

修士論文

平成 29 年度

PNIPAAm 系複合ゲルの
相転移と引張強度特性の評価

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

中川 愛海

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 試験片材料	26
3-2 試験片作製方法	28
3-3 引張試験片形状	30
4 章 実験方法および実験装置	
4-1 示差走査熱量計 (DSC) による相転移温度測定	31
4-2 単軸引張試験による引張強度測定	33
4-3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による内部微細構造観察	35

5 章	実験結果	
5-1	DMAAm 添加による相転移温度の変化	37
5-2	単軸引張試験	
5-2-1	HEMA 添加による力学的特性に対する影響の評価	40
5-2-2	DMAAm 添加による力学的特性に対する影響の評価	48
5-3	内部微細構造観察	
5-3-1	NIPAAm:DMAAm=10:0 の内部微細構造	56
5-3-2	NIPAAm:DMAAm=10:1 の内部微細構造	58
5-3-3	NIPAAm:DMAAm=10:2 の内部微細構造	60
5-3-4	NIPAAm:DMAAm=10:3 の内部微細構造	62
6 章	考察	
6-1	DMAAm 添加量に基づく相転移温度変化	64
6-2	PNIPAAm ゲルの力学特性	
6-2-1	重合速度の遅延化が力学的特性に及ぼす影響	65
6-2-2	相転移温度以下での重合進行が力学的特性に及ぼす影響	66
6-2-3	HEMA 添加による力学的特性に及ぼす影響	70
7 章	結言	72
	参考文献	73
	謝辞	74

1 章 緒言

近年、外部環境（pH、温度、磁場、光など）の変化に応答し、適切な機能の発現を行う機能性材料の開発が行われている。機能性材料の中でも盛んに研究が行われている材料の1つとして、高分子ゲル（以下：ゲル）がある。ゲルは「架橋により三次元網目構造を形成し、溶媒を吸収した膨潤体」と定義され、物理ゲルと化学ゲルが存在する。前者は、水素結合やイオン結合などによって架橋し、熱などの外部刺激によって可逆的にゾル-ゲル転移するため、高温環境下では構造的に不安定である。一方後者は、化学結合により架橋され、分解させない限り構造的に安定である。またゲルは、体積相転移現象を誘起するという特徴を持つ。体積相転移現象とは、外部刺激に応答し、ゲル内部の溶媒を吸収・放出し、体積を膨潤・収縮させる現象である。この現象を活用し、1つの材料で感知・判断・機能発現を実行する機能性材料としての応用が期待されている。

数多くあるゲルの中に、ポリ-N-イソプロピルアクリルアミドゲル（以下：PNIPAAmゲル）がある。PNIPAAmゲルは相転移温度を約 32°C に有する温度感応性ゲルであり⁽¹⁾、転移によって可逆的に親水性と疎水性に変化する。また、化学重合の際に、特定の分子形状を記憶し、特定分子の放出・吸収を行う記憶ゲルの作製が可能である。将来は、溶媒の放出・吸収機能を利用して、体内埋入型薬剤担持材としての応用が期待される。体内埋入型薬剤担持材とは、材料に薬剤を吸収させた状態で体内に埋入し、薬剤を徐放させる材料である。これにより、薬剤の体内滞留時間の延長および薬剤濃度の制御が可能となる。また本材料の吸収・放出能力は連続的に使用が可能であるため、薬剤が枯渇した際は体外から補給することにより繰り返し使用が可能となる。一方で、本材料はゾルに近く、形状を維持することが困難なほど低強度である。複雑な応力状態におかれることが推定される体内において一定期間構造体を維持するためには、本材料の力学的強度の向上が必要である。また、本材料の相転移温度は約 32°C と限定されており、人の体内温度は約 37°C である。人の体温付近で薬剤を徐放し続けるためには、相転移温度を人の体温である約 37°C 付近まで上昇させ、制御する必要がある。そこで本研究では、PNIPAAm 系ゲルの力学的特性の向上と相転移温度の制御を行うことを目的とした。

本研究において、2 種類のモノマーを共重合させて PNIPAAm 系複合ゲルを作製し、材料強度の向上および相転移温度の制御を目的とした材料設計を行った。用いた添加剤は、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル（以下：HEMA）とジメチルアクリルアミド（以下：DMAAm）である。HEMA は安定した材料強度を有し、力学的強度の向上が期待される。DMAAm のような親水性材料を共重合させることにより、相転移温度の上昇が期待される。実験方法として、引張試験による力学的強度測定、示差走査熱量計による相転移温度測定、走査型電子顕微鏡によるゲルの内部微細構造観察を行った。以上の実験より、2 種類の添加剤が PNIPAAm 系複合ゲルの材料特性に及ぼす影響を評価した。

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、こんにやく、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 (Fig.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ることで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 (Fig.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 Table 2-1 に示した。

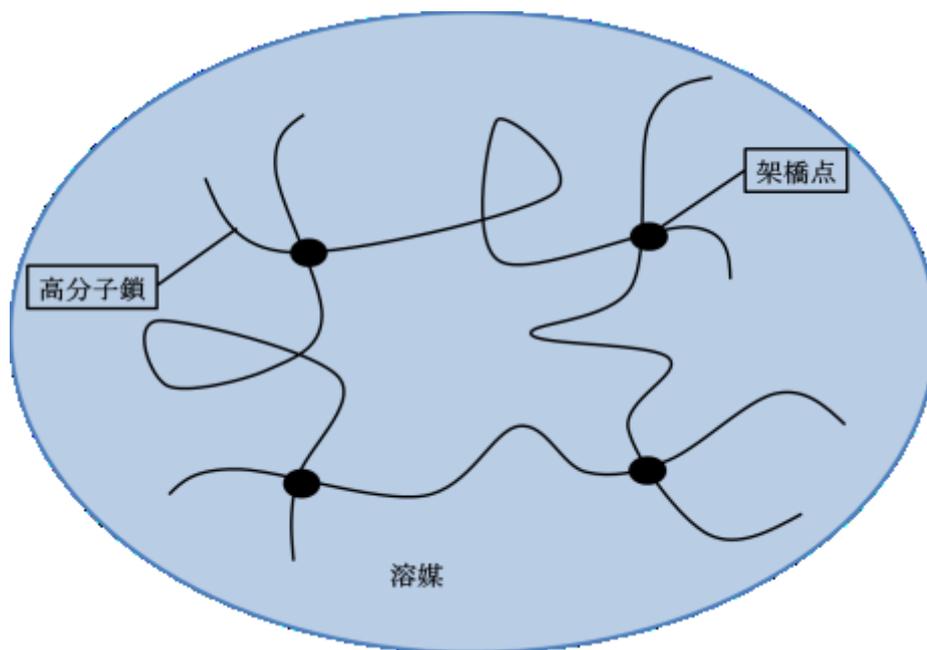


Fig.2-1 Structure of gel

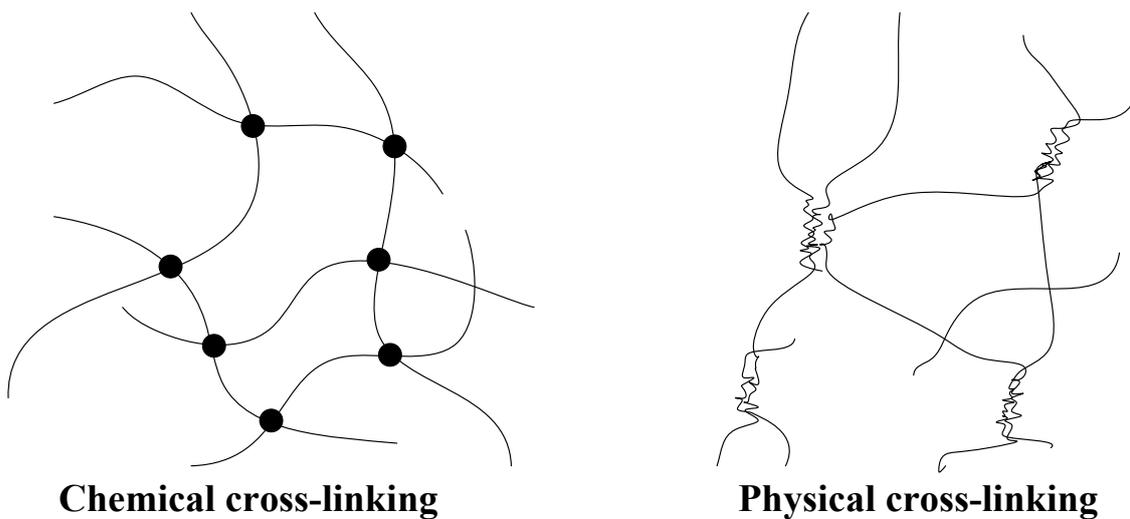


Fig.2-2 Chemical gel and Physical gel

Table 2-1 Classification of 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。目で見て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。Fig.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 Fig.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⁾。

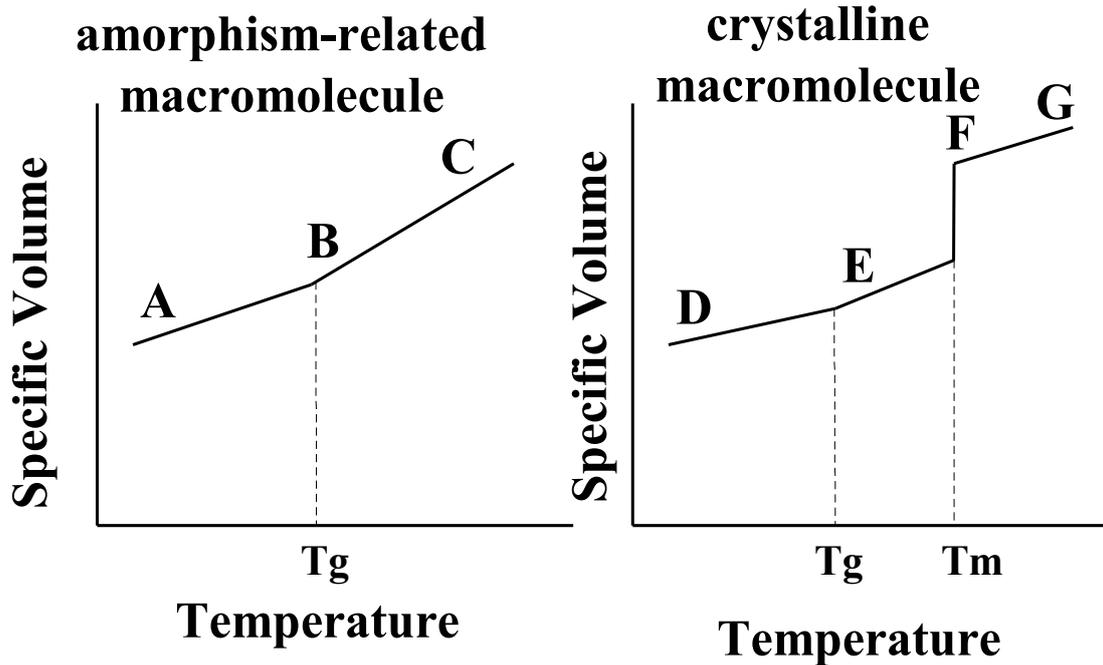


Fig.2-3 Temperature change of specific volume of Amorphous macromolecule and crystalline macromolecule

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⁾ (Fig.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。

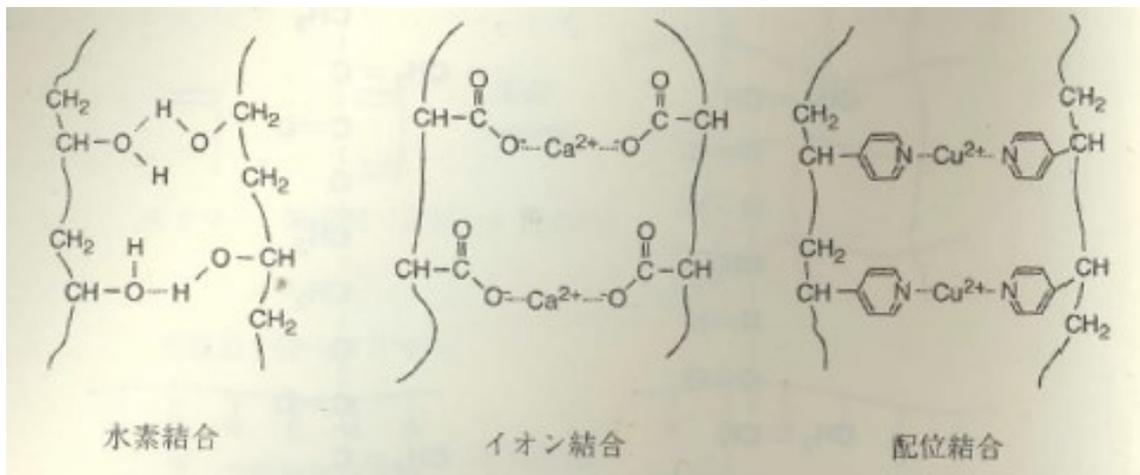


Fig. 2-4 Cross-linking of the physical gel

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⁾。(Fig.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⁾。(Fig. 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。

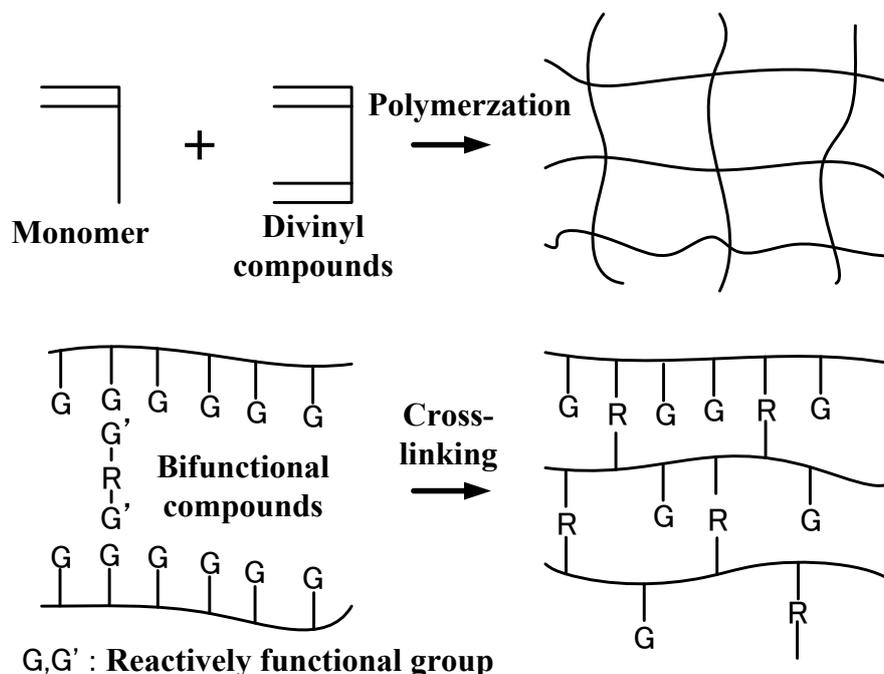


Fig. 2-5 Mimetic diagram of the method of producing Chemical gel

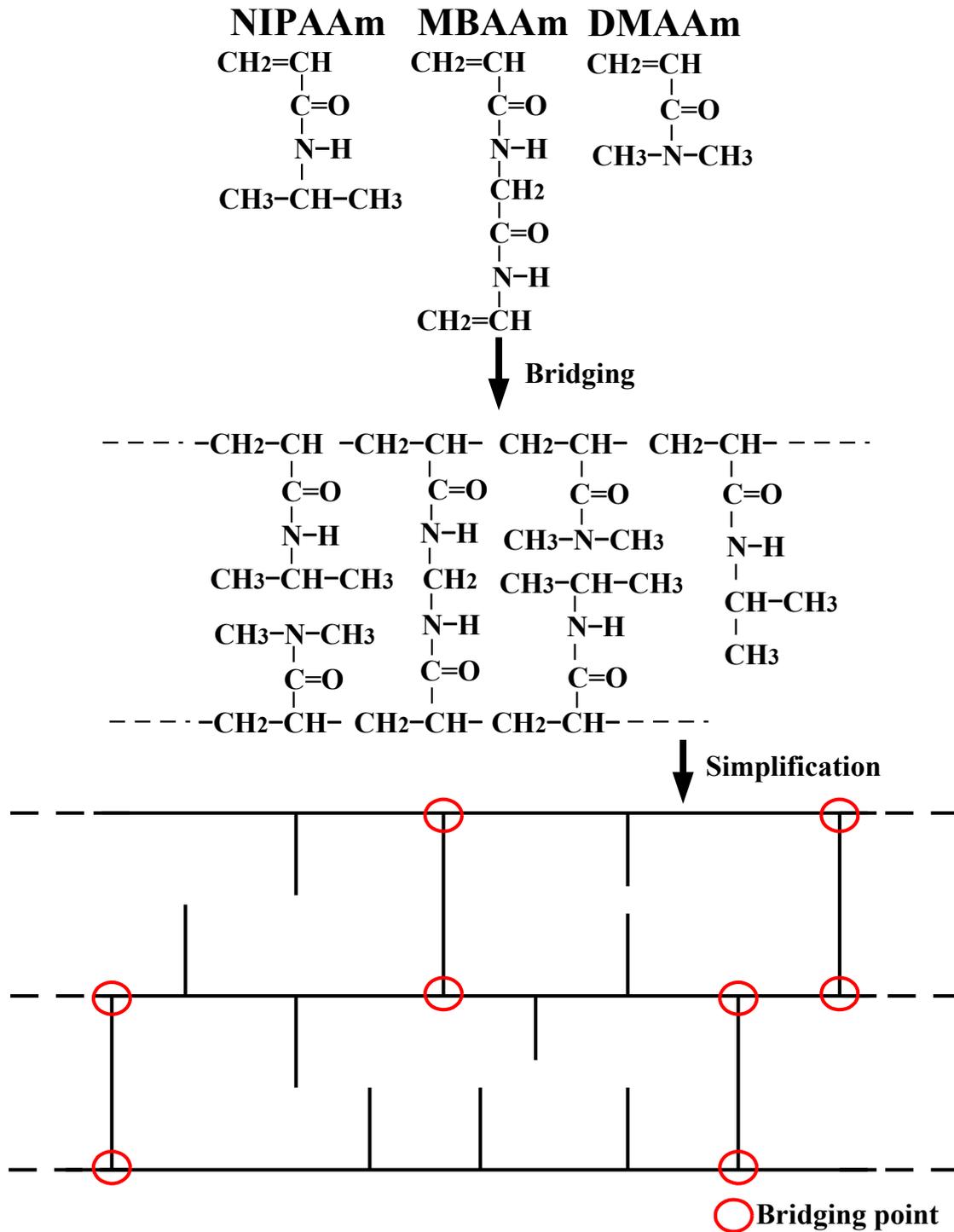


Fig. 2-6 Gel structure by chemical crosslink

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が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ある。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の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 (Fig. 2-7)。一本の高分子鎖に働く浸透圧は、

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

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

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。 V_0 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⁾。

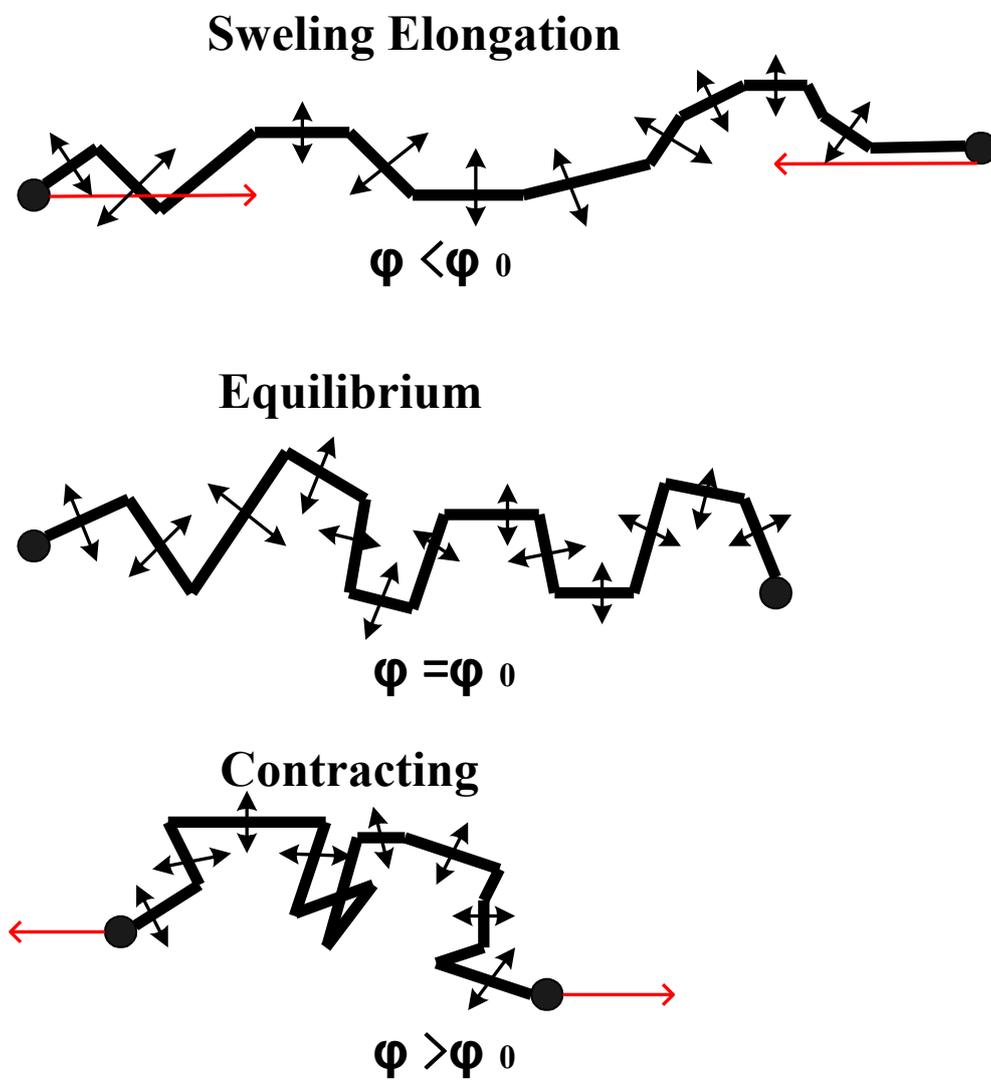


Fig. 2-7 Seepage pressure by rubber elasticity

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

(Fig. 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⁾。

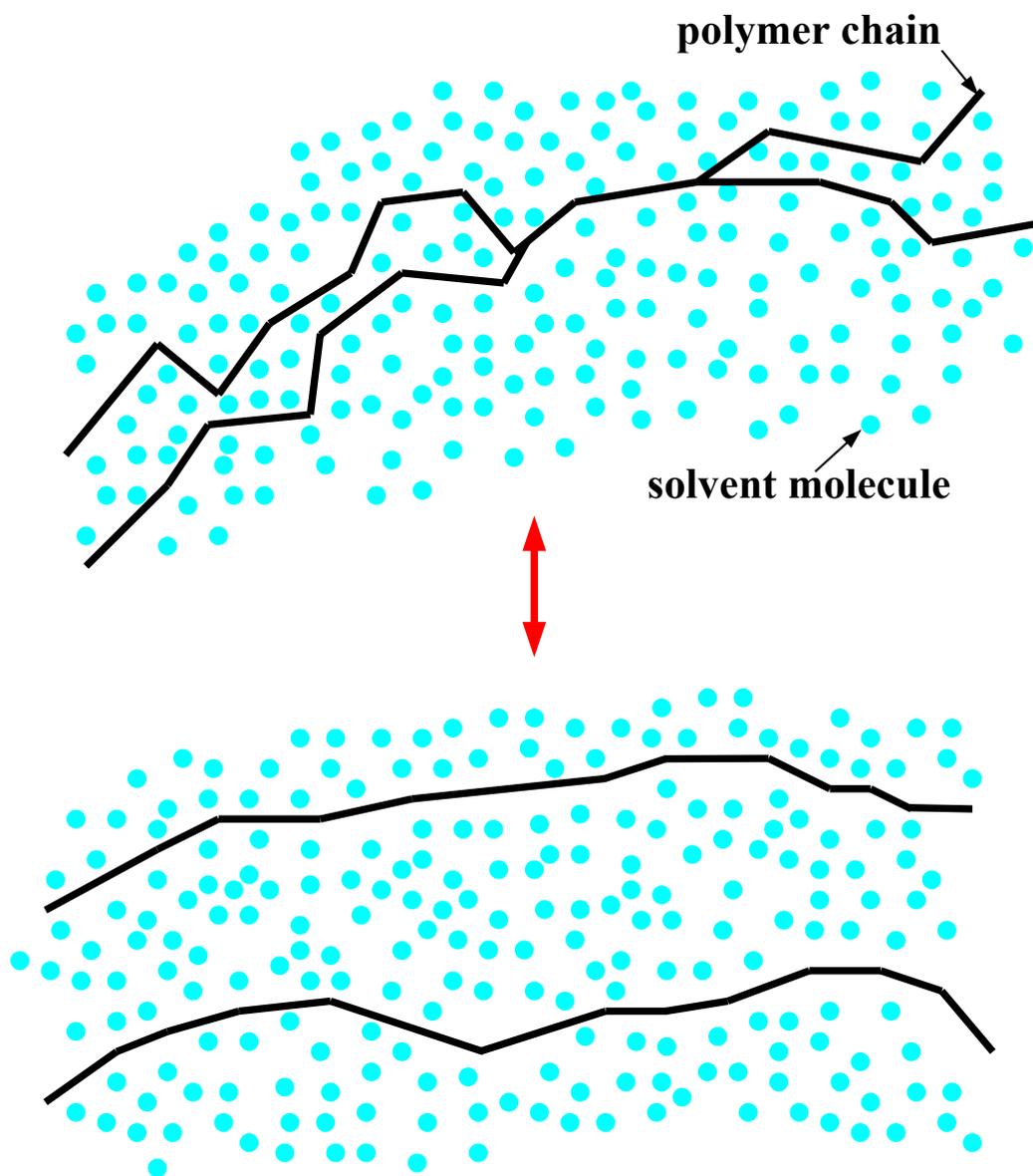


Fig. 2-8 Seepage pressure by interaction with polymer and solvent

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（Fig. 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⁾。

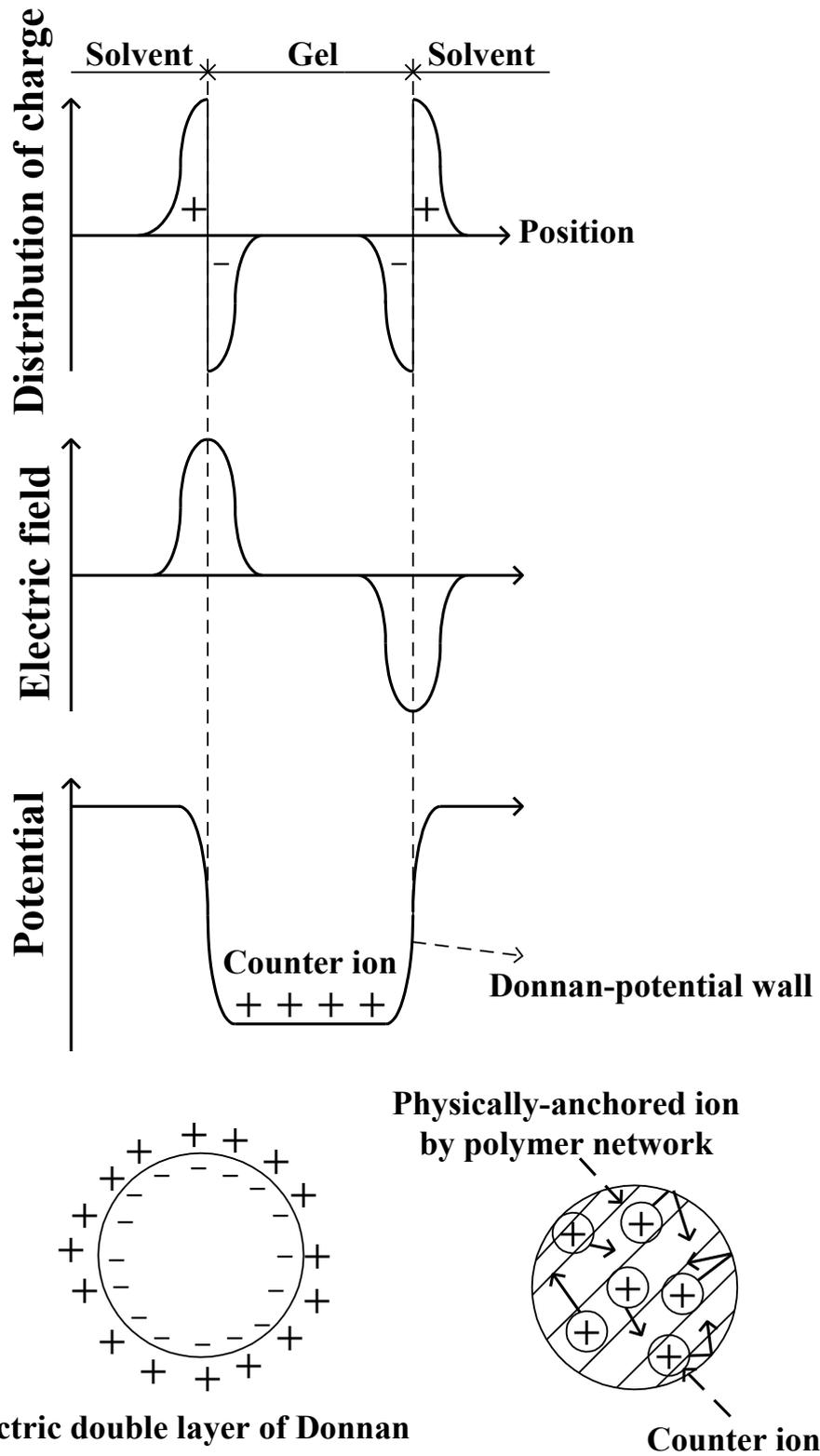


Fig. 2-9 Seepage pressure by counter ion

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。Fig. 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、ゲルはミ

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いが大きくなり、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 Fig. 2-8 よりわかる。Fig. 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 Fig. 2-8 よりわかる⁽⁶⁾。

Table 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

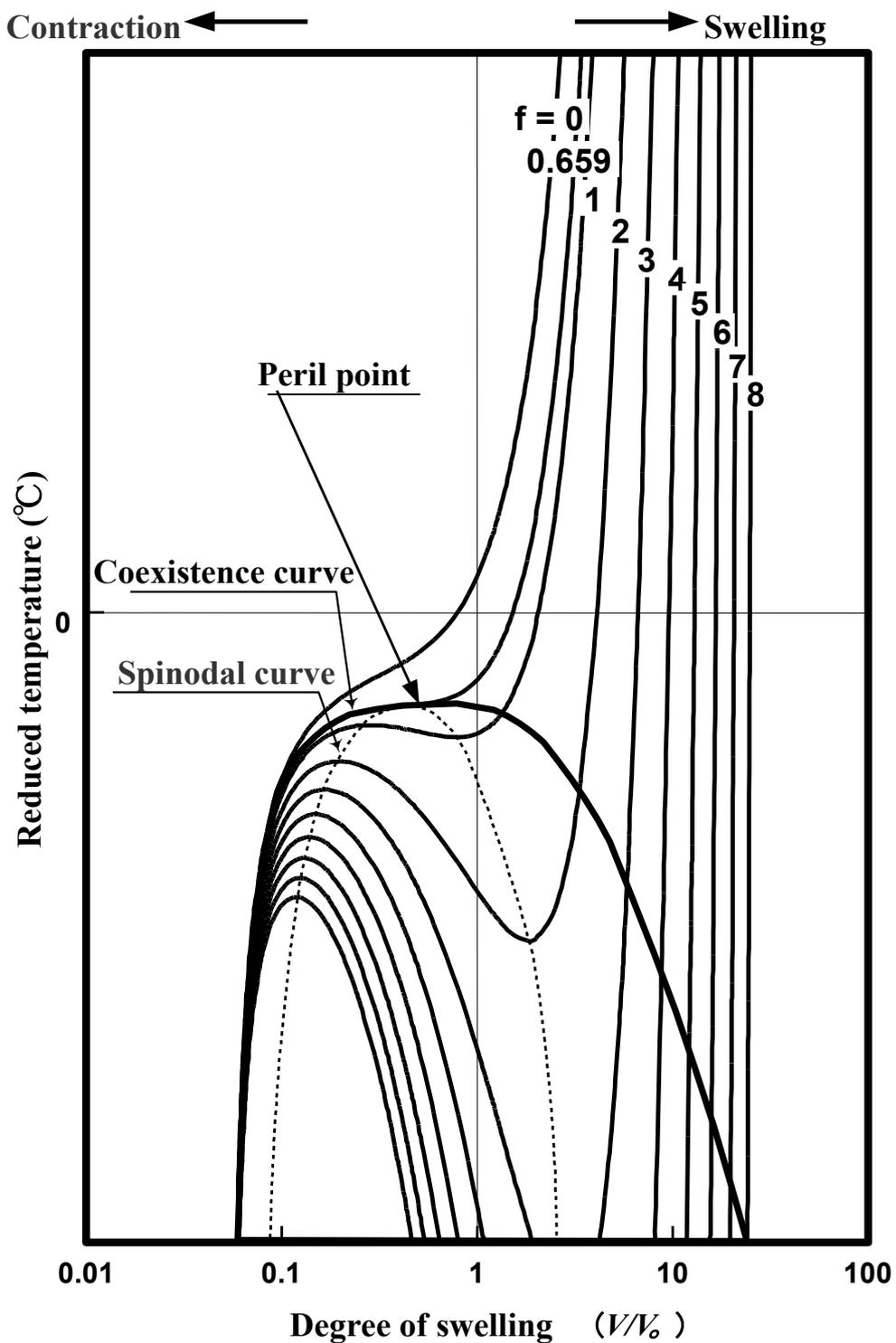


Fig.2-10 Theory curve of gel swelling

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⁾。(Fig. 2-11)

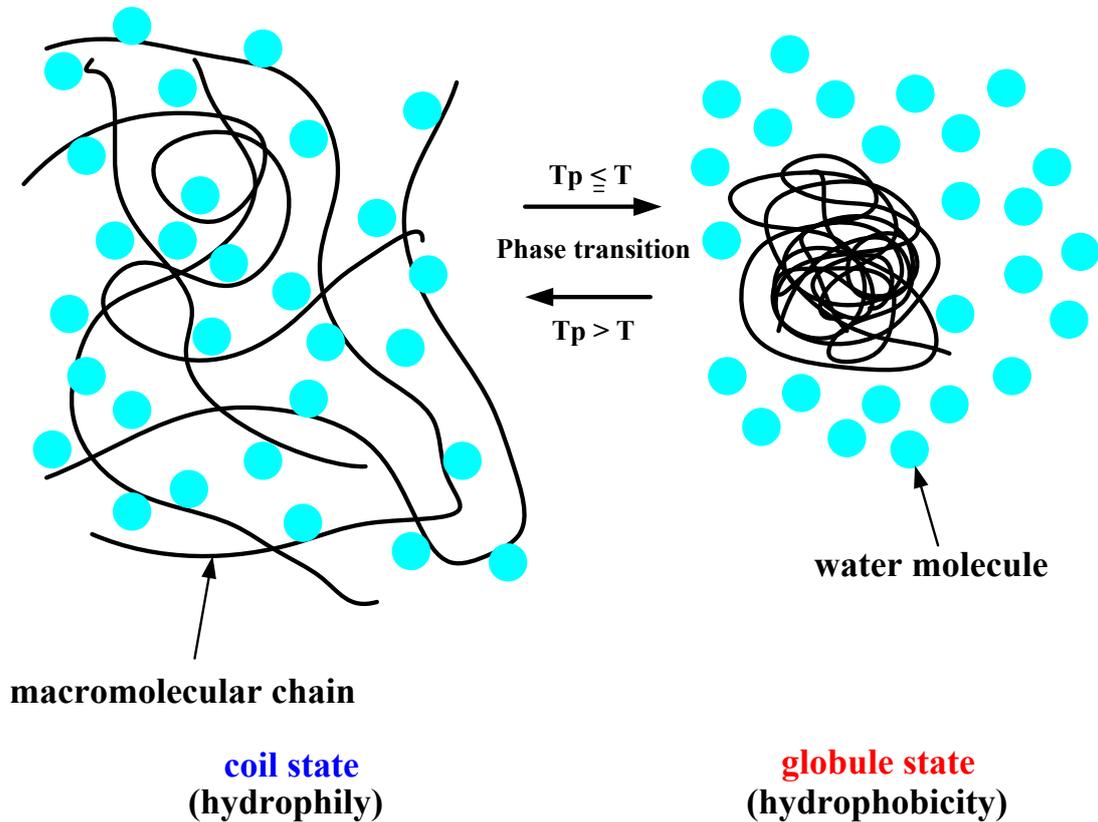


Fig.2-11 Coil-globule transition

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⁾。(Fig. 2-12)

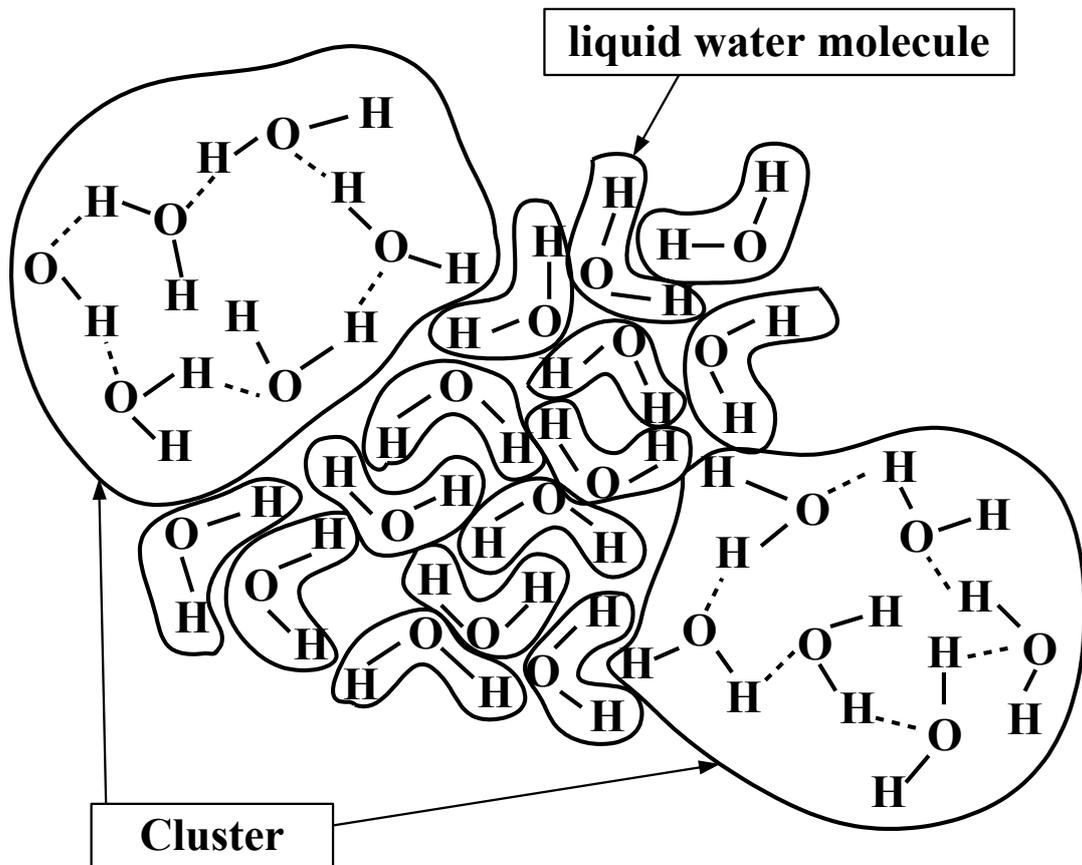


Fig.2-12 Flickering-cluster model
(G.Nemethy and H.A. Scheraga:J. Chem. Phys. 36(1962))

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 (Fig. 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 ($\Delta S < 0$)。全体でみ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 (Fig. 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⁾。

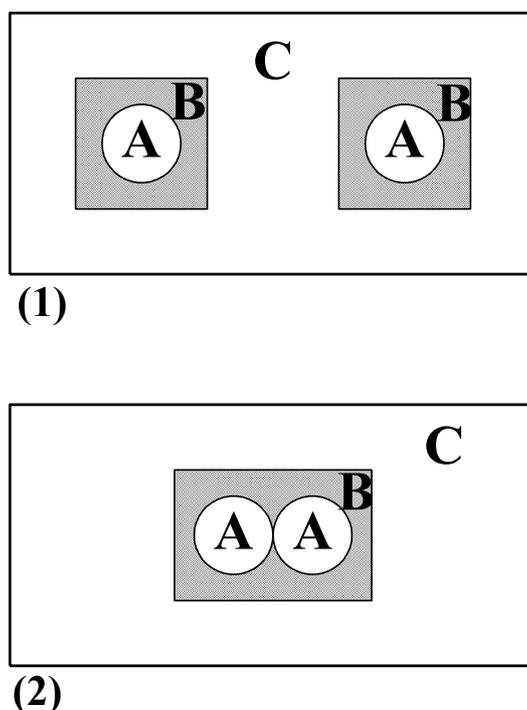


Fig.2-13 Pattern diagrams of hydrophobic interaction
(A : hydrophobic molecule B : iceberg C : water molecule)

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 (Fig. 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。

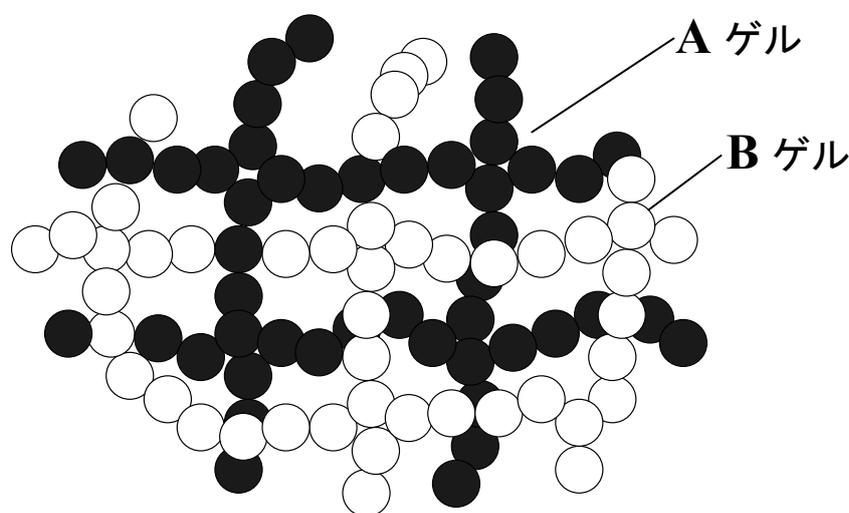


Fig.2-14 IPN structure

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

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

本研究で作製したゲルは、母材に N-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) (和光純薬工業(株)) を使用し、添加する 2 種類のモノマーとして、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (HEMA) (和光純薬工業(株)) と N,N-ジメチルアクリルアミド (N,N-DMAAm) (和光純薬工業(株)) を加えた。また、架橋剤として N,N'-メチレンビスアクリルアミド (N,N'-MBAAm) (ナカライテスク(株))、分散剤として N-メチル-2-ピロリドン (MP) (ナカライテスク(株))、重合開始材としてペルオキシ二硫酸アンモニウム (APS) (ナカライテスク(株))、重合促進剤として N,N,N',N'-テトラエチルメチレンジアミン (N,N,N',N'-TEMED) (ナカライテスク(株)) を加え、溶媒には蒸留水を用いた。

HEMA と DMAAm の添加量が材料特性に及ぼす影響を評価するために、ゲルを NIPAAm:HEMA:DMAAm=10:x:y の比率で作製し、作製した試験片名の名称を N10HxDy ($0 \leq x \leq 3, 0 \leq y \leq 3$) とした。先行研究より、重合させる際の混合液中に占める水分量割合が材料特性に影響を与えることが明らかになっている。本研究において、力学的強度が安定的に得られると予測される、水分量 70% で試験片を作製した。架橋剤、分散剤、重合開始材の添加量は、それぞれ先行研究により最も力学的強度を向上させる組み合わせを選び、重合促成材は材料量に応じて 1~3 滴、滴下した⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。主となるモノマーである NIPAAm、HEMA、DMAAm の配合比率を Table 3-1 に、試験片名および各試薬の配合比率を Table 3-2 に示す。

Table 3-1 Names of samples and the ratio of composition

試験片名	NIPAAm	HEMA	DMAAm	試験片名	NIPAAm	HEMA	DMAAm
N10H0D0	10	0.0	0.0	N10H0D2	10	0.0	2.0
N10H1D0	10	1.0	0.0	N10H1D2	10	1.0	2.0
N10H2D0	10	2.0	0.0	N10H2D2	10	2.0	2.0
N10H3D0	10	3.0	0.0	N10H3D2	10	3.0	2.0
N10H0D1	10	0.0	1.0	N10H0D3	10	0.0	3.0
N10H1D1	10	1.0	1.0	N10H1D3	10	1.0	3.0
N10H2D1	10	2.0	1.0	N10H2D3	10	2.0	3.0
N10H3D1	10	3.0	1.0	N10H3D3	10	3.0	3.0

Table 3-2 Weight percentage of material mixture [wt%]

試験片名	NIPAAm	HEMA	DMAAm	MP	MBAAm	APS	D.W.
N10H0D0	26	0.0	0.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H1D0	24	2.4	0.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H2D0	22	4.3	0.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H3D0	20	6.0	0.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H0D1	24	0.0	2.4	2.6	0.65	0.67	70
N10H1D1	22	2.2	2.2	2.6	0.65	0.67	70
N10H2D1	20	4.0	2.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H3D1	19	5.6	1.9	2.6	0.65	0.67	70
N10H0D2	22	0.0	4.3	2.6	0.65	0.67	70
N10H1D2	20	2.0	4.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H2D2	19	3.7	3.7	2.6	0.65	0.67	70
N10H3D2	17	5.2	3.5	2.6	0.65	0.67	70
N10H0D3	20	0.0	6.0	2.6	0.65	0.67	70
N10H1D3	19	1.9	5.6	2.6	0.65	0.67	70
N10H2D3	17	3.5	5.2	2.6	0.65	0.67	70
N10H3D3	16	4.9	4.9	2.6	0.65	0.67	70

3-2 試験片作製方法

試験片作製方法について説明する。まず、Table 3-1 に記載されている、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) (Fig.3-1) で十分に攪拌する。混合させたのち、混合液を氷水で冷却する。冷却させる理由として、冷却されていない混合液に APS を混合させると、ゲルの型に流し込む前に重合が進行してゲル化してしまう。それを予防するため、APS を混合させる前に約 5°C 程度まで混合液を冷却する。その後、APS を加えて再び攪拌子、再度混合液を氷水で約 5°C 程度まで冷却後、TEMED を材料量に応じて数滴滴下する。軽く攪拌させたのち、重合が進行する前に速やかに型に流し込み、ゲル化させる。冷蔵保管庫 (約 5°C) に、24 時間保持することにより十分に重合させ、PNIPAAm ゲルが完成する。完成したゲルを蒸留水中に 2 日間浸漬させた。なお、未反応物質を除去するため、数時間ごとに浸漬させる蒸留水の交換を行い、十分に膨潤させたゲルを試験片とした。試験片作製手順を簡略化したものを、Fig.3-2 に示す。



Fig.3-1 Ultrasonic cleaning process machine

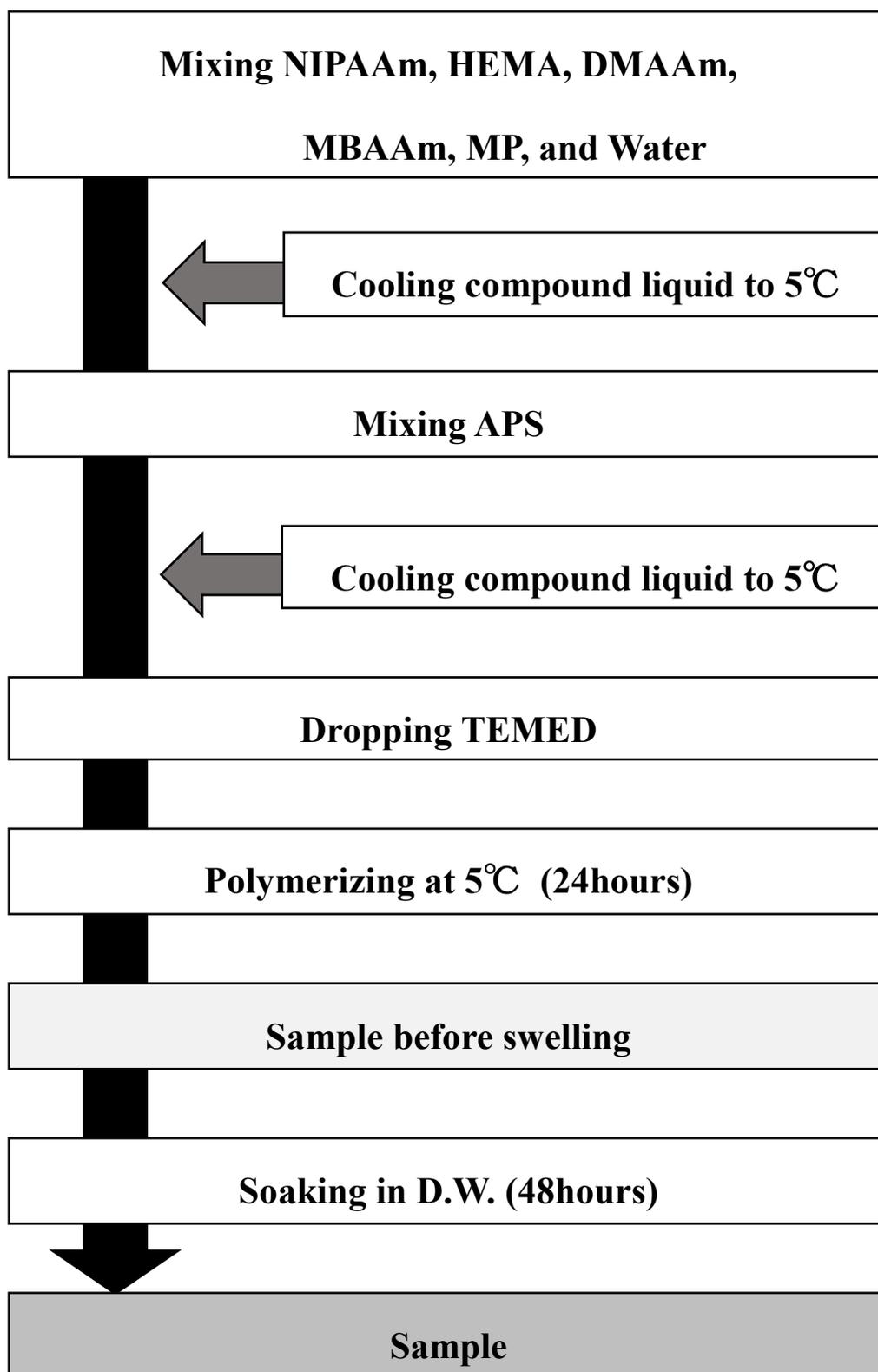


Fig.3-2 Process of the gel preparing

3-3 引張試験片形状

ゲルはゴム等と同様にポアソン比が大きく、外力が加わった際に非常に大きな変形を示す。そのため引張試験において負荷が増加するとともに、試験片の標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てしまい、引張試験によって得られた伸びは標線間距離の真のひずみと異なったものとなる。そこで、引張試験用の試験片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、作製した。材質に関して、熱伝導性の良いアルミを使用すると、重合の際に不具合が生じるため、シリコーン製のものを使用した。引張試験用の試験片形状を Fig.3-3 に示す。

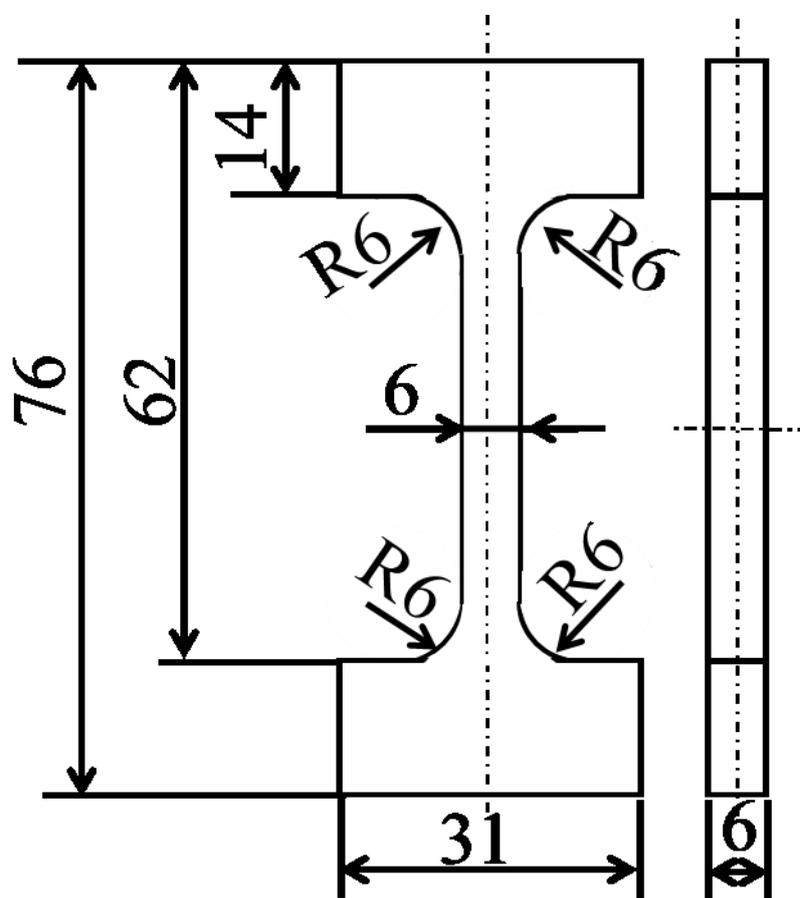


Fig.3-3 Shape and size of sample for tensile test [mm]

4 章 実験方法および実験装置

本研究では、PNIPAAmに2種類のモノマーを複合し、PNIPAAm系複合ゲルを作製し、2種類のモノマーの添加量が相転移温度と引張強度にどのような影響を及ぼすか明らかにすることが目的である。そこで、示差走査熱量計（DSC）によって、相転移温度を計測し、単軸引張試験によりゲルの引張強度を評価した。また、ゲルの内部構造を観察するために、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察を行い、作製したゲルの機能性を評価するため、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 示差走査熱量計（DSC）による相転移温度測定

作製した各ゲルの相転移温度 (T_p) を測定するため、DSC 測定を行った。まず初めに、測定試料であるゲルと、基準物質であるアルミナ粉を測り取る。DSC 測定用アルミニウム容器を測定試料用と基準物質用の2つ用意し、電子天秤（Fig.4-1）でその質量を計測する。ゲルを DSC 測定用アルミニウム容器に入れて計測した後、アルミナ粉をゲルの質量の2倍程度 ($\pm 0.5\text{mg}$) になるように容器に入れる。その後、測定試料と基準物質をそれぞれ封入した2つのアルミナ容器を、示差走査熱量計 DSC-50（(株)島津製作所製）（Fig.4-2）にセットした。窒素ガスが $20\text{ml}/\text{min}$ で流れるように調節し、流量が安定したら測定プログラム（Tab.4-1）をセットして計測を行った。



Fig.4-1 Electronic balance machine.



Fig.4-2 Differential scanning calorimeter (DSC)

Table 4-1 Program of DSC

	Rate of temperature increase[°C/min]	Destination temperature[°C]	Maintenance time[min]
1	-10	-10	0
2	1	100	0

4-2 単軸引張試験による引張強度測定

単軸引張試験には、定速荷重引張試験機 TENSIL ON-2-20（株式会社東洋ポールドウイン製）（Fig.4-3）を用いた。ダンベル型のゲルを測定するため、本研究室で作製した治具（Fig.4-4）を試験機に取り付けた。ゲルの断面積および標線間距離を測定後、試験機に取り付け、Cross head speed を8[mm/min]とし、ゲルが破断するまで一定速度でゲルを引っ張り続けた。なお、先行研究より、ゲルが相転移現象を誘起する前後では力学的特性すなわち引張強度が変化することが明らかになっている。そのため、環境温度は相転移温度よりも低温側である、約 20℃に設定し、同一環境条件下で実験を行った。破断時の加重と標線間距離の変異を測定し、公称応力および公称ひずみを計測した。



Fig.4-3 Tensile testing machine



Fig.4-4 Jig for tensile testing

4-3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による内部微細構造観察

走査型電子顕微鏡 SEMS-2300S (日立製作所製) (Fig.4-5) によって、ゲルの内部微細構造を観察した。ただし、SEM も他の真空型顕微鏡と同様に、観察試料内部の液体を取り除かなければならない。そこで、液体窒素中に投入して試験片を完全に凍結させた後、10mmHg の高真空化で氷を昇華させ、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) (Fig.4-6) 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) (Fig.4-7) によって、金イオンを 75Å コーティングした。



Fig.4-5 Scanning Electron Microscope (SEM)



Fig.4-6 Freezing drying machine



Fig.4-7 Vacuum evaporation system

5章 実験結果

5-1 DMAAm 添加による相転移温度の変化

Fig.5-1～Fig.5-4 に DSC 測定によって得られた DSC 曲線を示す。Fig.5-1 が NIPAAm:DMAAm=10:0、Fig.5-2 が NIPAAm:DMAAm=10:1、Fig.5-3 が NIPAAm:DMAAm=10:2、Fig.5-4 が NIPAAm:DMAAm=10:3 を示す。縦軸が熱量[W/g]、横軸が温度[°C]を示し、図中に引いた 2 直線の交点が相転移温度である。なお、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 を超えているため水は存在しない。したがって、ハイドロゲルの吸熱特性を観測するためには吸熱開始点でベースラインを取った。また、Table 5-1 に計測された相転移温度を示す。

相転移温度は、Fig.5-1 より NIPAAm:DMAAm=10:0 の時に約 32°C、Fig.5-2 より NIPAAm:DMAAm=10:1 の時に約 35°C、Fig.5-3 より NIPAAm:DMAAm=10:2 の時に約 37°C、Fig.5-4 より NIPAAm:DMAAm=10:3 の時に約 42°C となった。以上の結果より、DMAAm の添加量増加に伴い相転移温度が上昇し、DMAAm の添加量を調節することで、相転移温度を約 32°C～42°C の間で制御することが可能となった。

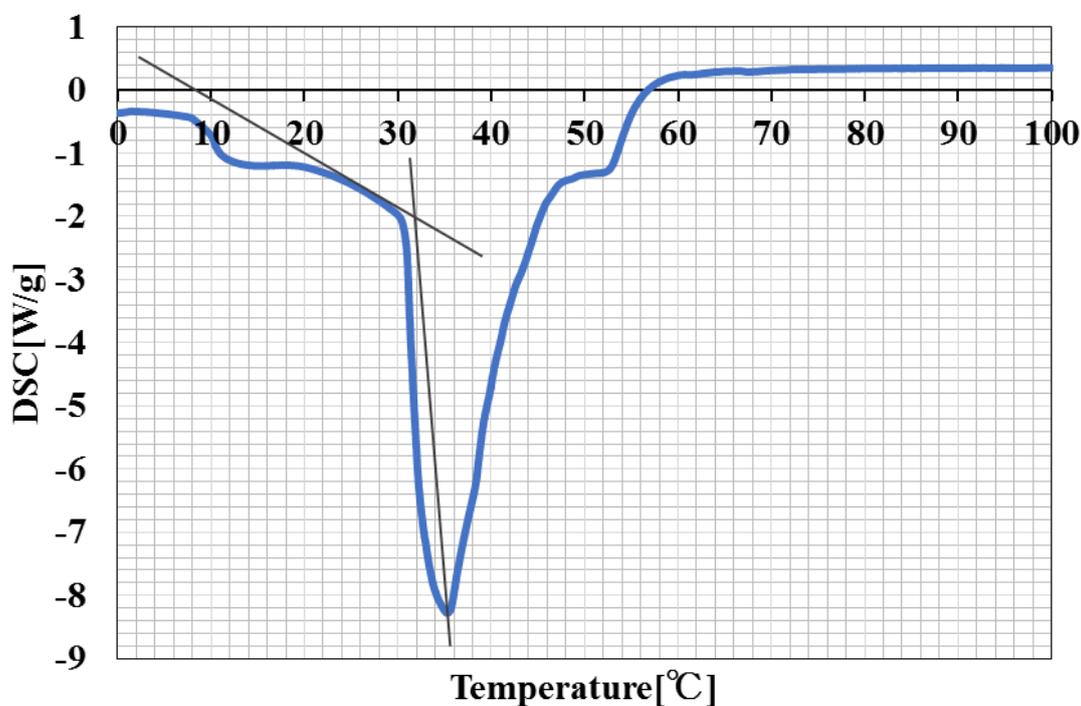


Fig. 5-1 The DSC curve of gel (NIPAAm:DMAAm=10:0)

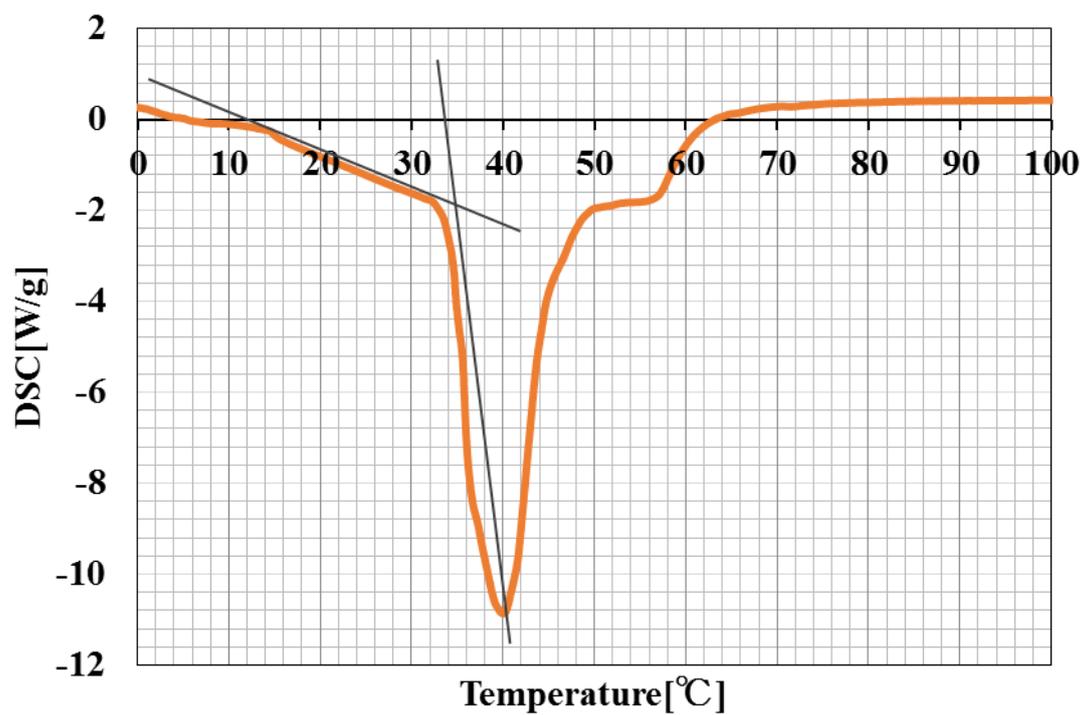


Fig. 5-2 The DSC curve of gel (NIPAAm:DMAAm=10:1)

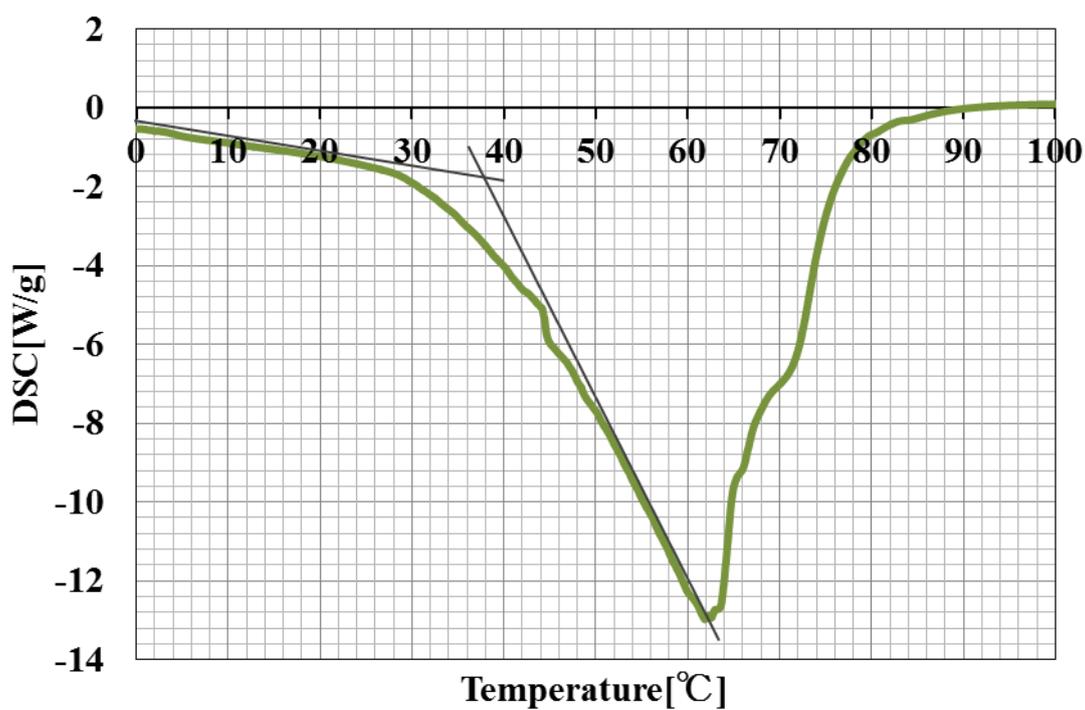


Fig. 5-3 The DSC curve of gel (NIPAAm:DMAAm=10:2)

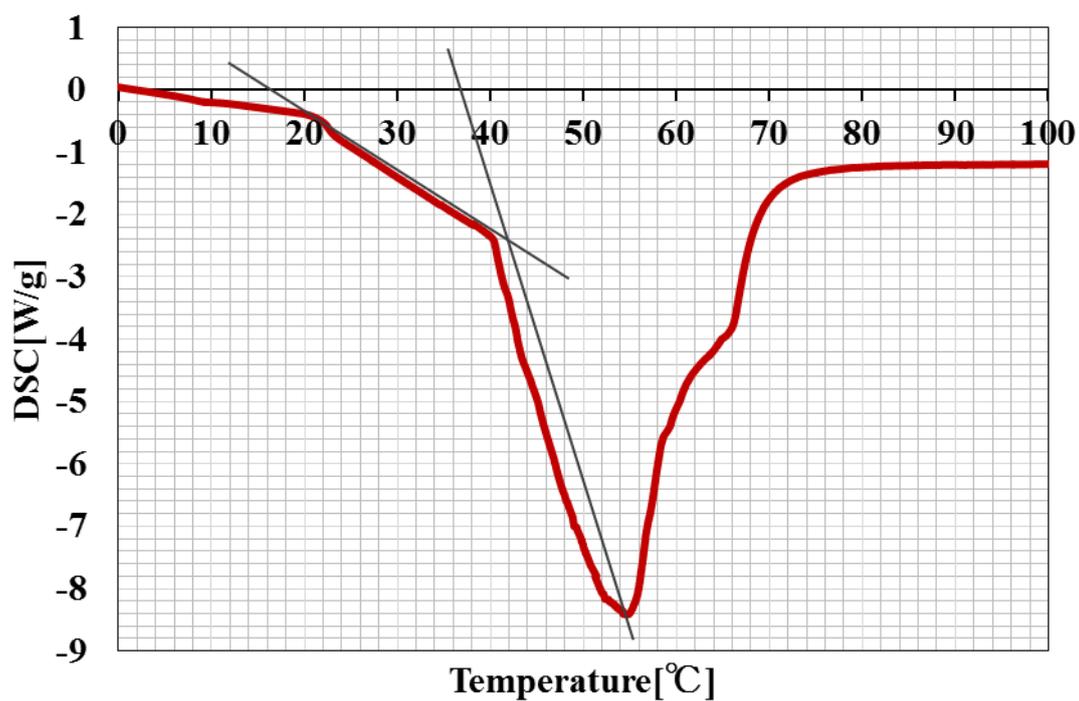


Fig. 5-4 The DSC curve of gel (NIPAAm:DMAAm=10:3)

	Phase transition temperature
NIPAAm:DMAAm=10:0	around 32 °C
NIPAAm:DMAAm=10:1	around 35 °C
NIPAAm:DMAAm=10:2	around 38 °C
NIPAAm:DMAAm=10:3	around 42 °C

Table 5-1 Phase transition temperatures of gels

5-2 単軸引張試験

3章において述べた方法で、作製した PNIPAAm 系ハイドロゲルの単軸引張試験を実施した。その結果を以下に示す。本研究では、NIPAAm に HEMA と DMAAm を添加したため、2種類の添加剤が PNIPAAm 系ハイドロゲルの力学的特性に及ぼす影響をそれぞれ評価する。

5-2-1 HEMA 添加による力学的特性に対する影響の評価

この節では、単軸引張試験によって得られた平均最大応力（以下： σ_{max} ）、平均最大ひずみ（以下： ε_{max} ）、応力 - ひずみ曲線を示し、HEMA 添加に伴う力学的特性の変化を述べる。NIPAAm:DMAAm=10:0 の σ_{max} を Fig.5-5 に、 ε_{max} を Fig.5-6 に、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-7 にそれぞれ示した。同様に、NIPAAm:DMAAm=10:1 の σ_{max} 、 ε_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-8、Fig.5-9、Fig.5-10 にそれぞれ示し、NIPAAm:DMAAm=10:2 の σ_{max} 、 ε_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-11、Fig.5-12、Fig.5-13 にそれぞれ示し、NIPAAm:DMAAm=10:3 の σ_{max} 、 ε_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-14、Fig.5-15、Fig.5-16 にそれぞれ示した。Fig.5-5、Fig.5-8、Fig.5-11、Fig.5-14 の縦軸は平均最大応力 σ_{max} [kPa]、横軸はゲルの試料名を示す。Fig.5-6、Fig.5-9、Fig.5-12、Fig.5-15 の縦軸は平均最大ひずみ ε_{max} [-]、横軸はゲルの試料名を示す。グラフはそれぞれ試験片 10 本分の平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。また、Fig.5-7、Fig.5-10、Fig.5-13、Fig.5-16 の縦軸は応力 [kPa]、横軸はひずみ [-]、×印は破断点を表す。

NIPAAm:DMAAm=10:0 のゲルの σ_{max} を Fig.5-5 に、 ε_{max} を Fig.5-6 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-7 に示す。Fig.5-5 より、 σ_{max} は N10H0D0 で約 78kPa、N10H1D0 で約 169kPa、N10H2D0 で約 225kPa、N10H3D0 で約 270kPa であった。Fig.5-6 より、 ε_{max} は N10H0D0 で約 0.47、N10H1D0 で約 0.94、N10H2D0 で約 1.21、N10H3D0 で約 1.19 であった。HEMA 添加に伴い、力学的強度の向上が確認された。また、Fig.5-7 より、HEMA 添加量の増加に伴い、応力・ひずみ・ヤング率は増加した。

NIPAAm:DMAAm=10:1 のゲルの σ_{max} を Fig.5-8 に、 ε_{max} を Fig.5-9 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-10 に示す。Fig.5-8 より、 σ_{max} は N10H0D1 で約 99kPa、N10H1D1 で約 160kPa、N10H2D1 で約 257kPa、N10H3D1 で約 254kPa であった。Fig.5-9 より、 ε_{max} は N10H0D1 で約 0.63、N10H1D1 で約 0.84、N10H2D1 で約 1.05、N10H3D1 で約 0.96 であった。NIPAAm:DMAAm=10:1 のゲルに関しても、HEMA 添加に伴い力学的強度の向上が見られた。また Fig.5-10 より、HEMA の添加に伴い、ヤング率が増加した。

NIPAAm:DMAAm=10:2 のゲルの σ_{max} を Fig.5-11 に、 ε_{max} を Fig.5-12 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-13 に示す。Fig.5-11 より、 σ_{max} は N10H0D2 で約 140kPa、N10H1D2 で約 229kPa、N10H2D2 で約 270kPa、N10H3D2 で約 312kPa であった。Fig.5-6 より、 ε_{max} は N10H0D2 で約 0.66、N10H1D2 で約 1.00、N10H2D2 で約 1.02、N10H3D2 で約 0.79 であ

った。NIPAAm:DMAAm=10:2 のゲルに関しても、HEMA 添加に伴い力学的強度の向上が見られた。Fig.5-13 より、N10H3D2 のみヤング率が増加した。

NIPAAm:DMAAm=10:3 のゲルの σ_{max} を Fig.5-14 に、 ϵ_{max} を Fig.5-15 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-16 に示す。Fig.5-14 より、 σ_{max} は N10H0D3 で約 134kPa、N10H1D3 で約 146kPa、N10H2D3 で約 223kPa、N10H3D3 で約 183kPa であった。Fig.5-15 より、 ϵ_{max} は N10H0D3 で約 0.88、N10H1D3 で約 0.86、N10H2D3 で約 0.59、N10H3D3 で約 0.72 であった。NIPAAm:DMAAm=10:3 のゲルに関しても、HEMA 添加に伴い力学的強度の向上が見られたが、N10H2D3 で最も強度が高くなった。また Fig5-16 より、HEMA の添加増加に伴い、ヤング率が増加した。

HEMA の添加量増加に伴い、DMAAm の添加量に関わらず力学的強度の向上が見られ、平均最大応力とひずみ共に上昇した。また、ヤング率も増加傾向にあることが明らかになった。

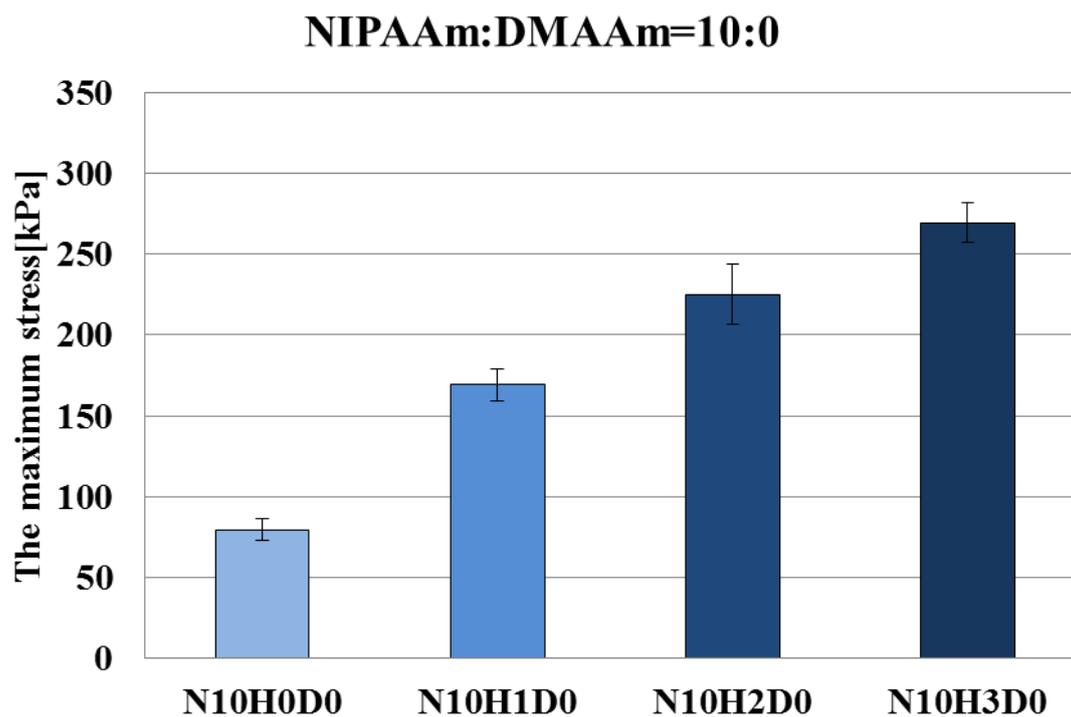


Fig.5-5 The maximum stress of gel (NIPAAm:DMAAm=10:0)

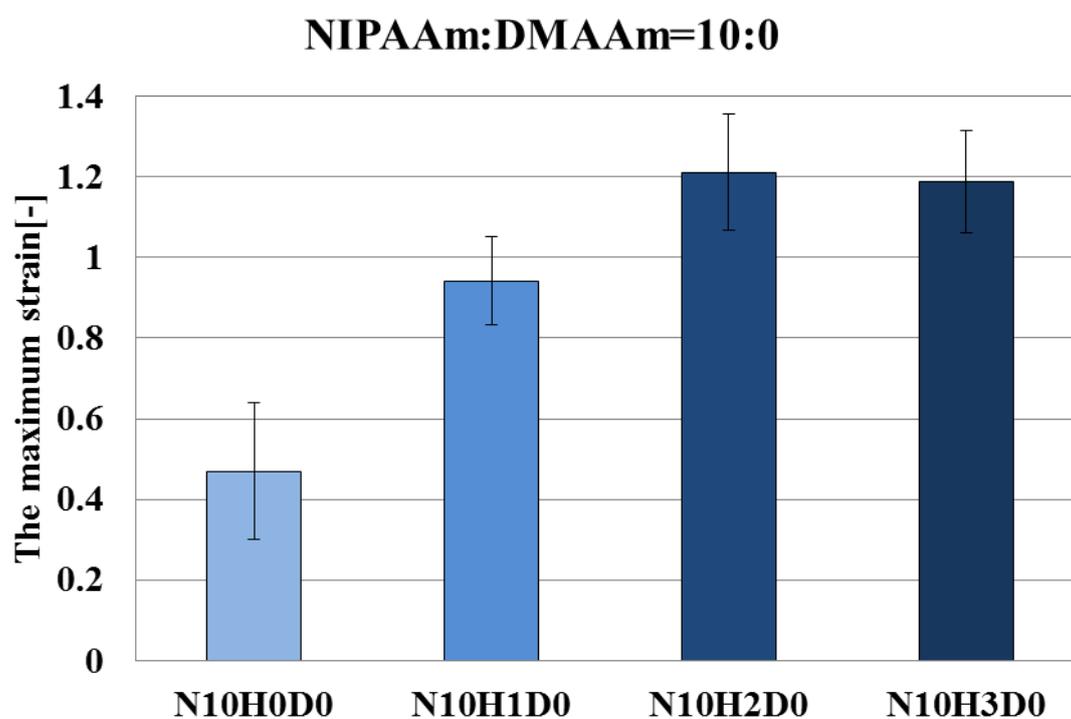


Fig.5-6 The maximum strain of gel (NIPAAm:DMAAm=10:0)

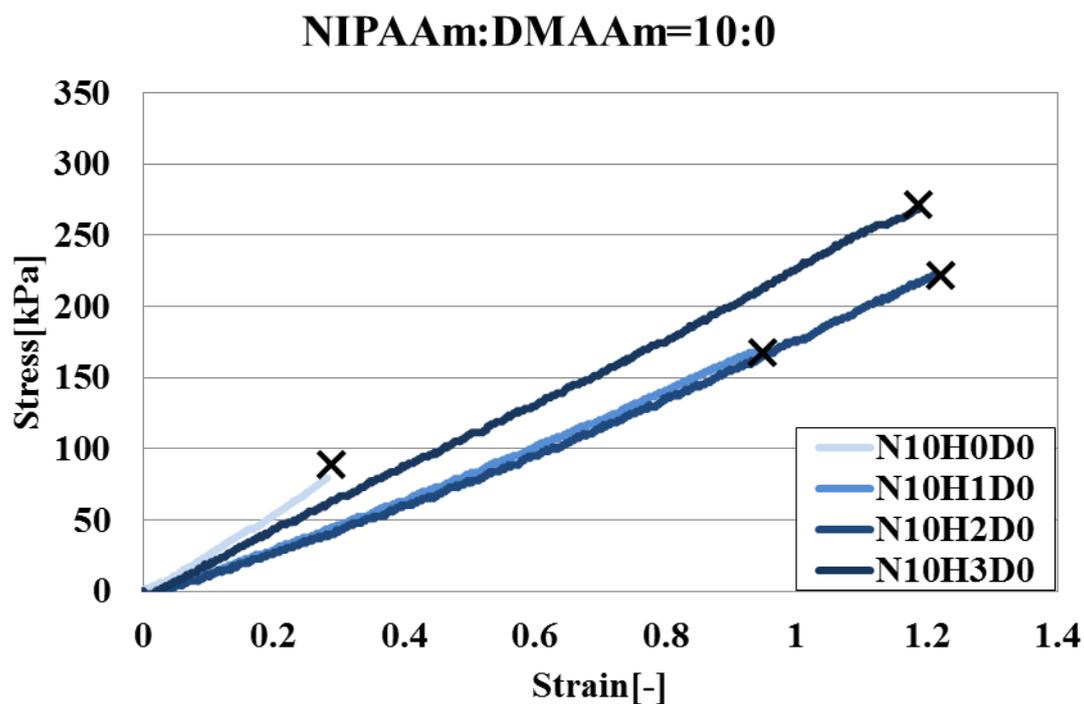


Fig.5-7 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:DMAAm=10:0)

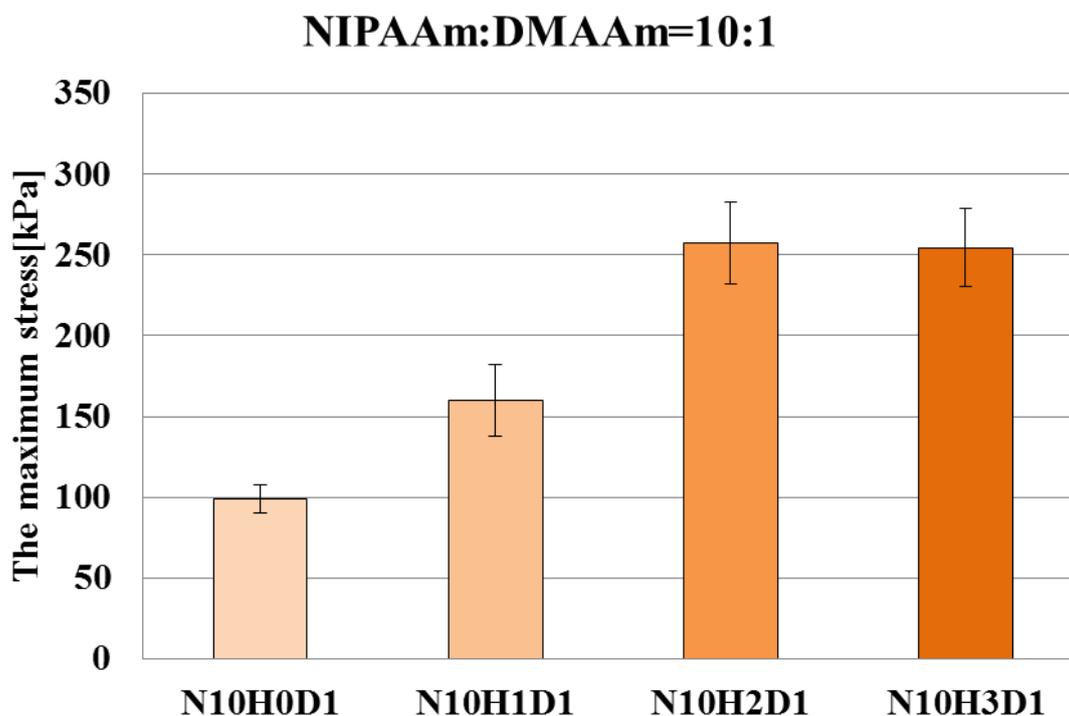


Fig.5-8 The maximum stress of gel (NIPAAm:DMAAm=10:1)

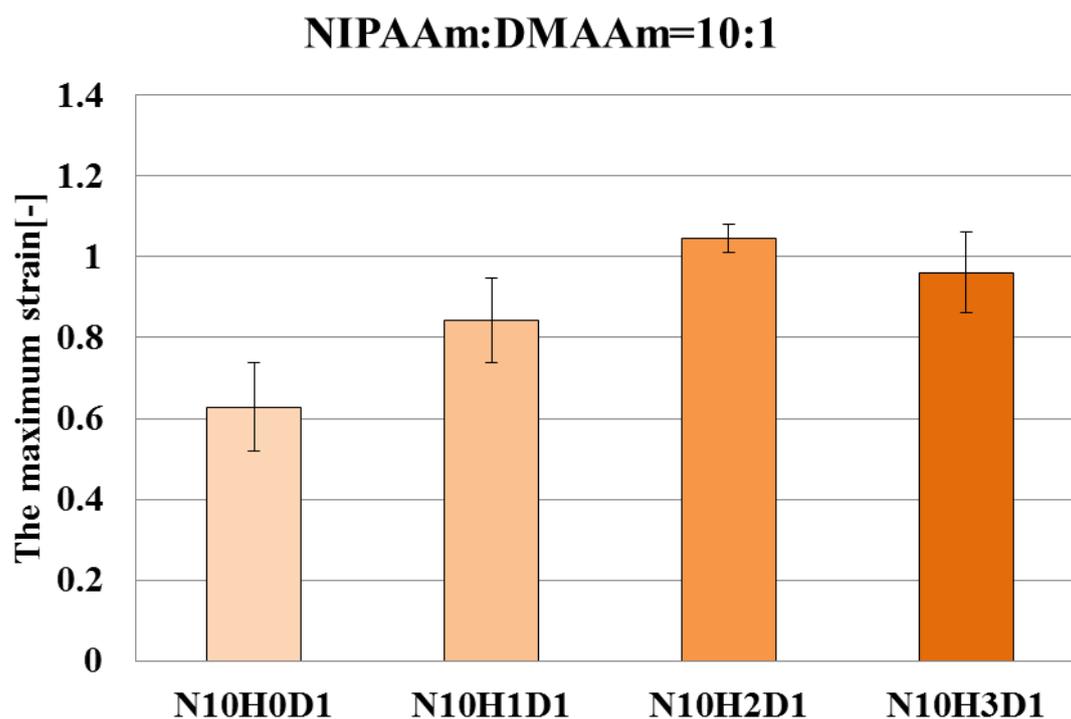


Fig.5-9 The maximum strain of gel (NIPAAm:DMAAm=10:1)

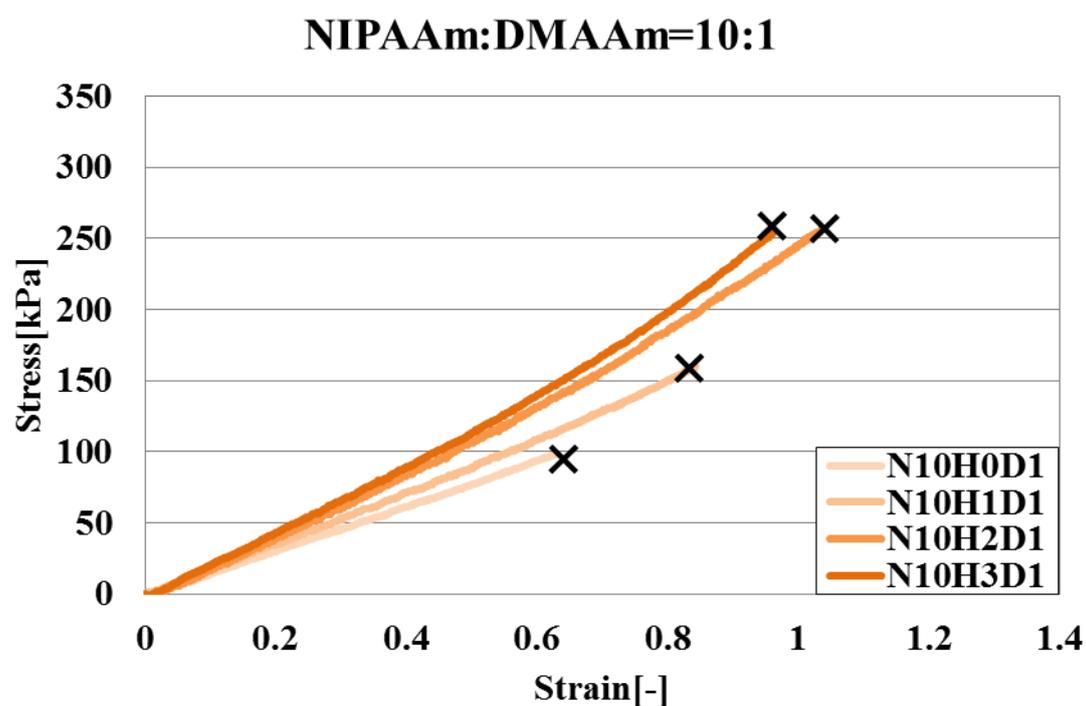


Fig.5-10 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:DMAAm=10:1)

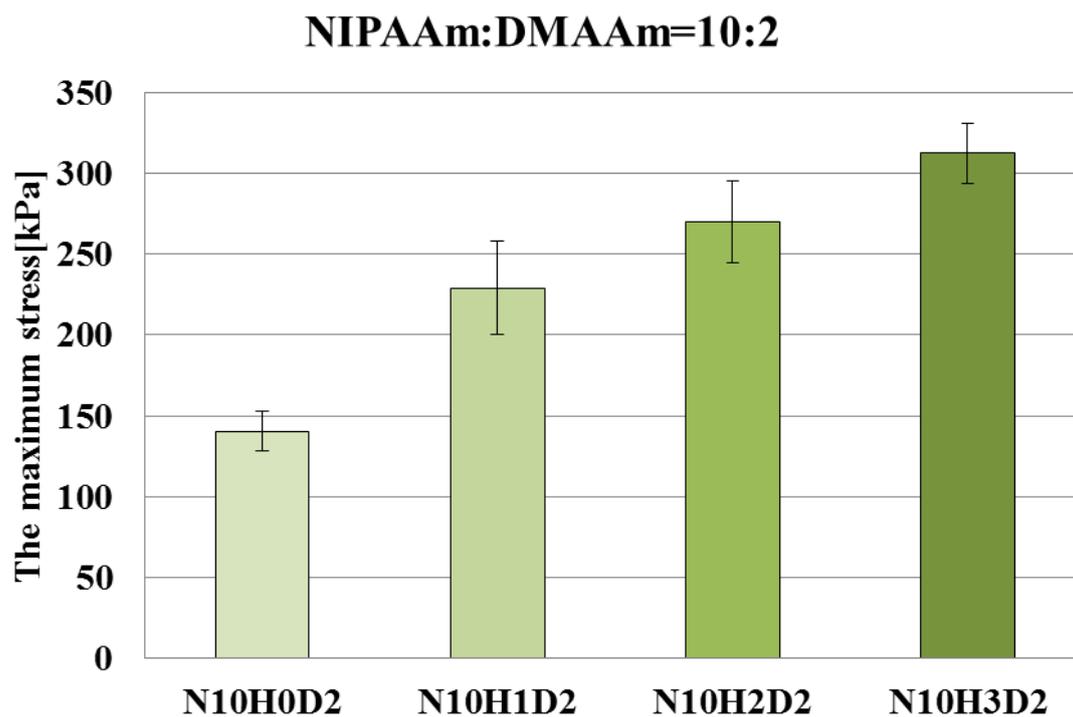


Fig.5-11 The maximum stress of gel (NIPAAm:DMAAm=10:2)

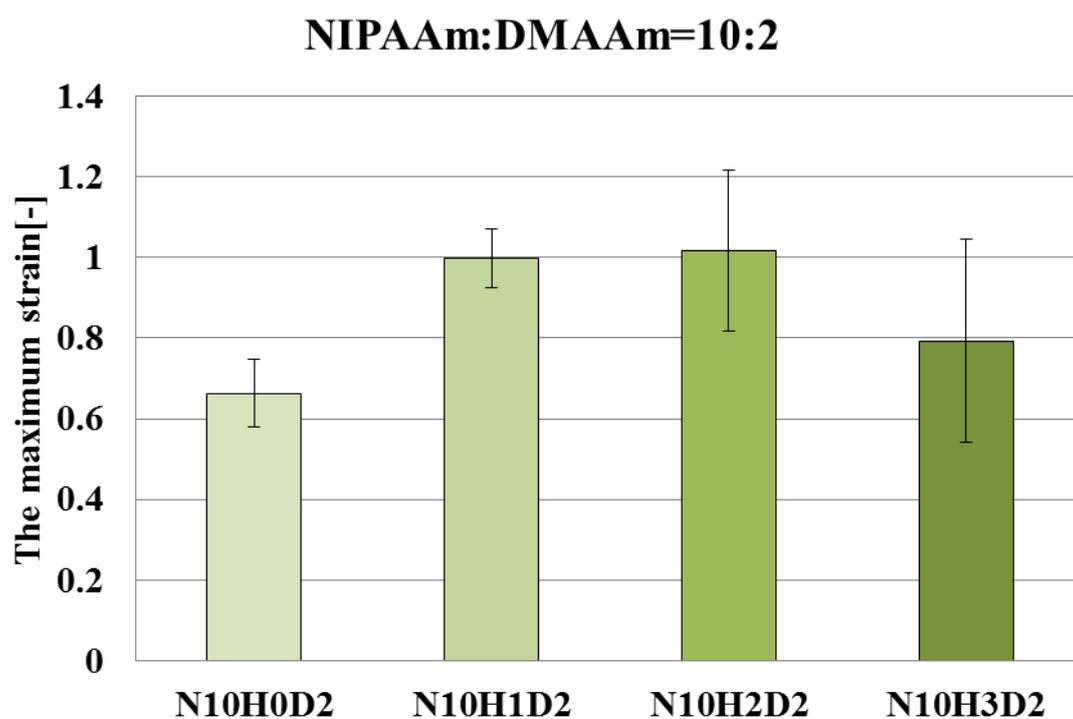


Fig.5-12 The maximum strain of gel (NIPAAm:DMAAm=10:2)

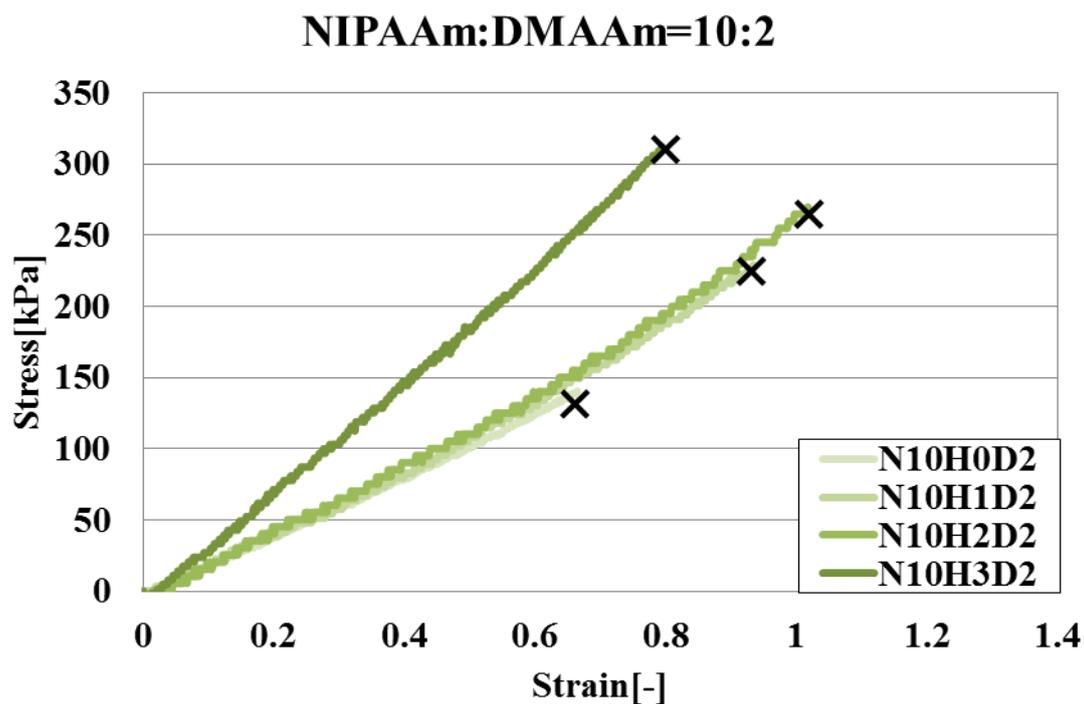


Fig.5-13 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:DMAAm=10:2)

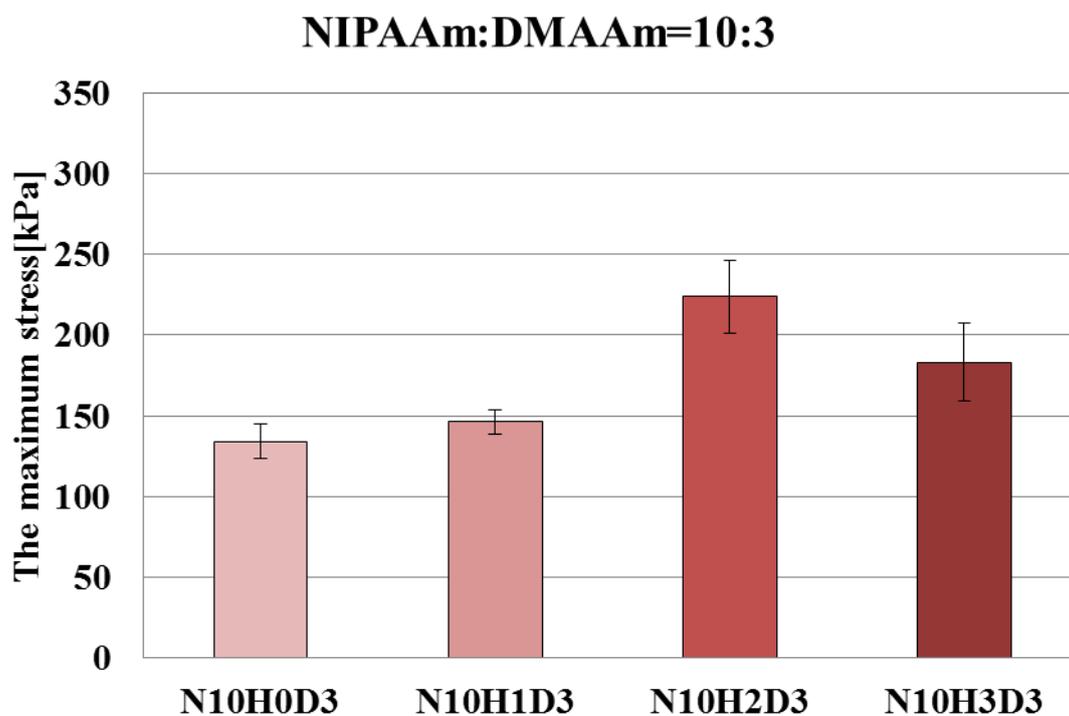


Fig.5-14 The maximum stress of gel (NIPAAm:DMAAm=10:3)

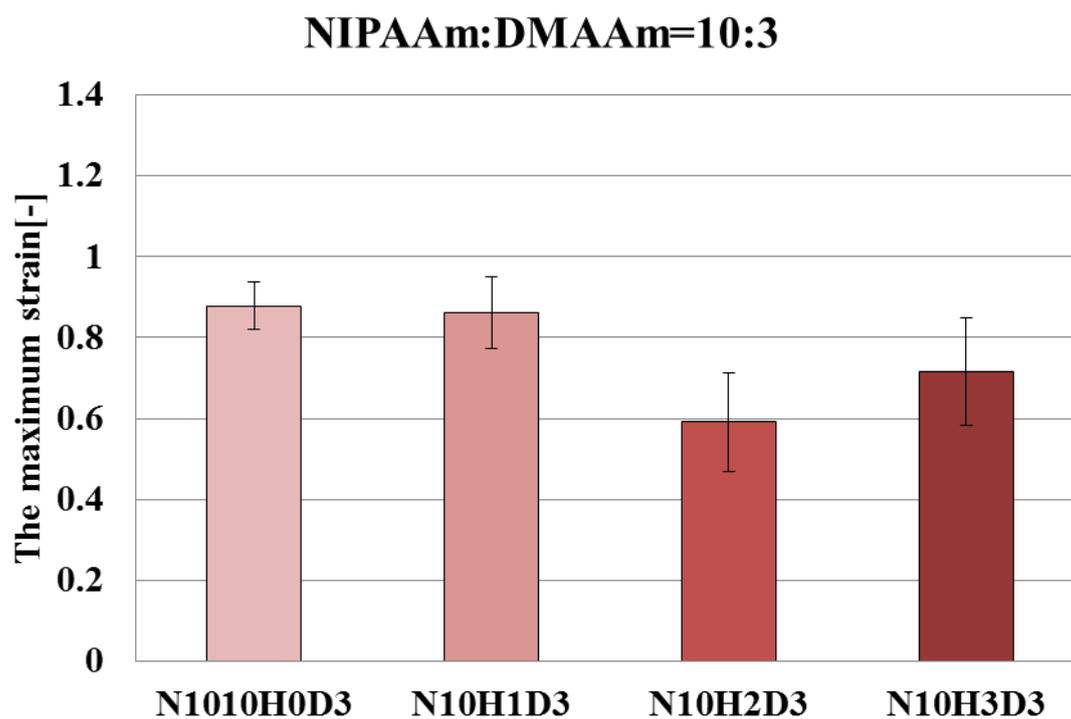


Fig.5-15 The maximum strain of gel (NIPAAm:DMAAm=10:3)

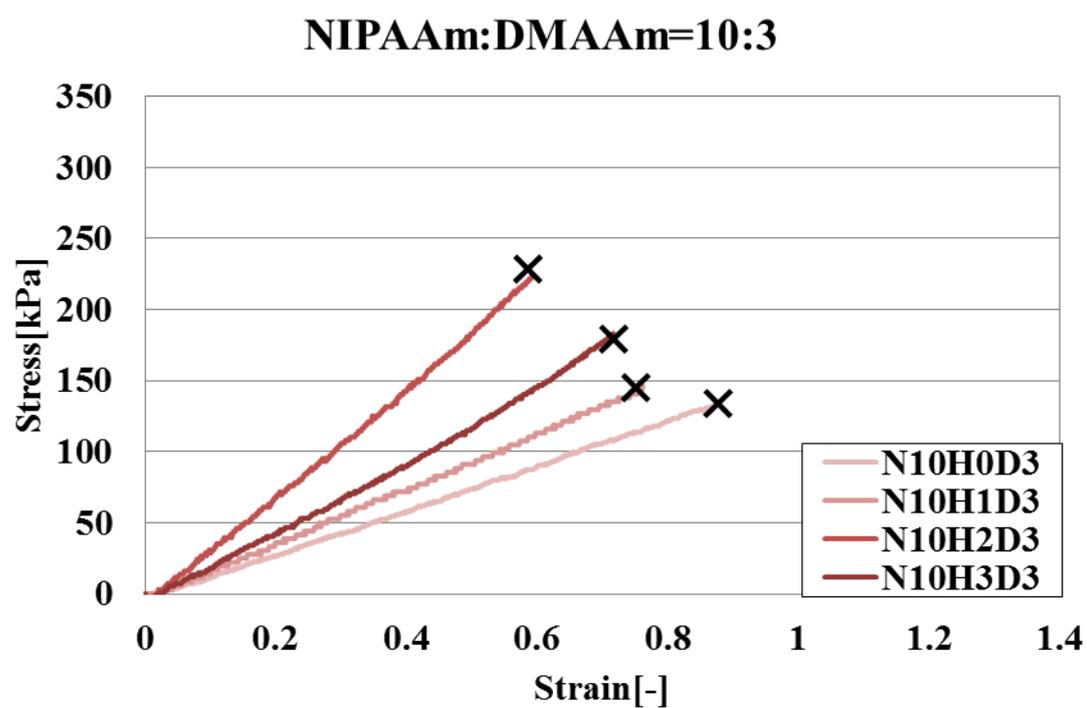


Fig.5-16 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:DMAAm=10:3)

5-2-2 DMAAm 添加による力学的特性に対する影響の評価

この節では、単軸引張試験によって得られた平均最大応力（以下： σ_{max} ）、平均最大ひずみ（以下： ϵ_{max} ）、応力 - ひずみ曲線を示し、DMAAm 添加に伴う力学的特性の変化を述べる。NIPAAm:DMAAm=10:0 の σ_{max} を Fig.5-17 に、 ϵ_{max} を Fig.5-18 に、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-19 にそれぞれ示した。同様に、NIPAAm:DMAAm=10:1 の σ_{max} 、 ϵ_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-20、Fig.5-21、Fig.5-22 にそれぞれ示し、NIPAAm:DMAAm=10:2 の σ_{max} 、 ϵ_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-23、Fig.5-24、Fig.5-25 にそれぞれ示し、NIPAAm:DMAAm=10:3 の σ_{max} 、 ϵ_{max} 、応力 - ひずみ曲線を Fig.5-26、Fig.5-27、Fig.5-28 にそれぞれ示した。Fig.5-17、Fig.5-20、Fig.5-23、Fig.5-26 の縦軸は平均最大応力 σ_{max} [kPa]、横軸はゲルの試料名を示す。Fig.5-18、Fig.5-21、Fig.5-24、Fig.5-27 の縦軸は平均最大ひずみ ϵ_{max} [-]、横軸はゲルの試料名を示す。グラフはそれぞれ試験片 10 本分の平均値であり、エラーバーは標準偏差を示す。また、Fig.5-19、Fig.5-22、Fig.5-25、Fig.5-28 の縦軸は応力[kPa]、横軸はひずみ[-]、×印は破断点を表す。

NIPAAm:HEMA=10:0 のゲルの σ_{max} を Fig.5-17 に、 ϵ_{max} を Fig.5-18 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-19 に示す。Fig.5-5 より、 σ_{max} は N10H0D0 で約 78kPa、N10H0D1 で約 99kPa、N10H0D2 で約 140kPa、N10H0D3 で約 134kPa であった。Fig.5-18 より、 ϵ_{max} は N10H0D0 で約 0.47、N10H0D1 で約 0.63、N10H0D2 で約 0.66、N10H0D3 で約 0.88 であった。DMAAm 添加に伴い、力学的強度の向上がみられた。Fig.5-19 より、DMAAm 添加量増加に伴い、ヤング率が低下した。

NIPAAm:HEMA=10:1 のゲルの σ_{max} を Fig.5-20 に、 ϵ_{max} を Fig.5-21 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-22 に示す。Fig.5-20 より、 σ_{max} は N10H1D0 で約 169kPa、N10H1D1 で約 160kPa、N10H1D2 で約 229kPa、N10H1D3 で約 146kPa であった。Fig.5-22 より、 ϵ_{max} は N10H1D0 で約 0.94、N10H1D1 で約 0.84、N10H1D2 で約 1.00、N10H1D3 で約 0.86 であった。DMAAm 添加量増加に伴い力学的強度の向上が見られたが、N10D1H2 で最大値となった。Fig.5-22 より、DMAAm 添加量増加に伴うヤング率の大幅な増加は見られなかったが、N10H1D2 のみ、ヤング率が増加した。

NIPAAm:HEMA=10:2 のゲルの σ_{max} を Fig.5-21 に、 ϵ_{max} を Fig.5-22 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-23 に示す。Fig.5-21 より、 σ_{max} は N10H2D0 で約 225kPa、N10H2D1 で約 257kPa、N10H2D2 で約 270kPa、N10H2D3 で約 224kPa であった。Fig.5-22 より、 ϵ_{max} は N10H2D0 で約 1.21、N10H2D1 で約 1.05、N10H2D2 で約 1.02、N10H2D3 で約 0.59 であった。DMAAm 添加量増加に伴い力学的強度の向上が見られたが、N10D2H2 で最大値となった。Fig.5-23 より、DMAAm 添加量増加に伴い、ヤング率が増加した。

NIPAAm:HEMA=10:3 のゲルの σ_{max} を Fig.5-24 に、 ϵ_{max} を Fig.5-25 に、応力-ひずみ曲線を Fig.5-26 に示す。Fig.5-24 より、 σ_{max} は N10H3D0 で約 270kPa、N10H3D1 で約 254kPa、N10H3D2 で約 312kPa、N10H3D3 で約 183kPa であった。Fig.5-25 より、 ϵ_{max} は N10H3D0 で約 1.19、N10H3D1 で約 0.96、N10H3D2 で約 0.79、N10H3D3 で約 0.72 であった。

NIPAAm:HEMA=10:3 のゲルに関しては、DMAAm 添加に伴い力学的強度の低下が見られた。Fig.5-26 より、DMAAm 添加量増加に伴いヤング率が増加した。

DMAAm 添加量増加に伴い、平均最大応力は増加したが、NIPAAm:DMAAm=10:2 の時に極大値を持ち、好適な添加量が存在することが明らかになった。

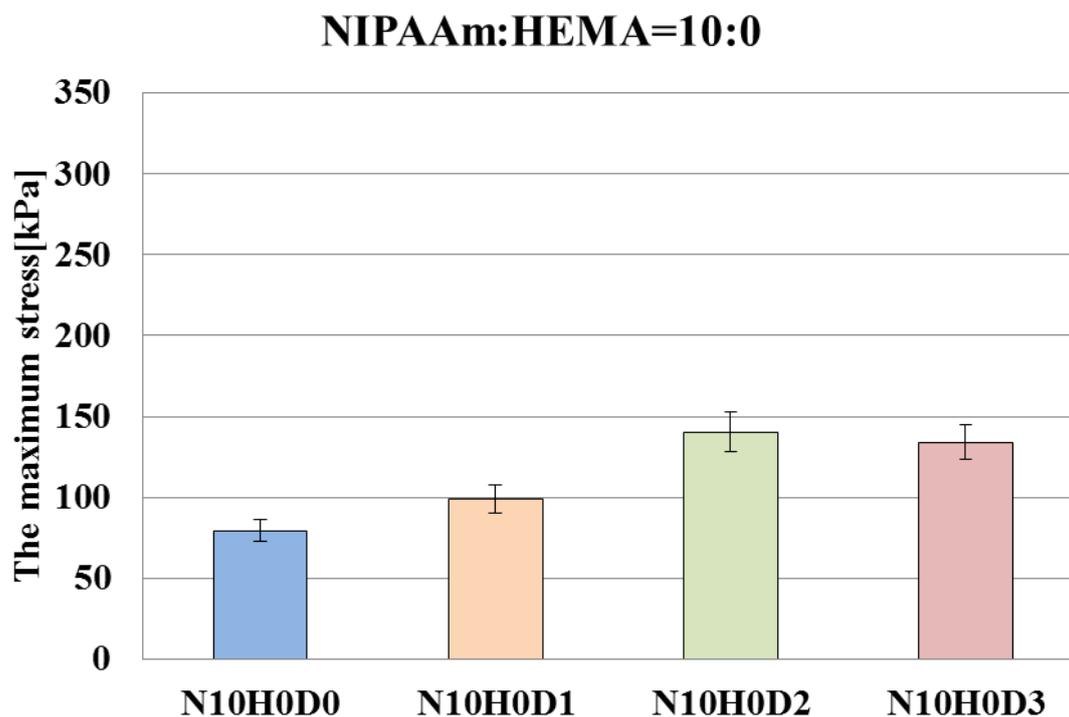


Fig.5-17 The maximum stress of gel (NIPAAm:HEMA=10:0)

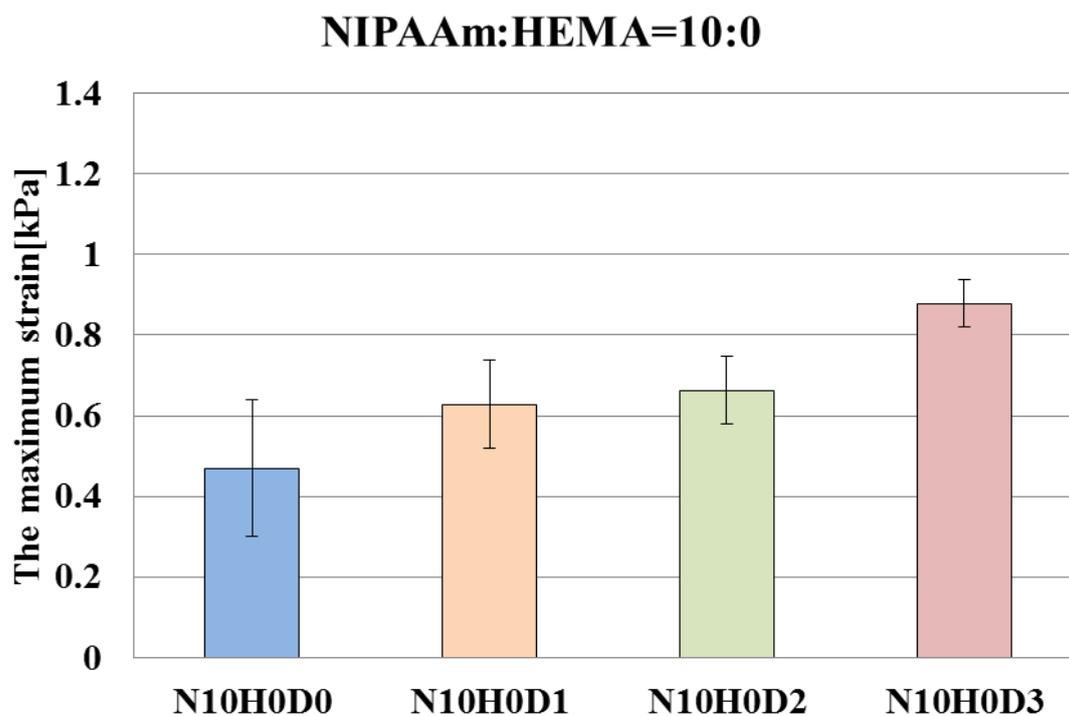


Fig.5-18 The maximum strain of gel (NIPAAm:HEMA=10:0)

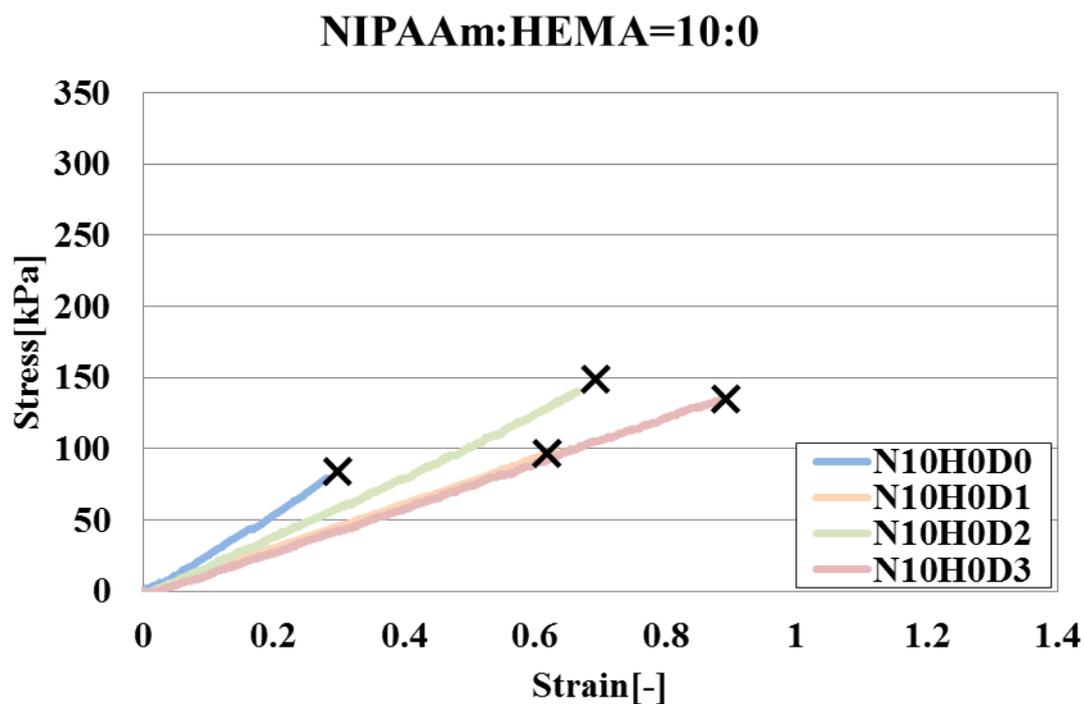


Fig.5-19 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:HEMA=10:2)

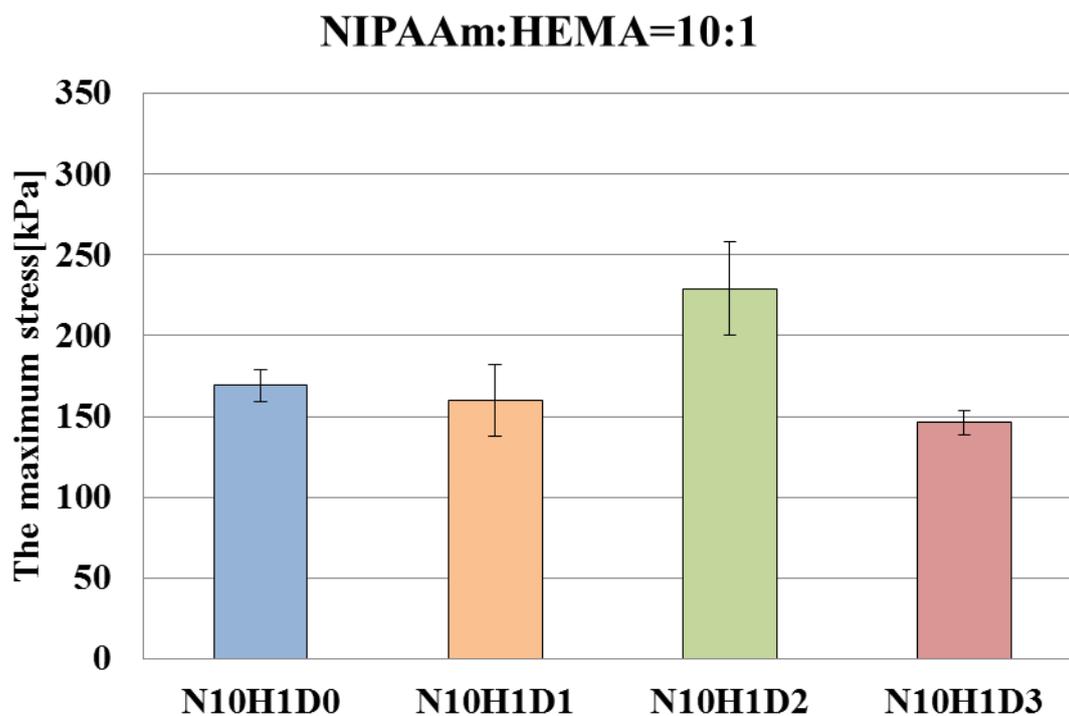


Fig.5-20 The maximum stress of gel (NIPAAm:HEMA=10:1)

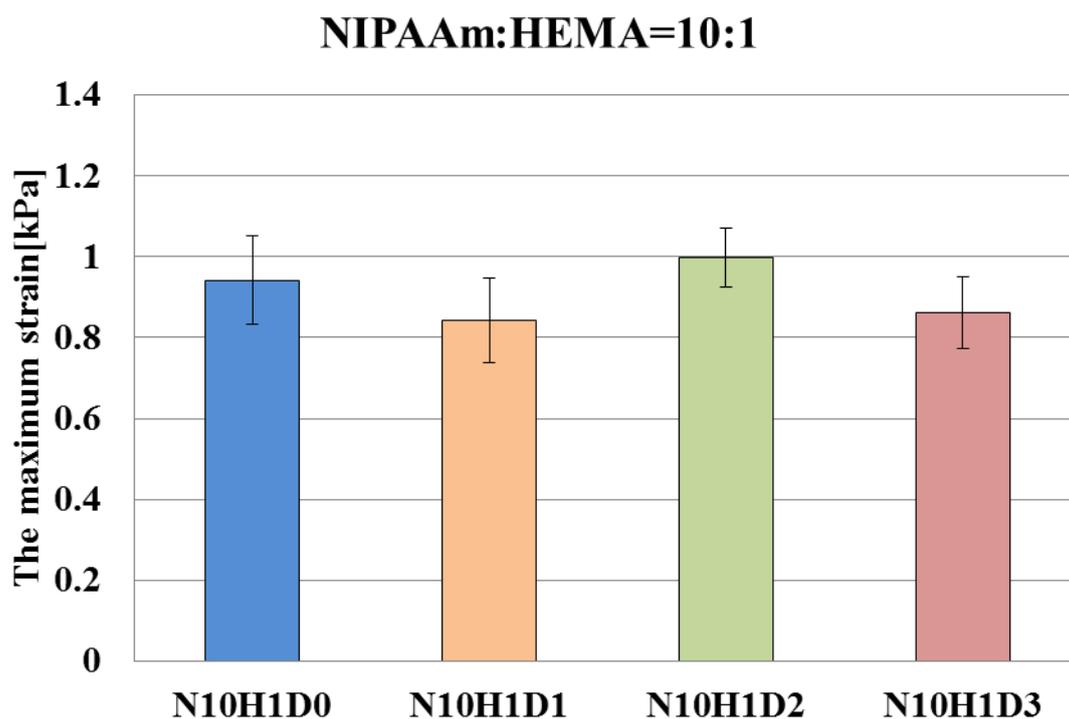


Fig.5-21 The maximum strain of gel (NIPAAm:HEMA=10:1)

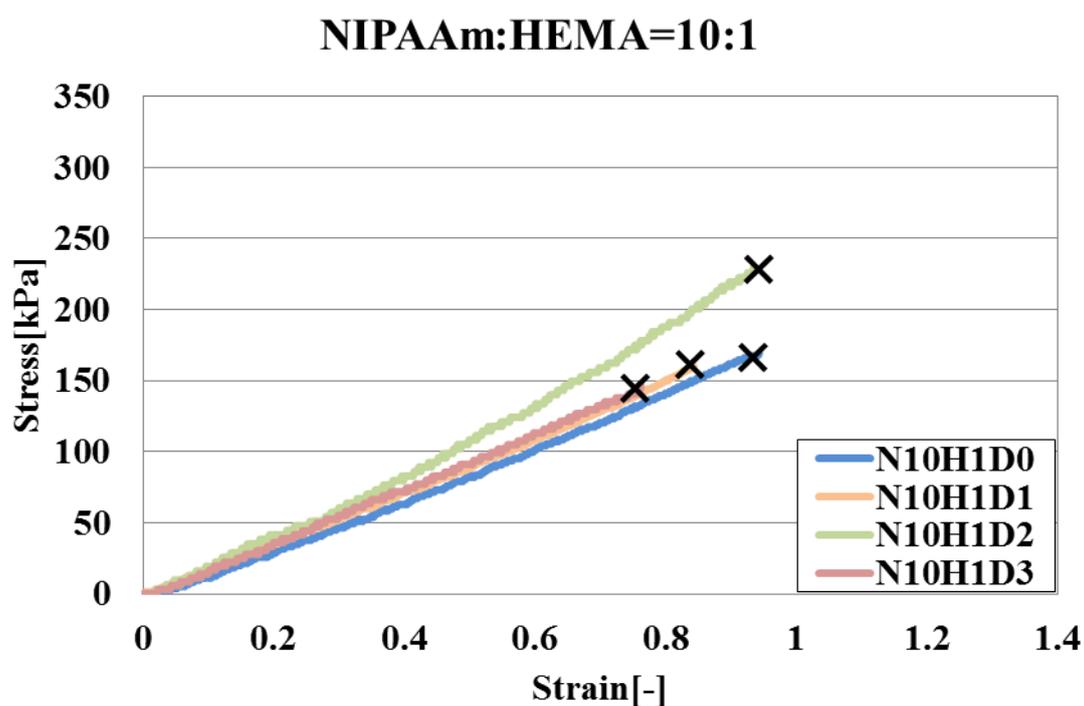


Fig.5-22 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:HEMA=10:2)

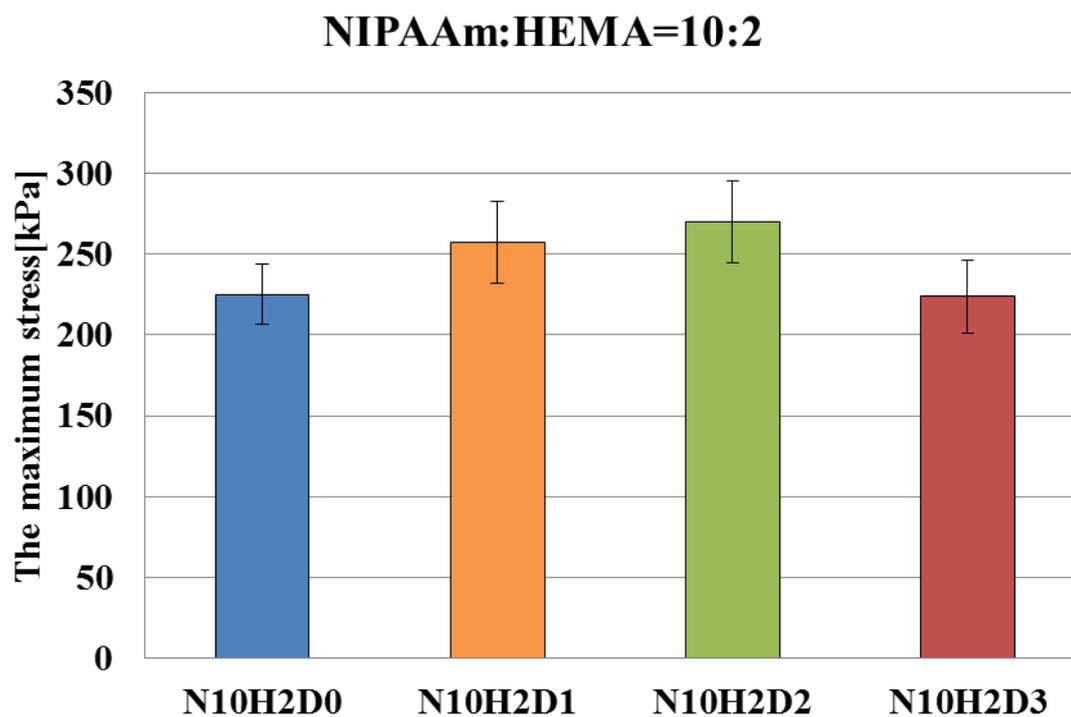


Fig.5-23 The maximum stress of gel (NIPAAm:HEMA=10:2)

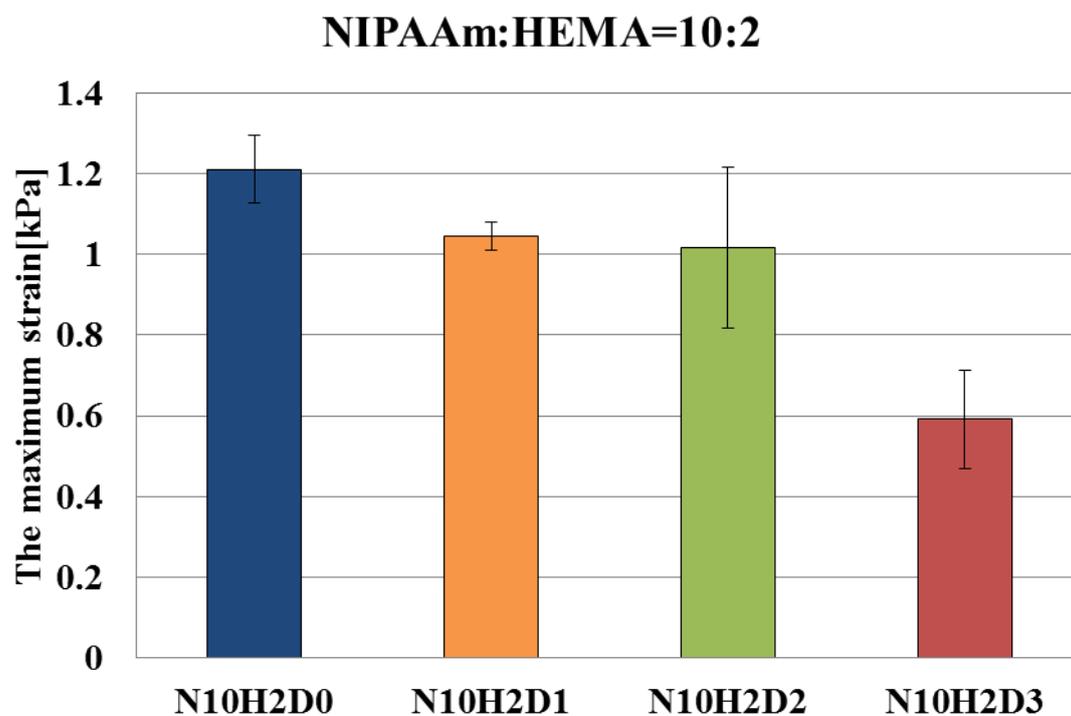


Fig.5-24 The maximum strain of gel (NIPAAm:HEMA=10:2)

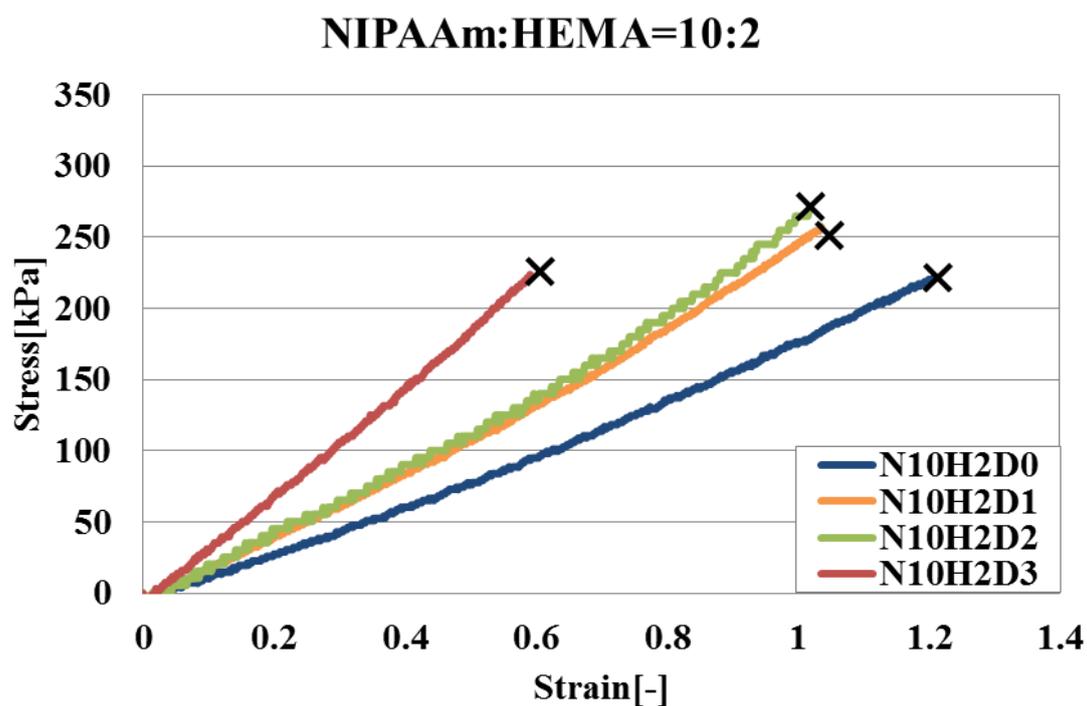


Fig.5-25 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:HEMA=10:2)

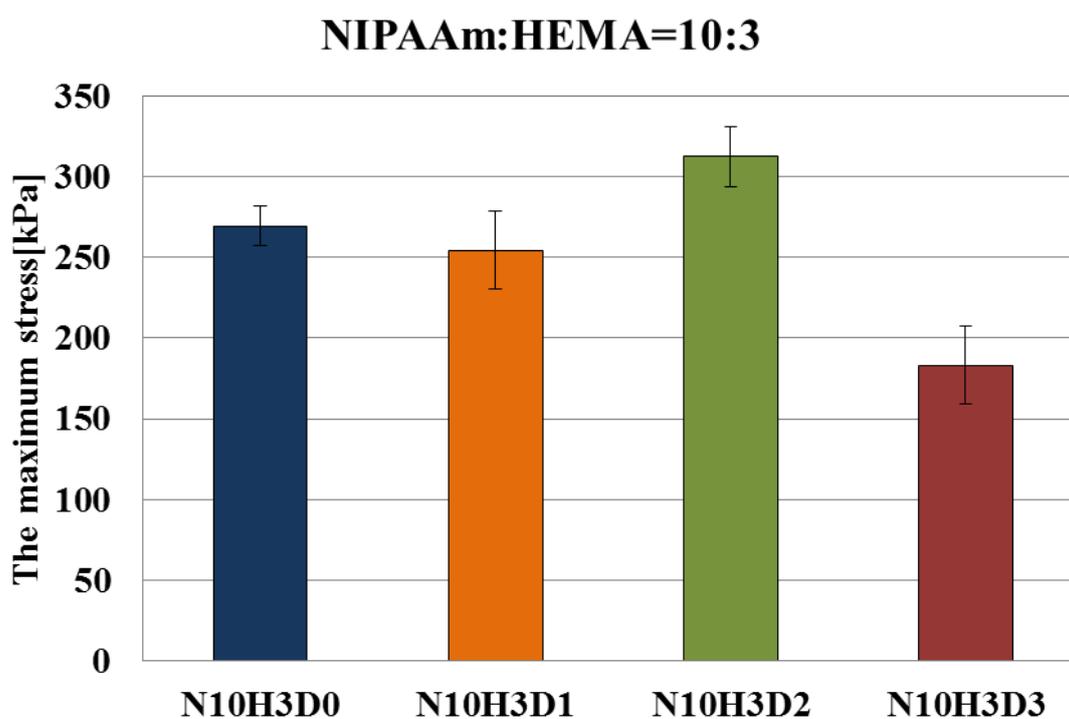


Fig.5-26 The maximum stress of gel (NIPAAm:HEMA=10:3)

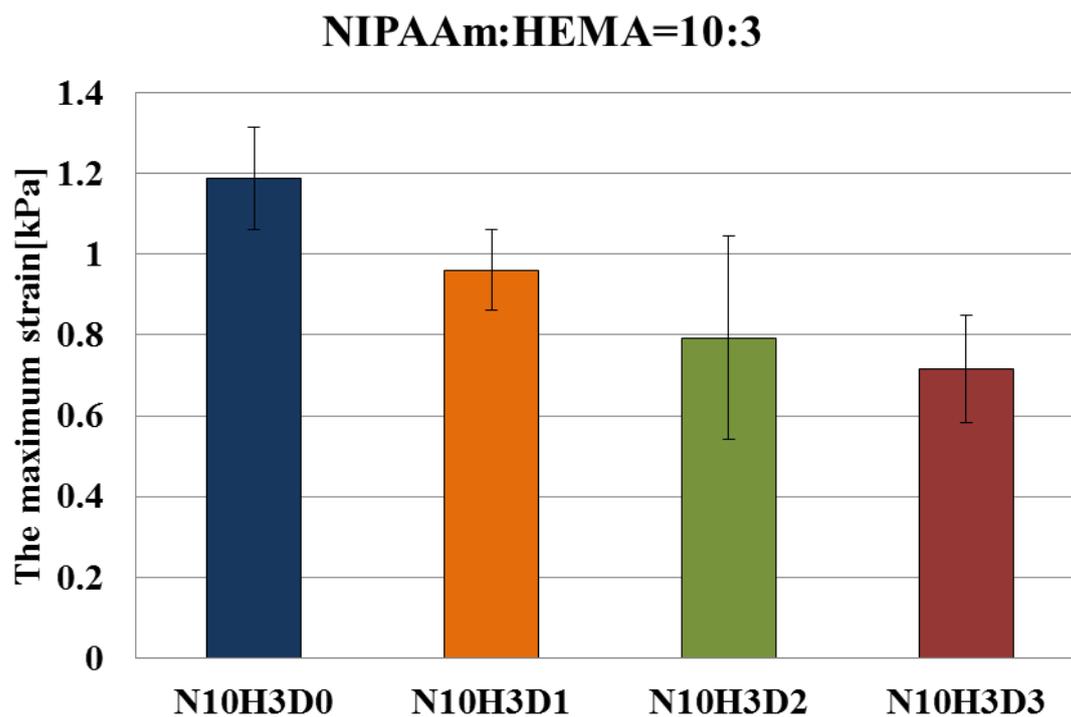


Fig.5-27 The maximum strain of gel (NIPAAm:HEMA=10:3)

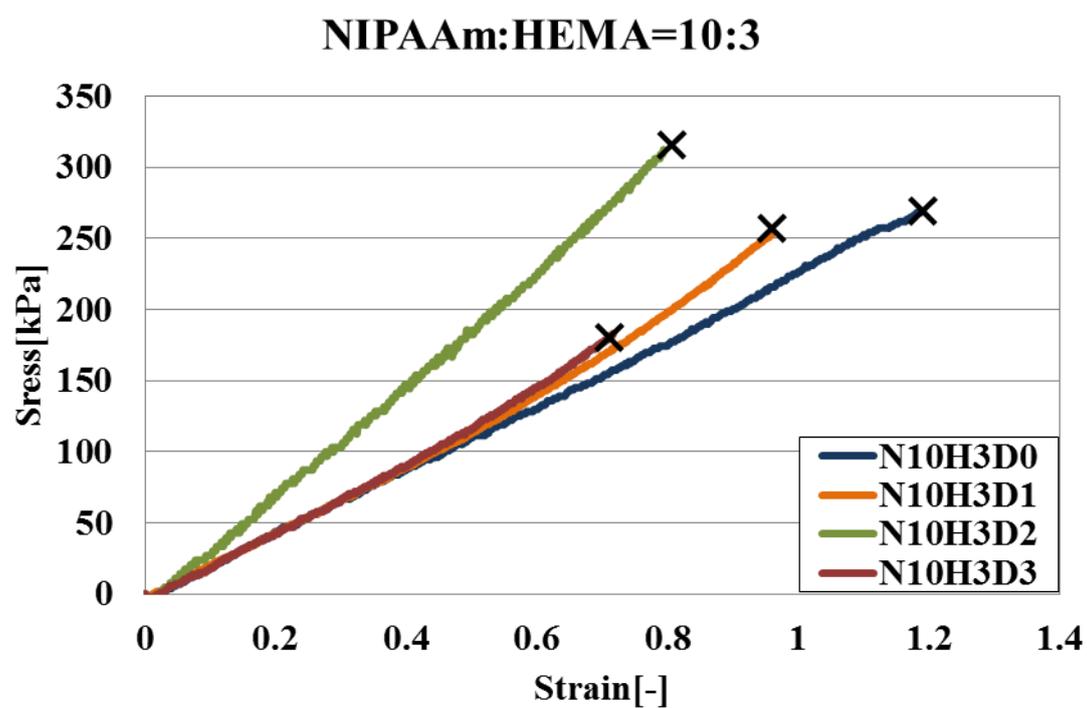


Fig.5-28 The Stress-Strain curves of gel (NIPAAm:HEMA=10:3)

5-3 内部微細構造観察

5-3-1 NIPAAm:DMAAm=10:0 の内部微細構造

Fig.5-29 に NIPAAm:DMAAm=10:0 (N10H0D0・N10H1D0・N10H2D0・N10H3D0) の SEM によって観察した内部構造の写真を示す。また、撮影された孔径の大きさの分布を示すため、選択した孔 100 個の直径を計測し、度数分布で表した。グラフにおける横軸は孔径の直径[μm]を示す。

SEM 画像と度数分布より、N10H0D0 は $1\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ まで様々な大きさの孔径が存在し、孔径にばらつきがみられた。そこで HEMA の添加量を増加させていくと、孔径のばらつきが徐々に小さくなっている。また、架橋によって構成された高分子鎖の太さも、比較的太くしっかりしたものとなっている。HEMA の添加量が最も多い N10H3D0 においては、孔径が $1\mu\text{m}$ ～ $5\mu\text{m}$ のみが存在し、孔径のばらつきが減少していることが確認できる。HEMA 添加量の増加に伴い、構成された孔径の縮小化と、ばらつきの減少が見られた。

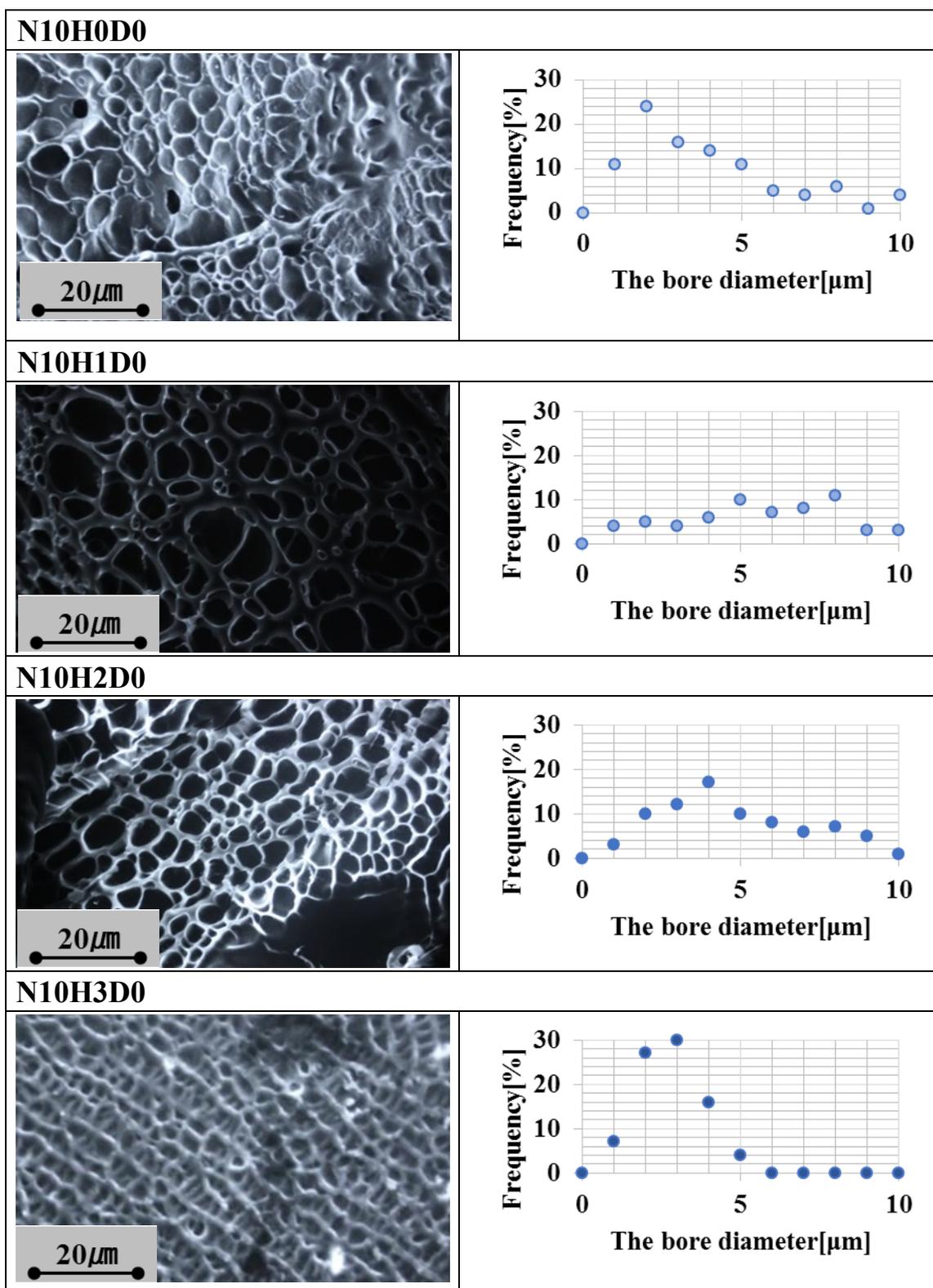


Fig.5-29 SEM photographic images and frequency distribution tables of bore diameter (NIPAAm:DMAAm=10:0)

5-3-2 NIPAAm:DMAAm=10:1 の内部微細構造

同様に、Fig.5-30 に NIPAAm:DMAAm=10:1 (N10H0D1・N10H1D1・N10H2D1・N10H3D1) の SEM によって観察した内部構造の写真と、孔 100 個分の孔径の度数分布を表した。グラフにおける横軸は孔径の直径[μm]を示す。

SEM 画像と度数分布より、NIPAAm:DMAAm=10:1 のゲルに関しては、HEMA の添加量増加に伴う明らかな孔径の変化は見られない。しかし、構成された高分子鎖に関しては、太くしっかりしたものになっている。

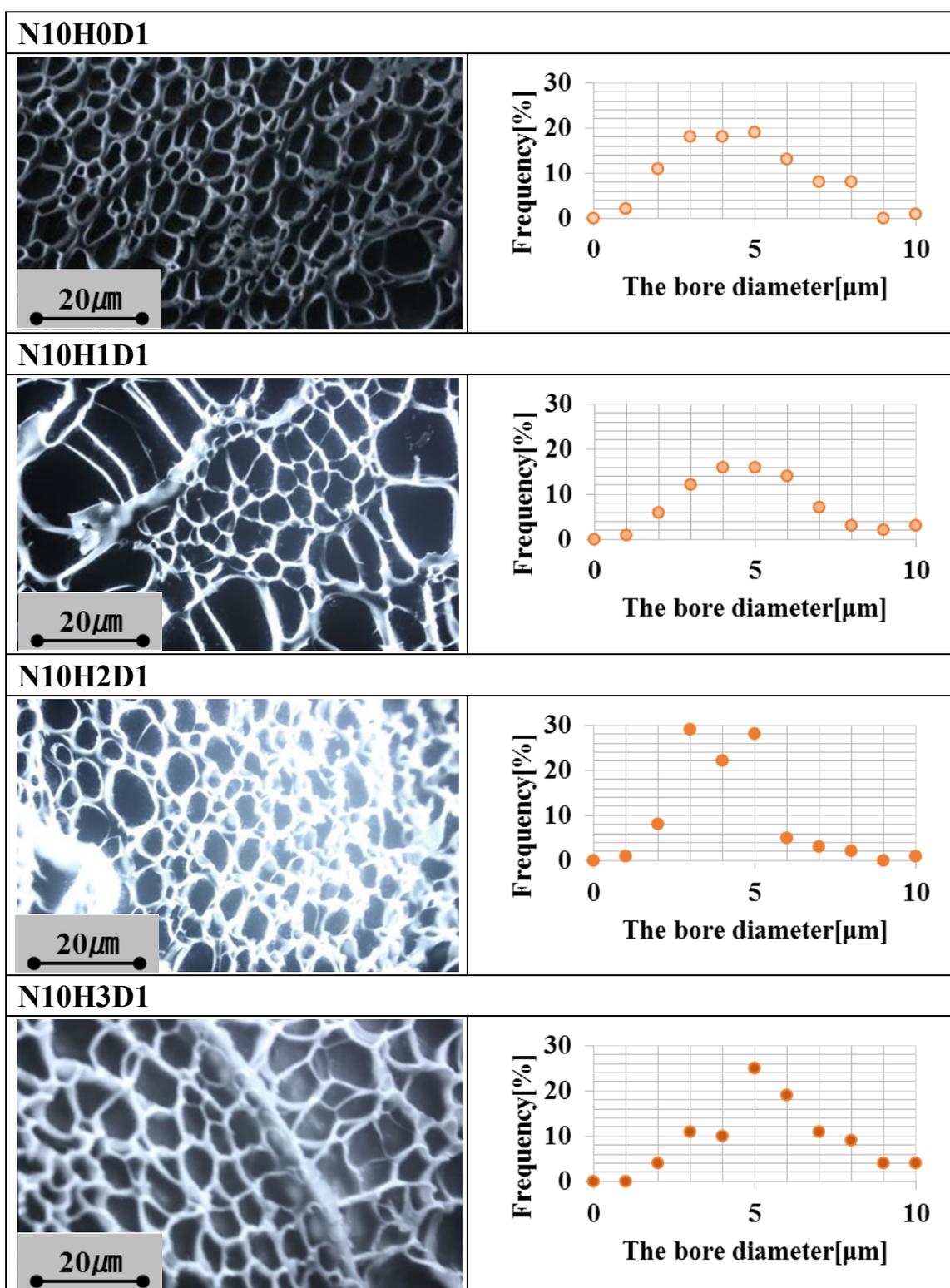


Fig.5-30 SEM photographic images and frequency distribution tables of bore diameter (NIPAAm:DMAAm=10:1)

5-3-3 NIPAAm:DMAAm=10:2 の内部微細構造

同様に、Fig.5-31 に NIPAAm:DMAAm=10:2 (N10H0D2・N10H1D2・N10H2D2・N10H3D2) の SEM によって観察した内部構造の写真と、孔 100 個分の孔径の度数分布を表した。グラフにおける横軸は孔径の直径[μm]を示す。

SEM 画像と度数分布より、NIPAAm:DMAAm=10:2 のゲルに関しては、HEMA の添加量増加に伴う明らかな孔径の変化は見られない。どちらの内部構造も、孔径が比較的均一化し、 $5\mu\text{m}$ 前後になっている。

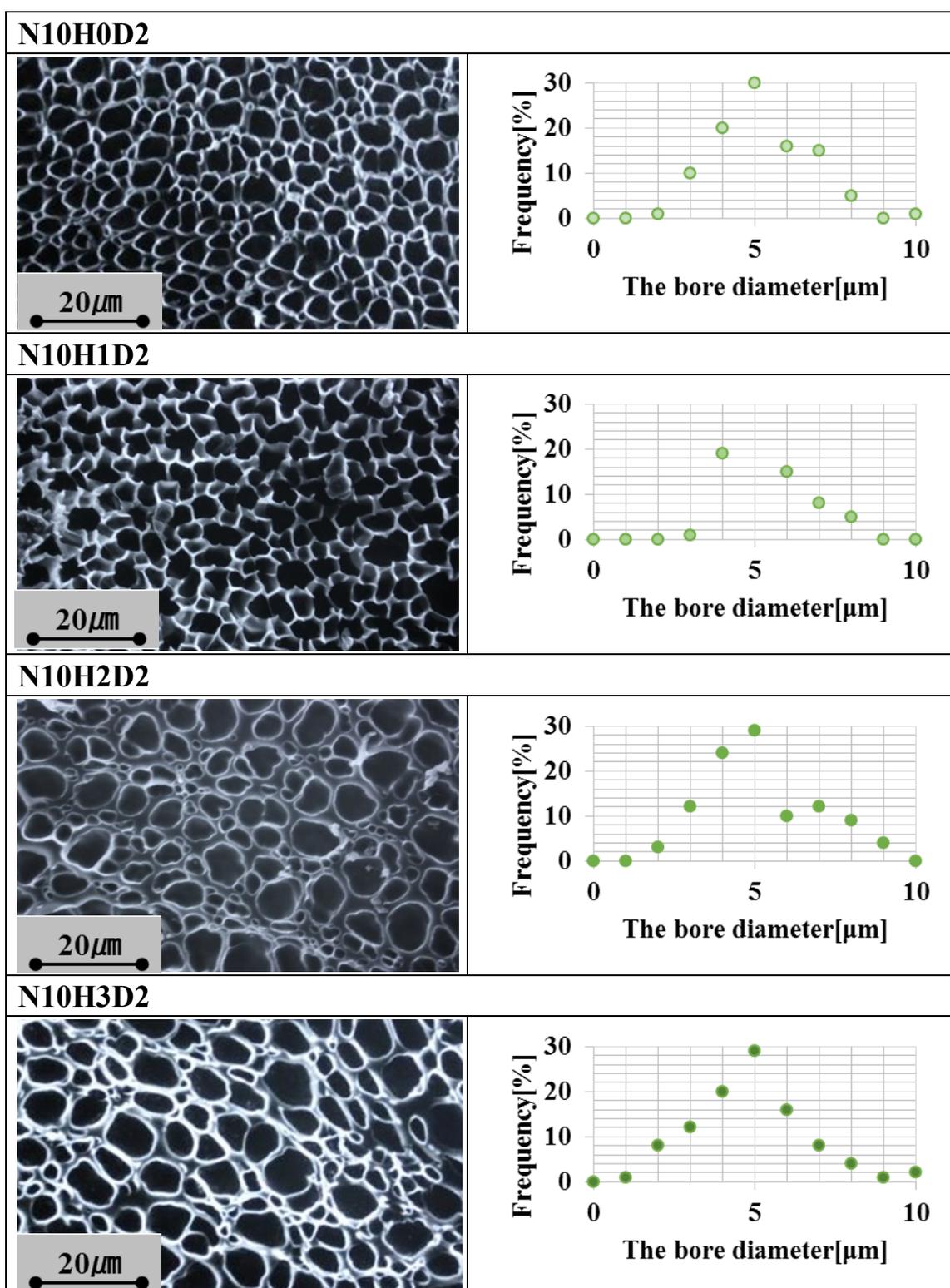


Fig.5-31 SEM photographic images and frequency distribution tables of bore diameter (NIPAAm:DMAAm=10:2)

5-3-4 NIPAAm:DMAAm=10:3 の内部微細構造

同様に、Fig.5-32 に NIPAAm:DMAAm=10:3 (N10H0D3・N10H1D3・N10H2D3・N10H3D3) の SEM によって観察した内部構造の写真と、孔 100 個分の孔径の度数分布を表した。グラフにおける横軸は孔径の直径[μm]を示す。

SEM 画像と度数分布より、N10H0D3 孔径がおおよそ $3\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ までのものがある。様々な大きさの孔径が存在し、孔径にばらつきがみられた。HEMA の添加量増加に伴い、孔径のばらつきがさらに小さくなっている。NIPAAm:DMAAm=10:3 に関しては、HEMA 添加量増加に伴い、構成された孔径の微小化と、ばらつきの減少が見られた。

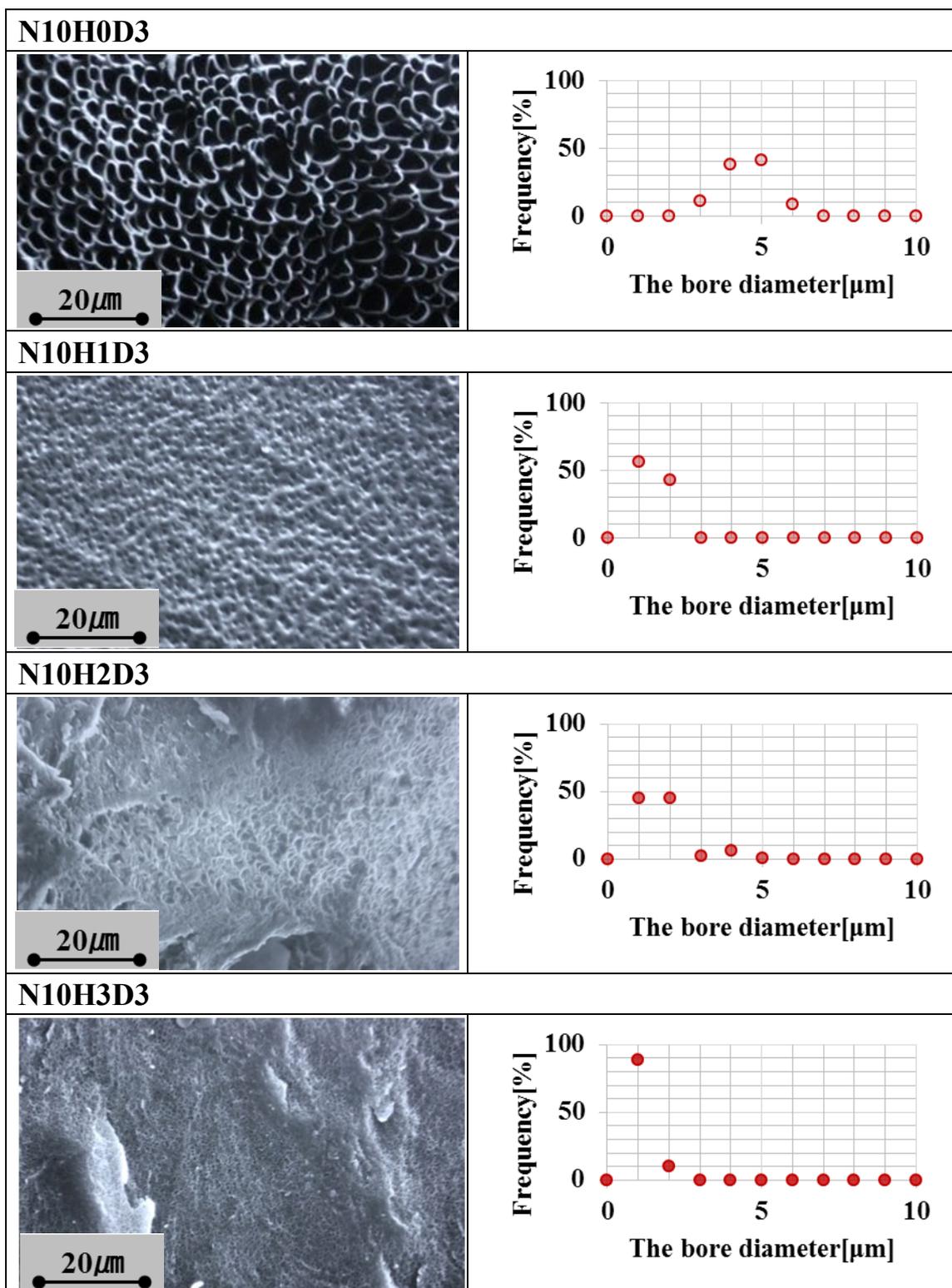


Fig.5-32 SEM photographic images and frequency distribution tables of bore diameter (NIPAAm:DMAAm=10:3)

6章 考察

6-1 DMAAm 添加量に基づく相転移温度変化

5-1 節において、DMAAm 添加量増加に伴い、PNIPAAm 複合ゲルの相転移温度が上昇することが明らかになった。DMAAm ゲルは明確な吸熱開始点が存在していないことが報告されていることから、DMAAm の高分子鎖が受ける熱の影響は少ないと考えられる。また、NIPAAm と DMAAm は共重合体を作り、Fig.6-1 のように NIPAAm の間に入り込む形で構成されると考えられる。一方で、PNIPAAm ゲルの相転移現象は、NIPAAm にある疎水基同士の疎水性相互作用により引き起こすと考えられている。そのため、DMAAm の添加量が増加し、NIPAAm が有する疎水基（イソプロピル基）が分断されるように配置され、疎水性相互作用を引き起こす際に必要となる熱量が多くなると推定される。その結果、DMAAm 添加量増加に伴い、相転移温度が上昇したと考えられる。

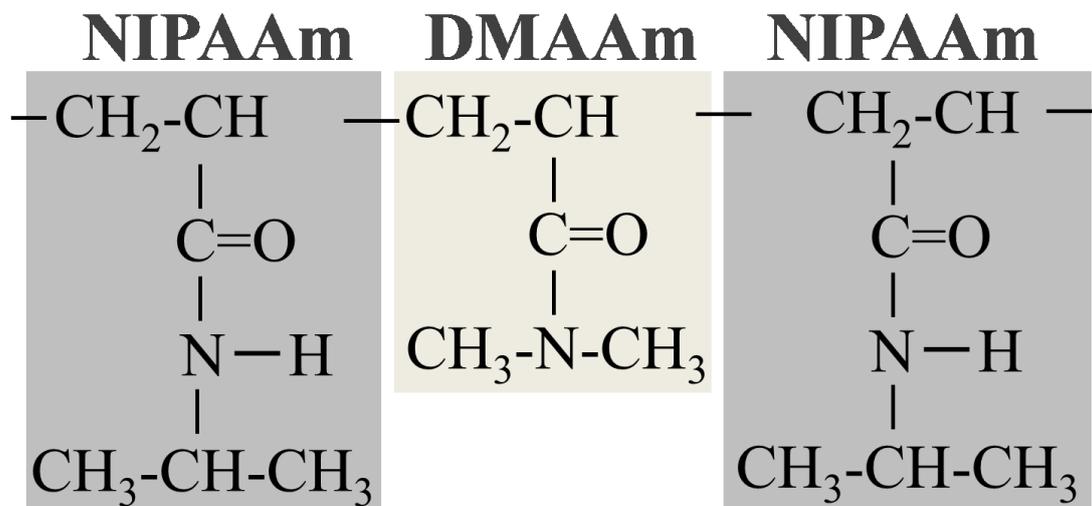


Fig.6-1 Molecular structure of PNIPAAm-DMAAm gel

6-2 PNIPAAm ゲルの引張強度特性

6-2-1 重合速度の遅延化が力学的特性に及ぼす影響

5-2 節・5-3 節より、HEMA 添加量増加に伴い、力学的強度が向上し、ゲル内部に見られる孔径が縮小化することが明らかになった。SEM による内部微細構造観察で見られた内孔径の違いは、ゲル重合時の架橋速度の違いによるものと考え、重合中の温度挙動を測定した。得られた結果を Fig.6-2 に示す。縦軸が重合中の溶液温度[°C]、横軸が時間[sec]を示している。青色が N10H0D0、緑色が N10H3D2 を示している。グラフより、N10H0D0 は重合中に反応熱が発生し、その熱を利用してさらに重合を促進させる。その結果、急激に重合が進行するため、内部構造にばらつきが発生したと考えられる。一方で、N10H3D2 は N10H0D0 と比較し、重合に伴い発生する熱量が抑制され、緩やかに重合が進行していることが分かる。この重合速度の遅延化により、内部の架橋が緩やかに進行し、内部構造が均一化したと考えられる。

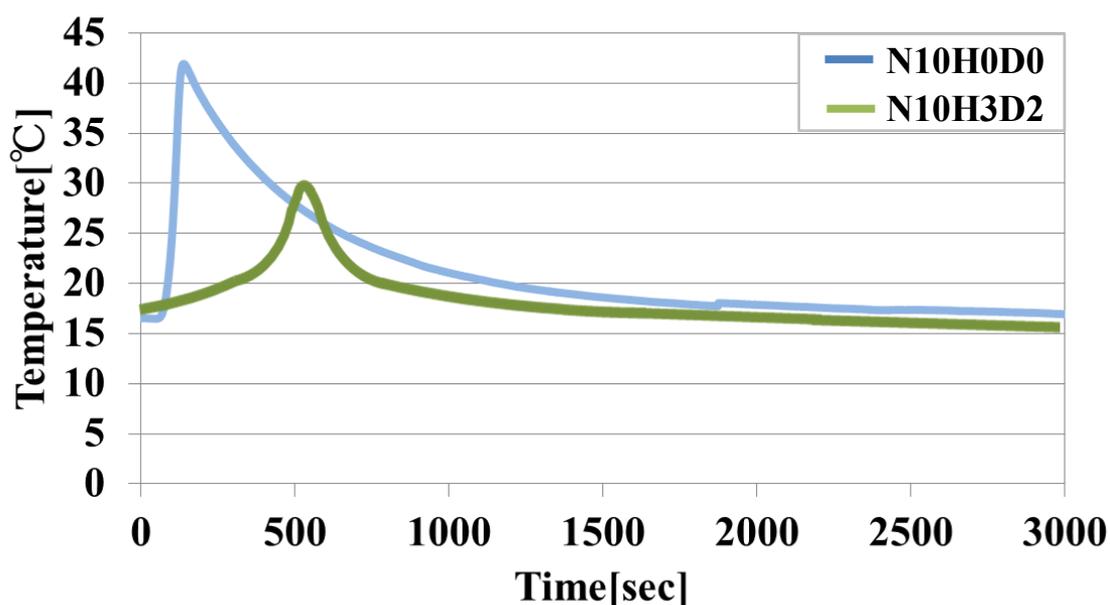


Fig.6-2 Temperature behavior during gel polymerization

6-2-2 相転移温度以下での重合進行が力学的特性に及ぼす影響

5-2 節・5-3 節より、DMAAm 添加量増加に伴い力学的強度が向上し、ゲル内部に見られる孔径が微小化することが明らかになった。6-2-1 節と同様、重合過程に内部構造に変化が見られた要因があると考えられる。

PNIPAAm ゲルは環境温度が相転移温度以下の時、周囲の溶媒を内部に吸収して親水性となり、高分子鎖が引き離されたランダムコイル状態となる。一方、環境温度が相転移温度以上の時、内部に含有している溶媒を周囲に放出することで疎水性となり、高分子鎖が凝集したグロビュール状態となる。したがって、重合過程で上記 2 状態が混合した状態で重合すると、力学的強度が強い個所と弱い個所が混在し、弱い個所からクラックが発生・進行してしまい、破断に至る (Fig.6-3)。

再度、重合過程の温度挙動を分析する。Fig.6-4 より、N10H0D0 は重合熱により溶液温度が急上昇し、その結果相転移温度である約 32°C を超えて重合が進行している。したがって、N10H0D0 はグロビュール状態で重合した箇所とランダムコイル状態で重合が進行した箇所の 2 状態が混在しており、内部構造の不均一化が生じたと考えられる (Fig.6-5)。一方で、Fig.6-6 より N10H3D2 は HEMA 添加により重合による反応熱発生が抑制され、すべての重合が相転移温度以下で進行している。したがって、全ての重合がランダムコイル状態で進行することにより、内部構造が均一に近づき、孔径の大きさのばらつきが減少した。その結果、負荷を受けた際に高分子鎖が引き伸ばされて力が分散したことにより、ゲルの力学的強度が向上したと考えられる⁽¹³⁾ (Fig.6-7)。

また、6-1 節で述べたとおり、NIPAAm と DMAAm は共重合体を作り、NIPAAm の間に DMAAm が入り込んだような形状を取ることが予測される。したがって DMAAm の添加量増加に伴い架橋点が増加し、高分子鎖の構造が密になり、物理的な絡み合いが生じる (Fig.6-8)。その結果、力学的特性が向上したと考えられる。

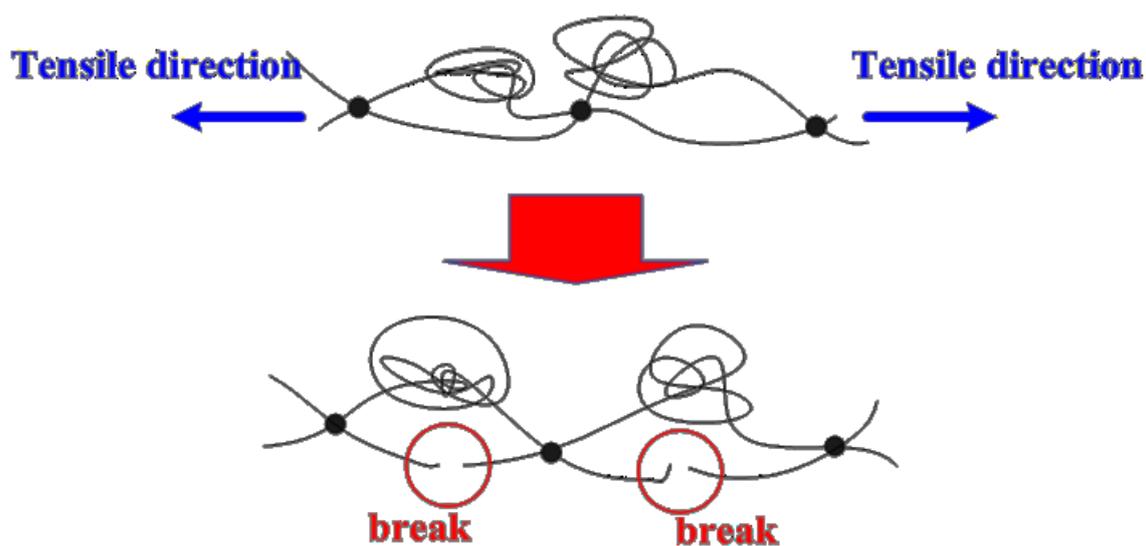


Fig.6-3 Cross-linking by globule state

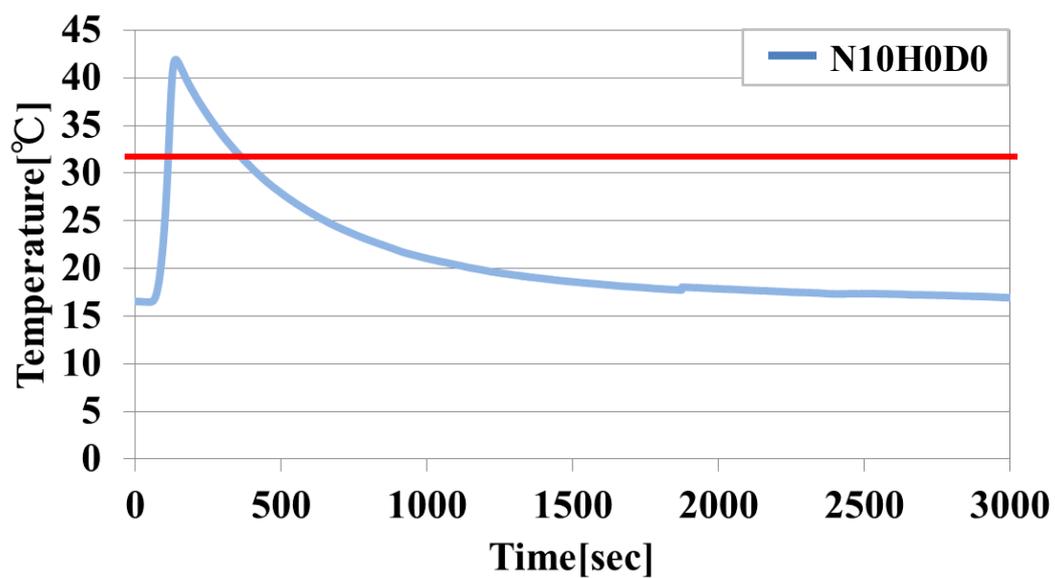


Fig.6-4 Temperature behavior during gel polymerization (N10H0D0)

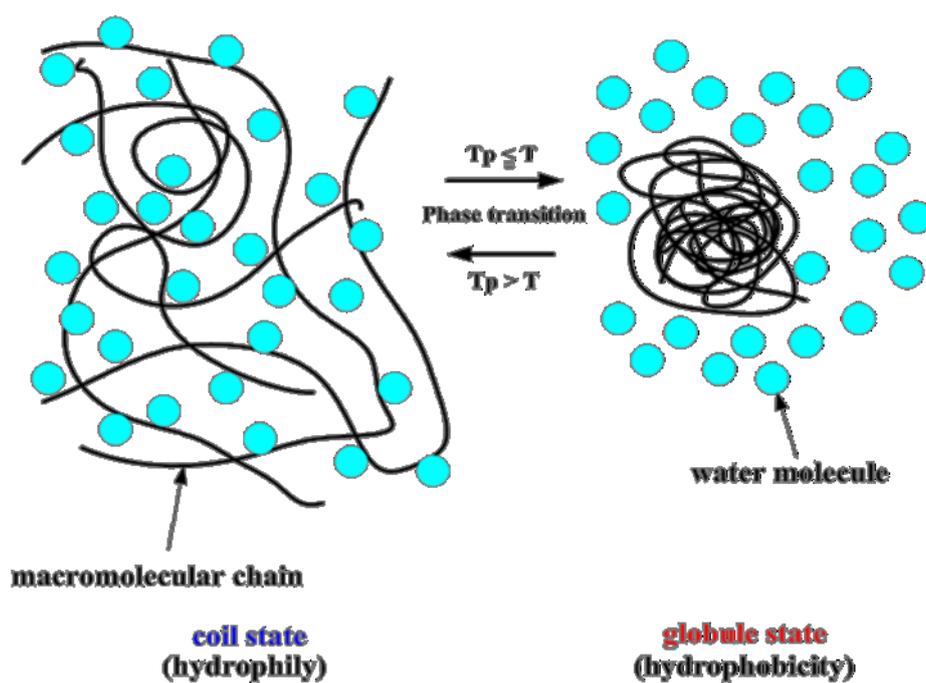


Fig.6-5 Coil-globule transition

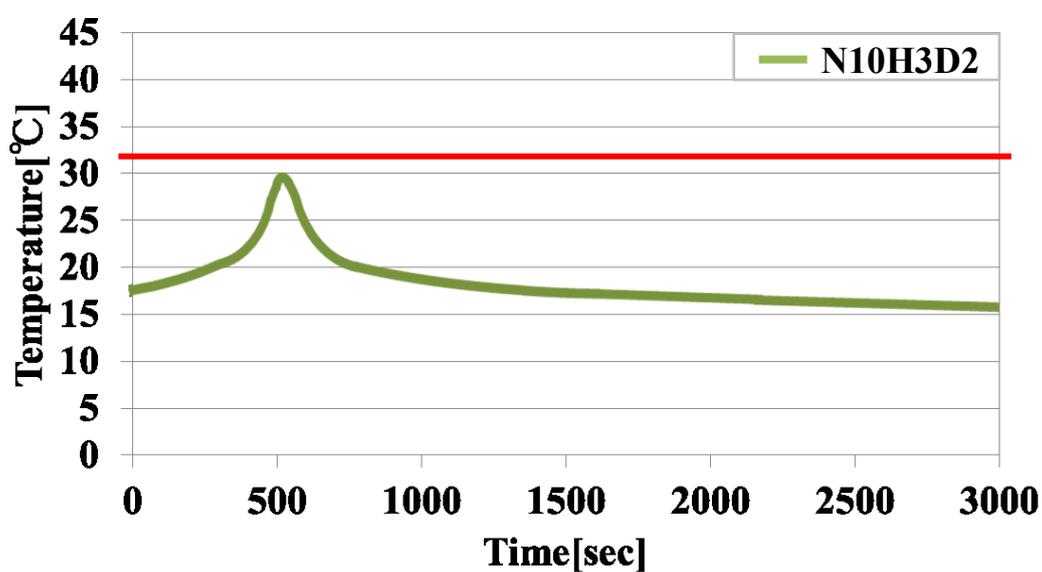


Fig.6-6 Temperature behavior during gel polymerization (N10H3D2)

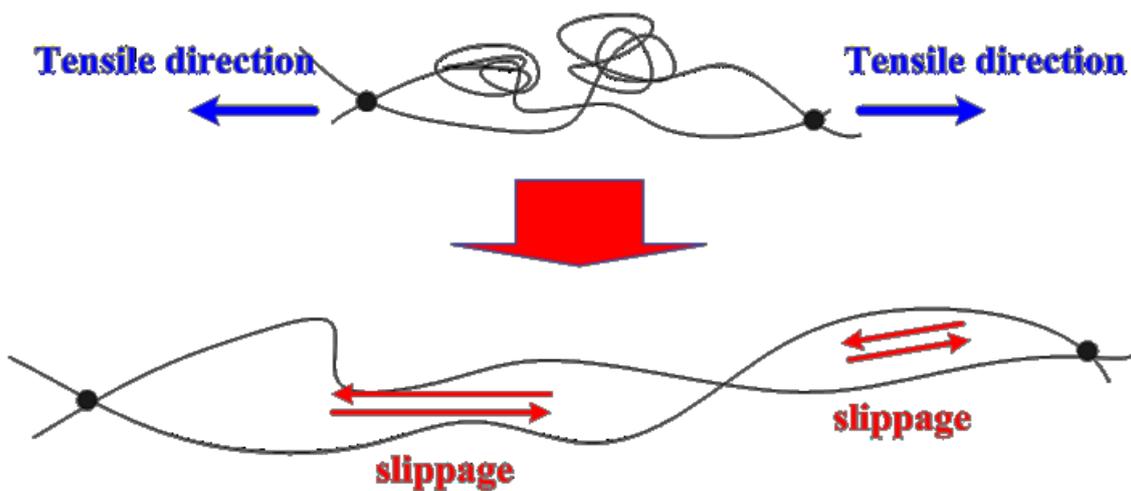


Fig.6-7 Cross-linking by coil state

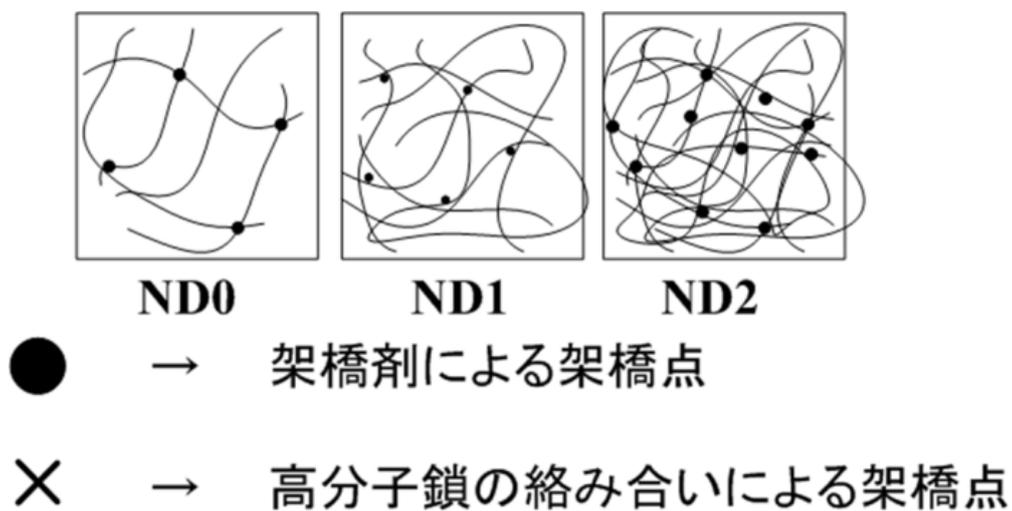


Fig.6-8 Change of crosslink points by physical tangles

6-2-3 HEMA 添加による力学的特性に及ぼす影響

HEMA を添加することによって作製された PNIPAAm 系複合ゲルは、さらなる力学的強度向上を可能にした。本研究において、最も高い強度が得られた N10H3D2 と N10H0D0 の応力 - ひずみ曲線および SEM 画像を比較する。

6-2-1 および 6-2-2 で述べた、重合速度の遅延化・相転移温度以下での重合進行・架橋密度上昇による高分子鎖同士の物理的絡み合い増加などによる、HEMA 添加により力学的強度が向上した (Fig.6-9)。N10H0D0 と N10H3D2 を比較すると、応力に関しては約 4 倍、ひずみに関しては約 3 倍に増加した。また、SEM によるゲルの内部微細構造観察より、N10H3D2 は N10H0D0 より作製された孔径が均一化し、構成される高分子鎖の膜厚の肥大化が認められる (Fig.6-10, Fig.6-11)。これらによって、クラック発生確率が減少し、力学的強度が向上したと考えられる。

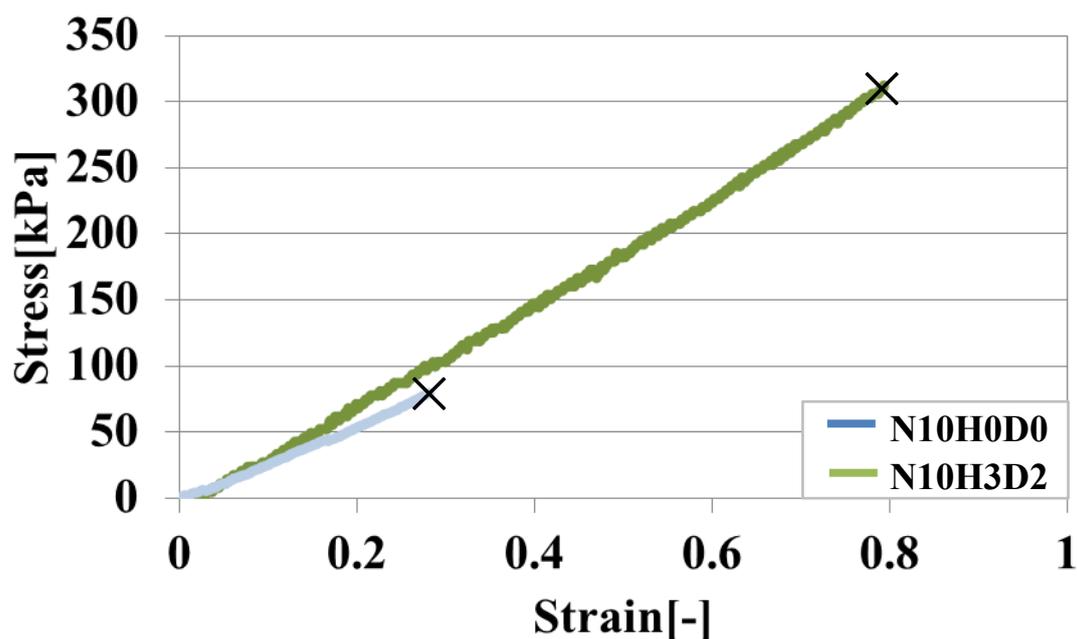


Fig.6-9 Stress Strain curves of gels

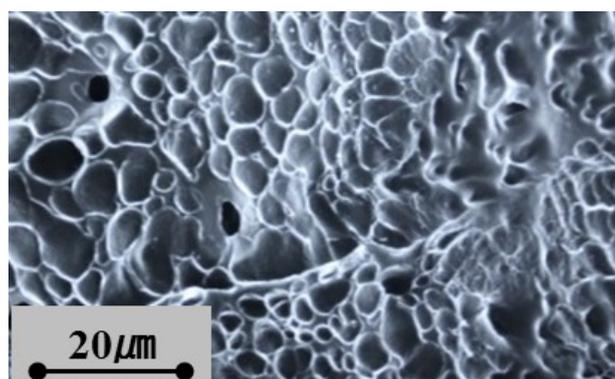


Fig.6-10 SEM photographic image of N10H0D0

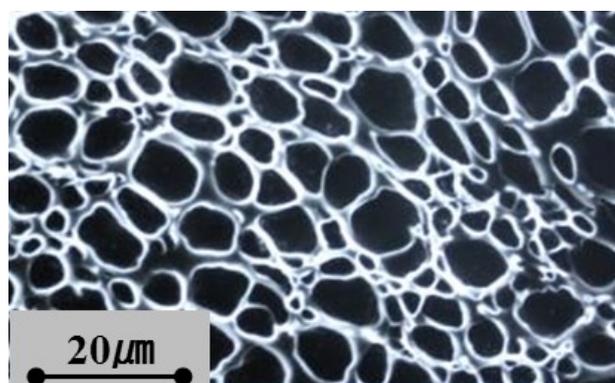


Fig.6-11 SEM photographic image of N10H3D2

7章 結言

本研究の目的は、将来、人工軟組織材料や体内埋入型薬剤担持材などの生体材料としての応用を想定し、PNIPAAm系複合ゲルの体温付近での相転移温度制御および力学的特性の向上を目的とした。そこで、母材であるNIPAAmにDMAAmとHEMAの2種類の添加剤を共重合させ、それぞれの添加量が相転移温度と引張強度に与える影響を評価した。5章において本研究の全実験結果を記述した。5-1節ではDMAAm添加による相転移温度の変化、5-2節では単軸引張試験による引張強度測定結果、5-3節ではSEMによるゲルの内部微細構造観察結果について述べた。本研究より、以下のことが明らかになった。

1. 相転移温度に関して、添加剤無しであるPNIPAAm単体のゲルは約32°Cである。それに対し、NIPAAm:DMAAm=10:1の時に約35°C、NIPAAm:DMAAm=10:2の時に約38°C、NIPAAm:DMAAm=10:3の時に約42°Cとなった。したがって、DMAAm添加量増加に伴い、相転移温度の上昇が認められ、NIPAAmに対するDMAAmの添加量を調節することにより、相転移温度の制御が可能となった。
2. 単軸引張試験結果より、NIPAAmに対するHEMAの添加量増加に伴い、力学的強度が向上した。本研究において最も高い強度が得られた試験片はN10H3D2で312kPaであり、N10H0D0が78kPaであることと比較すると、約4倍の強度向上が図られた。HEMA添加によって生じた重合速度の遅延化と相転移温度以下での重合進行が、内部構造の均一化および縮小化の要因の1つに挙げることができ、結果的に力学的強度向上に繋がったことが示唆される。

本研究において、NIPAAmにHEMAとDMAAmを添加して作製したPNIPAAm系複合ゲルは、溶媒の吸収・放出機能に加えて、新たに相転移温度制御機能と安定した強度を付与することができた。これにより、薬剤担持材・徐放材などのスイッチ機能を有した生体材料や、軟構造体としての人工軟組織材料（関節軟骨・滑膜）などとしての利用が想定されるような材料となった。

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)
- (15) 「PNIPAAm ハイドロゲルの材料特性に DMAAm 添加が及ぼす影響」
池田篤哉 三重大学 修士論文 (2015)

謝辞

修士論文を執筆するに当たり、お世話になった方々にこの場をお借りしてお礼申し上げます。本研究を遂行する際、何不自由なく研究に没頭できる環境を作ってください、また親切にご指摘、アドバイスをしていただきました稲葉忠司教授、吉川高正准教授に深く感謝いたします。また、大変ご多忙の中、修士論文の副査を引き受けてくださった量子物性工学研究室の鈴木泰之教授に、厚く御礼申し上げます。さらに、実験する際に実験機器の操作方法や実験方法のアドバイス、薬品の手配など多方面でサポートしていただいた中村昇二技官に感謝いたします。

私が3年間所属いたしました生体材料チームにおきましては、学部4年生で入り研究活動に未熟であった私に対し、研究のいろはと楽しみをご指導してくださいました、首都大学東京名誉教授八木一夫様に、心から感謝申し上げます。また、研究室のOBである都立産業技術高等専門学校の杉本聖一先生には、ご多忙の中、的確なご指摘とアドバイスをしていただき、誠にありがとうございました。先生方のアドバイスと熱心なご指導の下、生体材料について深く学び、材料設計の楽しみ、重要性、大変さを3年間の研究を通して学ぶことができました。先生方の厚いご指導により、今日まで研究に取り組むことができました。本当にありがとうございました。

また約3年前、研究室に配属されたばかりで、ゲルについての基礎知識が全くなかった私に、研究の進め方やゲルの基本知識、実験装置の操作方法など、あらゆる面でご指導していただきました当時修士2年生の池田篤哉先輩に、この場をお借りして厚くお礼申し上げます。

そして同じ生体システム工学研究室で3年間共に研究生を送り、研究に関して躓いた時や学会の前など、助言や励ましの言葉をくれた、伊藤遼太君、北村優季さん、篠田直史君、浜田智章君に対し、この場を借りて感謝の気持ちを述べたいと思います。また、これまでの学生生活を支え、応援してくれた両親に心から感謝いたします。

以上で謝辞とさせていただきます。

中川愛海