

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22651033

研究課題名（和文）ハイドロゲル表面の特異なナノ構造を利用した新規接着原理の構築

研究課題名（英文）Establishment of Novel Adhesion Mechanism Using Unique Nano-Structures of Swollen Hydrogel Surfaces

## 研究代表者

鈴木 淳史（Suzuki Atsushi）

横浜国立大学 環境情報研究院・教授

研究者番号：90162924

研究成果の概要（和文）：本研究では、ハイドロゲル表面間の接着力を、表面の特異なナノ構造と外部環境変化に伴う微細構造変化を利用して制御するための基礎研究を行なった。熱応答性のポリ-N-イソプロピルアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコールからなる高分子ゲルの粘着・接着力の温度と含水率の影響をそれぞれ詳細に調べた。その結果、温度または含水率を適切に設定することにより、粘着・接着力を制御することが可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）： In this study, we investigated a new method to induce the adhesive force and debonding separation of hydrogels in response to environmental conditions. The effects of temperature and water content on the adhesion properties of thermoresponsive poly(*N*-isopropylacrylamide), poly(sodium acrylate), and poly(vinyl alcohol) hydrogels were extensively studied. We found that the adhesion between hydrogels can be controlled by changing the external conditions. The method is generic in any combination of a stimulus-responsive gel and its stimulus; the adhesive force and debonding separation can be easily controlled only by adjusting an external stimulus.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,700,000	0	1,700,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	420,000	3,520,000

研究分野：ナノ構造科学

科研費の分科・細目：ナノテク・材料(共通基礎研究)

キーワード：ハイドロゲル、*N*-イソプロピルアクリルアミド、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、相転移、接着、表面ナノ構造、粘弾性

## 1. 研究開始当初の背景

ハイドロゲルは高分子の網目が溶媒を含

んだもので、保水性に優れることから吸水材料として広く利用されている。一方、温度変

化などの外部環境変化により収縮／伸張する特性をデバイスとして利用する試みが、国内外において盛んに行われてきた。ハイドロゲル表面の構造と機能に関しては、申請者らの過去の研究 (Japanese Journal of Applied Physics, 42 巻, Part 1, 5A 号, 2810 頁-2817 頁, 2003 年/Macromolecules, 30 巻, 8 号, 2350 頁-2354 頁, 1997 年) により知見が得られているが、ハイドロゲル表面間の接着力の発現という観点からの研究はほとんど行われて来なかった。また、3 次元架橋高分子表面間の接着力を、表面とバルクの物理的性質の協同または競合の観点から捉え、直接制御するための指導原理は、国内外を問わずほとんどない。本研究は、申請者がこれまでにこなってきたゲル表面の構造と機能に関する研究成果を発展させ、新しい用途展開へ繋げるための基礎を築くものである。

## 2. 研究の目的

ゲル表面は、バルクの網目構造とは異なり、数 10 ナノからサブミクロンサイズのドメイン構造や自由な高分子の末端が無数に飛び出した構造をしている。このゲル表面の希薄で複雑な網目構造を利用すれば、分子間力によりゲルの表面間、あるいはゲルと多孔構造を持つ固体表面との間のマクロな力を制御することが可能である。

ハイドロゲルの微視的な網目構造は、網目の性質 (種類、硬さ)、外的環境 (温度、溶媒組成、拘束条件など) により決定される。ゲルの特異な性質は、その微視的な網目構造に起因している。ハイドロゲルの網目構造はゲル化時に形成され、表面の特異な構造もバルク構造と相関がある。

本研究では、ハイドロゲル表面の特異なナノ構造と階層構造、ならびにそれらの外部環境変化に応答する性質を利用して、「マイルドな環境変化 (温度、含水率など) で繰り返し接着-脱着可能」な新しい原理に基づく接着方法の基礎を築くことを目的とした。ゲル表面のもつ複雑で多様な性質を生み出す基本原理をさらに一歩進めて、実用化へ発展させるための基礎を構築することを目指した。

## 3. 研究の方法

### (1) ハイドロゲルの作製:

試料として、熱応答性の *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) ゲル、ポリアクリル酸ナトリウム (PSA) ゲル、キャストドライ法により作製した物理架橋のポリビニルアルコール (PVA) ゲルを使用した。既報の方法に従いゲル化させて試料とした。NIPA 高分子は、下部臨界溶解温度 (LCST) を有する熱応答性高分子で、広く研究が行われてきた。

### (2) ゲルの表面とバルクの性質の評価:

ゲルの表面とバルクの物理・化学的性質の

接着力に与える影響を検討した。ゲル化条件とゲル化後の外部環境に依存する表面の網目構造を、ATR 法によるフーリエ変換型赤外分光分析 (FT/IR) 測定を行ない、表面の性質を検討した。接触面積、バルクの粘弾性特性、接触界面での水素結合形成に関係する分子構造を詳しく分析して、接着力を制御するためのバルクの硬さと分子間相互作用の選択方法を検討した。

### (3) 接着特性におよぼすゲル表面のナノ構造の影響評価:

外部環境が一定の下で、平衡状態にある 2 つのハイドロゲル間の接着特性の評価として、十字点接触による剥離力の測定を行なった。次に、接着時と剥離時の外部環境を変化させ、非平衡状態、もしくは非平衡状態からの緩和過程での接着特性の変化について検討し、表面の特異なナノ構造とその変化の影響を検討した。

### (4) 接着特性制御と耐久性実験:

点接触ならびにピール試験による静的/動的な接着・粘着特性を詳細に検討し、固体表面間の剥離力の制御に適した実験条件 (内的・外的条件) を決定した。外部環境を繰り返し変化させて、接着-剥離の繰り返し実験を行ない、長期の繰り返し動作によるハイドロゲルの寿命・耐久性の検討を行った。

## 4. 研究成果

ハイドロゲル表面間の接着特性の客観評価の結果から、実験上の影響因子として、垂直荷重、固着時間 (静置時間)、引き剥がし速度、試料の曲率半径、ゲルの物質因子として、試料厚さ、硬さ (架橋密度)、総高分子濃度の影響をまとめ、ハイドロゲルに固有の表面のナノ特性を利用した接着力制御の可能性を検討した。その結果、熱応答性の化学架橋ゲルと高吸水性の物理架橋ゲルという 2 種類の性質の異なるハイドロゲルの粘着特性を評価し、ゲル表面とバルクの物理・化学的性質に基づく静的なゲル-ゲル界面の粘着・接着特性のメカニズムを検討した。

以下の結果を得ることができた。

### (1) 温度による制御

図 1 に NIPA ゲル同士を接触させた時の温度を、横軸はゲルを引き剥がした温度を示す。この図から明らかなように、転移温度を境に大きく 2 つのグループに分かれた。①の実線は低温の膨潤相 (35°C 以下) で接触させた後の、②の実線は高温の収縮相で接触させた後の粘着力を示す。接着力は、温度変化の履歴に伴う分子間相互作用の変化と網目構造の変化により形成される高分子の絡み合いにより約 1 桁上昇した。すなわち、膨潤状態で接触させた後に、外部環境を変化させることで収縮相に転移させることにより、引き剥がし力を大幅に増加させることができた。

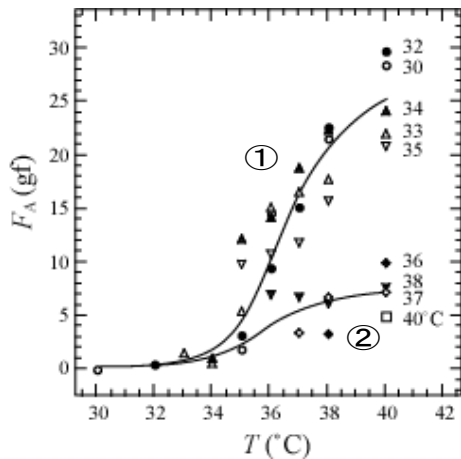


図1 NIPA ゲルの粘着力におよぼす接触温度と引き剥がし温度の効果。

## (2) 含水率による制御

PSA ゲルを乾燥または膨潤により様々な含水率  $w$  (ゲル中の水の重量/総重量) を持つ膨潤ゲルを作成し、含水率の粘着特性におよぼす影響を検討した。

図2(a)に示すように、ゲル中の自由水が蒸発することにより、 $w$  は急激な減少に減少し (第①段階)、ゲルの束縛水の現象により、緩やかな減少に移行した (第②段階)。一方、粘着力  $F_A$  は、乾燥時間の増加とともに、一旦上昇し、その後急激に減少した。この急激な減少は、 $w$  の①から②に移行するところに対応している。すなわち、粘着力の上昇は、 $w$  の減少に伴う網目密度の上昇によるもので、接触部の網目密度の増加により分子間力の増加に寄与する作用が増大したことに起因する。

図2(b)は、PSA ゲル同士を接触させてから、 $t_w$  の時間 (待機時間) 経過した後粘着力を測定した結果を示す。 $t_w$  が増加する (含水量が減少する) と粘着力は徐々に増加し、 $t_w$  が 10,000 秒を越えた乾燥状態では、引き剥がし力が 2 桁増大することが確認された。すなわち、①では自由水の蒸発とともに引き剥がし力は徐々に増加し、蒸発が進んだ②では急激に増加した。これは、乾燥に伴い界面における接触高分子数が増加し、表面の高分子が強く絡み合ったまま固化し、界面で擬似架橋として鎖が強固な結合を形成したためである。外部環境を元の平衡状態に戻すと、短時間で脱着することも確認された。

以上の実験により、ハイドロゲルの粘着力は、外部環境 (それぞれ温度と含水率) に強く依存した。ゲル表面の物理・化学的特性を考慮して、垂直荷重・温度/含水率等を適切に設定することにより、水中または大気中のハイドロゲル間の粘着力は大幅に増大することが示唆された。

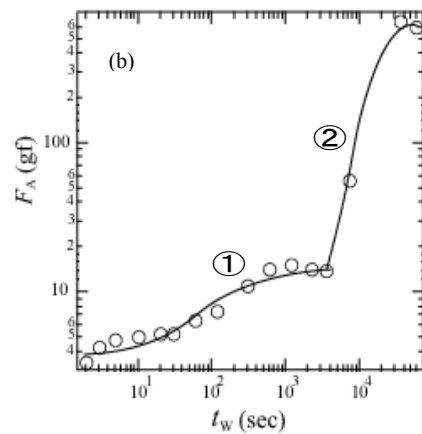
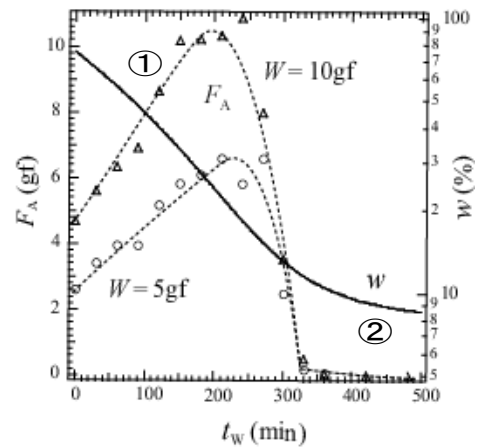


図2 (a) PSA ゲルの粘着力におよぼす待機時間と押付け荷重の効果、(b) PSA ゲルの粘着力におよぼす待機時間の効果 (時間の経過とともに、大きく 2 段階の挙動を示す)。

以上の 2 つの例は、ゲル表面の刺激応答性を考慮して、温度または含水率等を適切に設定することにより、下記の図に示すようなメカニズム、すなわち膨潤状態で接触し、外部環境変化により新しい架橋点を形成して、粘着・接着力を大幅に増加させることが可能であることを示している。これは、任意の系で、ゲル表面の特異なナノ構造と外部環境変化を利用した粘着・接着力制御の可能性を示唆している。

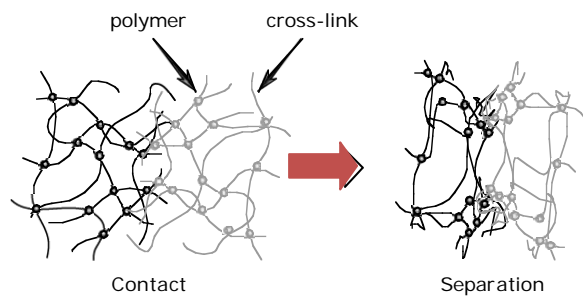


図3 ミクロ/ナノサイズの界面における高分子の変形と絡み合いの効果の模式図

### (3) 微結晶形成による制御

物理架橋 PVA ゲルには、凍結・解凍プロセスによってゲル化する凍結解凍ゲルと、PVA 溶液を静置・乾燥させることによってゲル化するキャストゲルがある。本研究では、PVA キャストゲルの積層化と界面の引き剥がし力の測定を行なった(図4)。その結果、剥離強度は積層する含水率に強く依存した。高含水率で積層すると、乾燥速度が遅くなり、層界面での高分子が緻密化し、結晶化度が増加したためである。また、層数を増やすことで厚さと膨潤比は減少し、強度は増加した。

これらの現象は、温度と含水率というマイルドな環境変化により剥離強度を制御できることを示している。

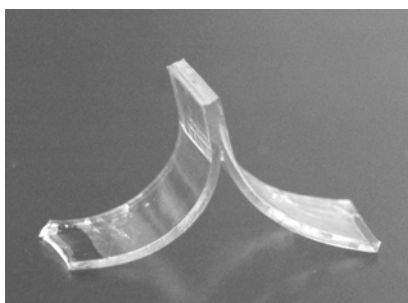


図4 同一の2枚の板状 PVA をゲル化時に接着させて、界面を剥離させた時の写真。

### (4) まとめ

ゲル化により導入されるゲル表面の特異なナノ構造を利用して、分子間力による静的なゲル/ゲル界面の粘着に加えて、外部環境の履歴に伴う分子間相互作用の変化と動的な網目構造の変化による高分子の絡み合いを利用してゲル/ゲル間の粘着特性を向上させるメカニズムを検討した。

熱応答性の化学架橋ゲル、高吸水性の物理架橋ゲル、結晶性の高分子という3種類の性質の異なるハイドロゲルの粘着特性を評価した結果、粘着力は、温度または含水率に強く依存した。ゲル表面の物理・化学的特性の変化を考慮して、垂直荷重・温度/含水率等を適切に設定することにより、ゲル表面の特異な構造を利用したゲル/ゲル間の粘着力制御の可能性が示唆された。巨視的な粘着特性に及ぼすハイドロゲルのサブミクロンサイズの表面構造と外部環境への依存性の既報データを基に、表面構造、真実接触面積、高分子の絡み合いなどを仮定して、ハイドロゲルの粘着特性の基本原理を考察した。

ここで得られた知見を元に、ゲルの微視的な表面網目構造と機能を自由に制御することが可能になれば、環境調和新技術として、従来の一般産業分野や医学・生物学分野のみならず、農業分野などにも役立つものと期待される。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① E. Otsuka, S. Komiya, S. Sasaki, J. Xing, Y. Bando, Y. Hirashima, M. Sugiyama, and A. Suzuki, Effects of preparation temperature on swelling and mechanical properties of PVA cast gels, *Soft Matter*, in press.  
DOI: 10.1039/C2SM25513H

② E. Otsuka, M. Sugiyama, and A. Suzuki, Formation and Destruction of Physical Crosslinks by Mild Treatments in Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Gels, *Polymer Bulletin*, Vol. 67, 2011, pp1215-1226.  
DOI: 10.1007/s00289-011-0450-y

[学会発表] (計3件)

① A. Suzuki, Potential Applications of PVA Cast Gels in Health and Environment, International Congress on Advances in Human Healthcare Systems (Healthcare India 2012) (招待講演), 平成24年2月21日.

② A. Suzuki, Microstructures and swelling properties of Poly(vinyl alcohol) Gels prepared by conventional and cast-drying methods, International Conference on Innovation in Polymer Science and Technology (IPST 2011 HPI-APA) (招待講演), 2011年11月30日.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

鈴木 淳史 (Suzuki Atsushi)

横浜国立大学・環境情報研究院・教授

研究者番号: 90162924

#### (2) 研究分担者

( )

研究者番号:

#### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: