

合成および測定条件が PVA ゲルの弾性率に及ぼす影響

浅香 隆*¹・菊川 久夫*²

Effects of Synthetic and Measurement Conditions on Elastic Modulus of *poly*-Vinyl Alcohol Gel

by

Takashi ASAKA*¹ and Hisao KIKUGAWA*²

(Received on Sep. 30, 2002, accepted on Nov. 25, 2002)

Abstract

The elastic modulus of cross-linked PVA (*poly*-vinyl alcohol) gel has been successfully measured by means of a new conventional mechanical indentation testing method. However, the relationship between the concentration of sulfuric acid, a catalytic agent, and the gelation time of PVA gel is not yet clear. Furthermore, there was no sufficient clearance between the indenter of the testing equipment and the PVA-gel-filled vessel. To solve these problems, the effects of synthesis and measurement conditions on the elastic modulus of PVA gel were studied.

An increase in concentration of sulfuric acid shortened the gelation time of PVA gel and the elastic modulus of PVA gel was much less than that previously reported. These results indicated that the differences between the elastic moduli of PVA gels might be due to the deformation of the PVA gel clamped by the inner wall of the vessel.

Keywords: Viscoelasticity, Poly-Vinyl Alcohol (PVA) Gel, Gelation Time, Mechanical Indentation, Elastic Modulus

1. 緒言

高分子吸水材やコンタクトレンズ等に代表される機能性高分子ゲル材料には、吸水性・保水性、気体透過性、透明性、エネルギー変換性などの様々な特徴（機能）がある。

われわれは機能性高分子を用いたエネルギー変換デバイス¹⁾、特に柔軟性を有するゲル状アクチュエータ材料の合成²⁾に関する研究を進めるなかで、機能性高分子ゲル材料の粘弾性挙動に着目し、新たにゲル材料の簡便な弾性率測定装置を開発した。この装置を用い、種々の条件で合成したポリビニルアルコール（以降、PVA と略す）架橋ゲルの弾性率を評価し、合成条件と弾性率との関係より PVA ゲルの弾性率は架橋度（PVA と架橋剤との比）に依存することを明らかにした³⁾

しかし、実験を重ねるうちにゲル化を促進するための脱水縮合触媒として用いた硫酸の濃度と共にゲル化が終了する時間に差が生じること、また、装置の機構上の問題から弾性率の低いゲルの測定が困難であること等が判明した。

そこで、ゲル化触媒である硫酸濃度とゲル化時間との関係を明確にすると共に、弾性率測定装置の改良を行い、これら合成条件や測定条件と PVA ゲルの弾性率との関係を明確にするこ

とを目的に研究を行った。

2. 従来の弾性率測定装置の問題点

本研究では機能性高分子ゲルの簡便な弾性率測定・評価のために圧入型の弾性率測定装置を開発したが、既報³⁾の後に得られた実験結果より、以下に示す問題点が危惧された。

1. PVA ゲル合成の際、ゲル化触媒として用いた硫酸濃度の差によりゲル化が終了する時間、すなわちゲル化速度が変化する。
2. PVA ゲルが充填されている容器の内径（ $\phi 36\text{mm}$ ）と弾性率測定に用いるインデンタ（圧入子）の直径（ $\phi 20\text{mm}$ ）とのクリアランスが 16mm と狭く、弾性率測定の際、試験体であるゲルの変形が干渉される。
3. 弾性率測定の際、容器内径とインデンタ直径とのクリアランスが狭いため PVA ゲルの変形が充填容器の内壁により拘束されるため、変形能が低く・高い弾性率を有する試料の測定が困難である。
4. 従来の弾性率測定装置では、その機構上の問題から試験荷重（応力）が高くなるため、変形能が高く・低い弾性率を有する試料の測定が困難である。

* 1 工学部応用化学科講師

* 2 第二工学部機械工学科講師

そこで以上の問題点を確認・解決するために、弾性率測定装置の改良を行った。

3. PVA ゲルの弾性率測定

3.1 弾性率測定装置の改良

本研究で用いる弾性率測定装置は、荷重既知のインデンタを瞬時にゲル中へ圧入し、試験荷重を印加するための荷重印加機構、そして時間経過に伴うインデンタ沈下量をゲルの変形量として測定する変位測定系より構成されている。

ここで Fig.1(a)および Fig.1(b)に今回改良を施した弾性率測定装置の写真を示す。なお参考として Fig.1(c)に従来(改良前)の弾性率測定装置の写真を同掲する。また主要な改良点を以下に示す。

1. ゲルが充填されている容器とインデンタとのクリアランスを十分に得ることを目的に試料容器を変更した。その結果、容器内径は $\phi 36\text{mm}$ から $\phi 61\text{mm}$ へ増大した。
2. 試料容器の変更に伴い、ゲルの充填容量を $50\text{m}l$ から $200\text{m}l$ へと増加した。
3. 弾性率測定において、さらに低い試験荷重(応力)が印加できるよう、インデンタの軽量化を行った。この結果、従来の弾性率測定装置における最低の基本荷重(応力)は 173g (1.69N) であるのに対し、改良後、Fig.1(a)の装置では 41g (0.402N)、Fig.1(b)の装置では 32g (0.314N) となった。
4. インデンタの軽量化に伴い、インデンタ直径を $\phi 20\text{mm}$ から $\phi 5\text{mm}$ へと小径化した。
5. 従来の弾性率測定装置では、ゲルの変形(変位)測定用レーザ変位計の計測範囲が $\Delta l=20\text{mm}$ であったが、さらに広範囲計測が可能なレーザ変位計 ($\Delta l=80\text{mm}$) に変更した (Fig.1(a))。

ここで上記 1, 2 および 4 の項目は、弾性率測定の際、容器内径とインデンタ直径とのクリアランスが狭いため、ゲル変形

時に発生するインデンタによる干渉、ならびにゲルの変形が充填容器の内壁に拘束される等の問題を解消することを目的に、また、上記 3, 4 および 5 の項目は、変形能が高く・低い弾性率を有するゲルの弾性率測定をも可能とすることを目的に施した改良である。

これら主要な改良点を従来(改良前)の弾性率測定装置の条件と共に Table 1 に示す。

Table 1 Differences in elasticity measurement parameters.

	This work		Previous
	(a)	(b)	
Initial load of Indenter	0.402N	0.314N	1.69N
Absolute measuring limits of LASER displacement sensor	80mm	20mm	20mm
Indenter diameter	$\phi 5\text{mm}$		$\phi 20\text{mm}$
Inner diameter of vessel	$\phi 61\text{mm}$		$\phi 36\text{mm}$
Volume of PVA gel	200m l		50m l

3.2 弾性率測定方法

改良を施した弾性率測定装置を用い、PVA ゲルの弾性率測定を行った。

測定手順として、まず分銅台とリニアスライダとの間にストッパーを装着し、続いてジャッキを用いてアルミニウム製インデンタ(直径 $\phi 5\text{mm}$) 先端とポリプロピレン製容器(内径 $\phi 61\text{mm}$) 中に充填された PVA ゲル(充填容量 $200\text{m}l$) 表面との位置決めを行った。その後、ストッパーを外してインデンタを PVA ゲルに圧入し、瞬時に荷重を PVA ゲルに与えた。なお、インデンタの溶解を防止する目的で、予めインデンタ先端部分に酸化被膜を形成した。

インデンタの沈下量は、分銅台上部に設置されたレーザ変位計 (KEYENCE 製 LB-60 型および LB-62 型) により測定し、変位の時間変化はデータロガー (T and D 製 VR-71 型) を用い、サンプリング周期 1s おきに 1.8ks 計測・記録した。試験終了後、パーソナルコンピュータにてデータ処理を行った。

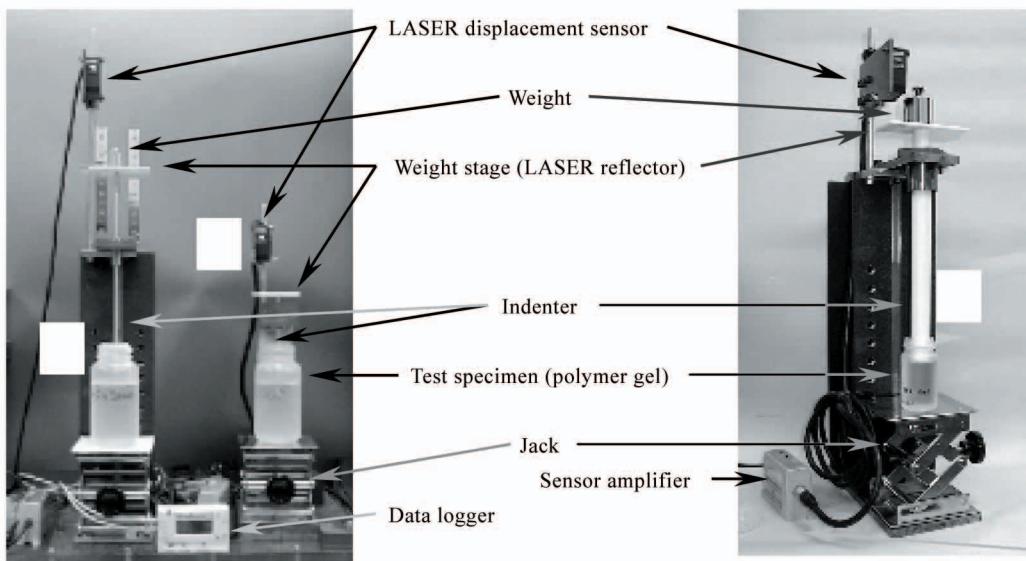


Fig.1 View of elasticity measuring equipment. (a) Long measuring limit type, (b) short measuring limit type and (c) previous equipment.

インデント圧入時の試験荷重（応力） P は、Fig.1(a)の装置では試験荷重を基本荷重である 0.402N とした。なお、Fig.1(b)の装置では基本荷重は 0.314N であるが、実験条件を統一するために試験荷重を 0.402N となるよう分銅を載荷・調整した。

なお、実際のインデント沈下量は、あらかじめインデントの絶対位置とレーザ変位計の電圧出力との関係を校正し、得られた検量線をもとに換算式を導出し、沈下量を算出した。

3.3 弾性率測定用 PVA ゲルの合成

弾性率測定用のポリビニルアルコール(PVA)ゲルの合成手順を以下に示す。

まず、原料である PVA（和光純薬工業製 平均分子量 500）をモノマーの分子量(MW=44.0)を基準として、濃度 1.5 ならびに 2.0mol/l となるように蒸留水が満たされたビーカーに加え、ホットプレートスターラーを用いて液温 40℃にて攪拌しながら完全に溶解し、PVA 原料溶液とした。

この原料溶液をポリプロピレン製容器（容積 250ml）に 200ml 充填し、マグネチックスターラーを用いて攪拌子回転数 400r.p.m.の条件で攪拌しながら、ゲルの三次元網目構造の形成を目的に架橋剤であるグルタルアルデヒド（以下 GA と略す）を Table 1 に示す濃度範囲で添加した。なお、Table 1 には従来の方法による実験条件も同掲した。

Table 2 Synthetic conditions of PVA gel.

Starting material	This work	Previous work ³⁾
Poly-vinyl alcohol (PVA)	1.5 and 2.0mol/l	
Glutaraldehyde (GA)	0.008 ~ 0.018mol/l	
Sulfuric acid (Catalytic agent)	0.018 ~ 0.036 mol/l	0.018 (0.027) mol/l
Volume of PVA aq.	200ml	50ml

なお、ゲル化促進のための脱水縮合触媒である硫酸の濃度が PVA ゲルの生成に及ぼす影響を調査するために、Table 1 に示す種々の濃度範囲で硫酸を添加し、30 分間攪拌を継続した。攪拌終了と共に超音波脱泡を 5 分間行った後、この反応溶液を完全にゲル化させるため約一日静置し、弾性率測定試料とした。

3.4 弾性率算出方法

本研究では弾性率（縦弾性係数）を簡便に算出するために、Timoschenko⁴⁾らによる弾性率の算出方法を利用した。

この方法は、Fig.2 に示すように先端が平面の円柱状のインデントが半無限弾性体の平面境界に押しつけられる際、インデント沈下量を与える式であり、縦弾性係数を解としてこの式を変形すると、式(1)に示す形となる。

$$E = \frac{P(1-\nu^2)}{2a\Delta h} \dots \dots (1)$$

ここで、 E は求める縦弾性係数 (Pa)、 P はインデント圧入時の荷重 (0.402N、もしくは 0.314N)、 a はインデント半径 (2.5mm)、 Δh は実験より得られたインデント沈下量、そして ν はポアソン比である。ポアソン比は一般的な材料では 0.3 程度であるが、本研究において扱う PVA ゲルは柔らかく変形能も大きいことを考慮し 0.5 とした。

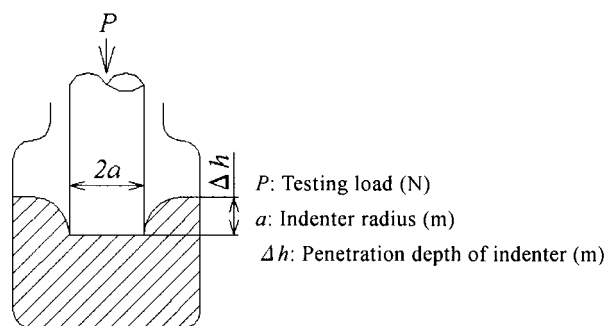


Fig.2 Concept of elasticity measurement.

4. 実験結果および考察

4.1 硫酸濃度とゲル化時間との関係

ゲル化促進のための脱水縮合触媒である硫酸濃度とゲル化時間との関係を明確にするために、Table 1 に示した合成条件に従い、硫酸濃度を変化させた際のゲル化時間を調査した。

ここでゲル化時間とは、種々の PVA 原料溶液に架橋剤である GA および触媒である硫酸を加えた時点より、反応が進みゲルが生成するまでに要した時間を指す。しかし完全にゲル化が終了する点の判定は困難であるため、便宜的に攪拌に用いたマグネチックスターラー（攪拌子回転数 400r.p.m.）の攪拌子がゲルの生成により回転を停止するまでに要した時間と定義した。

ここで代表的な架橋剤 (GA) 濃度 0.018mol/l における硫酸濃度とゲル化時間との関係を Fig.3 に示した。これより、いずれの PVA 濃度においても硫酸濃度の増加に伴い、ゲル化時間は急激に減少する、すなわちゲル化は著しく短時間で終了することを見出した。なお、このゲル化時間が短縮される傾向は、架橋剤である GA 濃度が増加するにつれ顕著となった。

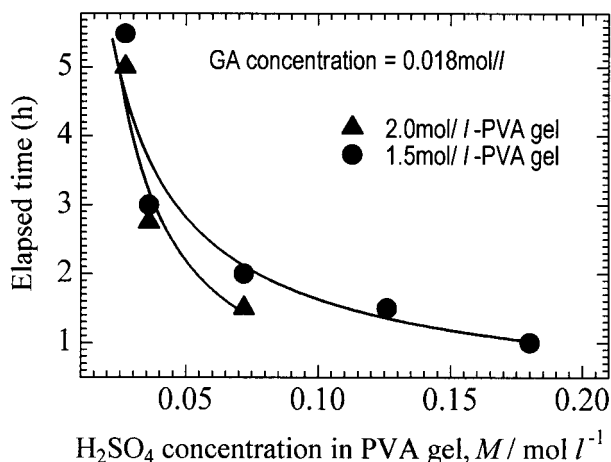


Fig.3 Relationships between sulfuric acid concentration and gelation time.

しかし、硫酸濃度が 0.072mol/l を越えるとゲル中に塊状の内包物が生成した。この塊状の内包物は、溶液の一部分が硫酸により PVA と GA との間で急激に脱水・架橋（縮合）を生じたことにより生成したと考えられ、さらに、この内包物の存在は弾性率測定においてもその値にばらつきを生じさせる等、測定上

の不具合をもたらす要因となるため、PVAゲルの合成における硫酸濃度は0.072mol/l以下が適当であると決定した。

4.2 PVAゲルの弾性率・・・試験条件の影響

前章にて述べた、改良を施した弾性率測定装置を用い、改良前と同条件にて合成したPVAゲルの弾性率測定を行った。

まず、PVAゲルを合成後の経過時間と弾性率との関係を調査した結果、Fig.4に示すようにPVAゲル合成後24hより弾性率は徐々に低下し、96h経過後、その変化は緩やかとなった。

この原因は、PVAゲル合成の際に脱水触媒として用いた硫酸が、PVAと架橋剤であるGAとの間で形成されたエステル結合を加水分解するために、このような弾性率の低下が生じたものと考えられる。

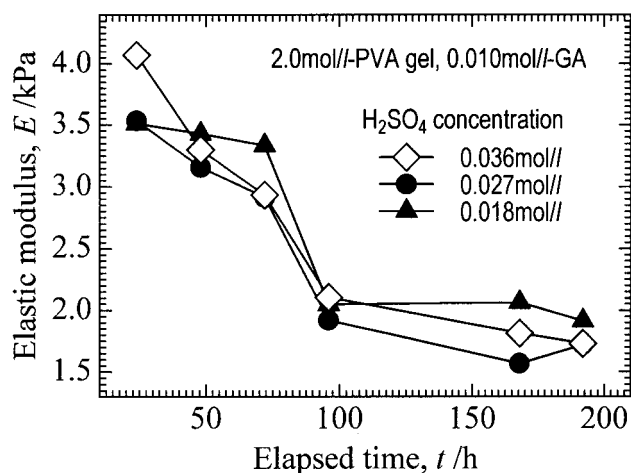


Fig.4 Relationships between elastic modulus of PVA gel with various sulfuric acid concentration and elapsed time.

この結果より、弾性率が安定するPVAゲル合成後96hにおける測定データを採用することとし、PVAおよびGA濃度と弾性率との関係を測定した結果をFig.5に示す。なお、Fig.5には従来の弾性率測定装置および条件にて得られた結果も同掲した。

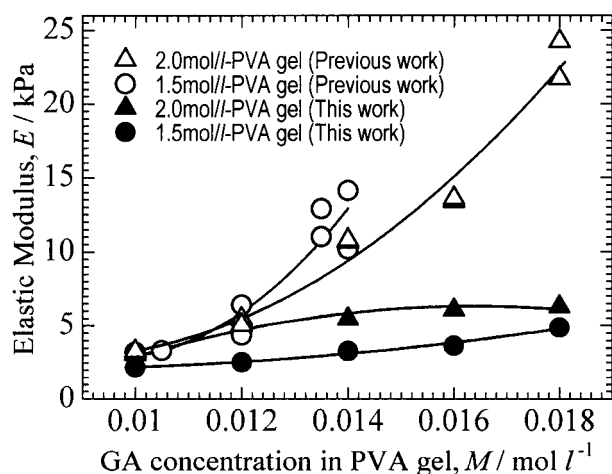


Fig.5 Elastic modulus of PVA gel with various GA concentration (sulfuric acid concentration=0.027mol/l).

Fig.5より、従来の弾性率測定装置を用いて得られた結果と比較し、装置改良後の弾性率測定結果はPVA濃度1.5および

2.0mol/lの双方共、GA濃度の増加と共に弾性率も明らかに緩やかな増加を示した。さらにGA濃度が0.012mol/lを越えるとこれらの弾性率は乖離し、特にGA濃度0.018mol/lにおける弾性率は装置の改良により約1/4にまで減少した。またPVA濃度1.5mol/lと比較し2.0mol/lの試料の弾性率が全般的に高いことは、従来の測定装置を用いて得られた結果とは逆となっている。

この結果より、従来の弾性率測定方法ではPVAゲルが充填された容器の内径とインデント直径とのクリアランスが狭いため、ゲルの変形がインデントにより干渉されていたこと、そして充填容器の内壁によりPVAゲルの変形が拘束されていたことが明らかとなった。

一方、GA濃度0.010mol/lにおける弾性率に注目すると、Table 1に示した実験条件に差があるにもかかわらず、従来ならびに改良後の弾性率測定結果はほぼ一致している。

この理由として、弾性率の低いPVAゲルではゲルが充填された容器の内径とインデント直径とのクリアランスが狭いにもかかわらず、PVAゲル中へインデントが圧入された際、ゲルの変形が十分に行われたためにこのような結果が得られたものと推測できる。

5. 結 言

PVAゲルのアクチュエータ材料への応用を目標に、基礎物性の一つである弾性率に着目し、弾性率測定装置の改良を行った。さらにPVAゲルの合成条件である硫酸濃度とゲル化時間との関係を調査した結果、触媒である硫酸濃度の増加に伴いゲル化時間は急激に減少、すなわちゲル化は著しく短時間で終了することを見出した。

一方、弾性率測定装置の改良により、従来の測定装置・方法で危惧されていた、充填容器とインデントとのクリアランスから生じるゲル変形の干渉ならびに拘束により、変形能が低く・高い弾性率を有する試料の測定が困難であるという問題、さらに測定装置の構造から生ずる、変形能が高く・低い弾性率を有する試料の測定が困難であるという問題を解決し、さらに幅広いゲル材料の弾性率測定が可能となった。

今後、さらに測定装置の改良を図ると共に解析方法を検討し、機能性高分子ゲル材料の弾性挙動のみならず粘性挙動を明らかにする予定である。

謝 辞

PVAゲルの合成にあたり、実験設備の提供ならびにご助言を賜りました、応用化学科 木下 篤美 助教授 ならびに 関村 裕彦 助教授に謝意を表します。また、測定装置の改良に関しご協力を賜りました、研究推進部技術支援課 佐藤 清 技師補に篤く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 山内 愛造, 廣川 能嗣:機能性ゲル, 共立出版(1990).
- 2) 浅香 隆ほか2名:日本国特許(出願番号:特願2001-318239).
- 3) 浅香 隆, 菊川 久夫:東海大学紀要工学部, **42** (2002) 1.
- 4) S. P. Timoshenko, J. N. Goodier (荒川 宗夫, 坂口 昇, 森 哲郎 共訳), 弾性論, コロナ社 (1973).