

ポリビニルアルコール架橋ゲルの弾性率

淺香 隆¹・菊川 久夫²

Elastic Modulus of Cross Linked *poly*-Vinyl Alcohol Gel

by

Takashi ASAKA¹ and Hisao KIKUGAWA²

(Received on Mar. 20, 2002, accepted on Jul. 10, 2002)

Abstract

To evaluate the viscoelastic behavior of functional polymer gel with flexibility, we developed a new mechanical indentation testing method. Poly-vinyl alcohol (PVA) and glutaraldehyde (GA) were used for the synthesis of PVA gel. The elastic modulus of PVA gel is calculated by Timoshenko's expression. The increase of GA concentration with PVA concentration causes increase in elastic modulus of PVA gel. From this result, we found that the elastic modulus is determined by the degree of cross linking.

Keywords : Viscoelasticity, Functional Polymer Gel, Cross Linking, Mechanical Indentation, Elastic Modulus

1. 緒 言

プラスチックを代表とする高分子材料の中には、ゴムのように弾性を有する、あるいはグリスのように粘性を有する物質がある。このような粘性・弾性を有する材料の代表例として「ゲル」が挙げられる。

ゲルとは高分子や低分子そして粒子系が架橋により三次元の網目状構造をとり、その中に水などの流体を含む、コロイド化学における物質の一つの状態を示す言葉であるが、一般的にはコロイド溶液（ゾル）がゼリー状に固化したものを指し、なかでも弾性を有するゲルは「弾性ゲル」と呼ばれている。

これら様々な種類のゲルの代表例として、食品ではこんにゃくやゼリー等、また工業製品では高分子吸水材等、そして医療材料ではコンタクトレンズや人工硝子体等が挙げられる。

近年、機能性高分子材料¹⁾の研究が進み、吸水性・保水性、気体透過性、(吸着)分離性、非流動性、透明性、刺激応答性、エネルギー変換性等、様々な特徴(機能)を有するゲル材料の応用研究や製品開発が進められている。

しかし、これら粘弹性を有する物質の評価・解析方法は必ずしも確立されていないのが現状である。例えば、ゼリーや蒲鉾等の食品類では「食感」という観点から、粘弹性が重要であり、これらの評価には「食感測定器」が利用されている。この食感測定器は、ある限定された範囲の粘弹性を圧縮・せん断力により評価する、いわば専用機である。また、従来の「粘度計」では、粘度が高く、弾性を有する物質の測定は行えず、さらに多機能

かつ高性能とされる「粘弹性スペクトロメーター」は、ゼリーのような軟らかく、かつ粘性と弾性とを具有する物質や、反対にゴムのように硬く、かつ弾性を有する物質の測定は行えない等、不都合な点も多い。

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²⁾、特に柔軟性を有するゲル状アクチュエータ材料の合成³⁾に関する研究を進めているが、機能性高分子ゲルの合成条件の差違により、その粘弹性挙動が幅広く変化することを見出した。

この粘弹性挙動の変化は直接、アクチュエータとしての駆動特性に多大な影響を及ぼすと考えられ、またアクチュエータ材料の最適合成条件を探索する上でも「機能性高分子ゲルの粘弹性挙動」に関する知見を得ることは重要である。そこで「機能性高分子ゲルの簡便な粘弹性評価方法」を開発すべく弾性率測定装置の試作を行い、この装置を用いて合成高分子ゲルの粘弹性を評価し、これら合成条件と弾性率との関係を明らかにしたので、ここに報告する。

2. 測定試料ならびに装置

2.1 弾性率測定用高分子ゲルの合成

弾性率測定用の機能性高分子ゲルの合成には、原料の入手や合成が容易なポリビニルアルコール(以下PVAと略す:重合度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となるようにビーカー内で40℃の蒸留水に攪拌しながら溶解し、原料溶液とした。

この原料溶液50mlをポリプロピレン製容器(容量100ml)に分

*1 工学部応用化学科講師

*2 第二工学部機械工学科講師

取し、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: 25W/v% 溶液)を Table 1 に示す種々の濃度範囲で添加した。続いてゲル化を促進するための脱水触媒として硫酸(98W/v% 溶液)を、原料溶液に対し 0.15vol.% なるよう添加し、攪拌を継続した。

その後、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。

Table 1 Starting materials and concentration of PVA gel.

Starting material (reagents)	Concentration
poly-vinyl alcohol (M=500)	1.5 and 2.0mol/l
Glutaraldehyde (25W/v% soln.)	0.008 ~ 0.018mol/l
Sulfuric acid (98W/v% soln.)	0.15 vol.% in PVA gel

2.2 弾性率測定装置の試作

物質の粘弾性測定方法には前述したように様々な方法があるが、本研究では機能性高分子ゲルの簡便な粘弾性測定・評価方法の開発を目的に、菊川ら⁴⁾が関節軟骨の粘弾性測定に用いた圧入型の粘弾性測定装置を参考にして、新規に測定装置の設計ならびに試作を行った。

Fig.1 に弾性率測定装置の写真を示す。本装置は、インデンタにより高分子ゲルに瞬時に荷重を印加する荷重印加機構、そして時間経過に伴うインデンタ沈下量を高分子ゲルの変位量として測定する変位測定系より構成されている。

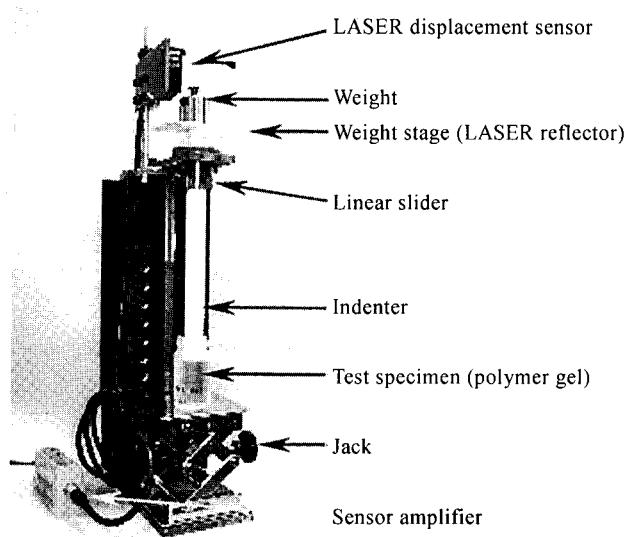


Fig.1 View of experimental equipment.

弾性率測定では、試料である PVA ゲルの入ったポリプロピレン製容器(内径 φ 47mm)にテフロン製インデンタ(直径 φ 20mm)を圧入した。インデンタ圧入時の印加荷重 P は基本荷重を 1.69N とし、必要に応じて分銅台へ分銅を載荷、2.67 および 3.65N の荷重を与えた。

なお、インデンタ側面とリニアスライダとの摩擦を考慮し、圧入時の荷重を電子天秤 (METTLER 製 AG-204D 型) により求め検定したが、インデンタと分銅台および載荷した分銅の総重

量とほぼ一致することを確認した。

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インデンタ先端とボトル内に充填された PVA ゲル表面との位置決めを行った。その後、ストッパーを外し、荷重を瞬時に PVA ゲルに与えた。

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センサ (KEYENCE 製 LB-62 型) ならびにセンサアンプ (同社製 LB-02 型) により測定し、その時間変化をデジタルマルチメータ (KEITHLEY 製 2000 型) を用い、サンプリング周期 5s おきに 3.6ks 計測ならびにパーソナルコンピュータに記録し、その後の解析に供した。

なお、実際のインデンタ沈下量は、あらかじめインデンタの絶対位置とレーザ変位センサ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。

2.3 弾性率の算出方法

本研究で取り扱う圧入型の粘弾性測定において、弾性率(縦弾性係数)を簡便に算出するために Timoschenko⁵⁾ らによる方法を採用した。

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タが半無限弾性体の平面境界に押しつけられる際、インデンタ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。

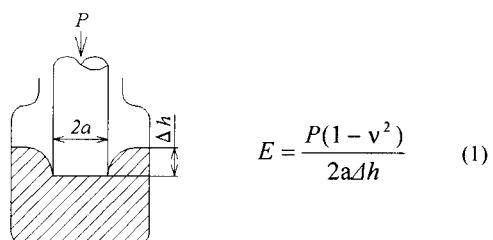


Fig.2 Concept of elasticity measurement.

ここで、 E は求める縦弾性係数 (Pa)、 P はインデンタ圧入時の荷重 (1.69N, 2.67 および 3.65N)、 a はインデンタ半径 (0.01m)、 Δh はインデンタ沈下量、そして v 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。なお、ポリプロピレン製容器の内径(φ 47mm)とインデンタ径(φ 20mm)との干渉問題が考えられるが、本試験では固定条件として解析を行った。

3. 実験結果

3.1 弾性率測定用 PVA ゲルの合成結果

ポリビニルアルコール(PVA)を出発原料に、Table 1 に示す条件にて PVA ゲルを合成し、グルタルアルデヒド(GA)濃度を基準にゲル化が開始するまでの時間を比較した結果、PVA 濃度が 2.0mol/l よりも 1.5 mol/l と希薄であるほうが、低 GA 濃度から短時間でゲル化が開始した。

この結果は PVA 濃度が希薄であるほど架橋剤濃度が増し、さらに PVA ゲルの三次元網目構造を形成するための架橋点も増すためにゲル化が促進されることを裏付けている。

なお、得られた PVA ゲル中には微細な気泡が多く残留しており、この気泡は弾性率の測定結果に不具合をもたらすと考えられたため、溶液調製時に架橋剤である GA ならびに脱水触媒である硫酸を添加後、原料溶液に粘稠性が生じた段階で攪拌を終了し、超音波洗浄器にて溶液中に含まれる微細な気泡を脱泡した。

3.2 PVA ゲルの弾性率測定結果

前節にて述べた、種々の条件にて合成した PVA ゲルを試験体に用い、PVA ゲルの弾性率を求めるために試作した弾性率測定装置を利用して、はじめにインデンタ沈下量測定を行った。この測定結果を Fig.3～Fig.5 に示す。

Fig.3 に示す結果より、試験体に荷重印加を行うと時間の経過と共にインデンタ沈下量も緩やかに増加することがわかる。

しかし測定終了後、試験体の表面とインデンタ先端との界面に気泡が存在していたことが判明し、このクリープ挙動は試験体とインデンタとの界面に存在した気泡（空気）の緩衝作用によるものと判明した。

よって、以下の実験ではこのような不具合を防ぐことを目的で、位置決め時に少量の蒸留水を加え、脱泡後に測定を行った。

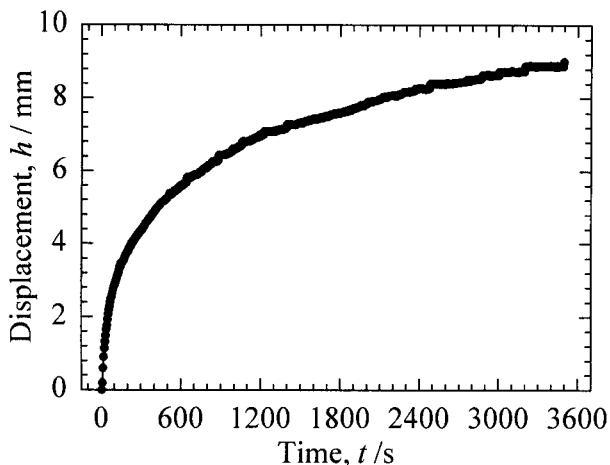


Fig.3 Creep curve of PVA gel (PVA conc.=1.5mol/l, GA conc.=12.0m mol/l, applying load=1.69 N).

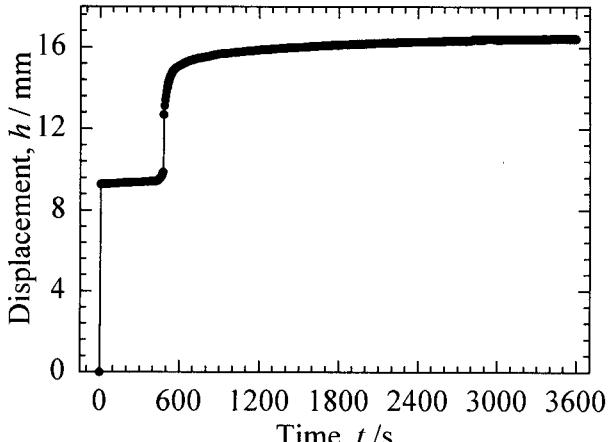


Fig.4 Creep curve of PVA gel (PVA conc.=1.5mol/l, GA conc.=13.5m mol/l, applying load=3.65 N).

Fig.4 の結果では、試験体に荷重印加を行った直後に急激なインデンタの沈下が生じた後、変位は一定となったが、測定開始より約 500s 経過後、再び急激なインデンタの沈下が生じた。

このクリープ挙動は、「粘性が高く・弾性が低い」PVA ゲルに対し、高い試験荷重が印加された結果、PVA ゲルが試験荷重に耐えられず破壊したために生じたものと判明し、低い印加荷重から測定を開始すること、ならびに試験体の状態に応じて適切な試験荷重を選定する必要があることを示唆している。

これらの結果を考慮しインデンタ沈下量測定を行った結果、Fig.5 に示すように、試験体に荷重印加を行った直後に急激なインデンタの沈下が生じたが、その後変位は安定し、ほぼ一定値となることを確認した。

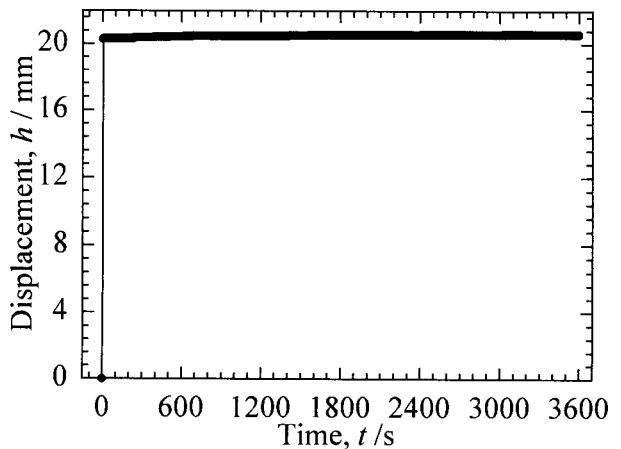


Fig.5 Creep curve of PVA gel (PVA conc.=2.0mol/l, GA conc.=10.0m mol/l, applying load=1.69 N).

その後の実験では Fig.5 と同等の形状を有するクリープ挙動が結果として得られたため、試験体に荷重印加を行った直後のインデンタ初期沈下量を Δh として、前掲した式(2)に代入し弾性率を算出した。これらの結果を Table 2 に示す。

Table 2 Elastic modulus of PVA gels.

PVA conc. (mol/l)	GA conc. (mol/l)	Appl. Load (N)	Elastic modulus (kPa)
1.5	10.0	1.69	3.18
	10.5	1.69	3.29
	12.0	1.69	4.35
	12.0	1.69	6.38
	13.5	1.69	11.0
	14.0	2.67	14.1
2.0	10.0	1.69	3.08
	10.0	1.69	3.26
	12.0	1.69	5.46
	12.0	1.69	5.04
	14.0	2.67	10.6
	14.0	2.67	10.8
	16.0	3.65	13.4
	16.0	3.65	13.6
	18.0	2.67	24.2

4. 考 察

前述したように PVA のゲル化において、ゲル化速度は PVA 濃度のみならず、架橋剤(GA)濃度により変化するという結果が得られた。そこで、各 PVA 濃度における GA 濃度と弾性率との関係を比較した。この結果を Fig.6 に示す。

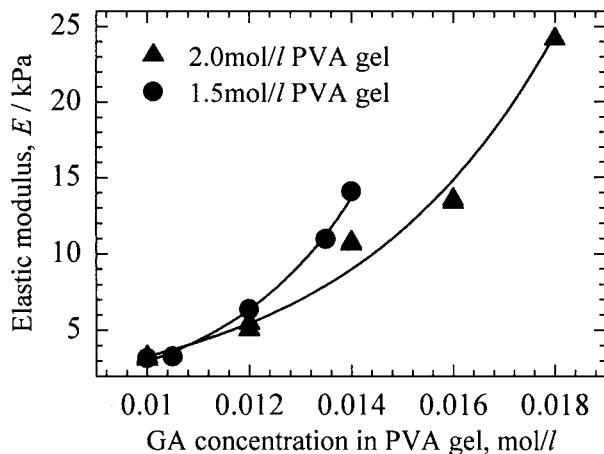


Fig.6 Elastic modulus of PVA gel with various GA concentration.

Fig.6 より、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は増加した。なお、一部の GA 濃度範囲においては弾性率に一致がみられた。これは GA 濃度が低いために、PVA 中に生じた最低限の架橋によりゲルの弾性が維持されているものと推測した。

しかし、GA 濃度が 0.012mol/l(12mmol/l)付近を越えると、これらの弾性率は乖離し、GA 濃度の増加に伴い弾性率も増加した。この傾向は PVA 濃度の差違がゲルの膨潤度の差違であり、しかも溶媒量が異なるために弾性率は一致しないことを意味している。これは PVA 濃度 2.0mol/l の試料と比較し、架橋比の高い PVA 濃度 1.5mol/l の試料が同じ GA 濃度においても弾性率が高いことからも明白である。

以上、Fig.6 に示した PVA ゲルの弾性率の変化傾向を評価した結果、PVA ゲルの弾性率は PVA 濃度と架橋剤である GA 濃度に起因する架橋率に依存することを見出した。

5. 結 言

多様な粘弹性を有する機能性高分子ゲルの簡便な粘弹性測定ならびに評価方法の開発を目的に、新規に圧入型の装置設計ならびに試作を行った。

さらに、本装置を用いて種々の条件下で合成した PVA(ポリビニルアルコール)ゲルの弾性率を算出し評価を行った結果、

2. 得られたクリープ曲線とともに弾性率の算出を行った結果、PVA ゲルの弾性率は PVA 濃度と架橋剤である GA (グルタルアルデヒド)濃度に起因する架橋率に依存することを見出した。

しかし現在の装置では、弾性が低く・軟らかい(粘性が高い)ゲルの測定が困難であること、また PVA ゲルが充填されたポリプロピレン製容器とインデンタとの干渉の影響や粘性挙動について言及できなかった等、さらに検討すべき点がある。

今後、測定装置ならびに解析方法の検討を行い、機能性高分子ゲル材料の粘弹性挙動を明らかにする予定である。

謝 辞

高分子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 助教授に謝意を表します。

参考文献

- 1) 山内 愛造、廣川 能嗣:機能性ゲル、共立出版 (1990).
- 2) 大森 豊明ほか編:アクチュエータ実用事典、フジ・テクノシステム (1989).
- 3) 浅香 隆ほか 2 名 : 日本国特許 (出願番号 : 特願 2001-318239) .
- 4) 菊川 久夫ほか 3 名 : 東海大学紀要工学部, 38 (1998) 231.
- 5) 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).