

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

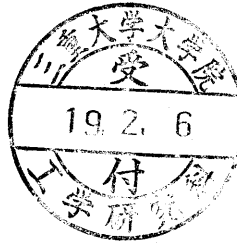
平成 18 年 度

三重大学大学院工学研究科
博士前期課程 機械工学専攻

林 浩 二

修士論文

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



平成 18 年度

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

林 浩二

目次

1.緒言	1
2.理論	
2-1.高分子ゲルの定義	3
2-2.高分子ゲルの性質	3
2-3.高分子ゲルの生成	3
2-3-1.高分子ゲルの三態	3
2-3-2.高分子ゲルの架橋方法	5
2-4.高分子ゲルの相転移現象	
(1)ゴム弾性による浸透圧	7
(2)高分子セグメントと溶媒との相互作用による浸透圧	10
(3)高分子と網目中の対イオンによる浸透圧	12
(4)高分子網目と溶媒の混合エントロピによる浸透圧	14
2-5.高分子ゲルの状態方程式と相図	15
2-6.ゲルの体積変化の速度論	18
2-7.コイル-グロビュール転移	20
3.試験片作製・実験方法および実験装置	
3-1.試験片作製方法	23
3-2.実験方法および実験装置	
3-2-1.DSC(示差走査熱量計)測定	27

3-2-2.単軸引張試験	29
3-2-3.相転移(一次)温度前後における重量変化試験	31
3-2-4.内部微細構造観察	32
4.実験結果	
4-1.DSC(示差走査熱量計)測定	34
4-1.単軸引張試験	
4-2-1.応力-ひずみ特性	38
4-2-2.最大応力-最大ひずみ特性	38
4-2-3.繰返しによる応力-ひずみ特性	41
4-2-4.繰返しによる最大応力-最大ひずみ特性	41
4-2.相転移(一次)温度前後における重量計測	44
4-3.内部微細構造観察	48
5.考察	
5-1.DSC 測定	
5-1-1.相転移(一次)温度の変化	51
5-1-2.吸熱量の相違	58
5-2.単軸引張試験	
5-2-1.相転移(一次)温度による強度特性の変化	59
5-2-2.繰返しによる強度特性	63
5-3.相転移(一次)温度前後における重量計測	

5-3-1.放出過程と吸収過程	64
5-3-1.繰り返しによる応答性への影響	64
5-4.内部構造観察	65
6.結言	67
参考文献	68
謝辞	69

1.緒言

近年さまざまな機能の付加のため複雑にシステムが組み込まれ、その機構が複雑化しシステム自身の脆弱や故障などで、システムの復元が困難になる場合がある。この問題はシステムを簡略化することで解決できると考えられる。システムを簡略化するには、複雑な機構を介して出力するシステムではなく、システムに組み込まれている材料自身が感知・判断・出力することが必要になる。自ら感知・判断・出力する究極的な理想物として生体の諸器官や細胞などが挙げられる。この生体を構築するものに近いインテリジェントマテリアルが存在すれば、システムの簡略化や生体のシステムに伝達素子として組み込むことが可能になる。現在インテリジェントマテリアルとして期待されている材料として、高分子ゲル（以下ゲル）が挙げられる。ゲルは、三次元で高分子鎖が絡み合う三次元網目構造をとり、液相と固相の中間体の固液共存体である。またゲルは、その内部に液体を含みかつ流動性をもたない性質を有する⁽¹⁾。これまで、ゲルは内部に液体を保持することからソフトコンタクトレンズに応用され、シリコーンを主原料にしたゲルは衝撃吸収材に用いられ、またゲル中の液体を除放する特性を生かして緑化剤に使用されるなど様々な分野で応用されてきている。ゲルは、外部環境(温度・電場・磁場・pH 値・溶媒・光照射など)の変化が因子となり、ゲルがその体積を膨潤・収縮、ゲル中に担持した液体を放出・吸収するなど、ゲル自身の化学的特性や物理的特性を可逆的に変化させることが可能な材料である。この特性を相転移現象と呼び、さまざまな材料に起こる現象であるが、ゲルの場合は体積変化が顕著に起こるため体積相転移現象と呼ばれ、他の材料とは大きく異なるゲルの特性である。この可逆的な相転移現象を有効に利用することで、ゲルは材料自身が感知・判断・出力するインテリジェントバイオマテリアルでありかつ繰り返し利用が可能な材料として、将来的に応用が期待できる材料である。

ゲルの中で、体温付近で相転移現象を起こす温度感応性ゲル、PNIPAAm(ポリ N-イソプロピルアクリルアミド)ゲルが DDS(ドラッグ・デリバリー・システム)における薬剤担持材料や組織培養基材などの医療補助材料に応用が期待できる。このことから、PNIPAAm ゲルの研究が注目されている。将来的に温度感応性ゲルの相転移現象を利用して、ゲルを外部環境変化に応じて ON・OFF が可能なスイッチ、温度変化に応じて水分または薬剤を放出・吸収する機能を利用して体表面の損傷(切り傷・擦り傷・やけど・手術によるもの)部位の冷却・保湿・薬剤投与を自動的に行う材料、建造物の防腐材・耐震材、タイヤ表面に埋め込むことで濡れた路面や凍った路面を走行中のタイヤの滑りを防止する材料などとして工業用材料への応用が考えられる。また、生体との親和性が高いと報告されており、生体内でゲルの機能発現が可能であるならば、工業用材料のみならず医療用材料に応用が考えられる。その例として、人工皮膚、人工管、人工関節軟骨などに利用する機能性材料としての応用⁽²⁾が考えられる。そこで、将来的に応用してい

くには力学的強度の定量的な評価が重要である。それは、機能を発現する前または途中で材料自身が破壊されてしまえば機能発現に至らないからである。しかし、現在のゲルの研究は化学的特性の研究が中心であり、また強度的にバルク状でのゲルの作製が困難であると報告されている⁽³⁾。このことからゲルの力学的強度の評価はほとんどなされていないのが現状である。

そこで本研究では、ゲルの力学的強度の評価を行うため、NIPAAm を母材として、PVA(ポリビニールアルコール)を複合し、バルク状での PNIPAAm-PVA ハイドロゲルの作製に成功した。PVA は機能性材料であり力学的強度にも優れた材料であるとされるので、その機能性と強度付加のために複合した。ここで、内部に水を保持するゲルはハイドロゲルと呼ばれる。水はヒトの生活圏に多く存在し、また生体親和性が高い。このことから、ゲルを工業分野、医療分野などに応用することを考える上で水によるゲルの機能発現が必要である。よって、本研究ではゲルをハイドロゲルとして作製をした。本研究で作製したゲルは、相転移温度前後(水溶媒)でゲルの力学的特性や応答特性が変化することが予測できる。このことから、ゲルの材料組成を変化させてバルク状ゲルを作製し、相転移温度前後(水溶媒)における単軸引張試験を行い、ゲルの力学的強度を評価した。引張は、曲げや剪断に大きな影響を与えるので引張強度を評価する必要がある。次にゲルの応答特性を評価として、相転移温度より高温側(水溶媒)で平衡状態までゲルの重量を時間ごとに計測し、再び低温側に戻し、平衡状態までゲルの重量を時間ごとに計測した。この実験では、ゲルの溶媒放出・吸収量と平衡状態に達する時間で評価した。また、力学試験・応答性試験における温度を低温側・高温側を二回繰り返してそれぞれの特性への繰り返しによる影響を評価した。以上の実験を行うことで、温度感応性 PNIPAAm-PVA 系バルクハイドロゲルの力学的特性と応答性の評価を行い、そのメカニズムを考察し、また応用性を評価した。

2.理論

2-1.高分子ゲルの定義

高分子ゲル(以下ゲル)は、あらゆる溶媒に不溶の三次元網目構造をもつ高分子およびその膨潤体と定義される。また、膨潤したゲルは液体と固体の中間の物質形態である固液共存体である。ゲルの固体成分は、一般に、長鎖の高分子や架橋された重合体から成り立っていて、時には高分子と高分子が絡まって一続きになって三次元網目構造を形成する。この網目構造の隙間に、水その他の液体状態の媒質が浸潤してゲルを形成する。この高分子網目重合体と溶媒との間の相互的な協同効果によって、ゲル固有の様々な性質が発現する⁽⁴⁾。

2-2.高分子ゲルの性質

ゲルの特有の特性をまとめると、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諸々の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、ゲルは水などの溶媒を極めて多量に吸収する紙、布などの多くの有機物質とは異なり吸収した溶媒をその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性がある⁽⁴⁾。

2-3.高分子ゲルの生成

2-3-1.高分子の三態

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、それは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.2-1)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.2-1 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⁾。

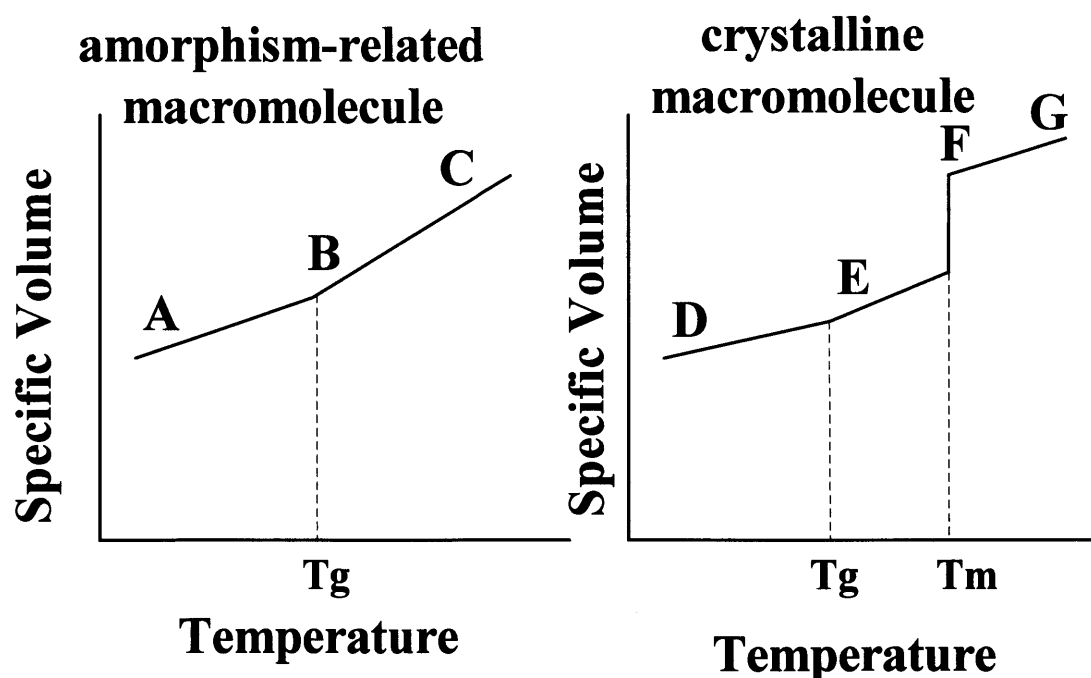


Fig.2-1 Temperature change of specific volume of amorphism-related macromolecule and crystalline macromolecule

2-3-2.高分子ゲルの架橋方法

本研究で行ったゲルの架橋方法は、物理的架橋法と化学的架橋法があり、それらについて述べる。

まず本研究で行った物理的架橋法は凍結・融解法と呼ばれる方法で、まず系全体が均一な PVA (ポリビニルアルコール) 水溶液が氷点以下に冷却されると、氷が生成して高分子鎖が氷の外に排除されて相分離する。そのため高分子相中の分子鎖の局所濃度が高まり、高分子鎖間で二次結合が起こって結晶核が生成する。この凍結体を 10°C 以下の低温で放置することによって、解凍と結晶化が進行して PVA の微結晶が強固な三次元網目構造を構築し、その隙間を水が満たしたハイドロゲルができる(Fig.2-2)。この凍結・融解法は、作製に関して取り扱いを注意するような器材を必要としないので、実験室単位でのゲル作製手法としては極めて容易な部類に属する⁽⁴⁾。

次に化学的架橋法について述べる。この化学的架橋法は、重合開始材を用いて架橋を化学反応により誘起させる方法である。本研究で使用した重合開始材(AIBN)は、 60°C で反応を起こし、NIPAAm や MBAAm, DMAAm 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(Fig.2-3)。この方法は前述した凍結・融解法とは異なり薬品の取り扱いなどに注意が必要である。

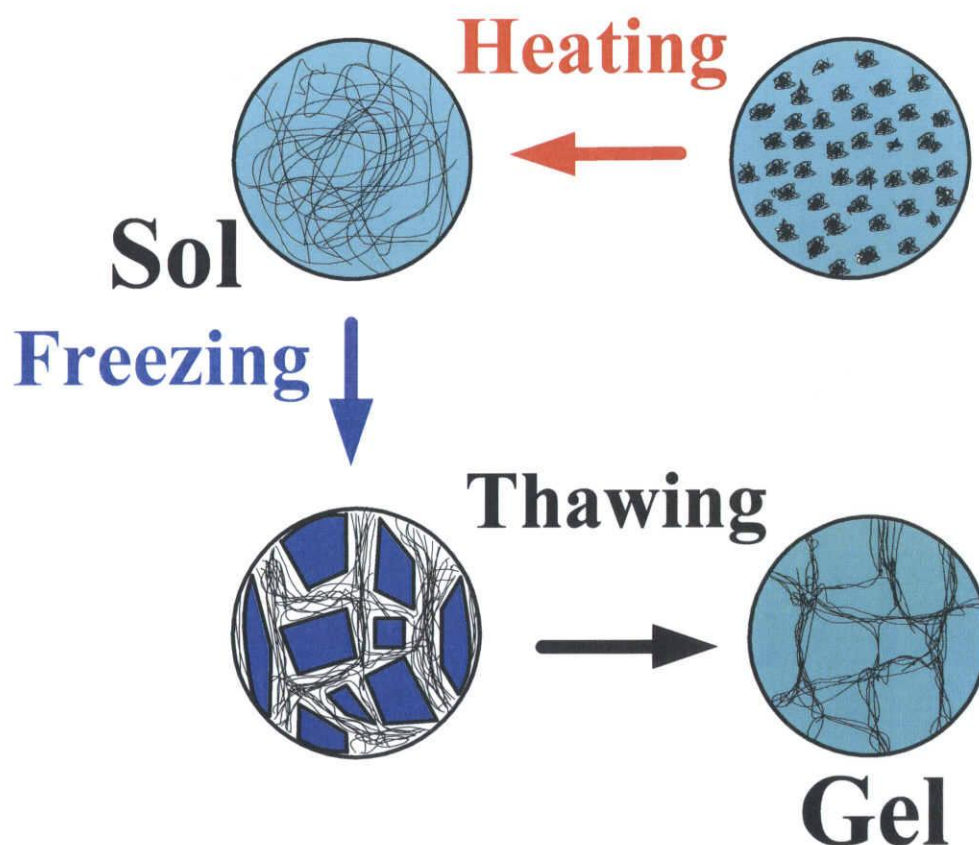


Fig.2-2 Freezing and thawing method

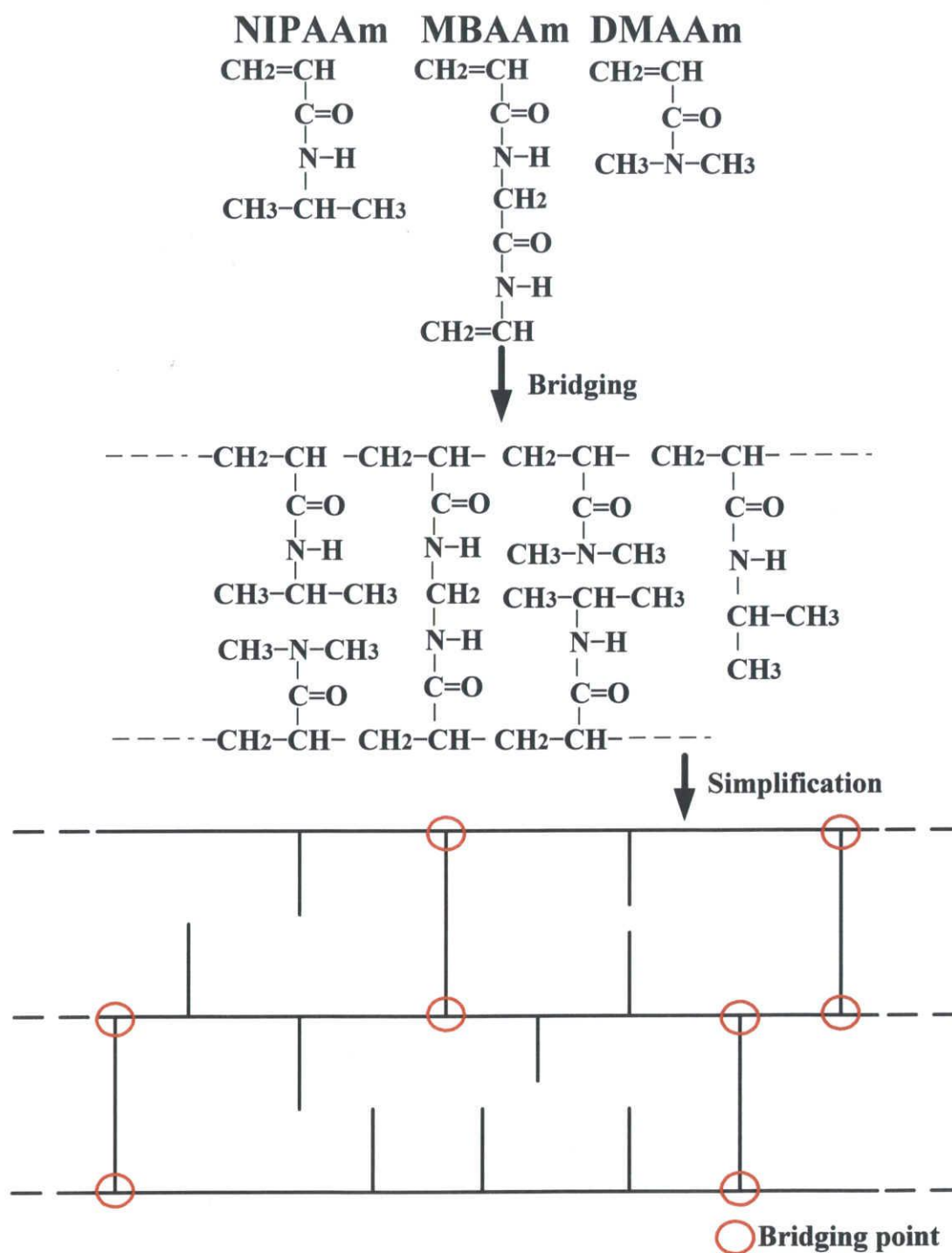


Fig.2-3 Gel structure by bridging of chemistry

2-4.ゲルの相転移現象

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

(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。

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

$W(x)4\pi x^2 dx$ 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.2-4)。一本の高分子鎖に働く浸透圧は、

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

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

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,

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

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,

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

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⁽⁵⁾.

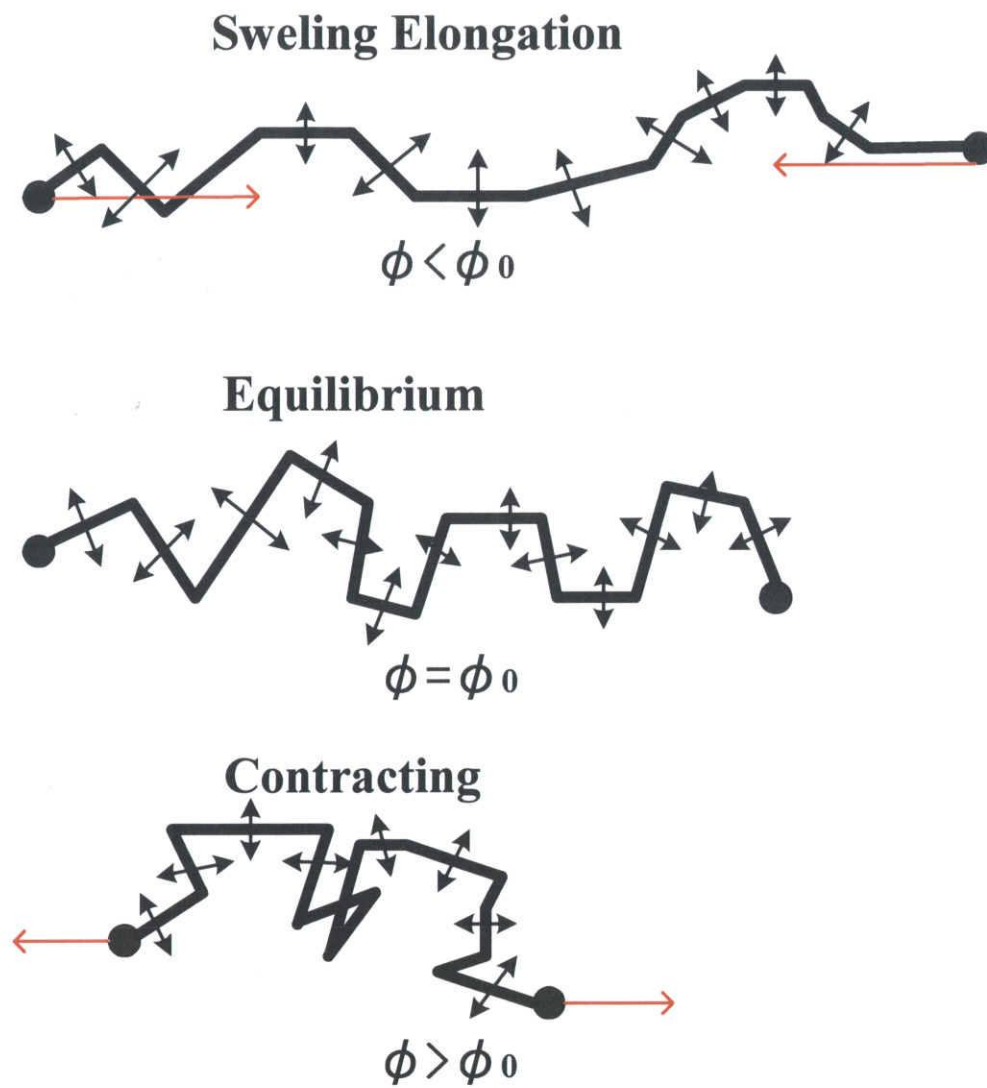


Fig.2-4 Seepage pressure by rubber elasticity

(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.2-5)。高分子のセグメントが他のセグメントと接触しているときの自由エネルギーを ΔF_{pp} 、セグメントと溶媒、溶媒と溶媒との接触の自由エネルギーをそれぞれ ΔF_{ps} 、 ΔF_{ss} とすると、ゲルにはたらく相互作用の浸透圧は、

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

ここで、

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

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⁽⁵⁾。

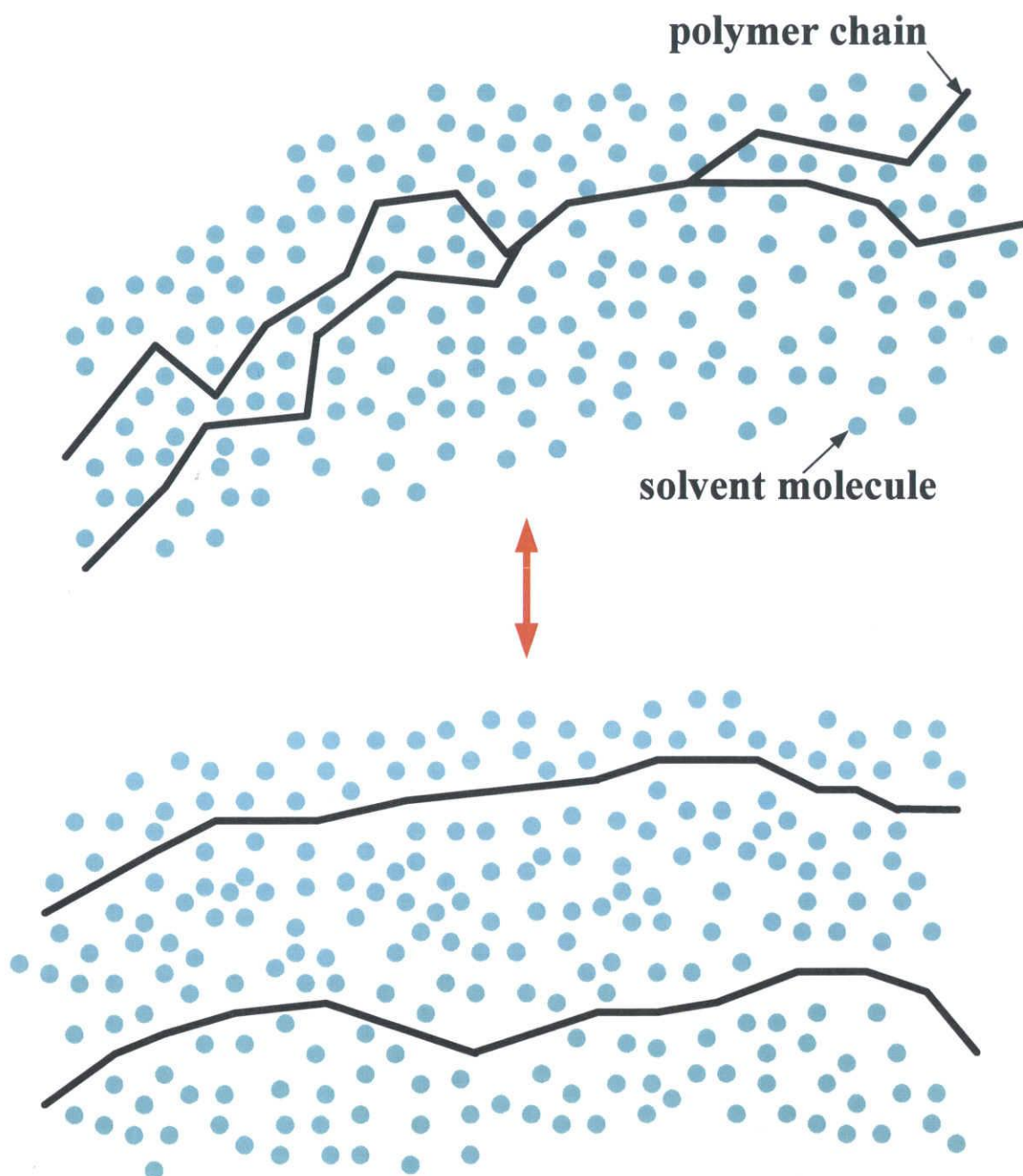


Fig.2-5 Seepage pressure by interaction with polymer and solvent

(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。たとえば、ゲルの網目が負にイオン化していると考え、ゲル全体の電荷はゼロなので、網目の電荷と等量の電荷をもった対イオンが網目の中に存在し、動きまわっている。これらの対イオンはゲルの外にはほとんど存在しないので、ゲルの表面で大きな濃度勾配ができ、ゲルの外に拡散しようとする。しかし、拡散を始めるとゲルの表面に電荷の二重層ができ、それが内向きの電場をつくり、ゲルの内外にポテンシャル差を生み出す。これはドナ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.2-6)。

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

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⁽⁵⁾。

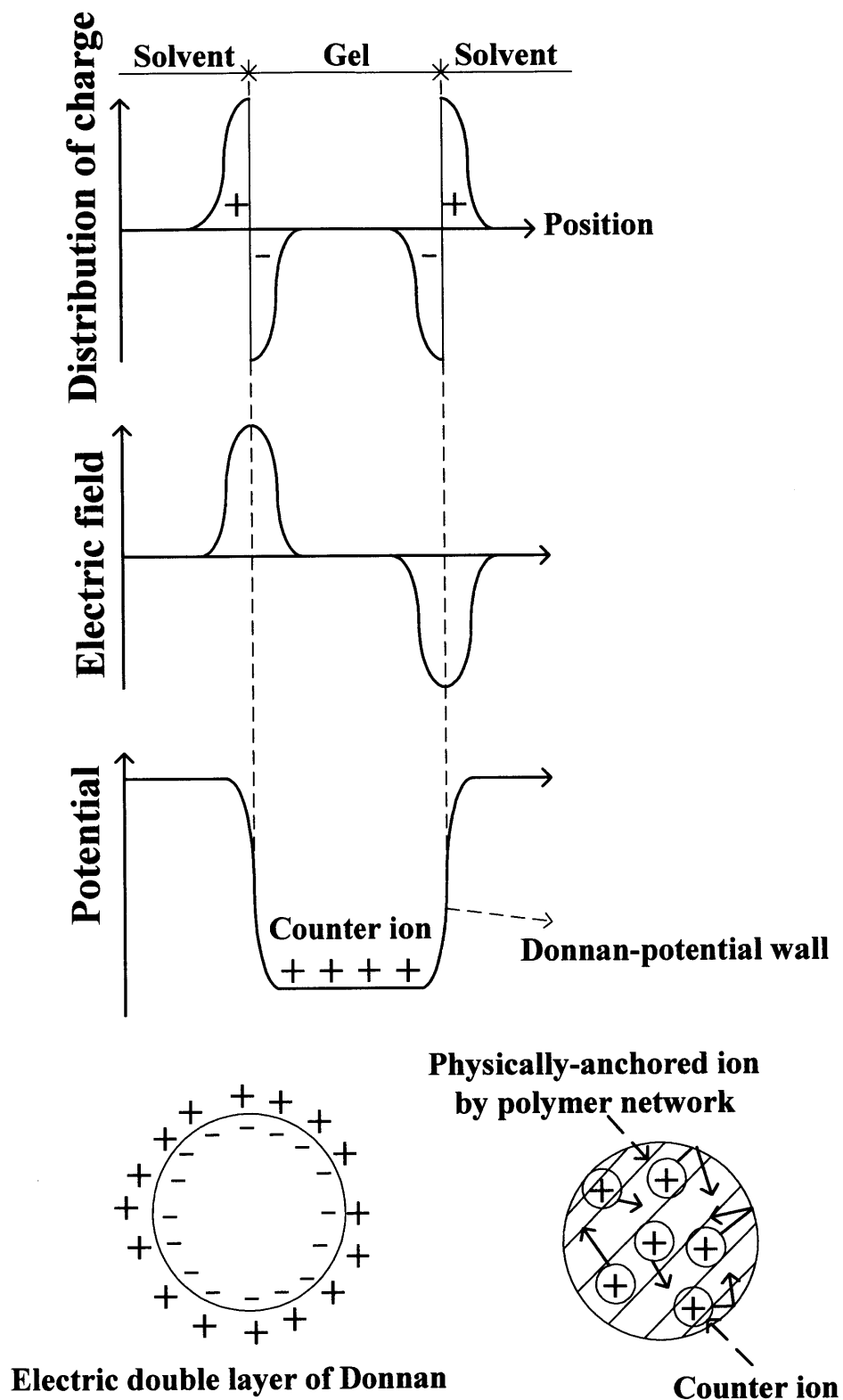


Fig.2-6 Seepage pressure by counter ion

(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、

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

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、

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

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

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⁽⁵⁾。

2-5.高分子ゲルの状態方程式と相図

2-4.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。

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

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。

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

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.2-7 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れる。このエネルギー的に等しい点を結んだ曲線は共存曲線と呼ばれる。また、極大値と極小値を結んだ曲線はスピノーダル曲線と呼ばれ、この曲線の内側では、ゲルはミクロ相分離を起こし、もはや安定にはその状態を保つことはできない。さらに、 f の値が大きくなると、ゲルの不連続な膨潤度変化の度合いが大きくなり、不連続な変化がみられる。このことから、換算温度は低くなることが Fig.2-7 よりわかる。Fig.2-7 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.2-7 よりわかる⁽⁵⁾。

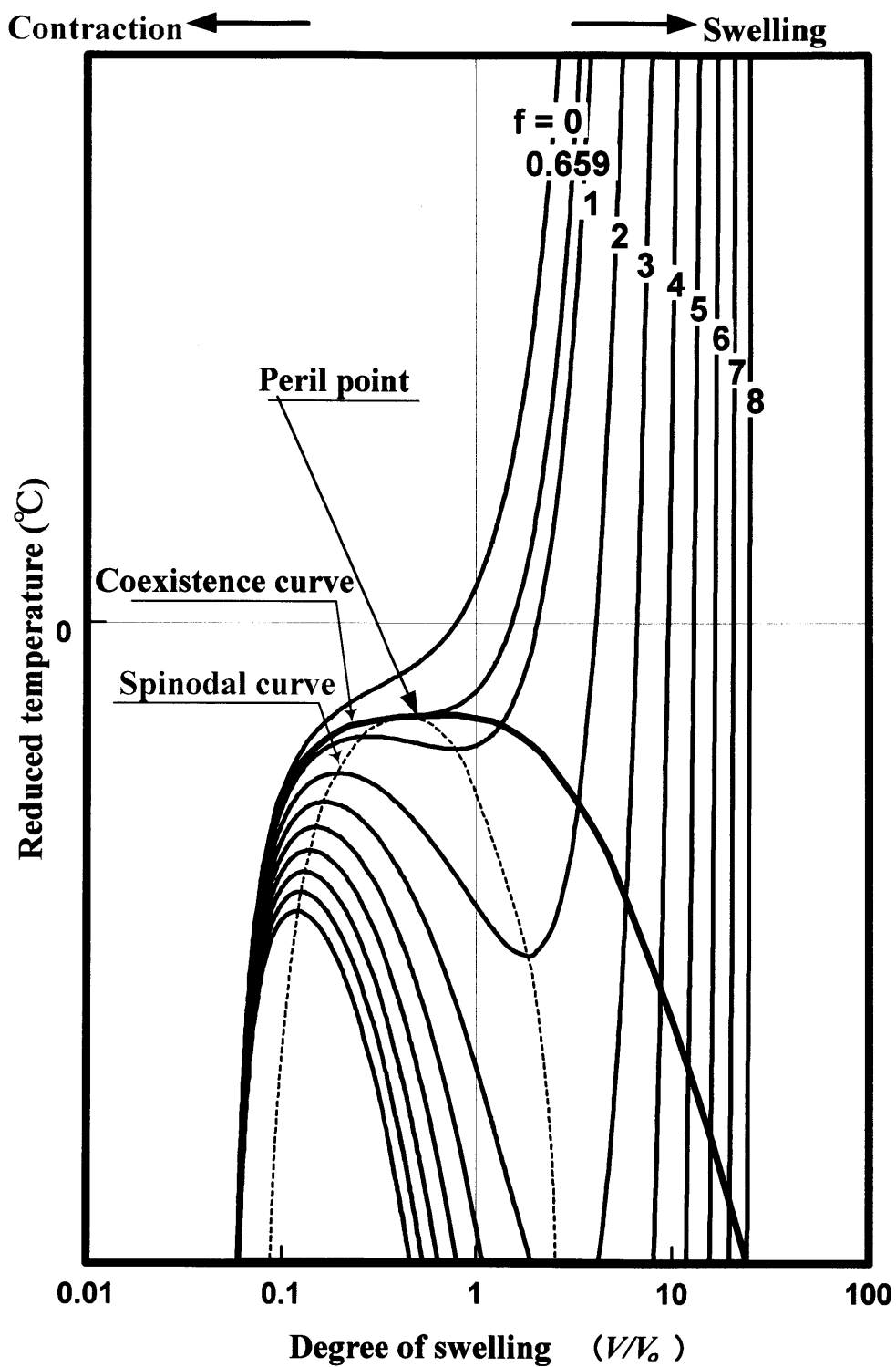


Fig.2-7 Theory curve of gel swelling

2-6.ゲルの体積変化の速度論

相転移現象がそのような時間経過をたどって起こるかというゲルのキネティックスを簡単に述べる。ここでゲルの膨潤・収縮のキネティックスは、温度などの外界の条件を無限小変化させたときに、体積が無限小変化する過程がそのように決定されるかということである。このキネティックスに関しての解釈は、溶媒の中を高分子の網目が拡散していくのである。網目がどのように拡散していくのかを以下に簡単に述べる。

まず、網目だけを考える。網目を一様な弾性体とみなし、その単位体積を考える。その単位体積をもつ立方体の平均の位置 \mathbf{x} からのずれを、変位ベクトル $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ で表す。変位ベクトルは、波動方程式に支配される。

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = K \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}^2} \dots \dots \dots (14)$$

実際は、ゲルの網目は溶媒の中を動くので、その速さ $\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$ に比例する粘性力が網目にかかる。

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = K \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}^2} - f\dot{\mathbf{r}} \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} \dots \dots \dots (15)$$

ほとんどの場合、式(15)の左辺は、右辺の第2項に比べて無視できるほど小さい。そこで、左辺をゼロとおくと、

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial \mathbf{r}^2} \dots \dots \dots (16)$$

ここで、

$$D = \frac{K}{f\dot{\mathbf{r}}} \dots \dots \dots (17)$$

という拡散方程式(16)を得る。ただし、 D はコレクティブな拡散係数と呼ばれ、ゲル網目の弾性率 K に比例し、網目と溶媒との粘性係数 $f\dot{\mathbf{r}}$ の大きさに反比例する値である。式(16)はゲルのコレクティブな拡散係数と呼ばれる。式(16)から膨潤・収縮に要する時間 T が、ゲルの特徴的な長さ L の2乗に比例することがわかる。

$$T \sim \frac{L^2}{D} \dots \dots \dots (18)$$

式(18)から，網目の弾性率が大きいと，ゲルは速く膨潤・収縮をする．また，網目と液体の摩擦が大きいと，ゲルは体積変化するのに時間がかかる．したがって，ゲルの大きさが小さいほど速く膨潤・収縮する⁽⁵⁾．

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(Fig.2-8)⁽¹⁾⁽⁶⁾。

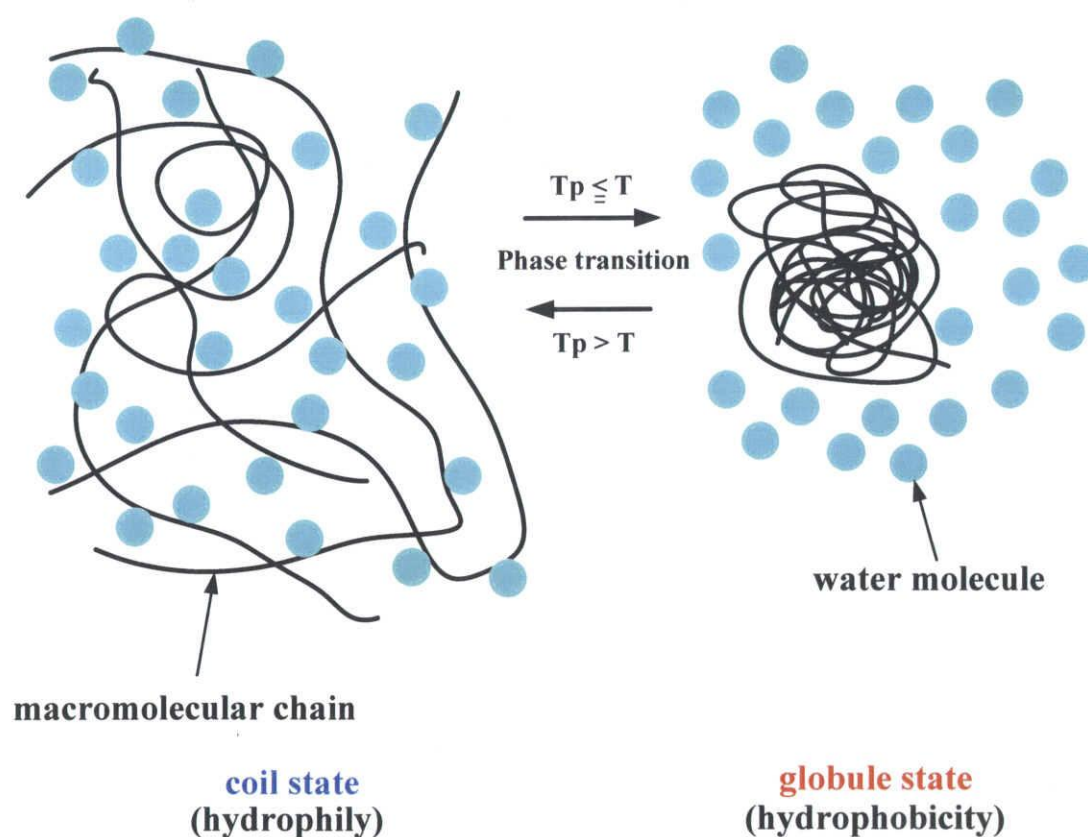


Fig.2-8 Coil-globule transition

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(Fig.2-9)⁽¹⁾。

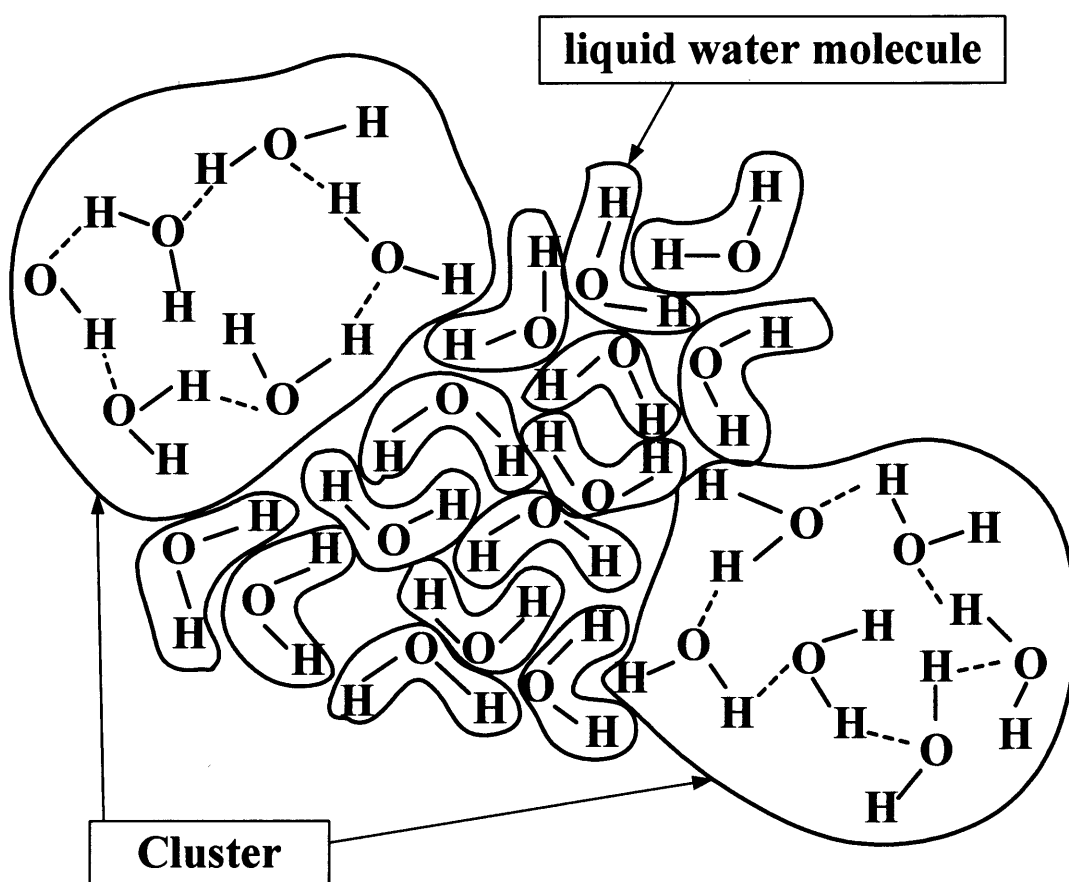


Fig.2-9 Flickering-cluster model
(G.Nemethy and H.A.Scheraga:J.Chem. Phys. 36(1962))

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.2-10(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、

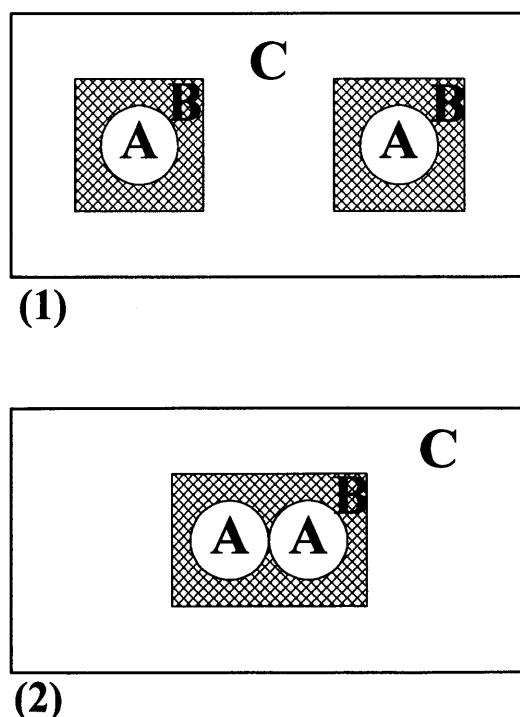
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \dots\dots\dots(19)$$

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.2-10 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、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \dots\dots\dots(20)$$

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⁾。

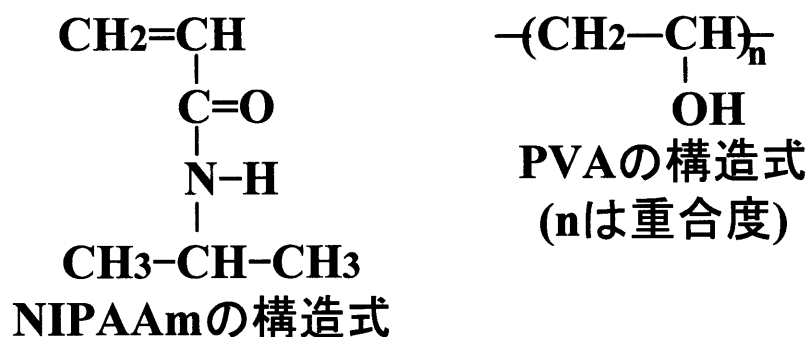


**Fig.2-10 Pattern diagrams of hydrophobic interaction
(A:hydrophobic molecule B:iceberg C: water molecule)**

3.試験片作製・実験方法および実験装置

3-1.試験片作製方法

本研究では、温度感応性バルク状ゲルを作製するため、NIPAAm(N-イソプロピルアクリルアミド)(和光純薬工業㈱)を主材として、重合開始材に 2,2'-AIBN(2,2'-アゾビスイソブチロニトリル)(ナカライテクス㈱)、架橋材に N,N'-MBAAm(N,N'-メチレンビスアクリルアミド)(和光純薬工業㈱)、重合促進材に N,N'-DMAAm(N,N'-ジメチルアクリルアミド)(和光純薬工業㈱)を使用した⁽³⁾。そして力学的強度・機能性付加の目的のために PVA(ポリビニールアルコール)(クラレ㈱)を複合し、ゲルを作製した。それぞれの材料のゲル中における重量比率を Tab.3-1 に示す。Tab.3-1 中の Sample No.の 1700 は PVA 重合度 1700、2400 は PVA 重合度 2400 を示す。重合度というのは PVA の構造式の n の数である。PVA はクラレ(株)からポリマーの状態で提供していただいた。この PVA の重合度は、予備実験からバルク状のゲルが作製できると考えられる重合度である。また、a は NIPAAm:PVA の重量比が 8:1 であり、b は 12:1 である。a の方が b よりも PVA 混合量が多いことを示す。



Tab.3-1 Weight percentage of material mixture

Sample No.	PVA	NIPAAm	AIBN	MBAAm	DMAAm	D.W.
a1700	2.7	21.5	1.1	0.5	13.4	60.8
b1700	2.2	26.5	0.9	0.4	11.1	58.9
a2400	2.7	21.5	1.1	0.5	13.4	60.8
b2400	2.2	26.5	0.9	0.4	11.1	58.9

(wt%)

本研究でのゲルの作製方法は、化学架橋と物理架橋の両方を行うことでゲルを作製している。作製方法は、まず Tab.3-1 の PVA 以外の材料を混合し、また別に PVA を 358[K] で解鎖させた後、前述の材料と解鎖させた PVA を Tab.3-1 の混合比に調合する。そして Fig.3-4 の型に流し込み、超低温保冷库(Fig.3-1)中で 188[K]一定にして 3 時間程度保存する⁽⁷⁾。次に恒温槽(Fig.3-2)中で 323[K]一定にして重合させ、ゲルを作製した(Fig.3-3)。PVA の解鎖は、30%DMSO(ジメチルスルオキシド)の水溶液中で行った⁽⁸⁾。

3.試験片作製・実験方法および実験装置



Fig.3-1 ultradeep freezer

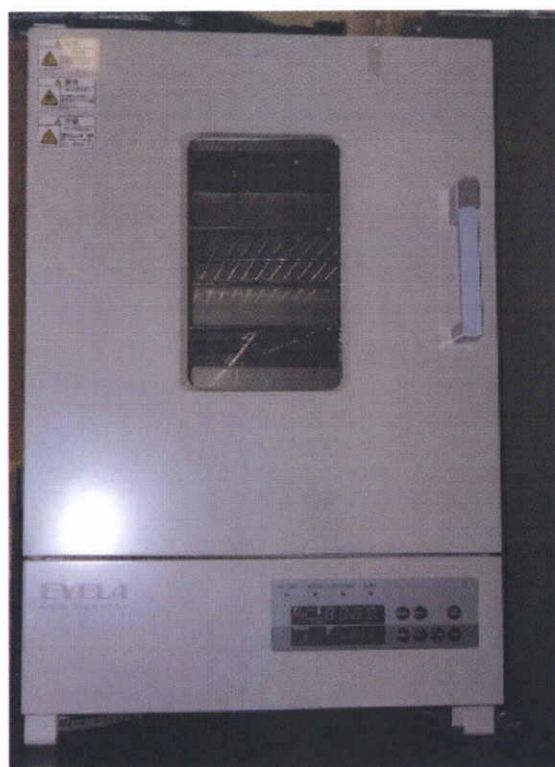


Fig.3-2 thermostatic chamber

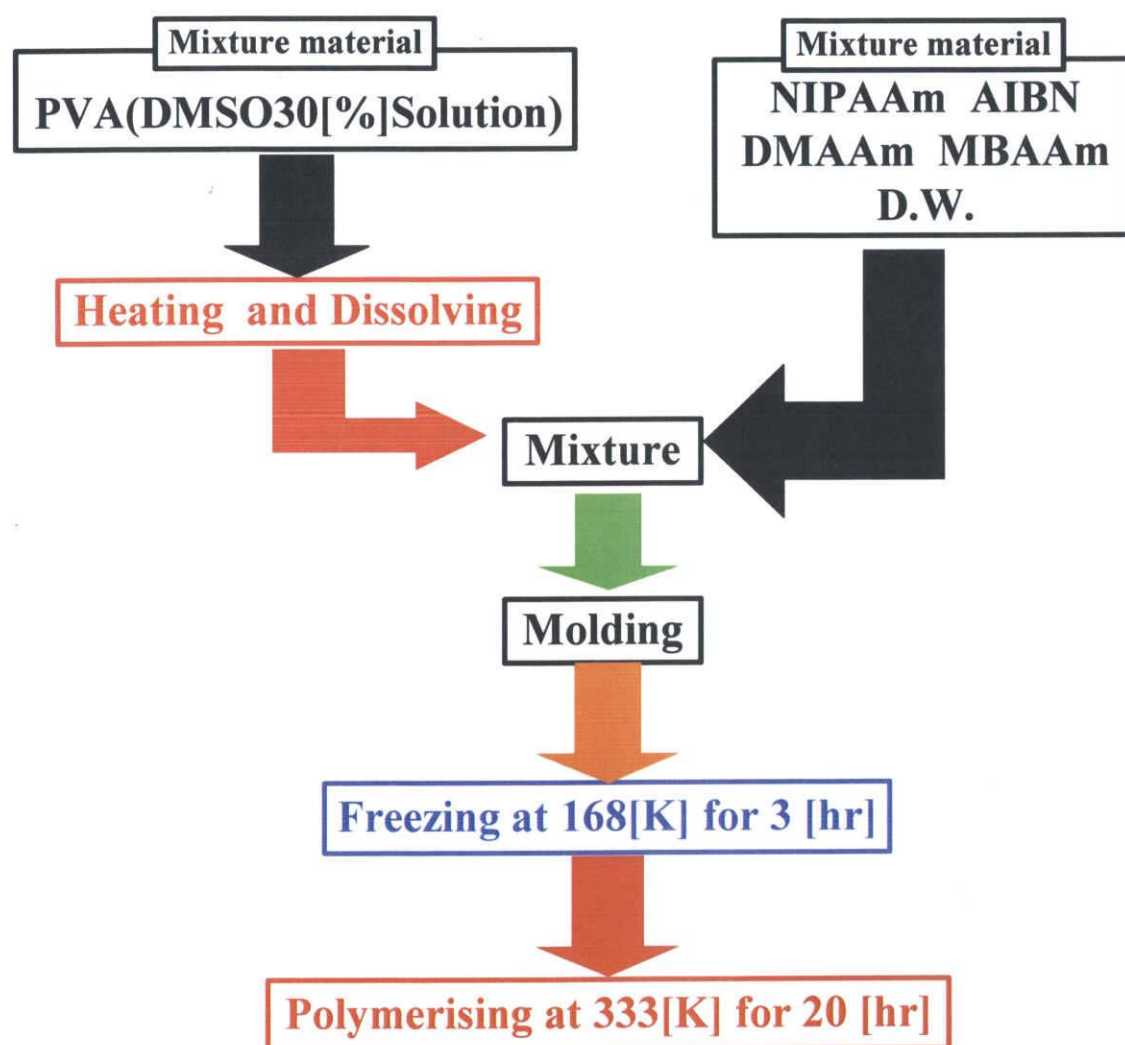


Fig.3-3 Process of gel preparation

3-2.実験方法

本研究では力学的特性評価としてゲルの単軸引張試験を行い、応答性評価として含水量によるゲルの重量計測を行った。単軸引張試験用のゲルの型形状は、従来の使用していた樹脂の型では重合の際に不具合が起こることが予想されたので、アルミニウムの鋳造により Fig.3-4 に示す型を作製した。また、重量計測用のゲルの形状を Fig.3-5 に示す。なお重量計測の試験片は単軸引張試験の試験片を切り出して試験片を作製した。

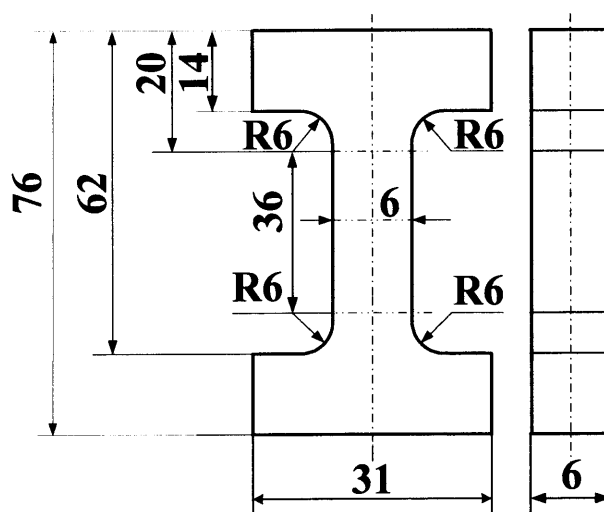


Fig.3-4 Shapes and size of mold for tensile exam. :[mm]

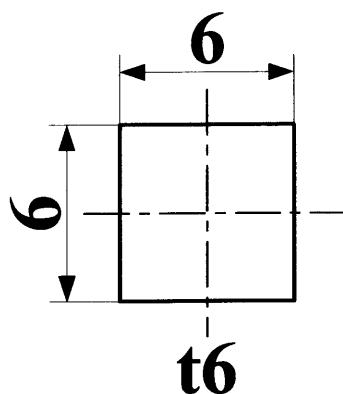


Fig.3-5 Shapes and size of specimens for reply exam. :[mm]

3-2-1.DSC(示差走査熱量計)測定

Tab.3-1 の組成で作製したゲルの特性評価の一つとして、ゲルの相転移温度(以下 T_p)を測定するため、DSC 測定を行った。まず、DSC 測定用アルミニウム容器を電子天秤 (Fig.3-6)にのせ、その重量を計測し、この値をゼロとする。次に測定試料をこの容器に入れ、電子天秤で重量を計測する。この値は、DSC 曲線を一般化するために必要である。また、基準物質のアルミナ粉を測定試料の重量の 2 倍程度($\pm 0.5\text{mg}$)の重量を前述と同様にして DSC 測定用アルミニウム容器に入れる。その後、測定試料と基準物質を DSC 装置((株)島津製作所製 示差走査熱量計 DSC-50)(Fig.3-7)に収納した。窒素ガスを 20ml/min で流入するように調節し、流量が安定したら測定プログラムをセットして測定を行った。その測定プログラムを Tab.3-2 に示す。

Tab.3-2 Setting temperature and DSC program

	Rate of temperature increase[K/min]	Destination temperature[K]	Maintenance time[min]
1	-10	263	0
2	1	403	0

3.試験片作製・実験方法および実験装置

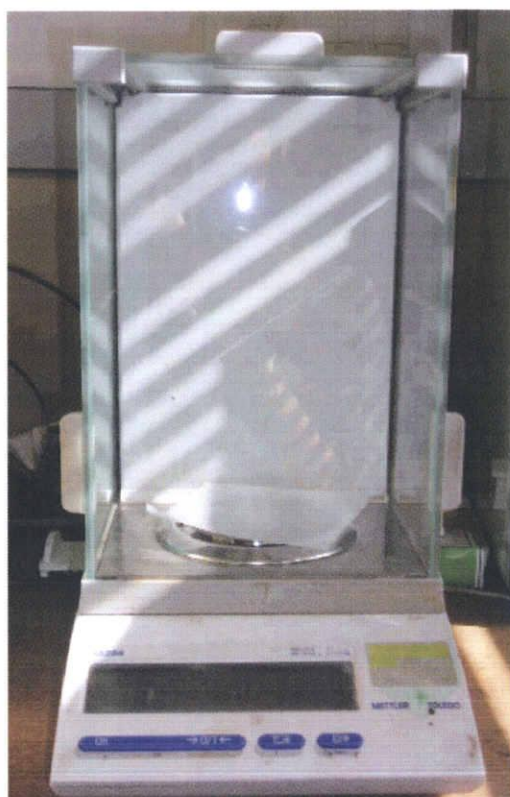


Fig.3-6 Electric balance machine



Fig.3-7 DSC measurement system

3-2-2.単軸引張試験

単軸引張試験は、3-2-1.の項で記述した DSC で測定したそれぞれの T_p 付近(高温側)と低温側(常温 293[K])でそれぞれ単軸引張試験を行った。 T_p 付近で引張試験をするのは応用を考えたとき実際に機能を発現する温度であるので必要であり、約 293[K]で引張試験するのは、材料を常温で保存すると考えたからである。また、温度上昇の繰返しにおける強度特性をみるために、 T_p 付近から再び約 293[K]に溶媒の温度を戻し、さらに T_p 付近に溶媒の温度を上げて引張試験を行った。単軸引張試験は、作製したゲル(試験片の型形状は Fig.3-4 に示す。)を自作した冶具(Fig.3-8)を介して引張試験機 ((株)東洋ボールドウィン社製 定速荷重型引張試験機 TENSILON - II - 20) (Fig.3-9)に取り付けた(Fig.3-10)。Cross head speed 8[mm/min]で一定として破断するまで引張り、荷重と標線間距離の変位を測定した。Cross head speed 8[mm/min]は、本研究において材料や温度による引張強度を比較するために一定とした値である。また、データとして掲載していないが、予備実験で Cross head speed 40[mm/min]で引張試験を行った結果、同一材料・温度条件では応力-ひずみ曲線に変化はほとんど見られなかった。

測定した荷重と標線間距離の変位から、以下の式を用いて応力(σ)とひずみ(ε)を算出した。

$$\sigma [Pa] = \frac{V \cdot x \cdot g \cdot 1000000}{(a \cdot b)}$$

V : 動ひずみアンプから受け取る電圧値[V]

x : 校正係数

g : 重力加速度[m/s²]

a・b : 試験片の標線間の断面積[mm²]

$$\varepsilon = \frac{s \cdot v}{l}$$

s : 測定時間[sec] V : Cross head speed[mm/sec]

l : 標線間距離[mm]

3.試験片作製・実験方法および実験装置



Fig.3-8 Jig for tensile exam.



Fig.3-9 Tensile testing machine



Fig.3-10 An installation example

3-2-2.相転移(一次)温度前後における重量計測

重量計測は、浸漬している水の温度を約 293[K](低温側 室温)からそれぞれの T_p (高温側)付近の温度で一定にし(放出過程), 平衡状態まで経過時間ごとに重量を計測した。また, T_p (高温側)付近の温度で平衡状態に達した後, 再び約 293[K](室温 低温側)の水溶媒に浸漬させて(吸収過程), 平衡状態に達するまで経過時間ごとに重量を計測した。さらに, 放出過程と吸収過程を二回繰り返し行い, 繰返し特性を評価した。試験片の形状は, Fig.3-5 に示す。それぞれのサンプルの重量は, 電子天秤(AND 製 ELECTRONIC BALANCE FA-2000(max=2100[g], min=0.01[g]))(Fig.3-11)を用いて計測した。

実験の評価値とした重量の割合は下式から求めた。

$$R_w = \frac{W_1(g)}{W_0(g)}$$

R_w :Ratio of weight

W_0 :Weight of gel before phase transition

W_1 :Weight of gel at every measurement time

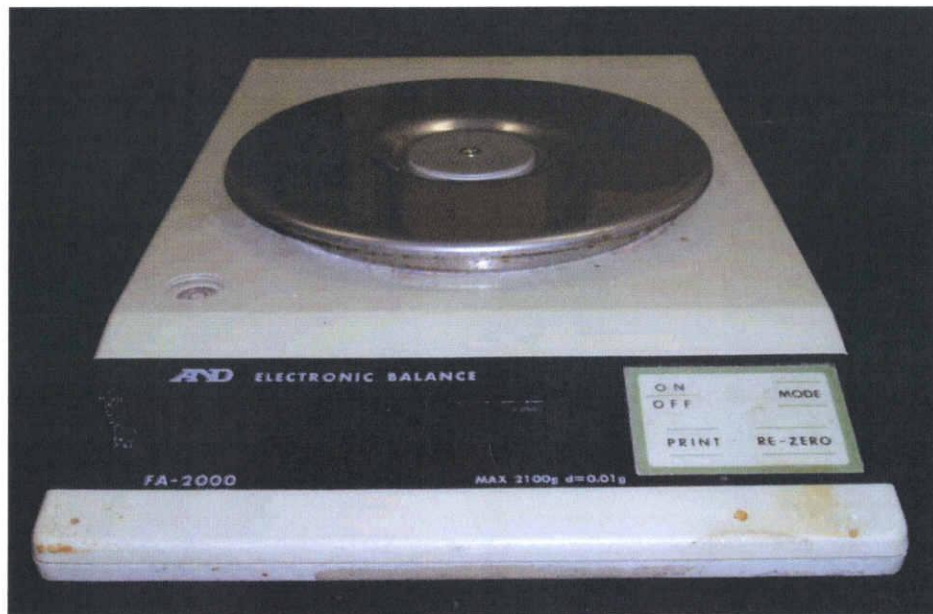


Fig.3-11 Electronic balance machine for weight measurement

3-2-3.内部微細構造観察

作製したゲルの内部微細構造を観察するために、SEM(走査型電子顕微鏡)(Fig.3-12)を用いてゲルの内部微細構造を観察した。ただし SEM も他の真空型顕微鏡と同様、観察試料内部に残った液体成分を除去する必要がある。そこで、液体窒素中に投入することで試料を完全に凍結させた後、凍結乾燥機(LABCONCO 製 LIPA・LOCK)(Fig.3-13)にて乾燥させる。これは凍結された試料表面から $10\mu\text{mHg}$ の高真空下で氷を昇華させ、高分子部分のみを保持したままエッチングを施す手法である。また、試料観察表面に電気伝導特性を与えるために真空蒸着装置(ELIONIX 製 QUICK AUTO COATER SC-701 AT)(Fig.3-14)によって、金イオンを 75\AA コーティングした。そして SEM 内に調整した試料を入れ、内部微細構造を観察した⁽⁹⁾。



Fig.3-12 SEM(Scanning Electron Microscope)

3.試験片作製・実験方法および実験装置

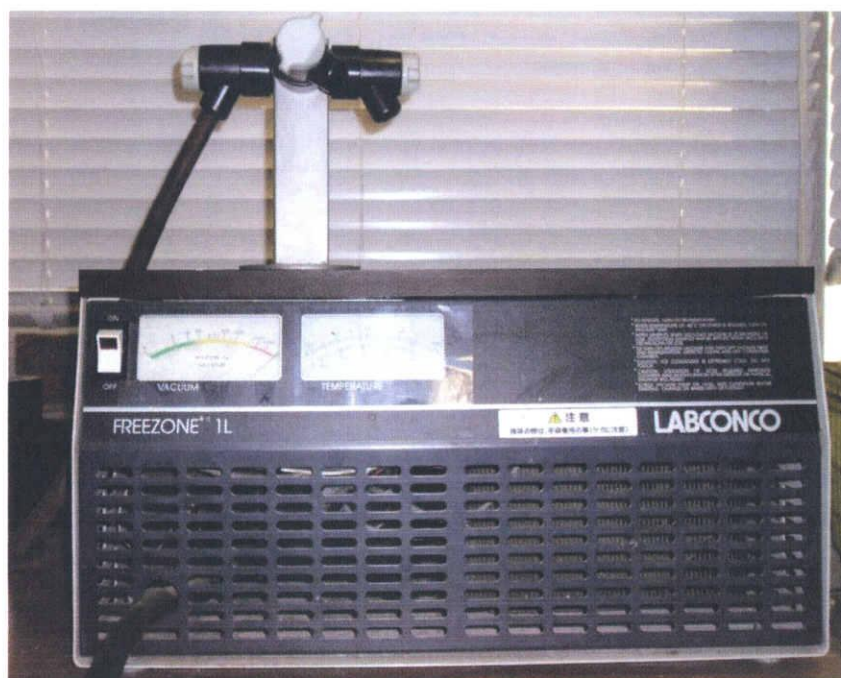


Fig.3-13 Freezing drying machine



Fig.3-14 Plate coating machine

4.実験結果

4-1.DSC(示差走査熱量計)測定

Fig.4-1~Fig.4-4 に a1700, a2400, b1700, b2400 の DSC 測定結果の一例を示す. この図の中に引かれている黒線の交点が相転移温度(T_p)である. なお, DSC 曲線のベースラインは一般的に吸熱・発熱ピークの前後でとるが, ハイドロゲルの場合はピーク終了時の温度が 393[K]を越えるので, この時点で水は存在していない. よって, ハイドロゲルの吸熱特性をみるためには吸熱が始まる時点でベースラインをとるべきであると考え施行した.

Fig.4-1~Fig.4-4 から, どのサンプルの DSC 曲線も鋭い吸熱ポイントを示さず, ブロードな曲線であった. また, DSC 曲線の吸熱が始まるポイントを a1700, a2400, b1700, b2400 で比較すると, a1700 は約 287[K]であり a2400 は約 291[K], b1700 は約 281[K]で b2400 は約 283[K]であり, b のゲル(b1700, b2400)の方が低温で吸熱が始まる傾向がある. さらに, b のゲル(b1700, b2400)の DSC 曲線は, a のゲル(a1700, a2400)の DSC 曲線に比べると, 吸熱が始まってから DSC 曲線の勾配が大きくなる傾向がみられた. また, Tab.4-1 に DSC 測定から求めた T_p の値を示す. それぞれの T_p の値の誤差範囲は ± 2 [K]程度であり, 表中の T_p の値は平均値である.

Tab.4-1 から, a1700 の T_p は約 307[K]になった. a2400 の T_p は約 309[K]となった. この結果から, a1700 と a2400 の NIPAAm:PVA の重量比が 8:1 のゲルの T_p が PNIPAAm 単体ゲルの T_p (約 305[K])よりも約 2~4[K]程度高温側にシフトすることを示した. b1700 の T_p は約 303[K]となり, a2400 の T_p は約 305[K]となった. この結果から, b1700 と b2400 の NIPAAm:PVA の重量比が 12:1 のゲルの T_p が PNIPAAm 単体ゲルの T_p (約 305[K])よりも同等または約 2[K]程度低温側にシフトすることを示した.

また, DSC 曲線の吸熱が始まる温度から T_p までのそれぞれのゲルの吸熱量を Tab.4-2 に示す. この結果から, a1700 が約-41[J/g]であり, b1700 は約-24[J/g]と a1700 の方が b1700 よりも約 1.7 倍吸熱量が多くなった. a2400 は約-50[J/g]であり, b2400 では約-65[J/g]と b2400 の方が a2400 よりも約 1.3 倍吸熱量が多くなることを示した.

Tab.4-1 Phase transition temperature of gels by DSC absorption

Sample No.	a1700	a2400	b1700	b2400
Tp[K]	307	309	303	305
Standard NIPAAm Gel				
Tp = 305[K]				

Tab.4-2 Heat quantity of endothermic by DSC absorption

Heat quantity of endothermic			
a1700	a2400	b1700	b2400
-41[J/g]	-50[J/g]	-24[J/g]	-65[J/g]

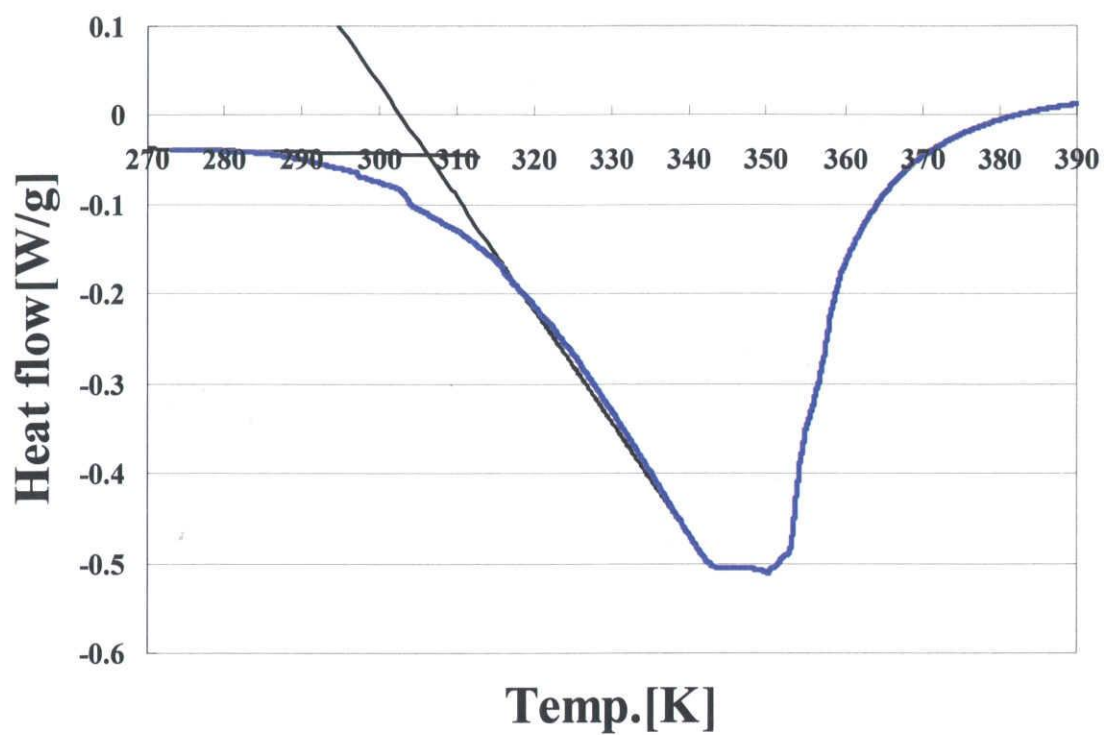


Fig.4-1 DSC curve of a1700

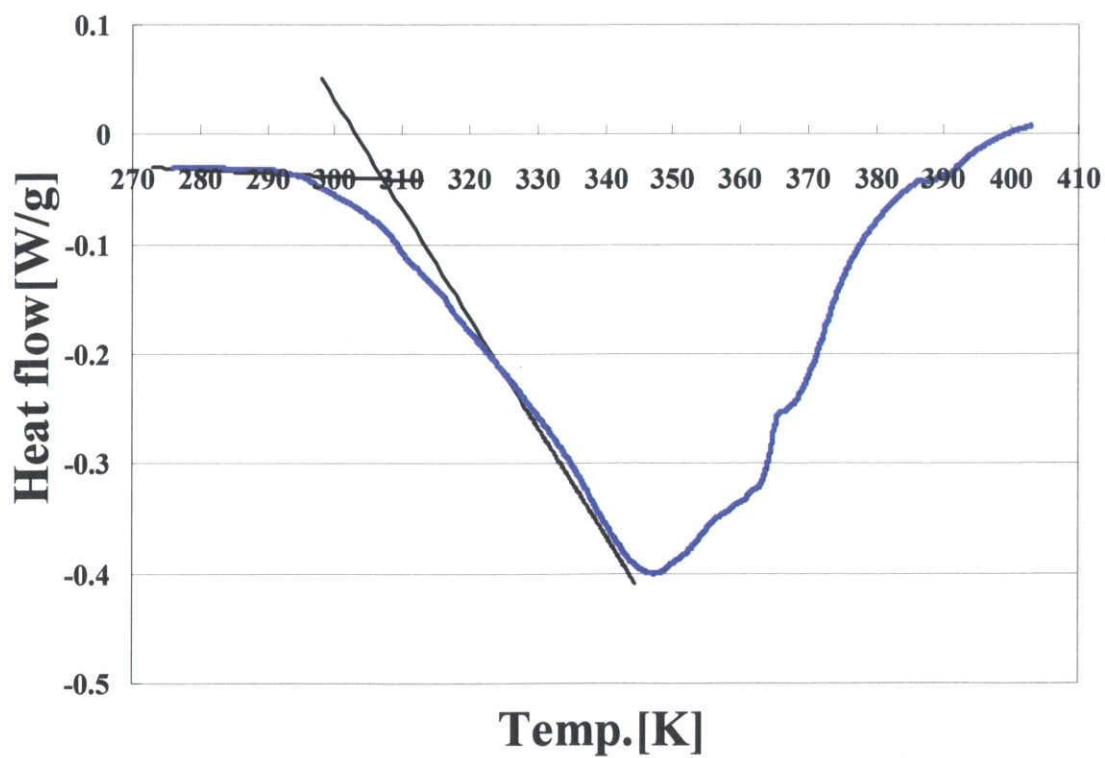


Fig.4-2 DSC curve of a2400

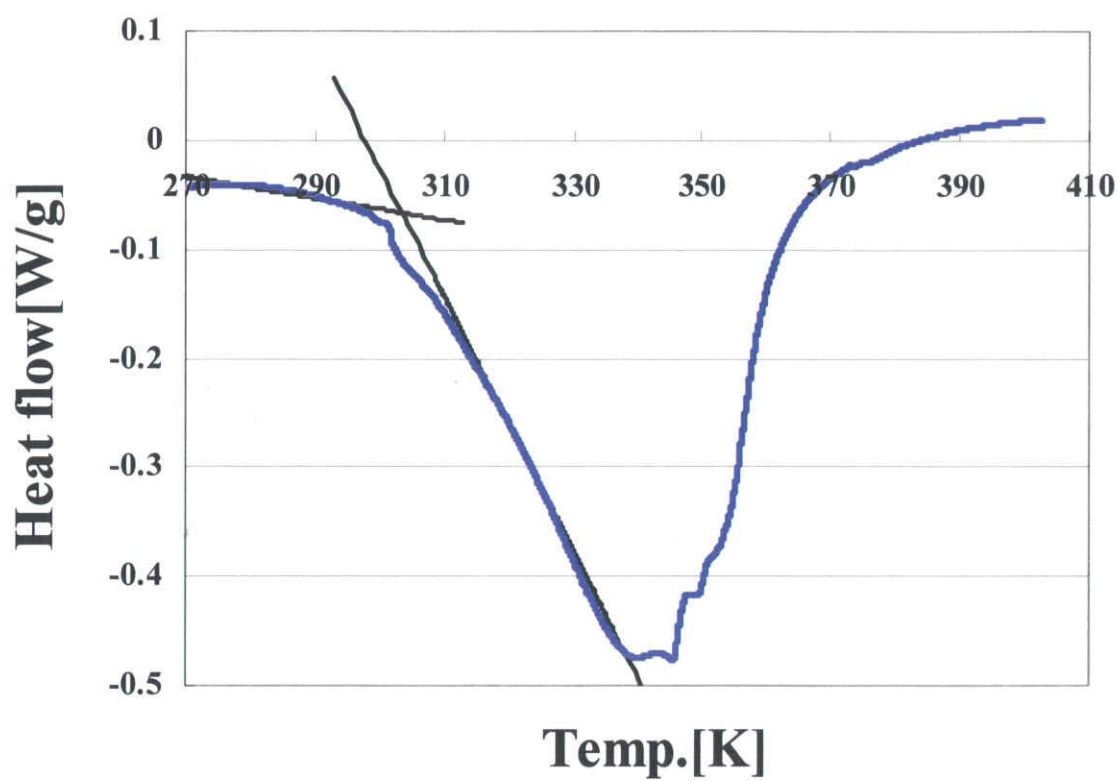


Fig.4-3 DSC curve of b1700

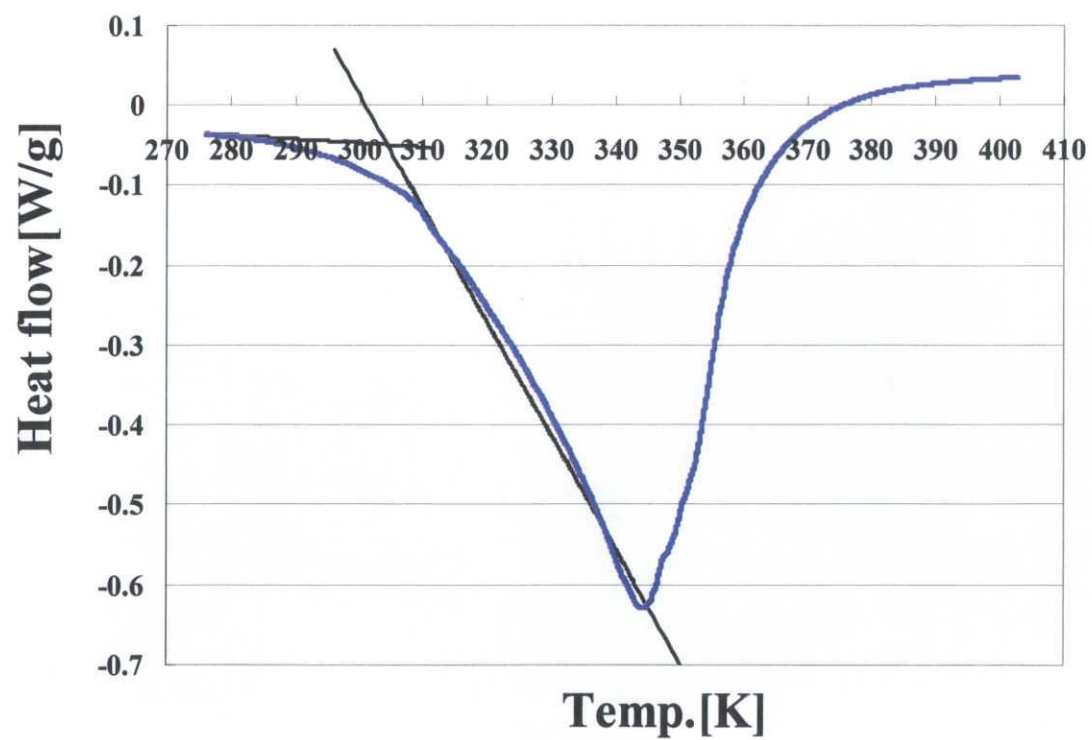


Fig.4-4 DSC curve of b2400

4-2.単軸引張試験

4-2-1.応力-ひずみ特性

Fig.4-5~Fig.4-8 にそれぞれのサンプルの低温側(293[K])と高温側(T_p 付近)における単軸引張試験から求めた応力-ひずみ線図の一例を示す。

まず, Fig.4-5 は a1700 の低温側と高温側での応力-ひずみ線図の一例である。この図から, a1700 の応力-ひずみ線図は低温側では下に凸の曲線を示し, 高温側ではほぼ直線的になる。また, 高温側では低温側に比べて同ひずみに対する応力の値が大きくなっている。

Fig.4-6 は, a2400 の低温側と高温側での応力-ひずみ線図の一例である。この図から, a2400 の応力-ひずみ線図は低温側, 高温側どちらもほぼ直線的に示した。また, 同ひずみに対する応力の値は高温側に比べ低温側の方が大きな値を示した。

Fig.4-7 は, b1700 の低温側と高温側での応力-ひずみ線図の一例である。この図から, b1700 の応力-ひずみ線図は低温側では下に凸になり高温側では直線的になる。また, 同ひずみに対する応力の値は破断するまで高温側が大きな値を示した。

Fig.4-8 は, b2400 の低温側と高温側での応力-ひずみ線図の一例である。この図から, b2400 の応力-ひずみ線図は低温側では下に凸の曲線を示し, 高温側ではほぼ直線的になる。また, 同ひずみに対する応力の値は高温側が低温側に比べ大きな値を示した。

4-2-2.最大応力-最大ひずみ特性

Fig.4-5 から, a1700 では最大応力(以下 σ_{\max})の値は低温側では約 17[kPa], 高温側では約 31[kPa]と高温側は低温側の約 1.8 倍になることを示した。最大ひずみ(以下 ϵ_{\max})の値は低温側では約 0.25, 高温側では約 0.44 と高温側は低温の約 1.8 倍になる。このことから a1700 は高温側では, 破断しにくく伸展する傾向があることを示す。

Fig.4-6 から, a2400 の σ_{\max} の値は低温側では約 23[kPa], 高温側では約 42[kPa]となり, 高温は低温側の約 1.8 倍の値を示した。 ϵ_{\max} の値は, 低温側で約 0.21, 高温側で約 0.59 と高温側は低温側の約 2.8 倍になる。このことから, a2400 は a1700 同様に高温側では, 破断しにくく伸展する傾向があることを示し, σ_{\max} と ϵ_{\max} の値に相転移による影響は大きいといえる。

Fig.4-7 から, b1700 の σ_{\max} の値は, 低温側では約 14[kPa], 高温側では約 16[kPa]とほぼ同様な値となっている。 ϵ_{\max} の値は, 低温側では約 0.17, 高温側では 0.19 と差が少ない。このことから, b1700 は σ_{\max} と ϵ_{\max} の値に相転移による影響をほとんど受けないといえる。

Fig.4-8 から, b2400 の σ_{\max} の値は低温側では約 35[kPa], 高温側では約 42[kPa]と高温側は低温側の約 1.2 倍を示しているが, ϵ_{\max} の値は低温側では約 0.31, 高温側では約 0.34 と最大破断点に大きな差はみられなかった。このことから, b2400 も b1700 同様に, σ_{\max} と ϵ_{\max} の値に相転移による影響の変化は少ないといえる。

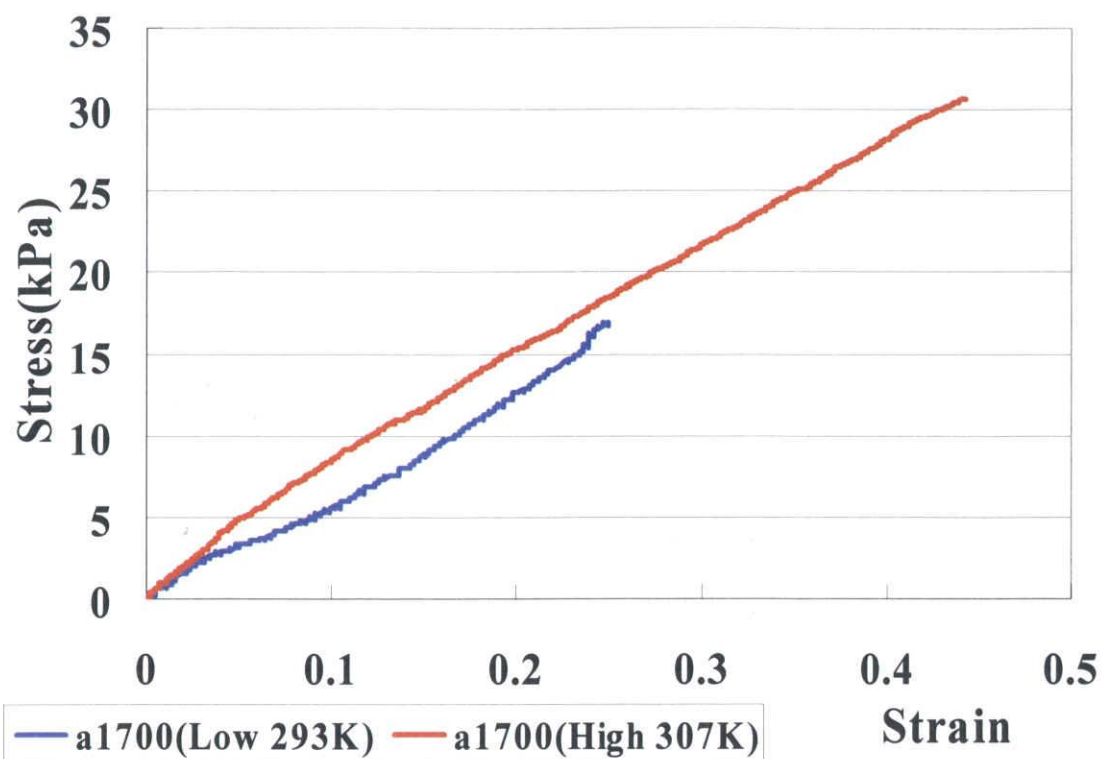


Fig.4-5 Stress-Strain curve a1700

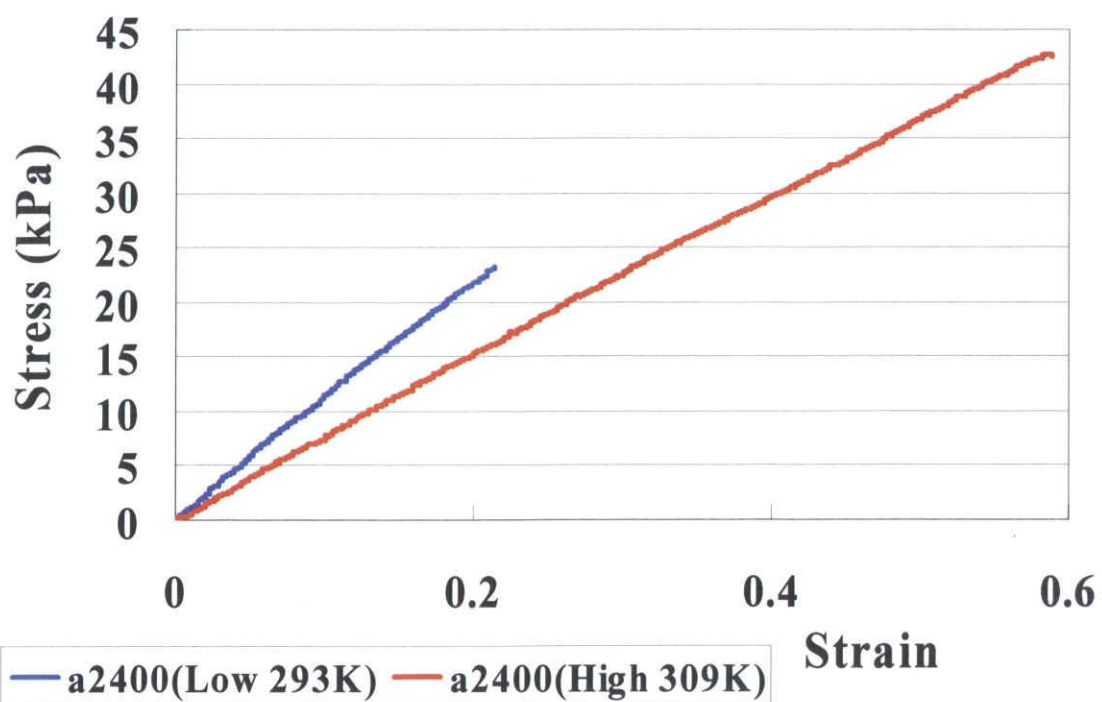


Fig.4-6 Stress-Strain curve a2400

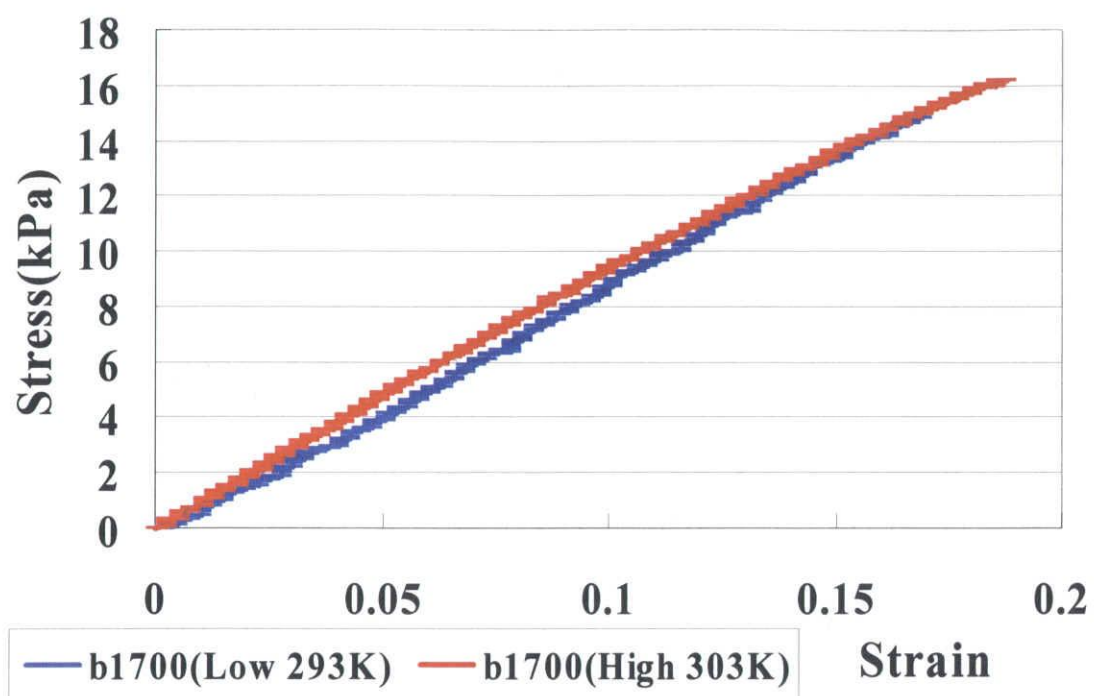


Fig.4-7 Stress-Strain curve b1700

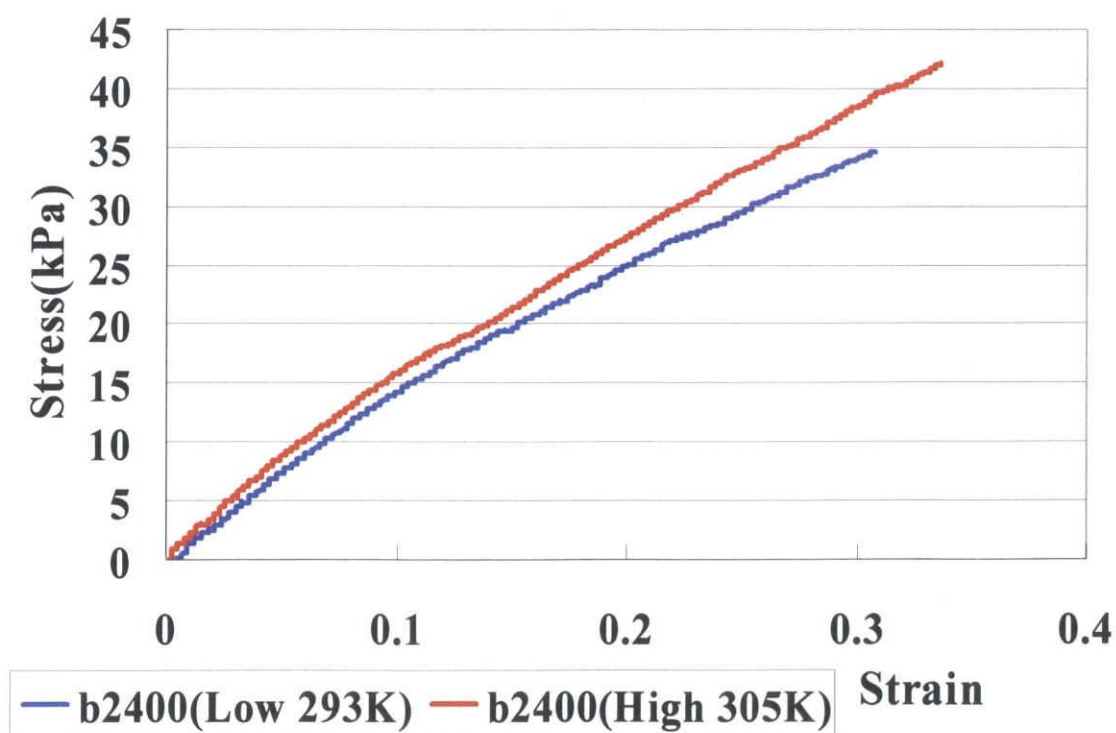


Fig.4-8 Stress-Strain curve b2400

4-2-3.繰返しによる応力-ひずみ特性

Fig.4-9~Fig.4-12 に低温-高温-低温-高温の温度変化の過程をゲルに与え、その後に行った単軸引張試験から求めた応力-ひずみ線図(以下二回: twice と略す)と低温-高温の過程の後、単軸引張試験から求めた応力-ひずみ線図(以下一回: once と略す)の一例を示す。

Fig.4-9 は、a1700 の一回と二回の応力-ひずみ線図である。この図から、ひずみ約 0.1 までは一回と二回どちらの曲線も同様な挙動を示し、どちらも直線的である。ひずみ約 0.1 を越えると一回に比べて二回は同ひずみの応力の値が大きくなる傾向がみられた。

Fig.4-10 は、a2400 の一回と二回の応力-ひずみ線図である。この図から、二回の曲線は上に凸の形をとり、二回の方が一回に比べ同ひずみの応力の値が大きくなることから、二回は一回よりも外力に対して伸びにくくなる傾向がみられる。

Fig.4-11 は、b1700 の一回と二回の応力-ひずみ線図である。この図から、二回の曲線は上に凸の形をしているが、同ひずみの応力の値が一回に比べて二回の方が低い。このことから、二回の方が外力に対して伸展しやすくなる傾向がみられる。

Fig.4-12 は、b2400 の一回と二回の応力-ひずみ線図である。この図から、一回の曲線は上に凸の形ととっているが二回の曲線は直線に近い形になっている。また、一回と二回はほぼ同様な挙動を示す。

4-2-2.繰返しによる最大応力-最大ひずみ特性

Fig.4-9 から、a1700 の σ_{\max} の値は二回では約 28[kPa]であり、一回では約 31[kPa]と二回では約 77%に減少している。また、 ϵ_{\max} の値は二回では約 0.34 であり、一回では 0.44 と約 90%に低下している。このことから、a1700 は繰返しにより強度が減少する傾向がみえる。低温側での σ_{\max} 約 17[kPa] ϵ_{\max} 約 0.25 と比較すると、二回の方が強度は増加している。

Fig.4-10 から、a2400 の σ_{\max} の値は二回では約 38[kPa]であり、一回では約 42[kPa]と二回では約 90%に減少している。また、 ϵ_{\max} の値は二回では約 0.29 であり、一回では 0.59 と約 50%に低下した。このことから、a2400 は繰返しにより強度の低下がみられる。低温側での σ_{\max} 約 23[kPa] ϵ_{\max} 約 0.21 と比較すると、二回の方が強度は増加している。

Fig.4-11 から、b1700 の σ_{\max} の値は二回では約 16[kPa]であり、一回では約 16[kPa]とほぼ同等な値であった。また、 ϵ_{\max} の値は二回では約 0.30 であり、一回では 0.19 と約 1.6 倍に増加した。このことから、b1700 は繰返しにより強度は増加傾向にあると考えられる。

Fig.4-12 から、b2400 の σ_{\max} の値は二回では約 39[kPa]であり、一回では約 42[kPa]と二回では約 93%に減少している。また、 ϵ_{\max} の値は二回では約 0.31 であり、一回では 0.34 と約 90%に低下した。このことから、b2400 は繰返しにより強度の低下がみられる。低温側での σ_{\max} 約 35[kPa] ϵ_{\max} 約 0.31 と比較すると、 σ_{\max} の値は増加している。

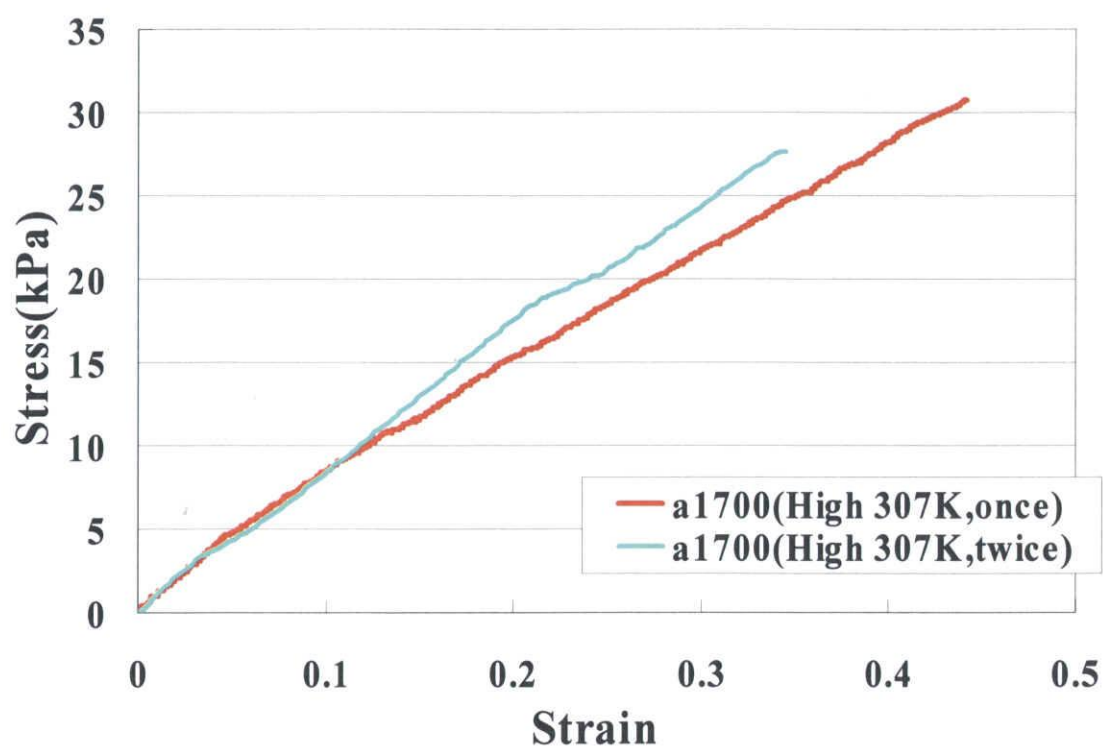


Fig.4-9 Stress-Strain curve a1700

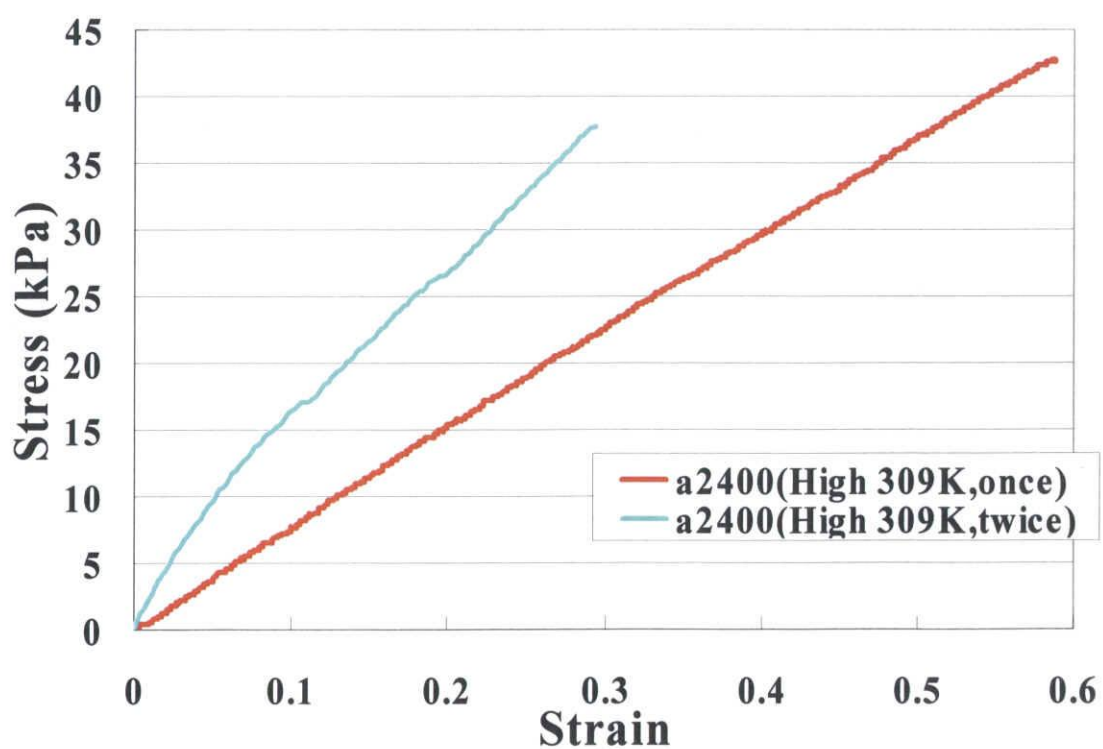


Fig.4-10 Stress-Strain curve a2400

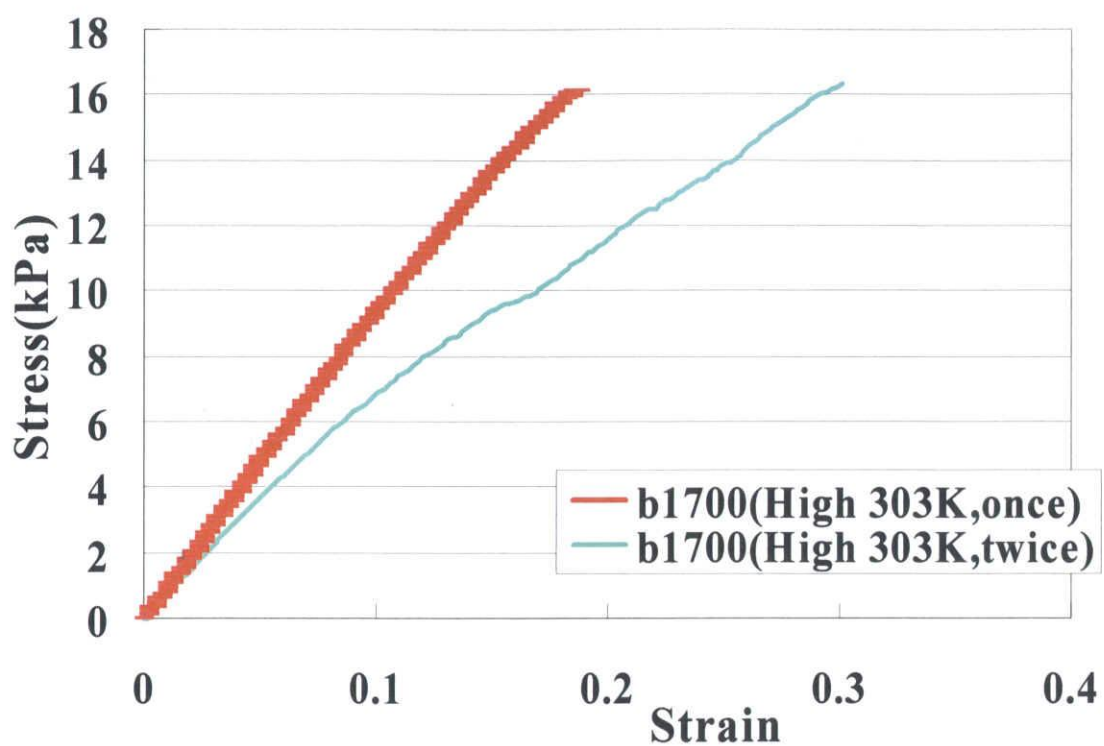


Fig.4-11 Stress-Strain curve b1700

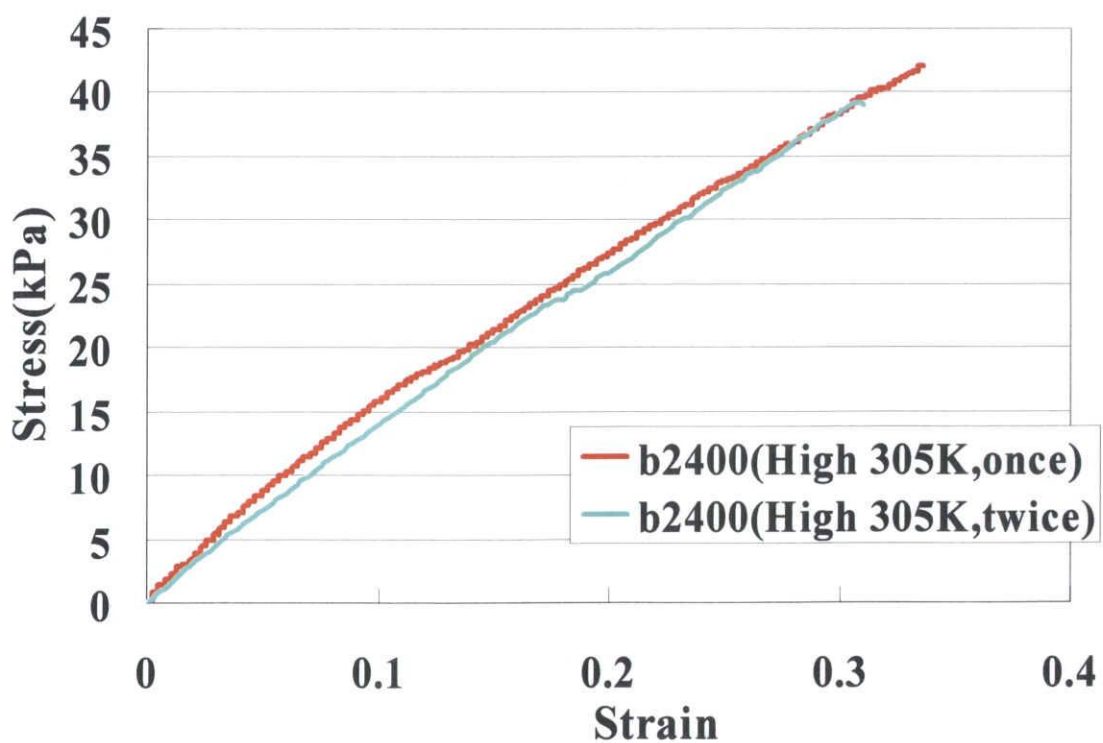


Fig.4-12 Stress-Strain curve b2400

4-3.相転移(一次)温度前後における重量計測

それぞれのサンプルの T_p 付近(高温側)の水溶媒に平衡状態に達するまで浸漬させ、経過時間ごとに重量を計測し、再び 293K(低温側)の水溶媒に平衡状態まで浸漬させ、経過時間ごとの重量を計測した。さらに、放出過程と吸収過程を二回繰り返し行い、繰り返し特性を評価した。Fig.4-13 にその結果の一例を示す。評価方法は、重量割合の最大値(以下 R_{max} と略す)と放出過程の相転移が終了する時間(以下 t_e と略す)と吸収過程の相転移が終了する時間(以下 t_a と略す)で評価した。また、Fig.4-14 に R_{max} の値、Fig.4-15 に t_e の値、Fig.4-16 に t_a の値をそれぞれ示す。

a1700 は、放出過程では R_{max} は一回目では約 0.64、二回目で約 0.60 と差は僅かであった。 t_e は一回目と二回目とともに約 60[min]であった。また、吸収過程では t_a は一回目、二回目ともに約 300[min]であった。このことから、a1700 は繰り返しによる応答性への影響はないといえる。

a2400 は、放出過程では R_{max} は一回目、二回目ともに約 0.66 で変化なく、 t_e も一回目と二回目同じ約 75[min]であった。また、吸収過程では t_a は一回目、二回目同様の約 300[min]であった。このことから、a2400 も a1700 同様に繰り返しによる応答時間への影響はないといえる。

b1700 は、放出過程では R_{max} は一回目、二回目ともに約 0.82 で、 t_e は一回目では約 40[min]、二回目は約 10[min]と二回目の方が t_e は短くなる傾向がみられた。また、吸収過程では t_a は一回目、二回目ともに約 90[min]であった。このことから、b1700 は放出過程では繰り返しの影響を受けるといえる。

b2400 は、放出過程では R_{max} は一回目では約 0.75、二回目では約 0.78 とほとんど変化しなかった。 t_e は一回目約 40[min]で二回目約 20[min]と b1700 同様に二回目の方が t_e は短くなる傾向を示した。また、吸収過程では t_a は一回目、二回目ともに約 240[min]であった。このことから、b2400 は b1700 同様に放出過程では繰り返しの影響を受けるといえる。

さらに Fig.4-14 から、a のゲル(a1700, a2400)では t_e は約 60~75[min]であり、 R_{max} は約 0.64~0.66 であった。また Fig.4-15 から、b のゲル(b1700, b2400)では t_e は約 40[min]であり、 R_{max} は約 0.75~0.82 であった。このことから、a のゲルは b のゲルに比べて、相転移における放出量は多いが放出が終了する時間は長くかかることが分かる。Fig.4-16 から、b1700 は他のサンプルに比べ一回目、二回目とも t_a の値は短くなる傾向を示した。

また、データとして掲載していないが、それぞれのゲルの低温側と高温側での体積変化はほとんどなかった。一回目、二回目とも同様に体積変化はみられなかった。

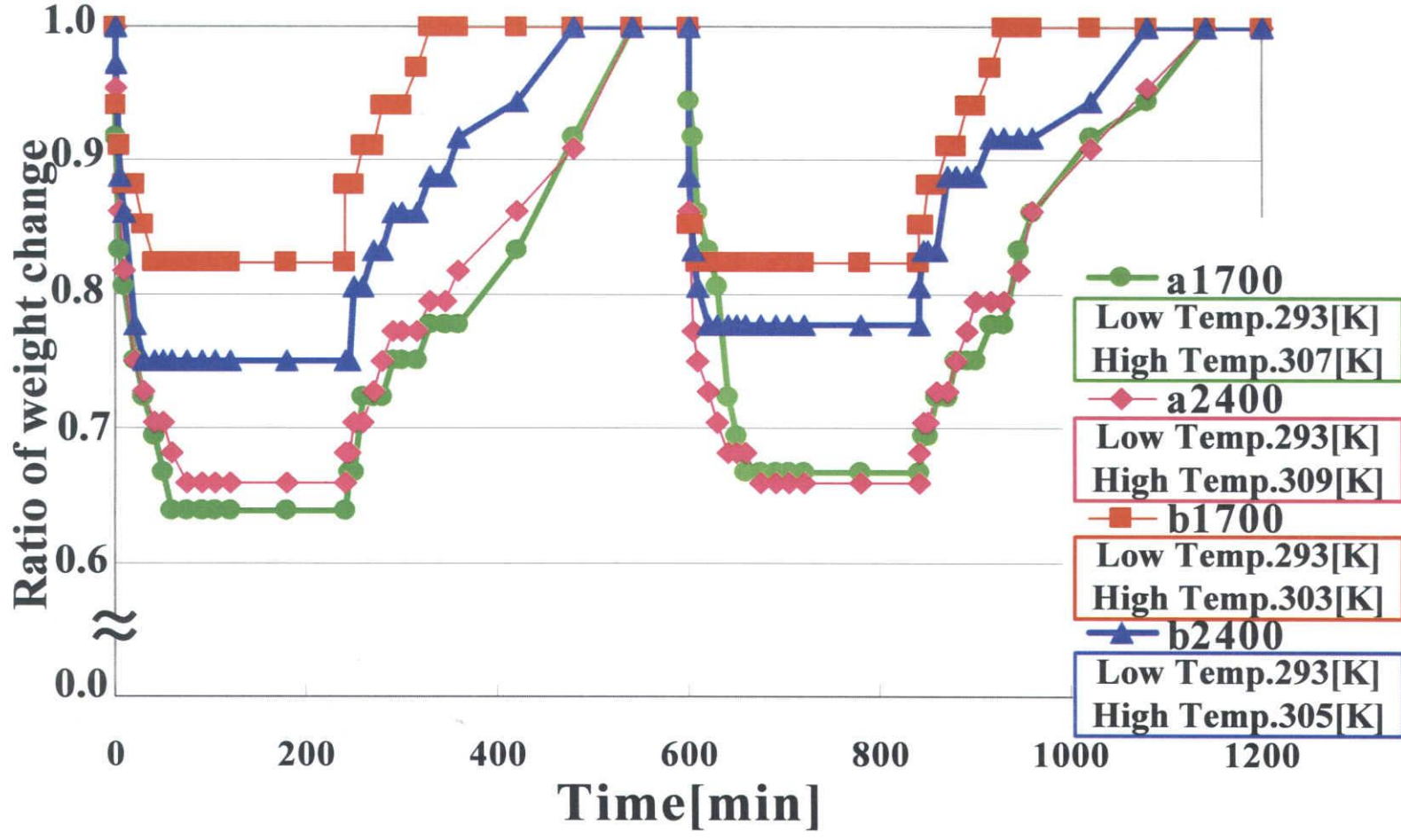
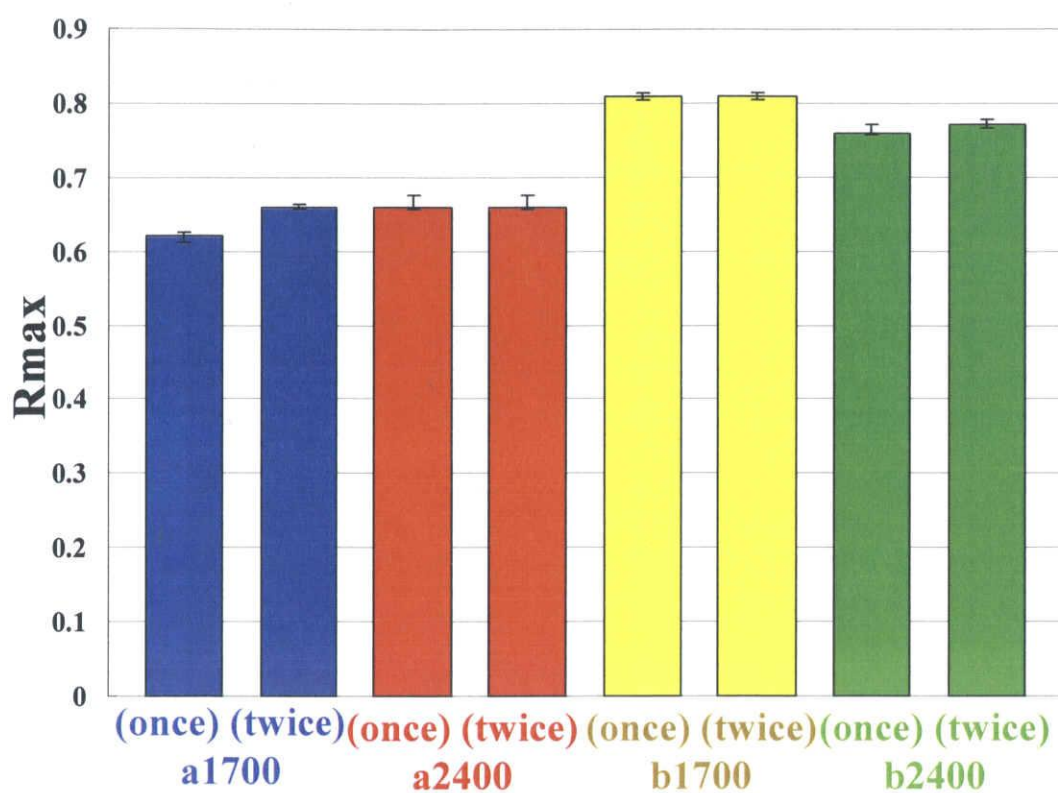
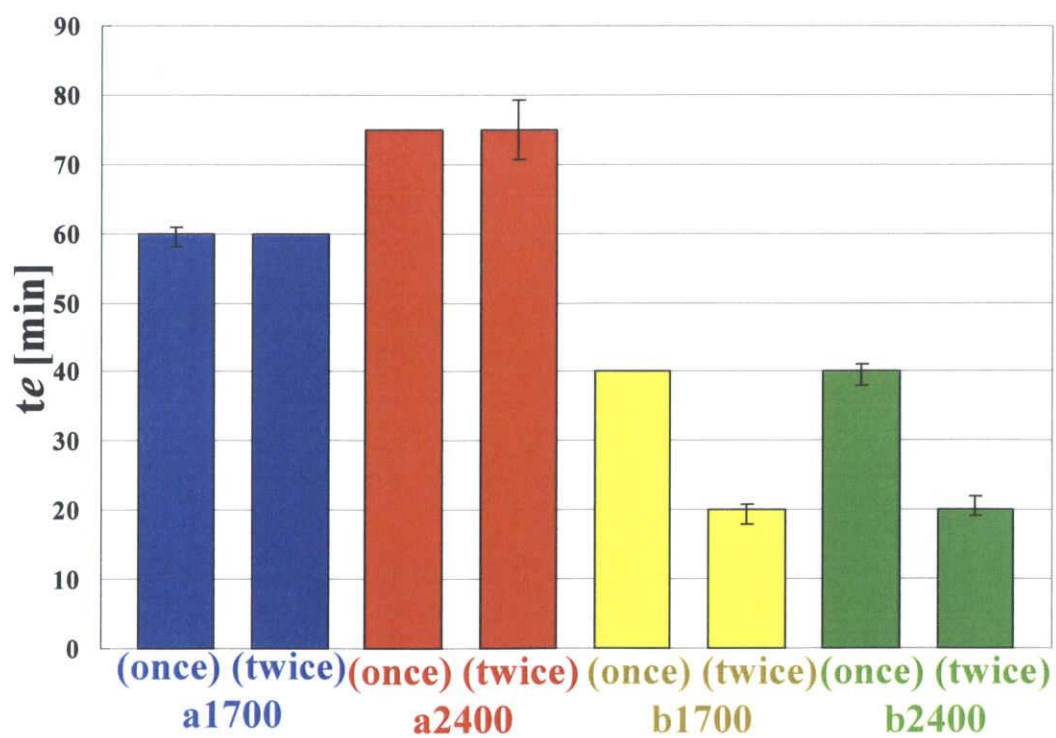


Fig.4-13 Ratio of weight change in High Temp. and Low Temp.

Fig.4-14 R_{\max} valueFig.4-15 t_e value

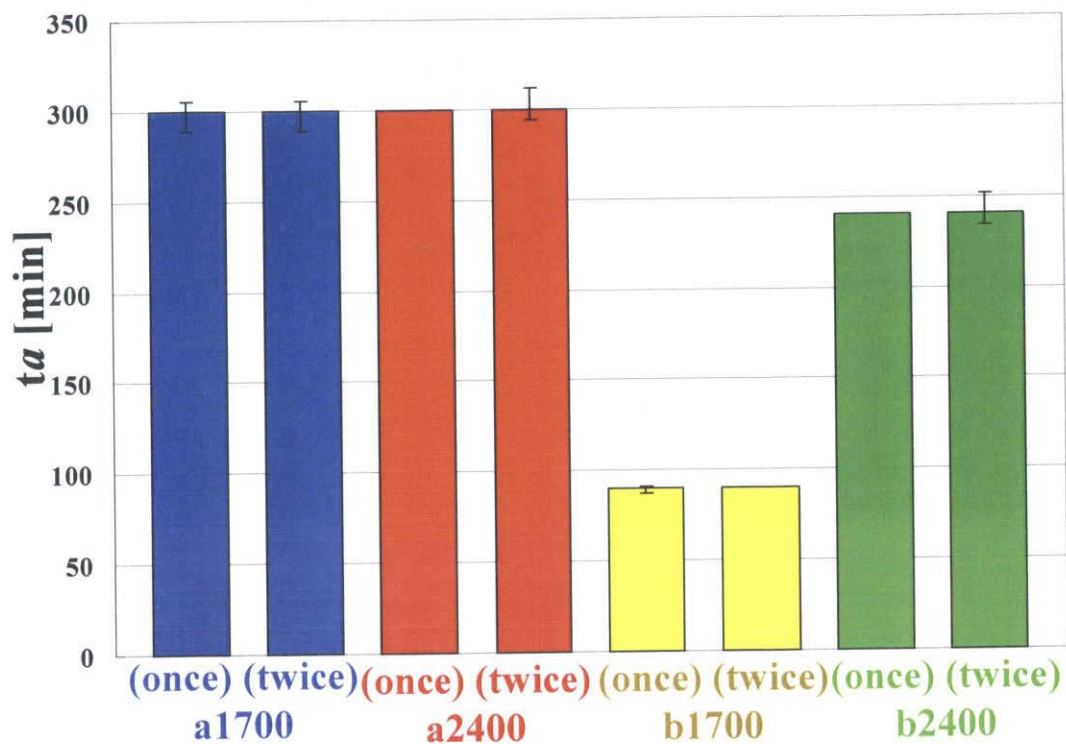


Fig.4-16 t_a value

4-4.内部微細構造観察

それぞれのサンプルの内部観察を SEM(走査型電子顕微鏡)を用いて観察した結果を Fig.4-17~Fig.4-20 に示す.

Fig.4-17 は a1700 の SEM 画像であり, Fig.4-18 は b1700 の SEM 画像である. この画像から, a1700 よりも b1700 の構造のほう孔の大きさは小さくなる傾向があることがわかる.

Fig.4-19 は a2400 の SEM 画像であり, Fig.4-20 は b2400 の SEM 画像である. この画像から b2400 の方が a2400 に比べ孔の数は多くなるがその孔の大きさは小さくなる傾向があることがわかる.

SEM 観察では, ゲルの内部観察を行う際に凍結・乾燥を施さなければならず, 溶媒を含んだ状態をその場観察することはできない. 従って, 凍結・乾燥での急冷によりゲルの構造を破壊してしまい, ゲルの低温(約 293[K])や高温(T_p 付近)における内部構造と実際には異なった内部構造になっている可能性が考えられる. そこで, 本研究ではゲルを液体窒素に直接入れて急冷し, 凍結・乾燥するのではなく, 低温過程を段階的にすることでゲルの構造の破壊を少なくする手法をとった. この手法は, ゲル構造を破壊しないための確実な方法ではないが, 液体窒素に直接入れて凍結・乾燥する方法よりゲルの構造を破壊しないであろうと考えられる. よって, 今回観察された SEM 画像の傾向は溶媒を含んだ状態から水分を取り除いた時の高分子構造の傾向に近い傾向が出ていると考えられる. このことから, b1700 は a1700 よりも低温(約 293[K])では緻密な高分子構造をしており, また b2400 は a2400 よりも低温(約 293[K])では緻密な高分子構造をしているといえる.



Fig.4-17 SEM photographic image (a1700)



Fig.4-18 SEM photographic image (b1700)

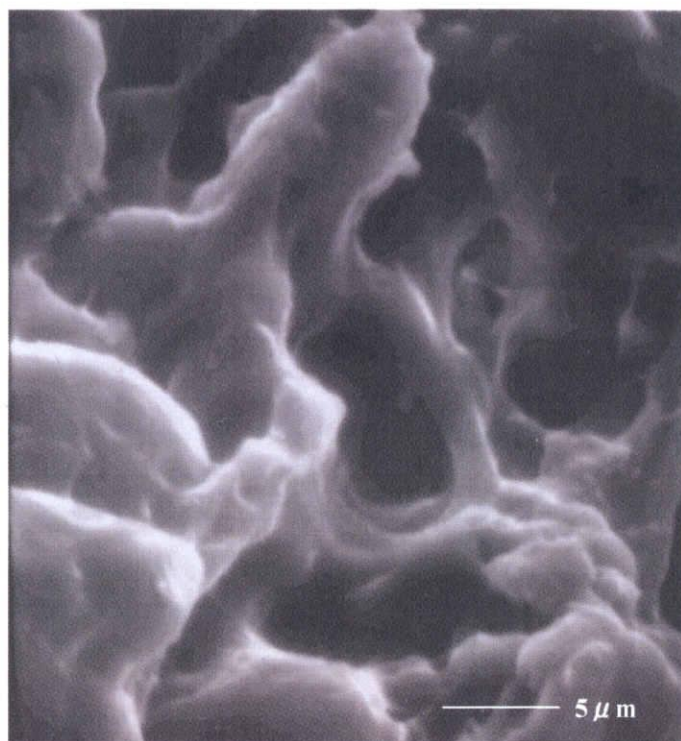


Fig.4-19 SEM photographic image (a2400)



Fig.4-20 SEM photographic image (b2400)

5. 考察

5-1.DSC 測定

5-1-1.相転移(一次)温度の変化

4-1.の DSC 測定の結果から a のゲル(a1700, a2700)は T_p が PNIPAAm 単体のゲルの T_p よりも約 2~4[K]程度高温側にシフトしていた。これは、ゲルの水との親和性に依存していると考ええると、PVA は親水基であるヒドロキシル基をもつことから、PVA の影響によりどのサンプルも親水性側に移行し、相転移温度が上昇することが挙げられる。このことから、a のゲルの T_p が PNIPAAm 単体のゲルの T_p よりも高温側にシフトすると思われる。また、b2400 は T_p が PNIPAAm 単体のゲルとほぼ同等であったので、b2400 は PVA の影響を受けず PNIPAAm 単体ゲルの相転移の吸熱点がそのまま現れたといえる。しかしながら、b1700 は T_p が PNIPAAm 単体のゲルの T_p よりも約 2[K]程度低温側にシフトしていた。これは、水との親和性を考えるならば b1700 は疎水性側に移行していると考えなければならない。しかし、b1700 も PVA を含んでいることから疎水性側に移行していると考えるのは困難である。

T_p の変化が水との親和性に依存しているという考え方だけでは b1700 の T_p が低温側にシフトしたことを議論することは不十分なので、ここで PVA の高分子鎖へ熱が伝わることで、PNIPAAm の高分子鎖への熱の伝わりの度合に違いが生じる可能性が考えられる。そこで、PVA 単体ゲルの DSC 曲線より吸熱点をみる必要がある。

Fig.5-1 に PVA 重合度 1700 の DSC 測定結果の一例を示し、Fig.5-2 に PVA 重合度 2400 の DSC 測定結果の一例を示す。

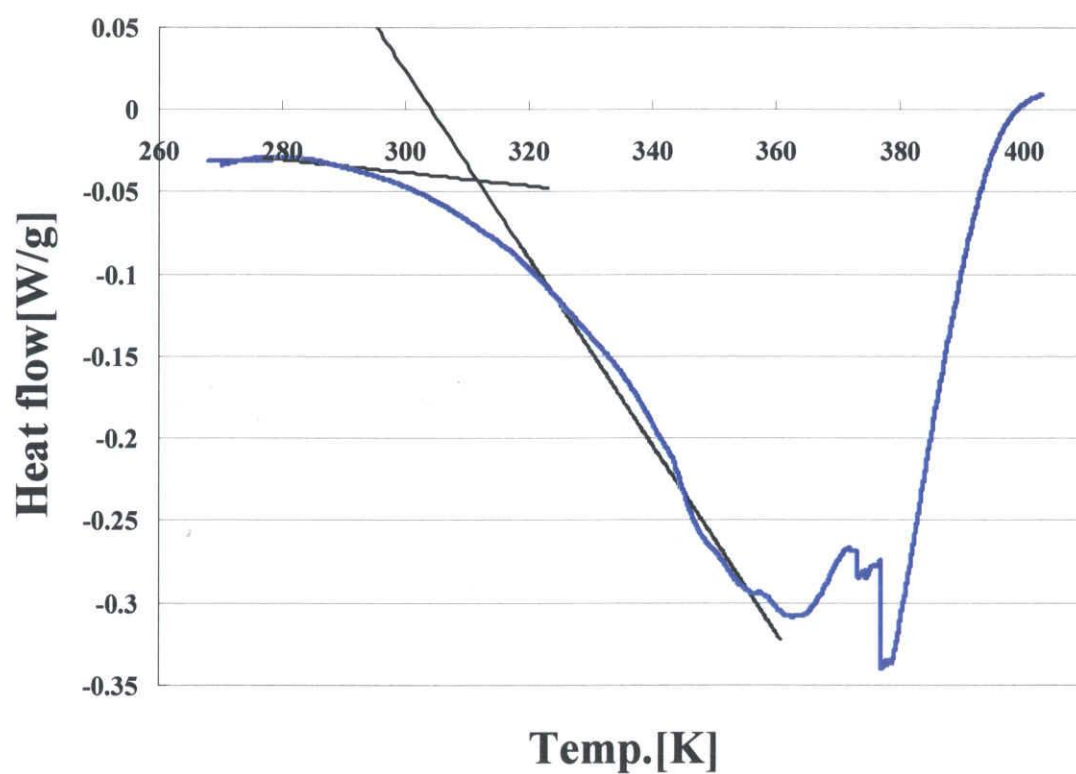


Fig.5-1 DSC curve of PVA(1700)

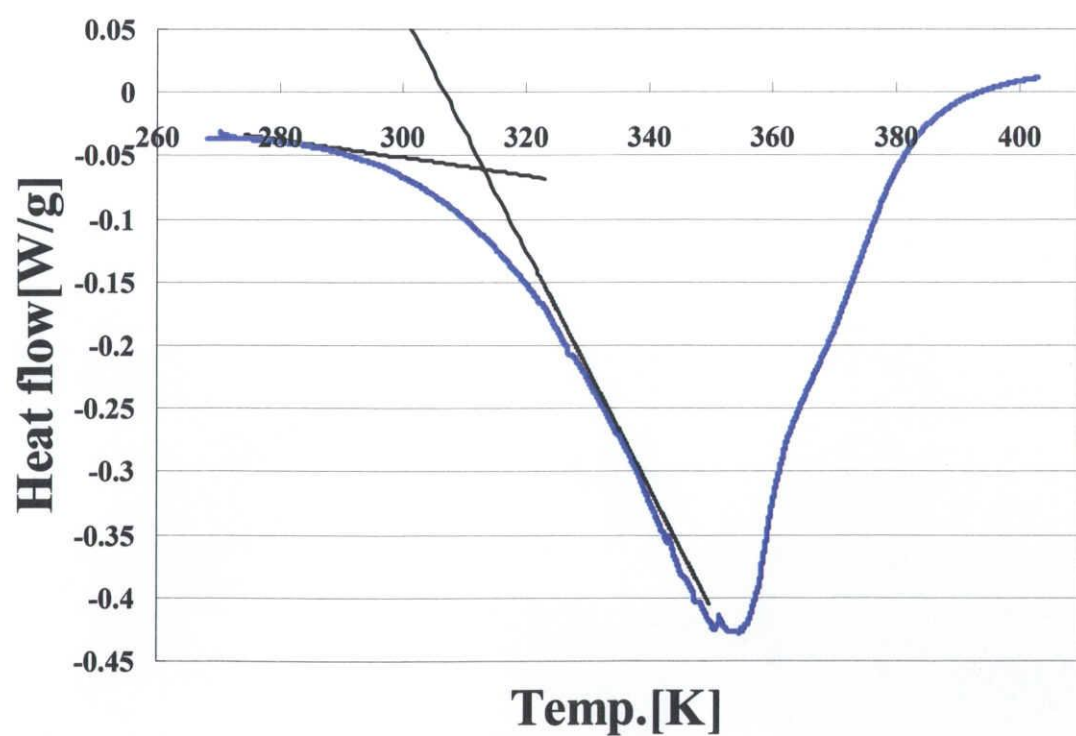
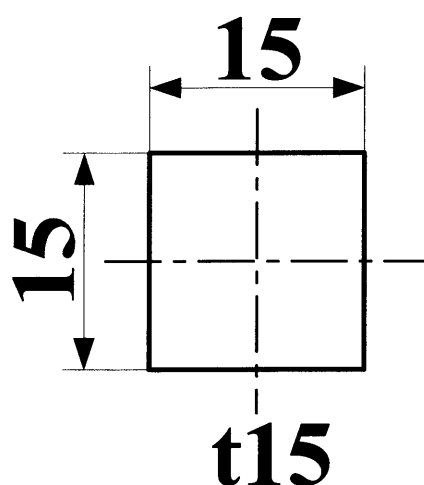


Fig.5-2 DSC curve of PVA(2400)

Fig.5-1, Fig.5-2 の DSC 測定の結果から PVA が約 313[K]に吸熱点を有することが確認できた。これは、温度により PVA 鎖の架橋が外力に対して弱くなることを示していると考えられる。

ここで、DSC 測定における PVA の吸熱が実際に PVA 鎖の架橋の弱体化に起因しているかを調べるために、PVA の温度による強度特性の簡単な実験を行った。その実験方法と結果を示す。この実験では PVA の硬さを PVA の溶媒温度を変化させて測定した。実験方法は、PVA を Fig.5-3 に示す形状に凍結・融解法で作製する。作製したゲルを十分に蒸留水に浸漬する。その後、約 293[K]、約 303[K]、約 308[K]、約 313[K]の蒸留水に 2 時間程度浸漬させ、Fig.5-4 に示す治具を介して引張試験と同様の試験機に取り付ける (Fig.5-5)。ここでは引張方向ではなく、圧縮方向に試験機を作動させる。評価方法は、押し込み量 5mm のときの抗力の値[MPa]で評価した。押し込み速度は 8[mm/min]一定で行った。

Fig.5-6 に PVA 重合度 1700 ゲルのそれぞれの温度における抗力の値を示す。また、Fig.5-7 に PVA 重合度 2400 ゲルのそれぞれの温度における抗力の値[MPa]を示す。



**Fig.5-3 Shapes and size of specimens
for PVA indentation hardness test :[mm]**

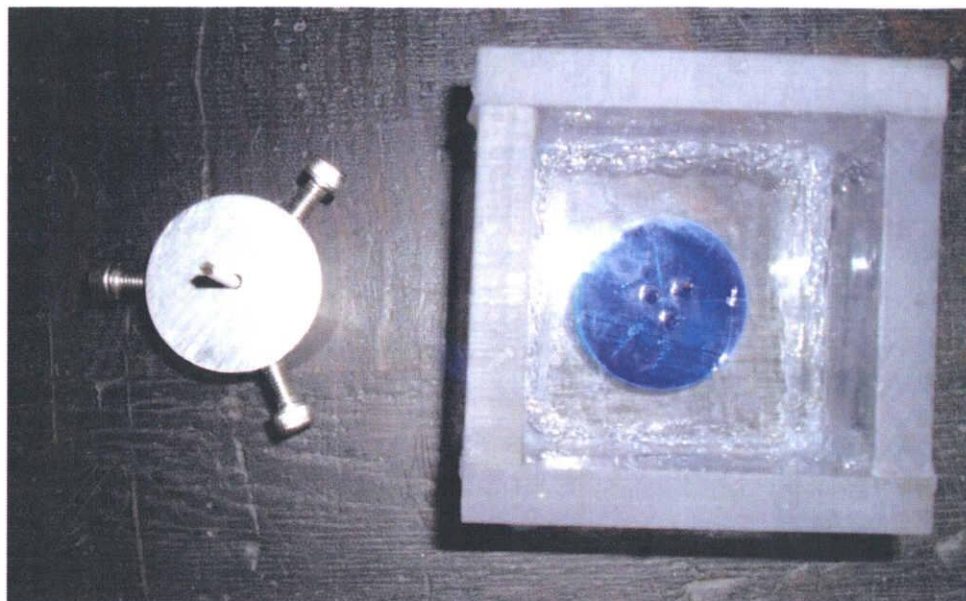


Fig.5-4 Jig for PVA indentation hardness test

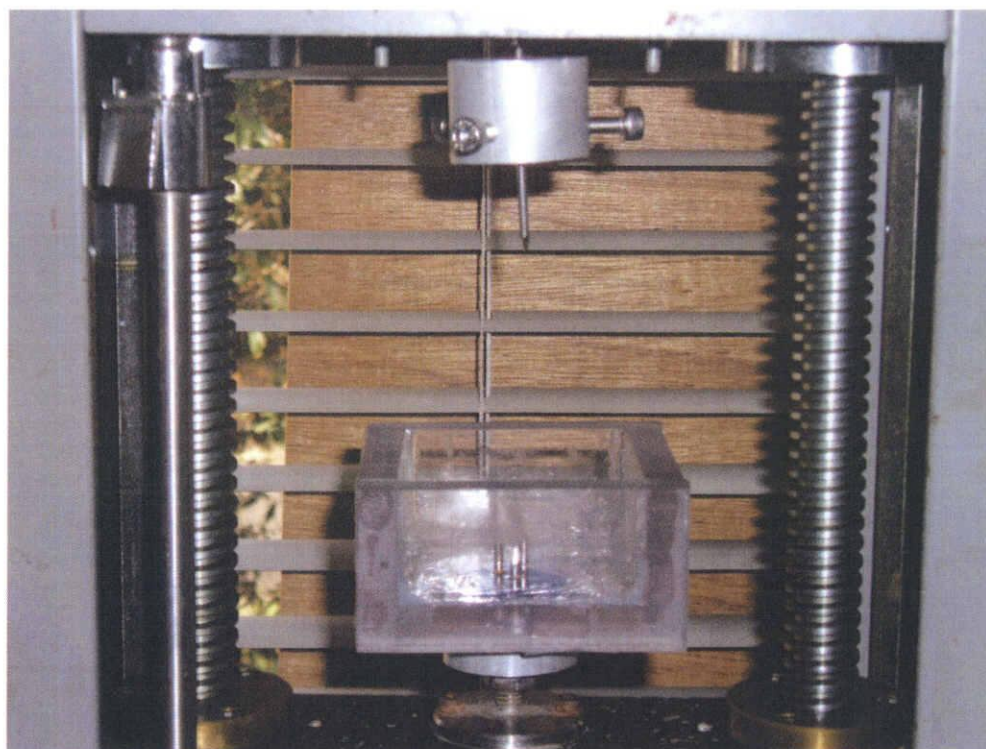


Fig.5-5 An installation example

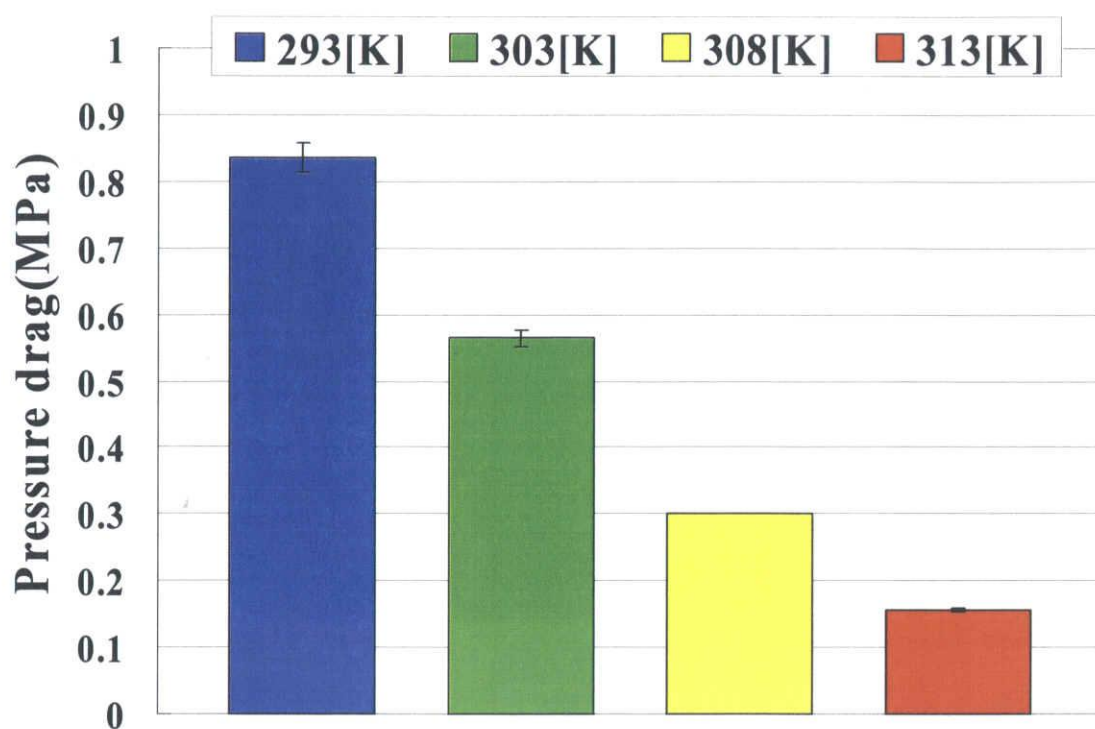


Fig.5-6 PVA Indentation hardness test(1700)

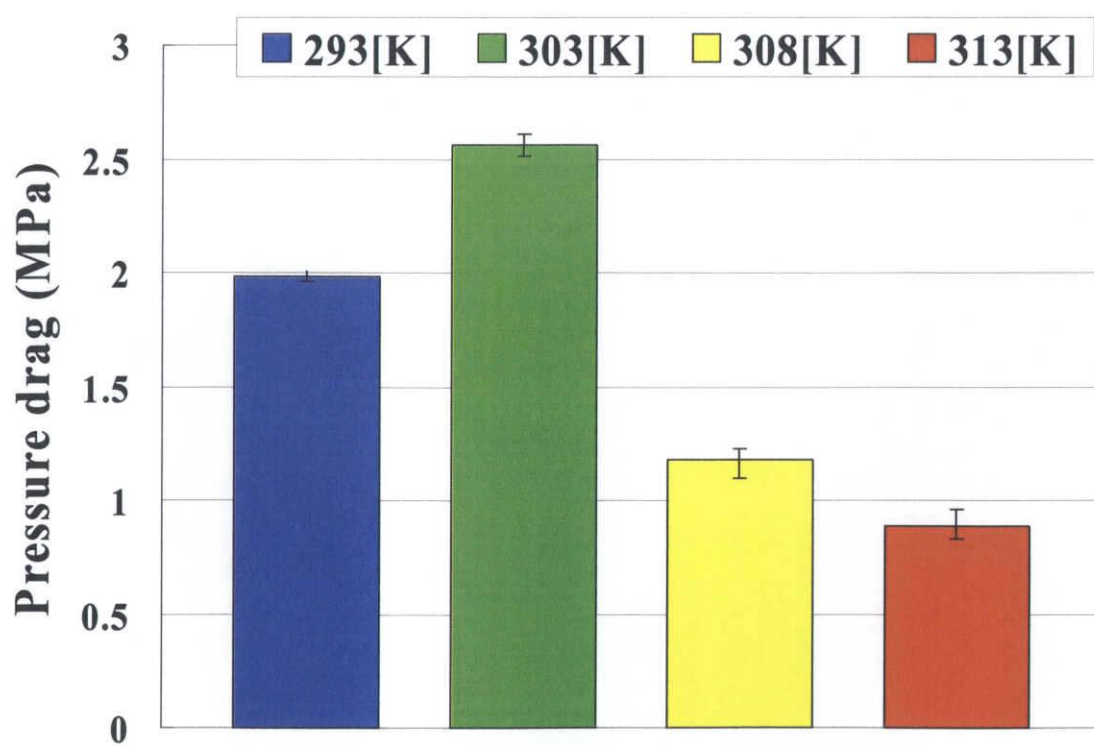


Fig.5-7 PVA Indentation hardness test(2400)

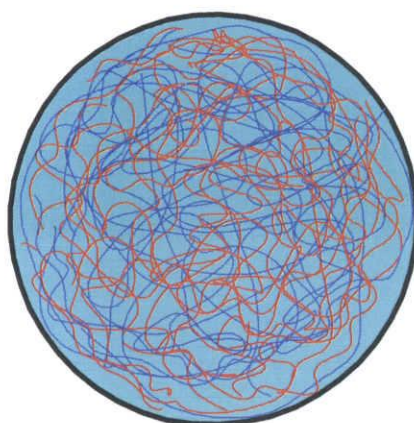
Fig.5-6 から、PVA 重合度 1700 のゲルは約 303[K]から大きく強度が低下する。この結果から PVA 重合度 1700 のゲルは温度が上昇することで強度が低下することが示された。

Fig.5-7 から PVA 重合度 2400 のゲルは、約 303[K]では強度が高くなり約 308[K]では強度が大きく低下していく。

以上の結果から、PVA ゲルの DSC 曲線で約 313[K]で吸熱を確認したのは、PVA の高分子鎖の架橋が弱くなるために起こる吸熱が起こると推測される。

以上の実験から PVA の高分子鎖が熱によって弱体化することが示された。

また、 T_p 付近ではゲルの体積が変化しないことから、ゲルの骨格が比較的強度の高い PVA 鎖で構築され、PVA 鎖の隙間を埋めるように PNIPAAm の高分子鎖が存在している構造モデルが考えられる(Fig.5-8)。このモデルでは、PNIPAAm 鎖が熱によって相転移を起こして収縮し始めても、PNIPAAm 鎖の周りを PVA 鎖が囲んでいるために、ゲル全体では収縮しないことを示している。このモデルから、PNIPAAm 鎖への熱の伝わり方を考えると、熱が与えられ PVA 鎖に伝わり PNIPAAm 鎖に熱が伝わりにくくなることで T_p が高温側にシフトしたのが a のゲル(a1700, a2400)であり、PVA 鎖が少ないことから熱が伝わりやすくなることで b2400 の T_p は PNIPAAm 単体ゲルと同様の T_p になった可能性がある。また、b1700 は重合の際に PVA 鎖と PNIPAAm 鎖がブロックコポリマー⁽¹⁾の構築など何らかの作用が起き、吸熱点が低温側にシフトした可能性がある。



— PVA macromolecular chain
— PNIPAAm macromolecular chain

Fig.5-8 Gel structure model of PNIPAAm-PVA hydrogel

5-1-2.吸熱量の相違

4-1.から a1700 が約-41[J/g]であり, b1700 は約-24[J/g]と a1700 の方が b1700 よりも約 1.7 倍吸熱量が多くなった. a2400 は約-50[J/g]であり, b2400 では約-65[J/g]と b2400 の方が a2400 よりも約 1.3 倍吸熱量が多くなることを示した.

b2400 が今回のサンプル中で吸熱量が最も大きくなったのは, a のゲル(a1700, a2400)よりも b のゲル(b1700, b2400)の方が NIPAAm の混合量が多いことから PNIPAAm の高分子鎖が相転移を起こし, a2400 よりも吸熱量が増加したと考えられる. また, b1700 の吸熱量が少ない理由としては, 吸熱量を吸熱が始まる温度から T_p までの間で計算したので, b1700 は T_p が低いために他のサンプルよりも吸熱量が低くなったと考えられる.

また, b のゲル(b1700, b2400)は吸熱が始まった後の DSC 曲線の勾配が a のゲル(a1700, a2400)よりも大きくなっていた. これは, b のゲル(b1700, b2400)は PNIPAAm の混合量が a のゲル(a1700, a2400)に比べ多いため, 相転移を起こす際に吸熱量の急激な変化が起きたと考えられる.

5-2. 単軸引張試験

5-2-1. 相転移(一次)温度による強度特性の変化

4-2.の結果から, a1700 は低温側に比べて高温側の方が強度の増加がみられた. これは, PNIPAAm の高分子鎖が T_p で相転移(コイル - グロビュール転移)を起こし高分子鎖がランダムコイル状から粒状のグロビュール状へ移行することでゲル全体のコンホメーションが密な構造になることから強度が増加すると考えられる. a2400 についても同様の論理が考えられる. しかしながら, T_p 前後での体積変化が全くみられないことから, ゲルのコンホメーションが密な構造になると考えにくい. ここで, 5-1.の項で述べたように, T_p 付近ではゲルの体積が変化しないことから, ゲルの骨格が比較的強度の高い PVA 鎖で構築され, PVA 鎖の隙間を埋めるように PNIPAAm の高分子鎖が存在している構造モデルが考えられる(Fig.5-8). ゲルがこのモデルの構造をしているとすると, 骨格をつくる PVA の高分子鎖の構造により体積変化はしていないが, T_p 付近では PVA 鎖の側鎖に PNIPAAm の鎖が絡まることで(Fig.5-9), コンホメーションが密な構造になり, 強度が増加すると考えられる.

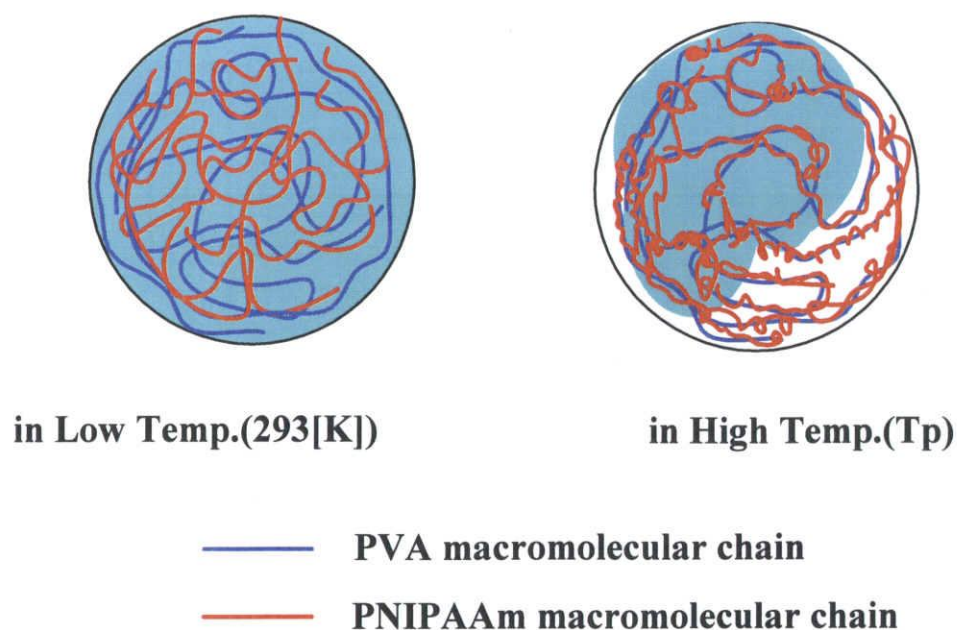


Fig.5-9 Gel structure model of PNIPAAm-PVA hydrogel in Low Temp. and High Temp.

ここで、ゲルの T_p 付近における溶媒の放出量からゲルの溶媒排除体積分率(どれだけの体積の溶媒が放出されたかを示す指標)を水の密度で変換すると、a1700 では約 60.2%, a2400 では約 56.8%となり、b1700 では約 30.1%, b2400 では約 41.8%となった。このことから、排除体積分率が高い a のゲル(a1700, a2400)は T_p 付近で相転移を起こし高分子鎖間の距離が近づくまたは高分子間を隔てる溶媒が少なくなることで高分子鎖間での水素結合や分子間力、摩擦などの相互作用が強くなり、強度が増加すると考えられる。

また、b のゲル(b1700, b2400)は a のゲル(a1700, a2400)に比べて低温側と高温側での強度特性に大きな変化が見られなかった。このことは、ゲルの溶媒吸収量に関係していると考えられる。それは、溶媒吸収量が多ければ高温になっても溶媒によってゲルのコンホメーションが疎な構造になって強度特性に変化が見られないといえるからである。

ここでそれぞれのサンプルの溶媒吸収量を比較するために、ゲル作製直後のゲルの重量・体積で水溶媒に十分浸漬させた後のゲルの重量・体積を除した値(式を以下に示す)の図を Fig.5-10, Fig.5-11 に示す。

$$R_w' = \frac{W_1'}{W_0'}$$

R_w' : Ratio of weight

W_0' : Weight after soak in D.W.

W_1' : Weight before soak in D.W.

$$R_v = \frac{V_1}{V_0}$$

R_v : Ratio of volume

V_0 : Volume after soak in D.W.

V_1 : Volume before soak in D.W.

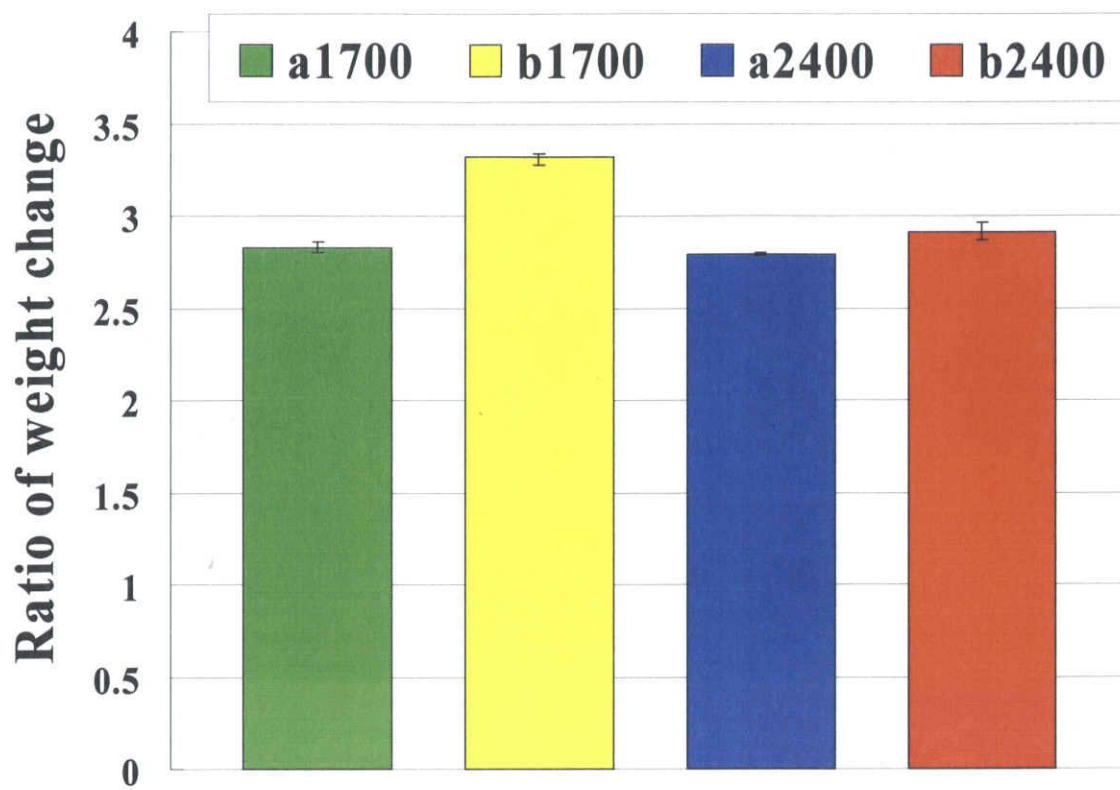


Fig.5-10 Ratio of weight in D.W.

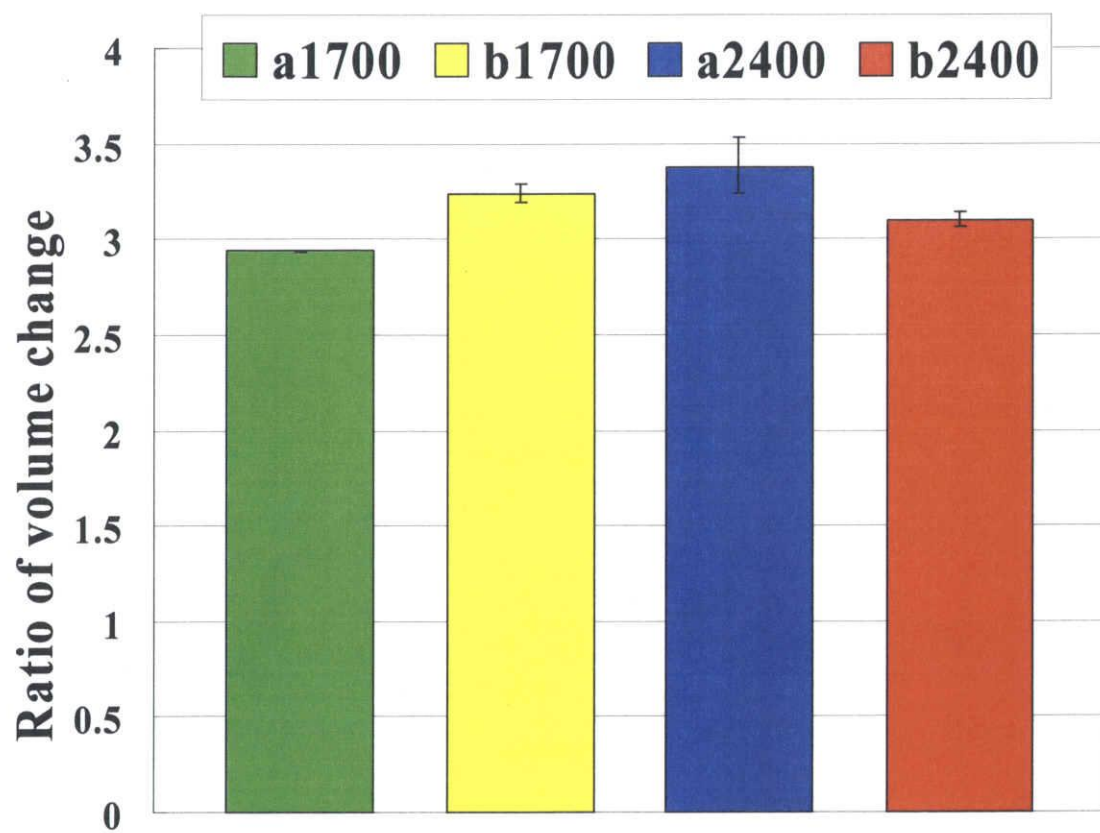


Fig.5-11 Ratio of volume in D.W.

Fig.5-10 から重量の変化は、a1700 では約 2.8 倍に増加し、b1700 は約 3.3 倍に増加することから、b1700 の方が多く溶媒を吸収していることを示す。また、a2400 では約 2.8 倍に増加し、b2400 では約 2.9 倍に増加し、a2400 と b2400 では僅差ではあるが b2400 の方が多く溶媒を吸収した。この結果から、b のゲル(b1700, b2400)の方が a のゲル(a1700, a2400)よりも溶媒吸収量が多いといえる。また、4-3.の項の結果から、b のゲル(b1700, b2400)は T_p における溶媒放出量が a のゲルに比べ少ないことから、高温側(T_p 付近)でも内部に溶媒を多く含んでいるといえる。このことから、b のゲル(b1700, b2400)は低温側(約 293[K])と高温側(T_p 付近)での強度特性に変化が見られなかったと考えられる。

Fig.5-11 から体積の変化は、a1700 と b1700 を比較すると a1700 では約 2.9 倍に b1700 では約 3.2 倍に膨潤し、b1700 の方が大きく膨潤している。a2400 と b2400 を比較すると、a2400 では約 3.4 倍に b2400 では約 3.1 倍に膨潤し、a2400 の方が大きく膨潤したことを示す。

ここで、a2400 と b2400 の結果に注目してみると、重量変化の割合は、b2400 の方が a2400 よりも大きく変化しているが、体積変化の割合では、a2400 の方が大きく変化している。これは、内部構造に依存していると考ええると、4-4.の SEM 画像から、a2400 よりも b2400 の方が緻密な高分子構造をしていることが示された。このことから、b2400 は PVA 鎖の側鎖に PNIPAAm の鎖が絡みつきコンホメーションが密な構造になり、水をトラップするが膨潤しにくくなったと考えられる。対して a2400 の方は、PVA 鎖の側鎖に PNIPAAm が他の PVA 鎖の影響で絡まりにくくゲルのコンホメーションが疎な構造になり、水をトラップした際に膨潤しやすくなると考えられる。

この膨潤した高分子構造は低温(約 293[K])でのゲルの強度特性に影響して、b2400 の方が a2400 よりも低温(約 293[K])での強度は高くなり a1700 は b1700 よりも強度が高くなったと考えられる。

また、高温側(T_p 付近)での強度特性を述べるには、PVA の温度による強度特性の変化も考慮しなければならない。このことについては 5-1-1.の項で示した PVA 鎖の熱による強度低下から考える。

a1700 に関しては、 T_p が約 307[K]なので PVA 鎖の架橋は大きく弱体化している状況にあると考えられる。しかしながら、4-3.の重量計測の結果から a1700 は放出過程で約 0.64 に重量が減少していたことから、ゲルの溶媒含有率が比較的に低いことがわかる。このことから、PVA 鎖の架橋が弱体化していても、PVA 鎖に絡みついた PNIPAAm 鎖の相転移によってゲルのコンホメーションは密な構造になり、高温側(T_p 付近)で強度が増加したと考えられる。a2400 も同様に考えることができる。

b1700 に関しては、b1700 の T_p は約 303[K]なので PVA 鎖の架橋は弱体化した状態であると考えられる。また、4-3.の重量計測の結果から b1700 は放出過程で約 0.82 に減少するが a のゲル(a1700, a2400)の約 0.65 と比較すると放出量がすくないことから、相転移によるコンホメーションの影響は少ないといえる。よって、b1700 は PNIPAAm 鎖の相

転移による PNIPAAm 鎖の PVA 鎖への絡まりが起きても、PVA 鎖の架橋の弱体化で強度特性の変化がみられなかったと考えられる。b2400 も同様に、放出過程で約 0.75 に減少するが a のゲル(a1700, a2400)の約 0.65 と比較すると放出量が少ないことから、相転移によるコンホメーションへの影響は少ないといえる。しかし、b2400 は PVA 重合度 2400 の高分子鎖であり、PVA 重合度 2400 の強度に関する温度特性は約 303[K]では増加傾向を示していた。このことから b2400 は、高温側(T_p 付近)でも PVA 鎖は低温側(約 293[K])と同様の密なコンホメーションをしているが、相転移によるゲルのコンホメーションへの影響が少ないために、強度特性に大きな変化がみられなかったと考えられる。

5-2-2.繰り返しによる強度特性

4-2-2.の結果から、a のゲル(a1700, a2400)は繰り返しにより σ_{\max} , ϵ_{\max} の値が減少する傾向があることが示された。これは、PVA の高分子鎖の温度履歴による弱体化が進み σ_{\max} , ϵ_{\max} の値が減少したと考えられる。しかしながら、PNIPAAm の相転移が起こることで低温側(約 293[K])よりも強度が高くなったといえる。

4-2-2.の結果から、b のゲル(b1700, b2400)は繰り返しにより σ_{\max} , ϵ_{max} の値が同等または増加の傾向を示した。また、b1700 は Fig.4-11 から外力に対して伸ばされやすくなる傾向がみられた。b1700 は溶媒吸収量が多いことから、b1700 の高分子構造中で高分子鎖間でのすべりが発生して(Fig.5-12)塑性変形的に伸展することで、外力に対して伸びやすくなったと考えられる。これは、熱により架橋が弱体化した PVA 鎖間や結合の弱い PNIPAAm の高分子鎖間または、PVA 鎖と PNIPAAm 鎖間で生じたと考えられる。

b2400 では PVA 重合度 2400 の高分子鎖の弱体化があまり促進しないために、応力-ひずみ曲線の挙動に変化がみられなかったと推測できる。

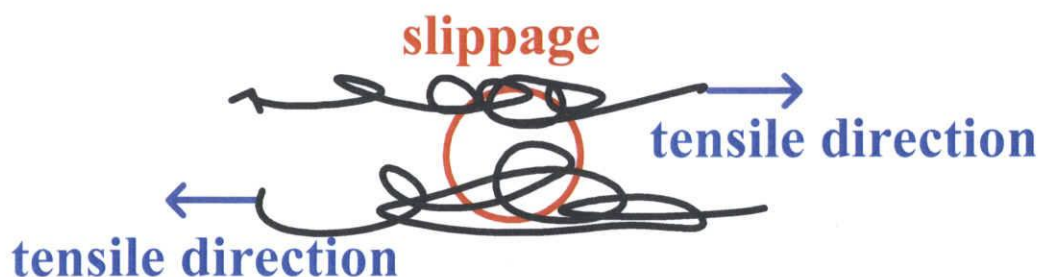


Fig.5-12 Extension by slippage

5-3. 相転移(一次)温度前後における重量計測

5-3-1. 放出過程と吸収過程

4-3.の結果から a のゲル(a1700, a2400)の重量割合の最大値(以下 R_{max} と略す)は約 0.64~0.66 であり, b のゲル(b1700, b2400)の R_{max} の値は約 0.75~0.82 であり, a のゲル(a1700, a2400)の方が溶媒を多く放出することが示された. このことは, ゲルの溶媒吸収量に依存していると考えることができる. 溶媒吸収量が多ければその分放出量が増加すると考えられるからである. そこで, Fig.5-10 の溶媒吸収量の結果をみると a1700, a2400 では約 2.8 倍になり, b1700 では約 3.3 倍に b2400 は約 2.9 倍となり, b のゲル(b1700, b2400)の方が溶媒吸収量は多くなることが示された. このことから, 溶媒吸収量と放出量に関しては a と b のゲルの間には逆の関係が成り立つといえる.

放出過程の相転移が終了する時間(以下 t_e と略す)に関しては, a のゲル(a1700, a2400)は約 60~75[min]であり, b のゲル(b1700, b2400)は約 40[min]となり, b のゲル(b1700, b2400)の方が t_e の値は短くなった. このことは, PNIPAAm 鎖の存在率が高い b のゲル(b1700, b2400)は, PNIPAAm 鎖が相転移を起こしやすくなっていると思われる.

また, a のゲル(a1700, a2400)は b のゲル(b1700, b2400)に比べて, t_e の値が長く T_p の値は高い. このことから, PVA 混合量が多い a のゲル(a1700, a2400)は, b のゲル(b1700, b2400)に比べて与えられる熱量が多くなり, 疎水性相互作用(2-7.コイル・グロビュール転移を参照)によって起こる PNIPAAm 鎖の相転移が顕著に起こると考えられる. そのため, a のゲル(a1700, a2400)は放出量が多くなると考えられる.

吸収過程の相転移が終了する時間(以下 t_a と略す)に関しては, a のゲルは(a1700, a2400)約 300[min], b2400 は約 240[min]であり, b1700 は約 90[min]と b のゲルの方が t_a の値は短くなる. これは, b のゲル(b1700, b2400)は放出量が a のゲル(a1700, a2400)に比べ少ないためであると考えられる.

5-3-2. 繰り返しによる応答性への影響

4-3.の結果から b1700 は, t_e は一回目では約 40[min], 二回目は約 10[min]と二回目の方が t_e は短くなる傾向がみられ, b2400 は, t_e は一回目約 40[min]で二回目約 20[min]と b1700 同様に二回目の方が t_e は短くなる傾向を示した. このように b のゲル(b1700, b2400)では t_e の値は低温・高温・低温・高温と繰り返すことで短くなった. これは, 熱の履歴によって, PNIPAAm の相転移が起きやすくなり, 溶媒放出が起こりやすくなったためであると考えられる. よって, その傾向は b1700 が最もよく示している. a のゲル(a1700, a2400)は PVA 鎖の混合量が比較的多いために, 熱の履歴が生じて PNIPAAm 鎖の相転移が起こりにくいと考えられ, 一回目と二回目で t_e の値の変化が起こらなかったと考えられる.

5-4. 内部構造観察

4-4.の結果から, Fig.4-17 の a1700 の SEM 画像と Fig.4-18 の b1700 の SEM 画像を比較すると, a1700 よりも b1700 の構造のほう孔の数は多いがその大きさは小さくなる傾向が示された. また, Fig.4-19 の a2400 の SEM 画像と Fig.4-20 の b2400 の SEM 画像を比較すると, b2400 の方が a2400 に比べ孔の数は多くなるがその孔の大きさは小さくなる傾向がわかる. これは, b2400 の方が a2400 よりも高分子構造が緻密化していることを示す. これらの傾向は, ゲルの作製の重合時による影響が作用していると考えられる. それは, 重合する前の状態では PNIPAAm 鎖は構築されておらず PVA 鎖のみが存在する. 重合することでモノマーの NIPAAm の二重結合部分が開き, 他の NIPAAm と結合して PNIPAAm の高分子鎖を構築する(2-3-2.を参照). 重合の際に PVA の高分子鎖の側鎖に PNIPAAm の高分子鎖が絡まることによってその高分子構造が緻密化すると考えられる. しかし, この際に PVA 鎖が PNIPAAm 鎖の絡まりを阻害する方向に働くと考えるならば, PVA 鎖の存在確率の高い a のゲルの方が高分子のコンホメーションは疎の構造になると考えられる(Fig.5-13).

また, PVA 鎖が重合開始材と熱の影響により, 一度その鎖が破壊され NIPAAm が重合をする際に同時に PVA 鎖が PNIPAAm 鎖の間に入るまたは, PVA 鎖の端が NIPAAm と結合してブロックコポリマー⁽¹⁾の高分子鎖を構築することも考えられる. 重合開始材と熱の影響を考えると, PVA 重合度 1700 の PVA 鎖はその結合距離が PVA 重合度 2400 よりも短いことから, a1700 と b1700 は PVA 鎖の端に NIPAAm が結合した形になっている高分子鎖が a2400 や b2400 よりも多く存在するはずである(Fig.5-14). よって, 重合の際に PVA 鎖が重合促進材のような役割をして, PVA 鎖と PNIPAAm 鎖とそれらのブロックコポリマーの高分子鎖を構築している可能性があり, それは a2400 や b2400 より a1700 や b1700 の方がブロックコポリマーを構築する可能性は高くなると思われる.

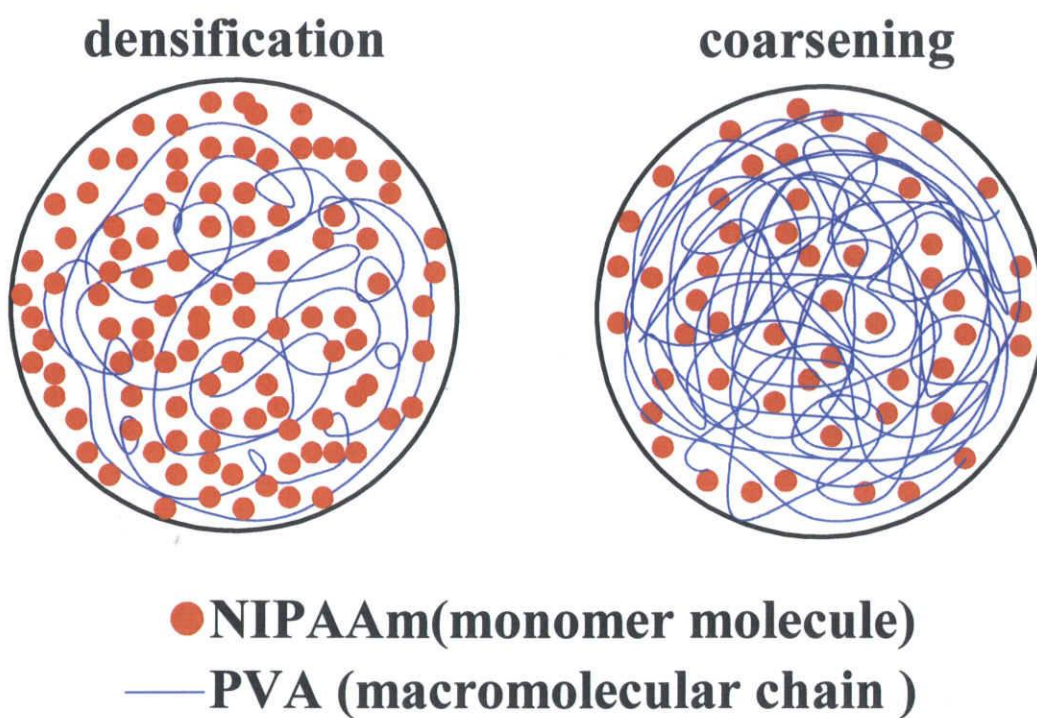


Fig.5-13 Influence to gel structures by PVA chain

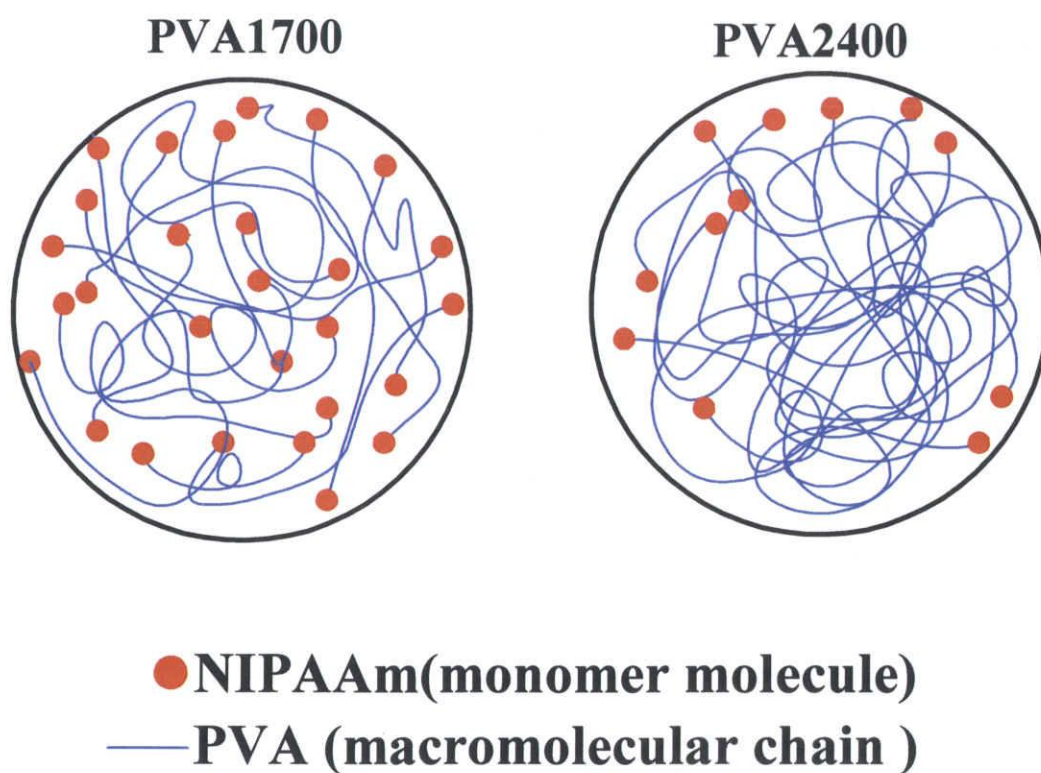


Fig.5-14 Macromolecular binding to PVA and NIPAAm

6.結言

今回の実験では温度感応性ゲル・PNIPAAm ゲルに力学特性が比較的優れている機能性ゲル・PVA ゲルを付加させ、その作製に成功し、その材料特性を評価した。今回の実験により、以下に挙げる知見が得られた。

- ① NIPAAm に PVA を複合することで、バルク状でのゲルを作製することが可能である。
- ② PVA の混合量・重合度を変化させることで、ゲルの T_p を一定の範囲(体温付近)であれば設計できる可能性がある。
- ③ ゲルの強度特性から、人の皮膚(人が抵抗を感じるまでの応力：約 50Pa, ひずみ：約 0.05)⁽¹⁰⁾や鶏の皮膚(σ_{\max} ：約 50Pa, ε_{\max} ：約 0.08)⁽¹⁰⁾と比較すると、今回作製した PNIPAAm-PVA 系ゲルは生体材料として十分な力学強度を有する材料であるといえる。しかし、PVA の創傷被覆材の膨潤状態での引張強度(50%引張応力)：約 95.6kN/m⁽¹¹⁾であると報告されており、この PVA の創傷被覆材と比較すると今回作製したゲルの強度は低いといえる。よって強度面の向上が必要であると考えられる。
- ④ NIPAAm の混合量が多ければ、放出過程での相転移の終了時間(平衡状態到達時間, t_e)は、繰返し熱を与えることにより、短くなる傾向がある。
- ⑤ PNIPAAm-PVA 系ゲルを材料設計することで、目的に応じた溶媒の放出量や放出時間に設定でき、応用できる可能性を見出した。

- ⑥ ゲルの応答速度は $T = \frac{L^2}{D}$ で定義され作製したゲルもこの式の従うことから、異なった

ゲルサイズでも応答速度は予測可能である。

また、強度特性や応答特性について考察することで、そのメカニズムを明らかにする一助となったと考えられる。

以上の材料特性を利用して、材料自らが体温を感知して溶媒を放出することで、体表面の損傷(切り傷、擦り傷、やけど、手術などによるものなど)部位の冷却・保湿・などを材料自身が行うインテリジェントマテリアルとして期待できる。さらに、生体への安全性や生体内での機能発現が可能であるならば、人工皮膚・人工管・人工関節軟骨などへの応用に期待できる材料であるといえる。以上のように生体模倣材料としての応用範囲の拡大が期待できる。

参考文献

- (1) 「高分子ゲル」 吉田 亮 高分子学会 共立出版(2004)
- (2) 「機能性ゲル」 山内、広川 共立出版(1990)
- (3) 「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)
- (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) ゲルの相転移 田中豊一 日本物理学会誌 第 41 巻 第 7 号(1986)
- (6) 鎖の相転移 田中文彦 日本物理学会誌 第 42 巻 第 4 号(1987)
- (7) 「PVA ゲルの製法と強度特性に関する基礎的研究」
市南幸哉 三重大学 卒業論文(1998)
- (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) 「高分子ハイドロゲルの材料特性評価」西本幸治 三重大学 修士論文(2002)
- (10) 「生体および生体外での皮膚の伸長特性の測定」
小島潤一ほか 繊維学会誌 Vol.61 No.11(2005)
- (11) 公開特許公報(A) 日本国特許庁 特許出願公開番号 特開平 9-263671 公開日 平成 9 年 10 月 7 日 出願人 日本原子力研究所 ニチバン株式会社

謝辞

本研究を遂行するにあたって、適切なご指導してくださった八木一夫教授に御礼を申し上げます。また、側面から適切に指摘・指示をしていただいた徳田正孝教授、稲葉忠司助教授に感謝いたします。実験装置・機器の操作などをご指導・アドバイスをしてくださった中村昇二技官に深く御礼申し上げます。

研究室での生活を心地よいものにしていただいた博士3年の堤氏、博士2年の杉本氏、修士2年のみなさん、修士1年のみなさん、4年生の卒業研究生のみなさんありがとうございました。また、共同に研究を行っていた4年生の前川君に感謝いたします。

そして、私が4年生のころからいろいろと研究のことやその他多くのことに関してお世話になった博士3年の吉川高正氏に、この場をお借りして、心から御礼を申し上げます。この先いろいろあると思いますが、この研究室で体験したことを大事にしたいと思います。

以上で謝辞のことばとさせていただきます。ありがとうございました。