

平成 30 年 6 月 19 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K01311

研究課題名(和文) 異方構造を有し高強度で高膨潤比を示すポリビニルアルコールゲルの新しい作製方法

研究課題名(英文) Novel Preparation Methods of Anisotropic Poly(vinyl alcohol) Gels for Higher Mechanical and Swelling Performance

研究代表者

鈴木 淳史 (Suzuki, Atsushi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

研究者番号：90162924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：生体適合性を有するポリビニルアルコールゲルの医用材料としての実用化を目指し、従来のゲル化方法(繰返し凍結・解凍法(FT法)、キャストドライ法(CD法))を基礎から見直すとともに、新しいプロセスを導入して高機能化を目指した。すなわち、一方向凍結法により繊維配向したFTゲルの作製方法を確立し、積層法による多層構造CDゲルの異方的な膨潤特性と面方向の強度ならびに面に垂直方向の圧縮強度特性を明らかにした。擬一次元もしくは擬二次元の異方構造をもつゲル網目の微視構造を膨潤比ならびに力学強度の測定結果と比較して、異方性を有し高い膨潤比と力学強度を併せ持つハイドロゲルの作製技術の基礎を構築した。

研究成果の概要(英文)：The preparation conditions of poly(vinyl alcohol) gels using the freeze-thawing (FT) and the cast-drying (CD) methods were controlled precisely. It was confirmed that the breaking stress is well-correlated with the swelling ratio, and that the realization of both high water-absorbability and high mechanical strength is difficult prepared by conventional methods. Therefore, recently introduced preparation methods were studied here. Using a unidirectional freezing method, a micrometer scale fibril network structure was formed in the network of FT gels. In addition, a lamination method and hybrid techniques were examined. It was shown that higher mechanical performance was realized by the synergistic interaction between the gel layers. Higher water-absorbability and mechanical performance were realized in the anisotropic gels by controlling the size, number, and distribution of microcrystallites to form the controlled network structures in nano- and micro-scales.

研究分野：材料工学

キーワード：ポリビニルアルコールゲル キャストドライ法 凍結解凍法 高強度 高膨潤 微結晶 異方性

## 1. 研究開始当初の背景

生体適合性を有する結晶性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)のゲル化方法として、繰り返し凍結・解凍法(FT法)とキャストドライ法(CD法)が知られている。これらの方法は、水と高分子の相分離という基礎的な物理化学現象を利用した極めて単純な操作であり、広く世界中で行なわれており、いずれのハイドロゲル(FTゲル・CDゲルと略す)も他のゲルと比べて膨潤比が大きかつ強度も高い。しかし、これらの従来法による単相のハイドロゲルでは、古典的な膨潤理論から予測されるように高強度と高膨潤比を同時に達成することは困難であり、医学や工学などへの実用化のレベルには達していない。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来のFT法ならびにCD法によるゲル化方法における作製条件を基礎から見直すとともに、新しいプロセスを導入して、従来型のゲル化方法では到達できない高強度・高膨潤ハイドロゲルの作製方法を構築して、その網目形成の基本原理を明らかにした。そのために、一方向凍結法ならびに積層法による微結晶の集合状態の制御技術を探査し、擬一次元もしくは擬二次元の異方構造を有し、高膨潤と高強度を両立させた物理架橋ハイドロゲルの作製方法を確立することを目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では、同一の原料PVAから得られるPVA水溶液を用いてゲルを作製し、如何に高機能(強度と膨潤特性)を引き出せるかという視点に立ち、各分野で広く研究・使用されて来た汎用PVA粉末を用いて次の研究を行なった。

(1) CDゲルおよびFTゲルを各種の外部条件下で作製し、膨潤比測定、各種力学強度試験

により特性を評価した。その微細構造を解明し、微結晶の大きさ・数・分布を制御するための作製条件を決定した。

(2) 一方向凍結法により、様々な凍結速度により繊維配向FTゲルを作製し、その微細構造を解明し、膨潤比測定と各種の力学強度試験により特性を評価した。

(3) 積層法により多層CDゲルを作製し、積層条件の最適化を検討した。積層界面の構造変化と力学強度の両面から最適作製条件を検討した。

(4) 擬一次元ならびに擬二次元の異方構造をもつゲルの網目の微視構造を、X線回折、分光分析、熱測定測定により解析し、膨潤比と力学強度との測定結果と比較し、巨視的な物性の発現原理を解明した。

以上の結果を総括して、高膨潤比・高強度の物理架橋ハイドロゲルの作製原理と技術を確立した。

## 4. 研究成果

FT法における温度・保持時間などの凝固条件・解凍条件、CD法における乾燥条件(温度・湿度)などを厳密に制御して、FT法とCD法による作製条件を基礎から見直した。さらに、新しいプロセスを導入して異方構造を持つゲルを作製し、高い膨潤度と力学強度を併せ持つ異方構造を持つ物理架橋ハイドロゲルの作製技術の基礎を構築することができた。

FTゲルとCDゲルの作製条件を厳密に制御して、膨潤比と力学強度の相関を明らかにした。膨潤理論の予測通り、従来型の単一ゲル化プロセスでは、膨潤比と力学強度は相反する特性であり、凍結・解凍または乾燥の条件を大きく変化させても、使用したPVA粉末に特有のマスターカーブから外れることはなく、高膨潤と高強度を両立させることができないことが示された。

一方向凍結法により繊維配向したFTゲルの作製方法を確立し、膨潤比と一次元配向方

向の強度を明らかにした。配向強度は凍結速度に大きく依存し、凍結速度が遅くなるにしたがい強くなったが、その変化は非単調で、特異な冷却速度の存在を示唆した。これは、凍結先端の凍結速度が、大気（室温）と冷媒との間の急激な温度勾配の位置を通過するときを生じるため、使用した容器の素材の熱伝導との競合による非単調な変化に起因していると推測された。膨潤比と一次元配向方向の強度は、(1)で示したマスターカーブから外れ、より高膨潤と高強度を実現していることが示された。これは、配向したPVA繊維が高強度を、繊維間の緩い架橋が高膨潤を実現したものと考えられた（図1）。

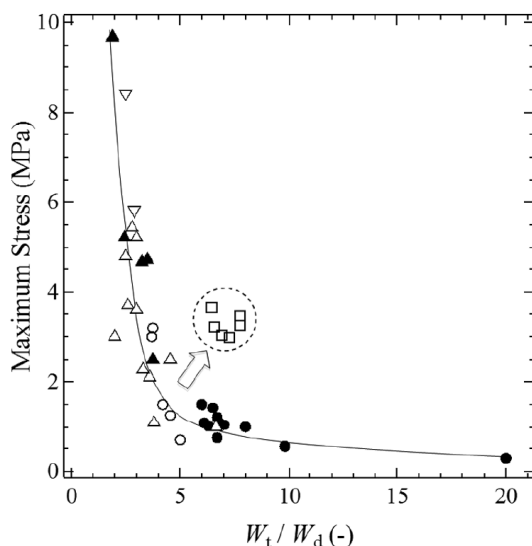


図1. 膨潤比と引張り強度の相関。

▲ : FTゲル、△ : CDゲル、● : 擬一次元異方ゲル（一次元配向方向の引張り強度）

積層法により、多層構造CDゲルの異方的な膨潤特性と面方向の強度ならびに面に垂直方向の圧縮強度特性が明らかになった。多層化により固い界面が形成され、それぞれのCD相が拘束により膨潤費が増加したものと考えられる。積層条件により、界面相の特性（膨潤比と強度）が変化し、ゲル全体としての物性にも大きく影響があることが示された。

擬一次元もしくは擬二次元の異方構造をもつゲル網目の微視構造を力学強度と膨潤比の測定結果と比較して、異方性を有し高強度・高膨潤比を有するハイドロゲルの作製方法を確立することができた。

今回の成果は、PVAゲルに異方構造を付与して高機能化を図るもので、ここで得られた基礎的な知見を、他のハイドロゲルにも適用して、高分子網目のナノ・ミクロ構造を制御することによって、新規機能の発現と医用材料としてだけでなく、多くの産業に用途展開の可能性があると考えられる。

## 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 3件)

K. Kamemaru, S. Usui, Y. Hirashima, and A. Suzuki, Irreversible Swelling Behavior and Reversible Hysteresis in Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Gels, *Gels*, 2018, 4(2), 45, 査読有. doi.org/10.3390/gels4020045

S. Sasaki, S. Omata, T. Murakami, N. Nagasawa, M. Taguchi, and A. Suzuki, Effect of Gamma Ray Irradiation on Friction Property of Poly (vinyl alcohol) Cast-Drying on Freeze-Thawed Hybrid Gel, *Gels*, 2018, 2018, 4(2), 30, 査読有. 10.3390/gels4020030

S. Sasaki and A. Suzuki, Factors Influencing the Swelling and Elution Properties of Poly(vinyl alcohol) Cast Gels, *Polymers for Advanced Technologies*, 2016, 27(3), 318-324, 査読有. 10.1002/pat.3643

〔学会発表〕(計 10件)

A. Suzuki, Superior Swelling and Mechanical Properties of Physically Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, International meeting for researchers in the interdisciplinary area of

complex fluids and soft matter- CompFlu 2017 (招待講演) (国際学会), 2017 年 12 月, Indian Institute of Technology-Madras, Chennai.

佐藤文仁・鈴木 淳史、積層ポリビニルアルコールハイドロゲルの機械的強度と異方的な膨潤特性、第 27 回日本 MRS 年次大会、2017 年 12 月 6 日 横浜情報文化センター、横浜。

望月亮弥・阿部 宏・鈴木淳史、強度と耐摩耗性に優れたポリビニルアルコールハイブリッドゲルの開発、第 27 回日本 MRS 年次大会、2017 年 12 月 6 日 横浜情報文化センター、横浜。

T. Hara and A. Suzuki, Effects of Pre- and Post-Chemical Crosslinks on Superior Lubrication of Poly(vinyl alcohol) Hybrid Gel for Artificial Cartilage, International conference on Advances in Polymer Science & Technology (Asian Polymer Association (APA)-2017) (招待講演) (国際学会), 2017 年 11 月, Raddison Blu Hotel, Dwarka, Delhi.

A. Suzuki, Novel methods to control the mechanical properties of poly(vinyl alcohol) hydrogels for artificial cartilage, The 11th International Gel Symposium, “Challenges and Innovations in Polymer Gels and Network Materials” (Gelsympo2017) (招待講演)(国際学会) 2017 年 3 月, 日本大学, 千葉。

T. Hara, T. Yamamura, S. Sasaki, and A. Suzuki, Swelling and mechanical properties of physically and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogels, The 11th International Gel Symposium, “Challenges and Innovations in Polymer Gels and Network Materials” (Gelsympo2017) (国際学会) 2017 年 3 月, 日本大学, 千葉。

S. Nakamura and A. Suzuki, Development of High-Strength Poly(vinyl alcohol) Hydrogels by Unidirectional Freezing Methods, The 15th International Conference on Advanced Materials.

(IUMRS- ICAM2017)(国際学会), 2017 年 08 月, 京都大学, 京都。

中村 峻・鈴木淳史、PVA 繰り返し凍結解凍ゲルの凍結条件がミクロ構造と物性に及ぼす影響、第 26 回日本 MRS 年次大会、2016 年 12 月 20 日 横浜情報文化センター、横浜。

中村 峻・五十州拓哉・鈴木淳史、一方向凍結法による高強度・高膨潤ポリビニルアルコールゲルの作製、第 65 回高分子討論会 2016 年 9 月 16 日 神奈川大学 横浜キャンパス、横浜。

A. Suzuki, S. Nakamura, S. Sasaki, T. Murakami, Directional freezing of water for multiscale structures of poly(vinyl alcohol) hydrogels, Second International Symposium on Advanced Water Science and Technology (ISAWST-2) (招待講演) (国際学会), 2016 年 02 月, Environmental Studies Hall, 名古屋大学, 名古屋。

〔図書〕(計 2 件)

A. Suzuki, S. Sasaki and T. Murakami, “Development of PVA Gels with Superior Lubricity for Artificial Cartilage”, in “Rheology of Bio-related Soft Matter”, Ed. by Isamu Kaneda, Springer, 2016, 339-374.

ISBN-10: 4431560785

A. Suzuki and T. Murakami, “High-strength poly(vinyl alcohol) hydrogels for artificial cartilage”, in “Encyclopedia of Biocolloid and Biointerface Science”, Ed. by Hiroyuki Ohshima, John Wiley & Sons, Inc., 2016, 259-277.

10.1002/9781119075691

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

鈴木 淳史 (SUZUKI, Atsushi)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授  
研究者番号 : 9 0 1 6 2 9 2 4