

修士論文

令和2年度

キレート剤添加に伴う PNIPAAm 系
ハイドロゲルの材料特性の評価

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

坂本 俊樹

目次

1 章 緒言	1
2 章 理論	
2-1 ゲルの定義と例	3
2-2 ゲルの特徴	3
2-3 ゲルの分類	4
2-4 ゲルの生成	7
2-4-1 ゲルの三態	7
2-4-2 物理的架橋ゲルの架橋方法	8
2-4-3 化学的架橋ゲルの架橋方法	9
2-5 ゲルの相転移現象	11
2-5-1 ゴム弾性による浸透圧	11
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	14
2-5-3 高分子と網目中の対イオンによる浸透圧	16
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	18
2-6 高分子ゲルの状態方程式と相図	19
2-7 コイル・グロビュール転移	22
2-8 IPN 構造 (ダブルネットワーク構造) ゲル	25
2-9 鑄型分子-機能性モノマー複合体の合成と分子インプリント法	27
3 章 試験片作製	
3-1 試験片材料	28
3-2 試験片作製方法	29
3-3 試験片形状	32

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	34
4-2 単軸引張試験による引張強度測定	36
4-3 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による金属イオン吸着量測定と内部 微細構造観察	38
4-4 質量変化試験	40

5章 実験結果

5-1 キレート添加による相転移温度の変化	42
5-2 単軸引張試験	45
5-3 EPMA による金属イオン吸着量評価	48
5-4 質量変化試験	55
5-4-1 純水溶液浸漬による相転移温度質量変化試験	55
5-4-2 金属イオン溶液浸漬による相転移温度質量変化試験	56
5-4-3 金属イオン溶液浸漬による自然乾燥質量変化試験	58

6章 考察

6-1 キレート剤添加による相転移温度変化	60
6-2 キレート剤添加による金属イオン吸着量の変化	63
6-3 PNIPAAm ゲルの引張強度特性	64
6-3-1 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	64
6-3-2 キレート剤の結合形態が力学的特性に及ぼす影響	66

7章 結言	67
-------	----

参考文献	69
------	----

謝辞	71
----	----

1 章 緒言

近年、高分子科学分野の急激な進歩により、高分子材料を利用した機能性材料の開発が活発になっている。その中でも高分子ゲル（以下：ゲル）は、「高分子鎖の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」と定義されており、固体と液体の中間の物質形態を持つ固液共存体であるという固有の特徴に加え、柔軟性・粘弾性・高含水性、さらに体積相転移現象を誘起するという特有な性質を持つ。体積相転移現象とは、外部環境（温度・pH・磁場・溶媒等）の変化に応答し、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。この現象を利用して、材料自身で外部刺激を感知・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。

PNIPAAm（ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド）ゲルは温度の変化に応答して相転移現象を誘起し、約 32°C に相転移温度を有する特性と、分子インプリント法に利用される鑄型分子の特性を持つ。後者の特性は、重合反応の際に特定の分子形状を記憶した鑄型を形成し、特定分子の放出・吸収を行う機能である。

現在 PNIPAAm ゲルは、相転移現象を利用して、細胞培養皿による細胞の接着・脱着制御や細胞シートなどの医療補助材料に応用されているが、この鑄型分子特性を利用することで、目的とする物質を選択的に吸着するゲルへの応用が期待できる。しかし、PNIPAAm ゲルは材料自体がゾル状に近く非常に低強度であるため、比較的強度を必要としない粒材・膜材などの範囲に応用が限定されている。そのため当研究室では、PNIPAAm ゲルに力学強度を付与し、ゲルの生体材料としての応用が考えられてきた。

当研究室の先行研究により、PNIPAAm ゲルにおいて、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル（以下 HEMA）の添加は力学的強度特性を向上させ、ジメチルアクリルアミド（以下 DMAAm）の添加は相転移温度を操作し上昇させることができることが判明している。この 2 種類の高分子を添加した PNIPAAm 系ハイドロゲルに対して、ゲル合成時のキレート剤の添加が PNIPAAm ゲルに与える影響について調査した。また、当ゲルの特性として鑄型材料の種類や濃度によってゲル内に担持するための含有率が変化するかなどについても調べる必要がある。

本研究では、PNIPAAm ゲルの多用途展開として、新たに金属イオンの吸着性を持った担持型機能性ゲルの作製を目的とした。錯化による金属イオンの捕集に利用されるキレート剤を添加することで、ゲル内部に金属吸着サイトを形成し、PNIPAAm ゲルの鑄型特性と併せて、金属イオンの吸着性能をもつゲルを作製できるのではないかと考えた。

しかし、キレート剤は金属イオンとの錯体形成を主な使用法とされているため、ゲル材料への機能の付加、あるいはそれによる力学強度への影響についての研究がほとんどされていない。そこで、キレート剤の添加量をパラメータとし、キレート剤の添加が PNIPAAm ゲルの材料特性に与える影響について着目した。キレート材としては、工業

用途でより多く使用されているエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム((Ethylene Diamine Tetra Acetic acid) : EDTA)を採用した。

実験評価方法として、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、膨潤度試験として含浸溶液の種類と溶解濃度を変化させ、ゲルを相転移温度以下および以上に設定して膨潤度が変化するかを調べた。具体的には純水および濃度設定した溶液中でのゲルに対する含有度や含浸試料を相転移温度以下および以上の溶液内に入れて膨潤度測定した。また、電子線マイクロアナライザによる金属イオン吸着量測定と内部微細構造観察を行った。以上の実験より、キレート剤の添加が PNIPAAm 系ハイドロゲルの材料特性に及ぼす影響を評価した。これらのことよりゲルの生体応用として体内貯蔵庫としての役割を有する薬物内包型担持ゲルあるいは薬物徐放型ゲルの実現のための基礎研究とすることができる。

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⁾。現在で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⁾。溶媒に可溶な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 (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、微粒子状のミクロゲル (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 (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。

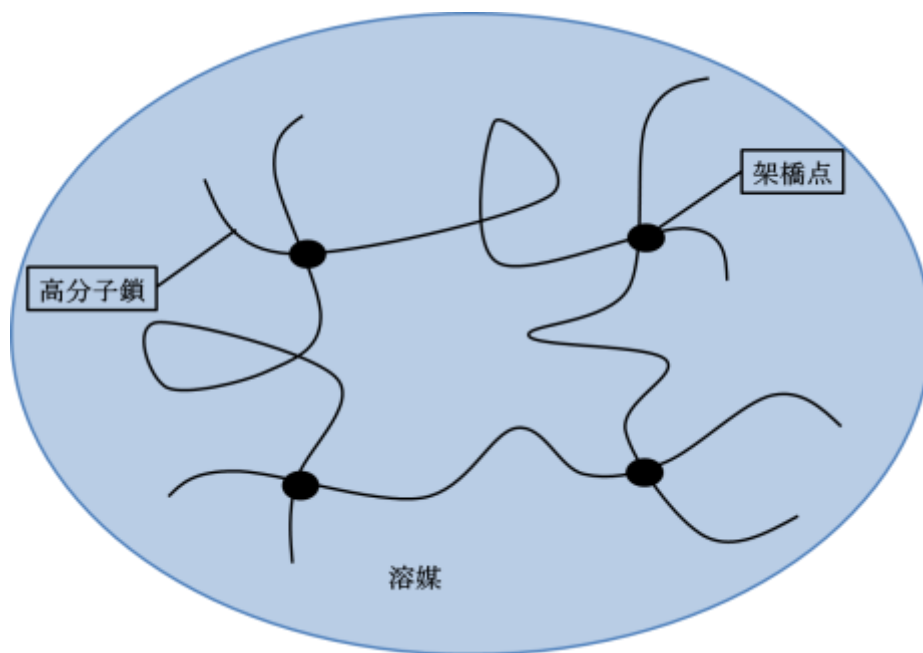


Fig.2-1 Structure of gel

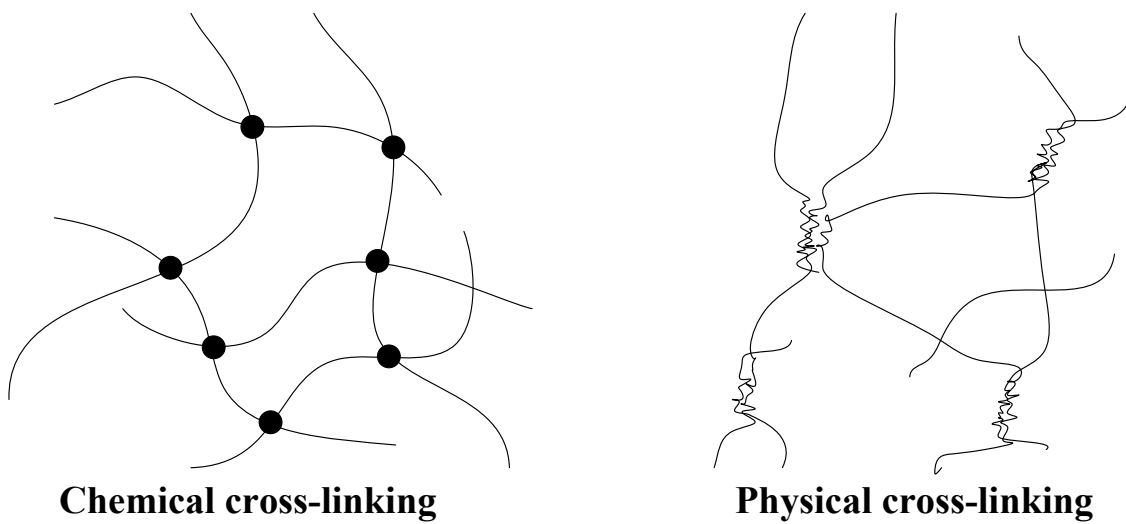


Fig.2-2 Chemical gel and Physical gel

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⁾。

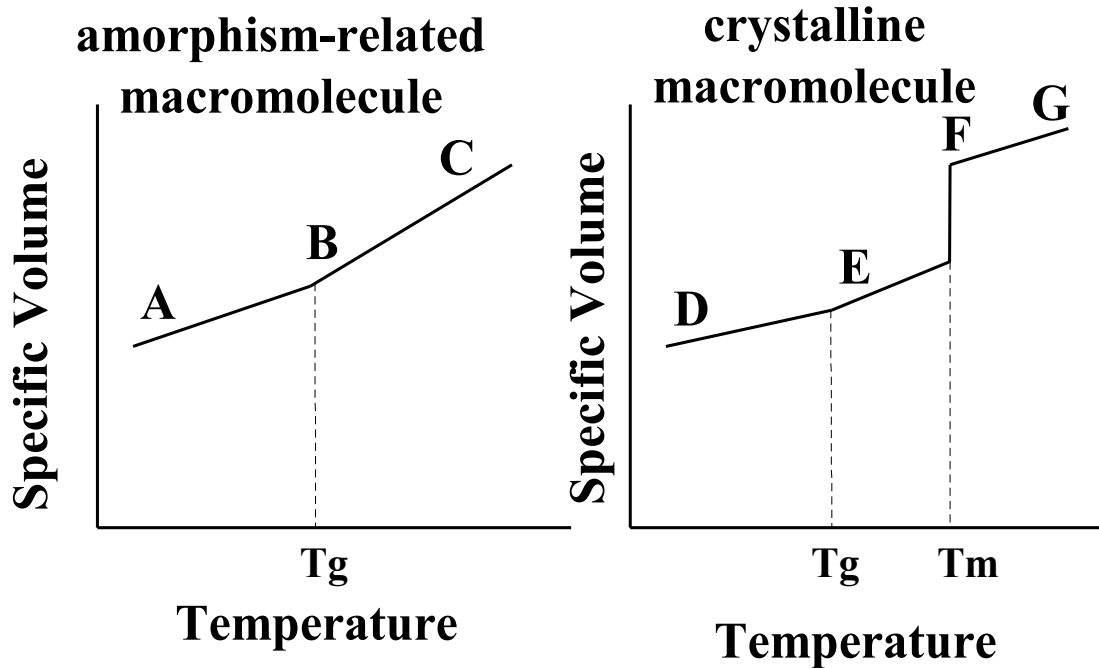


Fig.2-3 Temperature change of specific volume of Amorphous macromolecule and crystalline macromolecule

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。

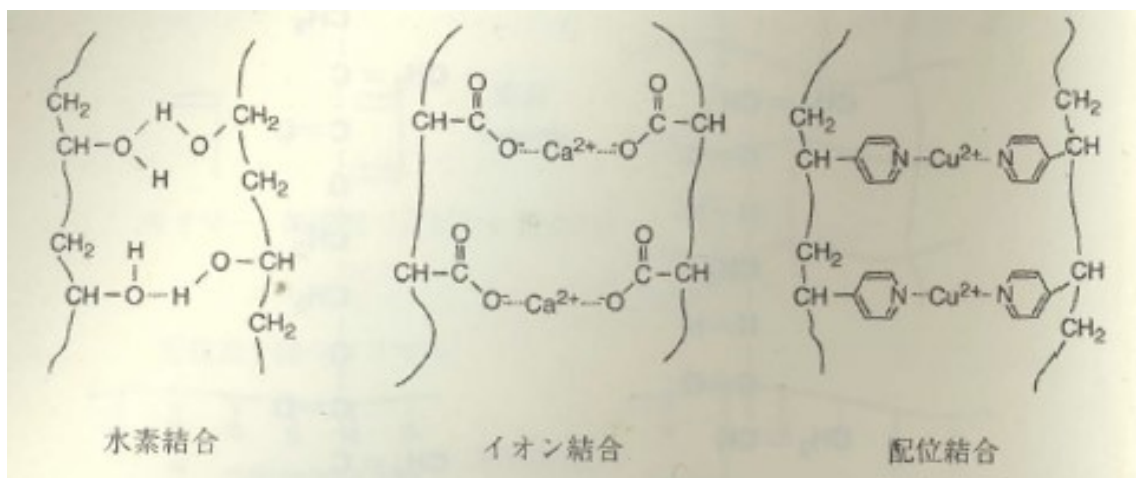


Fig. 2-4 Cross-linking of the physical gel

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。

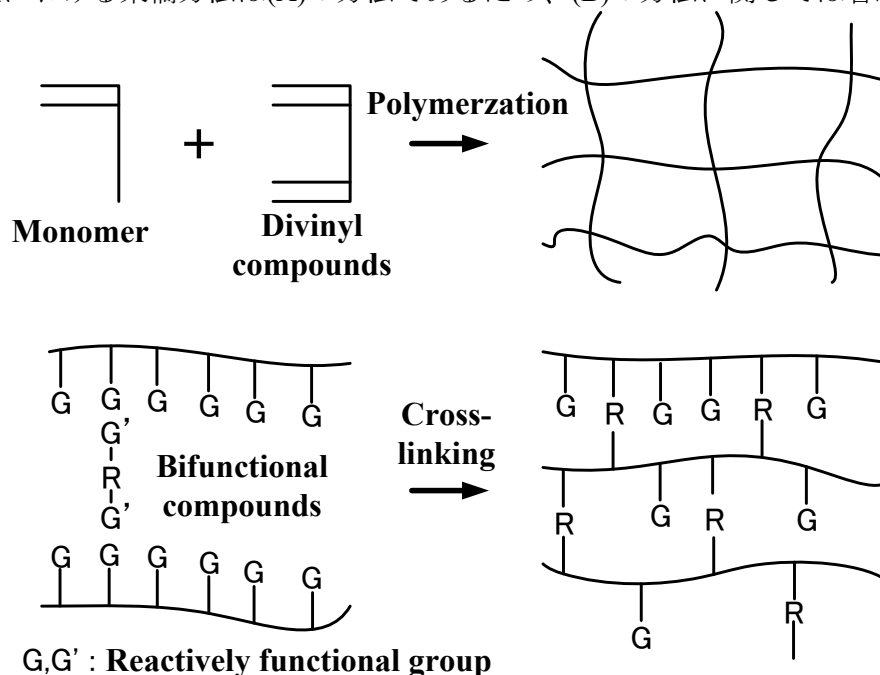
(B)先に直鎖高分子を合成し、後から化学反応によって架橋する。

(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。



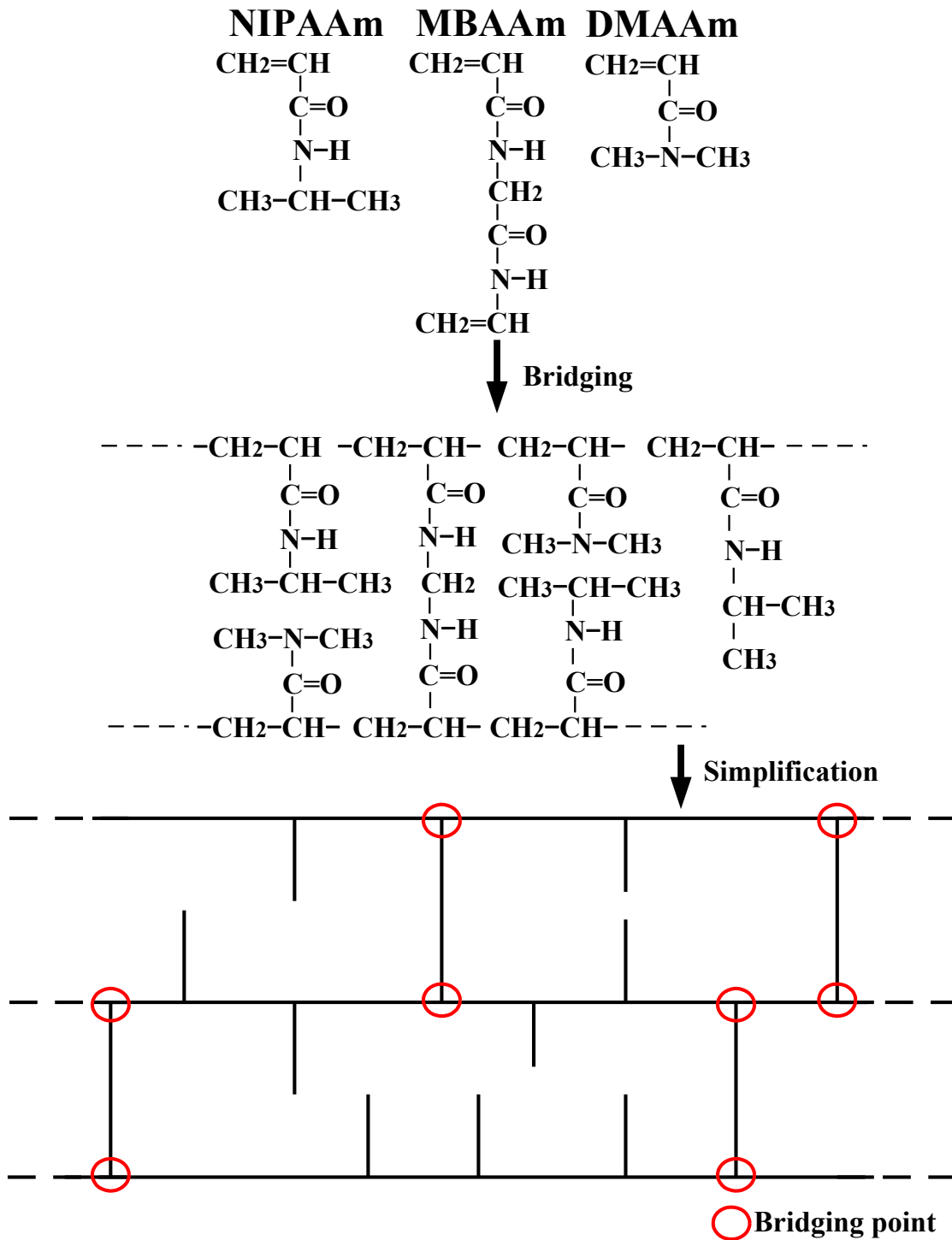


Fig. 2-5 Mimetic diagram of the method of producing Chemical gel
 Fig. 2-6 Gel structure by chemical crosslink

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ている。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⁾。

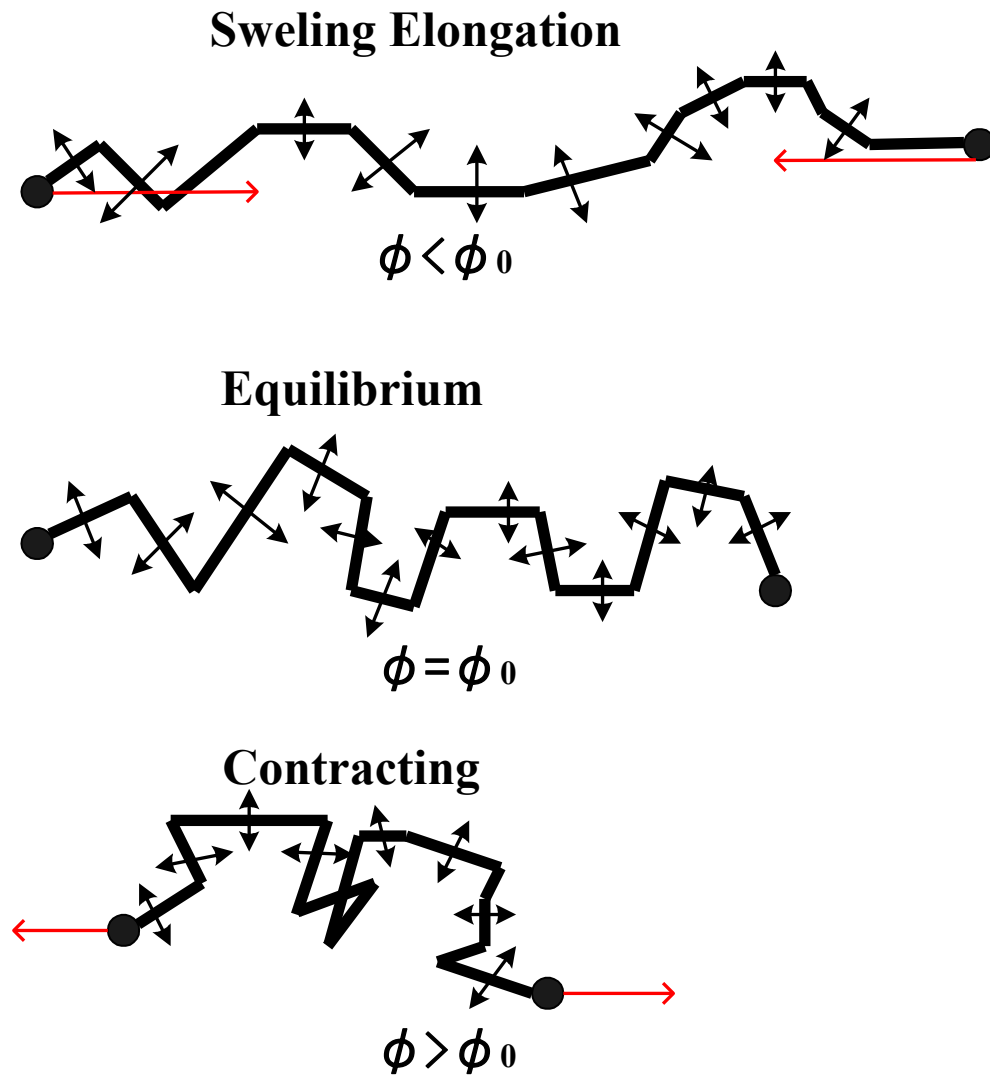


Fig. 2-7 Seepage pressure by rubber elasticity

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 $\Delta F_{ps}, \Delta F_{ss}$ 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⁾。

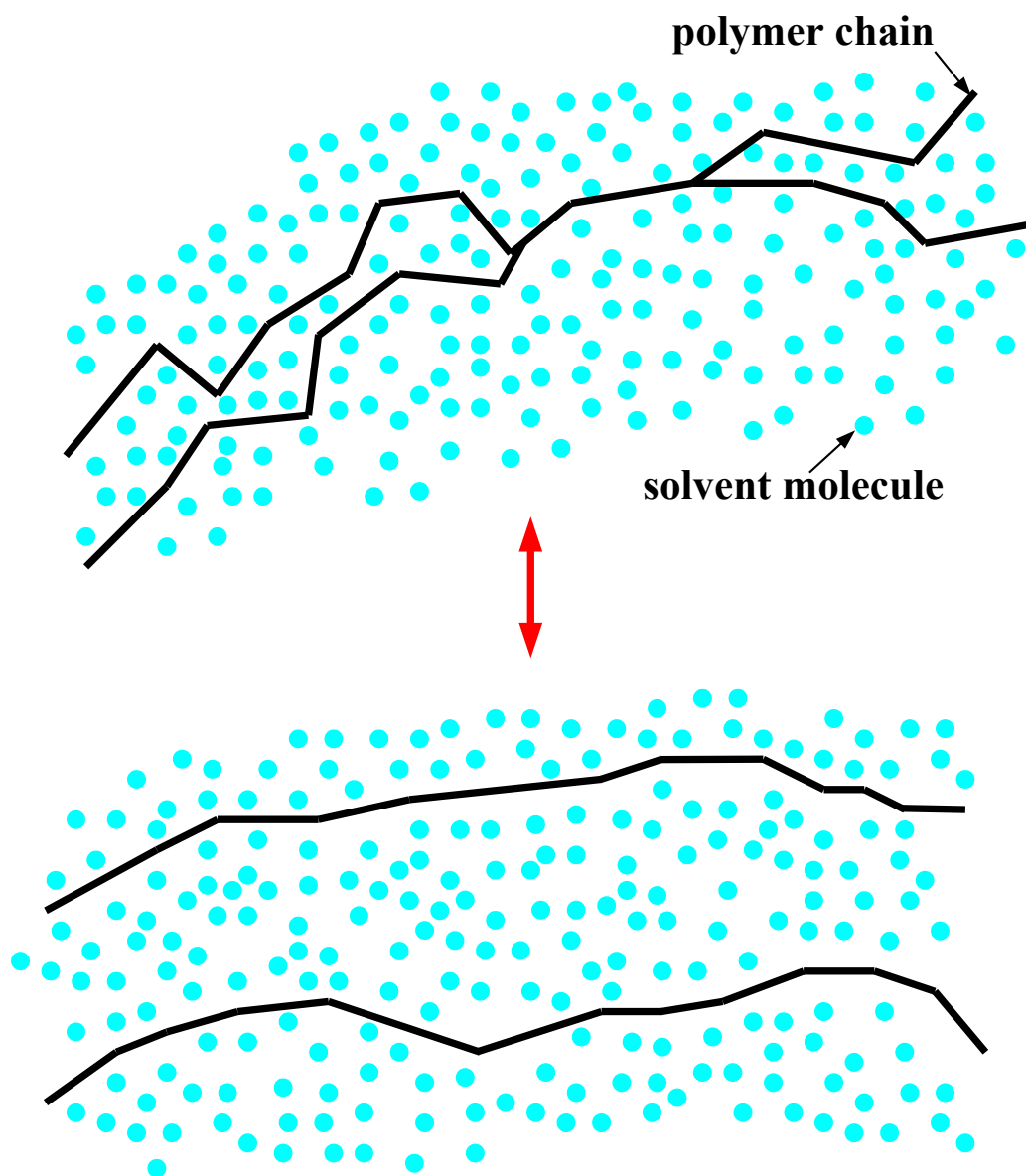


Fig. 2-8 Seepage pressure by interaction with polymer and solvent

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る。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⁾。

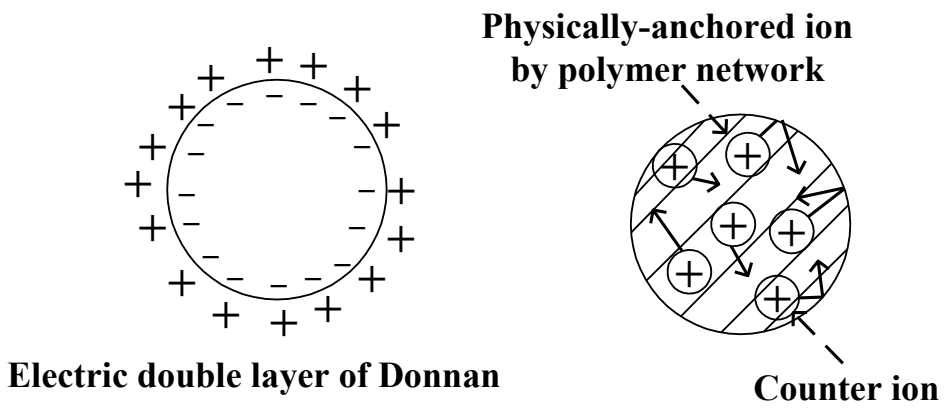
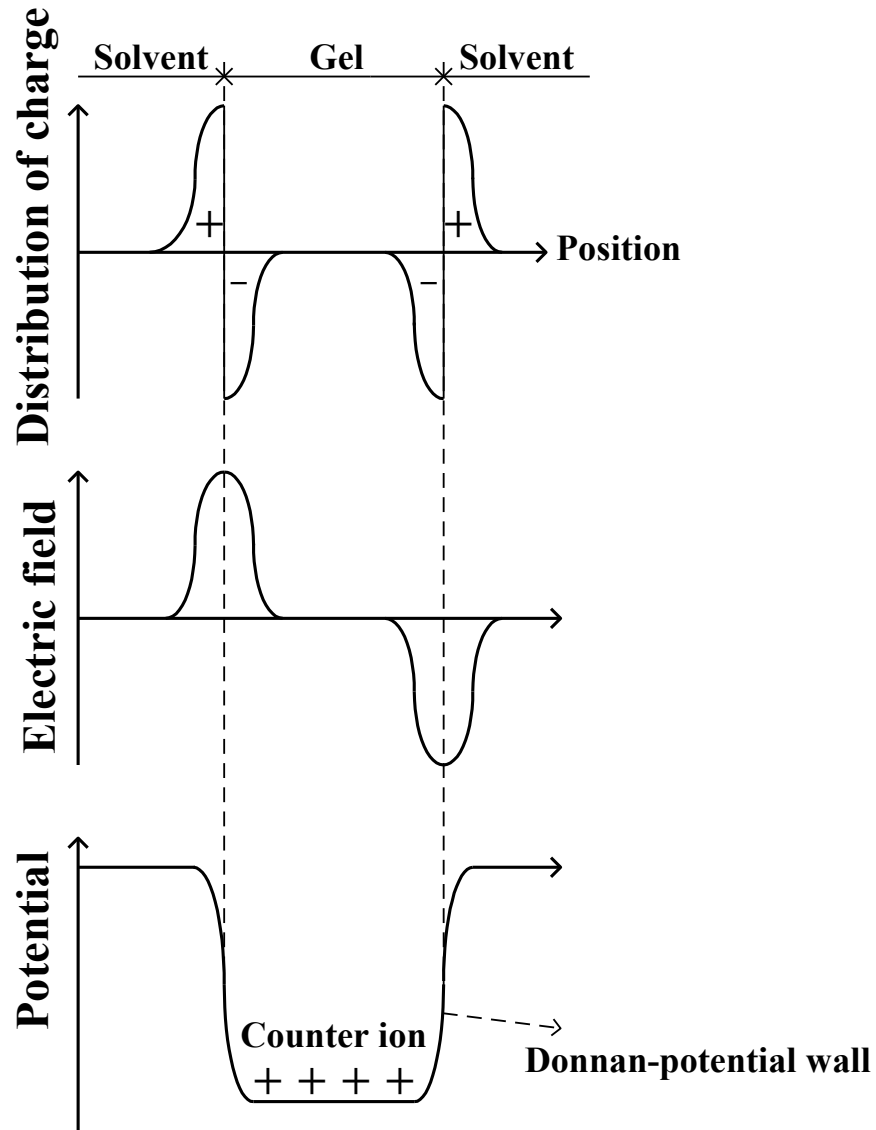


Fig. 2-9 Seepage pressure by counter ion

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見られる。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

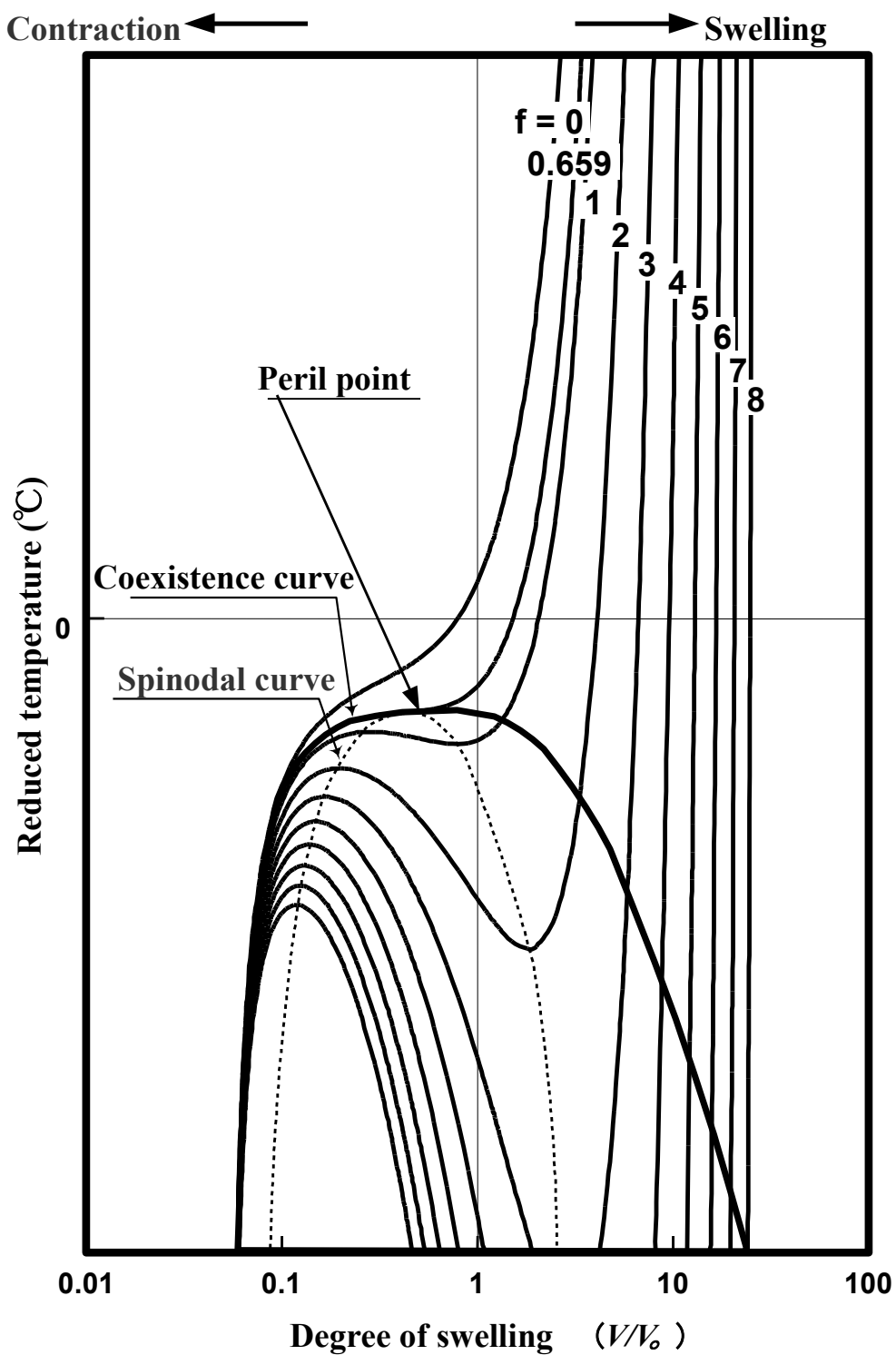


Fig.2-10 Theory curve of gel swelling

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)

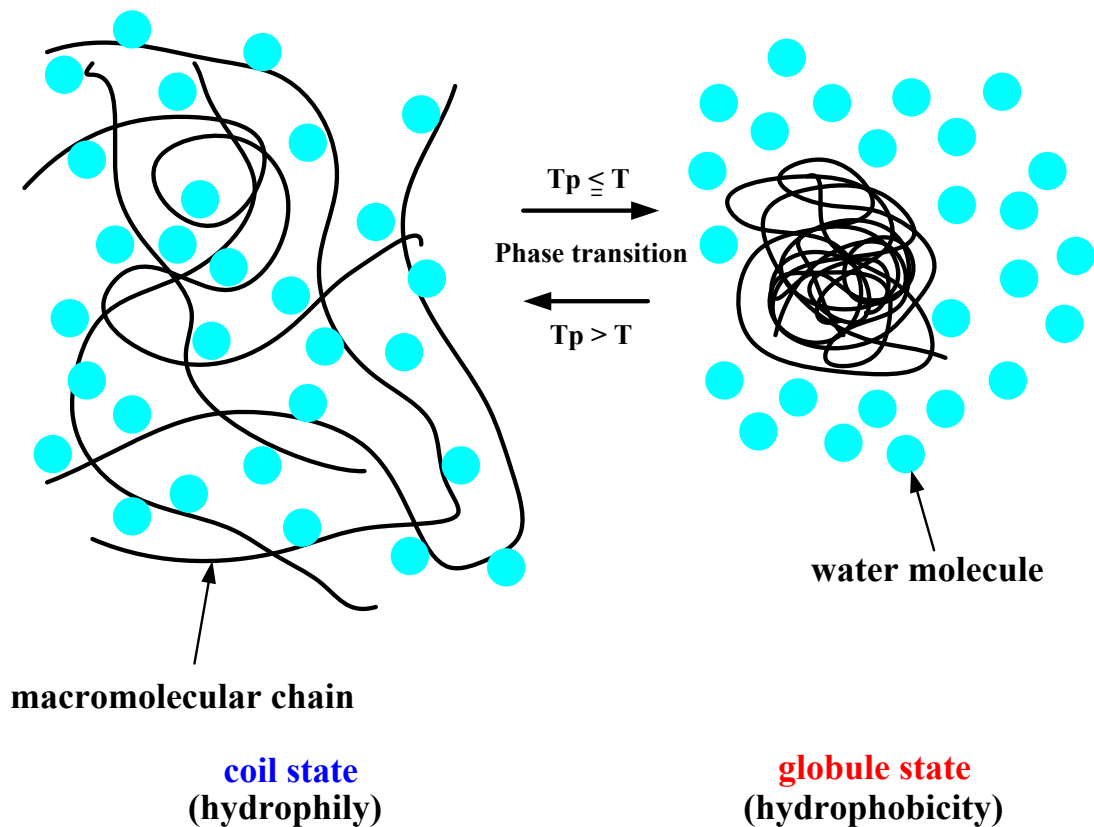


Fig.2-11 Coil-globule transition

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)

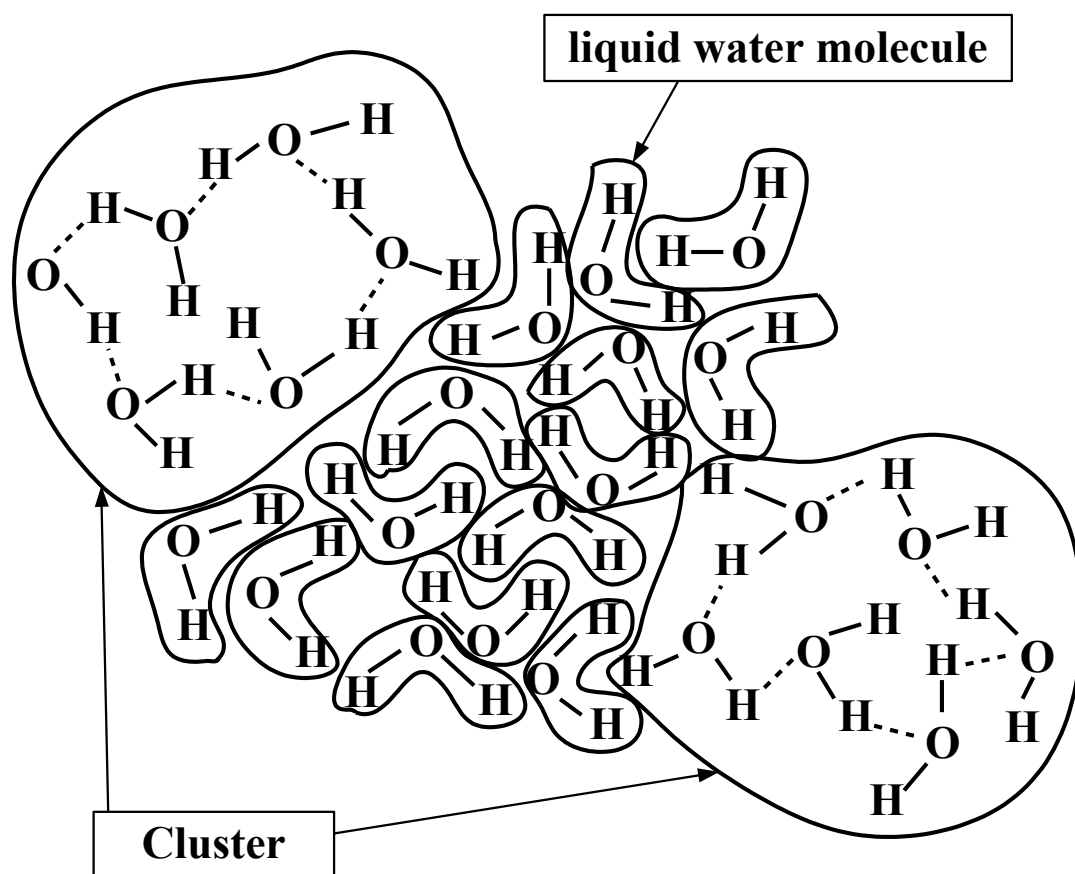


Fig.2-12 Flickering-cluster model
(G.Nemethy and H.A. Scheraga:J. Chem. Phys. 36(1962))

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⁾。

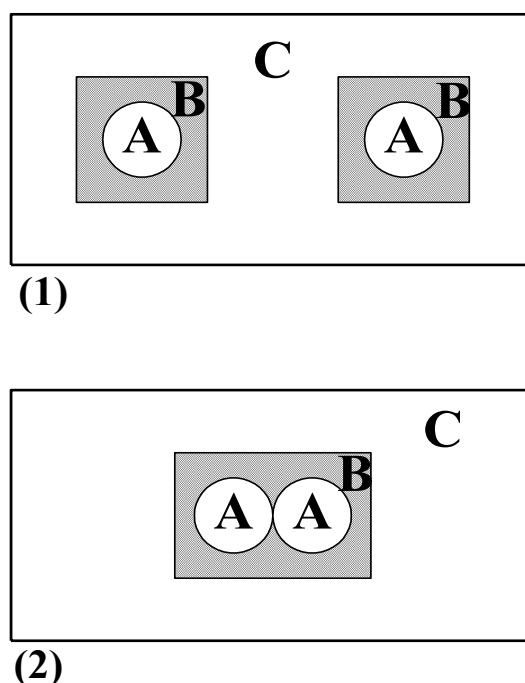


Fig.2-13 Pattern diagrams of hydrophobic interaction
 (A : hydrophobic molecule B : iceberg C : water molecule)

2-8 低温合成複合化ゲルと 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。

本研究作成した複合化ゲルでは材料母体が NIPAAm で補強材が HEMA に相当する。しかし、PNIPAAm のみの単体ゲルでも我々の低温合成複合化ゲル法の製法でゲルを製造すると強度は通常の合成法よりもはるかに強い強度を有するゲルを合成することができている。また、特殊な製法で作成されるゲルに補強材を加えることによって、さらに強度を向上させたゲルを作製することができた。得られたゲルの強度は、それぞれのゲルが持つ強度の単純な和にはならず、さらに複合化の効果が加わって相互補完しあうことによって強度が上昇していることが示されている。後述する IPN 構造(ダブルネットワーク構造)ゲルと非常によく似た方法であるが、我々の方法は2度の合成反応は行わず合成反応は1度である。そのため、仕込み時に分子の状態で複合化するため、合成後は完全な複合ゲルで、より均一でより一体化されており分離分解などが起きにくいという、優れた特徴を持つ。

我々の合成とは別の方法として、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。

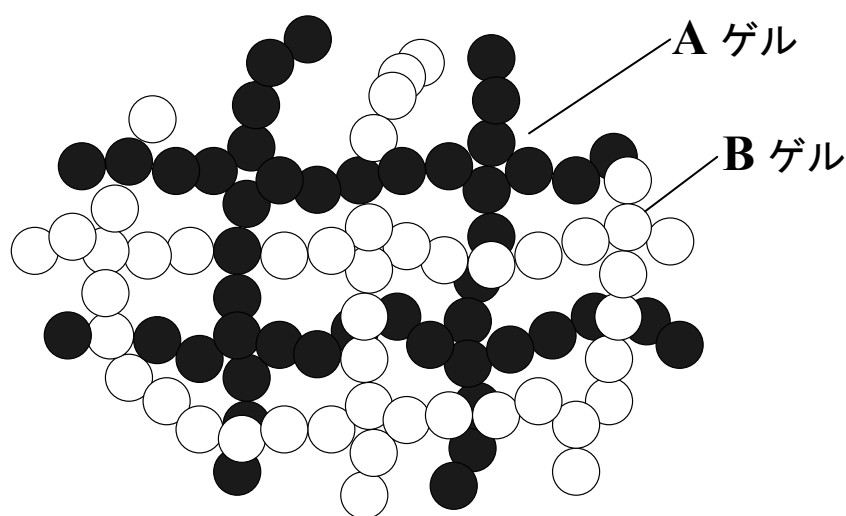


Fig.2-14 IPN structure

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、第二のゲルと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⁾。しかし、2度に渡って合成反応を行うため操作が複雑となり、ゲルの内部においてそれぞれの材料濃度に差が生じやすく、材料強度においても強弱の差が出来たり、局在や濃淡が起きやすく、均一性において低温合成複合化ゲルに劣ると思われる。

2-9 鑄型分子-機能性モノマー複合体の合成と分子インプリント法

リント法

特定の分子を選択的に分離する技術のうちの1つに、分子鑄型技術である分子インプリント法が挙げられる。

はじめに、鑄型分子と化学的に相互作用可能な機能性モノマーを混合し、鑄型分子-機能性モノマー複合体を形成する。次にこの複合体を、架橋剤を用いて共重合させることで、複合体を取り込んだ状態の架橋高分子が合成され、目的物質を認識する鑄型が形成される。最後に、合成された高分子から鑄型分子のみを除去することで、鑄型分子-機能性モノマー複合体の形状を記憶した吸着サイトを持つ分子インプリントゲルを得ることができる (Fig.2-15)。この方法を分子インプリント法と呼び、比較的簡単な操作で吸着サイトを形成することができる。

鑄型分子-機能性モノマー複合体の合成として、本研究で用いる材料ではゲルの主材料となる NIPAAm が化学的に相互作用可能な機能性モノマーに相当する。吸着材としての鑄型材料はキレート材で吸着サイトを形成し、対象材料はレアメタルなどの目的とする材料分子である。キレート材は CO ポリマーゼーション反応として付加重合されてゲル内の金属吸着機能を担う。

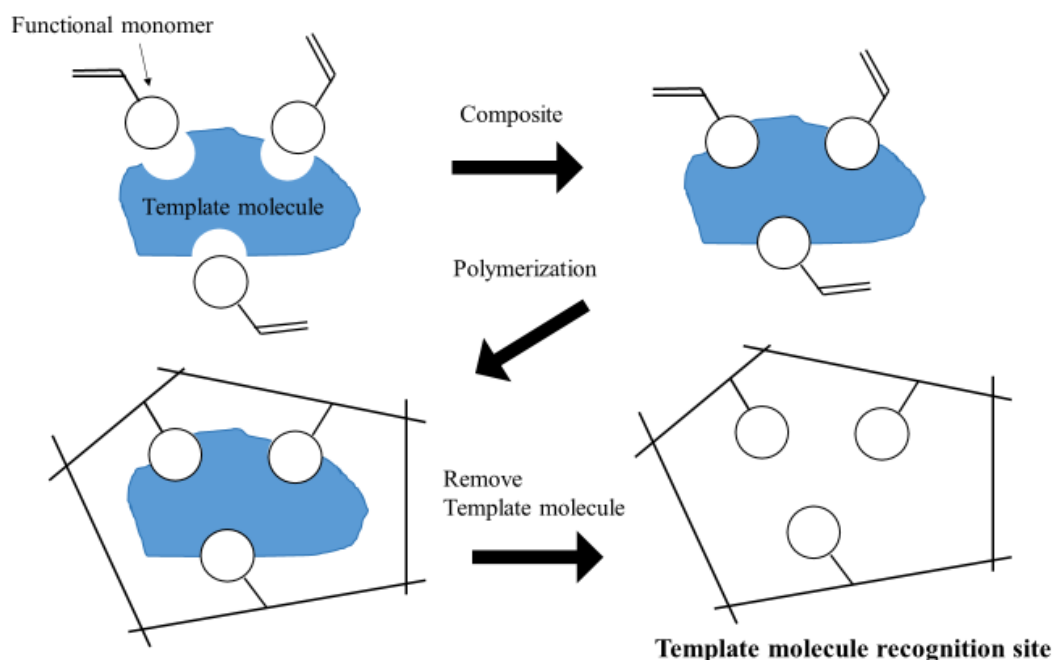


Fig.2-15 Molecular imprinting

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 3 種類のモノマーとして、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム (EDTA) (和光純薬工業(株)) とメタクリル酸-2-ヒドロキシエチル (HEMA) (和光純薬工業(株))、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ソ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。

先行研究から、MP はゲルを構成する高分子である母材と添加剤の総量の 10 分の 1、MBAAm は 40 分の 1、APS は構成高分子と架橋剤の総量の 40 分の 1 とし、NIPAAm と HEMA と DMAAm の割合は、相転移温度が体温を想定した 37°C を上回りかつ強度が最も大きかった NIPAAm : HEMA : DMAAm = 10 : 2 : 2 を採用した。また、水分量は力学的強度が安定的に得られると予測される水分量 70wt% とし、重合促成材は材料量に応じて数滴、滴下した⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。

試料名は NIPAAm : EDTA = 10 : 1 のものを NC1、10 : 2 のものを NC2 というように、NIPAAm : EDTA = 10 : x ($0 \leq x \leq 3$) = NCx と、キレート剤である EDTA の添加割合を示している。試験片名および各試薬の配合比率を Table 3-1 に示す。

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

	NIPAAm	EDTA	HEMA	DMAAm	MP	MBAAm	APS	D.W.
NC0	18.60	0.00	3.72	3.72	2.61	0.65	0.67	70
NC0.5	18.00	0.90	3.60	3.60	2.61	0.65	0.67	70
NC1	17.70	1.77	3.54	3.54	2.61	0.65	0.67	70
NC1.5	16.80	2.52	3.36	3.36	2.61	0.65	0.67	70
NC2	16.30	3.26	3.26	3.26	2.61	0.65	0.67	70
NC2.5	15.80	3.95	3.16	3.16	2.61	0.65	0.67	70
NC3	15.30	4.59	3.06	3.06	2.61	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、蒸留水と EDTA をスターラー PC-420D (アズワン株式会社製) (Fig.3-1) を使用し、攪拌する。その後、APS、TEMAD 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.3-2) とスターラーで十分に攪拌する。先に EDTA を溶かしきる理由は、EDTA の沈殿が生じてしまうからである。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.3-3 に示す。



Fig.3-1 Magnetic stirrer



Fig.3-2 Ultrasonic cleaning process machine

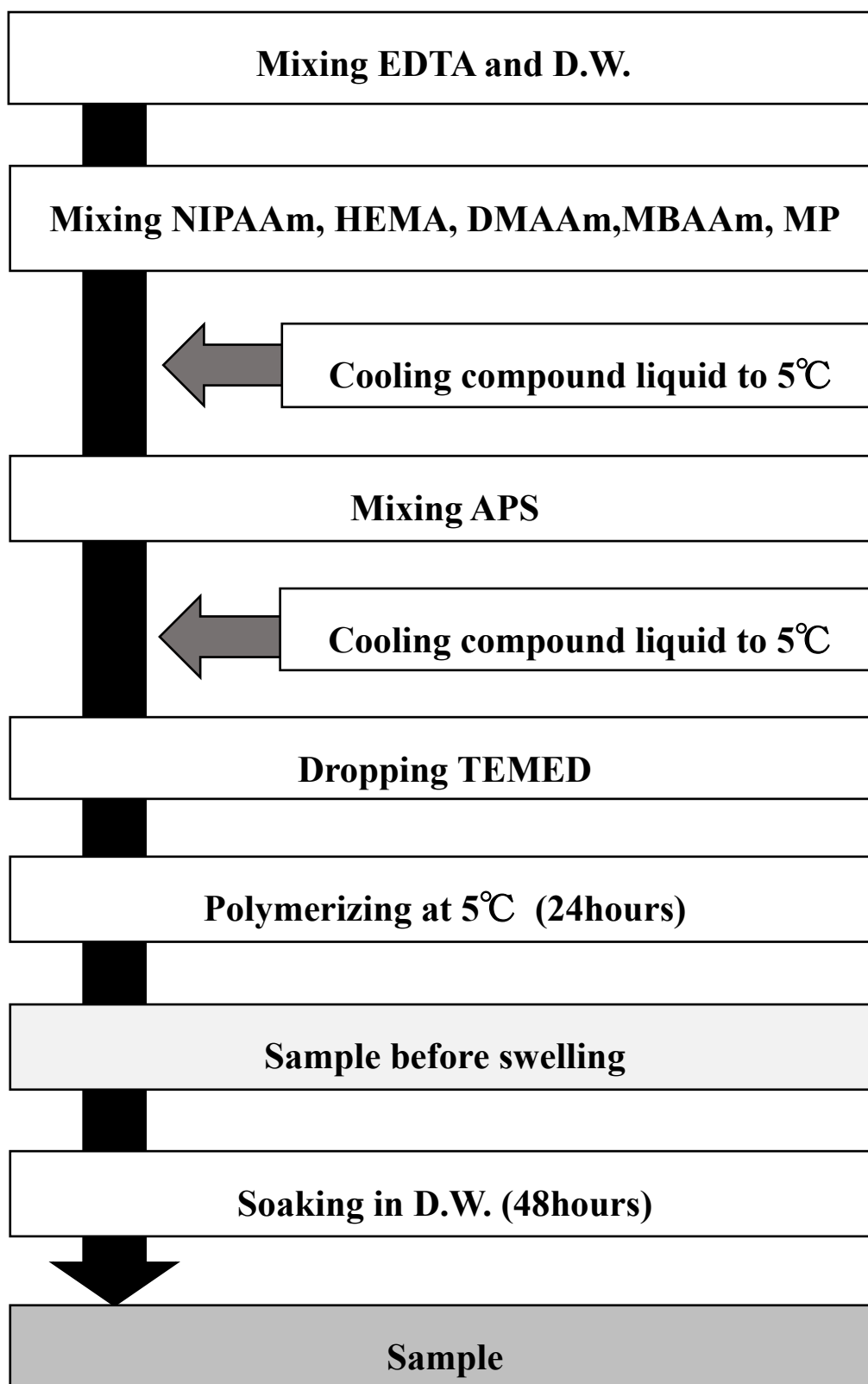


Fig.3-2 Process of the gel preparing

3-3 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、金属を使用せず、取り出しやすさも考え、シリコ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。また、膨潤度試験用の試験片についても、同理由からアクリル製で 1 辺が 15mm の立方体の型を使用し作製した (Fig.3-4,3-5)。

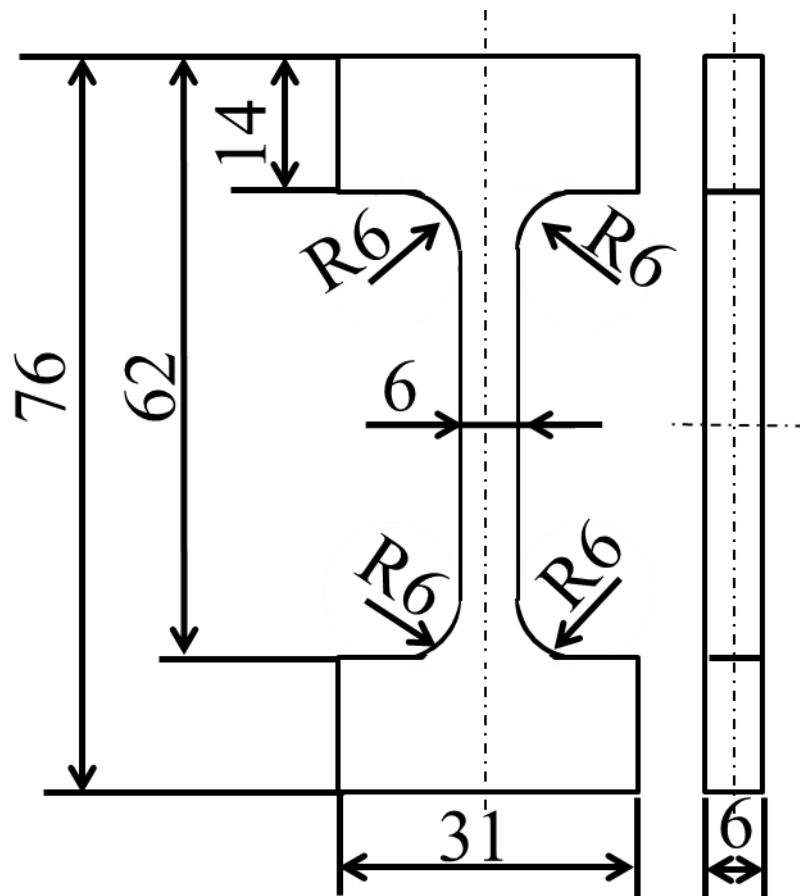


Fig.3-3 Shape and size of sample for tensile test [mm]

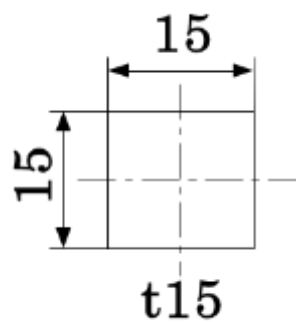


Fig.3-4 Shapes and size of molds for response test : [mm].

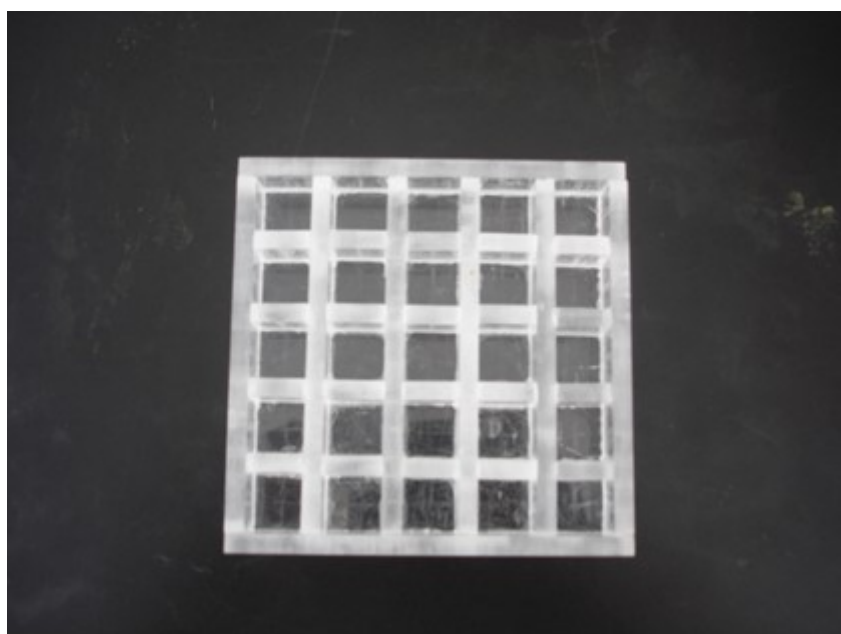


Fig.3-5 Mold for response test.

4章 実験方法および実験装置

本研究では、PNIPAAmに2種類のモノマーを複合したPNIPAAm系ハイドロゲルに添加するキレート剤の添加量が、相転移温度と引張強度などの材料特性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、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて、金属イオン吸着量の定性評価とゲルの内部構造の観察を行った。作製したゲルの機能性を評価するため、各種溶媒によってゲルの質量変化試験も行った。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20ml/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冶具（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°C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 電子線マイクロアナライザ (EPMA) による金属イオン吸着量

測定と内部微細構造観察

EPMA は、加速した電子線を測定物質の微小領域に照射し、検出される特性 X 線のピーク波長は元素固有の波長を示すため、測定物質の構成元素を知ることができる装置である。

本研究では、用意した塩化鉄 (III) 六水和物 (各濃度 : 1.0×10^{-2} [mol/L], 1.0×10^{-3} [mol/L], 1.0×10^{-4} [mol/L]) の浸漬溶液に、常温約 20°C の条件下で十分に浸漬させたものを用意した。電子線マイクロアナライザ JXA-8530F (日本電子) (Fig.4-5) を使用し、金属イオンの吸着量を特性 X 線強度 [count] から評価した。また、SEM 機能によりゲルの内部微細構造を観察した。ただし、事前に試料内部の液体を取り除く必要があるため、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 Pt コーター JFC-1600 (日本電子) (Fig.4-7) によって、Pt イオンコーティングをした。

EPMA による測定条件は、加速電圧 15.0 [kV]、照射電流 3.00×10^{-8} [A]、波長範囲 130~140 [nm]、間隔 50 [μm]、距離 10 [mm]、単位収集時間 300 [msec] とした。



Fig.4-5 Electron Probe Micro Analyzer (EPMA)



Fig.4-6 Freezing drying machine



Fig.4-7 Pt sputter

4-4 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。試験片を用意した浸漬溶液に、常温約 20°C の条件下で十分に浸漬させた。浸漬溶液の種類として、塩化鉄 (III) 六水和物、塩化マンガン (II) 四水和物 (各濃度: 1.0×10^{-2} [mol/L], 1.0×10^{-3} [mol/L], 1.0×10^{-4} [mol/L]), 純水の計 7 種類用意した。各溶液については、酸化防止のためアルゴンガスによるバブリング処理を行っている。溶液に十分浸漬しておいたゲルの質量を測定し W_0 とする。

試験片を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 (アズワン株式会社製) (Fig.4-8) に浸漬させ、一定経過時間ごとに質量を計測し W_n とした。純水で行った試験によって各試験片の平衡完了時間を求め、金属イオン溶液では浸漬前と平衡完了後の質量のみを計測した。また、常温室内に放置して完全乾燥させる質量変化試験も行った。便宜上それぞれの試験を相転移温度質量変化試験、自然乾燥質量変化試験と呼ぶ。

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])) (Fig.4-9) 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 (4-1) から求めた。

$$R_w = 1 - \frac{W_n (g)}{W_0 (g)} \quad \dots\dots\dots (4-1)$$



Fig.4-8 Water bath



Fig.4-9 Electronic balance

5章 実験結果

5-1 キレート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:EDTA=10:0、Fig.5-2 が NIPAAm:EDTA=10:1、Fig.5-3 が NIPAAm:EDTA=10:2、Fig.5-4 が NIPAAm:EDTA=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:EDTA=10:0 の時に約 32°C、Fig.5-2 より NIPAAm:EDTA=10:1 の時に約 32°C、Fig.5-3 より NIPAAm:EDTA=10:2 の時に約 32°C、Fig.5-4 より NIPAAm:EDTA=10:3 の時に約 32°C となった。Fig.5-1～Fig.5-4 から、EDTA の添加量による PNIPAAm 系ゲルの相転移温度の変化はみられないが、吸熱ピークの尖鋭度とピーク幅が広がり、転移の開始から終了までに要する時間が広がる傾向を示している。

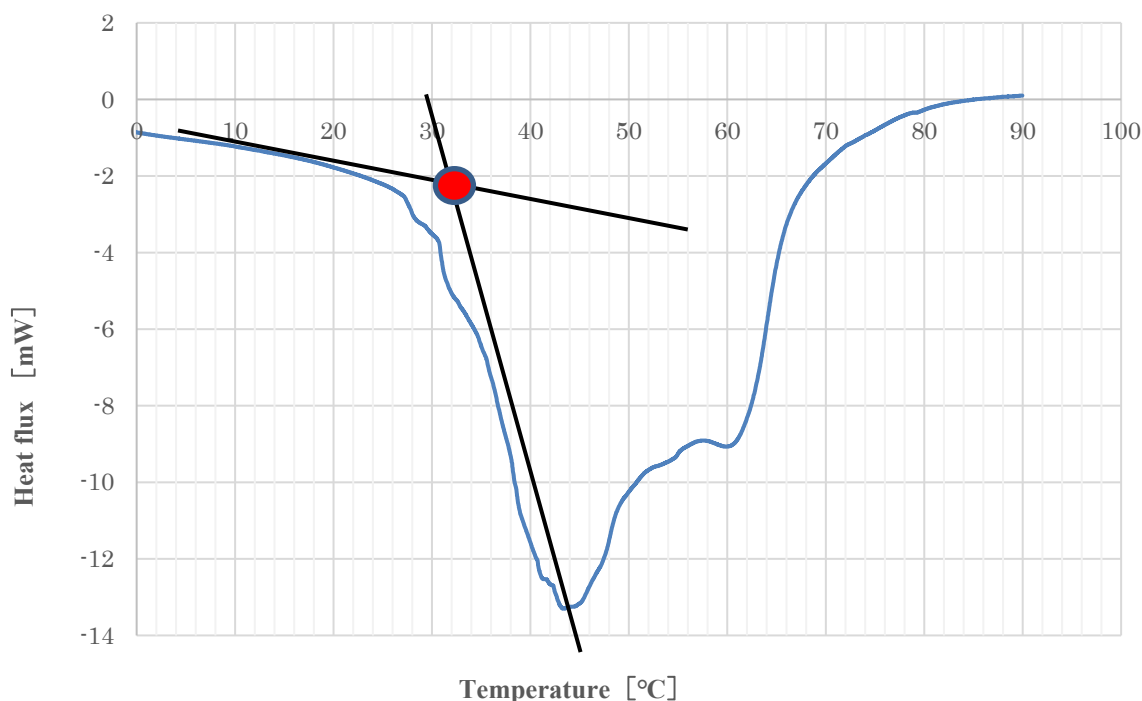


Fig. 5-1 The DSC curve of gel (NIPAAm:EDTA=10:0)

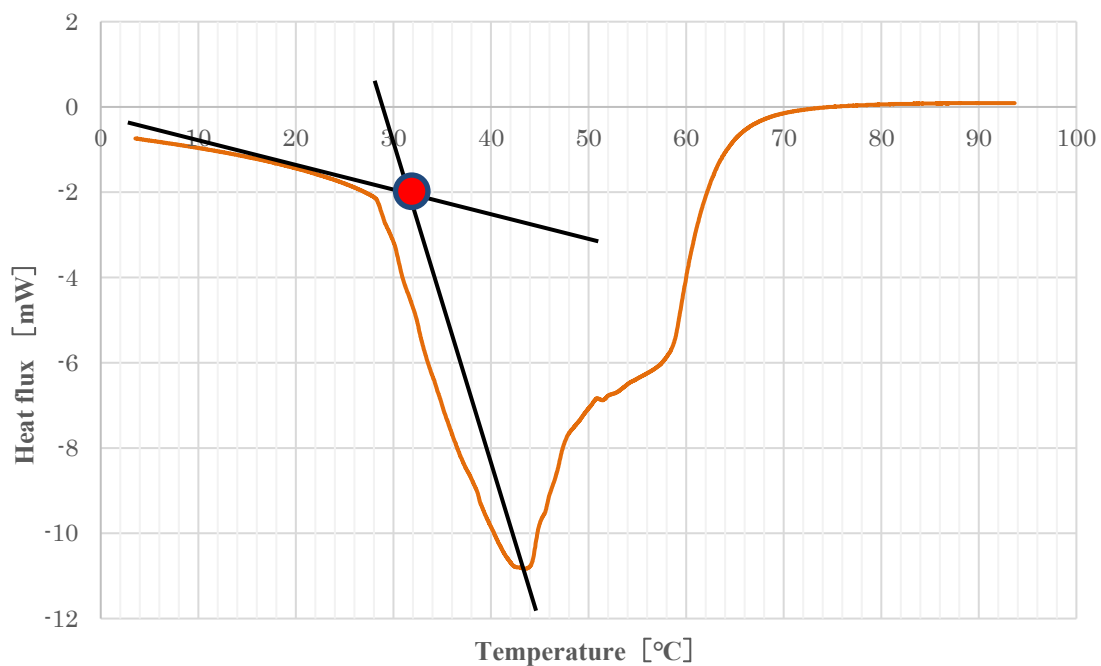


Fig. 5-2 The DSC curve of gel (NIPAAm:EDTA=10:1)

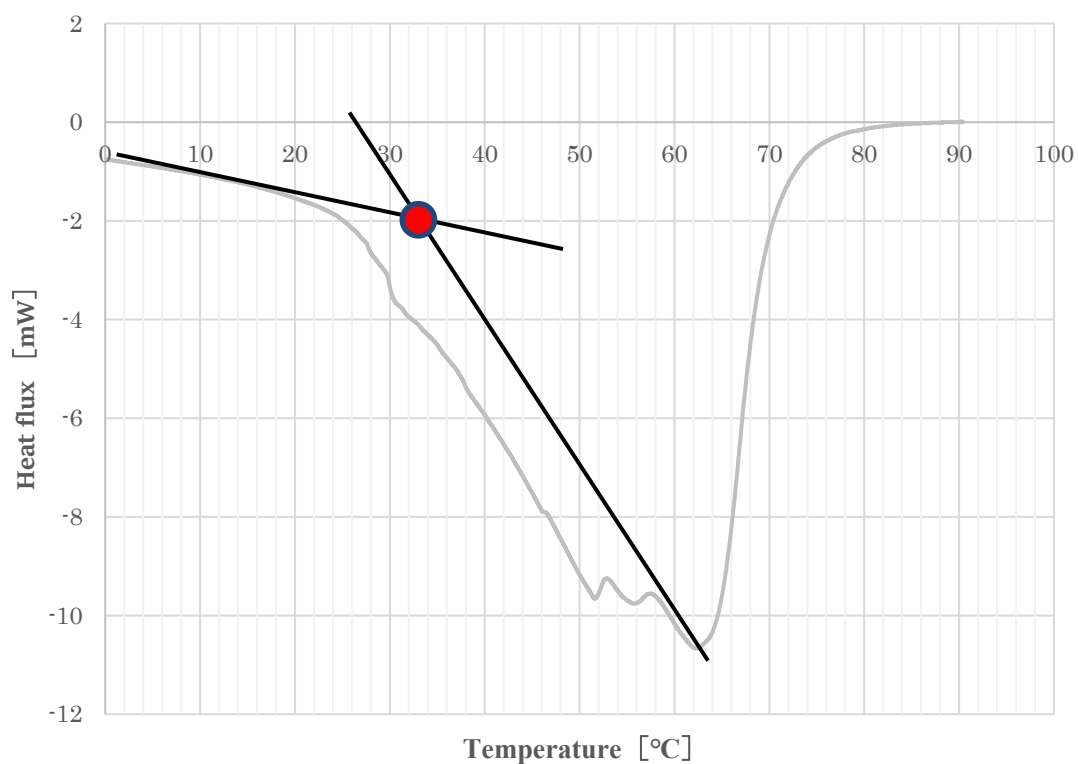


Fig. 5-3 The DSC curve of gel (NIPAAm:EDTA=10:2)

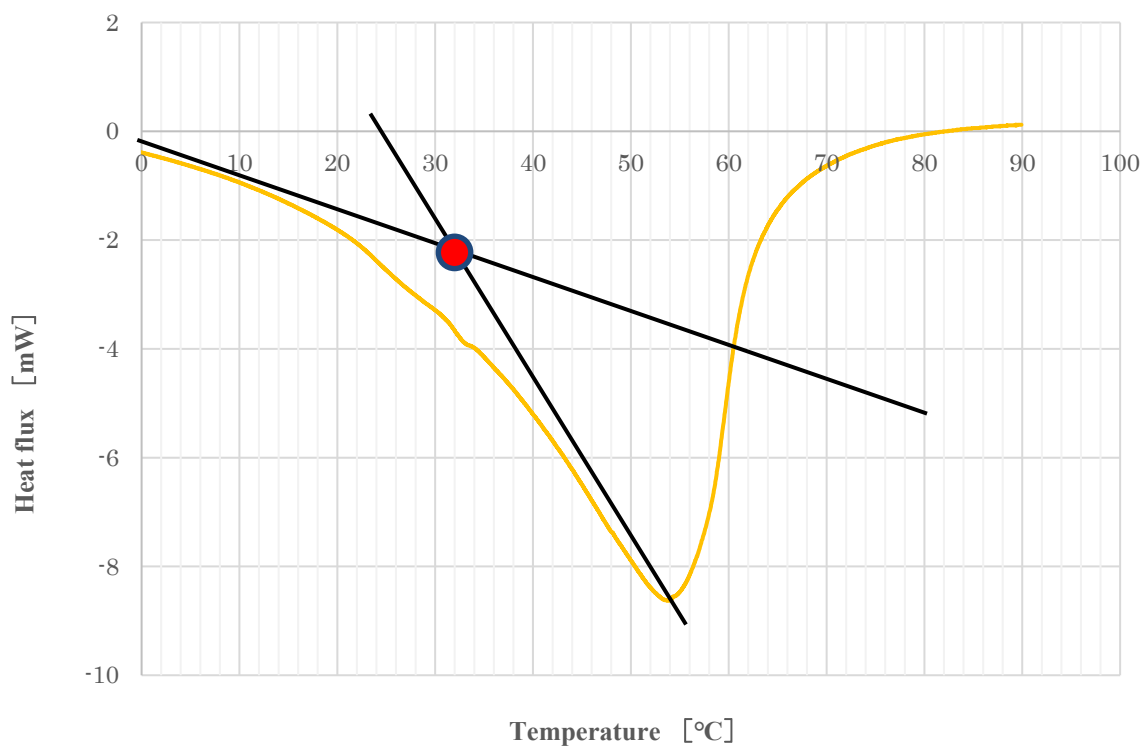


Fig. 5-4 The DSC curve of gel (NIPAAm:EDTA=10:3)

Sample composition	Phase transition temperature
NIPAAm : EDTA = 10 : 0	around 32°C
NIPAAm : EDTA = 10 : 1	around 32°C
NIPAAm : EDTA = 10 : 2	around 32°C
NIPAAm : EDTA = 10 : 3	around 32°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、PNIPAAm 系ハイドロゲルにキレート剤 EDTA を添加したため、EDTA の添加が PNIPAAm 系ハイドロゲルの力学的特性に及ぼす影響について評価する。

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、キレート添加に伴う力学的特性の変化を述べる。

各試験片 NC0~NC3 についての最大応力 σ_{max} を Fig.5-5 に、最大ひずみ 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。Fig.5-5 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 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。グラフは各試験片 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 は 10 本分のデータのうち σ_{max} と ϵ_{max} の平均値が最も近いものを代表データとし、縦軸は応力[kPa]、横軸はひずみ[-]、×印は破断点を表す。

Fig.5-5 より、NC0 では 119[kPa]、NC0.5 では 86[kPa]、NC1 では 55[kPa]、NC1.5 では 35[kPa]、NC2 では 30[kPa]、NC2.5 では 10[kPa]となった。また Fig.5-5 より、NC0 では 0.89、NC0.5 では 0.85、NC1 では 0.73、NC1.5 では 0.68、NC2 では 0.66、NC2.5 では 0.47 となった。NC3 については試験機に取り付ける際に破断してしまい、測定することが出来なかった。EDTA の添加量が増加すると最大応力・最大ひずみは減少する傾向が確認された。また、ヤング率においても減少傾向を示した。

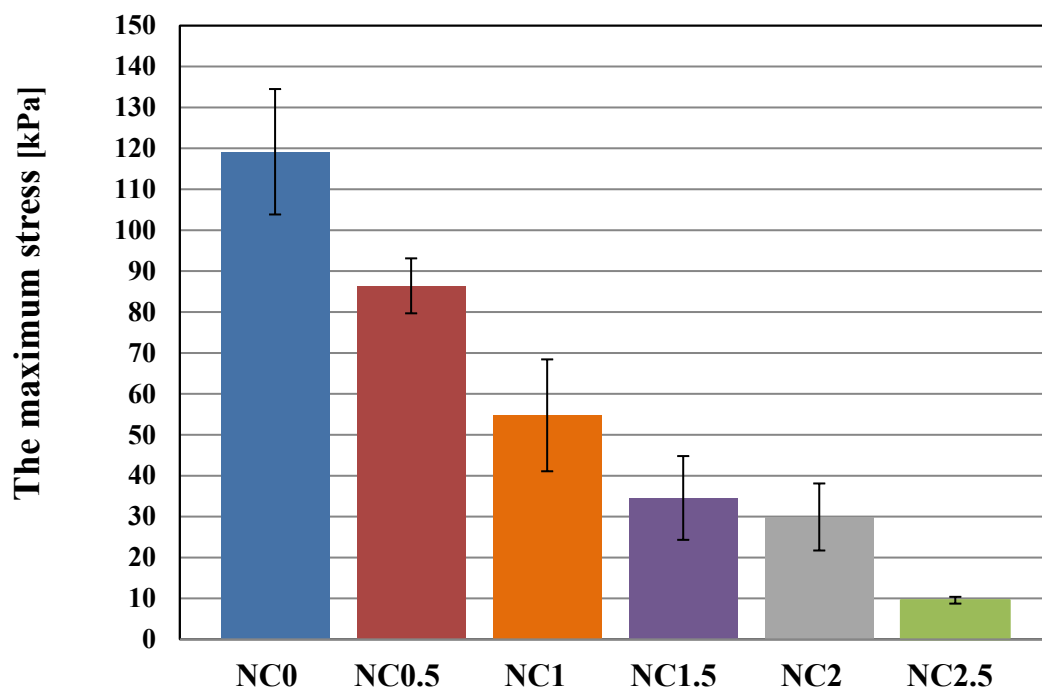


Fig.5-5 The maximum stress of gel

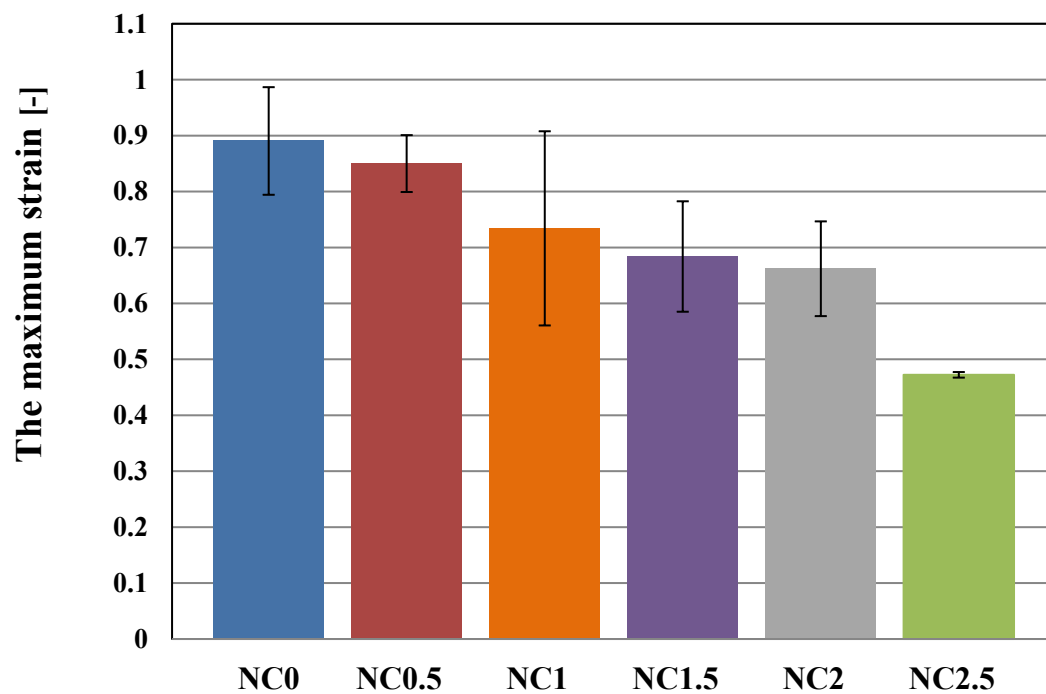


Fig.5-6 The maximum strain of gel

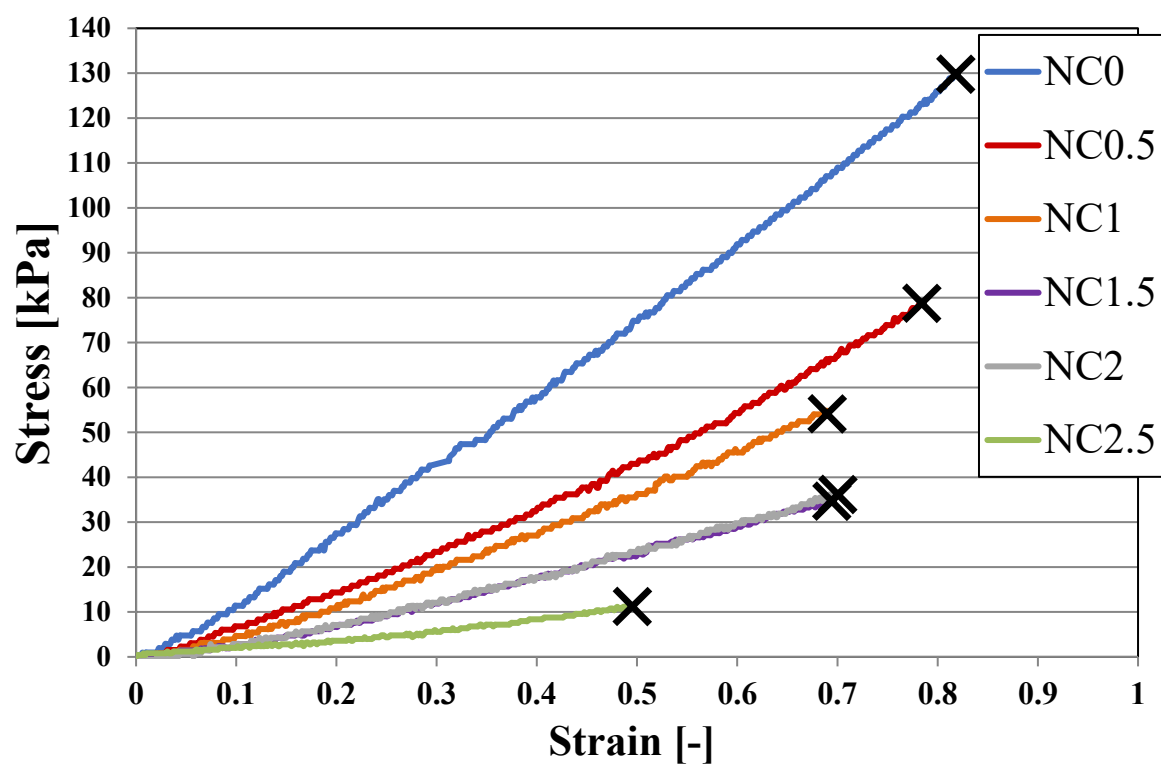


Fig.5-7 The Stress-Strain curves of gel

5-3 EPMA による金属イオン吸着量評価

EPMA の測定範囲は微小領域であるので、吸着量の偏りの可能性も考慮し、各試験片複数箇所にて測定した。Fig.5-8～Fig.5-19 では各試験片の特性 X 線強度の代表値の検出結果を示し、EPMA の実験条件設定から、縦軸は 300 [msec] 当たりに検出される特性 X 線強度、横軸は測定範囲である範囲波長 [nm] を表す。Fig.5-20 に 1 秒当たりの特性 X 線強度 [cps] に変換し、複数箇所での測定値を平均値としてまとめた。エラーバーは標準偏差を表し、縦軸は特性 X 線強度 [cps]、横軸は浸漬溶液濃度 [mol/L] を表す。

Fig.5-20 から各試験片から測定された特性 X 線強度は、浸漬溶液濃度 1.0×10^{-2} [mol/L] において、NC0 で 184.3 [cps]、NC1 で 321.9 [cps]、NC2 で 275.0 [cps]、NC3 で 277.2 [cps]、浸漬溶液濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] において、NC0 で 178.6 [cps]、NC1 で 438.0 [cps]、NC2 で 958.4 [cps]、NC3 で 684.7 [cps]、浸漬溶液濃度 1.0×10^{-4} [mol/L] において、NC0 で 176.1 [cps]、NC1 で 332.9 [cps]、NC2 で 388.6 [cps]、NC3 で 159.5 [cps] となった。

キレート剤を添加している試験片 NC1~3 について、どの試験片においても浸漬溶液濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] で最大値を示しており、金属イオンの吸着量が最も多いと考えられる。

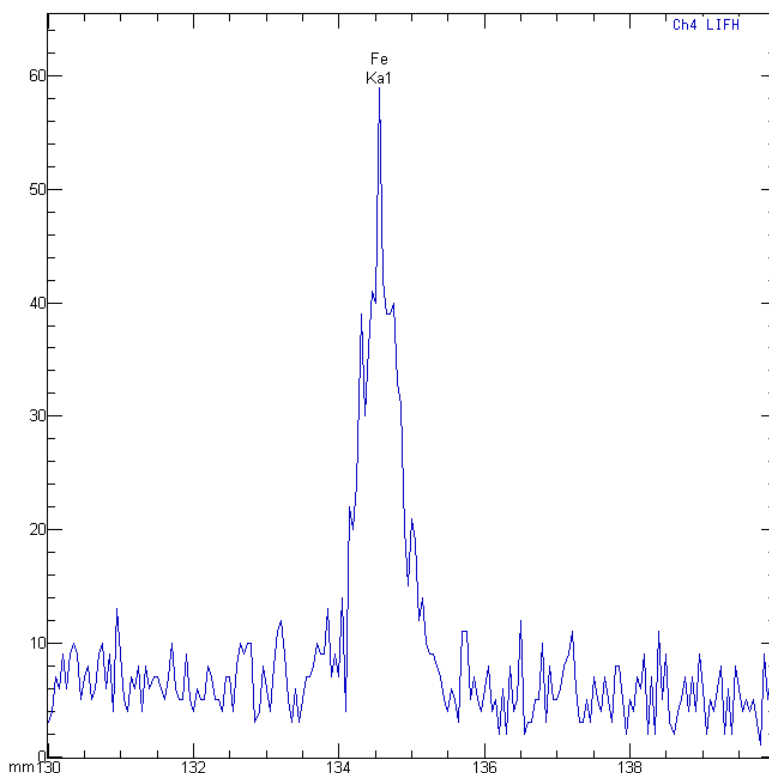


Fig.5-8 Characteristic X-ray intensity (NC0, 1.0×10^{-2} [mol/L])

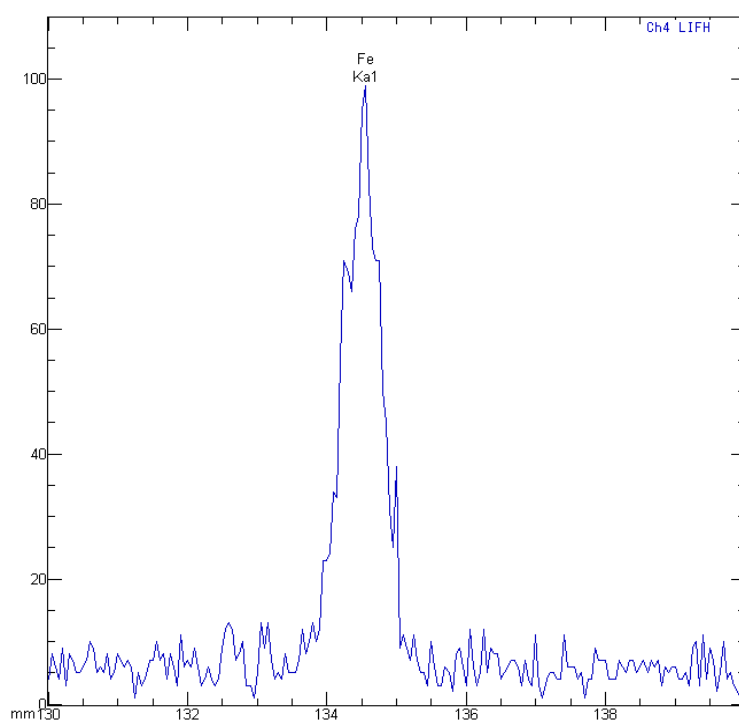


Fig.5-9 Characteristic X-ray intensity (NC1、 1.0×10^{-2} [mol/L])

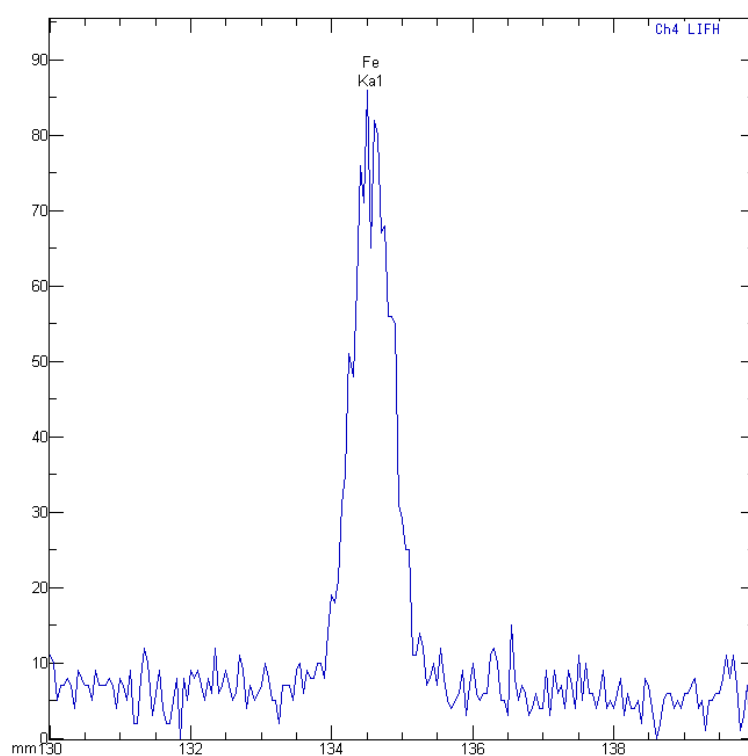


Fig.5-10 Characteristic X-ray intensity (NC2、 1.0×10^{-2} [mol/L])

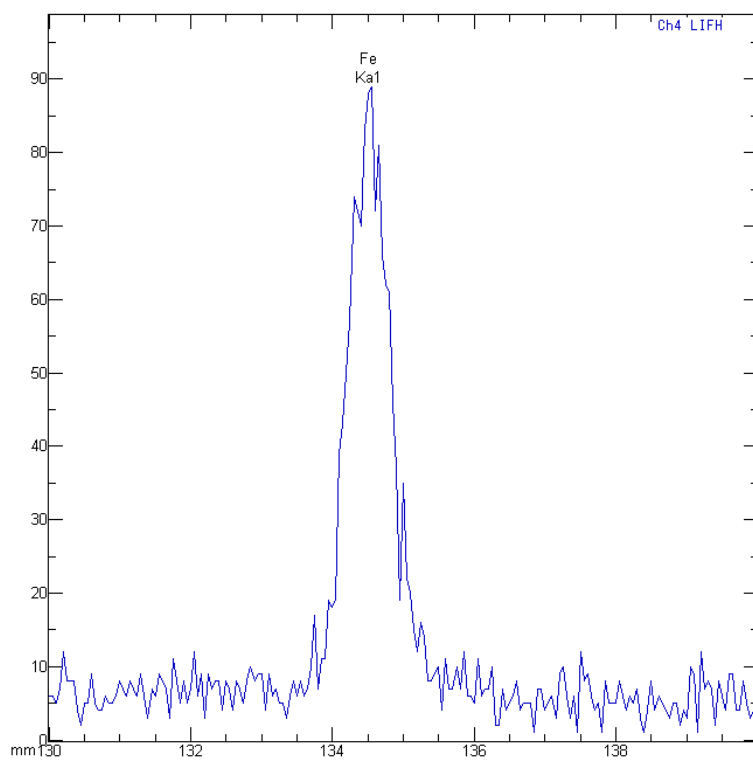


Fig.5-11 Characteristic X-ray intensity (NC3、 1.0×10^{-2} [mol/L])

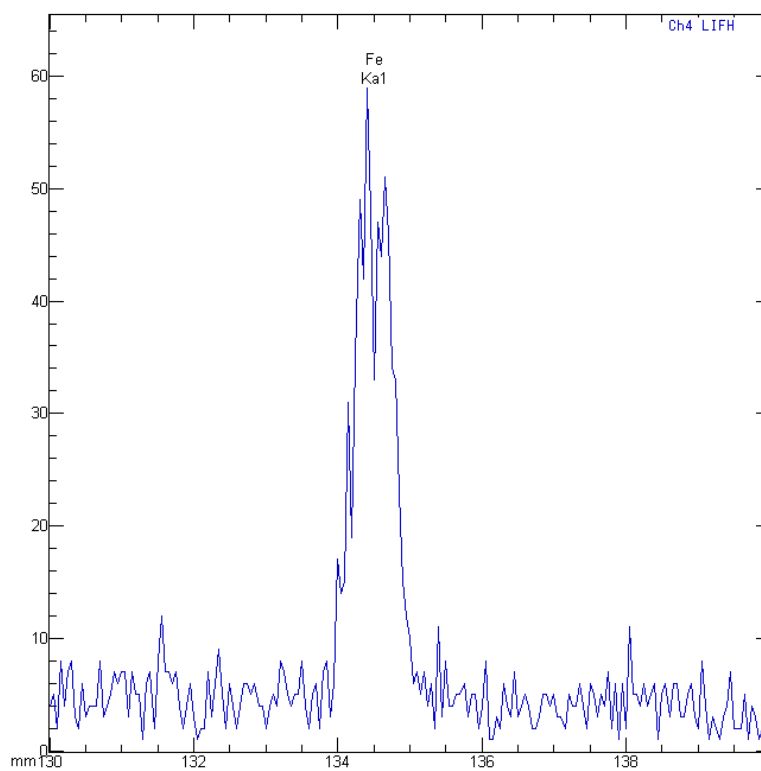


Fig.5-12 Characteristic X-ray intensity (NC0、 1.0×10^{-3} [mol/L])

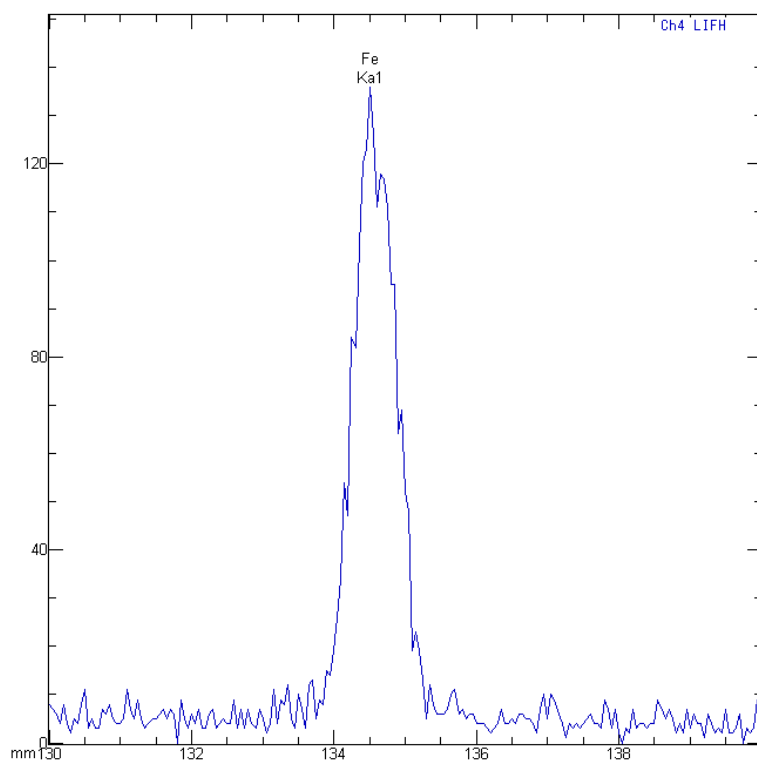


Fig.5-13 Characteristic X-ray intensity (NC1、 1.0×10^{-3} [mol/L])

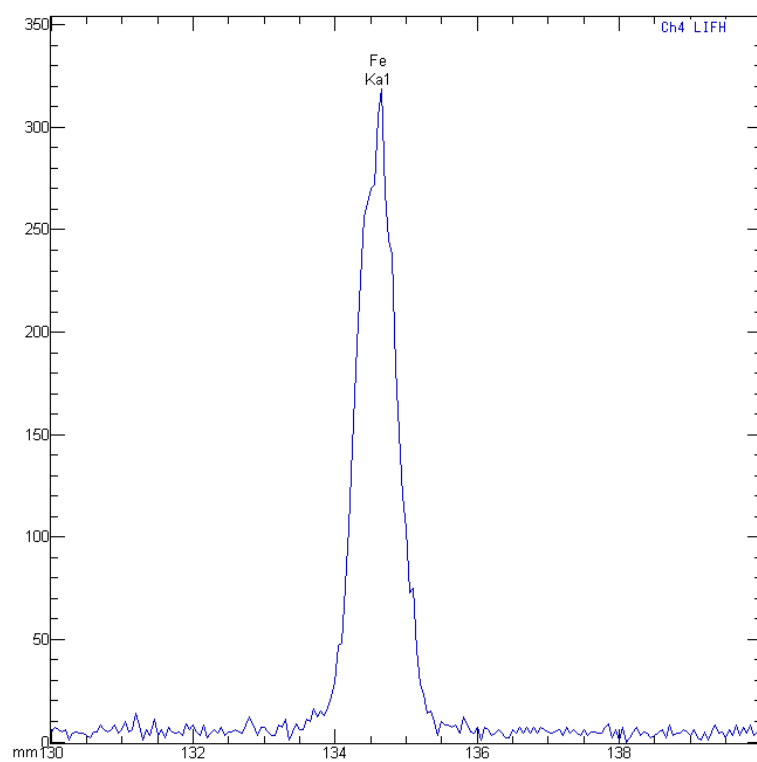


Fig.5-14 Characteristic X-ray intensity (NC2、 1.0×10^{-3} [mol/L])

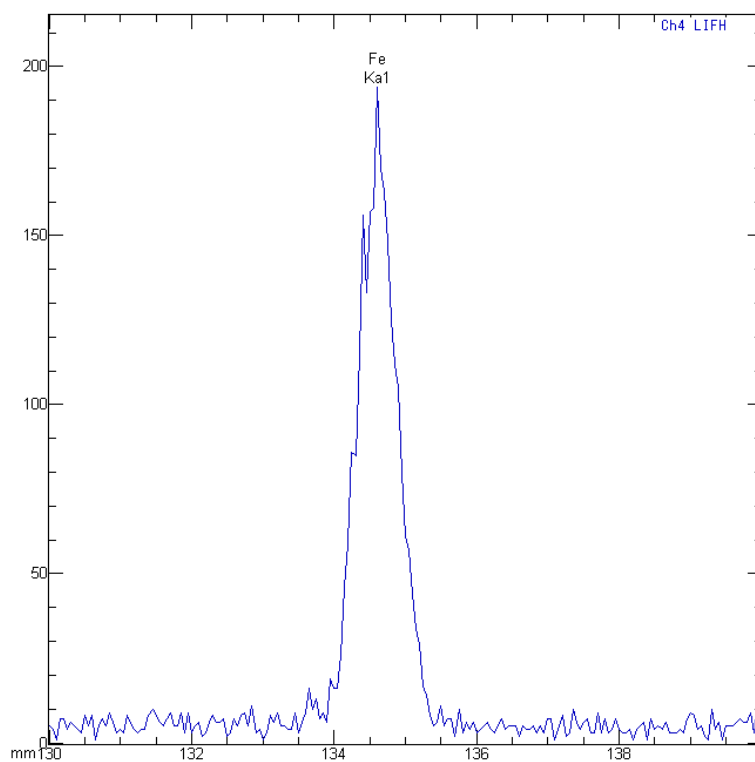


Fig.5-15 Characteristic X-ray intensity (NC3、 1.0×10^{-3} [mol/L])

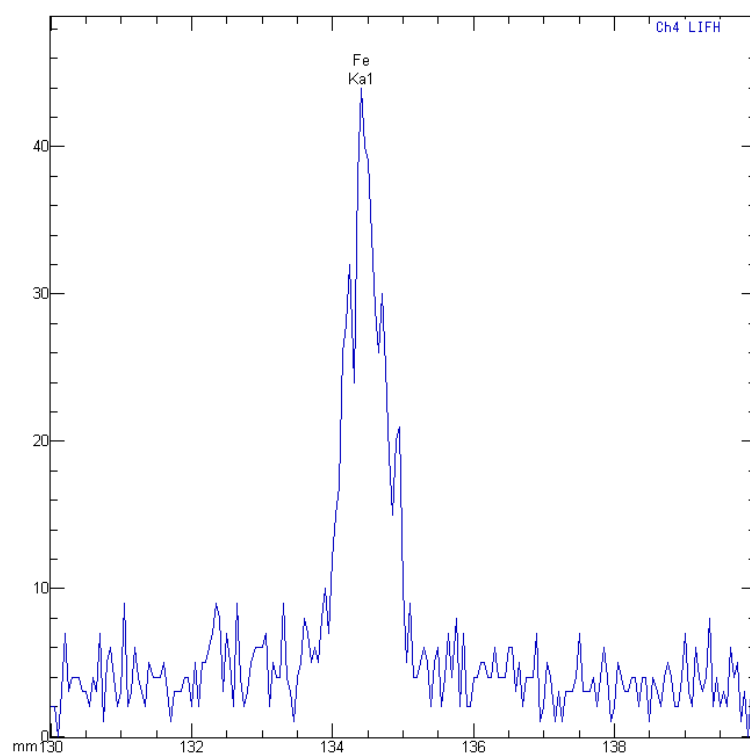


Fig.5-16 Characteristic X-ray intensity (NC0、 1.0×10^{-4} [mol/L])

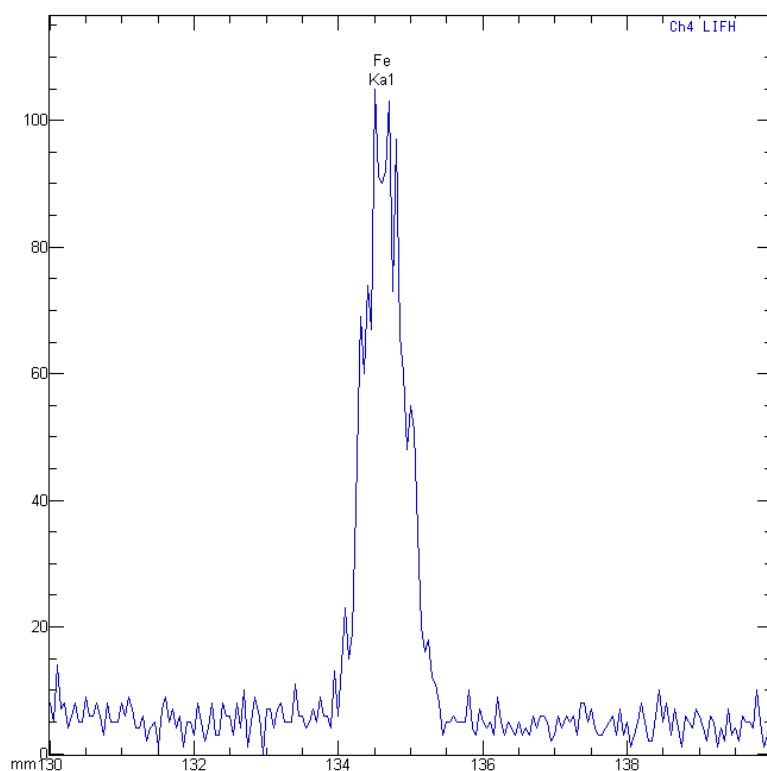


Fig.5-17 Characteristic X-ray intensity (NC1、 1.0×10^{-4} [mol/L])

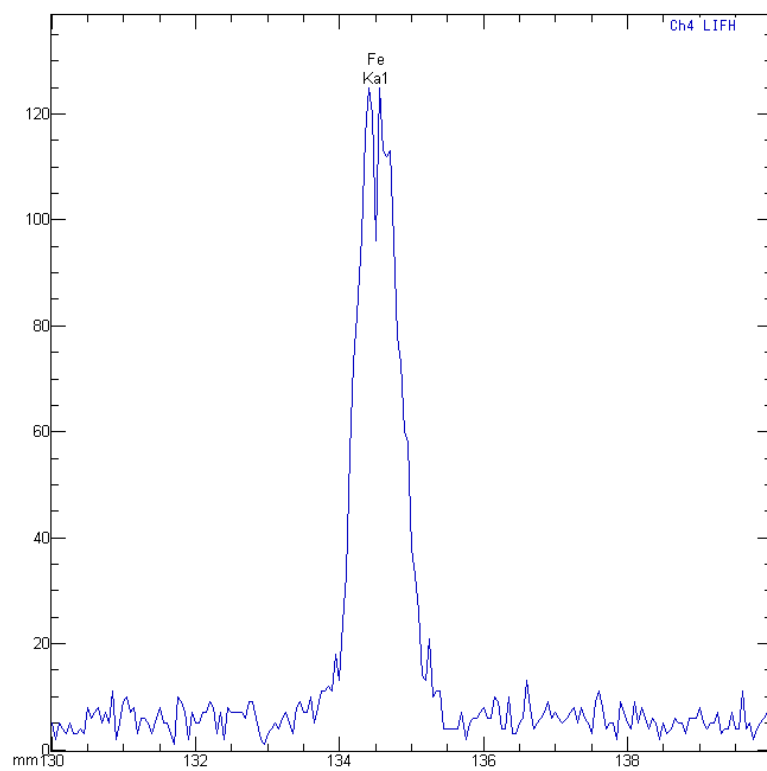


Fig.5-18 Characteristic X-ray intensity (NC2、 1.0×10^{-4} [mol/L])

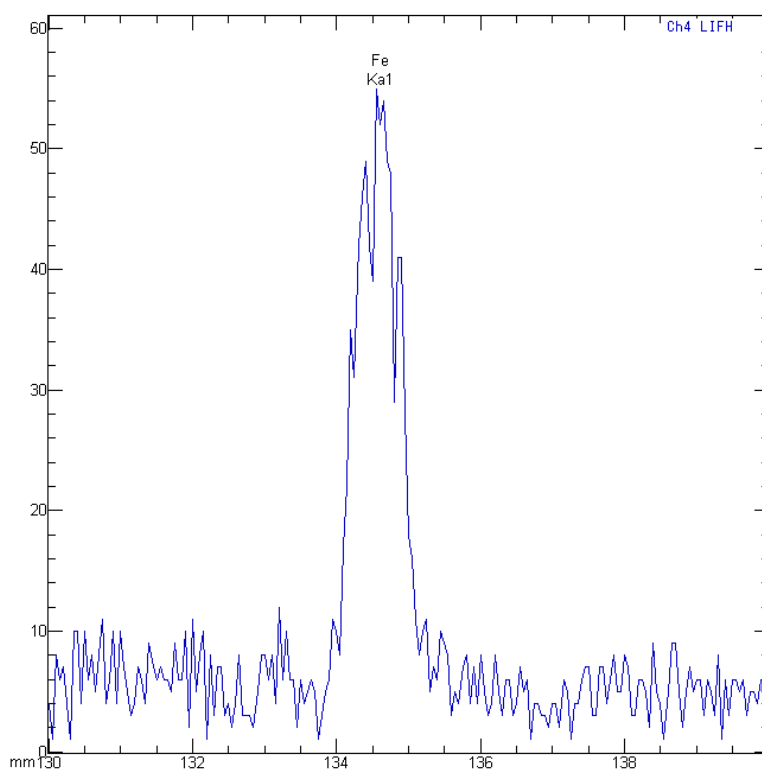


Fig.5-19 Characteristic X-ray intensity (NC3、 1.0×10^{-4} [mol/L])

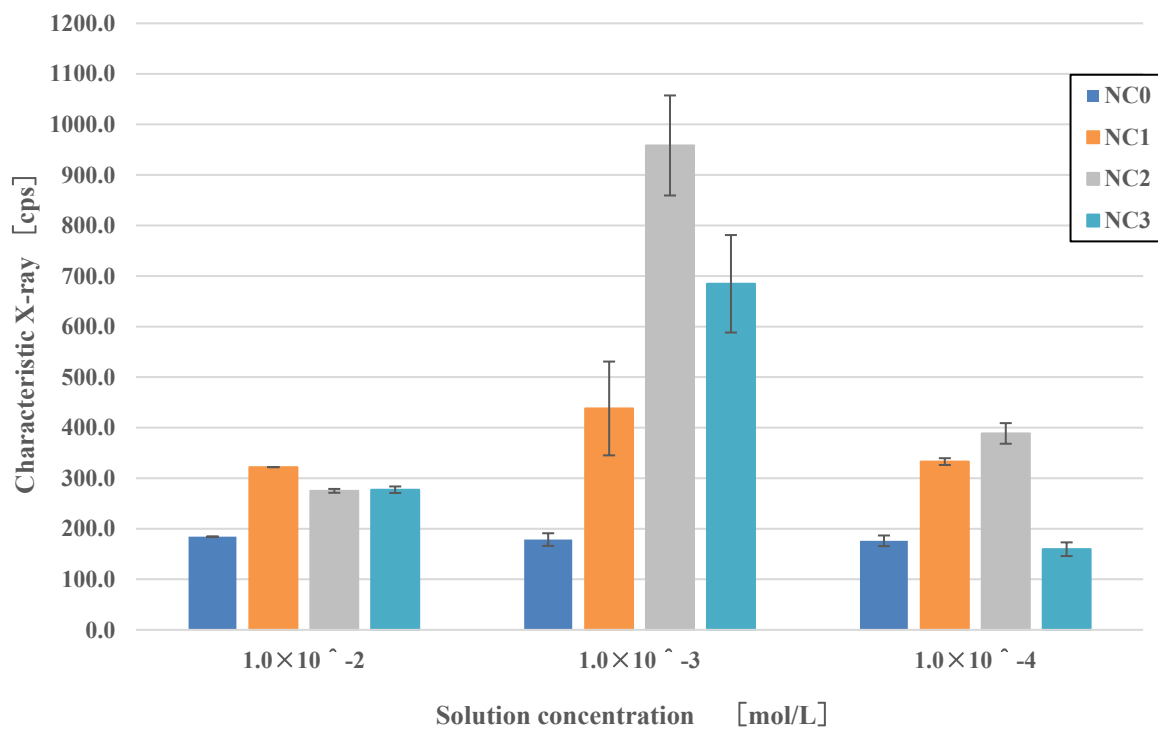


Fig.5-20 Characteristic X-ray intensity

5-4 質量変化試験

5-4-1 純水溶液浸漬による相転移温度質量変化試験

純水へ十分に浸漬させた試験片について相転移温度質量変化試験を行い、各組成における相転移変化挙動の傾向を調査した。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。試験は質量の変化が $\pm 1\%$ 以下となった時に終了し、そのときの直前の計測時間を t_e とした。図 5-4-1 に実験結果を示す。縦軸は質量変化率[-]、横軸は時間[sec]である。

Fig 5-21 より、NIPAAm 単体ゲルの R_{\max} は 0.72、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.62、NC0.5 ゲルの R_{\max} は 0.62、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.60、NC1.5 ゲルの R_{\max} は 0.56、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.50、NC2.5 ゲルの R_{\max} は 0.58、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.55 であった。また、NIPAAm 単体ゲルの t_e は 約 600 秒、NC0 ゲルの t_e は 約 5400 秒、NC0.5 ゲルの t_e は 約 5400 秒、NC1 ゲルの t_e は 約 5400 秒、NC1.5 ゲルの t_e は 約 4200 秒、NC2 ゲルの t_e は 約 4200 秒、NC2.5 ゲルの t_e は 約 900 秒、NC3 ゲルの t_e は 約 900 秒であった。

実験結果から、NC0~NC2 において、EDTA の添加量の増加に伴い質量変化率 R_{\max} 、 t_e ともに減少傾向であることがわかる。また、NC2.5 と NC3 においては NIPAAm 単体ゲルと似たような質量変化挙動のグラフ形状となっており、 t_e も極端に短くなっている。

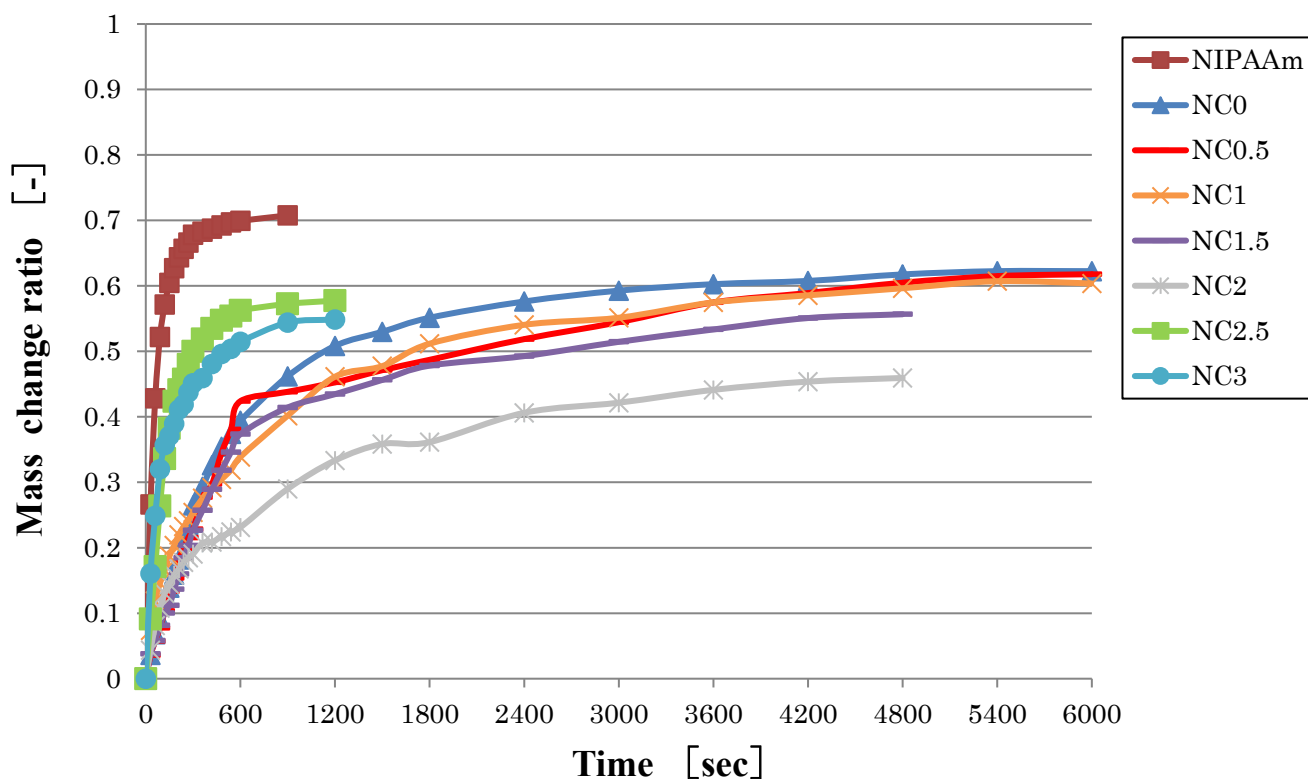


Fig.5-21 Mass change ratio (NIPAAm, NC0~NC3)

5-4-2 金属イオン溶液浸漬による相転移温度質量変化試験

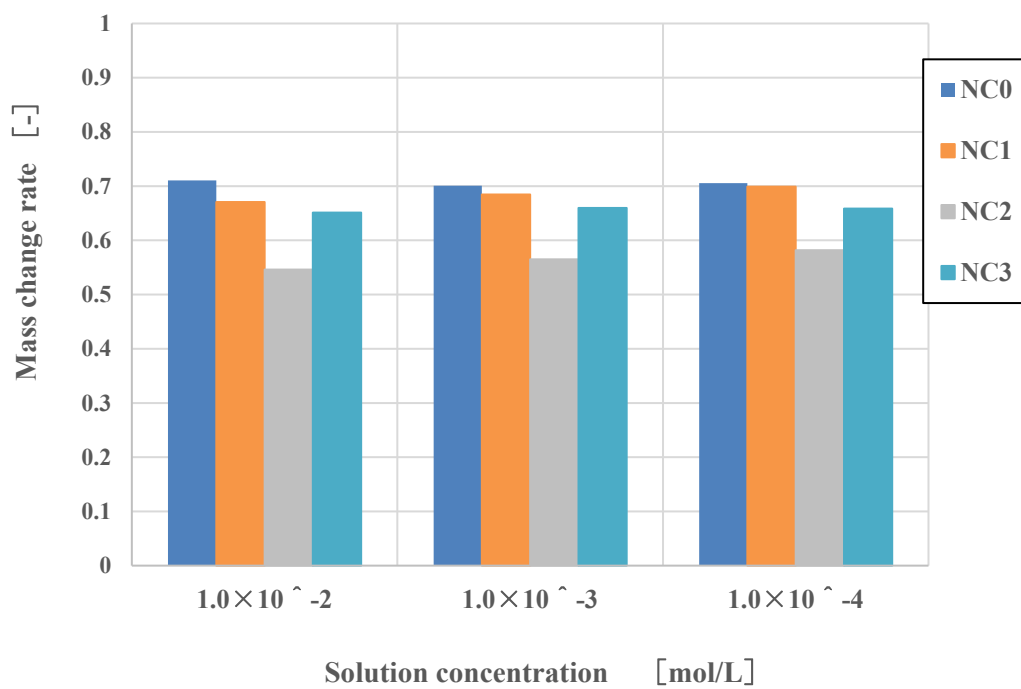
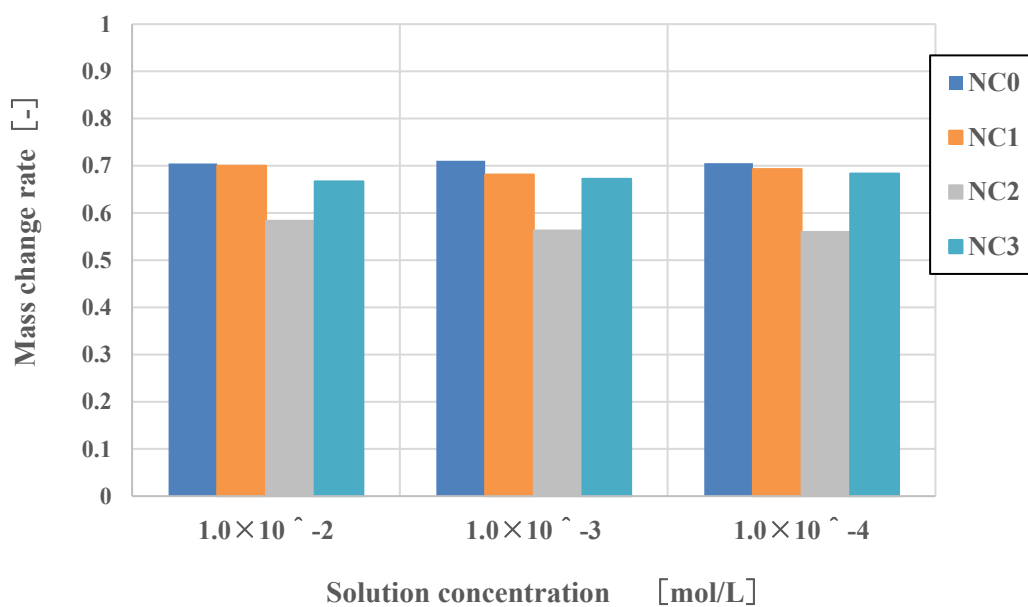
5-3 節、Fig.5-20 の結果から、浸漬溶液濃度が最も大きいものの吸着量が最大とはならなかったことがわかる。この原因について、浸漬溶液濃度が高いことによる浸透圧の影響で膨潤量の低下が起こり、その結果、水分の吸収に乗ずる金属イオン吸着量が低下したのが1つの要因ではないかと考え、以下条件で膨潤度を測定する実験を行った。

塩化鉄(Ⅲ)六水和物、塩化マンガン(Ⅱ)四水和物(各濃度： 1.0×10^{-2} [mol/L]、 1.0×10^{-3} [mol/L]、 1.0×10^{-4} [mol/L])の6種類の溶液に十分に浸漬させた試験片についても相転移温度質量変化試験を行った。各試験片を水溶液浸漬での試験で得られた時間 t_e だけウォーターバスに入れ、式(4-1)から相転移現象前後の質量変化を測定した。各試験片の組成は5-4-1節と同じため、質量変化のみを測定した。Fig.5-22に塩化鉄(Ⅲ)水溶液の結果を、Fig.5-23に塩化マンガン水溶液の結果を示す。縦軸は質量変化率[-]、横軸は溶液濃度[mol/L]である。

Fig.5-22 から、塩化鉄(Ⅲ)溶液の濃度 1.0×10^{-2} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.71、NC1ゲルの R_{max} は 0.67、NC2ゲルの R_{max} は 0.55、NC3ゲルの R_{max} は 0.65、濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.70、NC1ゲルの R_{max} は 0.68、NC2ゲルの R_{max} は 0.57、NC3ゲルの R_{max} は 0.66、濃度 1.0×10^{-4} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.71、NC1ゲルの R_{max} は 0.70、NC2ゲルの R_{max} は 0.58、NC3ゲルの R_{max} は 0.66 であった。

また、Fig.5-23 から、塩化マンガン(Ⅱ)溶液の濃度 1.0×10^{-2} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.71、NC1ゲルの R_{max} は 0.70、NC2ゲルの R_{max} は 0.58、NC3ゲルの R_{max} は 0.67、濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.71、NC1ゲルの R_{max} は 0.68、NC2ゲルの R_{max} は 0.56、NC3ゲルの R_{max} は 0.67、濃度 1.0×10^{-4} [mol/L] の時、NC0ゲルの R_{max} は 0.71、NC1ゲルの R_{max} は 0.69、NC2ゲルの R_{max} は 0.56、NC3ゲルの R_{max} は 0.68 であった。

金属イオン溶液浸漬の時も純水溶液浸漬の時と同様に、NC0～NC2において、EDTAの添加量の増加に伴い質量変化率 R_{max} は減少傾向を示し、NC3で増加している。NC3では、当ゲル材に対してのキレート剤の添加限界により、重合段階でのNIPAAmの析出と、未反応物質としてキレート剤の流出により、キレート剤を添加していないNC0に近い値を示したと考えられる。また、溶液濃度による大きな差は見られなかった。

Fig.5-22 Mass change rate (FeCl₃ 溶液)Fig.5-23 Mass change rate (MnCl₂ 溶液)

5-4-3 金属イオン溶液浸漬による自然乾燥質量変化試験

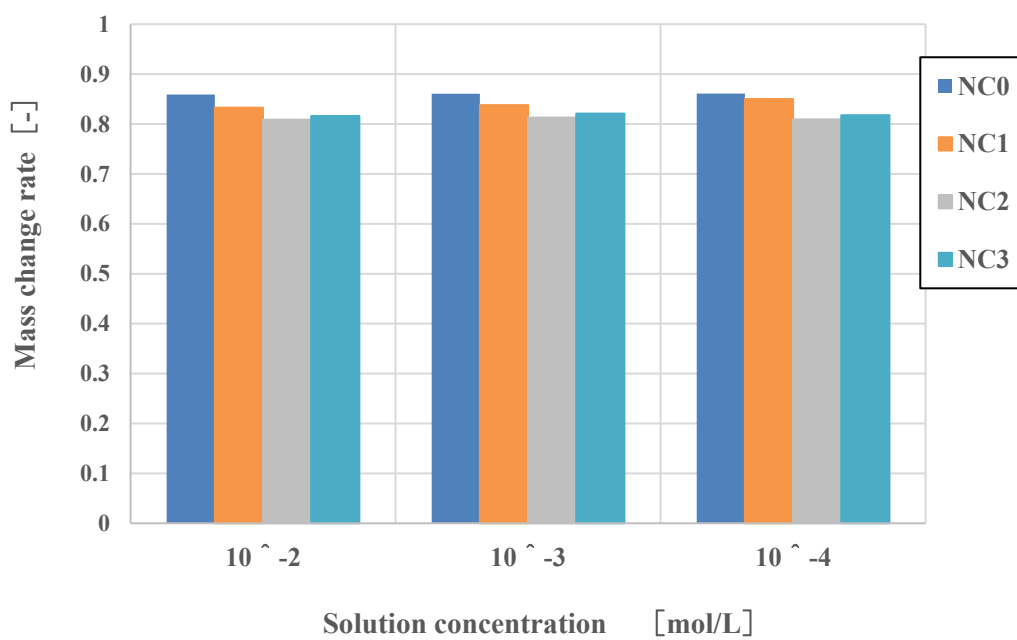
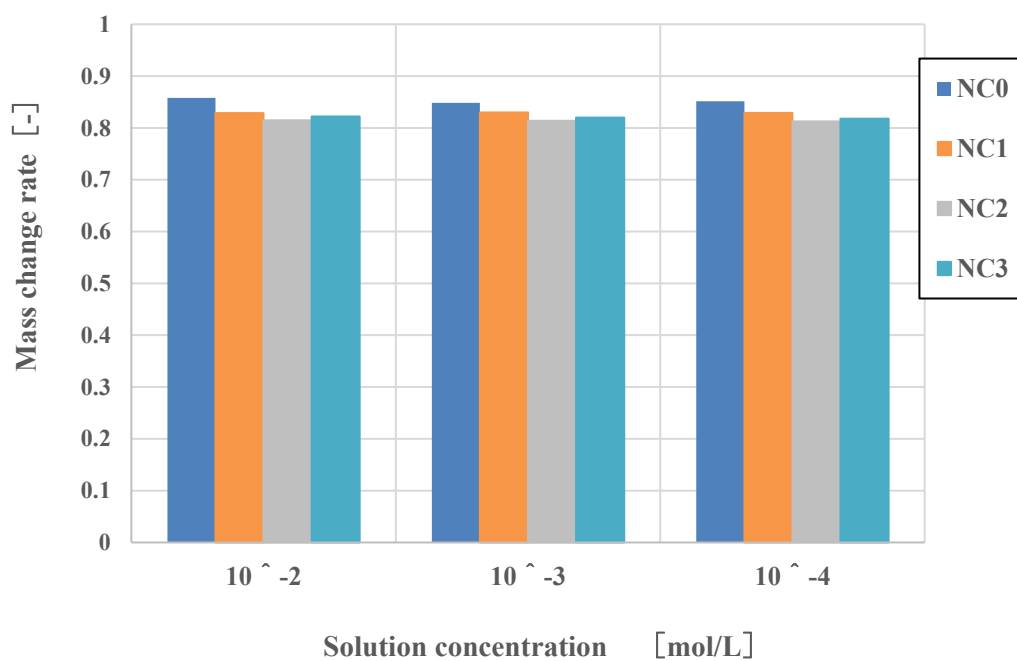
5-4-2 項と同理由から、相転移温度以上の環境温度下以外にも自然乾燥条件下による質量変化試験も行い、各種条件での膨潤度を調査することにした。

塩化鉄(Ⅲ)六水和物、塩化マンガン(Ⅱ)四水和物(各濃度： 1.0×10^{-2} [mol/L]、 1.0×10^{-3} [mol/L]、 1.0×10^{-4} [mol/L])の6種類の溶液に十分に浸漬させた試験片についても自然乾燥質量変化試験を行った。各試験片を常温室内に放置して完全乾燥させた。式(4-1)から完全膨潤から完全乾燥への質量変化を測定した。Fig.5-25に塩化鉄(Ⅲ)水溶液の結果を、Fig.5-26に塩化マンガン水溶液の結果を示す。縦軸は質量変化率[-]、横軸は浸漬溶液濃度[mol/L]である。

Fig.5-25 から、塩化鉄(Ⅲ)溶液の濃度 1.0×10^{-2} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.86、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.83、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82、濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.86、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.84、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82、濃度 1.0×10^{-4} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.86、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.85、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82 であった。

また、Fig.5-26 から、塩化マンガン(Ⅱ)溶液の濃度 1.0×10^{-2} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.86、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.83、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82、濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.85、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.83、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82、濃度 1.0×10^{-4} [mol/L] の時、NC0 ゲルの R_{\max} は 0.85、NC1 ゲルの R_{\max} は 0.83、NC2 ゲルの R_{\max} は 0.81、NC3 ゲルの R_{\max} は 0.82 であった。

ゲル内部の水分が完全乾燥されるので、5-4-2 節の相転移温度質量変化試験と比べて質量の変化量は大きい、同様の傾向を示しており、NC2 の変化量が最小で、溶液濃度による大きな差は見られなかった。

Fig.5-25 Mass change rate (FeCl₃ 溶液)Fig.5-26 Mass change rate (MnCl₂ 溶液)

6章 考察

6-1 キレート剤添加による相転移温度変化

当研究室の先行研究によって、PNIPAAm系ハイドロゲルはDMAAmの添加によって相転移温度の制御が、HEMAの添加によって力学的強度の向上ができることがわかっている⁽¹⁶⁾。これら2種類のモノマーは、NIPAAmモノマーと結合し、(Fig.6-1、6-2)3種類のモノマーによるランダム共重合体となっていると考えられている。

DMAAm添加による相転移温度制御は、DMAAmゲルが明確な吸熱開始点が存在しておらず、DMAAmの高分子鎖が受ける熱の影響は少ないと考えられること、PNIPAAmゲルの相転移現象が、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ことから、DMAAmの添加量を増加させると、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り、相転移温度が上昇したと推定される。

5-1節のDSC測定によって、EDTA添加量増加による、PNIPAAm系ハイドロゲルの相転移温度に変化がないことがわかった。EDTAの構造式をFig.6-3に示す。EDTAがNIPAAmと結合していると想定すると、Fig.6-4のような形でエステル結合での結合が考えられるが、その場合はPNIPAAm-DMAAmゲルと同様に、EDTAの親水基(ヒドロキシ基)がNIPAAmの疎水基を分断するように配置されるため、相転移温度が上昇を起こすはずだが、実験結果では相転移温度に変化はない。したがって、EDTAはPNIPAAmゲルの高分子鎖に結合されるように存在するのではなく、Fig.6-5のように結合せずにただ混在している状態と考えられる。

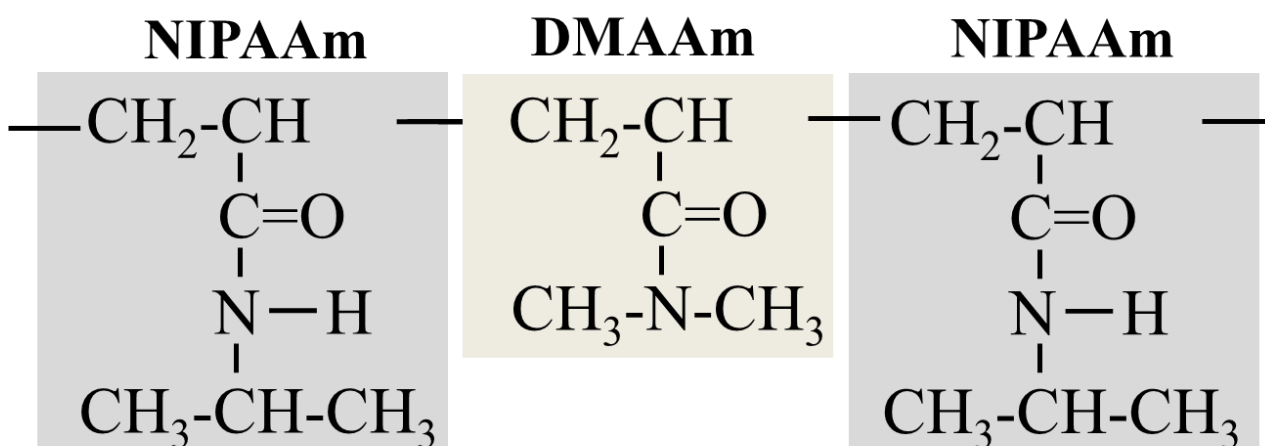


Fig.6-1 Molecular structure of PNIPAAm-DMAAm gel

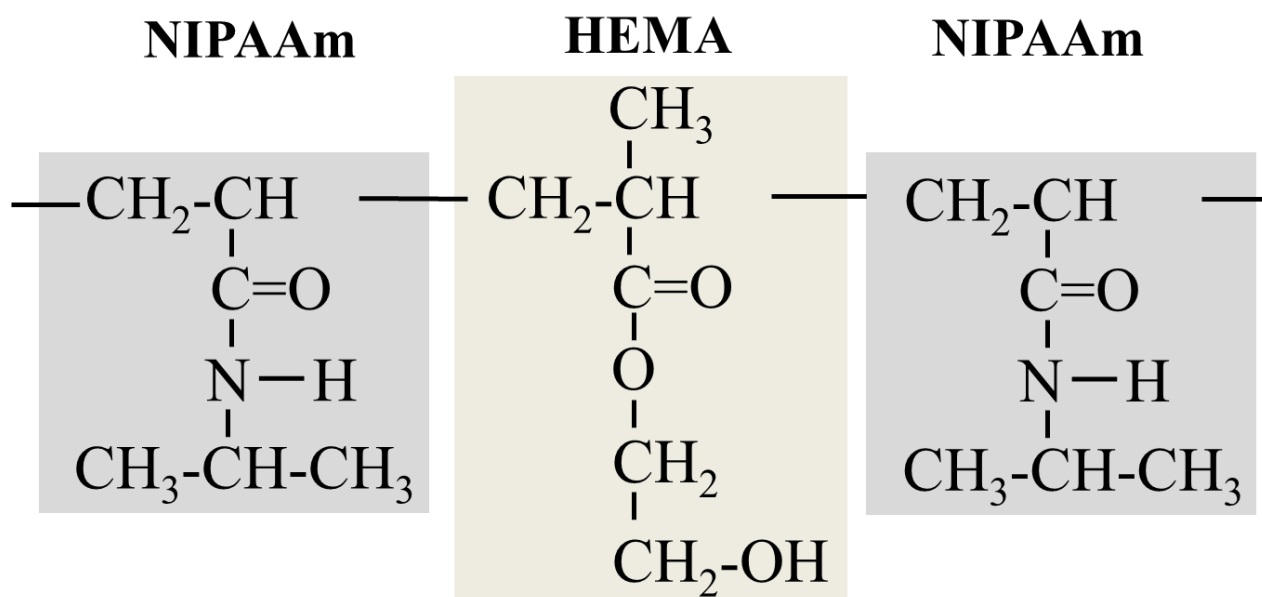


Fig.6-2 Molecular structure of PNIPAAm-HEMA gel

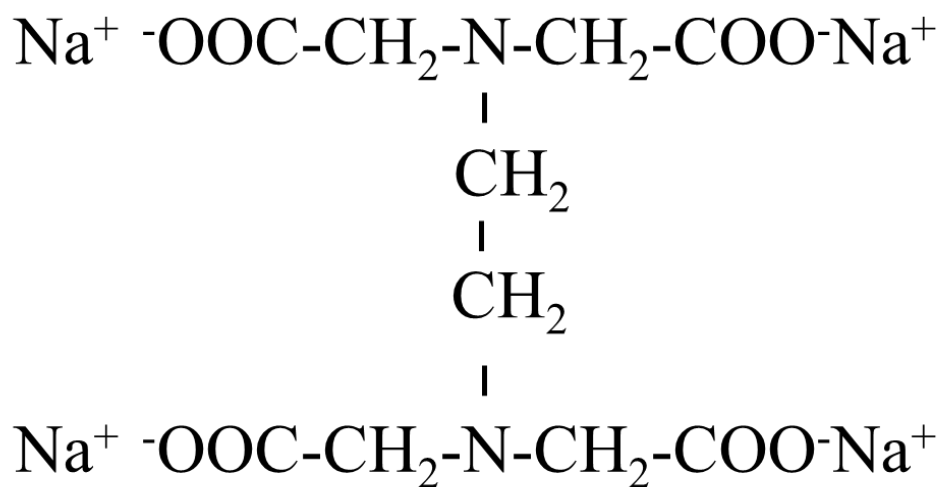


Fig.6-3 Structural formula of EDTA · 2Na

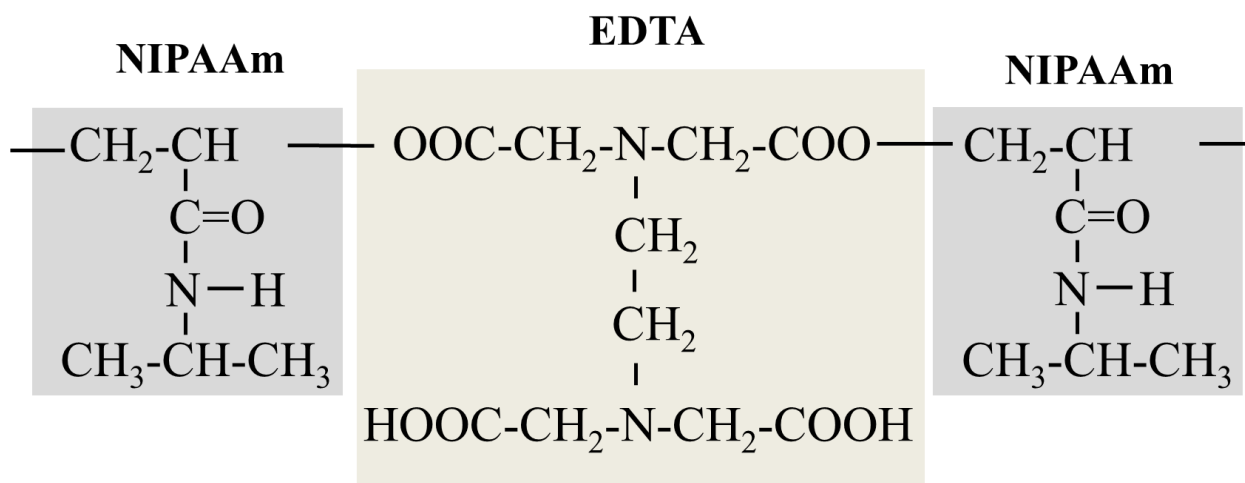


Fig.6-4 Expected molecular structure of PNIPAAm-EDTA gel

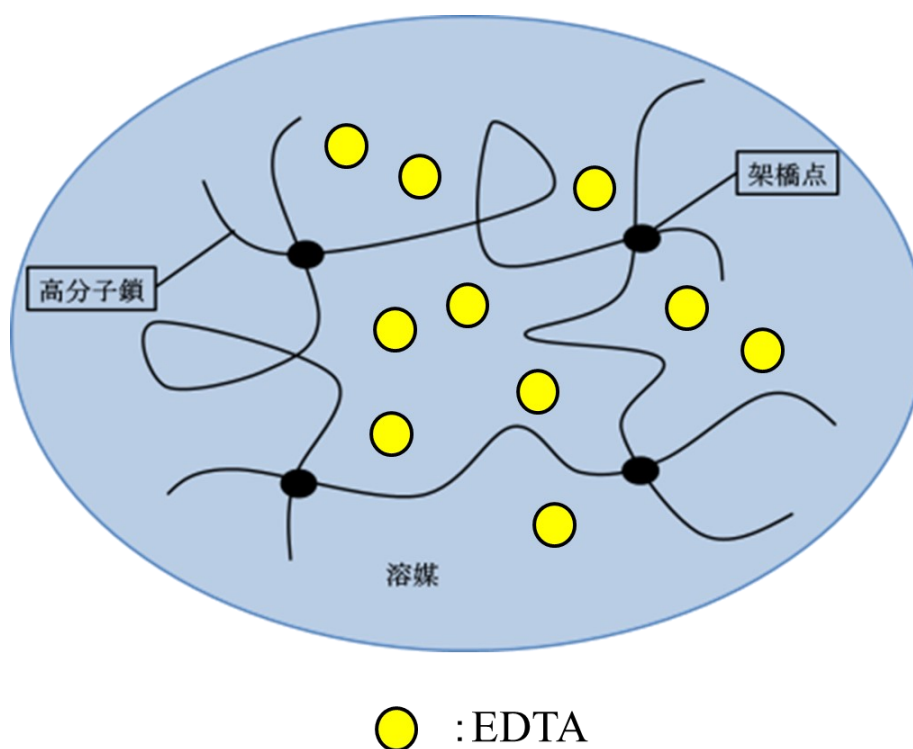


Fig.6-5 EDTA existence form in gel

6-2 キレート剤添加による金属イオン吸着量の変化

5-3 節より、浸漬溶液濃度が全ての場合で、EDTA 無添加の NC0 より EDTA 添加している NC0~NC3 のほうが吸着量が多く、EDTA の添加による金属イオン吸着量の増加は明らかである。EDTA が金属イオンを吸着する場合、-COO-基に配位結合する形の金属イオン吸着サイトを持ち、錯体を形成する。(Fig.6-6) したがって、金属イオン吸着量の増加からも、EDTA が PNIPAAm ゲルネットワークにエステル結合せずに、高分子ゲルの構造としては不純物としてランダム状態で混在している領域があることがわかる。

また、最も濃い浸漬溶液濃度である 1.0×10^{-2} [mol/L] が最大値を示すと推定したが、5-3 節より、キレート剤を添加している NC1~3 において、浸漬溶液濃度が濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] のとき最大値を示していた。キレート剤無添加の NC0 においては、浸漬溶液濃度による吸着量の変化はほとんど見られなかったが、微小減少傾向を示した。浸漬溶液濃度が高いほど、浸透圧による内部の水分が放出され、膨潤状態から縮小化して体積が小さくなる。水分が放出される際に不純物として存在する EDTA が流出する可能性を考え、5-4 節のような質量変化試験を行ったが、浸漬溶液濃度による膨潤度の差はほとんどなかった。

塩化鉄 (III) 溶液は時間経過によって、溶液中の塩化鉄 (III) が酸化して酸化鉄となり溶液中に析出し、沈殿した。溶液濃度が高いと、この影響が大きくなり濃度設計で投入した見かけの溶液濃度ではなく、実際の溶液濃度が下がった可能性がある。

塩化鉄 (III) は、溶液中の安定分散濃度が小さく、最大で 1.0×10^{-3} [mol/L] 付近までと限定されることになり、その濃度領域がキレート剤である EDTA の吸着しやすい濃度 1.0×10^{-3} [mol/L] として示されることになったと考えられる。

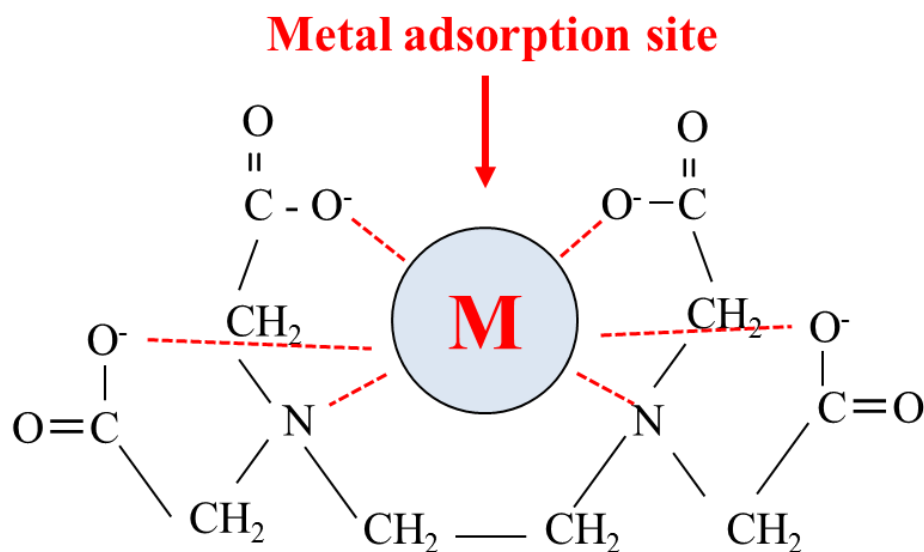


Fig.6-6 EDTA existence form in gel

6-3 PNIPAAm ゲルの引張強度特性

6-3-1 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

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。(Fig.6-7) 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.6-8)。一方で、すべての重合が相転移温度以下で進行することで、ランダムコイル状態のみとなり、内部構造が均一に近づく。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.6-9)。

本研究では、ゲルの高分子構成割合を NIPAAm : DMAAm : HEMA = 10 : 2 : 2 で固定しており、NIPAAm : DMAAm = 10 : 2 のとき相転移温度は約 38°C で、HEMA 添加による重合反応熱の発生が抑制され、すべての重合が相転移温度以下で進行している⁽¹⁶⁾。

また、6-1 節より、キレート剤添加による相転移温度に変化はなく、重合反応せずに内部に存在していると考えられるため、重合反応ピーク温度の上昇も考えられない。したがって、本研究のキレート剤添加による力学的強度の低下は、モノマーでの重合反応開始時のキレート剤混在による Co-ポリマー化阻害による高分子ゲル生成時の不均一ゲルの生成が大きな原因と考えられる。

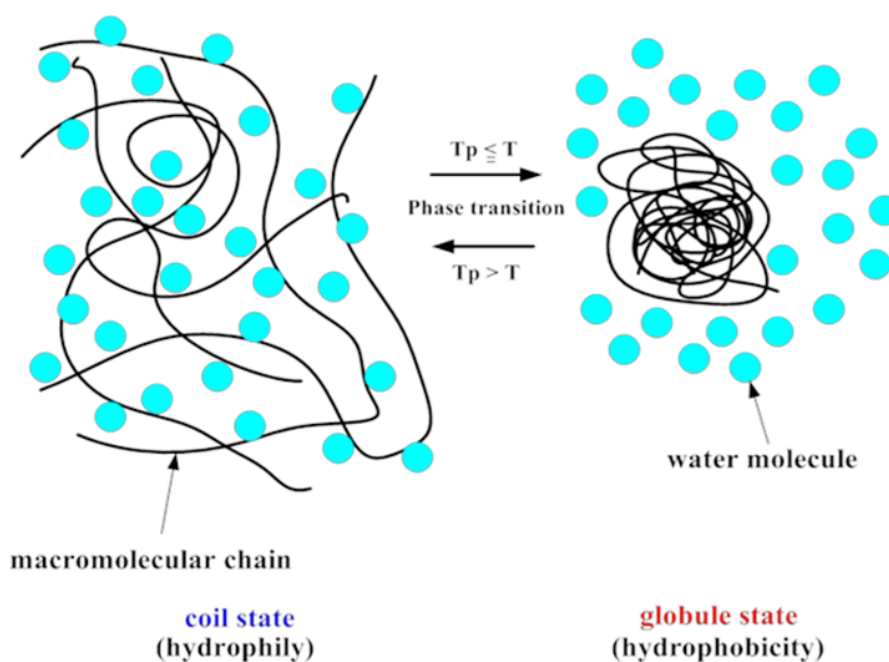


Fig.6-7 Coil-globule transition

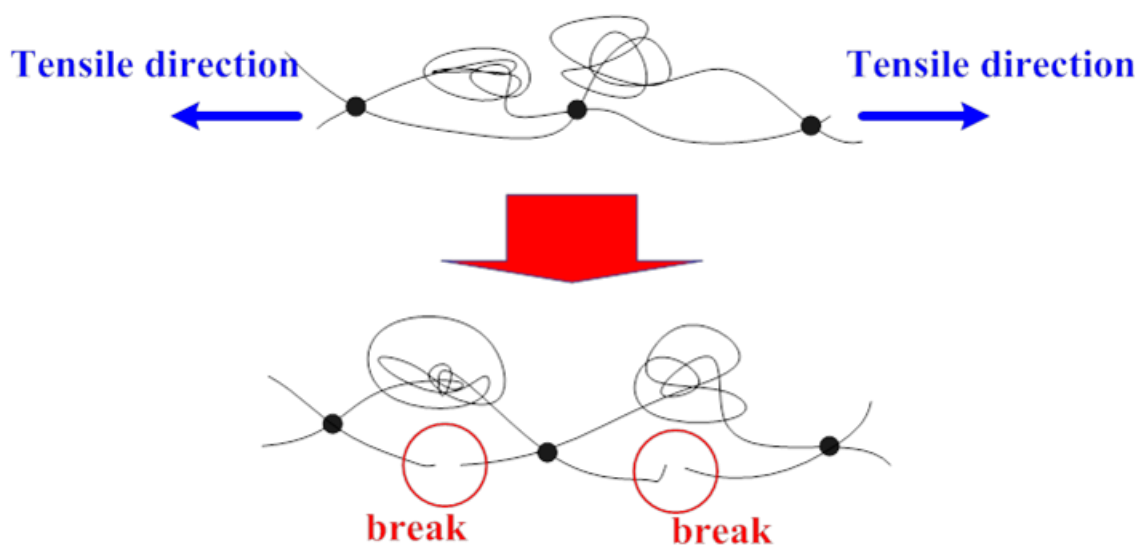


Fig.6-8 Cross-linking by globule state

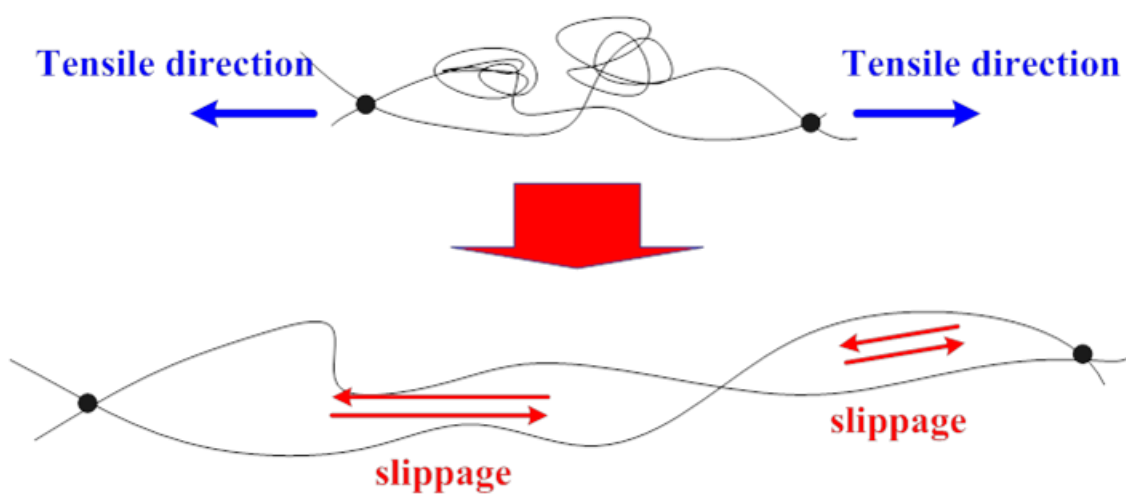


Fig.6-9 Cross-linking by coil state

6-3-2 キレート剤の添加が力学的特性に及ぼす影響

5-2 節の単軸引張試験の結果 (Fig.5-5~5-7) より、EDTA 添加量増加に伴い力学的強度が低下し、ヤング率も低下している。NC0~NC2 までの範囲では応力・ひずみともにほとんど線形的に低下しているが、NC2~NC2.5 で応力は約 1/3、ひずみは約 2/3 と急激な低下を示している。

本研究では、試験片の水分量は 70wt% で一定で、NIPAAm と EDTA の添加割合をパラメータとしている。NIPAAm の溶解度は常温で約 34.8g/100mL、EDTA の溶解度は常温で約 10.5g/100mL であり、EDTA のほうが水に溶けづらい。試験片作製の際に、EDTA の添加量が多い組成のゲルにおいて、重合開始材添加前に白色沈殿が生じている。5-4-1 項の質量変化試験の結果 (Fig.5-21) より、NC2.5 以上の割合で EDTA を添加すると NIPAAm 単体ゲルと似た形状のグラフになることから、この白色沈殿は NIPAAm であると考えられる。

したがって、NC2 から NC3 における急激な強度低下の原因は、EDTA の添加量の増加によって、内部構造が変化を起し、NIPAAm モノマー相と PNIPAAm -HEMA-DMAAm 共重合相の混在し、高分子ゲルの安定均一構造が消滅して、強度が非常に低いゲルである NIPAAm 単体ゲルに似たような強度特性が出てしまったのだと考えられる。また、NC0 から NC2 までの線形的な強度低下は、6-1 節、6-2 節でも述べたように、EDTA が PNIPAAm ゲルに不純物として混在しているため、そこからクラックが進行して破断しやすくなるため、強度が低下したと考えられる。

7章 結言

本研究の目的は、PNIPAAm系ハイドロゲルの多用途展開として、新たに金属イオンの吸着性を持った担持型機能性ゲルの作製を目的とした。相転移温度制御および力学的特性の向上のため、母材であるNIPAAmにDMAAmとHEMAの2種類の添加剤を加えたPNIPAAmゲルのキレート剤添加による材料特性の変化を測定することで、生体内埋入を想定した金属イオン吸着ゲルの作製ができるのではないかと考えた。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EDTA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EPMAによる金属イオン吸着量測定結果、5-4節ではPNIPAAmゲルの膨潤度試験の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. PNIPAAm単体ゲルの相転移温度は約 32°C である。EDTAをNIPAAm:EDTA=10:1の時、NIPAAm:EDTA=10:2の時、NIPAAm:EDTA=10:3の時のどの場合でも約 32°C であった。したがって、EDTAの添加はPNIPAAm系ハイドロゲルの相転移温度には影響を与えない。しかし、ゲル中のPNIPAAmの体積割合の減少により、吸熱ピークの尖鋭度とピーク幅が広がり、転移の開始から終了までに要する時間が広がる傾向を示している。つまりゲルの相転移速度は、見かけ上遅くなり、感応温度の変化範囲も見かけ上広がる傾向を示す。
2. 単軸引張試験より、EDTAの添加量増加に伴い力学的強度が低下することが示され、キレート剤添加無しのNC0の引張強度が約 119kPa であるのに対し、最も強度が低いNC2.5は約 10kPa であり、約 $1/12$ の強度となった。また、それ以上キレート剤を添加すると、引張試験が困難になるほどの強度低下を示し、当ゲル材に対しての添加限界に近いと推定する。強度低下の原因として、EDTAが高分子ネットワークに組み込まれていないように存在することと、過剰添加されたNIPAAmがゲル内でプレポリマーとして存在することでゲルの内部構造の不均一化クラックが生じてしまったことが考えられる。
3. 金属イオン吸着量について、浸漬溶液の濃度によって吸着量の差があり、塩化鉄(III)水溶液に浸漬させた試験片は、EDTAを添加している試験片NC1~3について、溶液濃度 $1.0 \times 10^{-3} [\text{mol/L}]$ で最大値を示した。また、EDTAを添加していないNC0ほどの濃度においても最も少ない値を示している。最も濃い溶液濃度である $1.0 \times 10^{-2} [\text{mol/L}]$ が最大値とならなかったのは、塩化鉄(III)が溶液中で酸化して酸化鉄となり溶液中に析出し、沈殿を起こして、濃度設計で投入した見かけの溶液濃度ではなく実際の溶液濃度が下がってしまった可能性がある。

本研究において、NIPAAm に HEMA と DMAAm を添加して作製した PNIPAAm 系ハイドロゲルに EDTA を添加することで、相転移温度制御機能、溶媒の吸収・放出機能に加えて、金属イオン吸着機能を持ったゲルの作製が可能になった。しかし、EDTA の添加量の増加に伴い、強度が低下することがわかった。また、EDTA の添加量および浸漬溶液の濃度によって金属イオンの吸着量が変化することがわかった。

以上より、EDTA の添加量と金属イオン吸着量・ゲルの強度低下の関係性を考え、PNIPAAm ゲルの強度と機能性の両特性を活用した材料設計を行うことにより、工業用途や生体材料などの目的にあった用途応用に適応させることが可能である。

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)
- (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)

- (16) 「PNIPAAm系複合ゲルの相転移と引張強度特性の評価」
中川愛海 三重大学 修士論文 (2018)
- (17) 「分子インプリント感温性ゲル微粒子を用いた重金属の吸着分離プロセスの開発」
迫原修治 広島大学 基盤研究 (C) (2) 研究成果報告書 (2004)

謝辞

修士論文を執筆するにあたり、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。特に、本研究を直接指導していただいた首都大学東京名誉教授八木一夫様、生体システム工学研究室 OB の都立産業技術高等専門学校の杉本聖一先生の両先生方は、東京での仕事もある中、生体材料チームとして約3年間の確なご指摘とアドバイスをいただき、深く感謝しております。高分子に関する知識が必要となる本研究において、機械工学科の学生であった自分は、学部4年生時にチームに所属したときは初歩的な知識もあやふやであったにもかかわらず、本研究を遂行することができました。研究を通して、生体材料についての知識、材料設計の重要性を学ぶことができ、今後エンジニアとして社会に出る自分にとって、貴重な経験と知識を得る機会をいただけたことは大きな財産となりました。本当にありがとうございました。

本研究室の稲葉忠司教授、吉川高正准教授、馬場助教授には、薬品の手配や必要とする備品の購入などの実験環境の整備から、第三者目線からの的確なご指摘とアドバイスをいただき、本研究の遂行の一助となりました。非常に感謝しております。

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小竹茂夫教授に、厚く御礼申し上げます。さらに、実験機器の手配や操作方法のご教授、実験方法のアドバイスや実験結果の考察など、多方面でサポートしていただいた中村昇二技官にも感謝申し上げます。

そして同じ生体システム工学研究室で共に研究生活を送り、辛いときは励ましあい、イベント行事はみんなで楽しみ、3年間の研究室生活を思い出深いものにしてくれた岩谷拓真君、原大貴君、林純也君、松岡勇希矢君、山浦優斗君に対し、この場を借りて感謝の気持ちを述べたいと思います。

以上で謝辞とさせていただきます。

坂本俊樹