

ポリエチレングリコールハイドロゲル中の  
水和状態と力学物性の関係

令和4年度 修士論文  
三重大学大学院工学研究科  
博士前期課程 分子素材工学専攻

原 将慶

## 目次

### 第1章 序論

- 1-1 緒言 . . . 1
- 1-2 参考文献 . . . 4

### 第2章 ポリエチレングリコールハイドロゲルの調製と評価

- 2-1 実験 . . . 7
  - 2-1-1 試料
    - 2-1-1-1 ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)
    - 2-1-1-2 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(HCPK)
    - 2-1-1-3 Milli-Q 水
  - 2-1-2 装置
    - 2-1-2-1 卓上型超音波洗浄器
    - 2-1-2-2 紫外線ランプ
    - 2-1-2-3 真空加熱乾燥機
    - 2-1-2-4 紫外可視近赤外分光光度計
  - 2-1-3 手順
    - 2-1-3-1 ハイドロゲルの調製
    - 2-1-3-2 含水率測定
    - 2-1-3-3 吸光度測定
- 2-2 結果・考察 . . . 10
  - 2-2-1 初期組成比と外観・色の関係
  - 2-2-2 初期組成比と含水率の関係
  - 2-2-3 吸光度測定による残存未反応試薬濃度の確認
- 2-3 まとめ . . . 18
- 2-4 参考文献 . . . 18

### 第3章 示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA)および熱重量・質量分析測定(TG-MS)を用いたポリエチレングリコールハイドロゲルの組成評価

- 3-1 緒言 . . . 19
- 3-2 実験 . . . 20
  - 3-2-1 試料
  - 3-2-2 装置
    - 3-2-2-1 示差熱熱重量同時測定装置 TG/DTA6200
    - 3-2-2-2 示差熱天秤 TG-DTA2020SA、質量分析装置 MS9610
  - 3-2-3 手順
    - 3-2-3-1 TG-DTA 測定

3-2-3-2 TG-MS 測定	
3-3 結果・考察	・・・22
3-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲルの分解挙動と温度の関係	
3-3-2 質量分析によるポリエチレングリコールハイドロゲルの組成の評価	
3-4 まとめ	・・・29
3-5 参考文献	・・・29
第4章 示差走査熱量測定(DSC)を用いたポリエチレングリコールハイドロゲル 中の水和水評価	
4-1 緒言	・・・30
4-2 実験	・・・31
4-2-1 試料	
4-2-2 装置	
4-2-2-1 示差走査熱量計 DSC6100	
4-2-3 手順	
4-3 結果・考察	・・・33
4-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲル中の水の熱的挙動と温度の関 係	
4-3-2 融解エネルギーによる 2 種類の水と初期組成比の関係	
4-4 まとめ	・・・38
4-5 参考文献	・・・38
第5章 フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)を用いたポリエチレングリコールハイ ドロゲル中の水和水評価	
5-1 緒言	・・・39
5-2 実験	・・・40
5-2-1 試料	
5-2-2 装置	
5-2-2-1 PerkinElmer Spectrum 100 FTIR	
5-2-3 手順	
5-3 結果・考察	・・・41
5-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸光スペクトルと初期組成 比の関係	
5-3-2 吸光スペクトルの波形分離による 3 種類の水の評価	
5-4 まとめ	・・・50
5-5 参考文献	・・・50

第6章 圧縮試験を用いたポリエチレングリコールハイドロゲルの力学物性評価	
6-1 緒言	・・・52
6-2 実験	・・・53
6-2-1 試料	
6-2-2 装置	
6-2-2-1 力学試験機	
6-2-3 手順	
6-3 結果・考察	・・・55
6-3-1 初期組成比におけるポリエチレングリコールハイドロゲルの架橋密度と含水率の関係	
6-3-2 ポリエチレングリコールハイドロゲルの力学物性と 3 種類の水の関係	
6-4 まとめ	・・・62
6-5 参考文献	・・・62
第7章 総括	・・・63
謝辞	・・・65
サポートインフォメーション	・・・66

# 第 1 章

## 序論

### 1-1 緒言

ゲルとは、3次元ネットワーク構造内部に多量の溶媒を保持しており、固体と液体の両方の特徴を持つ材料である。ゲルを構成する網目鎖や架橋点、溶媒の種類によって様々な性質を有するゲルがつくられ、ソフトマテリアルとして幅広い分野で研究が進められている<sup>1)</sup>。

ゲルの特徴の1つが3次元ネットワーク構造の形成であることから、架橋点は重要な要素である。高分子鎖によって形成される網目の架橋点は結合様式によって様々であり、①共有結合による化学架橋、②水素結合やイオン結合、疎水性凝集などの相互作用による架橋、③高分子の絡み合いによるトポロジカル架橋に分類される。

また、含まれる溶媒の観点からゲルをみると、溶媒が水であるゲルはハイドロゲル、有機溶媒であるゲルはリポゲルと呼ばれる。さらに、空気を媒質としたゲルも存在し、アエロゲルと呼ばれる。

特に、ハイドロゲルとは、Figure 1-1 のような3次元網目ネットワーク構造内部に水を含んだ物質のことであり、私たちの身の回りにたくさん存在する。例えば、ソフトコンタクトレンズはヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)やシリコーンなどの素材で作られたハイドロゲルであり、素材が持つ特徴を活かした研究が進められている<sup>2,3)</sup>。また、ゼラチンや寒天などの食品もハイドロゲルであり、ゼラチンは動物性、寒天は植物性の素材で作られている。

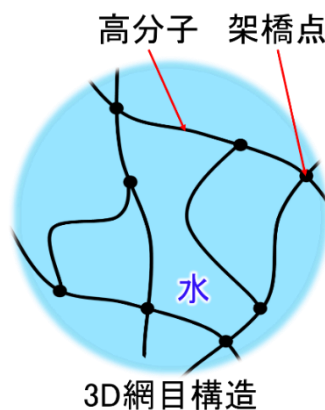


Figure 1-1. 高分子ハイドロゲルの模式図

一方、我々の身の回りだけでなく、身体を構成している組織の多くもハイドロゲルである<sup>4-6)</sup>。例えば、軟骨組織は、プロテオグリカンと TypeII コラーゲンという生体高分子によって形成された網目構造に多くの水を保持した天然のハイドロゲルであり<sup>7)</sup>、高含水率のおかげで関節の低摩擦性や高い衝撃吸収性を有している。

近年では、医療における生体材料としてのハイドロゲルが注目されている。高含水率のハイドロゲルは生体組織に近い組成を持ち、生体組織を構造的に模倣するために用いられることが多い<sup>6,8-12)</sup>。そのため、高含水率のハイドロゲルは、軟骨組織のような生体組織の劣化・欠損が生じたときに取って代わることができる可能性を秘めている<sup>6)</sup>。ハイドロゲルを生体材料として応用するためには、力学特性の制御が必要である<sup>13-15)</sup>。ハイドロゲルの力学特性は、架橋密度や官能基の種類などによって変化することが知られている<sup>16,17)</sup>。しかしながら、高分子材料に水和した水分子がハイドロゲルの力学特性に及ぼす役割の全容はまだ明らかでない。

生体材料分野では、高分子材料に水和した水分子の状態が重要視されている<sup>18,19)</sup>。熱量測定の見点から、高分子材料中の水和水は高分子との相互作用の強さから自由水、中間水、不凍水の3種類に分類される(Figure 1-2、1-3)<sup>18,20-26)</sup>。自由水はバルク水と同様の性質を示し、高分子との相互作用が弱く、0℃付近で融解する水である。一方、不凍水は高分子との相互作用が強く、-100℃以下でも凍結しない水である。また、中間水は、高分子と中間的な相互作用をしている水であり、自由水より強く、不凍水より弱く相互作用する水とされる<sup>18,20-26)</sup>。

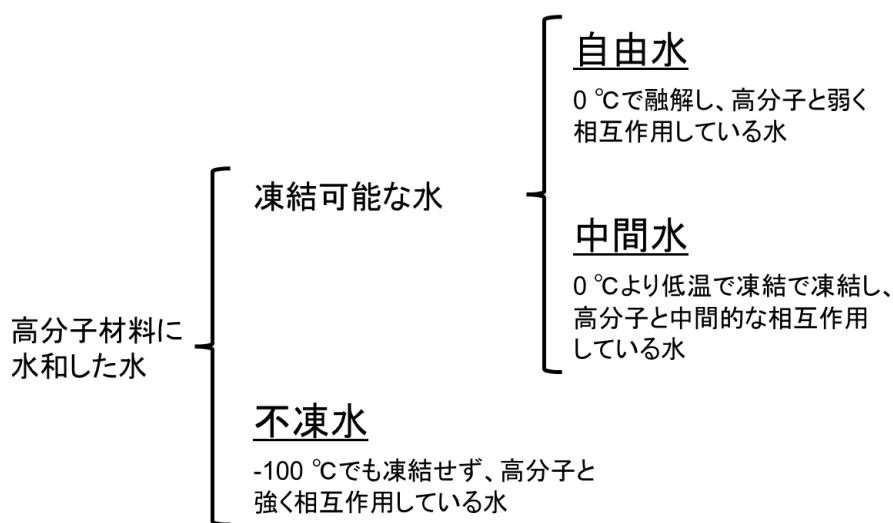
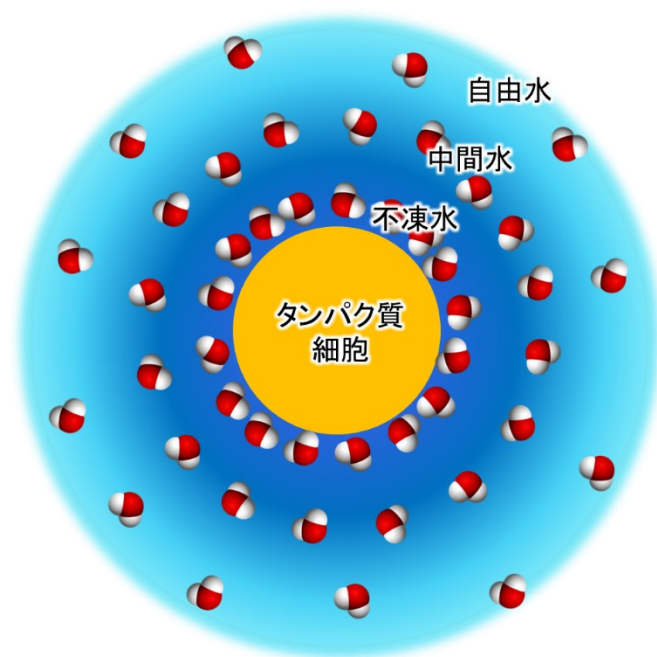


Figure 1-2. 高分子に水和した水の分類



**Figure 1-3.** 高分子に水和した 3 種類の水のイメージ図

ポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)(PHEMA)やポリ(*n*-ブチルアクリレート)(PBA)などの一般的な高分子材料では自由水と不凍水が観察される<sup>23,27)</sup>。多糖類<sup>18,27,28)</sup>やゼラチン<sup>18,27,28)</sup>、ポリエチレングリコール<sup>18,21,24,27,29)</sup>、ポリ(2-メトキシエチルアクリレート)(PMEA)<sup>21,22,24,25,27,29-36)</sup>などの高分子に対して、自由水と不凍水だけでなく中間水も観測されており、中間水はタンパク質の吸着や細胞の接着などに影響を与える。これらの水は、生体材料などの高分子の機能に大きな役割を担っていることが明らかになり、高分子材料中の水の分析にどのようにアプローチするかが広く研究されている<sup>37)</sup>。しかし、水の水和状態の詳細についてはまだ未解明な部分も多く<sup>24,38-40)</sup>、これらの水が、構造や運動の異なる高分子鎖と相互作用することで、高分子材料の物性にどのような影響を与えるかについて研究した例は少ない<sup>36)</sup>。

本論文では、高分子材料中における水の水和状態の評価と、それらの水が力学物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。ハイドロゲル合成時に高分子と水の組成比を制御することで異なる架橋構造を持つ光架橋性ポリエチレングリコールハイドロゲルを調製し、これらのハイドロゲル中の水の水和状態に着目した。TG-DTA 測定、TG-MS 測定、DSC 測定および FT-IR 測定に基づくハイドロゲル中の水和状態の評価と、圧縮試験に基づくハイドロゲルの力学物性の評価から、高分子中の水の水和状態と力学物性の関係を議論した。(本文では、3 種類の水を高分子に対する相互作用の強さの違いから、弱く結合する水、中間的な水、強く結合する水と呼称する。)

## 1-2 参考文献

1. 中野義夫編, ゲルテクノロジーハンドブック 機能設計・評価・シミュレーションから製造プロセス・製品化まで, 株式会社エヌ・ティー・エス, 2014.  
ISBN : 978-4-86469-074-4
2. T. Sakai, T. Matsunaga, Y. Yamamoto, C. Ito, R. Yoshida, S. Suzuki, N. Sasaki, M. Shibayama, U. Chung, *Macromolecules*, **41**, 5379-5384 (2008).  
DOI : 10.1021/ma800476x
3. D. Noferini, A. Faraone, M. Rossi, E. Mamontov, E. Fratini, P. Baglioni, *The Journal of PHYSICAL CHEMISTRY C*, **123**, 19183-19194 (2019).  
DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b04212
4. X. Liu, J. Liu, S. Lin, X. Zhao, *Materials Today*, **36**, 102-124 (2020).  
DOI : 10.1016/j.mattod.2019.12.026
5. K. Y. Lee, D. J. Mooney, *American Chemical Society*, **101**, 1869-1879 (2001).  
DOI : 10.1021/cr000108x
6. J. Kopecek, *Biomaterials*, **28**, 5185-5192 (2007).  
DOI : 10.1016/j.biomaterials.2007.07.044
7. J. P. Fisher, S. Jo, A. G. Mikos, A. Hari Reddi, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **71**, 191-368 (2004).  
DOI : 10.1002/jbm.a.30148
8. L. Chen, W. Hu, M. Du, Y. Song, Z. Wu, Q. Zheng, *ACS Applied Materials Interfaces*, **13**, 42240-42249 (2021).  
DOI : 10.1021/acsami.1c12631
9. T. Su, M. Zhang, Q. Zeng, W. Pan, Y. Huang, Y. Qian, W. Dong, X. Qi, J. Shen, *Bioactive Materials*, **6**, 579-588 (2021).  
DOI : 10.1016/j.bioactmat.2020.09.004
10. B. Maharjan, J. Park, V. K. Kaliannagounder, G. P. Awasthi, M. K. Joshi, C. H. Park, C. S. Kim, *Carbohydrate Polymers*, **251**, 1-11 (2021).  
DOI : 10.1016/j.carbpol.2020.117023
11. L. Zhang, X. Zuo, S. Lia, M. Sun, H. Xie, K. Zhang, J. Zhou, L. Che, J. Ma, Z. Jia, *Bioactive Materials*, **4**, 160-166 (2019).  
DOI : 10.1016/j.bioactmat.2019.03.002
12. A. Pal, B. L. Vernon, M. Nikkhah, *Bioactive Materials*, **3**, 389-400 (2018).  
DOI : 10.1016/j.bioactmat.2018.05.002
13. H. Kamata, Y. Akagi, Y. Kayasuga-Kariya, U. Chung, T. Sakai, *Science*, **343**, 873-875 (2014).  
DOI : 10.1126/science.1247811
14. Y. S. Zhang, A. Khademhosseini, *Science*, **356**, 1-10 (2017).



- DOI : 10.1126/science.aaf3627
15. A. Vedadghavami, F. Minooei, M. Hossein Mohammadi, S. Khetani, A. Rezaei Kolahchi, S. Mashayekhan, A. Sanati-Nezhad, *Acta Biomaterialia*, **62**, 42-63 (2017).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2017.07.028
  16. C. Nam, T. J. Zimudzi, G. M. Geise, M. A. Hickner, *ACS Applied Materials Interfaces*, **8**, 14263-14270 (2016).  
DOI : 10.1021/acsami.6b02069
  17. M. B. Browning, E. Cosgriff-Hernandez, *Biomacromolecules*, **13**, 779-786 (2012).  
DOI : 10.1021/bm201707z
  18. Tanaka, M. *The Chemical Society of Japan*, **60**, 250-253 (2012).  
DOI : 10.20665/kakyoshi.60.6\_250
  19. 上平恒編, 水とは何か-ミクロに見たふるまい- 〈新装版〉, 講談社, 2009.  
ISBN : 978-4-06-257646-8
  20. M. Tanaka, *日本接着学会誌*, **51**, 423-433 (2015).  
DOI : 10.11618/adhesion.51.423
  21. M. Tanaka, S. Kobayashi, D. Murakami, F. Aratsu, A. Kashiwazaki, T. Hoshiba, K. Fukushima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **92**, 2043-2057 (2019).  
DOI : 10.1246/bcsj.20190274
  22. M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **68A**, 684-695 (2004).  
DOI : 10.1002/jbm.a.20088
  23. M. Tanaka, T. Motomura, N. Ishii, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki, T. Hatakeyama, *Polymer International*, **49**, 1709-1713 (2000).  
DOI : 10.1002/1097-0126(200012)49:12<1709::AID-PI601>3.0.CO;2-L
  24. R. Koguchi, K. Jankova, N. Tanabe, Y. Amino, Y. Hayasaka, D. Kabayashi, T. Miyajima, K. Yamamoto, M. Tanaka, *Biomacromolecules*, **20**, 2265-2275 (2019).  
DOI : 10.1021/acs.biomac.9b00201
  25. 田中賢, *高分子論文集*, **60**, 415-427 (2003).  
DOI : 10.1295/koron.60.415
  26. T. Hatakeyama, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2077-2082 (2010).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2009.12.018
  27. S. Morita, M. Tanaka, Y. Ozaki, *Langmuir*, **23**, 3750-3761 (2007).  
DOI : 10.1021/la0625998
  28. K. Nishinari, M. Watase, T. Hatakeyama, *Colloid and Polymer Science*, **275**, 1079-1082 (1997).
  29. M. Tanaka, A. Mochizuki, N. Ishii, T. Motomura, T. Hatakeyama, *Biomacromolecules*, **3**, 36-41 (2002).

30. E. Hirota, K. Ute, M. Uehara, T. Kitayama, M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **76A**, 540-550 (2005).  
DOI : 10.1002/jbm.a.31113
31. E. Hirota, M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **81A**, 710-719 (2007).  
DOI : 10.1002/jbm.a.31113
32. M. Tanaka, T. Motomura, M. Kawada, T. Anzai, Y. Kasori, T. Shiroya, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki, *Biomaterials*, **21**, 1471-1481 (2000).  
DOI : 10.1016/S0142-9612(00)00031-4
33. M. A. Bag, L. M. Valenzuela, *International Journal of Molecular Sciences*, **18**, 1-32 (2017).  
DOI : 10.3390/ijms18081422
34. T. Hatakeyma, H. Kasuga, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Thermochimica Acta*, **465**, 59-66 (2007).  
DOI : 10.1016/j.tca.2007.09.005
35. M. Tanaka, A. Mochizuki, T. Shiroya, T. Motomura, K. Shimura, M. Onishi, Y. Okahata, *Colloids and Surfaces A*, **203**, 195-204 (2002).  
DOI : 10.1016/S0927-7757(01)01100-1
36. T. Hoshiba, K. Sato, N. Kawazoe, G. Chen, M. Tanaka, *The Chemical Society of Japan*, **47**, 107-109 (2018).  
DOI : 10.1246/cl.170889
37. H. Hatakeyama, T. Hatakeyama, *Thermochimica acta*, **308**, 3-22 (1998).  
DOI : 10.1016/S0040-6031(97)00325-0
38. H. Kitano, K. Ichikawa, M. Fukuda, A. Mochizuki, M. Tanaka, *Journal of Colloid and Interface Science*, **242**, 133-140 (2001).  
DOI : 10.1006/jcis.2001.7785
39. K. Ichikawa, T. Mori, H. Kitano, M. Fukuda, A. Mochizuki, M. Tanaka, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **39**, 2175-2182 (2001).  
DOI : 10.1016/S0166-9834(00)81565-1
40. M. Ide, T. Mori, K. Ichikawa, H. Kitano, M. Tanaka, A. Mochizuki, H. Oshiyama, W. Mizuno, *Langmuir*, **19**, 429-435 (2003).  
DOI : 10.1021/la020617p

## 第 2 章

### ポリエチレングリコールハイドロゲルの調製と評価

#### 2-1 実験

##### 2-1-1 試料

##### 2-1-1-1 ポリエチレングリコールジアクリレート(PEGDA)

メインポリマーとして、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 700 g/mol、SIGMA-ALDRICH 社の PEGDA を使用した。

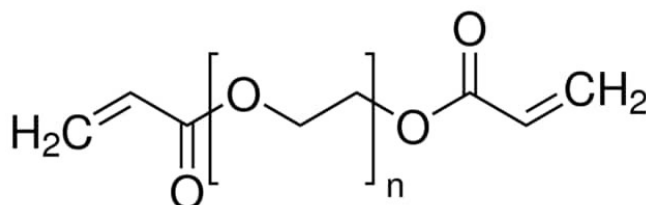


Figure 2-1. PEGDA の構造式

##### 2-1-1-2 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(HCPK)

光開始剤として、分子量 = 204.26 g/mol、SIGMA-ALDRICH 社の HCPK を使用した。HCPK は PEGDA に対して 0.1 wt%混合した。

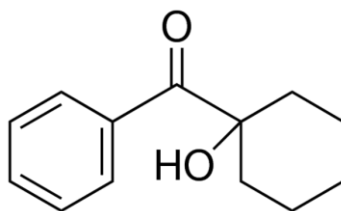


Figure 2-2. HCPK の構造式

##### 2-1-1-3 Milli-Q 水

メルク株式会社製のメルクミリポア純水装置 Elix Essential/RiOs Essentials より得られた Milli-Q 水を使用した。

## 2-1-2 装置

### 2-1-2-1 卓上型超音波洗浄器 (yamato2510 BRANSON、ヤマト科学株式会社)

ハイドロゲルの調製過程において、攪拌後の溶液の気泡除去のために使用した。

### 2-1-2-2 紫外線ランプ (Handy UV Lamp SLUV-6、アズワン株式会社)

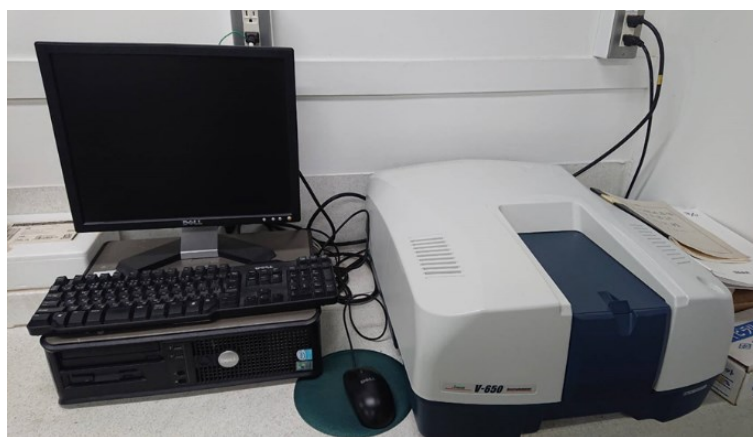
ハイドロゲルの調製過程において、溶液の光架橋のために使用した。照度は約  $2 \text{ kW/m}^2$  であった。

### 2-1-2-3 真空加熱乾燥機 (VOS-601SD、東京理科器械株式会社)

調製したハイドロゲルを真空乾燥させるために使用した。温度は  $110^\circ\text{C}$  で、24 時間用いた。また、ダイヤフラム真空ポンプ (V-100、日本ビュッヒ株式会社) を用いて乾燥器内を真空にした。

### 2-1-2-4 紫外可視近赤外分光光度計 (Jasco V-650 Spectrophotometer、日本分光株式会社)

合成後のハイドロゲル中に残存している未反応の試薬の濃度確認のために使用した。測定条件は、使用セル 石英セル、セル長 10 mm、積算回数 3 回/1 組成、測定範囲 190~900 nm、バンド幅 1.0 nm、走査速度 1000 nm/min、測定回数 1 回/1 組成、室温、試料の初期組成比 6 種類で行った。



**Figure 2-3.** 紫外可視近赤外分光光度計

### 2-1-3 手順

#### 2-1-3-1 ハイドロゲルの調製

異なる架橋密度のハイドロゲルの再現のために、PEGDA、HCPK、Milli-Q 水を任意の組成 (Table 2-1) で混合し<sup>1,4)</sup>、スターラーで 10 分間攪拌した。攪拌後、10 分間の超音波処理で溶液中の気泡を除去した<sup>2)</sup>。その後、スライドガラスと、シリコンゴムまたはテフロンブロックで自作した型 (Table 2-2) に流し入れ、紫外線ランプで紫外線を 10 分間照射 (120 kWh/m<sup>2</sup>) し、光架橋を行った<sup>1,4)</sup>。光架橋後、合成したハイドロゲルを Milli-Q 水中で保存し、1 日 1 回 Milli-Q 水を交換し (1 週間)、ハイドロゲルを調製した<sup>2,4)</sup>。Milli-Q 水の交換は、合成後のハイドロゲル中に残存している未反応の試薬の抽出を目的とする。そのため、Milli-Q 水交換時に 7 日分の交換溶液を採取した。

**Table 2-1.** ハイドロゲルの初期組成比 (vol%)

初期組成比 (v/v)	PEGDA (vol%)	水 (vol%)
20/80	20	80
30/70	30	70
40/60	40	60
60/40	60	40
80/20	80	20
100/0	100	0

**Table 2-2.** 型の詳細

厚さ (mm)	1	3	3	5
直径 (mm)	48	6	10	25
使用用途	TG-MS DSC	圧縮試験	含水率	FT-IR

#### 2-1-3-2 含水率測定

調製後のハイドロゲル (深さ 3 mm、穴の直径 10 mm の型で調製) の膨潤重量  $M_{\text{swell}}$  を初期組成比ごとに 3 回測定した。その後、真空加熱乾燥を行い (真空下、110 °C、24 時間)、乾燥後、ハイドロゲルの乾燥重量  $M_{\text{dry}}$  を 3 回測定した。これらの測定結果と式 (1) から含水率を算出し、3 回の平均値を結果とした。

$$\text{含水率} = \frac{M_{\text{swell}} - M_{\text{dry}}}{M_{\text{swell}}} \dots (1)$$

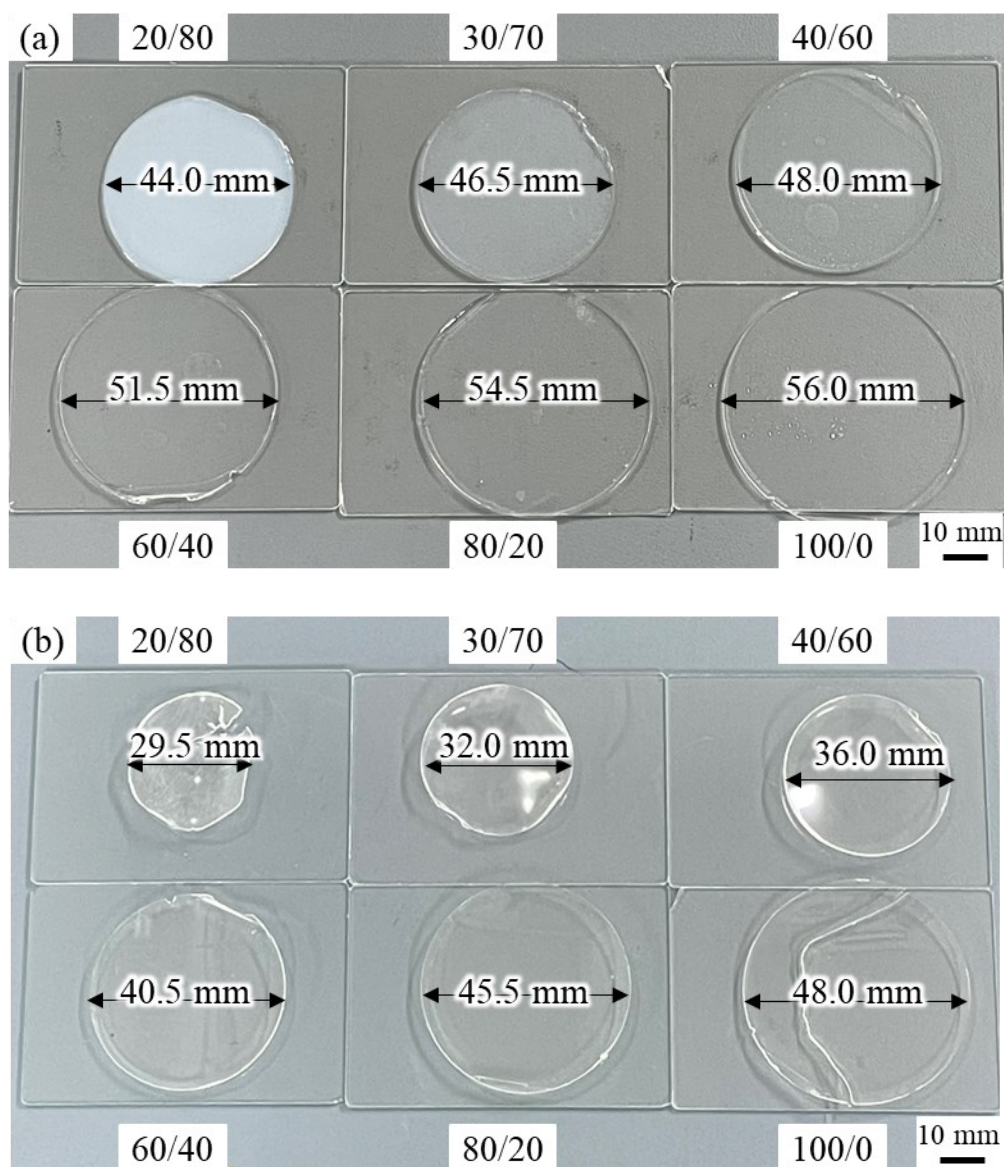
#### 2-1-3-2 吸光度測定

Milli-Q 水でバックグラウンド測定を行った。その後、日数が経過していて、かつ、PEGDA の比率が低い交換溶液から吸光度測定を行った。測定ごとに、Milli-Q 水で石英セルをよく洗浄し、測定を続けた。

## 2-2 結果・考察

### 2-2-1 初期組成比と外観・色の関係

ハイドロゲルの外観写真を Figure 2-4 (a)、(b)に示した。膨潤ハイドロゲル (Figure 2-4 (a))において、初期組成比が 20/80、30/70 のハイドロゲルのサイズは使用した型の直径より小さくなった。これは、PEGDA に対して  $\text{H}_2\text{O}$  が過剰な比率であった可能性があると考えられる。



**Figure 2-4.** 調製後のハイドロゲルの外観写真

(厚さ 1 mm、直径 48 mm の型で調製)

(a) 膨潤ハイドロゲル、(b) 乾燥ハイドロゲル

写真内の比率は、初期組成比 (PEGDA /  $\text{H}_2\text{O}$ , v/v) を示す。



一方で、初期組成比が 60/40、80/20、100/0 のハイドロゲルのサイズは使用した型の直径より大きくなった。これは、PEGDA に対して  $\text{H}_2\text{O}$  が不十分な比率であり、Milli-Q 水の交換による吸水によってサイズが大きくなった可能性があると考えられる。

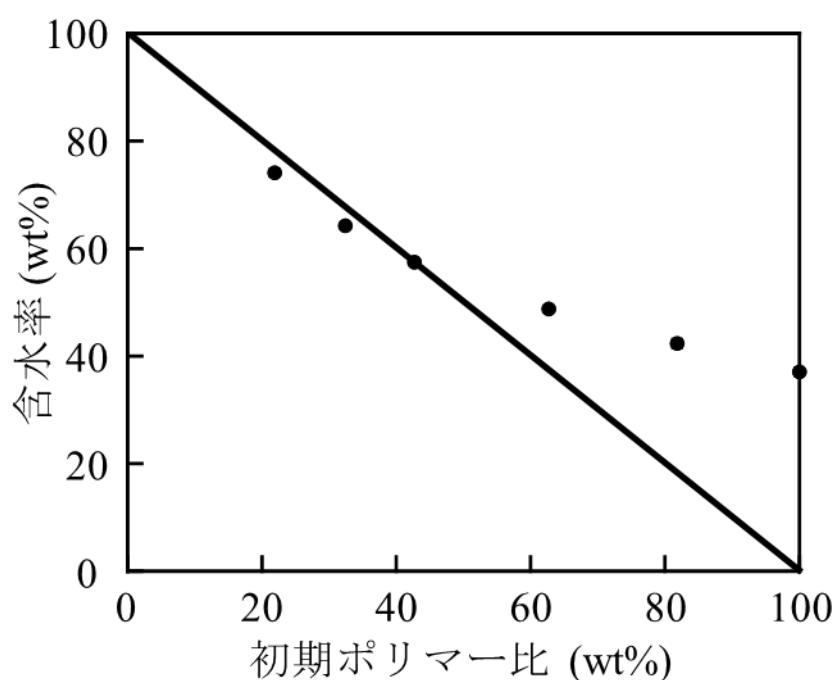
また、膨潤ハイドロゲル (Figure 2-4 (a))において、PEGDA の比率が小さくなるにつれて、ハイドロゲルの色が白濁した。しかし、乾燥ハイドロゲル (Figure 2-4 (b))では PEGDA の比率が小さくても白濁せず無色であった。これは、ハイドロゲルの組成によるサイズの違いと、 $\text{H}_2\text{O}$  と PEGDA の屈折率の差が要因であると考えられる。膨潤ハイドロゲル (Figure 2-4 (a))において、PEGDA の比率が小さいゲルのメッシュサイズは PEGDA と  $\text{H}_2\text{O}$  の相分離により大きくなり、一方で、PEGDA の比率が大きいゲルのメッシュサイズは小さくなったと考えられる。このメッシュサイズの違いと光の波長との相互作用によって一部のゲルが白濁したと考えられる。また、 $\text{H}_2\text{O}$  の屈折率は 1.33、PEGDA の屈折率は 1.47 である。乾燥ハイドロゲル (Figure 2-4 (b))の組成はほぼ PEGDA であり、屈折率の差がほとんどないので無色にみえると考えられる。しかし、膨潤ハイドロゲル (Figure 2-4 (a))の組成は PEGDA と  $\text{H}_2\text{O}$  の 2 組成であることから、屈折率の差より白濁にみえたと考えられる。

### 2-2-2 初期組成比と含水率の関係

式 (1) から算出したハイドロゲルの含水率を Table 2-3 に示し、vol%から wt%に換算した初期組成比と含水率の関係を Figure 2-5 に示した。

**Table 2-3.** ハイドロゲルの含水率 (wt%)

初期組成比 (v/v)	20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
含水率 (wt%)	74.13 ± 0.75	64.27 ± 0.57	57.47 ± 0.61	48.78 ± 0.65	42.36 ± 0.83	37.07 ± 0.74



**Figure 2-5.** 含水率(wt%)と初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, w/w) の関係  
グラフ内の直線は初期組成比の関係を示し、含水率は各初期組成比  
における 3 回の測定結果の平均値である。

初期組成比 20/80、30/70 のハイドロゲルの含水率は初期組成比の H<sub>2</sub>O の比率よりも低くなったが、初期組成比 60/40、80/20、100/0 のハイドロゲルの含水率は初期組成比の H<sub>2</sub>O の比率よりも高くなった。このことから、含水率が直線より下のハイドロゲルは光架橋時に H<sub>2</sub>O が過剰であり、直線より上のハイドロゲルは光架橋時に H<sub>2</sub>O が不足していることを示した。

これらの結果と 2-2-1 の結果を合わせると、初期組成比 20/80、30/70 のハイドロゲルのサイズは、PEGDA が保持できる水分量に対して H<sub>2</sub>O が過剰に存在しているので型の直径より小さくなったと考えられる。

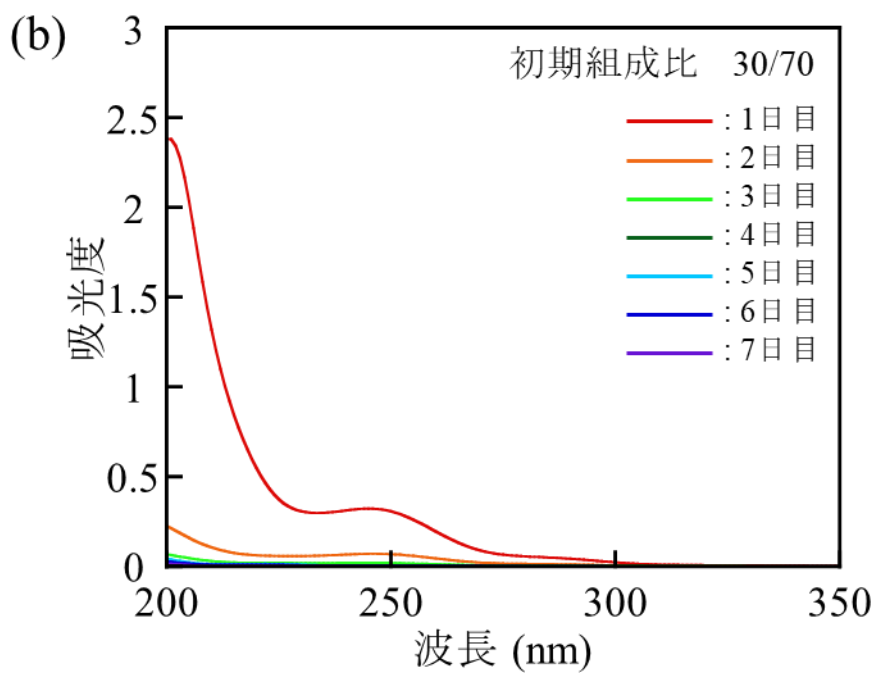
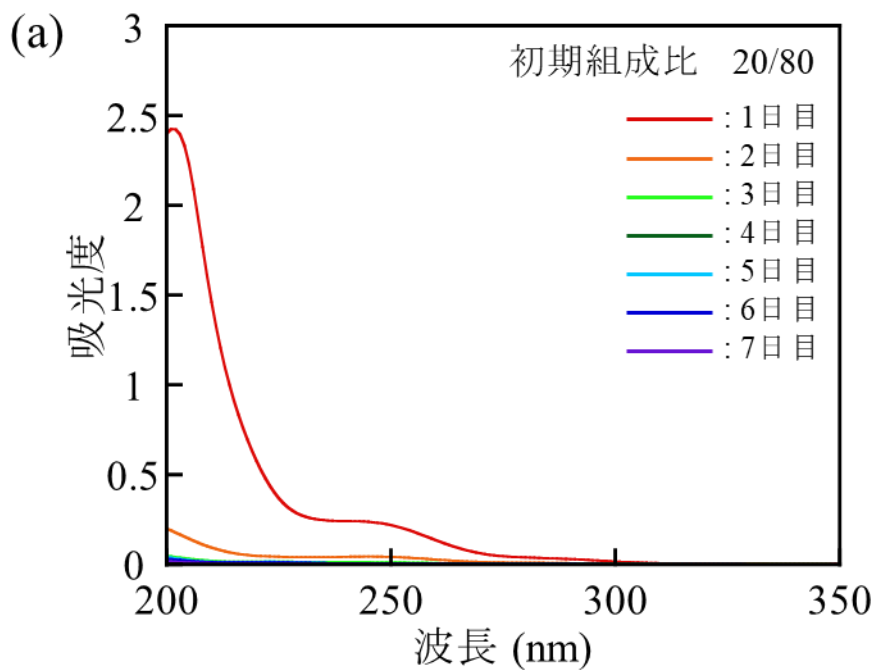


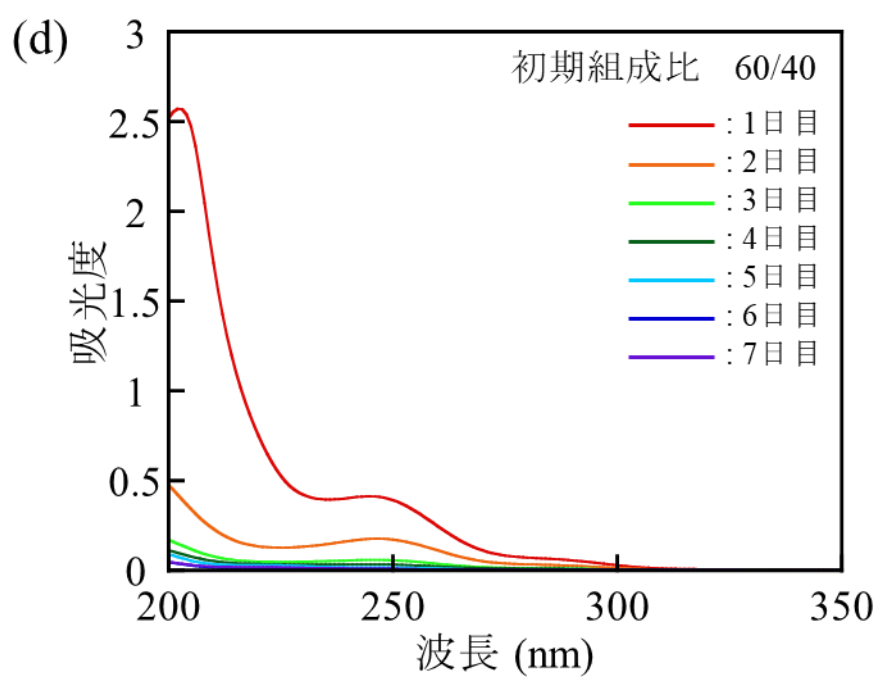
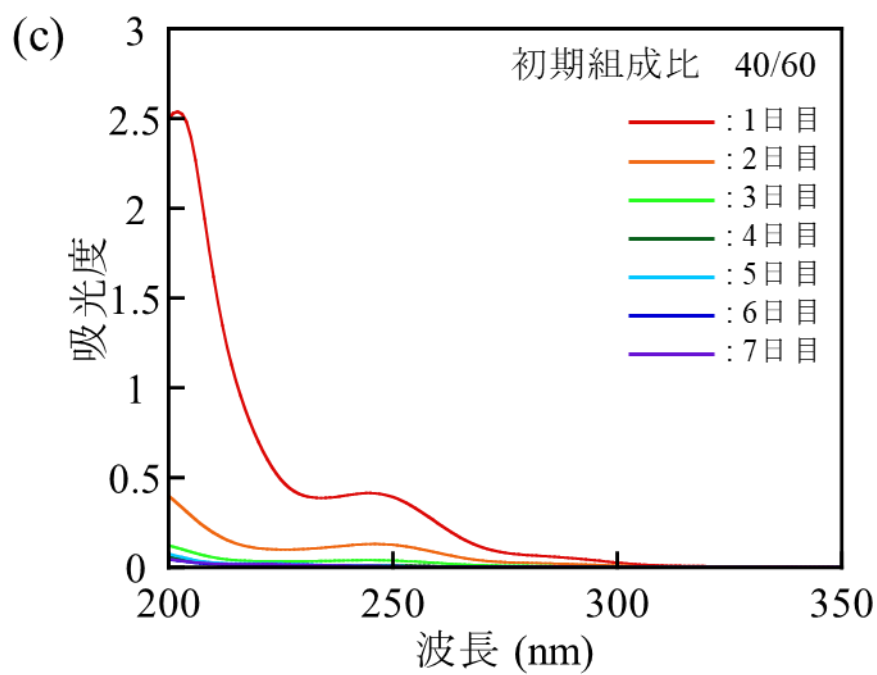
一方で、初期組成比 60/40、80/20、100/0 のハイドロゲルのサイズは、PEGDA が保持できる水分量に対して  $\text{H}_2\text{O}$  が不十分であることから型の直径で光架橋し、Milli-Q 水の交換による吸水によって型の直径より大きくなったと考えられる。また、膨潤によるサイズの変化は、ハイドロゲルの架橋密度に起因していると考えられる。

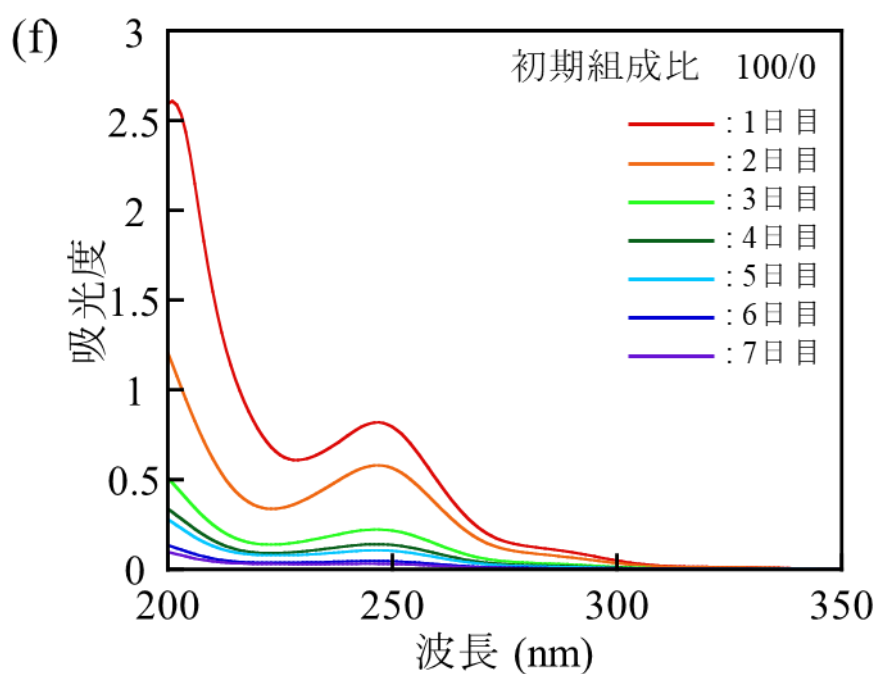
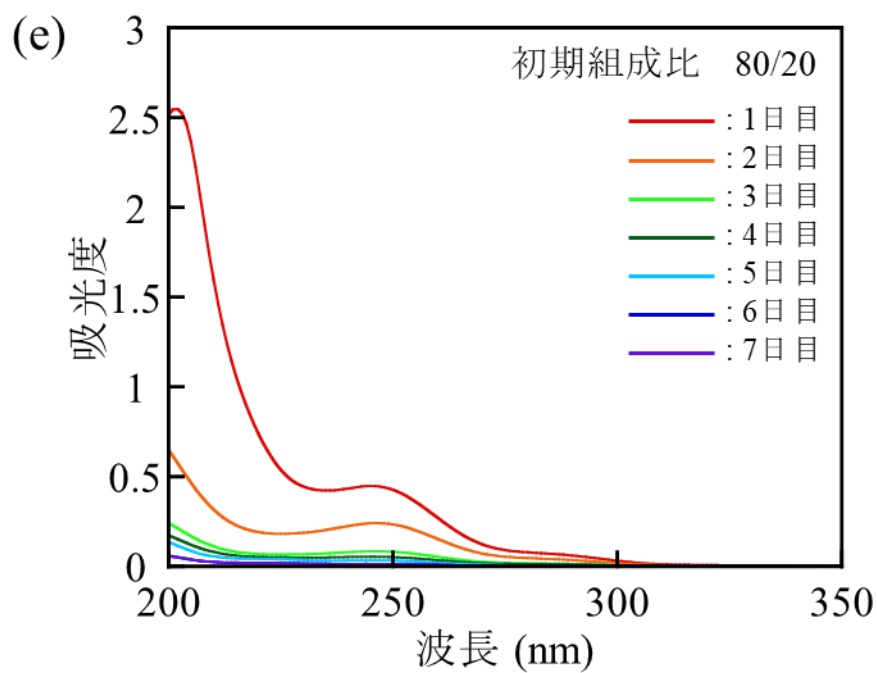
また、初期組成比 40/60 のハイドロゲルは、含水率が直線上にあり、調製後のゲルのサイズが型のサイズと同じであることから、初期組成比を維持したまま調製されたと考えられる。

### 2-2-3 吸光度測定による残存未反応試薬濃度の確認

各初期組成比のハイドロゲルの交換溶液の吸光度測定の結果を Figure 2-6 (a) ~ (f)に示した。







**Figure 2-6.** 日数経過における交換溶液の吸光度変化  
 初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、  
 (d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

各グラフをみると、日数が経過するにつれて吸光度が減少した。ここで、吸光スペクトルの 255 nm のピークに注目する。255 nm はベンゼン環の吸光ピークであり、使用している試料の中では光開始剤である HCPK が唯一ベンゼン環を持つことから、ハイドロゲル中に残存する未反応試薬の濃度の指標になる。

各測定結果の 255 nm の吸光度をまとめ、経過日数 1 日目の吸光度を基準に規格化した結果を Figure 2-7 に示した。

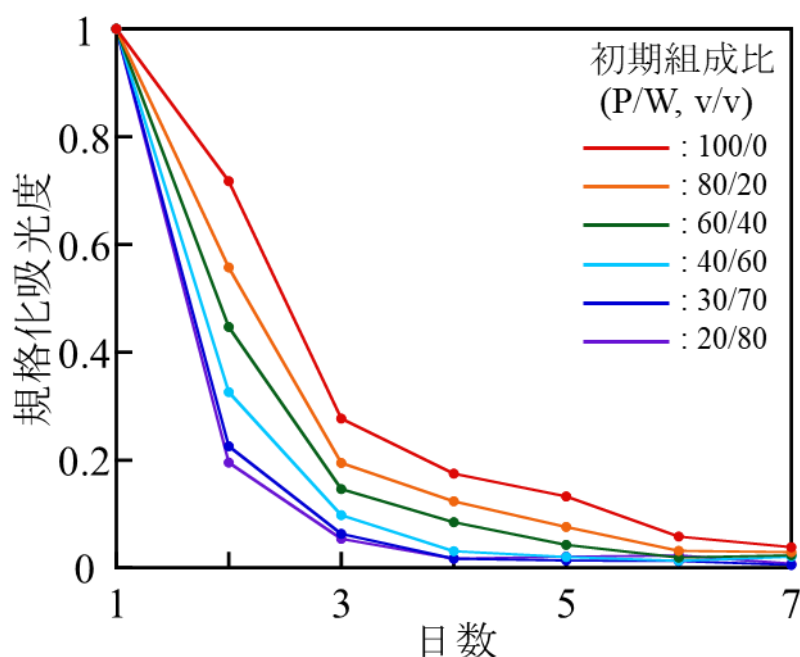


Figure 2-7. 255 nm の規格化吸光度の時間依存性

各初期組成比のグラフをみると、日数が経過するにつれて吸光度は減少し、7 日目には吸光度は 0 近くまで減少した。このことから、7 日間の Milli-Q 水の交換によって、ハイドロゲル中に残存する未反応試薬の抽出がほとんど行われたことが示唆された。

また、初期組成比の H<sub>2</sub>O の比率が大きくなるにつれて規格化吸光度が大きく減少した。これは、ハイドロゲル中に残存している未反応試薬の抽出速度の傾向を示しており、これらの速度の差はゲルのメッシュサイズに依存すると考えられる。

## 2-3 まとめ

ハイドロゲルの調製過程や外観写真、残存未反応試薬濃度の確認から、PEGDA が十分に架橋した、未反応試薬がほとんど残っていないハイドロゲルを調製で来たと考えられる。また、ハイドロゲルの初期組成比と調製後の組成比に差が見られ、このことがハイドロゲルのサイズに影響を与えていることが示唆された。

## 2-4 参考文献

1. H. Ju, B. D. McClockey, A. C. Sagle, V. A. Kusuma, B. D. Freeman., *Journal of Membrane Science*, **330**, 180-188 (2009)  
DOI : 10.1016/j.memsci.2008.12.054
2. H. Li, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Macromolecules*, **38**, 8381-8393 (2005).  
DOI : 10.1021/ma0510136
3. H. Lin, E. V. Wanger, J. S. Swinnea, B. D. Freeman, S. J. Pas, A. J. Hill, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Journal of Membrane Science*, **276**, 145-161 (2006).  
DOI : 10.1016/j.memsci.2005.09.040
4. H. Lin, B.D. Freeman, *Macromolecules*, **38**, 8394-8407 (2005).  
DOI : 10.1021/ma051218e

## 第 3 章

# 示差熱・熱重量同時測定(TG-DTA)および熱重量・質量分析 測定(TG-MS)を用いたポリエチレングリコール ハイドロゲルの組成評価

### 3-1 緒言

第 1 章で述べたように、3 種類の水の高分子に対する相互作用の強さが異なる<sup>1-8)</sup>ということから、相互作用の解離に必要なエネルギーに差が存在すると考え、連続的な温度変化環境にハイドロゲルをおくことで、ハイドロゲルに与えた温度によるエネルギーの差から 3 種類の水の分類と定量化が可能であると予想した。そこで、調製したポリエチレングリコールハイドロゲルで TG-DTA 測定を行い、ハイドロゲルの分解挙動の観点からゲルの組成を検討した。しかし、TG-DTA 測定のみでは重量減量時に発生した成分を特定できないので、TG-MS を用いることで、熱分解による生成物やその生成量を観測し、質量分析の観点からハイドロゲルの組成をより詳細に検討した。

## 3-2 実験

### 3-2-1 試料

測定試料には、第2章で調製したハイドロゲル(厚さ 1 mm、直径 48 mm の型で調製)を用いた。

### 3-2-2 装置

3-2-2-1 示差熱重量同時測定装置 TG/DTA6200 (セイコーインスツルメンツ株式会社)

昇温過程におけるハイドロゲルの減少重量を測定するために使用した。測定条件は、昇温速度 5 °C/min、温度範囲 20 °C ~ 500 °C、保持時間 20 分、大気雰囲気下、測定回数 1 回/1 組成、試料の初期組成比 6 種類で行った。



**Figure 3-1.** 示差熱重量同時測定装置  
TG/DTA6200

3-2-2-2 示差熱天秤 TG-DTA2020SA (ブルカー・エイエックスエス)、質量分析装置 MS9610 (ネッチ・ジャパン)

TG-DTA 測定では評価できない熱分解によって生じる成分やその生成量を評価するために使用した。測定条件は、昇温速度 5 °C/min、温度範囲 室温 ~ 500 °C、保持時間 20 分、He (不活性雰囲気) 150 mL/min、測定質量数 (m/z) 4 ~ 200、測定回数 1 回/1 組成、試料の初期組成比 3 種類 (30/60, 60/40, 80/20) で行った。



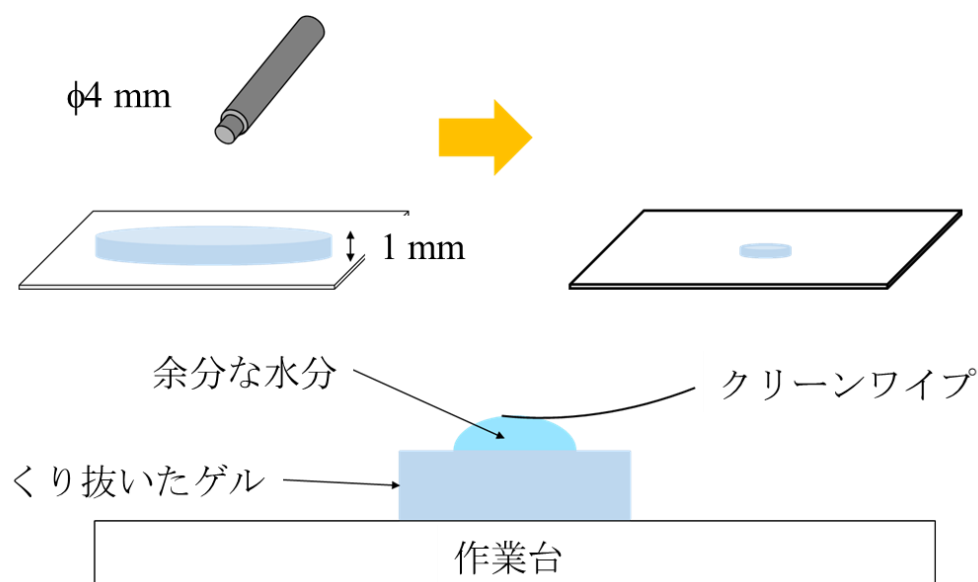
### 3-2-3 手順

#### 3-2-3-1 TG-DTA 測定

調製したハイドロゲル (厚さ : 1 mm、直径 : 48 mm の型で調製) を直径 4 mm の穴抜きポンチでくり抜き、ゲルの表面に付着している余分な水分を取り除いた(Figure 3-2)。その後、Al オープン型試料容器 (品番 : GAA-0068、直径 : 5.2 mm、高さ : 2.5 mm、日立ハイテクサイエンス) に入れ、TG-DTA 測定を行った。

#### 3-2-3-2 TG-MS 測定

調製したハイドロゲル (厚さ : 1 mm、直径 : 48 mm の型で調製) を直径 4 mm の穴抜きポンチでくり抜き、ゲルの表面に付着している余分な水分を取り除いた。その後、Al パンに入れ、TG-MS 測定を行った。(本測定に関しては、株式会社 東ソー分析センターに依頼分析を行うことで実施した。)

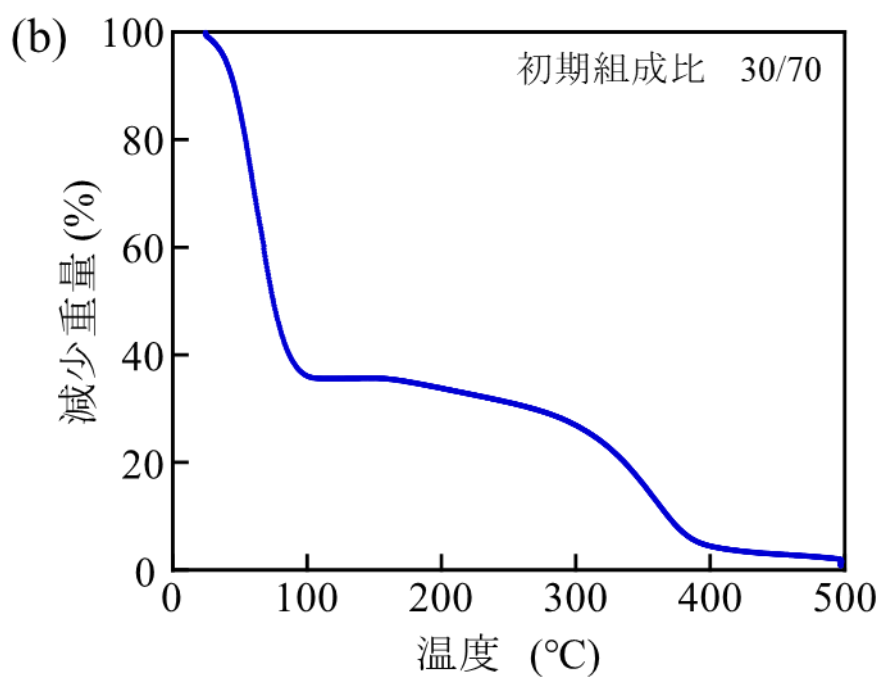
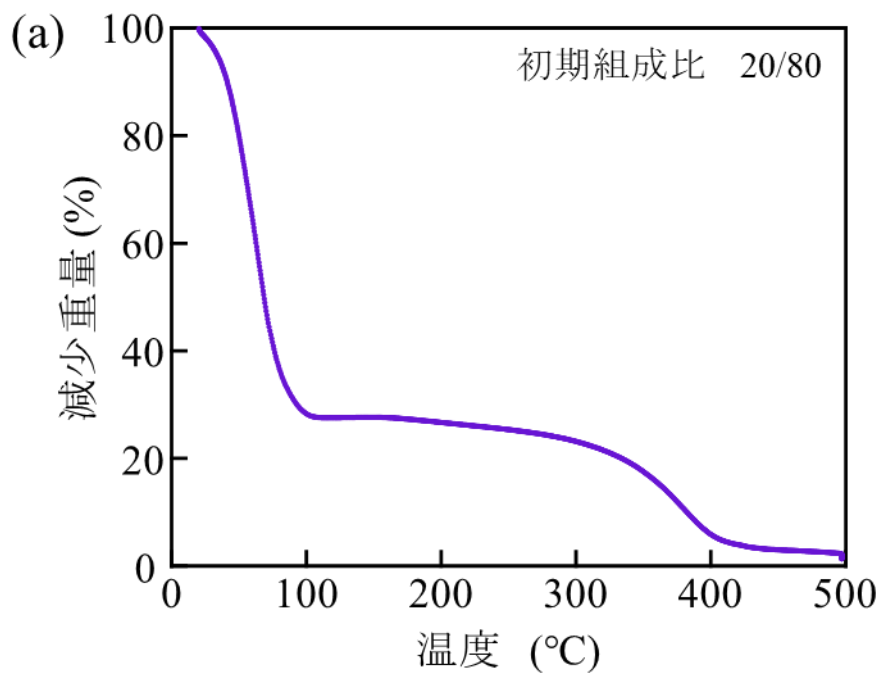


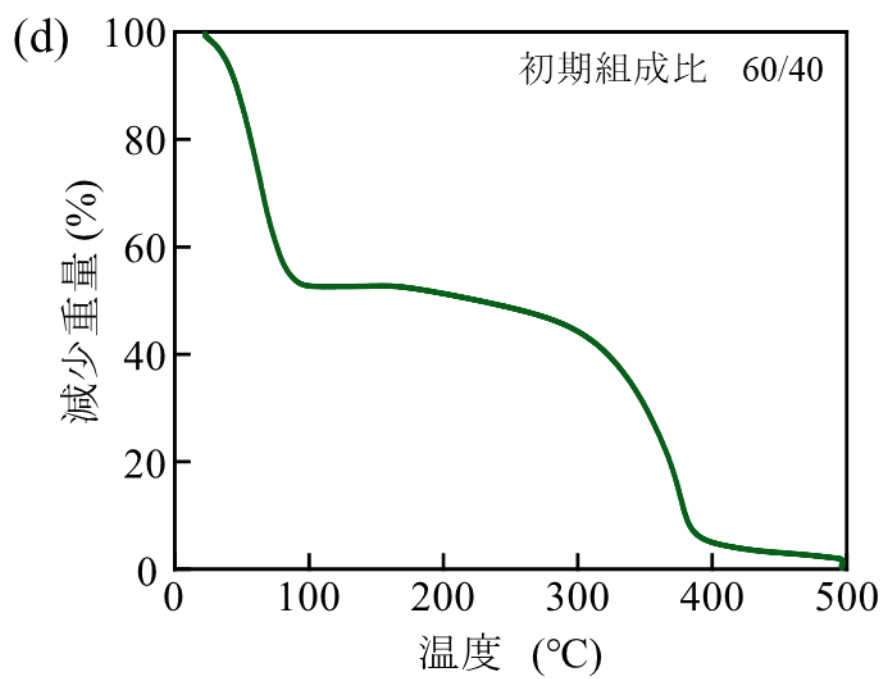
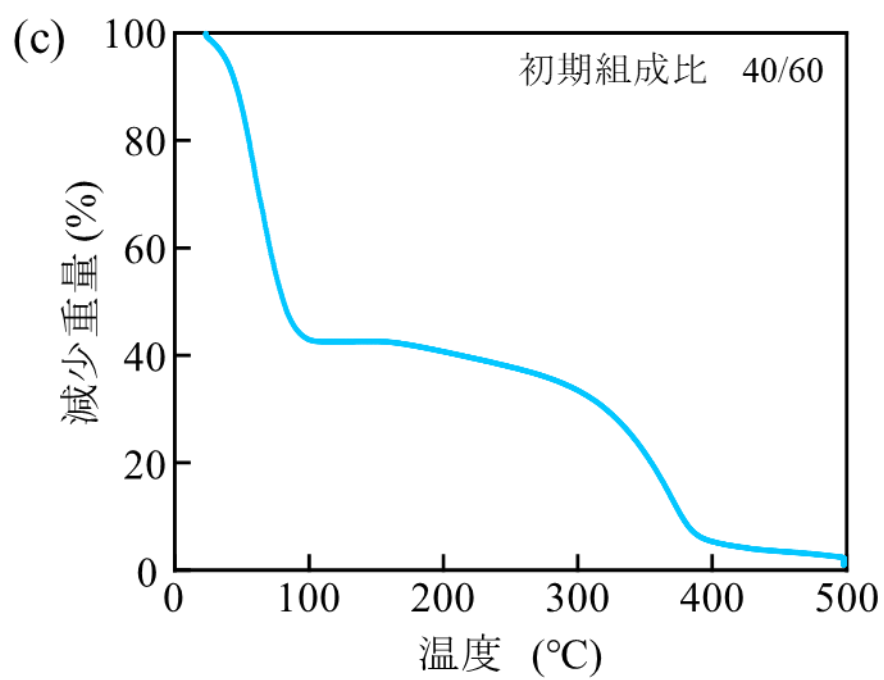
**Figure 3-2.** 測定手順の概略

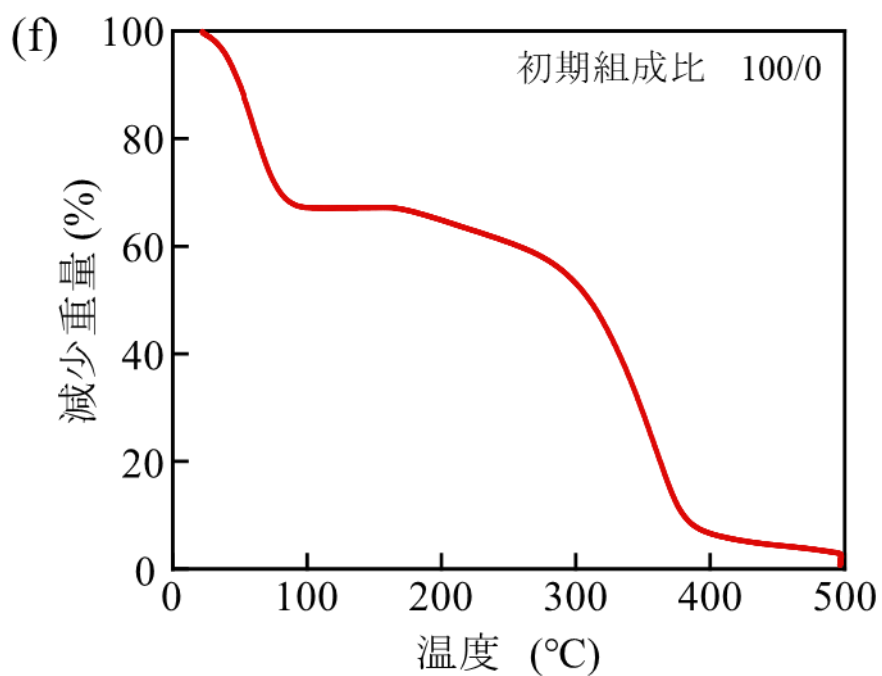
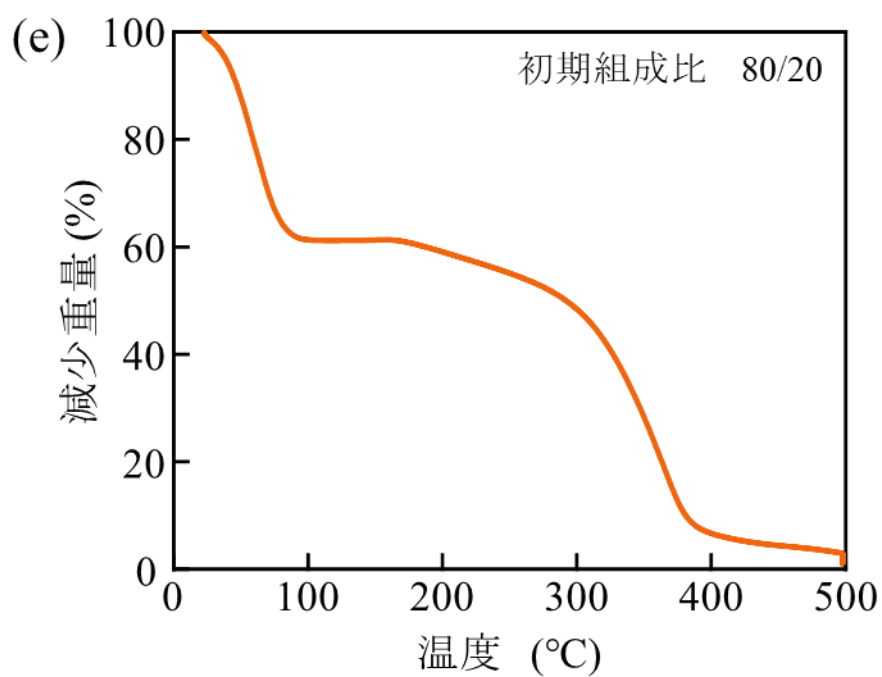
### 3-3 結果・考察

#### 3-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲルの分解挙動と温度の関係

Figure 3-3 (a) ~ (f)に TG-DTA 測定による温度変化とポリエチレングリコールハイドロゲルの減少重量の関係を初期組成比ごとに示した。

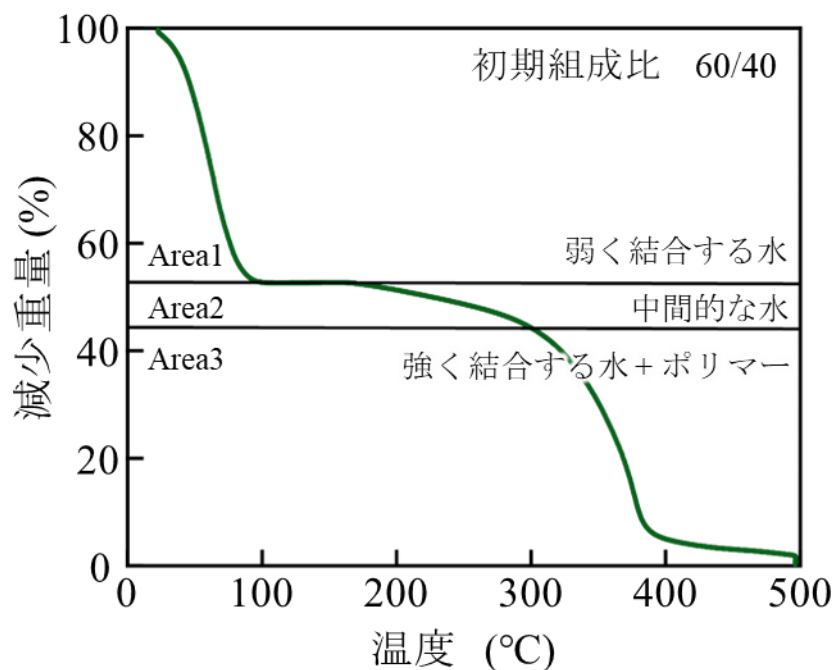






**Figure 3-3.** 温度変化とポリエチレングリコールハイドロゲルの減少重量の関係  
初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

TG-DTA 測定の結果に接線を引き、接点の交点から測定結果を 3 つの Area に分けた。Figure 3-4 はその典型的な結果を示しており、すべての組成における解析結果は Figure S1 (a) ~ (f)に示した。

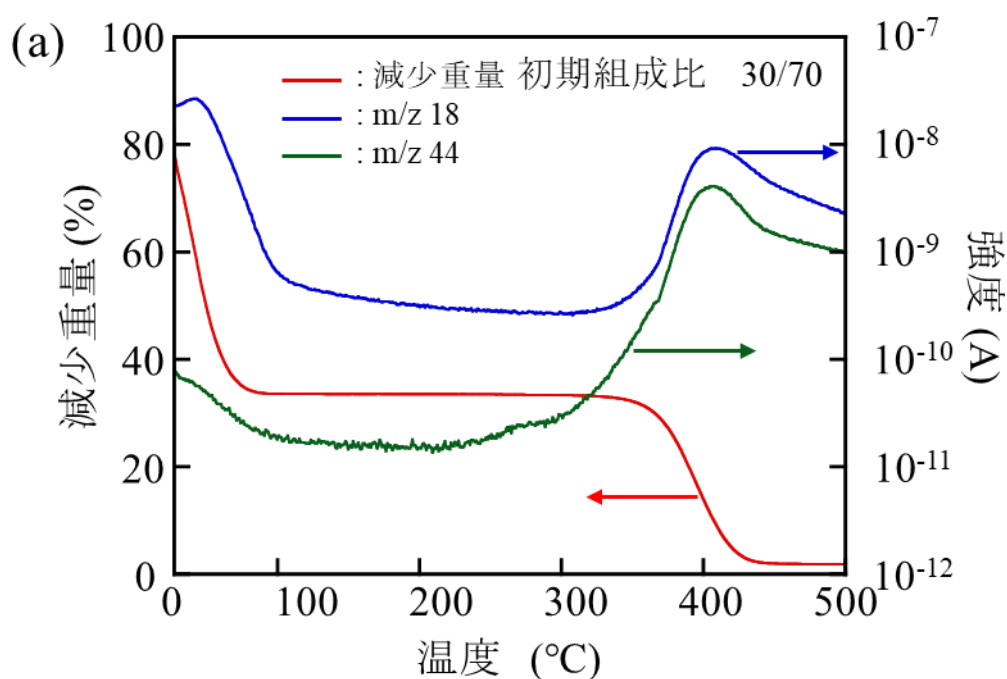


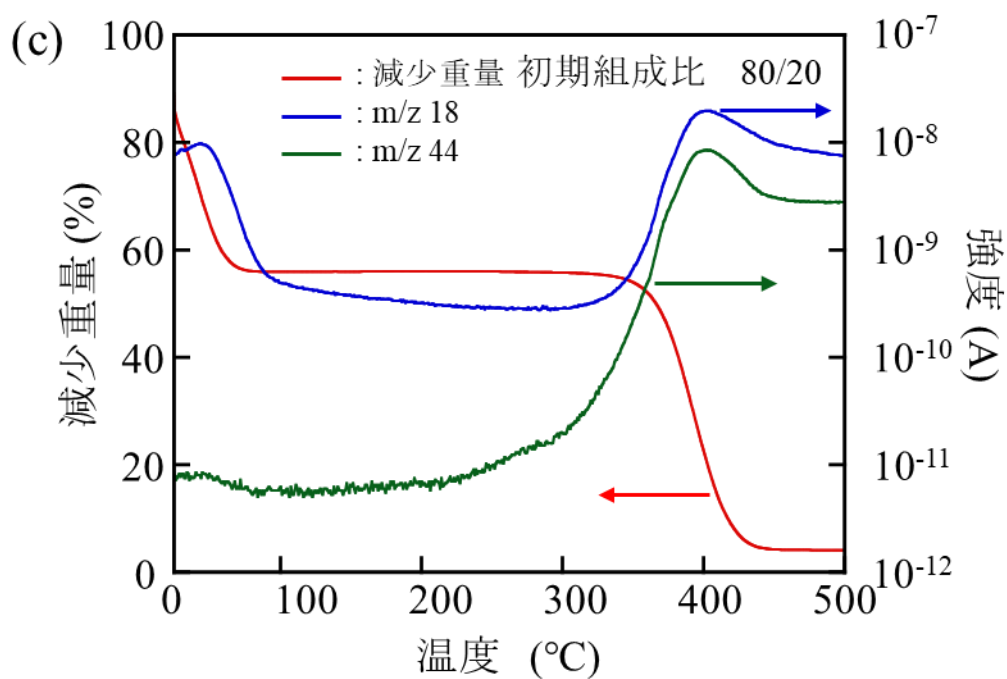
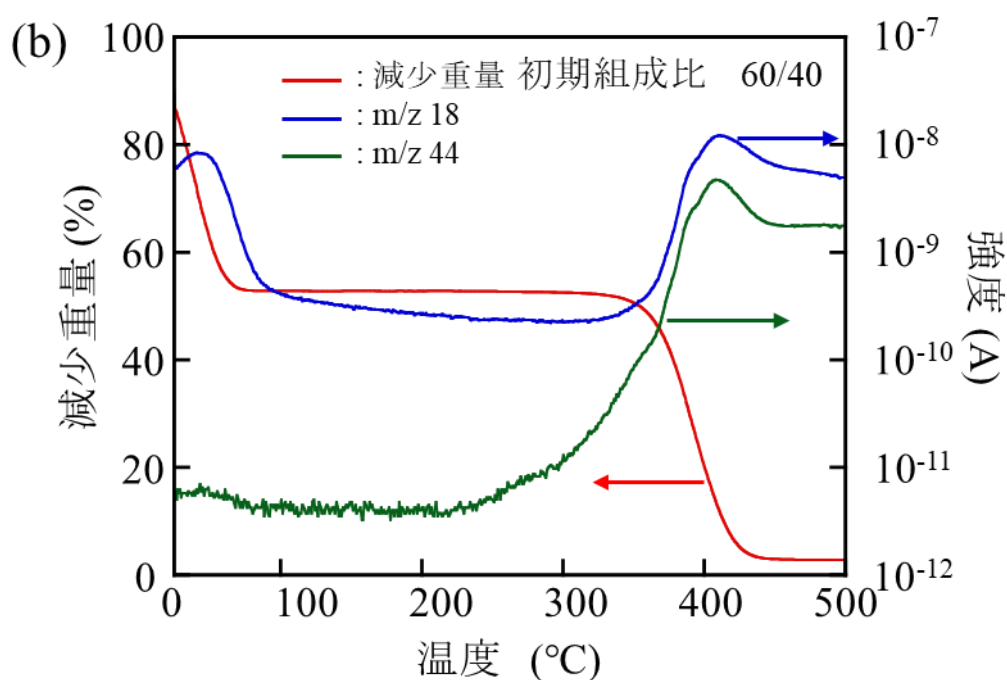
**Figure 3-4.** TG-DTA 測定の結果のデータ解析結果の一例  
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は 60/40 である。

Area 1 は、100 °C 以下の温度域であることから高分子に対して弱く結合する水の領域、Area 3 は、PEGDA の熱分解温度<sup>9)</sup>以上であることから強く結合する水と高分子の領域、Area 2 は、2 領域の間であることから中間的な水の領域であると仮説を立てた。

### 3-3-2 質量分析によるポリエチレングリコールハイドロゲルの組成の評価

3-3-1 の仮説を検証するために、TG-DTA 測定から得られた領域の組成を減少重量と質量分析の観点から評価した。そのために、初期組成比 30/60、60/40、80/20 のポリエチレングリコールハイドロゲルで TG-MS 測定を行い、Figure 3-5 (a) ~ (c)に結果を示した。主に、 $m/z$  18 は水、 $m/z$  44 は PEGDA の熱分解によって生じた生成物に由来すると考えられる。

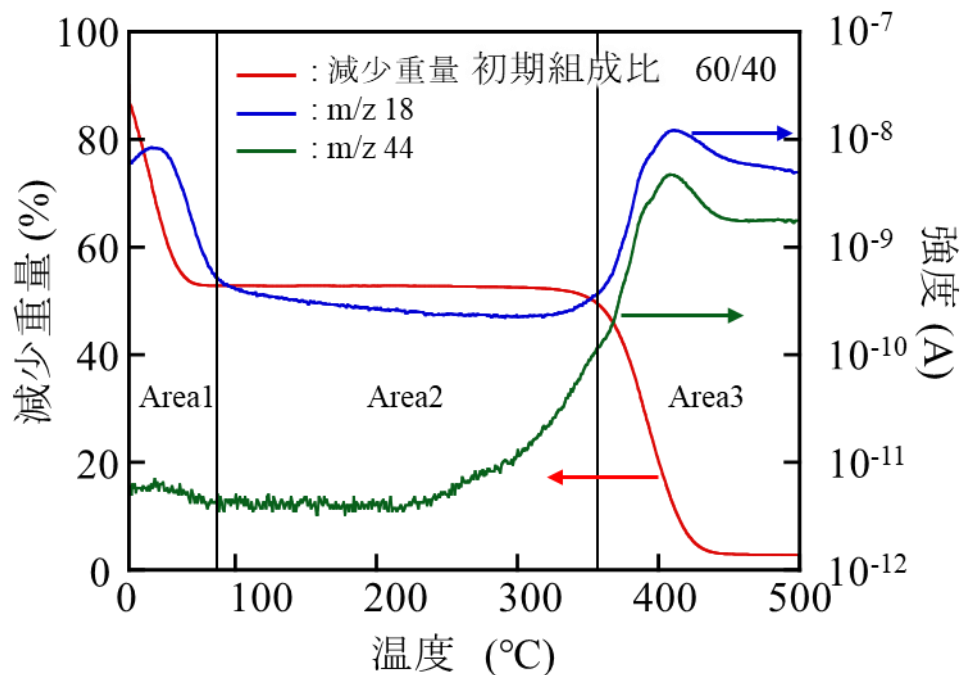




**Figure 3-5.** 温度変化における、ポリエチレングリコールハイドロゲルの減少重量と分析質量の関係

初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 30/70、(b) 60/40、(c) 80/20 である。

3-3-1 と同様に、TG-MS の結果の  $m/z$  18 の曲線に接線を引き、接点の交点から測定結果を 3 つの Area に分けた。Figure 3-6 はその典型的な結果を示しており、すべての組成における解析結果は Figure S2 (a) ~ (c) に示した。



**Figure 3-6.** TG-DTA 測定の結果のデータ解析結果の一例  
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は 60/40 である。

Figure 3-6 の  $m/z$  18 の曲線に注目した。まず、Area 1 では、100 °C 以下の温度域で  $m/z$  18 の曲線のピークしか見られていないことから水の蒸発・解離領域であると考えられる。

次に、Area 2 では、ハイドロゲルの減少重量の曲線に変化がみられないので、 $m/z$  18 の曲線の減少は TG-MS 測定のバックグラウンドによるものであり、水の蒸発・解離領域ではないと考えられる。

最後に、Area 3 では、PEGDA の熱分解温度<sup>9)</sup>以上であることと、 $m/z$  18、 $m/z$  44 の曲線がともにピークを示していることから、高分子の熱分解によって生じた生成物の領域であると考えられる。つまり、3-3-1 の仮定とは異なり、水に関連する領域と考えられるのは Area1 だけであり、3 種類の水の定量化ができないことが示唆された。



### 3-4 まとめ

3 種類の水の高分子に対する相互作用の強さが異なるということから、TG-DTA 測定と TG-MS 測定を通して 3 種類の水の分類と定量化が可能であると予想した。しかしながら、ハイドロゲルの分解挙動と質量分析からゲルの組成を評価すると、水については室温～100 °Cまでの温度域でほぼ単一の減少としてしか観測されず、弱く結合する水、中間的な水、強く結合する水を明確に区分した評価には至らないことが示唆された。

### 3-5 参考文献

1. Tanaka, M. *The Chemical Society of Japan*, **60**, 250-253 (2012).  
DOI : 10.20665/kakyoshi.60.6\_250
2. M. Tanaka, *日本接着学会誌*, **51**, 423-433 (2015).  
DOI : 10.11618/adhesion.51.423
3. M. Tanaka, S. Kobayashi, D. Murakami, F. Aratsu, A. Kashiwazaki, T. Hoshiba, K. Fukushima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **92**, 2043-2057 (2019).  
DOI : 10.1246/bcsj.20190274
4. M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **68A**, 684-695 (2004).  
DOI : 10.1002/jbm.a.20088
5. M. Tanaka, T. Motomura, N. Ishii, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki, T. Hatakeyama, *Polymer International*, **49**, 1709-1713 (2000).  
DOI : 10.1002/1097-0126(200012)49:12<1709::AID-PI601>3.0.CO;2-L
6. R. Koguchi, K. Jankova, N. Tanabe, Y. Amino, Y. Hayasaka, D. Kabayashi, T. Miyajima, K. Yamamoto, M. Tanaka, *Biomacromolecules*, **20**, 2265-2275 (2019).  
DOI : 10.1021/acs.biomac.9b00201
7. 田中賢, *高分子論文集*, **60**, 415-427 (2003).  
DOI : 10.1295/koron.60.415
8. T. Hatakeyama, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2077-2082 (2010).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2009.12.018
9. G. Ma, X. Zhang, J. Han, G. Song, J. Nie, *International Journal of Biological Macromolecules*, **45**, 499-503 (2009).  
DOI : 10.1016/j.ijbiomac.2009.08.007

## 第 4 章

# 示差走査熱量測定(DSC)を用いたポリエチレングリコール ハイドロゲル中の水和水評価

### 4-1 緒言

熱的挙動の観点から、高分子材料中の水和水は高分子との相互作用の強さから自由水、中間水、不凍水の3種類に分類され则认为られている<sup>1,3-9)</sup>。不凍水は-100℃でも凍らない性質からDSC測定では熱的挙動を観測できない。また、熱量測定において、自由水と中間水は様々な熱的挙動を示すと述べられている<sup>10)</sup>。そこで、調製したポリエチレングリコールハイドロゲルでDSC測定を行い、熱的挙動の観点から、組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。

## 4-2 実験

### 4-2-1 試料

測定試料には、第2章で調製したハイドロゲル (厚さ 1 mm、直径 48 mm の型で調製) を用いた。

### 4-2-2 装置

#### 4-2-2-1 示差走査熱量計 DSC6100 (セイコーインスツルメンツ株式会社)

ハイドロゲル中の3種類の水の熱的挙動の評価のために使用した。測定条件は、温度範囲 50 °C ~ -120 °C、保持時間 20 min、降温速度 1 K/min、昇温速度 1 K/min、N<sub>2</sub> 流量 50 mL/min、試料の初期組成比 6 種類で行った。



Figure 4-1. 示差走査熱量計 DSC6100

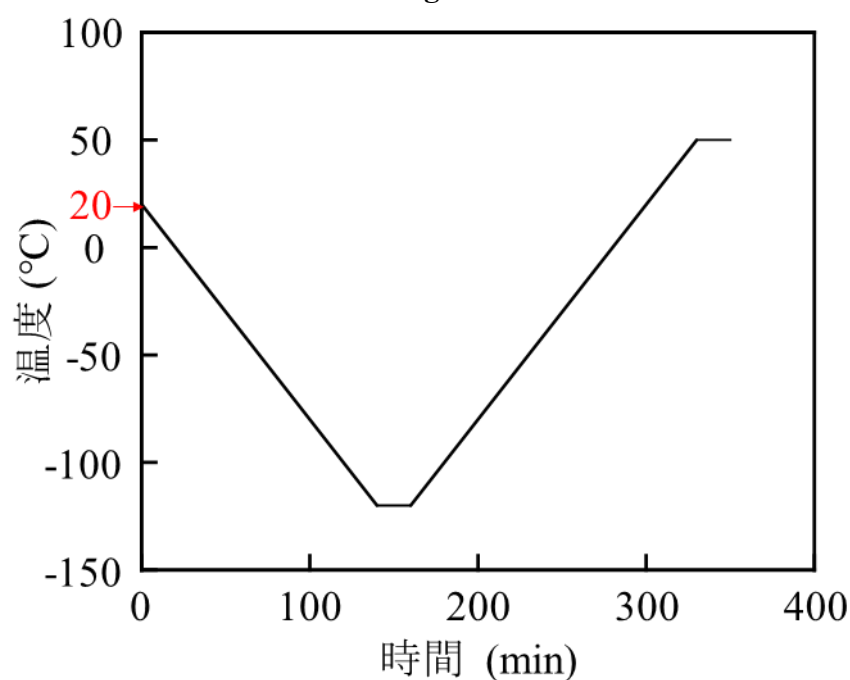


Figure 4-2. DSC 測定における温度プログラム

#### 4-2-3 手順

調製したハイドロゲル (厚さ 1 mm、直径 48 mm の型で調製) を直径4 mm の穴抜きポンチでくり抜き、ゲルの表面に付着している余分な水分を取り除いた。その後、Al 簡易密封容器 (カバー付き、品番 : GCA-0052、容積 : 7.5 mL、直径 : 6.8 mm、高さ : 2.6 mm、日立ハイテクサイエンス) に入れ、DSC 測定を行った。

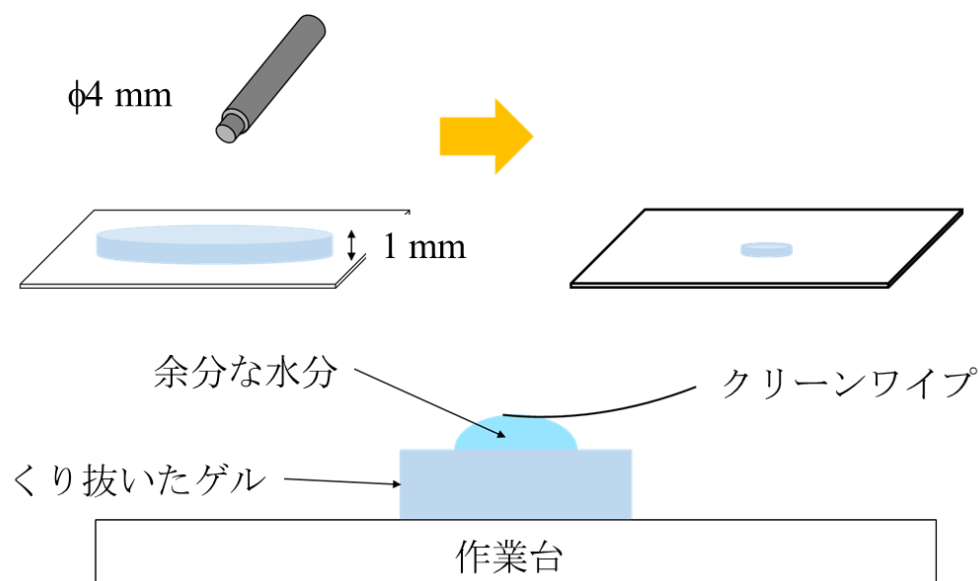
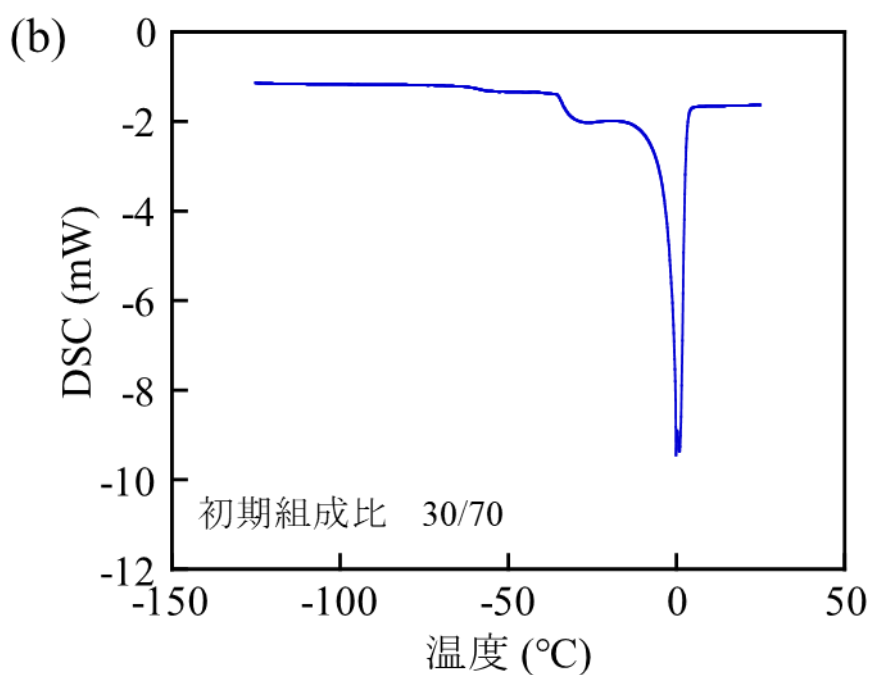
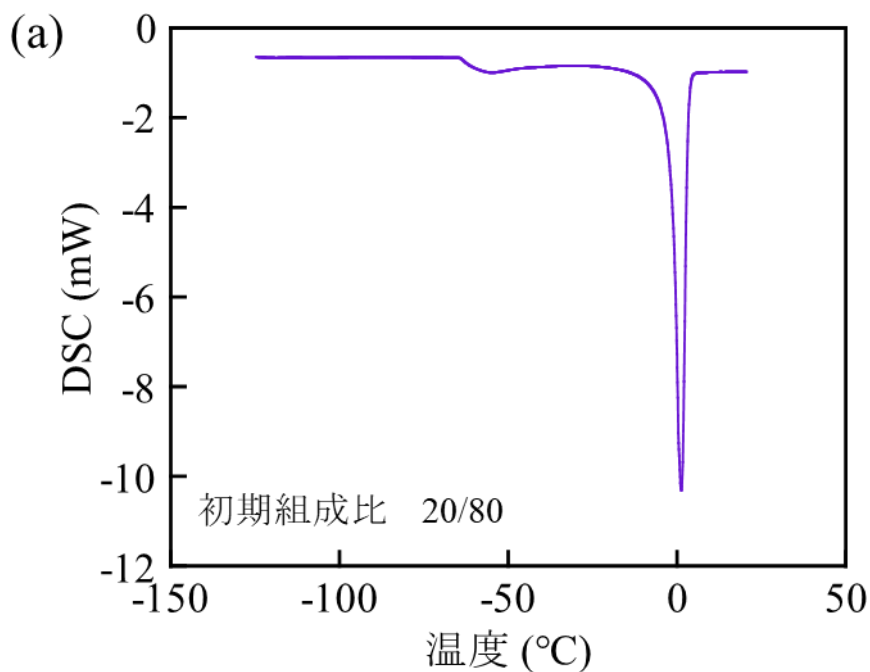


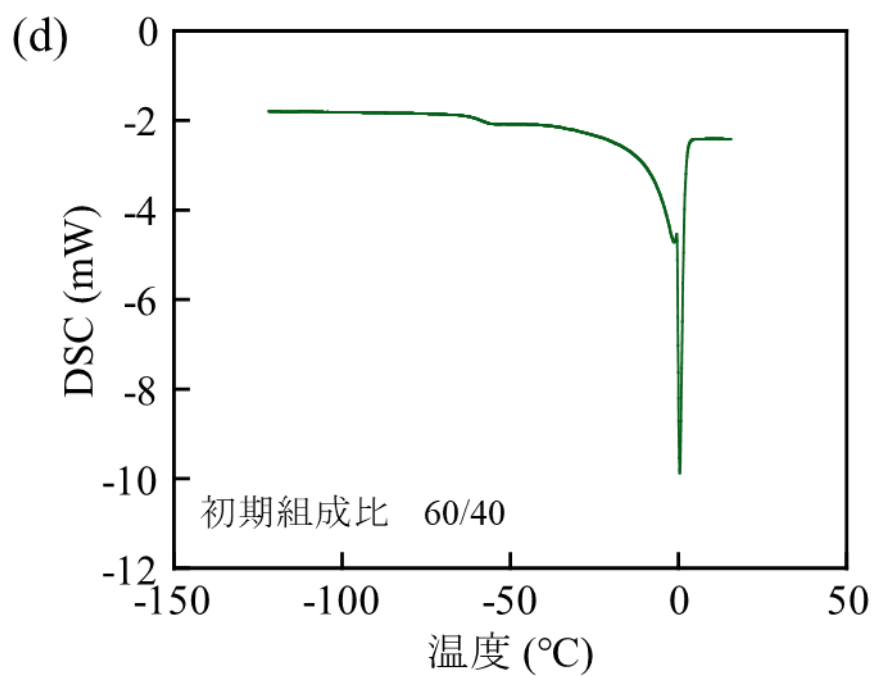
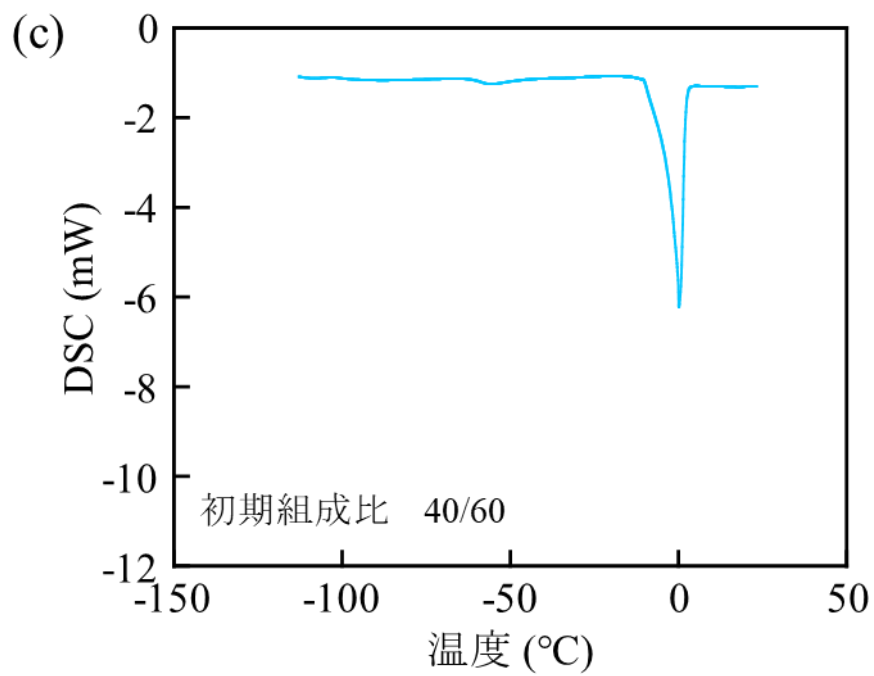
Figure 4-3. 測定手順の概略

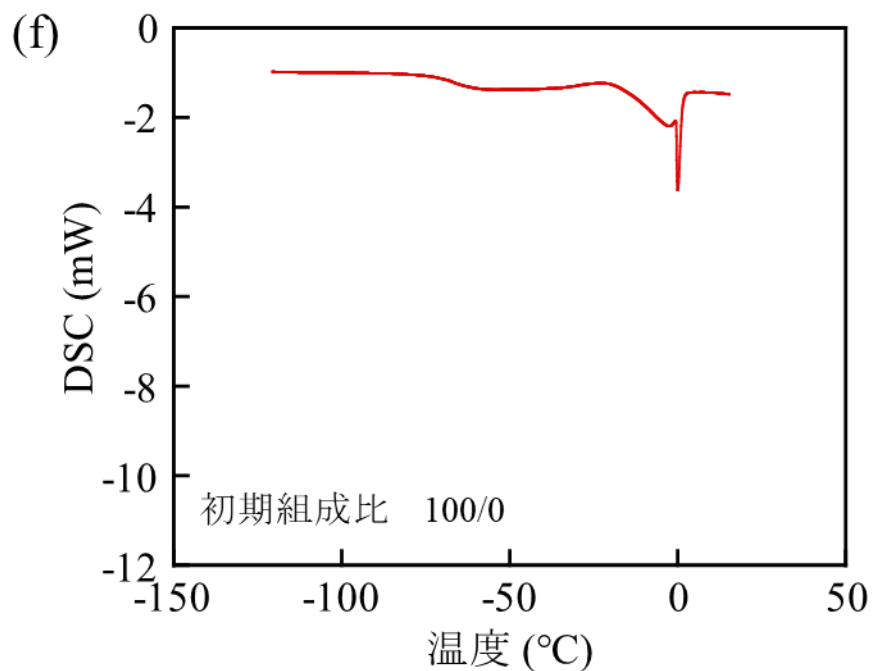
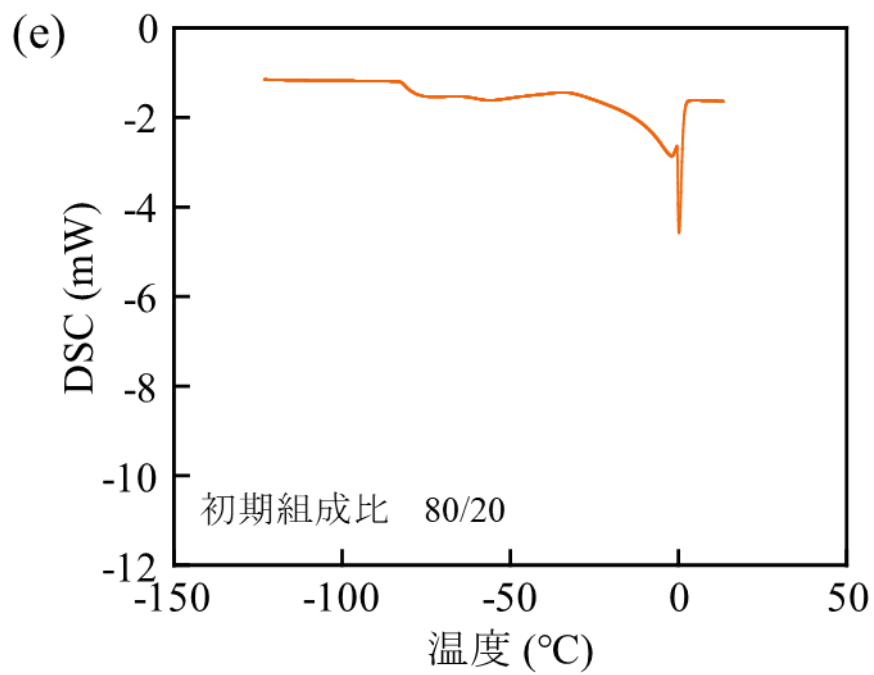
## 4-3 結果・考察

### 4-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲル中の水の熱的挙動と温度の関係

初期組成比ごとにおける、昇温過程の DSC カーブを Figure 4-4 (a) ~ (f) に、0 °C 付近の低温融解ピーク面積を Table 4-1 に示した。降温過程のグラフは Figure S3 (a) ~ (f) に示した。







**Figure 4-4.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの昇温過程における DSC カーブの温度依存性  
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、  
(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

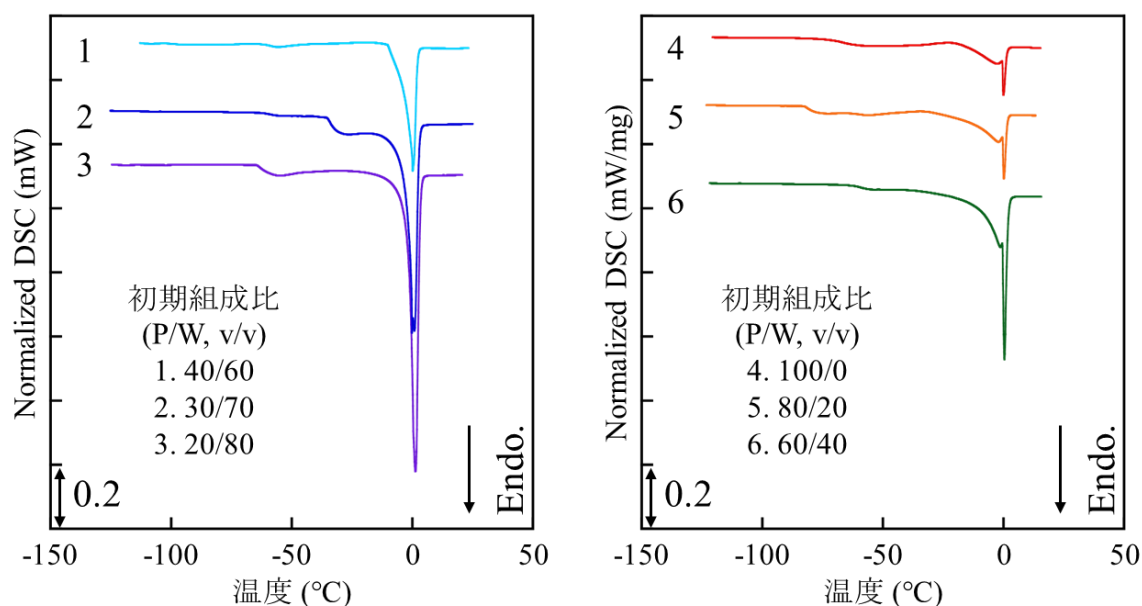
**Table 4-1.** DSC カーブの 0 °C 付近のピーク面積

初期組成比 (v/v)		20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
融解エネルギー (mJ/mg)	中間的な水	208	160	109	71.75	56.1	28.82
	弱く結合する水				42.25	14.6	10.68

(a)、(b)、(c)の DSC カーブにおいて、0 °C 付近で融解ピークがみられた。弱く結合する水の性質から、0 °C 付近の融解ピークは弱く結合する水である。しかし、PEGDA の比率が大きくなるにつれて低温側にかけて DSC カーブが広がっていることから、弱く結合する水だけでなく中間的な水の融解ピークも含まれていると考えられるが、これらの DSC カーブからは分けることはできない。

また、融解エネルギーが水に由来するものであることから、融解エネルギーの大きさは含水率に比例することが確認できた。

一方で、(d)、(e)、(f)の DSC カーブにおいて、0 °C から低温側に 2 つの融解ピークがみられた。弱く結合する水の性質から 0 °C 付近の融解ピークは弱く結合する水であり、強く結合する水の熱的挙動は観測されないことから、0 °C より低温側の融解ピークは中間的な水の融解ピークであると考えられる。また、融解エネルギーの大きさが含水率に比例することも確認できた。



**Figure 4-5.** 昇温過程におけるハイドロゲルの DSC カーブ (規格化) の比較

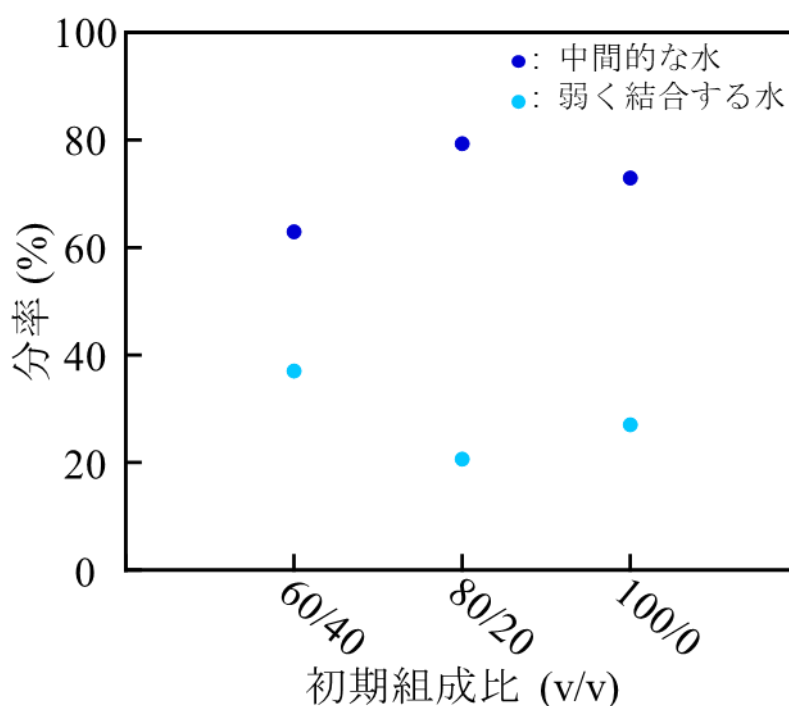


#### 4-3-2 融解エネルギーによる2種類の水と初期組成比の関係

2種類の水の融解エネルギーの分率はそれぞれの水の含水率に対応すると考えられるので、(d)、(e)、(f)のDSCカーブにおける2種類の水の融解エネルギー (Table 4-1) の分率を Table 4-2 に示し、初期組成比と分率の関係を Figure 4-6 に示した。

**Table 4-2.** 2種類の水の融解エネルギーの分率

初期組成比 (v/v)		60/40	80/20	100/0
分率	中間的な水	62.94	79.35	72.96
(%)	弱く結合する水	37.06	20.65	27.04



**Figure 4-6.** 融解エネルギーの分率 (%)と初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, v/v) の関係

PEGDA の比率が増えるにつれて、弱く結合する水の含水率は減少し、中間的な水の含水率は増加する傾向がみられた。これは、高分子に対する相互作用の違いが要因であると考えられる。しかしながら、80/20 は他の2つの初期組成比とは異なる挙動を示したが、要因は未解明であり、今後、詳細な検討が必要と考える。

#### 4-4 まとめ

熱量測定において、2種類の水が振る舞う熱的挙動の観点から、組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。測定結果のDSCカーブの昇温過程より、0℃付近から低温側にかけて水の融解ピークが観測され、ピーク面積から算出した融解エネルギーより、一部の組成比では保持された水の種類とその比率が明らかとなった。

#### 4-5 参考文献

1. Tanaka, M. *The Chemical Society of Japan*, **60**, 250-253 (2012).  
DOI : 10.20665/kakyoshi.60.6\_250
2. 上平恒編, 水とは何か-ミクロに見たふるまい-〈新装版〉, 講談社, 2009.  
ISBN : 978-4-06-257646-8
3. M. Tanaka, *日本接着学会誌*, **51**, 423-433 (2015).  
DOI : 10.11618/adhesion.51.423
4. M. Tanaka, S. Kobayashi, D. Murakami, F. Aratsu, A. Kashiwazaki, T. Hoshiba, K. Fukushima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **92**, 2043-2057 (2019).  
DOI : 10.1246/bcsj.20190274
5. M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **68A**, 684-695 (2004).  
DOI : 10.1002/jbm.a.20088
6. M. Tanaka, T. Motomura, N. Ishii, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki, T. Hatakeyama, *Polymer International*, **49**, 1709-1713 (2000).  
DOI : 10.1002/1097-0126(200012)49:12<1709::AID-PI601>3.0.CO;2-L
7. R. Koguchi, K. Jankova, N. Tanabe, Y. Amino, Y. Hayasaka, D. Kabayashi, T. Miyajima, K. Yamamoto, M. Tanaka, *Biomacromolecules*, **20**, 2265-2275 (2019).  
DOI : 10.1021/acs.biomac.9b00201
8. 田中賢, *高分子論文集*, **60**, 415-427 (2003).  
DOI : 10.1295/koron.60.415
9. T. Hatakeyama, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2077-2082 (2010).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2009.12.018
10. M. GEMMEI-IDE, S. KAGAYA, *オレオサイエンス*, **20**, 329-336 (2020).  
DOI : 10.5650/oleoscience.20.329

## 第 5 章

# フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いたポリエチレン グリコールハイドロゲル中の水和水評価

### 5-1 緒言

3 種類の水の高分子に対する相互作用の強さが異なる<sup>1-8)</sup>ということから、それぞれの水の-OH 基の伸縮振動のふるまいに差が見られると予想した。そこで、分子の振動による赤外線吸収スペクトルを測定することで分子構造を分析する FT-IR 測定という手法があり、さらに、本測定で使用するハイドロゲルが分厚いことから、FT-IR 測定の 1 種である ATR 法を使用した。本章では、調製したポリエチレングリコールハイドロゲルで ATR 法を行い、-OH 基の伸縮振動の吸収スペクトルの振動波数の観点から組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。

## 5-2 実験

### 5-2-1 試料

測定試料には、第2章で調製したハイドロゲル(厚さ 5 mm、直径 25 mm の型で調製)を用いた。

### 5-2-2 装置

#### 5-2-2-1 PerkinElmer Spectrum 100 FTIR

ハイドロゲル中の3種類の水の吸収スペクトルを測定するために使用した。測定条件は、分解能  $4\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 10 スキャン/1 組成、室温、試料の初期組成比 6 種類で行った。



Figure 5-1. PerkinElmer Spectrum 100 FTIR

### 5-2-3 手順

大気雰囲気下でバックグラウンド測定を行った。その後、ハイドロゲルを装置のクリスタルの上に乗せ、治具でハイドロゲルとクリスタルの接触を調節し、ATR 測定を行った。ハイドロゲルは測定直前に保存している水槽から取り出し、表面の余分な水分を取り除いた。

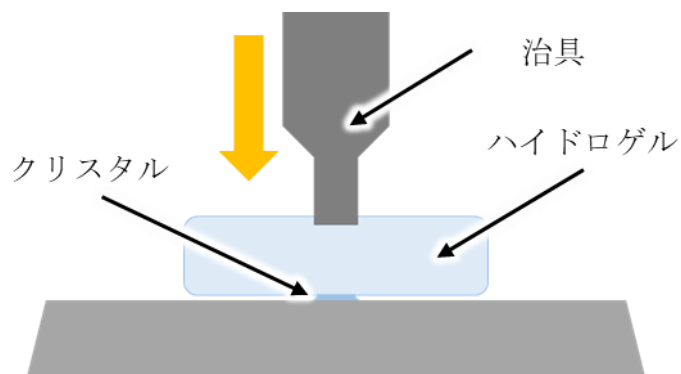
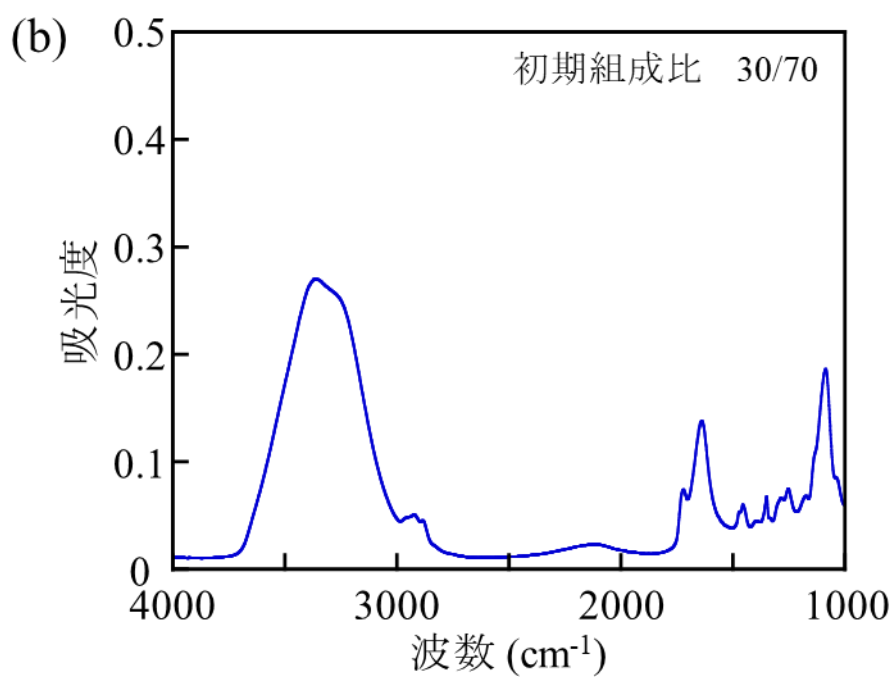
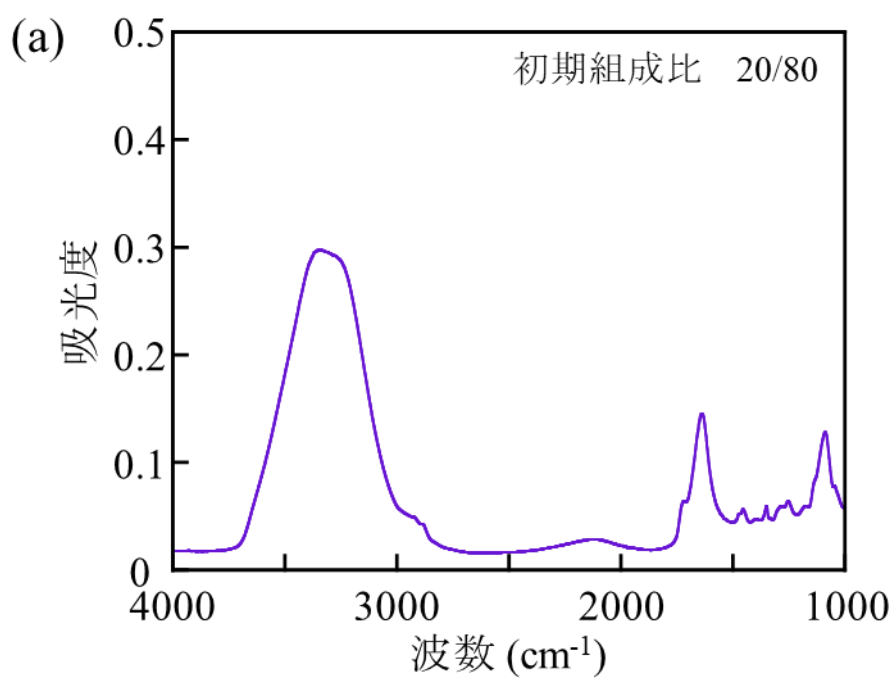


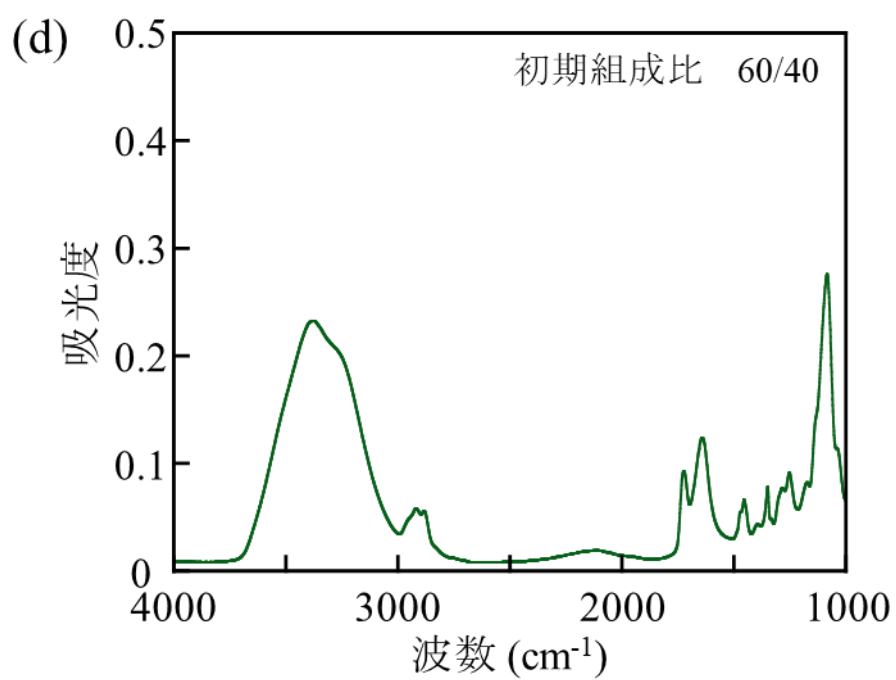
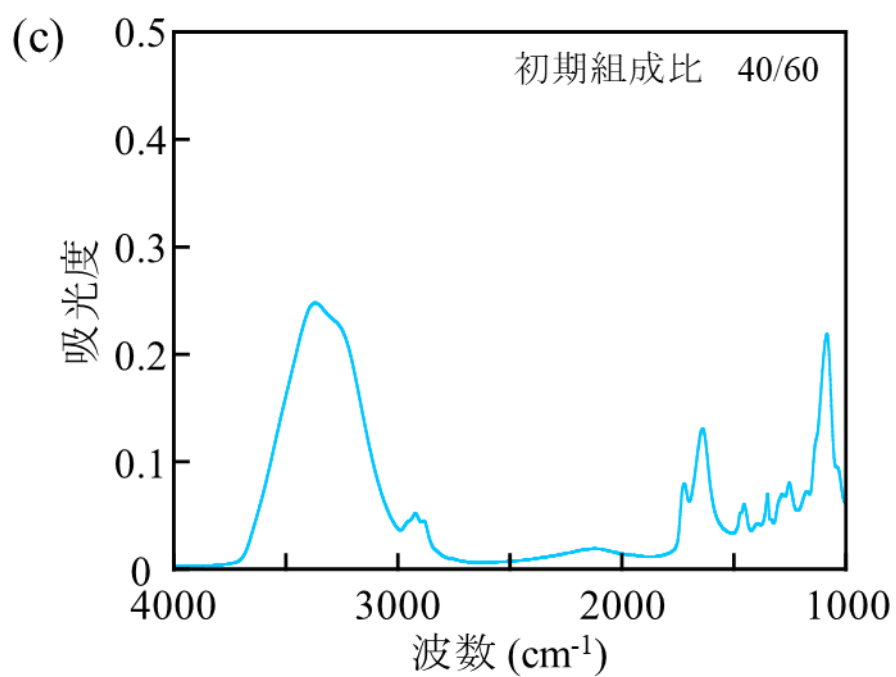
Figure 5-2. ATR 測定の模式図

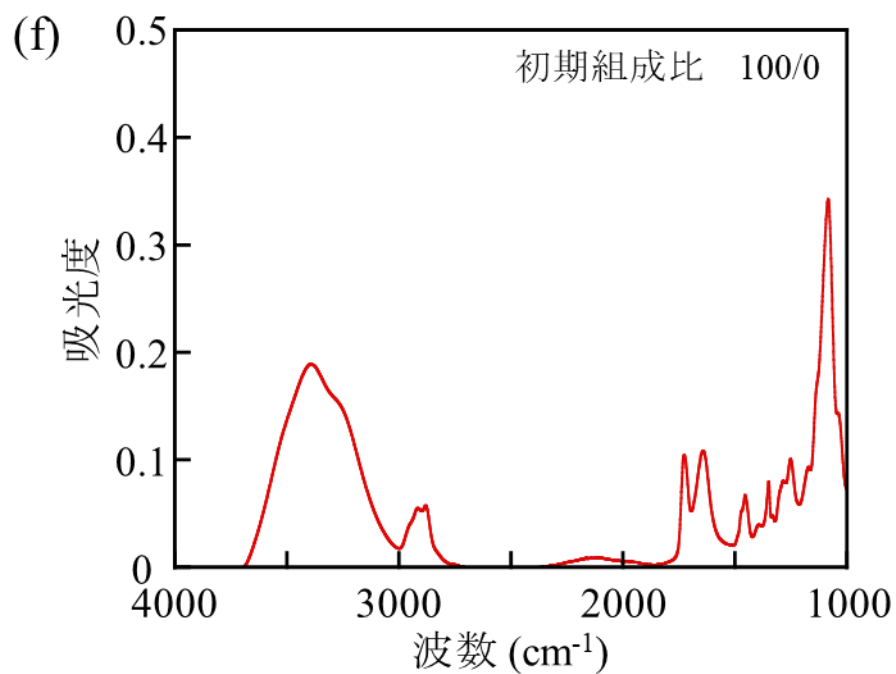
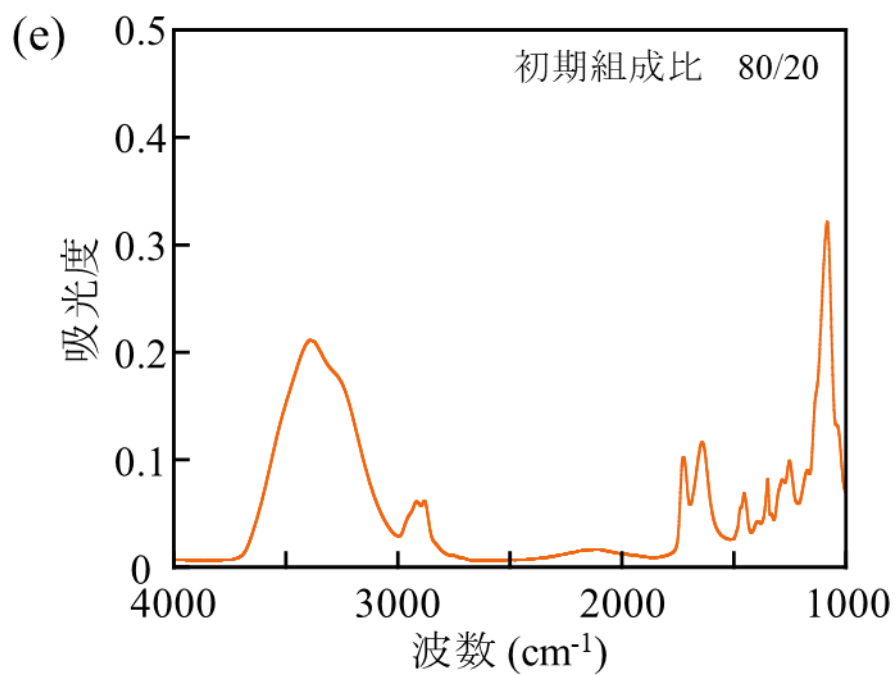
## 5-3 結果・考察

### 5-3-1 ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルと初期組成比の関係

Figure 5-3 (a) ~ (f) にポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルと初期組成比の関係を示した。

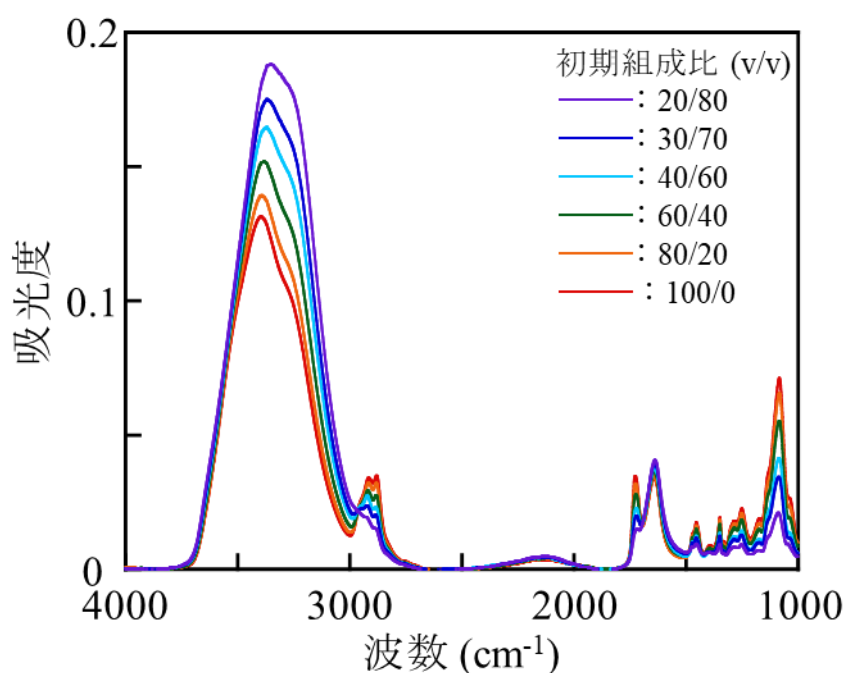






**Figure 5-3.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルの初期組成比依存性 (生データ、ベースラインおよび ATR 未補正)  
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

ATR 測定の結果に ATR 補正⇒ベースライン補正の順でデータ補正を行い、Figure 5-4 に 6 種類の初期組成比のデータ処理後のグラフを示しており、すべての組成における解析結果は Figure S4 (a)~(f) に示した。また、Table5-1 に吸収スペクトルの帰属を示した<sup>9-14)</sup>。



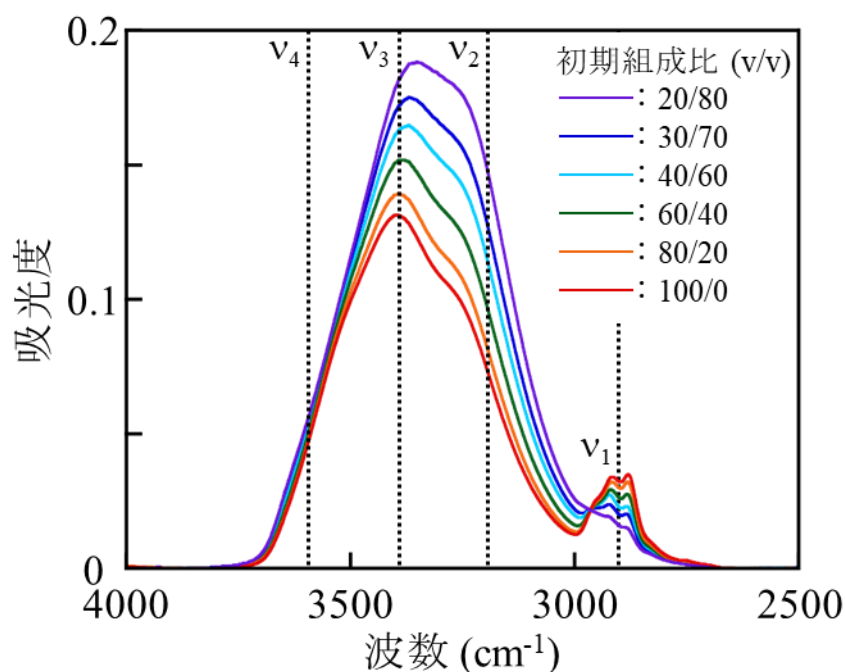
**Figure 5-4.** 補正後のハイドロゲルの吸収スペクトルと波数の関係

**Table 5-1.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルの帰属

波数(cm <sup>-1</sup> )	帰属	文献
1100	C-Oの伸縮	9
	C-O-Oの伸縮	10
1640	H <sub>2</sub> Oの変角	11
1723	C=Oの伸縮	9,12
1740	COOの伸縮	13
2115	弱い水素結合	14
2910	C-Hの伸縮	10
3200	強く結合する水	11
3400	中間的な水	11
3600	弱く結合する水	11



Figure 5-4 において、3 種類の水について検討するために、 $2500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  の領域に注目し、Figure 5-5 に示した。



**Figure 5-5.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルグラフ(波数範囲 :  $2500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ )

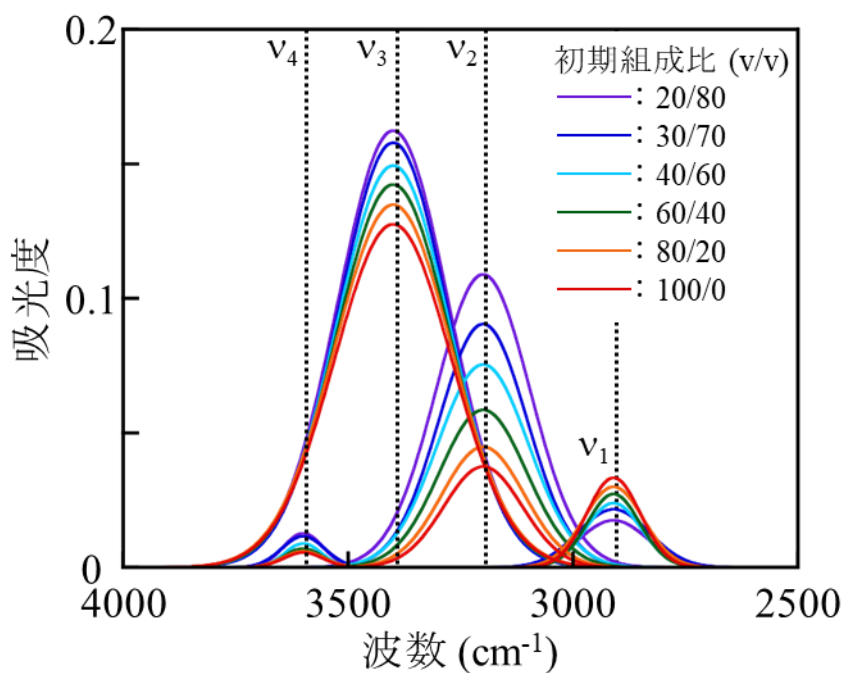
波数  $v_n$  はそれぞれ、 $v_1 : 2900 \text{ cm}^{-1}$ 、 $v_2 : 3200 \text{ cm}^{-1}$ 、 $v_3 : 3400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $v_4 : 3600 \text{ cm}^{-1}$ である。

PEGDA に由来する C-H の伸縮ピーク ( $2910 \text{ cm}^{-1}$ ) をみると、初期組成比における PEGDA の比率の増加に伴って  $2910 \text{ cm}^{-1}$  の吸収スペクトルが増加し、一方、3 種類の水に由来するピーク ( $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) をみると、 $\text{H}_2\text{O}$  の増加に伴って  $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  の吸収スペクトルの増加が確認できた。これらより、ポリエチレングリコールハイドロゲルの初期組成比に比例した吸収スペクトルの結果を観測したと考えられる。

また、3 種類の水に由来するピーク ( $3200 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) をみると、それぞれのピークがシフトした。このことから、ハイドロゲルの組成比ごとに 3 種類の水の比率が異なると考えられ、次の項でより詳細に検討する。

### 5-3-2 吸光スペクトルの波形分離による3種類の水の評価

3種類の水と初期組成比の関係をより詳細に評価するために、まず、Figure 5-5 のグラフについて Table 5-1 の帰属を参考に波形分離を行った。Figure 5-6 に6種類の初期組成比の波形分離後のグラフを示し、すべての組成における解析結果は Figure S4 (a) ~ (f) に示した。



**Figure 5-6.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルの波形分離グラフ

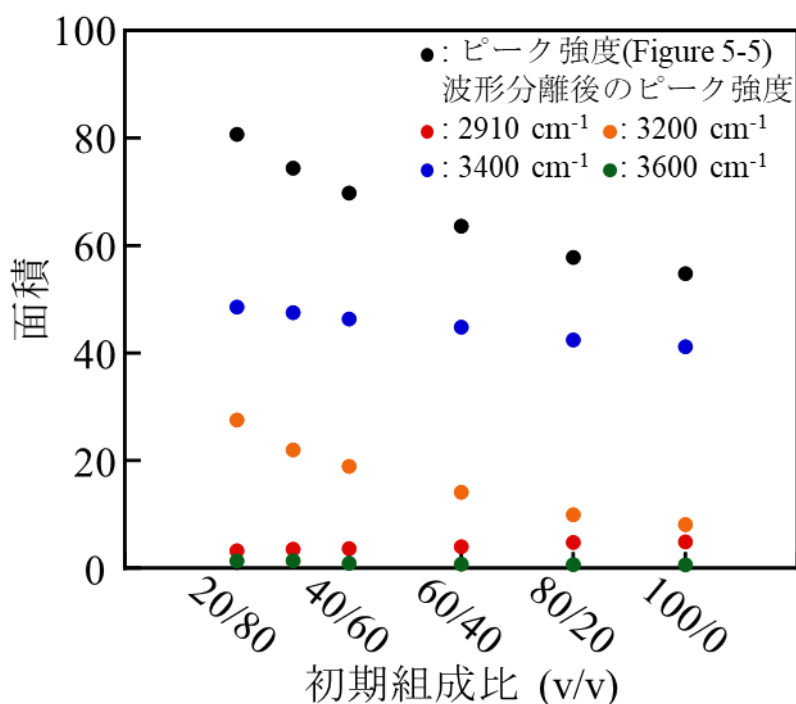
波数  $v_n$  はそれぞれ、 $v_1$  :  $2900\text{ cm}^{-1}$ 、 $v_2$  :  $3200\text{ cm}^{-1}$ 、 $v_3$  :  $3400\text{ cm}^{-1}$ 、 $v_4$  :  $3600\text{ cm}^{-1}$  である。

Figure 5-5 と同様に、いずれのピーク強度もポリエチレングリコールハイドロゲルの初期組成比に比例した結果となった。

次に、Figure 5-5 と Figure 5-6 のグラフ面積をそれぞれ算出し、それぞれのグラフ面積を Table 5-2 に示し、初期組成比とグラフ面積の関係を Figure 5-7 に示した。

**Table 5-2.** Figure 5-5 と波形分離後のそれぞれのグラフ面積

初期組成比 (v/v)		20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
ピーク強度 (Figure 5-5)		80.70	74.40	69.77	63.62	57.80	54.78
波形分離後の ピーク強度	2910 $\text{cm}^{-1}$	3.24	3.50	3.64	3.97	4.77	4.89
	3200 $\text{cm}^{-1}$	27.54	21.99	18.92	14.10	9.92	8.11
	3400 $\text{cm}^{-1}$	48.58	47.54	46.32	44.82	42.44	41.18
	3600 $\text{cm}^{-1}$	1.34	1.37	0.89	0.73	0.66	0.60



**Figure 5-7.** Figure 5-5 と Figure 5-6 のグラフ面積と初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) の関係

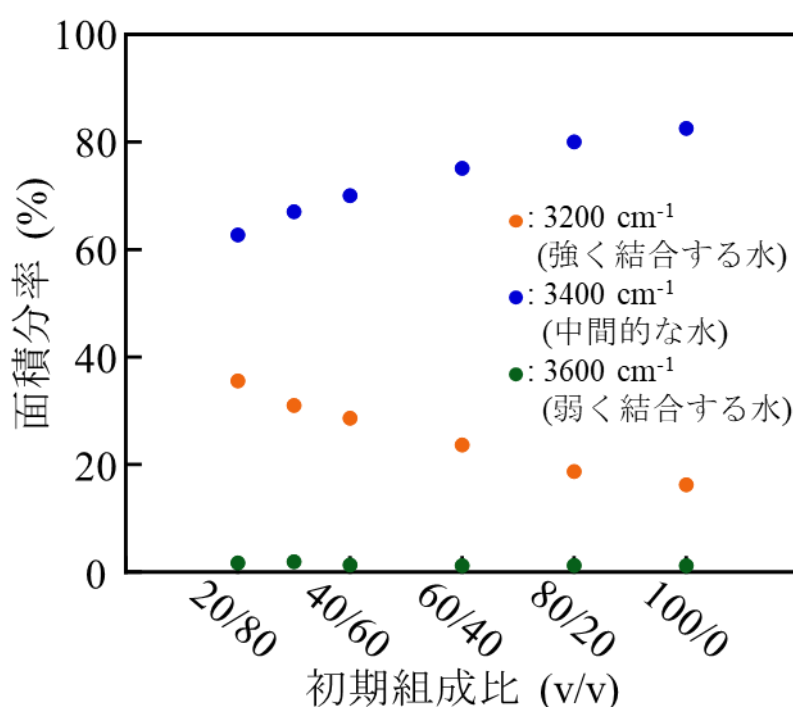
Figure 5-5 において、初期組成比における PEGDA の比率の増加に伴って PEGDA に由来する 2910  $\text{cm}^{-1}$  のグラフ面積の増加を確認した。

3 種類の水については、弱く結合する水に由来する 3600  $\text{cm}^{-1}$  のグラフ面積は初期組成比に対してほとんど一定であった。中間的な水に由来する 3400  $\text{cm}^{-1}$ 、強く結合する水に由来する 3200  $\text{cm}^{-1}$  のグラフ面積は、初期組成比における PEGDA の比率の増加に反比例して減少した。

グラフ面積の分率はポリエチレングリコールハイドロゲルの組成の比率に対応すると考えられる。そこで、3 種類の水のみの面積分率を Table 5-3 に示し、初期組成比とそれぞれの面積分率の関係を Figure 5-8 に示した。

**Table 5-3. 3 種類の水の面積分率**

初期組成比 (v/v)		20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
面積分率 (%)	3200 $\text{cm}^{-1}$	35.56	31.02	28.61	23.64	18.71	16.25
	3400 $\text{cm}^{-1}$	62.71	67.05	70.04	75.14	80.04	82.55
	3600 $\text{cm}^{-1}$	1.73	1.93	1.34	1.22	1.25	1.20



**Figure 5-8. 3 種類の水のみの面積分率と初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) の関係**

「弱く結合する水」に由来する 3600  $\text{cm}^{-1}$  の面積分率は、グラフ面積の結果と同様に、初期組成比に依存せずほとんど一定であった。

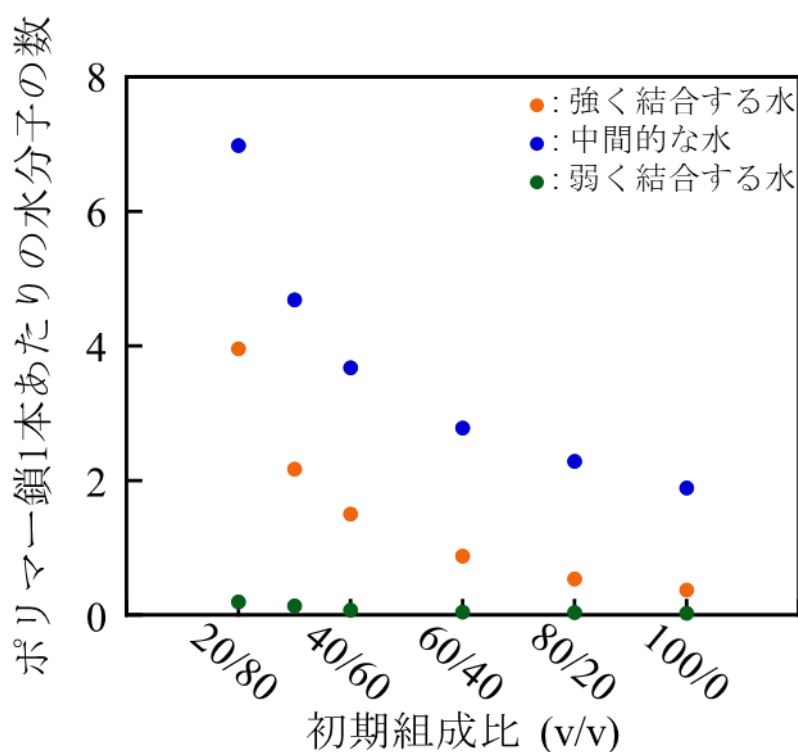
次に、「中間的な水」に由来する 3400  $\text{cm}^{-1}$  の面積分率は初期組成比における PEGDA の比率の増加に伴って増加した。これは、「中間的な水」が高分子に対してある程度の相互作用を示すことから PEGDA の比率に比例したと考えられる。

最後に、「強く結合する水」に由来する 3200  $\text{cm}^{-1}$  の面積分率において、「強く結合する水」は高分子に対して「中間的な水」より強く相互作用する性質を持つことから PEGDA の比率の増加に伴って面積分率は増加すると予想したが、グラフ面積の結果と同様に減少した。

最後に、Figure 2-5 による含水率と Figure 5-8 から得られた 3 種類の水の分率より、ポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数を算出し Table 5-4 に示した。また、初期組成比とポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数の関係を Figure 5-9 に示した。

**Table 5-4.** ポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数

初期組成比 (v/v)	20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
強く結合する水	3.96	2.17	1.50	0.87	0.53	0.37
水分子の数 中間的な水	6.98	4.69	3.68	2.78	2.29	1.89
弱く結合する水	0.19	0.13	0.07	0.05	0.04	0.03



**Figure 5-9.** ポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数と初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) の関係

弱く結合する水の水分子の数は、グラフ面積、面積分率の結果と同様に、初期組成比に依存せずほとんど一定であった。含水率の増加によって弱く結合する水の水分子の数が増加すると考えられるが、水分子間で水素結合を形成し、弱く結合する水として観測されなかったことが要因である可能性と考えられる。

次に、中間的な水の水分子の数は、グラフ面積、面積分率の結果とは異なり、初期組成比における PEGDA の比率の増加に伴って大きく減少した。これは、中間的な水分子と高分子の相互作用より、ハイドロゲルの含水率とゲル構造の効

果によるものと考えられる。

最後に、強く結合する水の水分子の数は、グラフ面積、面積分率の結果と同様に、初期組成比における水の比率の増加に伴って増加した。強く結合する水はその性質により PEGDA の比率に比例すると考えられるが、水分子間で水素結合を形成した弱く結合する水が強く結合する水として観測されたことで、ハイドロゲルの含水率に比例して増加したと考えられる。

## 5-4 まとめ

FT-IR 測定において、-OH 基の伸縮振動の吸収スペクトルの振動波数の観点から組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。ポリエチレングリコールハイドロゲルの吸収スペクトルより、初期組成比と、グラフ面積、面積分率、ポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数のそれぞれの関係より、高分子材料中の水の水和状態が明らかとなった。

## 5-5 参考文献

1. Tanaka, M. *The Chemical Society of Japan*, **60**, 250-253 (2012).  
DOI : 10.20665/kakyoshi.60.6\_250
2. M. Tanaka, *日本接着学会誌*, **51**, 423-433 (2015).  
DOI : 10.11618/adhesion.51.423
3. M. Tanaka, S. Kobayashi, D. Murakami, F. Aratsu, A. Kashiwazaki, T. Hoshiba, K. Fukushima, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **92**, 2043-2057 (2019).  
DOI : 10.1246/bcsj.20190274
4. M. Tanaka, A. Mochizuki, *Journal of Biomedical Materials Research PART A*, **68A**, 684-695 (2004).  
DOI : 10.1002/jbm.a.20088
5. M. Tanaka, T. Motomura, N. Ishii, K. Shimura, M. Onishi, A. Mochizuki, T. Hatakeyama, *Polymer International*, **49**, 1709-1713 (2000).  
DOI : 10.1002/1097-0126(200012)49:12<1709::AID-PI601>3.0.CO;2-L
6. R. Koguchi, K. Jankova, N. Tanabe, Y. Amino, Y. Hayasaka, D. Kabayashi, T. Miyajima, K. Yamamoto, M. Tanaka, *Biomacromolecules*, **20**, 2265-2275 (2019).  
DOI : 10.1021/acs.biomac.9b00201
7. 田中賢, *高分子論文集*, **60**, 415-427 (2003).  
DOI : 10.1295/koron.60.415
8. T. Hatakeyama, M. Tanaka, H. Hatakeyama, *Acta Biomaterialia*, **6**, 2077-2082 (2010).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2009.12.018
9. Y. Wang, X. Cao, M. Weipeng Lu, B. Zhang, Y. Guo, *Materials*, **13**, 3735 (2020).  
DOI : 10.3390/ma13173735
10. C. Zhong, J. Wu, C.A. Reinhart-King, C.C. Chu, *Acta Biomaterial*, **6**, 3908-3918 (2010).  
DOI : 10.1016/j.actbio.2010.04.011
11. 森田成昭, *BUNSEKI KAGAKU*, **67**, 179-186 (2018).  
DOI : 10.2116/bunsekikagaku.67.179

12. H. R. Ashjari, A. Ahmadi, M. S. S. Dorraji, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **35**, 289-297 (2018).  
DOI : 10.1007/s11814-017-0260-5
13. X. Zhang, D. Yang, J. Nie , *International Journal of Biological Macromolecules* **43**, 456-462 (2008).  
DOI : 10.1016/j.ijbiomac.2008.08.010
14. J. J. Max, C. Chapados, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* , **116**, 4626-4642 (2022).  
DOI : 10.1063/1.1448286



## 第 6 章

# 圧縮試験を用いたポリエチレングリコールハイドロゲルの 力学物性評価

### 6-1 緒言

本研究では、高分子材料中における水の水和状態の評価と、それらの水が力学物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的としている。第 3 章から第 5 章では 3 種類の水について評価した。圧縮試験では、3 種の水が力学物性に及ぼす影響について評価する。そこで、調製したポリエチレングリコールハイドロゲルで圧縮試験を行い、高分子中の水の水和状態と力学物性の関係を検討した。

## 6-2 実験

### 6-2-1 試料

測定試料には、第2章で調製したハイドロゲル（深さ 3 mm、穴の直径 6 mm の型で調製）を用いた。

### 6-2-2 装置

#### 6-2-2-1 力学試験機

ハイドロゲルの圧縮試験において、荷重—変位曲線から応力—ひずみ曲線を作成するために使用した。フォースゲージ（ZTA-200N、ZTA-1000N イマダ株式会社）を電動計測スタンド（EMX シリーズ、イマダ株式会社）に取り付け使用した。

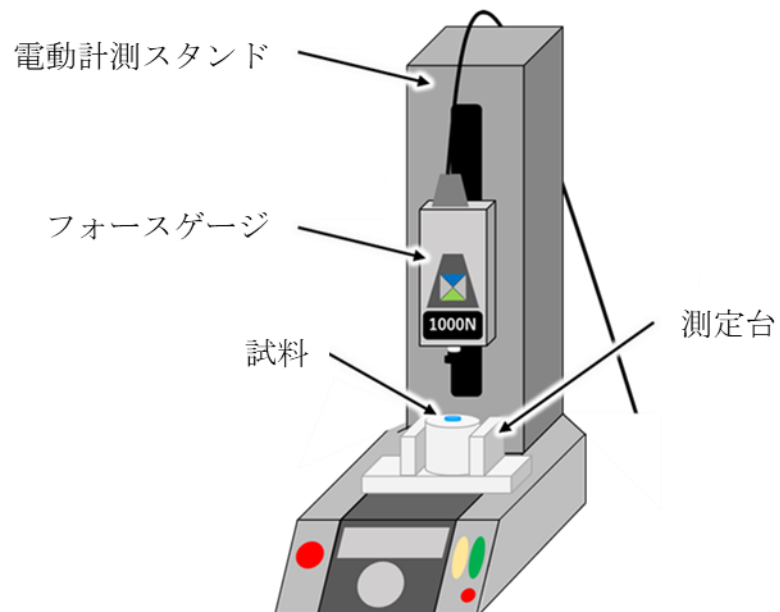
使用治具はフォースゲージに付属していた直径 15 mm の丸形のものを使用し、測定条件は、圧縮速度 1 mm/min、測定回数 3 回/1 組成、測定間隔 0.0005sec、室温、試料の初期組成比 6 種類で行った。



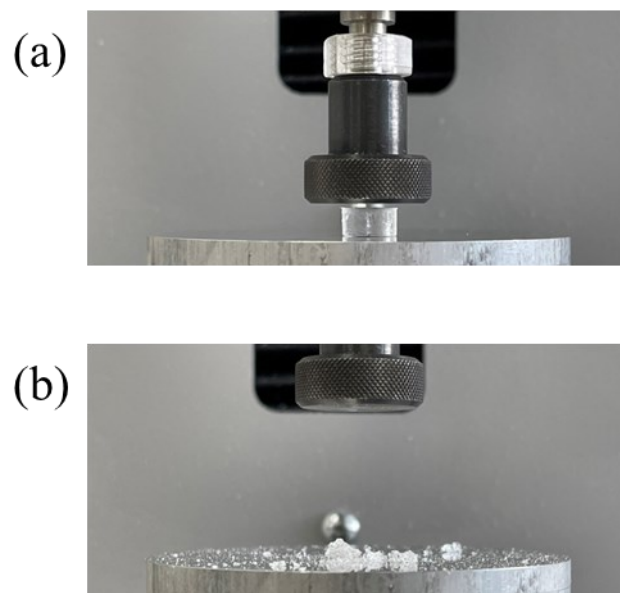
Figure 6-1. 力学試験機

### 6-2-3 手順

Figure 6-2 に力学試験機による圧縮試験の模式図を示した。初期組成比に応じたフォースゲージ（フォースゲージ ZTA-200N で初期組成比 20/80、30/70、フォースゲージ ZTA-1000N で初期組成比 40/60、60/40、80/20、100/0）を電動計測スタンドに取り付け、圧縮試験を行った。ハイドロゲルは測定直前に保存している水槽から取り出し、表面の余分な水分を取り除いた。また、Figure 6-3 に破断前後のハイドロゲルの外観写真を示した。



**Figure 6-2.** 力学試験機による圧縮試験の模式図

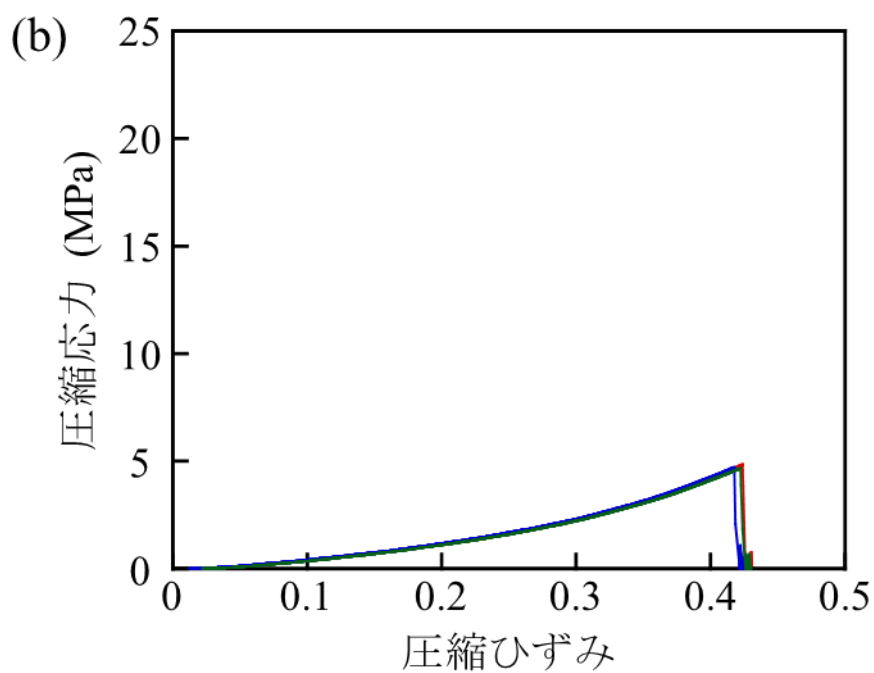
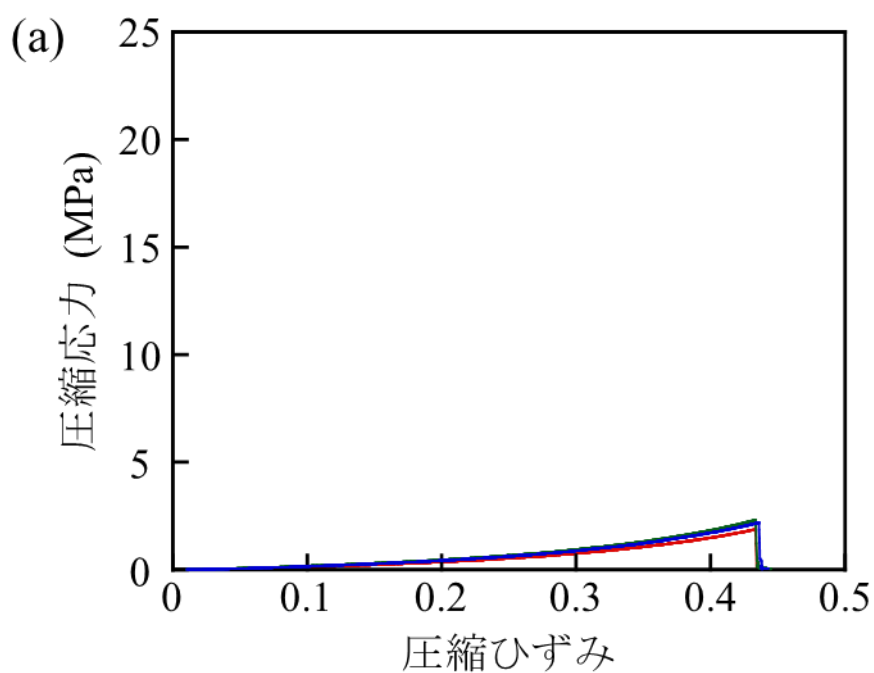


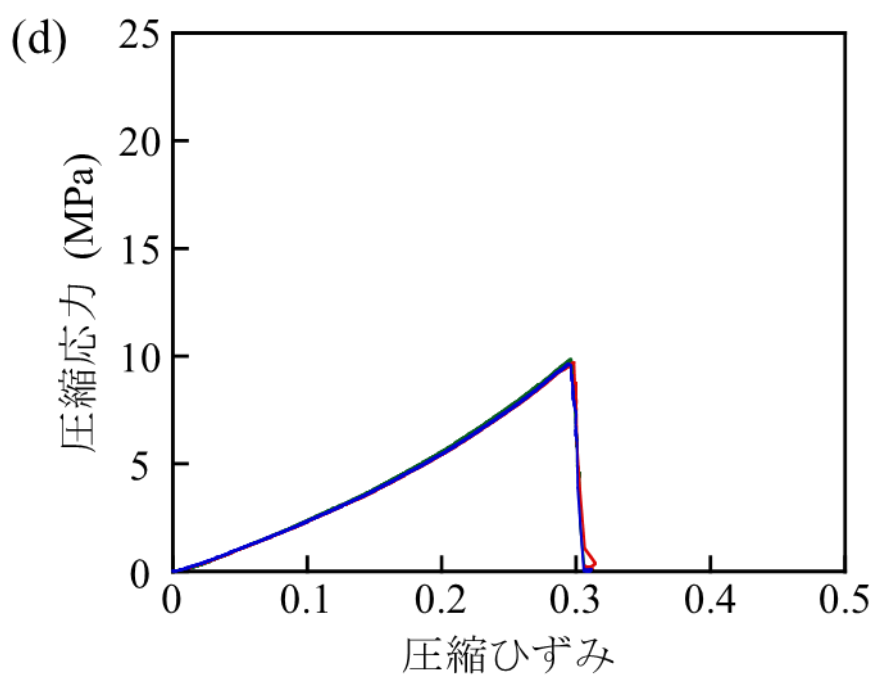
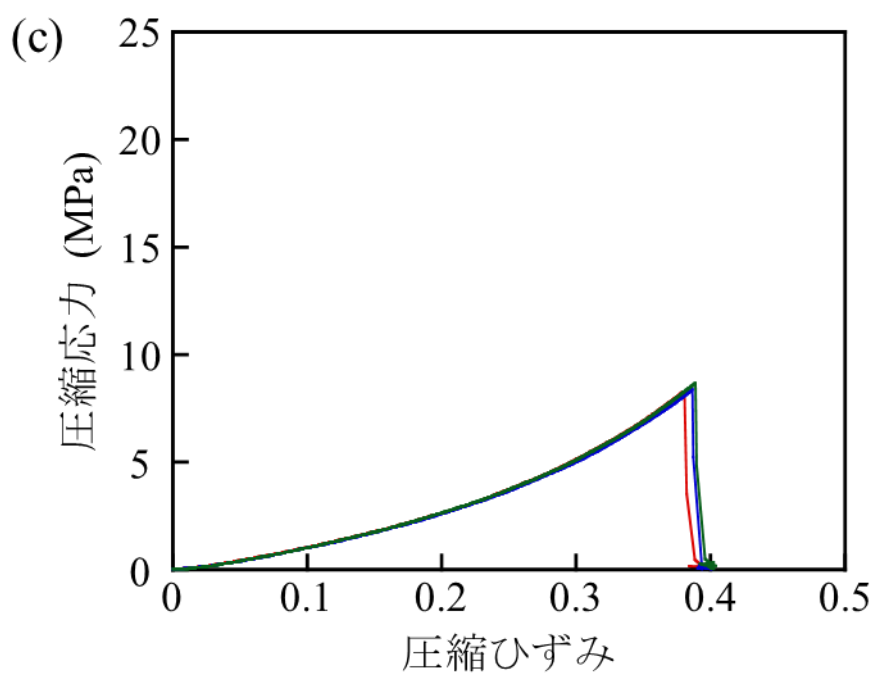
**Figure 6-3.** 圧縮試験におけるハイドロゲルの様子  
(a) 破断前、(b) 破断後

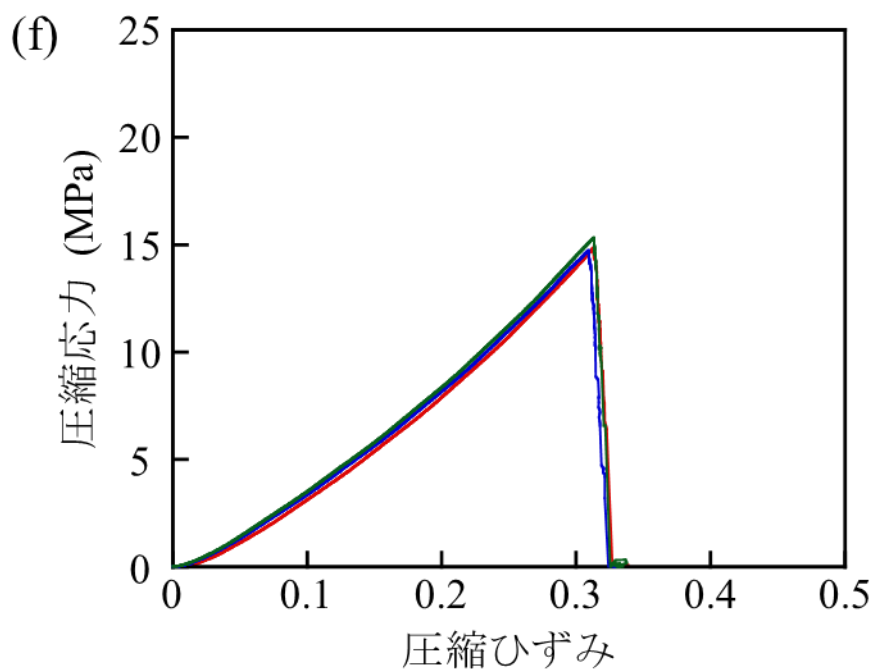
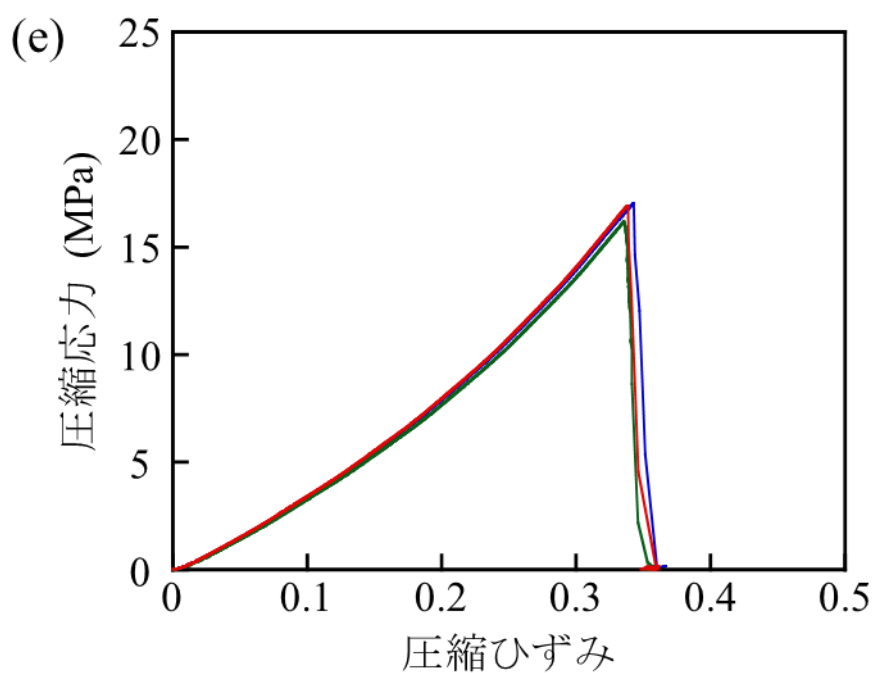
## 6-3 結果・考察

### 6-3-1 初期組成比におけるポリエチレングリコールハイドロゲルの架橋密度と含水率の関係

圧縮試験の結果から作製した応力-ひずみ曲線を Figure 6-4 (a) ~ (f) に示した。







**Figure 6-4.** 圧縮試験の結果から作製した応力—ひずみ曲線  
 初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O, v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、  
 (c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

それぞれのポリエチレングリコールハイドロゲルの圧縮弾性率の得るために、Figure 6-4 において圧縮ひずみ範囲 0.05 ~0.1 の傾きを計算し、3 回の平均値を圧縮弾性率とした。その結果を Table6-1 に示した。

**Table 6-1.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの圧縮弾性率

	初期組成比 (v/v)					
	20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
圧縮弾性率 (MPa)	1.91 ± 0.22	5.43 ± 0.12	12.50 ± 0.41	25.77 ± 0.47	37.79 ± 0.35	40.73 ± 0.79

Table6-1 と式 (2) を用いて、ポリエチレングリコールハイドロゲルの架橋密度を算出し<sup>5)</sup>、Table6-2 に示した。

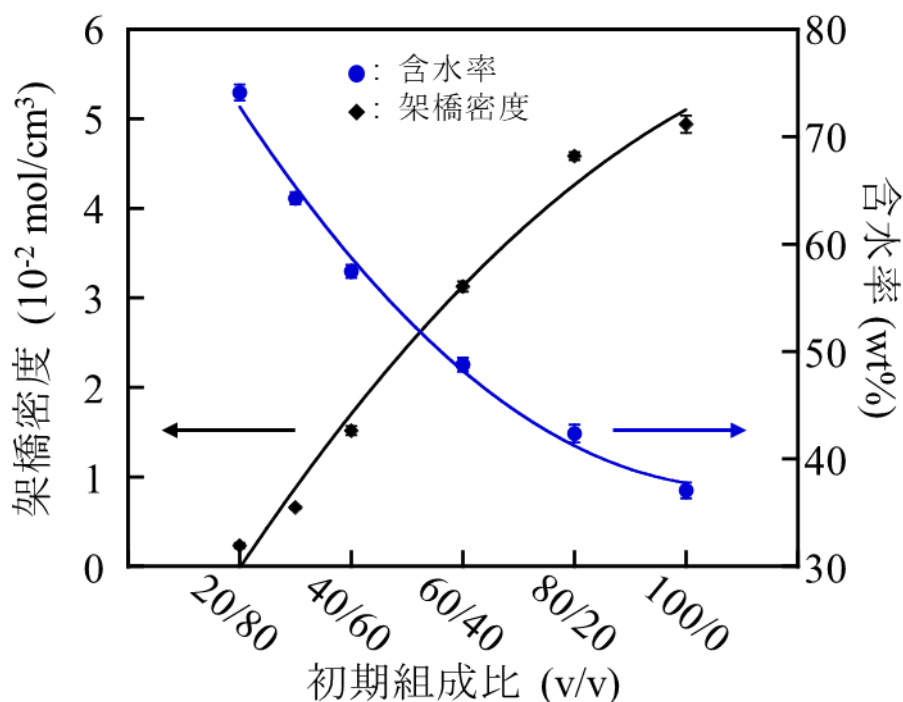
$$G = (f - 2)\nu RT/f \quad \cdots \text{式 (2)}$$

ここで、 $G$  は圧縮弾性率、 $f$  は架橋点からの分岐数(=3)、 $\nu$  は架橋密度、 $R$  は気体定数(=8.31 (J/mol·K))、 $T$  は絶対温度(=297.6 (K))である。

**Table 6-2.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの架橋密度

	初期組成比 (v/v)					
	20/80	30/70	40/60	60/40	80/20	100/0
架橋密度 (10 <sup>-2</sup> mol/cm <sup>3</sup> )	0.23 ± 0.03	0.66 ± 0.01	1.52 ± 0.05	3.13 ± 0.06	4.58 ± 0.04	4.94 ± 0.10

Figure 6-5 に、初期組成比におけるポリエチレングリコールハイドロゲルの架橋密度と Figure 2-5 による含水率の関係を示した。



**Figure 6-5.** 初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, v/v) における架橋密度と含水率の関係

グラフ内の曲線はそれぞれの近似曲線であり、架橋密度と含水率は各初期組成比における3回の測定結果の平均値である。

PEGDA の比率の増加に伴い架橋密度は大きくなった。これは、ハイドロゲルの架橋度が初期組成比における PEGDA の比率に依存するからである。また、架橋密度と含水率は負の相関関係を示した。これは、PEGDA の比率の増加に伴い、ハイドロゲルが密な構造を形成し、網目構造のメッシュサイズが小さくなったことに起因すると考えられる。

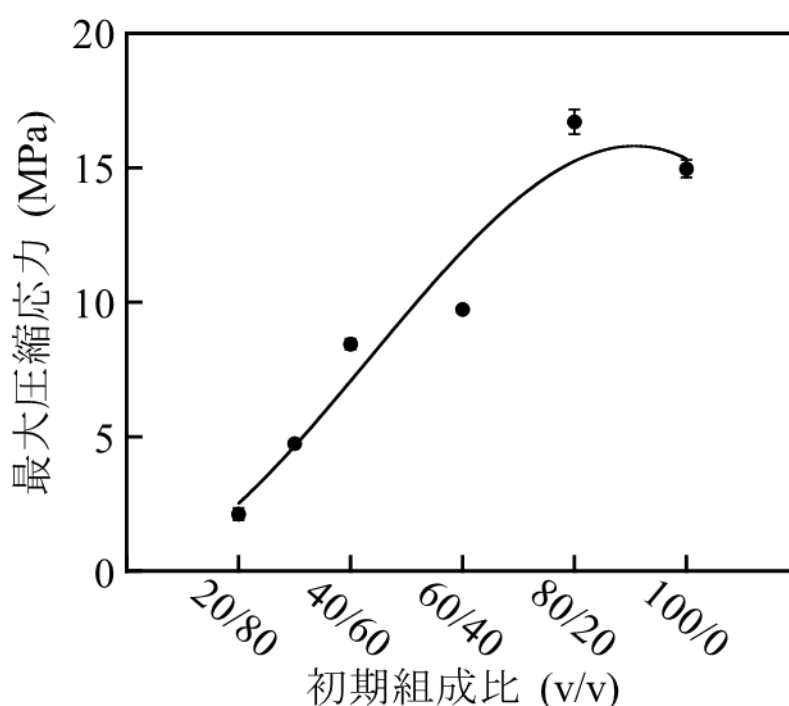
これらの結果と、第2章の2-2-1のゲルの白濁、2-2-3の吸光度測定による試薬抽出速度の結果を合わせると、初期組成比の PEGDA の比率が小さくなるに伴って架橋密度が小さくなったことから、ハイドロゲルが疎の構造を形成し、メッシュサイズが大きくなったと考えられ、メッシュサイズの大きさがゲルの色やゲル中の試薬の抽出速度に関係していることが示唆された。



### 6-3-2 ポリエチレングリコールハイドロゲルの力学物性と 3 種類の水の関係

力学物性と 3 種類の水の関係を検討するために、破断強度と破断エネルギーのそれぞれを評価した。

破断強度について評価するために、初期組成比ごとのポリエチレングリコールハイドロゲルの最大圧縮応力と初期組成比の関係を Figure 6-6 に示した。最大圧縮応力は、Figure 6-4 の応力-ひずみ曲線における圧縮応力の最大値を示す。

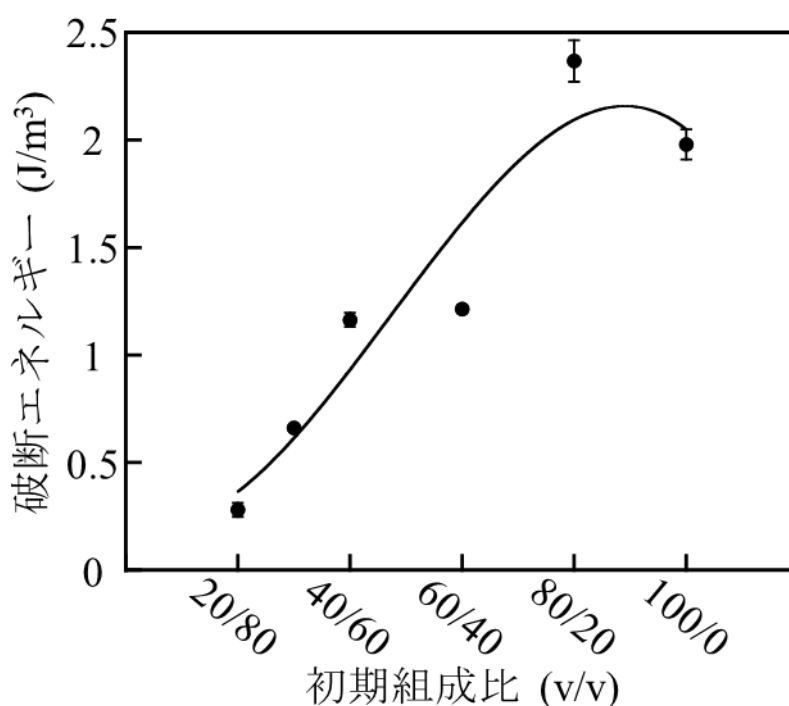


**Figure 6-6.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの最大圧縮応力と初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, v/v) の関係

グラフ内の曲線は圧縮応力の近似曲線であり、最大圧縮応力は各初期組成比における 3 回の測定結果の平均値である。

PEGDA の比率の増加に伴って架橋密度が大きくなるという結果から最大圧縮応力が PEGDA の比率 100 vol%で最大値をとると推測した。しかし、実際は PEGDA の比率の増加に伴い最大応力圧縮は増加したが、PEGDA の比率が 100 vol%ではなく 80vol %で最大圧縮応力は最大値をとった。

また、破断エネルギーについて評価するために、初期組成比ごとのポリエチレングリコールハイドロゲルの破断エネルギーと初期組成比の関係を Figure 6-7 に示した。破断エネルギーは、Figure 6-4 の応力—ひずみ曲線におけるグラフ面積を示す。



**Figure 6-7.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの破断エネルギーと初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O, v/v) の関係  
 グラフ内の曲線は破断エネルギーの近似曲線であり、破断エネルギーは各初期組成比における 3 回の測定結果の平均値である。

こちらも破断強度と同様の推測をしたが、破断強度の結果と同様に、PEGDA の比率の増加に伴い破断エネルギーは増加したが、PEGDA の比率が 100 vol%ではなく 80vol %で最大値をとった。

破断強度と破断エネルギーの増加は、PEGDA の比率の増加によってハイドロゲルの架橋密度が増加し (Figure 6-5 より)、ゲルが硬くなったからと考えられる。また、破壊強度と破壊エネルギーが PEGDA の比率 80 vol%で最大値を得たということに関しては、初期組成比 80/20 のハイドロゲルの 3 種類の水の水和状態が最も硬い状態を示す要因であり、このことから、ポリマーと水のバランスが力学物性において重要であることを示唆している。

## 6-4 まとめ

圧縮試験では、高分子中の水の水和状態と力学物性の関係を検討した。ゲルの破断強度および破断エネルギーの結果から、ハイドロゲルの力学物性はハイドロゲルの組成比による影響を強く受けること明らかとなった。また、ハイドロゲル中の 3 種類の水の水和状態がゲルの力学物性の最適値に影響を与える可能性があることが示唆された。

## 6-5 参考文献

1. H. Ju, B. D. McClockey, A. C. Sagle, V. A. Kusuma, B. D. Freeman., *Journal of Membrane Science*, **330**, 180-188 (2009)  
DOI : 10.1016/j.memsci.2008.12.054
2. H. Li, T. Kai, B. D. Freeman, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Macromolecules*, **38**, 8381-8393 (2005).  
DOI : 10.1021/ma0510136
3. H. Lin, E. V. Wanger, J. S. Swinnea, B. D. Freeman, S. J. Pas, A. J. Hill, S. Kalakkunnath, D. S. Kalika, *Journal of Membrane Science*, **276**, 145-161 (2006).  
DOI : 10.1016/j.memsci.2005.09.040
4. H. Lin, B.D. Freeman, *Macromolecules*, **38**, 8394-8407 (2005).  
DOI : 10.1021/ma051218e
5. 酒井崇匡編, 高分子ゲルの物理学-構造・物性からその応用まで-, 東京大学出版会, 2017.  
ISBN : 978-4-06-257646-8

## 第 7 章

### 総括

本修士論文では、高分子材料中における水の水和状態と、それらの水が力学物性に及ぼす影響を明らかにするために、架橋密度の異なるポリエチレングリコールハイドロゲルに着目し、熱重量・示差熱同時分析 (TG-DTA) 測定、熱重量・質量分析 (TG-MS) 測定、示差走査熱量分析 (DSC) 測定、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定および圧縮試験に基づいたハイドロゲル中の水の水和状態の検討と力学物性との関係解明を実施した。

第 2 章では、ポリエチレングリコールハイドロゲルの調製と調製後のハイドロゲルの含水率を評価した。ハイドロゲルの調製に関して、ハイドロゲルの外観写真や交換溶液の吸光度測定による残存未反応試薬濃度の減少より、ハイドロゲルの調製過程は適切であった。また、ハイドロゲルの含水率に関しては、Figure 2-5 より初期組成比と含水率の関係が示され、これらの結果と Figure 2-4 のハイドロゲルの外観写真の結果を合わせることで、初期組成比と調製後の組成比の違いや膨潤挙動の傾向が示唆された。

第 3 章では、温度変化によるエネルギーの差から水の分類と定量化が可能であると予想し、TG-DTA 測定および TG-MS 測定からハイドロゲルの分解挙動の観点からゲルの組成を検討した。しかしながら、TG-DTA 測定によるハイドロゲルの分解挙動と TG-MS 測定による質量分析からゲルの組成を評価すると、水については室温～100℃までの温度域でほぼ単一の減少としてしか観測されず、弱く結合する水、中間的な水、強く結合する水を明確に区分した評価には至らないことが示唆された。

第 4 章では、熱的挙動の観点から、組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。測定結果の DSC カーブの昇温過程より、0℃付近から低温側にかけて水の融解ピークが観測された。ピーク面積から算出した融解エネルギーから、一部の組成比では保持された水の種類とその比率が明らかとなった。

第 5 章では、3 種類の水の高分子に対する相互作用の強さの違いから、それぞれの水の-OH 基の伸縮振動のふるまいに差が見られると予想し、吸収スペクトルの振動波数の観点から組成比と高分子材料中の水の水和状態の関係を検討した。ハイドロゲルの吸収スペクトルより、初期組成比と、グラフ面積、面積分率、ポリマー鎖 1 本あたりの水分子の数のそれぞれの関係より、組成比ごとの比率が明らかとなり、高分子材料中の水の水和状態が示唆された。

第 6 章では、圧縮試験によるハイドロゲルの物性評価を行い、高分子中の水の水和状態と力学物性の関係を検討した。ゲルの破断強度および破断エ

エネルギーの結果から、ハイドロゲルの力学物性と組成比との相関関係が明らかとなった。また、3種類の水の水和状態がゲルの力学物性の最適値に影響を与え、ポリマーと水のバランスが力学物性において重要であることが示唆された。

上記の結果より、ハイドロゲル中の水の水和状態はポリマーの比率に依存し、3種類の水の水和状態がハイドロゲルの力学物性に影響を与える可能性があるとは結論できる。

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、多くのご助言・ご指摘をいただきました鳥飼直也教授に深く感謝の意を表します。また、本研究の担当であり実験を進めていくうえで多くのご指導をいただいた藤井義久 准教授、器具の注文・薬品の管理などでお世話になった技術職員の藤田由紀子 様に深く感謝申し上げます。

また、ご多忙の折、本論文の副査を引き受けていただきました三重大学大学院工学研究科 分子素材工学専攻 高分子合成化学研究室 宇野貴浩 准教授に心より感謝申し上げます。

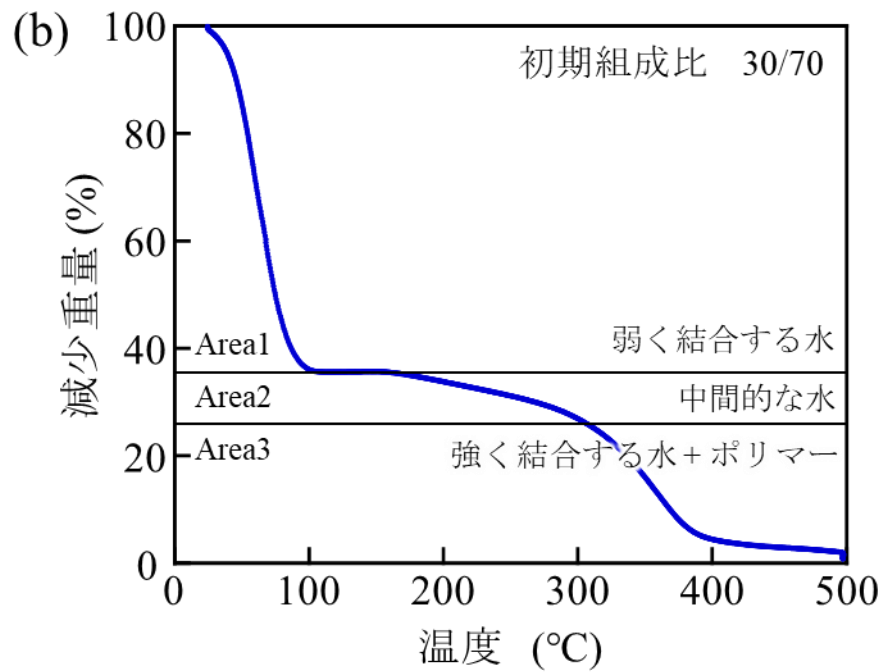
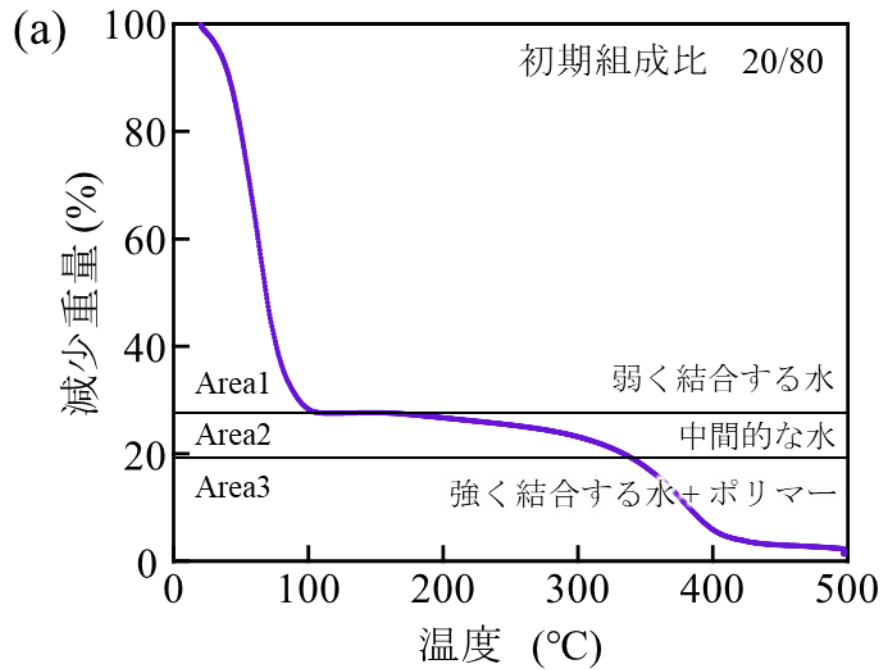
放射光を用いた FT-IR 測定において実験手法の検討から測定データの解析において手厚いサポートを頂いた JASRI 池本夕佳 先生に深くお礼申し上げます。

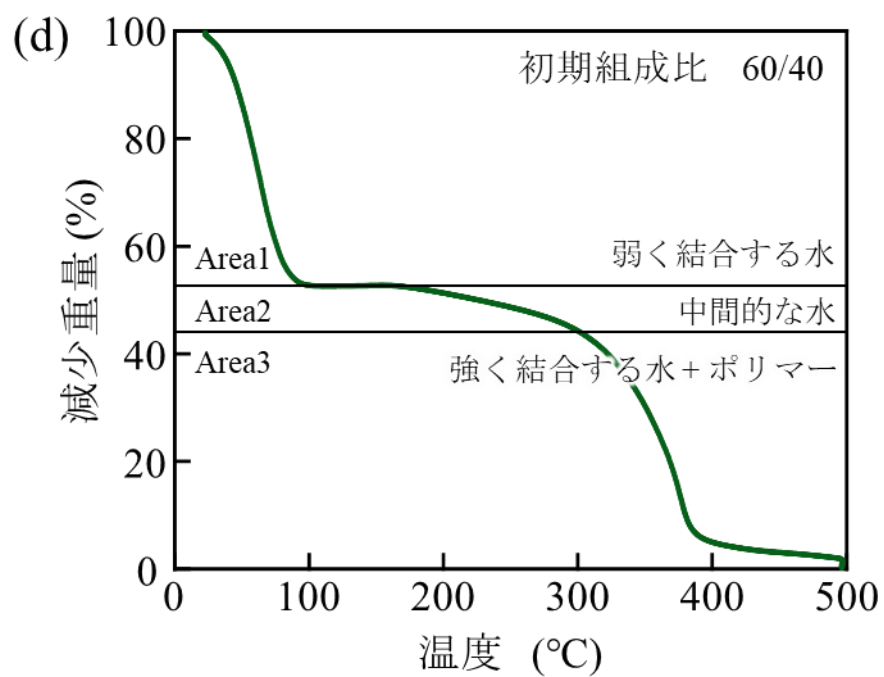
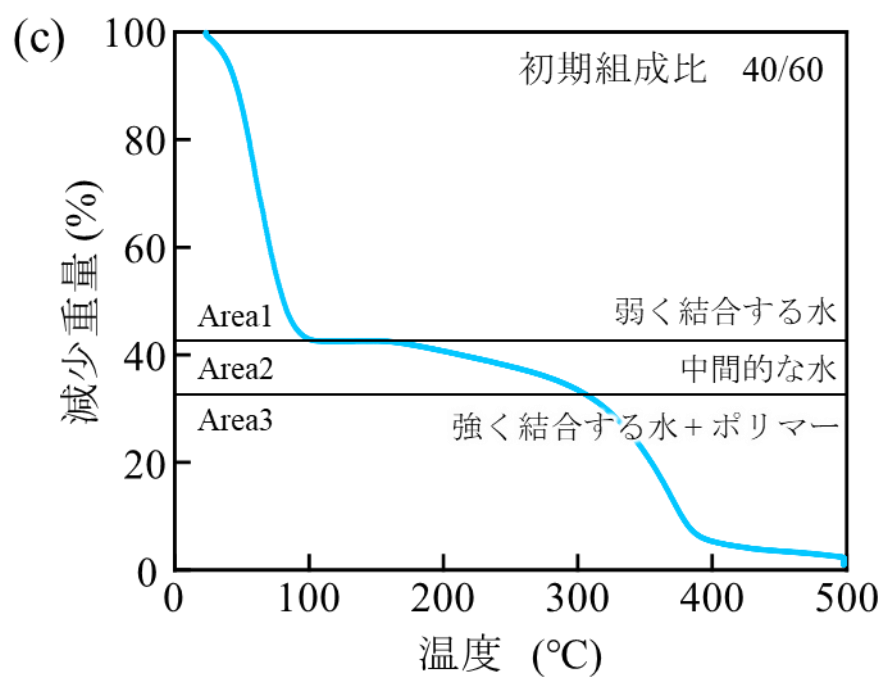
水の議論において多大な尽力を頂きました九州大学先導物質化学研究所ソフトマテリアル学際化学分野 田中 賢 教授に心より感謝申し上げます。

互いに切磋琢磨しながら研究活動を進めてきました小見山夏輝さん、田島慎平さんをはじめとする有機素材化学研究室の卒業生、在学生の皆様に深く感謝申し上げます。

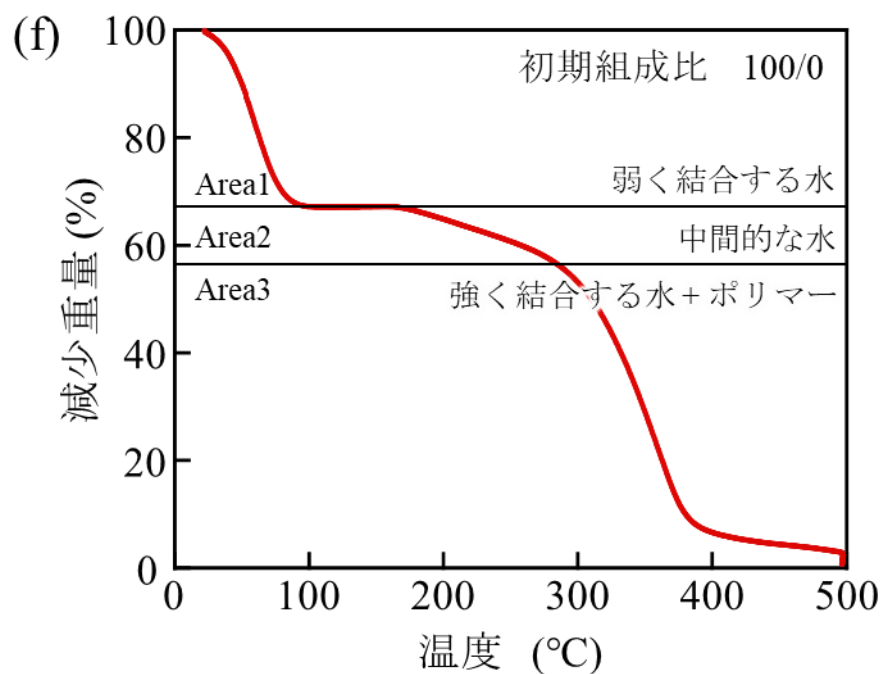
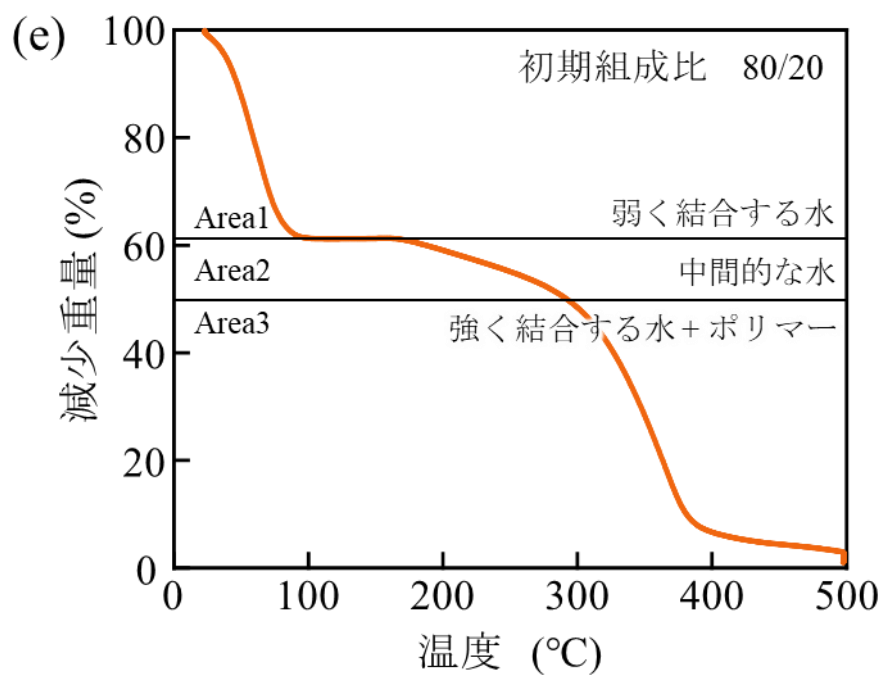
最後に、有意義な学生生活・研究生活を送るに際し、様々な面でご支援いただきました両親、親族に心より感謝いたします。

## Supplementary information



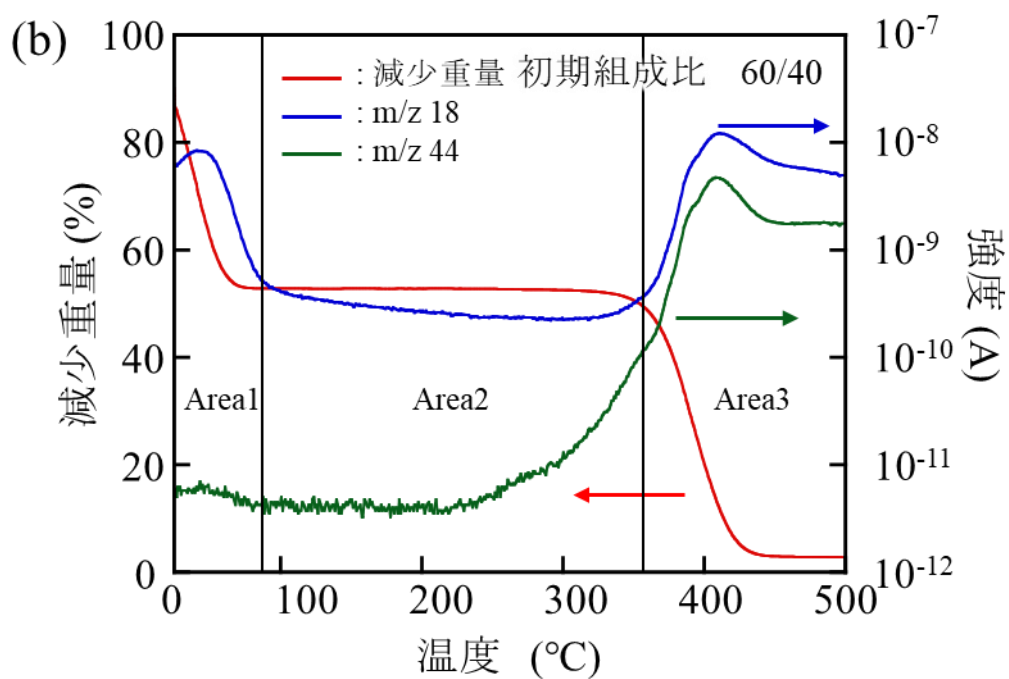
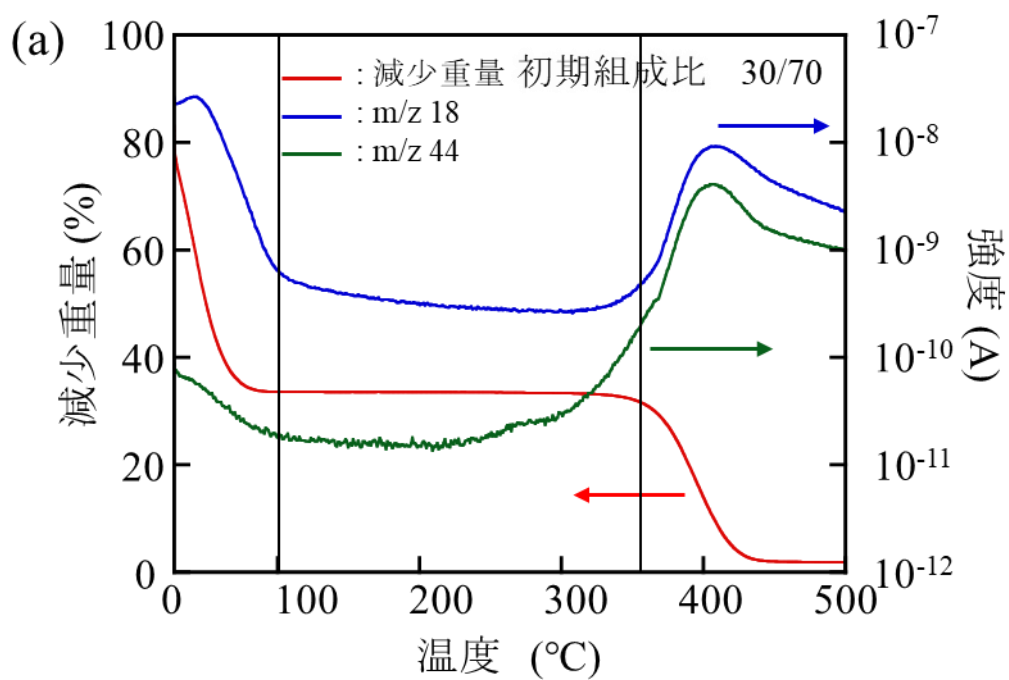


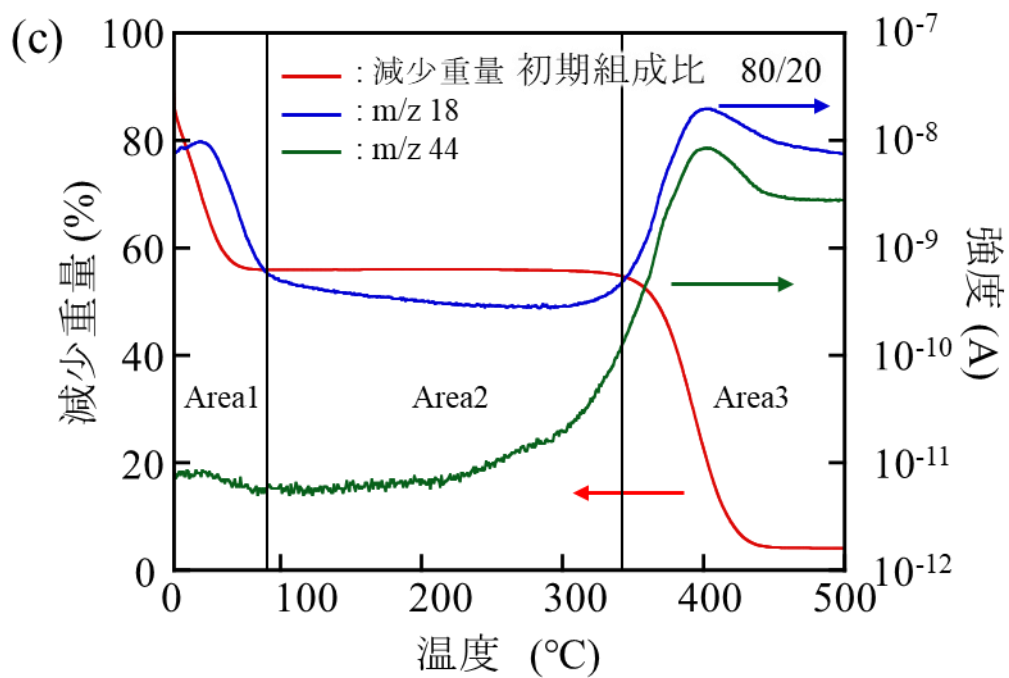




**Figure S1.** TG-DTA 測定の結果の接線解析結果

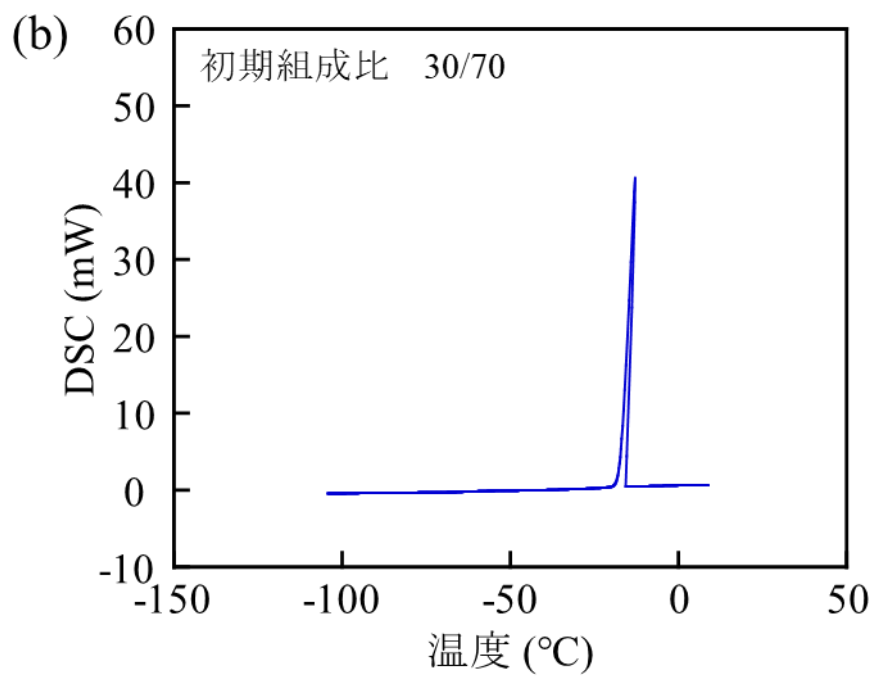
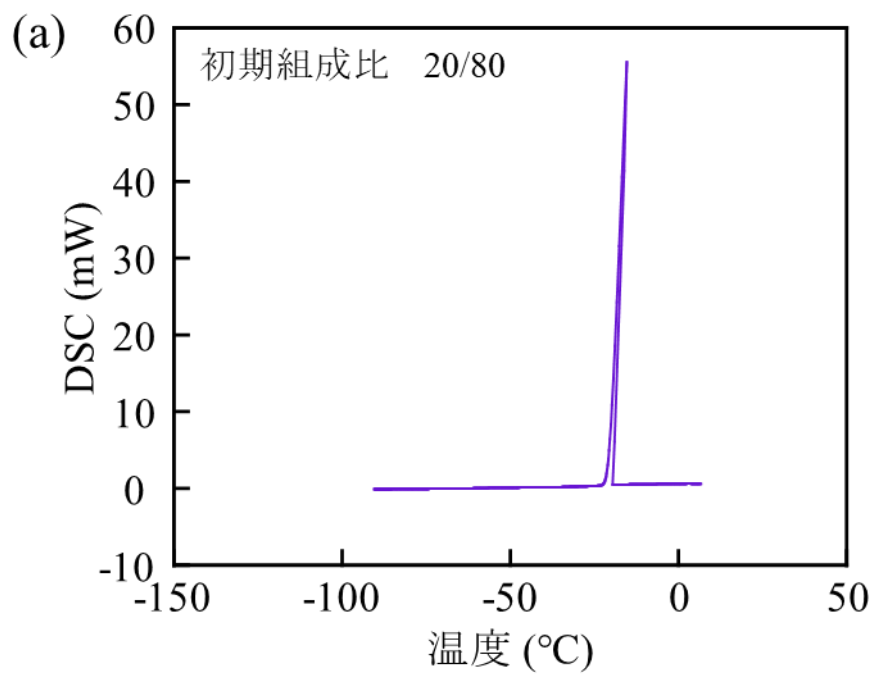
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O、v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

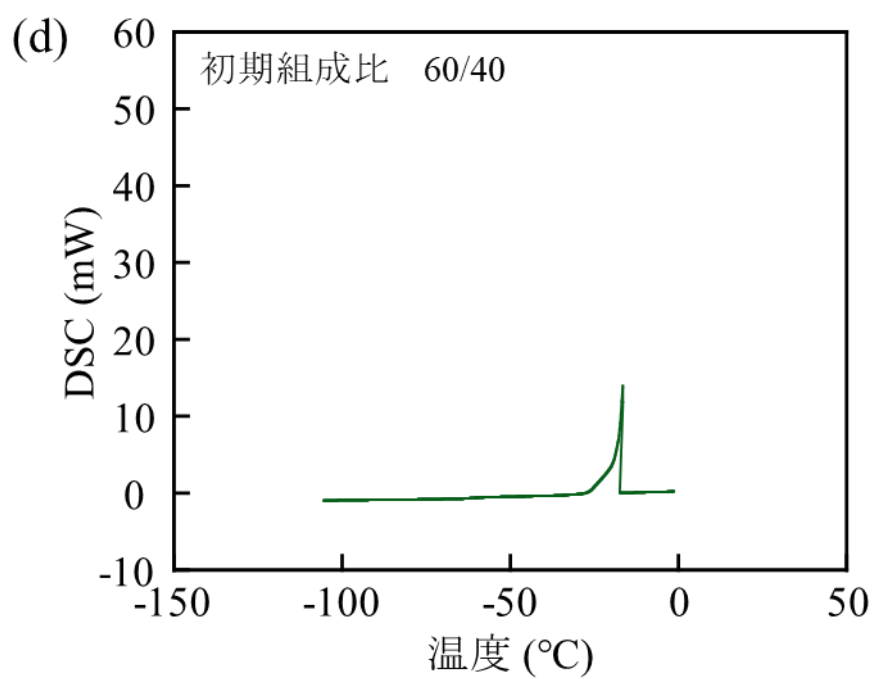
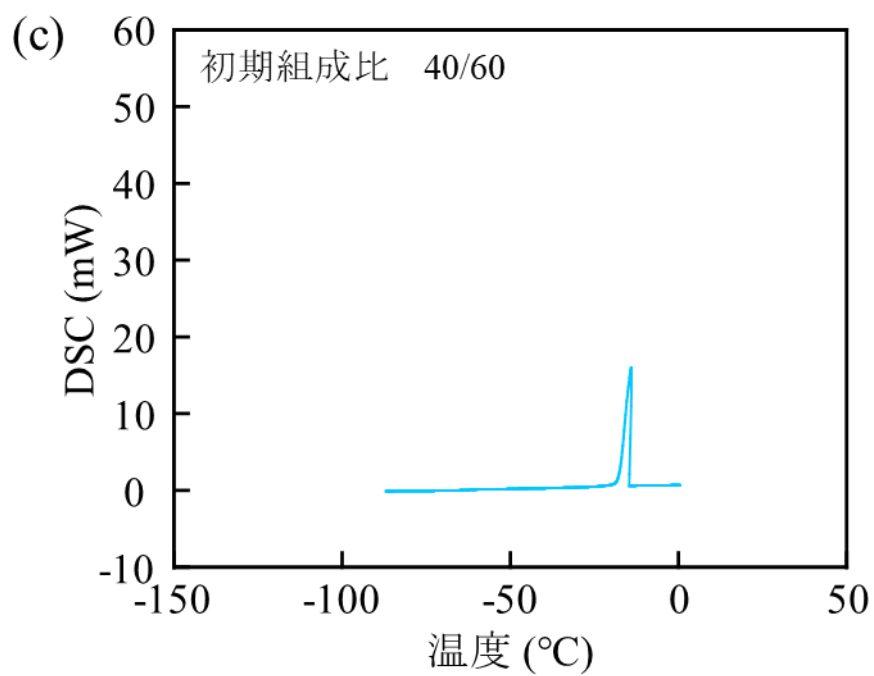


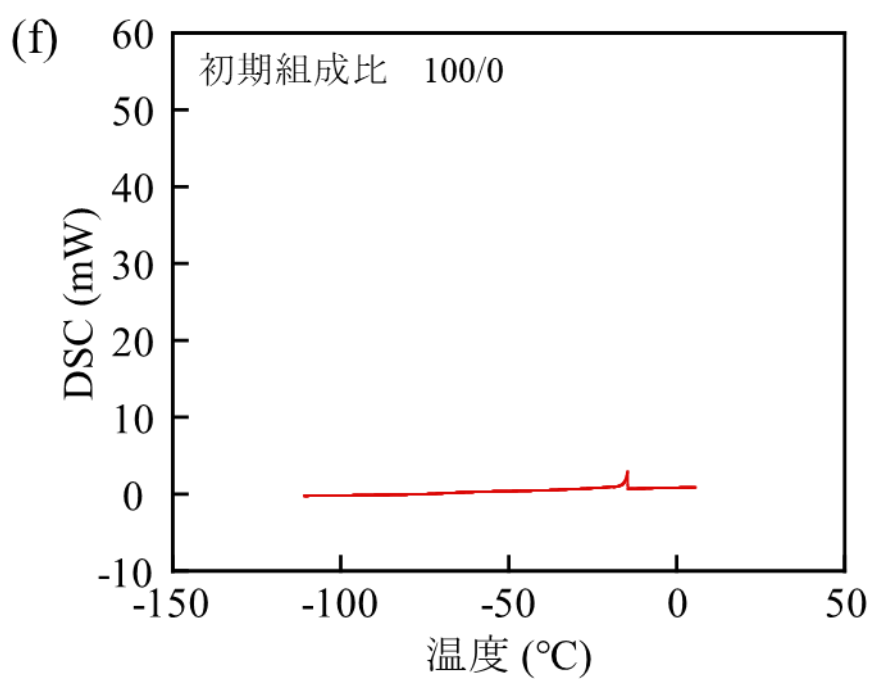
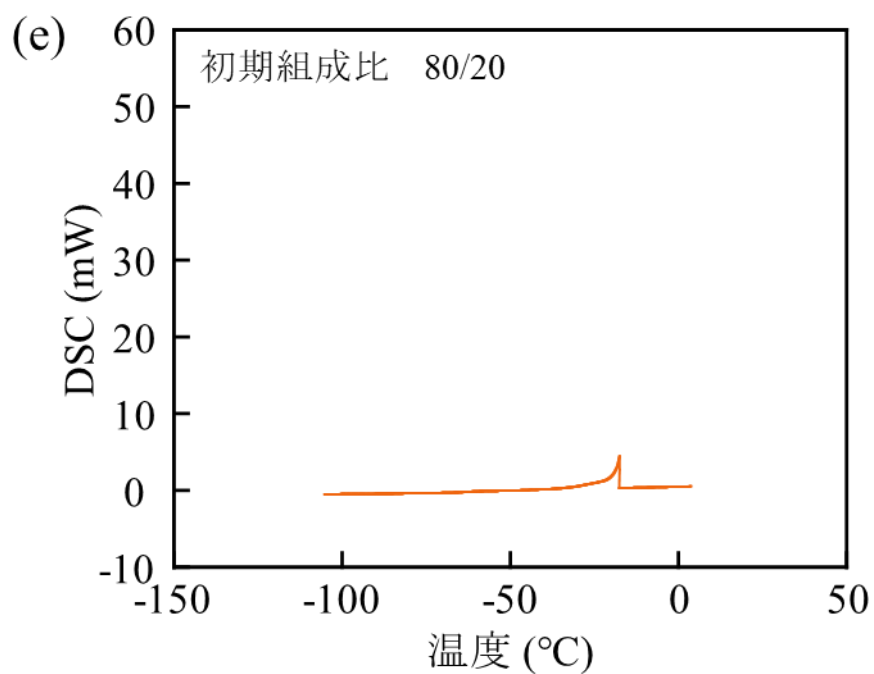


**Figure S2.** TG-MS 測定の結果の接線解析結果

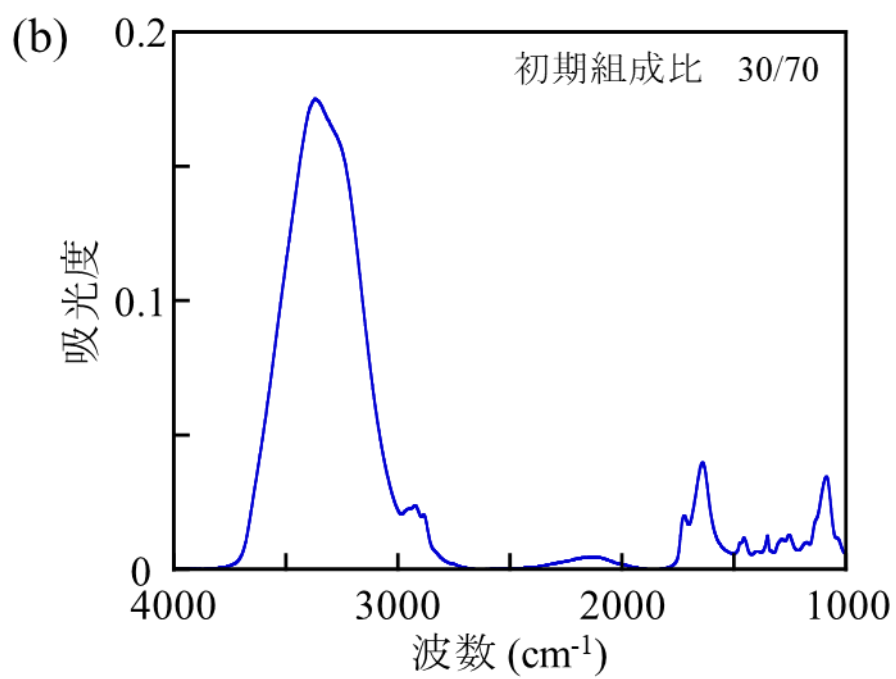
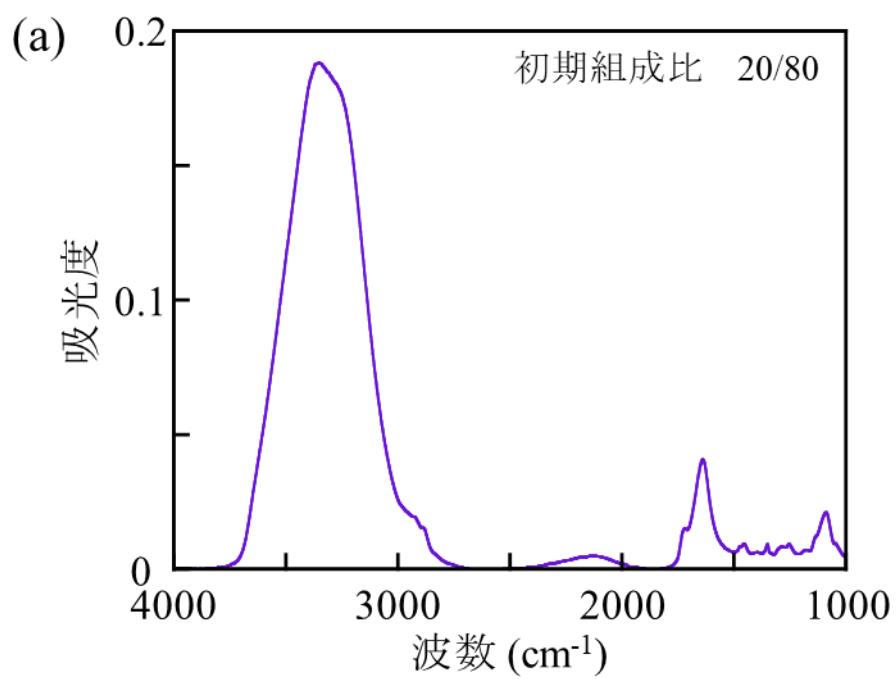
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O、v/v) は、(a) 30/70、(b) 60/40、(c) 80/20 である。

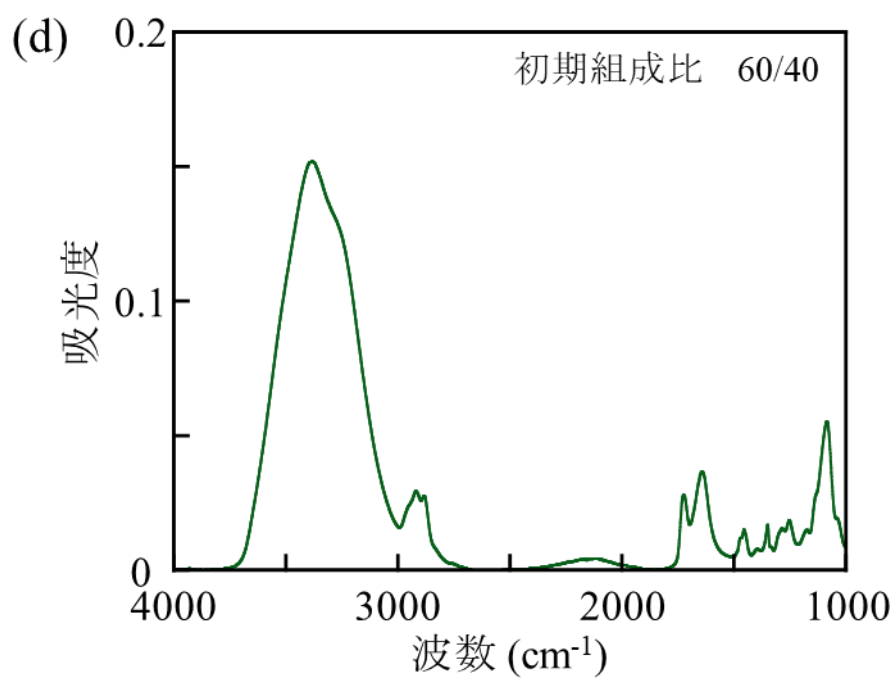
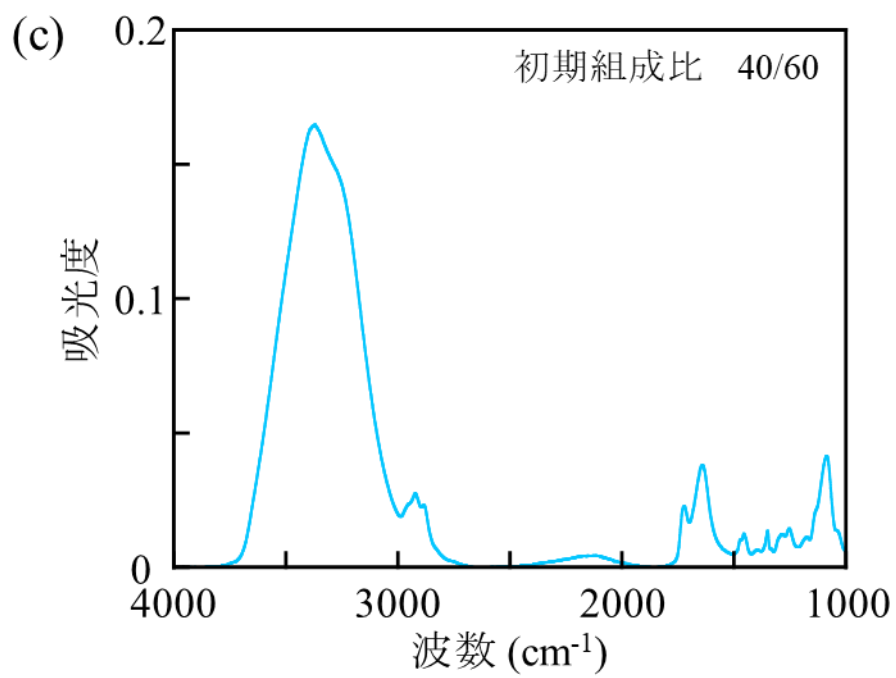




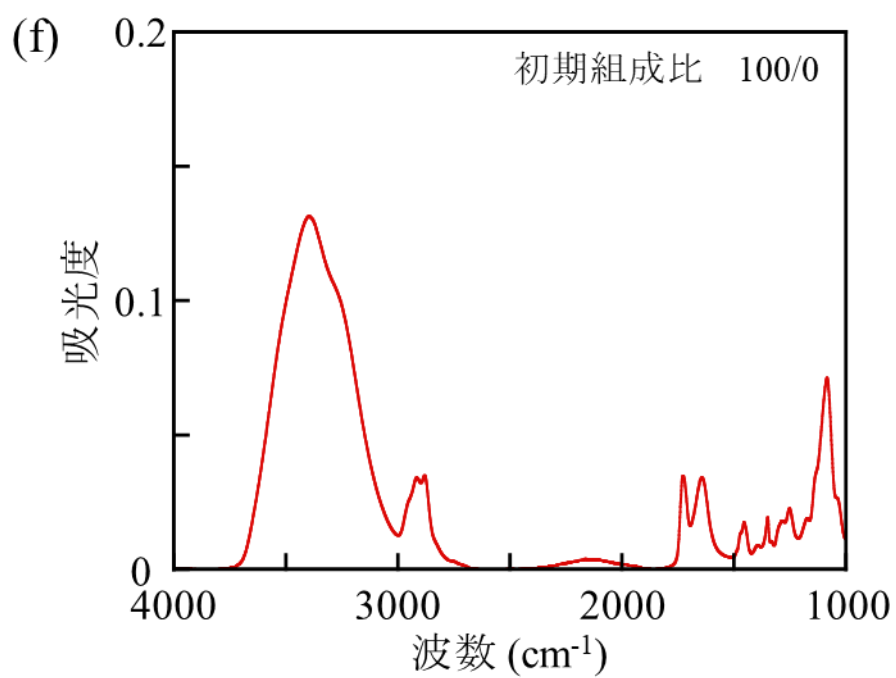
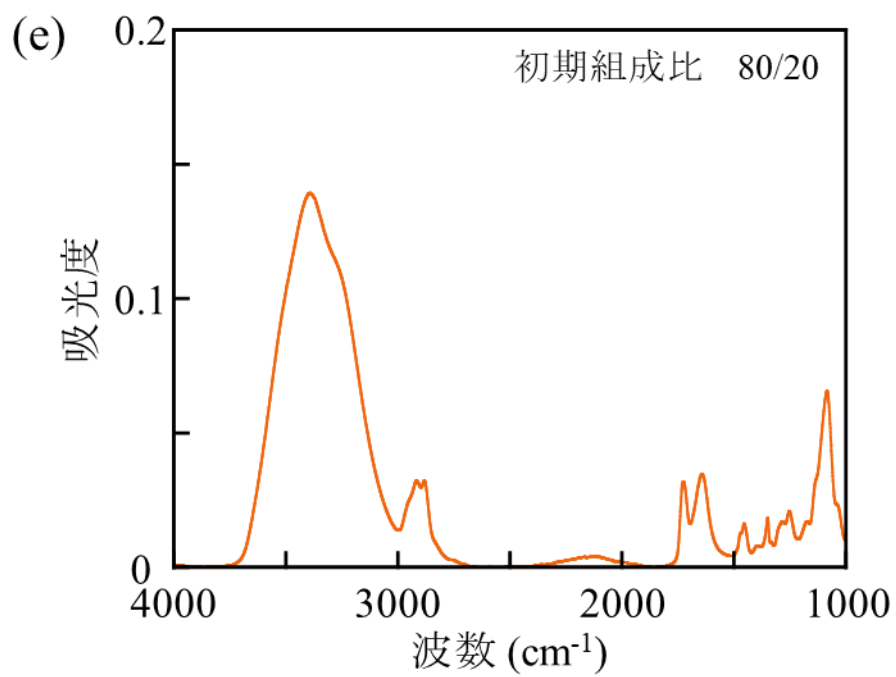


**Figure S3.** ポリエチレングリコールハイドロゲルの降温過程における DSC カーブの温度依存性  
初期組成比 (PEGDA/H<sub>2</sub>O、v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。

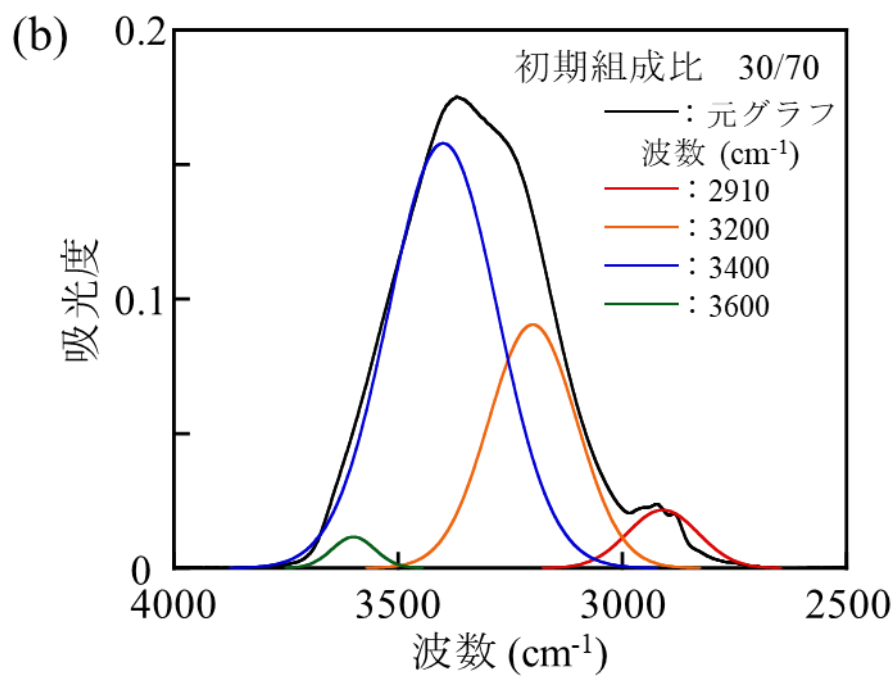
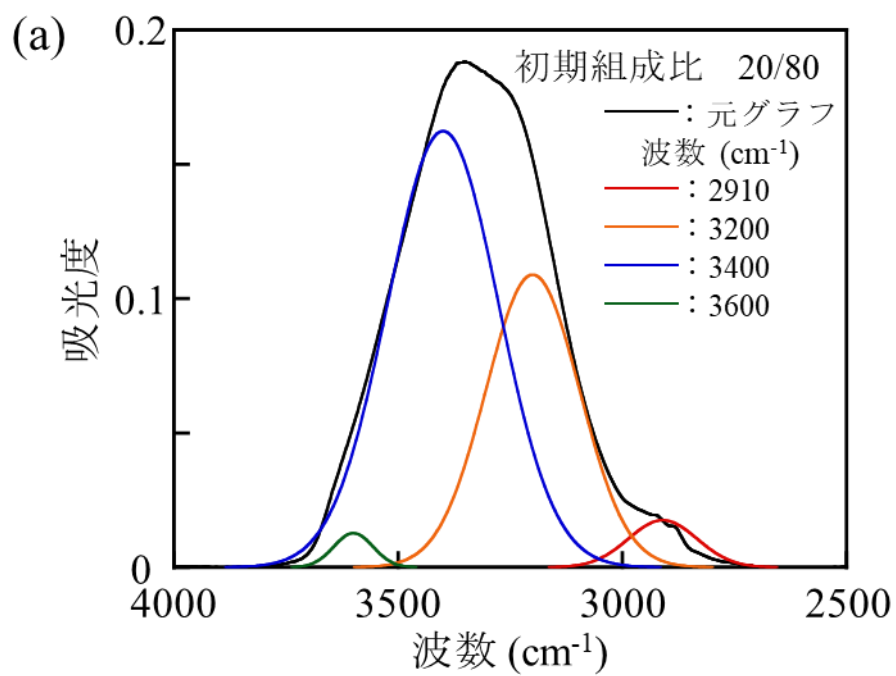


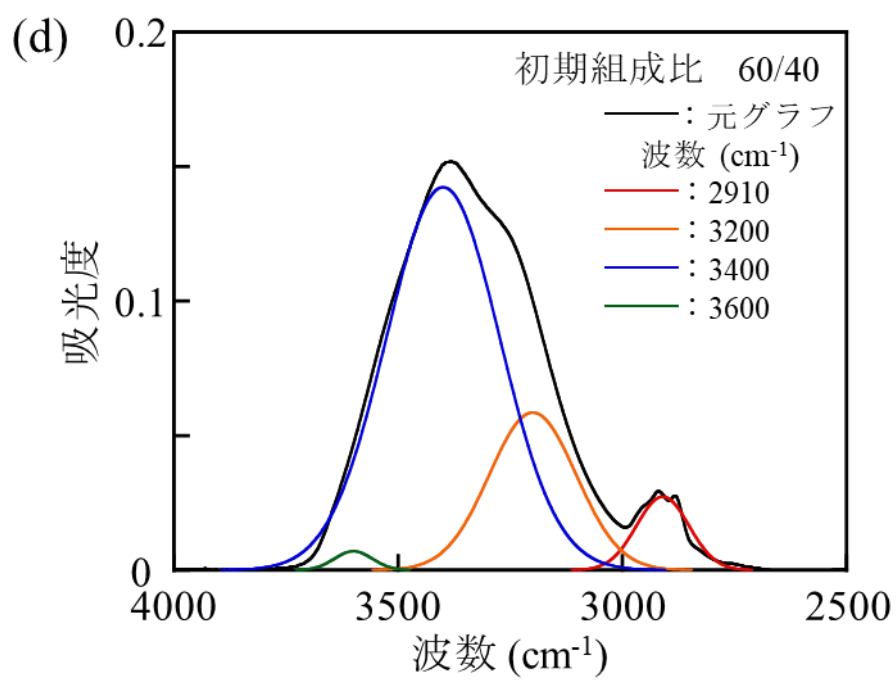
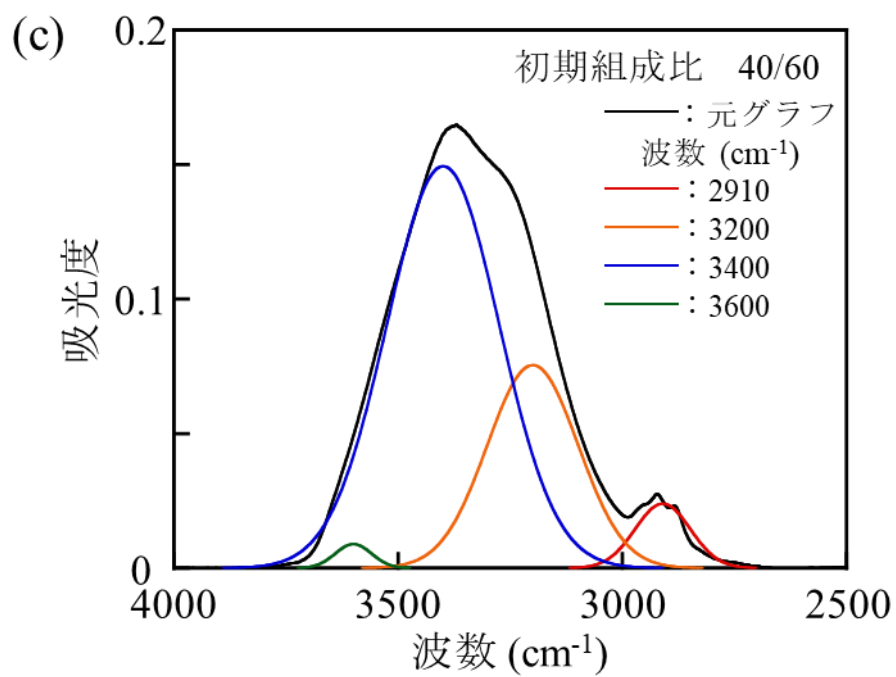


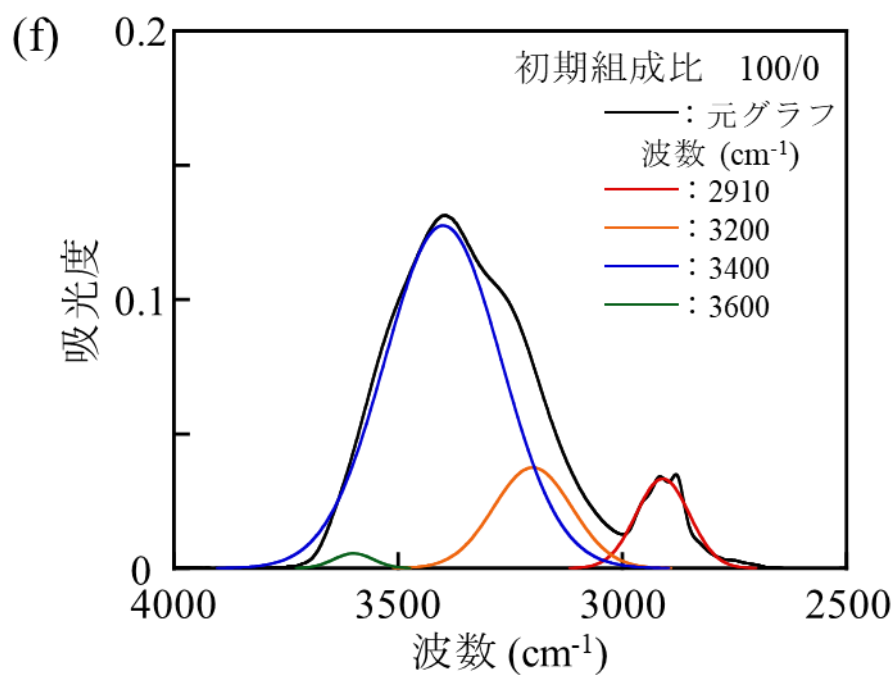
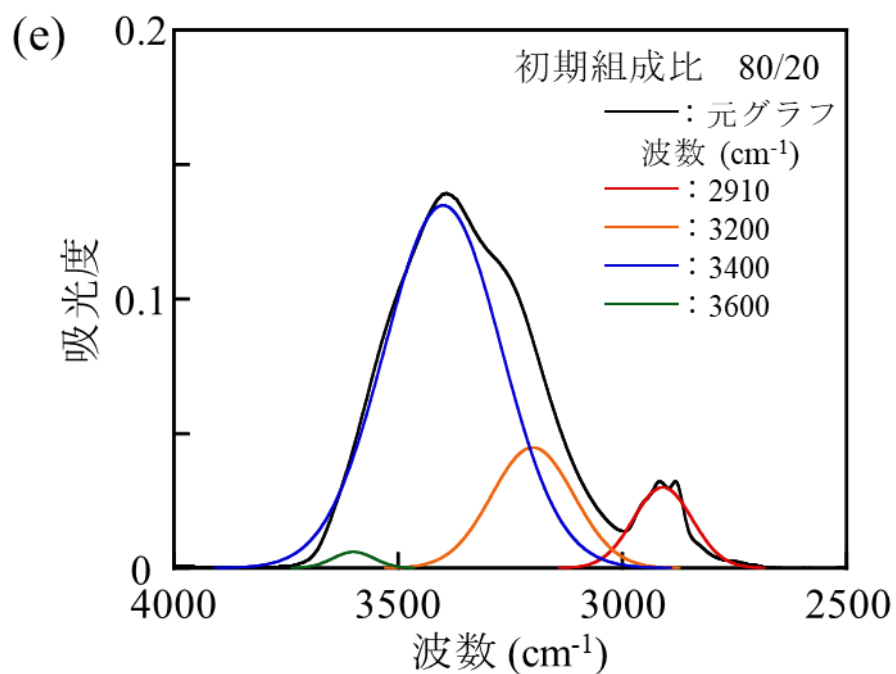




**Figure S4.** ATR 測定の結果の ATR 補正⇒ベースライン補正グラフ  
初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O、v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、  
(e) 80/20、(f) 100/0 である。







**Figure S5.** ATR 測定の結果の波形分離グラフ

初期組成比 (PEGDA /H<sub>2</sub>O、v/v) は、(a) 20/80、(b) 30/70、(c) 40/60、(d) 60/40、(e) 80/20、(f) 100/0 である。