ハイドロゲル表面の構造と環境調和型ゲルテクノロジー —特異なナノ構造を利用した新しい接着方法の開発—

鈴木 淳 史*

*横浜国立大学 大学院環境情報研究院 (〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-7)

Environment Conscious Gel-Technology Using Unique Surface Structure of Hydrogels

Atsushi SUZUKI*

*Graduate School of Environment and Information Sciences, Yokohama National University (79-7, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 240-8501)

Keywords : Hydrogels, Microdomain, Nano-Structure, Point Contact, Adhesion and Adhesive

1. 緒 言

ハイドロゲルは水を含んで膨潤した希薄で複雑な三次元網目構造をもつ固体であり、それを構成する分子間に働く複雑な相互作用に起因して多様な物性を示す。また、温度、溶媒組成、光、電場などさまざまな外的環境の無限小の変化にตอบสนองしてその体積を不連続にかつ可逆的に変化させることができる(図1(a))。1978年に田中らによって¹⁾、この体積相転移現象が発見されて以来、ゲルサイエンスは飛躍的に発展した。その体積変化は、ファンデルワールス力、疎水性相互作用、水素結合、静電相互作用といった基本的な分子間相互作用の微妙なバランスにより決定され²⁾、多くの膨潤-収縮相転移が、流体の相転移のように、あらゆるゲルに普遍的な現象として理解されている。1980年代には、天然、合成を問わず多くのゲルでも観測され、相転移がゲル固有の普遍的現象として、ゲルを定量的に理解することができるようになった³⁾。同時に、ゲルの基礎ならびに応用研究が飛躍的に進展し、医学、薬学、生物学、工学など広い分野で数多くのテクノロジーが提案された。中でも高吸水性高分子ゲルであるSAP(Super Absorbent Polymer)の生産量は1980年半ばから右肩上がりに増加し、市場の開拓とともに増加の一途を辿っている。2006年には、世界のSAPメーカーの生産能力は年間約140万トンに達し、国外生産も合わせるとその約40%を国内メーカーが生産している。一方、機能性素材としてのゲルは、1990年代に入り、実際に役に立つ応用研究が目に見える形で現われ始め、商品化され始めた⁴⁾。たとえば、国内だけでも、ジェルテックの「アルファゲル」、イーメックスの「導電性高分子アクチュエーター」、セキスイの「テクノゲル」、スマートゲルジャパンの「ゲルを利用した研磨剤研削液助剤」、メビオール(早稲田大)の「新規な植物育生用保水剤(スカイジェル)や細胞培地用ゲル」、アドバンス・ソフトマテリアルズ(東大)の「環動ゲル」などが挙げられる。このように、素材の高機能化、吸水性の向上、ゲル自体の消費量の削減による製品の改良などのゲルテクノロジー

が開花しつつある⁵⁾。

ここでは、ゲルに特異な性質とそれを実際の応用に結び付けるゲルテクノロジーの一例として、ハイドロゲル表面のナノ構造を利用した新しい粘着方法について述べる。ゲル表面^{6)~8)}は、バルクの網目構造とは異なり、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と考えられる。このゲル表面の特異な構造を利用し、ゲルの表面間を、分子間力と末端鎖の絡み合いによりマクロな力を生み出す原理について解説する。外的環境変化にตอบสนองする高分子ゲルの性質と、ゲル表面の特異な構造を利用して、新しい粘着方法の開発に結び付け、従来にない概念、すなわち安全・安心な物質系を用いて、環境に調和した新しい粘着原理に基づく粘着方法への展開について述べる。そのために、疎水/親水バランスの変化による相転移ゲルとして広く研究されている熱応答性のN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)ゲル⁹⁾、並びにパップ剤の基材などに広く実用化されているアルミニウムイオンにより物理架橋されたポリアクリル酸ナトリウム(PSA)ゲル¹⁰⁾を取り上げ、ハイドロゲル表面の特異な性質と外部環境変化によるゲル/ゲル間の粘着特性変化を解説する。また、最近我々のグループで開発した新しい粘着特性評価装置を用いて実験した結果を紹介する。

2. ハイドロゲル表面の特異的な性質

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。ゲル化とは、温度、溶媒組成などの外部条件の変化や縮合重合などの化学反応により、液体がある程度の弾性を保ったまま非平衡状態に凍結される現象で、溶液の中に分散しているコロイド粒子が化学結合して流動性を失い固化したり、高分子溶質が分子間の相互作用により三次元の網目構造が形成されることをい

う。結晶化とは異なり、局所的なランダムな構造がパーコレートする。すなわち、重合過程で架橋反応はナノレベルの構造形成から始まり、サブミクロンサイズに成長し、ミクロ構造を経て、マクロ構造を取る。一般にモノマーの重合によるゲル化反応では、階層構造をとることが期待される^{7,11)}。しかしながら、実際のゲルの高分子網目は、希薄かつ複雑な構造をしており、そのナノメートルサイズレベルの構造を直接(水中での膨潤状態を)観察する手段は少ない。この10年の間に、ラジカル重合により合成された化学架橋ゲルについて、条件(ゲルの種類と組成、合成温度など)を適切に選択すると数10から数100ナノメートルサイズのドメイン構造が現われることが報告されてきた^{9)~8)}。それらのミクロドメインは、温度などの外部環境変化により、可逆的に形状変化することが、実空間でも確認されている。また、化学架橋ゲルだけではなく、金属イオンにより弱く架橋された物理架橋ゲルでも、乾燥過程でミクロドメイン構造が現れることも報告されている¹²⁾。これらの形状は、ゲル化時に導入されるゲルの不均一な網目構造に起因し、ゲルのもつ性質のいくつかは、ミクロドメイン構造が重要な役割を果たしている。

2. 1 *N*-イソプロピルアクリルアミドゲルの網目構造の不均一性と体積相転移

ハイドロゲルの中でも、相転移について最も広く研究されてきたのが、NIPA ゲルである⁹⁾。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、適当な高分子濃度(電気泳動で広く使用されている高分子濃度と架橋剤

濃度)を用いて、高分子溶液の曇点(NIPA 高分子水溶液の曇点は、高分子濃度が5~10 wt%では約31°Cである)より十分低い温度(通常水温)にて化学的に架橋すると、純水中のゆるやかな温度上昇により、約33.6°Cで不連続に収縮相転移する。降温時には約0.1°Cのヒステリシスをともなって可逆的に膨潤する。これは、親水性-疎水性(水和-脱水和)のバランスが温度により変化するためで、塩添加によっても同様の現象が観測される¹³⁾。疎水性相互作用が主たる引力として働き、親水/疎水バランスにより相転移を示す代表的なハイドロゲルと言える。膨潤曲線(膨潤比-温度曲線)は、高分子濃度や架橋密度に依存し、それらの影響はゲルの膨潤理論¹⁾によって説明される。

このような単純な系でも、ゲルを構成する網目の微視的構造を制御することにより、全く異なる膨潤特性を示す場合がある。たとえば、NIPA ゲルの合成温度を変化させる^{7,11)}と、不均一性の異なる高分子網目が形成される。すなわち、微視的な網目構造は合成温度に依存し、合成温度の上昇とともにバルクの不均一性が大きくなる。合成温度が高分子水溶液の曇点を越えると不均一性は顕著になり、膨潤曲線も大きく変化することが期待される。実際、NIPA ゲルを水温から40°Cの範囲の各温度で合成し、直径の温度変化を測定した結果、曇点を境に巨視的な体積相転移の仕方が大きく変化する(図1(b))⁷⁾。このことは、ゲルの膨潤挙動が、そのバルクの不均一性を反映していることを意味している。このような不均一構造は、NIPA ゲルビーズを均一なNIPA 網目に包

図1 (a) ゲルの体積相転移の概念図, (b) 合成温度の異なる NIPA ゲルの膨潤曲線, (c) NIPA ゲルビーズを包括固定した NIPA ゲルの膨潤曲線。

括固定することによっても導入することができる(図 1 (c))¹⁴⁾。この場合も、ゲルビーズの濃度を増加させると、体積相転移の仕方が大きく変化する。固体の巨視的な性質が、格子欠陥の導入により大きく変化するのと同様に、高分子網目の不均一構造により、巨視的に観測される性質が大きく変化する。しかし、NIPA ゲルのような化学架橋ゲルの欠陥が固体と異なる点は、その欠陥は通常のいかなる物理的あるいは化学的処理によっても回復しないことである。つまり、ゲル化時に構造が決まってしまうのである。この決められた構造の範囲内で、平衡状態では、膨潤相と収縮相のどちらかの相をとる。

一方、氷温で合成した均一性の高い NIPA ゲルでも、力学的な拘束を与えると、相転移温度が上昇したり、膨潤相の膨潤比が増加する¹⁵⁾。これは、網目が物理的に引張られることで、ゲル内に正の浸透圧が生ずるからである。たとえば、円柱状の NIPA ゲルの単軸方向の長さを標準状態から引張った状態で固定して温度変化させると、直径と膨潤比の温度変化は著しく影響を受ける。単軸方向に引張られると直径方向には縮むが、単軸方向の長さの増加とともに低温の膨潤

相の膨潤比は増加し、相転移温度は上昇する。この現象を利用して、二相共存現象が有限の温度領域で、安定して存在することが実証されている¹⁶⁾。すなわち、拘束のない自由なゲルは、一つの温度でゲル全体が相転移するのに対して、拘束を受けると、局所的な相転移がゲル全体の相転移を妨げ、ある温度範囲で膨潤相と収縮相が安定して共存し得るのである。これは、ゲルが網目構造を持つために起こる現象で、流体の相転移では見られない。以上のように、比較的均一な網目構造を持つゲルでも、機械的な拘束下では膨潤特性や相転移挙動が大きく変化する。

2. 2 バルクの不均一性と表面の網目構造

このようなバルクの不均一網目構造は、表面の性質とも大きな相関があることが知られている^{7),8)}。すなわち、NIPA ゲルの合成温度を変化させると、表面にも不均一性の異なる高分子網目が形成される。合成温度が、ゲルと同じ濃度の NIPA 高分子水溶液の曇点(約 31°C)を越えると、表面構造も劇的に変化する。NIPA ゲルを氷温から 40°C の範囲の各温度で合成し、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて液中で表面構造およびその温度変化を直接観察した(図 2 (a))。その結

図 2 ゲル表面のドメイン構造：(a) NIPA ゲルの合成温度の違いにより導入される不均一性と階層構造，(b) PSA ゲルの乾燥時に導入される不均一性のゲル厚への依存性。

果、曇点を境に、微視的な表面構造も著しく変化することが示された。これらのゲルの表面構造の変化は、バルクの不均一性の度合が大きく異なることを反映したものである。この結果は、メソスコピックサイズの表面構造が、バルク構造とも密接な関係があることを示唆している。ゲルは固体としての側面と液体としての側面を併せ持つために、その微視的な網目構造の決定条件は複雑であるが、これらのメソスコピックサイズの表面構造とその変化は、巨視的な機能に大きな影響を与える¹⁷⁾。

2. 3 ゲルの乾燥過程で形成される表面のドメイン構造

網目の不均一構造は、ゲルの乾燥過程でも表れる。片面を機械的に拘束された PSA ゲルを合成した直後から室温で乾燥させると、巨視的に見ても不均一になるが、乾燥表面には特徴的なマイクロドメイン構造が多数確認でき¹²⁾、その形状は、架橋度、ゲル厚に依存する。図 2 (b) は、AFM で観察した乾燥表面の微視構造のトポグラフィー像である。それぞれの画像には、特徴的なタブレット状のドメイン構造が観察され、その構造がゲルの厚さに依存することが分かる。すなわち、合成時の厚さが減少するにつれて、ドメイン構造が顕著に発達する。これは、乾燥による高分子の凝集速度が大きいためである。また、この特徴的な構造は、表面だけではなく、破断面にも観察される。さらにこのドメイン構造は、ゲルを合成した後に大量の純水で洗浄して室温で乾燥させると変化し、洗浄前には見えなかった大きなドメイン構造が架橋度にかかわらず確認できる。このことは、ドメイン構造が架橋点を形成するアルミニウムイオンの拡散と高分子の凝集に起因し、ゲル化時に導入された不均一構造が、乾燥により顕在化するものと考えられる。

3. ゲル表面間の粘着特性

以上述べたハイドロゲル表面の特異な構造は、ゲル化により網目構造が形成されるゲルの普遍的な性質の一つである。それでは、その表面同士が接触した時の接着力はどの程度であろうか？

一般に、2つの物体間の接着力は表面の分子間相互作用と、接している物質表面の形状に依存する。いわば、表面の物理的・化学的性質が接着力を決定すると言える。これまでに、ハイドロゲル間の粘着力測定については、異なる電荷を持つ2つの平板状のゲル間の粘着力の測定が報告されている¹⁸⁾。しかし、上述のように、特異な膨潤特性と表面構造を示すハイドロゲル間の粘着特性については、その研究報告例はほとんどない。

粘着力を測定する手法として、工業的には、ピール試験、プローブタック試験、ボールタック試験などが広く普及しており¹⁹⁾、粘着テープなど、粘着特性がほとんど表面の性質のみにより決まる材料の評価には有効である。しかし、これらの測定結果にはバルクの性質が必ずしも反映されず、パップ剤のように肉厚の素材の場合、人が感じる剥がし易さと必ずしも一致した結果とはならない。最近、ゲルなどの三次元網目構造をもつソフトな粘弾性体の粘着特性を評価するために、点接触を用いた簡便な測定装置を開発した^{20),21)}。ここでは、まず点接触による粘着特性測定装置を用いた新しい評価方法

について解説し、市販のパップ剤ならびにハイドロゲルの特性評価結果²¹⁾を基に、その有用性と問題点を述べる。

3. 1 点接触を用いた簡便な粘着特性測定装置

この装置では、一対の円筒状試料を十字に点接触させることにより粘着力 F_A とはく離仕事 E_A を測定することができる。まず、板状試料をガラス棒の周りに固定したものを2つ準備し、一方の試料(試料1)をステッピングモーター上のステージに、他方の試料(試料2)をリン青銅版製の板バネに、それらが互いに直交する向きに固定する。ステッピングモーターによりステージを一定速度 v_0 で動かして試料1を試料2に近づけ点接触させた後、一定距離押し付け、この接触状態で一定時間静置した後、一定速度で逆方向に動かして、試料2から完全に離れるまで動かした(図3(a))。その間、2枚の板バネに装着した4つの歪ゲージ(ホイートストンブリッジ回路)により、板バネの歪によって生じる電圧を測定し、電圧と変位の関係を求め、あらかじめ測定しておいた板バネのバネ定数を用いて出力電圧を力 F に変換する。ステージの動きを制御することにより、押付け距離 z_0 (その時の垂直荷重(一定距離押し込んだときの押付力) $W (= -F)$ 、押付けた状態での待機時間 t_w 、引き剥がし速度 v を自由に設定することができる。この全過程で歪を力に換算して粘着曲線を得る(図3(b))。試料1と2が離れる直前にゲージの歪(引張力)が最大(F が最大)となり、はく離後は振動する。ここで、はく離過程に見られる F の最大値(ピーク高さ)を粘着力 F_A と定義し、剥れるまでの引張力と移動距離から、逆方向に歪んだ曲線と、静止位置=0で囲まれる部分の面積を計算し、はく離仕事 E_A を得る。

3. 2 ポリアクリル酸ナトリウムゲルの粘着特性

この装置を用いて、PSA ゲル間の粘着力測定を行なった¹⁰⁾。このゲルは実際にパップ剤の賦形剤として利用されて

図3 粘着特性の測定方法：(a) 点接触と引き剥がし方法，(b) 粘着曲線。

いる系であり、パップ剤の高機能化のためには、ゲル自身の粘着特性の評価とその基本原理の解明が重要である。図4に、PSAゲルの粘着特性の外的諸因子(W , t_w , v)への依存性の一例を示す。見易くするために、横軸は各測定条件の最大値(W^* , t_w^* , v^*)によって規格化した。 W , t_w , v の増加にともない、 F_A , E_A はべき乗則に従い増加した。この依存性は、各因子の増加とともに接触面で真実接触面積が増加することと密接な関係がある。さらに、架橋度の異なるPSAゲルを作成し、粘着特性の架橋度への依存性を調べ、それぞれの試料の動的粘弾性測定とFT-IR測定を行った^{22),23)}。これらの結果を基に、見かけの接触面積、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などを詳しく分析した結果、バルクの硬さと分子間相互作用を適切に選択することにより、粘着力を制御できることが明らかになっている。

3.3 評価方法の特徴と課題、その解決への試み

ソフトな粘弾性体同士の粘着特性は、粘弾性体の表面とバルクの両方の性質により決まる。それらの性質の多くは時間に大きく依存するため、粘着特性の評価結果は評価手法と評価条件により変化する。この装置では、厚さが均一な粘弾性体を円柱ガラス棒に貼り付けたものを2つ用意し、これらを十字に点接触させることにより粘着特性を評価するという点が新しい。曲面間を点接触させることにより、接触面の形状が円となり、押し付けから引き剥がしに至るすべての過程で、円の半径が連続して変化し、簡便かつ再現性の良いデータが得られることを特色としている。また、試料端部の影響がなく、柔らかい素材の表面を傷つけることなく再現良く測定が可能である。

一方、この測定方法では、 W の増加により接触面積(見掛けの接触面積および真実接触面積)が増加するため、もし F_A と E_A が主として接触面積に依存すると仮定すると、点接触における接触面積が W に対してべき乗則に従うという

既存の接触モデル²⁴⁾を適用できる可能性がある。しかし、実際には、変形量の増加によって網目密度が増加し、単位面積あたりの高分子間の接触点が増えるなどの影響も考慮する必要がある、接触面積の見積りが課題となる。最近、色素(朱肉など)を使用して、みかけの接触面積を見積ることが可能になった(図5)²³⁾。この方法では、ゲルの垂直荷重による変形量と一定の関係があることが示唆され、現在詳細な検討が行われている。

さらに、上記の一定距離の押し付けでは、応力緩和が起これ、押付力 W が待機している間に減少する。そこで、 W を一定に保ちながら待機させる方法として、板バネのひずみの大きさに依存しない方法が用いられるようになった。以下の実験では、荷重一定の条件で実験を行った。

4. ハイドロゲル表面のナノ構造を利用した接着方法

上記の実験は、平衡状態にある2つのハイドロゲル間の粘着特性であり、外部環境が一定の下で測定が行われた。次に、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粘着特性変化について検討した。ここでは、

図5 朱肉を用いた接触面積の見積り。一方のゲル表面に薄く塗布した朱肉が、はく離後に他方のゲル表面に残した円状の痕跡。 z_0 の増加とともに痕跡の半径は増加している。

(a)

(b)

図4 (a) F_A , (b) E_A の外的諸因子(t_w , W , v)への依存性: 3変数それぞれについて、2つを、(W , t_w)=(5.7 gf, 60 sec), (W , v)=(4.9 gf, 1.0 mm/s), (t_w , v)=(60 sec, 1.0 mm/s)に固定した時の変化。(W^* , t_w^* , v^*)=(18.1 gf, 640 sec, 10 mm/s)を用いて計算した。

熱応答性の NIPA ゲルについての温度変化と物理架橋された PSA ゲルの含水率変化によるゲル／ゲル間の粘着特性変化と接着力に関する研究結果を紹介する。

4. 1 実験方法

試料の作製は、以下の手順で行った。外径 8mm のガラス棒の周りに厚さ 0.5mm のゲルを、主鎖として NIPA (700 mM) を架橋剤 N,N' -メチレンビスアクリルアミド (8.6 mM) により水温、水中にて重合して化学架橋ゲルを作製した。ゲルはシランカップリング剤を用いて、ガラス棒に化学的に固着させた。また、PSA ゲルは、PSA 溶液(重合度：2500～7500, 18.1 wt% 水溶液) 50 g に無水水酸化アルミニウム $\text{Al}(\text{OH})_3$ を 1g 混合し、酒石酸により pH を調整した溶液を十分かく拌した後、2 枚のスライドガラスに挟み、7 日間室温で放置してゲル化させた。この時、一方のスライドには不織布を貼り、ゲルを厚さ 1mm の板状に不織布上に合成した。この板状ゲルの不織布面を外径 8mm のガラス棒の周りに貼り付けて円筒状試料とした。粘着特性の評価には、上に述べた粘着特性評価方法を使用した。

4. 2 温度変化によるゲルの収縮を利用した粘着力の増加

先に述べた通り、NIPA ゲルは、水に対する疎水／親水バランスを温度により制御することにより、体温付近の温度で相転移を示す⁹⁾。底面を機械的に固定された NIPA ゲルは、拘束のない自由なゲルより相転移温度が上昇し、昇温時に約 34.5°C 付近で連続的に急激に収縮することが知られている⁸⁾。図 6 は、接触温度と引き剥がし温度の効果を示し、NIPA ゲルを図中の温度で接触させ、適当な垂直応力を印加したまま昇温し、各温度で測定した粘着力を表わす。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。粘着力は、温度変化の履歴にともな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を利用して粘着力が約 1 桁上昇している。NIPA ゲルの表面の網目の物理・化学的性質を温度変化により制御することができるという特性を利用し、

図 6 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。転移温度を境に、大きく 2 つのグループに分けられる。

一定の垂直荷重下で、接触温度と引き剥がし温度を適切に設定することにより、 F_A を制御することができた。

4. 3 乾燥によるゲルの含水率変化を利用した粘着力の増加

PSA ゲルを乾燥または膨潤によりさまざまな含水率 w (ゲル中の水の重量／総重量) を持つ膨潤ゲルを作製し、含水率の粘着特性におよぼす影響を検討した。PSA ゲルを大気中室温にて乾燥させた場合の含水率のおよぼす粘着特性への影響を調べた。一般に、ハイドロゲルは乾燥が進むに従い、含水率が 2 段階で減少することが知られている²⁵⁾。ゲルをガラス棒に固着させた状態で重量測定を行い、 w を計算したところ、図 7 (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 (図 7 (a))。この急激な減少は、 w の第 1 段階から第 2 段階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 の減少にともな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

図 7 (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 (自然乾燥による含水率の時間依存性と比較する、(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)

寄与する作用が増大したことに起因する。さらに乾燥が進むと自由水がなくなり、表面間の分子間相互作用が減少し、粘着力は急激に減少し、ほぼゼロになった。また、PSA ゲル同士を接触させてから、 t_w の時間(待機時間)経過した後に粘着力を測定したところ、 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(図 7 (b))。これは、乾燥にともな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体に変化し、界面で擬似架橋として鎖が強固な結合を形成したためと考えられる(図 8)。一方、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ている。

以上の実験により、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た結果、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/含水率など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された。

5. ま と め

本稿では、ゲル化により導入されるゲル表面の特異な構造、外的環境変化に応答する高分子ゲルの性質と、ゲル/ゲル間の粘着特性について述べた。分子間力による静的なゲル/ゲル界面の粘着に加えて、外部環境の履歴にともな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た結果、粘着力は、それぞれ温度と含水率に強く依存した。ゲル表面の物理・化学的特性の変化を考慮して、垂直荷重・温度/含水率など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則を考察した。

簡便な粘着機能をもった粘着製品は、産業資材として広い

分野に使われている。これには粘着剤や高分子素材の性能向上と周辺技術の進展に負うところが多い。最近では地球規模の環境問題に直面しており、環境負荷を減らしていかに高性能製品を作り出していくかが望まれている²⁶⁾。実際、リユース・リサイクル可能、再生可能な植物資源の利用、再生紙・再生プラスチック利用、焼却や埋め立ての際の環境負荷の低減を目指した代替材料の使用、環境負荷化学物質の削減などにより、新しい粘着製品が生まれつつある。しかしながら現実には、生産資源の多くが石油資源であり、製品機能が寿命になる以前に最終製品が廃棄されたり、粘着テープの製造工程で多くの有機溶剤を使用していることも事実である。このような背景から、環境に調和した新しい粘着原理に基づく粘着方法が求められている。ここで述べた一連の成果を基に、ゲル表面の特異な構造を利用して、新しい粘着方法の開発に結び付け、従来にない概念、すなわち安全・安心な物質系を用いて、環境に調和した新しい粘着原理に基づく粘着方法への展開が期待される。すなわち、外的環境変化に応答するハイドロゲルの性質と、ゲル表面の特異な構造と機能を利用して、再生可能資源を用いた繰り返し使用可能な粘着方法技術の開発への展開である。本研究を推し進めて得られる成果は、ゲルの持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指針となるもので、ゲルテクノロジーのみならずゲルサイエンスの発展にも寄与すると思われる。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。

謝 辞

粘着特性評価装置の開発は、埼玉第一製薬(株)との共同研究であり、本研究成果の一部は、神奈川科学技術アカデミー(KAST)都市エリア産学官連携促進事業(平成 17 年度可能性試験)の助成により行われました。ここに感謝の意を表します。

(2007-9-4 受理)

文 献

- 1) T. Tanaka ; *Phys. Rev. Lett.*, **40**, 820 (1978), T. Tanaka ; *Sci. Am.*, **244**, 124 (1981), 田中豊一 ; 日本物理学会誌, **41**, 542 (1986), など.
- 2) F. Ilmain, T. Tanaka and E. Kokufuta ; *Nature*, **349**, 400 (1991).
- 3) *Adv. Polym. Sci.*, **109 & 110** (1993).
- 4) 阿部正彦, 村勢則郎, 鈴木敏幸編 ; ゲルテクノロジー(サイエンスフォーラム, 1997).
- 5) 鈴木淳史 ; ケミカルエンジニアリング, **49**, (11), 817 (2004).
- 6) A. Suzuki, M. Yamazaki and Y. Kobiki ; *J. Chem. Phys.*, **104**, 1751 (1996).
- 7) A. Suzuki, M. Yamazaki, Y. Kobiki and H. Suzuki ; *Macromolecules*, **30**, 2350 (1997).
- 8) A. Suzuki and Y. Kobiki ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2910 (1999).
- 9) Y. Hirokawa and T. Tanaka ; *J. Chem. Phys.*, **81**, 6379 (1984).

図 8 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

- 10) H. Sato, Y. Hirashima, A. Suzuki, M. Goto and M. Tokita ; *J. Polym. Sci. B.*, **43**, 753 (2005).
- 11) Y. Hirokawa, H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Okamoto and T. Hashimoto ; *Macromolecules*, **32**, 7093 (1999).
- 12) T. Harada, Y. Hirashima, A. Suzuki, M. Goto, N. Kawamura and M. Tokita ; *Eur. Polym. J.*, **41**, 2189 (2005).
- 13) A. Suzuki ; *Adv. Polym. Sci.*, **110**, 199 (1993).
- 14) A. Suzuki, T. Ejima, Y. Kobiki and H. Suzuki ; *Langmuir*, **13**, 7039 (1997).
- 15) A. Suzuki and S. Kojima ; *J. Chem. Phys.*, **101**, 10003 (1994), A. Suzuki, K. Sanda and Y. Omori ; *J. Chem. Phys.*, **107**, 5179 (1997).
- 16) A. Suzuki and T. Ishii ; *J. Chem. Phys.*, **110**, 2289 (1999).
- 17) A. Suzuki and Y. Kobiki ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 2910 (1999).
- 18) H. Tamagawa, F. Nogata, S. Umemoto, N. Okui, S. Popovic and M. Taya ; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 383 (2002).
- 19) JIS Z 0237 (1991), *PSTC-6 Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes*, 14 th Edition, ASTM D 3121 *Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball*, 1999, など.
- 20) 特開 2006-28804, T. Sato, M. Goto, K. Nakano and A. Suzuki ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 8168 (2005).
- 21) 後藤元彰, 佐藤隆哉, 松村浩子, 山内仁史, 鵜田昌之, 鈴木淳史, *Pharma Medica*, **23**, 103 (2005).
- 22) 逆瀬川大佐, 後藤元彰, 鈴木淳史 ; 日本接着学会誌, **43**, (4), 131 (2007).
- 23) A. Suzuki, T. Sato, D. Sakasegawa, H. Sawada and M. Goto ; *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3729 (2007).
- 24) J. F. Archard ; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 243**, 190 (1957).
- 25) E. Takushi, L. Asato and T. Nakada ; *Nature*, **345**, 298 (1990).
- 26) 山本良一(監修) ; エコマテリアルハンドブック (丸善, 2006).