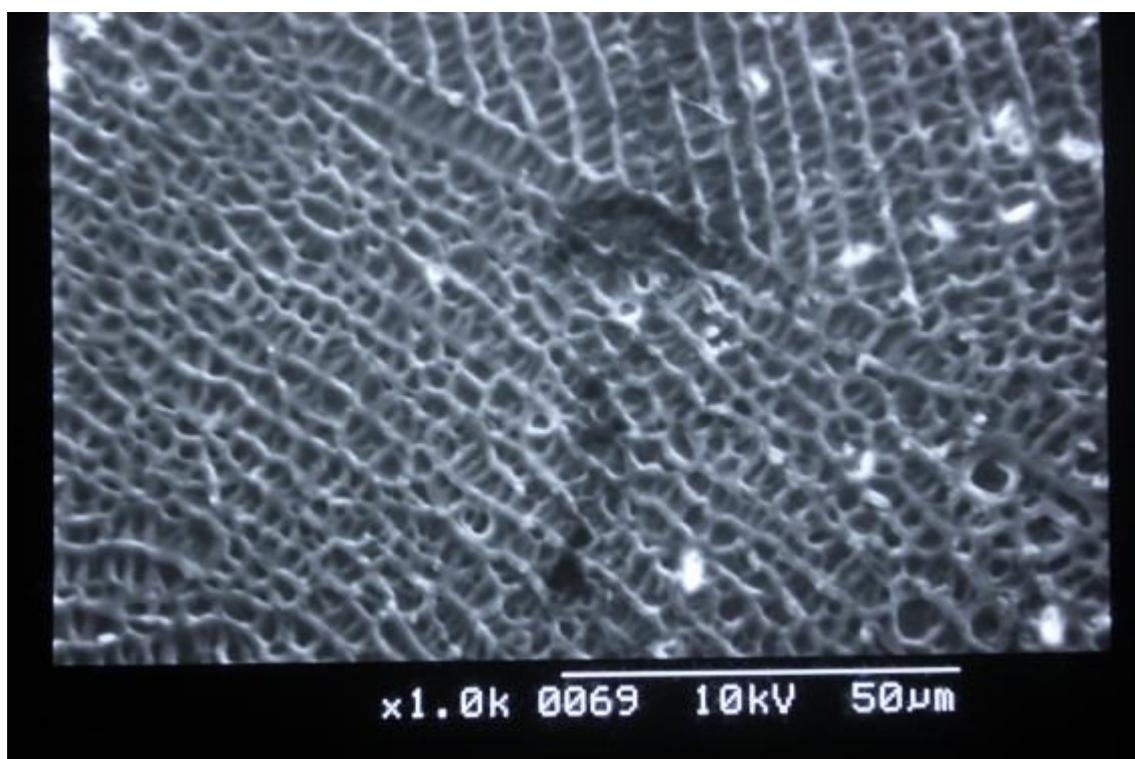


Fig.6-7 SEM photographic image (DMAAm only gel).

6-3 質量変化試験

6-3-1 ND0の質量変化

5-5節の実験結果より、D.W.60%ゲルと比較してD.W.70%、D.W.80%ゲルは最大溶媒放出量が低下した。本研究で作製したゲルの中で、温度変化に応答して相転移現象を誘起する材料はNIPAAmである。作製時の水分量が多いほど単位体積当たりのNIPAAmの量が減少するため溶媒を吸収できる量が減り、最大溶媒放出量が減少したと考えられる。またD.W.70%、80%ゲルは平衡状態になるまでにかかる時間が延長した。水は比熱が非常に大きく、ゲル作製時の水が多いほど高分子鎖中のNIPAAmに熱が伝わりにくくなる。そのため、ゲル作製時の水分量が多いゲルほど平衡状態になるまでの時間が延長したと考えられる。

6-3-2 DMAAm添加ゲルの質量変化

5-5節の結果よりDMAAmを添加すると平衡状態になるまでにかかる時間(t_e)が延長することが確認できた。6-1節でも述べたようにDMAAmの添加量が増加すると相転移するために多くの熱量が必要になると考えられる。よってND0と比較してNIPAAmにDMAAmを添加した場合、ゲルが温度上昇しにくくなり平衡状態になるまでに時間がかかったと考えられる。またND3に関しては溶媒放出量も減少した。図6-8にD.W.60%ゲルを体積変化が認められなくなる平衡状態まで浸漬した後の質量(M_0)と、大気中で乾燥させた後の質量(M_1)を測定し算出した膨潤度(D_s)を示す。膨潤度は以下の式から求めた。縦軸は膨潤度[%]、横軸はゲルの試料名である。図6-8よりDMAAmの添加量が増加すると膨潤度が低下することが分かる。特にND3の膨潤度は低下することが確認された。データとして載せていないがD.W.70%、D.W.80%ゲルでも同じ結果が得られた。架橋密度が増加すると膨潤度は低下する⁽¹⁾。DMAAmの添加によってゲルの架橋密度が増加したため、膨潤度が低下し溶媒放出量も低下したと考えられる。

$$D_s = \frac{M_1(g)}{M_0(g)} \times 100$$

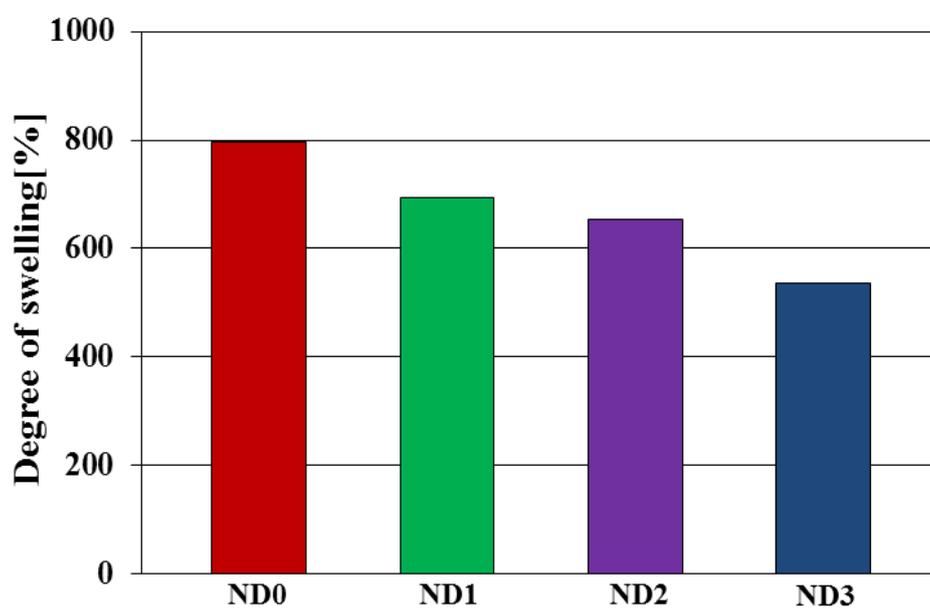


Fig.6-8 Degree of swelling for D.W.60% gels.

7章 結言

本研究では低温環境でPNIPAAm-DMAAmゲルを作製し、材料特性を向上させることを目的とした。DMAAmの添加量とゲル合成時の水分量を変化させて作製したゲルの材料特性を評価した。5-1節ではDSC測定によって得られた相転移温度測定の結果について述べた。5-2節では単軸引張試験によって得られた力学特性について述べた。5-3節ではK型熱電対によって測定した重合時の温度挙動について述べた。5-4節ではSEMによって観察したゲルの内部構造について述べた。5-5節では温度変化に伴う質量変化について述べた。本研究で行った実験の結果、以下のことを明らかにすることができた。

1. PNIPAAm 単体ゲルは相転移温度が 32°C 付近であるのに対して、DMAAm を NIPAAm の 10% 添加した ND1 の相転移温度は 35.6°C, 20% 添加した ND2 の相転移温度は 37.9°C, 30% 添加した ND3 の相転移温度は 40.5°C に上昇した。つまり DMAAm の添加量が増加すると相転移温度も上昇する傾向が示された。
2. 水を溶媒とするハイドロゲルは作製時の水分量が材料特性に大きく影響することが示唆されている。ND0 の合成時の水分量を増加させた場合、増加させない場合よりもゲルの発熱が水の比熱によって抑えられるため重合が相転移温度よりも低温で進行する。結果として最大応力が 25.4kPa から 56.9kPa に増加し、最大ひずみが 0.31 から 0.65 に増加した。PNIPAAm ゲルは水分量を増加させて作製すると力学特性が向上するという他のゲルには認められないような特徴を持つことが明らかになった。
3. DMAAm 添加によって相転移温度が上昇するため、PNIPAAm ゲルの重合が相転移温度以下で進行した。ND0 の力学特性と比較して ND1 は約 1.8 倍、ND2 は約 1.6 倍に力学特性が向上することが明らかになった。DMAAm の添加量が多い ND3 は内部構造が DMAAm ゲルに近づく。そのため ND0 の力学特性と比べて 1.1 倍になり大きく変化しなかった。
4. ゲルの外部環境を 20°C から相転移温度まで上昇させると、相転移前の質量と比較して D.W.60%ゲルは約 10 分で 50%程度、D.W.70%ゲルは約 10 分で 40%程度、D.W.80%ゲルは約 30 分で 20%程度溶媒を放出した。ゲル作製時の水分量を増加させると溶媒放出量が減少し、溶媒放出に時間をかけることが明らかになった。また

DMAAm の添加量を増加させると、溶媒放出量が減少していき、時間をかけて溶媒を放出する材料になることが明らかになった。

以上の結果より、PNIPAAm ハイドロゲルに DMAAm を添加することで材料特性が向上し、力学特性の向上と相転移温度の上昇の両立に成功した。本研究によって、PNIPAAm ゲルの重合を相転移温度よりも低温で進行させることで力学特性が向上するという新たな材料特性を発見することができた。今後相転移現象を利用することで材料の機能性を引き出し、さらに PNIPAAm ゲルの材料特性の向上を図ることができれば、人工血管や血管塞栓材などの生体材料やハイパーサーミアでの温度応答材に利用可能な医療補助材料や機能性材料としての応用が期待できる。

参考文献

- (1) 「高分子ゲル」 吉田亮 高分子学会 共立出版 (2004)
- (2) 「ポリビニールアルコールに N-イソプロピルアクリルアミドおよび種々のモノマーをグラフト重合した膜の製造とその性質」 緒方智成ほか
日本化学会誌 (1995(11)P.909~915)
- (3) 「機能性ゲル」 山内, 広川 共立出版 (1990)
- (4) 「高分子ハイドロゲルの材料特性の改善と強度的評価に関する研究」
吉川高正 三重大学 修士論文 (1998)
- (5) 「PNIPAAm (ポリ N-イソプロピルアクリルアミド) -PVA 系バルクハイドロゲルの複合とその特性評価」 林浩二 三重大学 修士論文 (2006)
- (6) ゲルの相転移 田中豊一 日本物理学会誌 第 41 巻 第 7 号 (1986)
- (7) 「重合度を考慮した PVA-Co-PVA 系複合高分子材料の材料特性評価」
植田哲生 三重大学 修士論文 (2004)
- (8) K.Yagi, et al, Function Design of functional Hydro-gel and evaluation of its material properties. Proc. Int. conf. IMMM 2001, p.623-628
- (9) J.P.Gong, Y.Katsuyama, T.Kurokawa, Y.Osada, Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, ADVANCED MATERIALS,15, pp.1155~1158 (2003)
- (10) 「生物をまねた新素材」 竹本喜一 講談社(1995)
- (11) 「PNIPAAm 系バルクハイドロゲルの材料特性に関する実験的研究」
前川佑介 三重大学 修士論文 (2008)
- (12) 「PNIPAAm-DMAAm 系ハイドロゲルの変態温度と強度特性に関する実験的研究」
相知佑介 三重大学 修士論文 (2010)
- (13) 「PNIPAAm 系ハイドロゲルの力学的特性の向上と評価に関する研究」
坂口雄太 三重大学 修士論文 (2012)
- (14) 「PNIPAAm ハイドロゲルの HEMA 添加による力学的特性の向上」
栗本直幸 三重大学 修士論文 (2013)

謝辞

本研究を遂行するに当たり、側面から親切に指摘・指示をしていただき、かつ不自由することなく研究生活を送れるようにしてくださった、稲葉忠司教授、吉川高正准教授に感謝いたします。また実験装置・機器の操作、薬品の手配などをご指導・アドバイスしてくださった中村昇二技官に感謝いたします。

生体材料チームにおきまして、貴重なお時間を割いて熱心に指導をしてくださいました、首都大学東京の八木一夫先生に心から御礼を申し上げます。八木先生の熱い御指導、研究に対する考え方、生体材料や機械工学全般に関する概念など、研究者として必要なものを多く学ばせていただきました。また、研究室のOBである都立産業技術高専の杉本先生に感謝いたします。先生方の的確な指導のおかげで最後まで研究をやりきる事ができました。ありがとうございました。

研究室に配属した折、ゲルに関して全く知識がなかった私にゲルの基礎知識や実験方法、ゲルに対する考え方、スライドの作り方など様々なことを教えてくださった、当時修士2年生の栗本直幸先輩に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。また、同じ生体材料チームとして多々迷惑をかけた、覺田聖君に感謝いたします。そして部活動の先輩として、ゲルの先輩としてこんな先輩では頼りなかったでしょう、共同研究者の中川愛海さんに感謝します。中川愛海さんにゲルの未来を託します。

そして研究室生活を非常に明るく楽しいものにしてくれた、同じ修士2年の押野裕貴君、小嶽篤志君、鈴木貴之君、林亮佑君、水谷大地君、吉岡勇徳君に感謝します。この6人の同期の皆と一緒に過ごせたからこそ、研究室生活が本当に楽しく有意義な時間だったのだと確信しています。また、ソフトボールやイベントの企画など、研究室を楽しく過ごしやすい環境にしてくれた、修士1年、学士4年の皆さんに感謝します。そして、ここまで私を成長させてくれた、今までの大学生活で知り合ったすべての人たちに感謝します。

最後に、大学・大学院と6年間の長い学生生活を何不自由なく勉学に打ち込む環境を提供してくれた両親に心から感謝します。

以上で謝辞とさせていただきます。

池田篤哉