

形状記憶高分子ゲルの開発と応用に関する研究 (第1報)

—形状記憶高分子ゲルの合成と成形加工—

吉田 昌充, 堀川 弘善, 勝世 敬一, 岩越 睦郎, 吉田 光則
 長田 義仁, Jiang Ping Gong*, 金子 達雄*, 北井 一史**
 長島 洋一**, 加藤 成弘**, 乾 雅宏**, 八幡 一宏**
 加川 美香**, 金澤 浩志**, 高橋 春雄**, 小泉 紀生**

Development and Application of Shape-Memory Polymer Gel (Part I)

-Synthesis and Processing of Shape-Memory Polymer Gel-

Masamitsu YOSHIDA, Hiroyoshi HORIKAWA, Keiichi KATSUSE
 Mutsuro Iwakoshi, Mitsunori YOSHIDA, Yoshihito OSADA*
 Jiang Ping Gong*, Tatsuo KANEKO*, Kazuhumi KITAI**
 Youichi NAGASHIMA**, Shigehiro KATOH**, Masahiro INUI
 Kazuhiro YAHATA**, Mika KAGAWA**, Hiroshi KANAZAWA**
 Haruo TAKAHASHI**, Norio KOIZUMI

抄 録

高分子ゲルには加熱すると軟らかいゴム的な状態を経て予め付形した形状に復元し、次に冷却すると再び硬くなる形状記憶特性を持つものがある。本報告ではこの形状記憶高分子ゲルの10l規模のベンチプラントでの合成技術の検討と得られたポリマーを後架橋により成形加工する方法の検討を行った。その結果、10l規模のベンチプラントでの合成が80%以上の収率でポリマーを得ることができるようになり、また得られるポリマーの特性は500mlスケールで合成したものとほぼ同等であることを確認した。また後架橋による成形加工の方法を検討した結果、有機過酸化物を用いた後架橋による成形加工方法を見だし、この方法により自由な形状の形状記憶高分子ゲルの成形が可能となった。

1. はじめに

アクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルの共重合体からなる形状記憶高分子ゲルは、色々な興味深い性質を持っている。ある温度を境にして、弾性率が 10^7 Paから 10^4 Paに変化する、予め付形した元の形に戻る、体積が急に変わる、透明になる、などの性質があり、しかも2~3℃の間に急激に変化する¹⁾。このようなゲルの性質を利用した尿道などを対象とした人口医療弁として実用化を目的に産学官共同で研究を行った。

本研究では形状記憶高分子ゲルの大量合成技術の検討、得られたポリマーを後架橋による成形加工技術について検討したので報告する。

2. 形状記憶高分子ゲルの基本特性

今回検討に使用した形状記憶高分子ゲルは、親水性のアクリル酸メチルと疎水性のアクリル酸ステアリルの共重合体を架橋剤で化学結合したものでアクリル酸ステアリルの強い疎水性相互作用により規則構造を有している(図1)。

* 北海道大学大学院理学研究所

** 株式会社光合金製作所

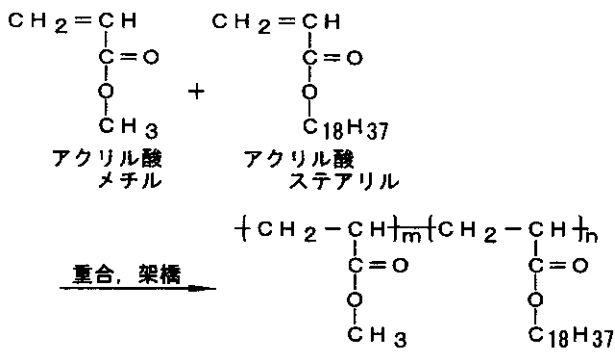


図1 形状記憶高分子ゲルの構造

一般に合成高分子ゲルはアモルファスで機械的に弱く応答性も遅い。しかしながらこの様に分子レベルで構造規則性を高分子ゲルに与えることにより、機械的強度が増加し応答性も速くなる。

の高分子ゲルは転移温度を境にして秩序—無秩序転移を示し、それに伴ってその力学特性が大きく変化する。高分子ゲルの温度と弾性率の関係を図2に示す。低温ではゲルは秩序

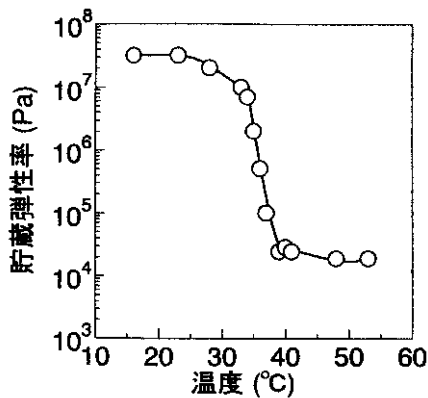


図2 形状記憶高分子ゲルの温度と弾性率

構造を取っており硬いが、温度を高くしてやるとステアリル側鎖の結晶融解が起こりゲルの弾性率は急激に減少して、ゲルは柔らかくなる。この様なゲルの弾性率の変化は可逆的に行うことができる。この現象を利用すると次のようなメカニズムで形状記憶機能を発現させることができる。図3に示すように長方形に架橋した高分子ゲル(①)は加熱して転移温度以上になると軟化するため、容易に変形することができる(②)。これを応力をかけた状態で転移温度以下に冷却すると高分子ゲルは硬くなり、外部応力を除いても②と同一の正方形を作っている(③)。次に再び正方形のゲルを軟化温度以上に加熱すると(④)、ゲルは自発的に元の形状に復元する(⑤)。

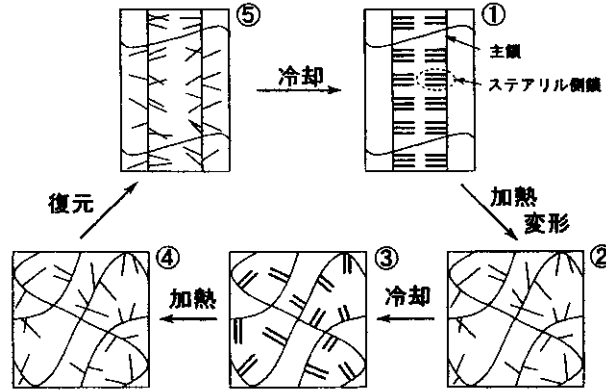


図3 形状記憶挙動のメカニズム

この高分子ゲルはある転移温度で温度変化による秩序—無秩序転移に伴って、硬化—柔軟化し形状記憶特性を示すが、転移温度はアクリル酸メチル (MA) とアクリル酸ステアリル (SA) の共重合組成比を変えることで制御することができる(図4)。

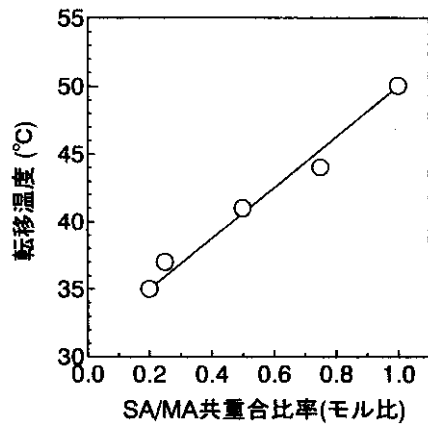


図4 共重合組成比と転移温度

3. 形状記憶高分子ゲルの大量合成技術の検討

これまでポリマーの合成は実験室レベルで500ml フラスコを用いて行っていたが、工業生産を想定しスケールアップした合成技術の確立が必要である。そのために実験室レベルで行っていた合成過程を整理し工業的生産工程の流れについて検討した。

これまで行っていた実験室レベルの合成工程からスケールアップした工業的合成工程に切り替える際には以下の点が課題となると考えられる。

①重合スケールを大きくした時に同様の重合ポリマーを得ることができるか。

→工業的スケールでの重合反応による重合ポリマーの特性

②実験室レベルにおいてポリマー重合の際の重合原料であるアクリル酸ステアリルはエタノール再結晶化、重合溶媒であるエタノールは蒸留・乾燥を行い重合反応に使用しているが、これらの精製工程を削減することができないか。

→精製工程の削減による重合工程の簡素化

以上の課題を解決するために以下の検討を行った。

3.1 原料精製工程削減の検討

これまで実験室スケールでのポリマーを重合する際には重合に使用する原料の内、モノマーであるアクリル酸ステアリルと重合溶媒であるエタノールはそれぞれ精製を行い、これを用いて重合を行っていた。このポリマーの重合形態はラジカル重合であり、本来ラジカル重合は重合に使用するモノマー以外の物質（不純物）があるとラジカルが消費されてしまい、得られるポリマーの分子量変化、重合時間の長時間化などが懸念される。その反面、工業的生産を考えた場合にはできるだけ生産工程を簡素化することが望まれる。

以上のことから重合に使用する原料の精製工程を削減し生産工程を簡素化するために、アクリル酸ステアリルとエタノールの精製状態を変えて重合を行い、ポリマーの特性を調べた。

(1) 実験及び評価方法

ポリマーの合成は以下の方法で行った。

窒素ガスパージした 500ml の三口セパラブルフラスコに主原料であるアクリル酸ステアリル 0.077mol とアクリル酸メチル 0.231mol、重合溶媒 200ml 色、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.003mol を投入し、50℃で 24 時間反応を行い重合ポリマーを得た。

なおこの時、アクリル酸ステアリル、エタノールは精製工程の有無の状態を変えたものを使用した。

重合したポリマーは重合溶媒として使用したエタノールを濾過して除去した後、アセトン/メタノール混合溶液(混合比 1:1) でアクリル酸ステアリル、アクリル酸メチルのモノマーを洗浄除去した。その後重合ポリマーのみを取り出すため室温でポリマーを沈降させた後に吸引濾過し洗浄溶媒除去後、真空乾燥器を用いて洗浄溶媒の除去を行った。

得られたポリマーの特性評価として、熔融温度、結晶化温度(セロインツルマツ(株)製DSC6200)、平均分子量(東ソー(株)製GPCカラムTSK-GEL GMH<7.8mmI.D. ×300mmL)を測定した。

(2) 結果及び考察

表 1 には出発原料の精製状態と得られたポリマーの特性を示す。アクリル酸ステアリルとエタノールを未処理の状態で使用した No. ①のポリマーは、アクリル酸ステアリル、エタノール共に精製を行った現行のポリマーと比べて、平均分子量は若干高いが、熔融温度、結晶化温度は同等であることを確認した。以上のことから、これまで行っていたアクリル酸

ステアリルとエタノールの精製工程を削減しても、精製した原料を用いて重合したポリマーと同等の熔融温度、結晶化温度のポリマーが得られるものと判断される。

表1 原料の精製状態とポリマーの特性

| No. | 出発原料 | | 熔融温度 | 結晶化温度 | 平均分子量 ¹⁾ | |
|-----|------------|-------|-------|-------|---------------------|---------------------|
| | アクリル酸ステアリル | エタノール | | | 重量平均分子量 | 数平均分子量 |
| ① | 未処理 | 未処理 | 35.8℃ | 29.0℃ | 6.2×10 ⁴ | 3.4×10 ⁴ |
| ② | 未処理 | 蒸留+乾燥 | 33.5℃ | 27.0℃ | 6.4×10 ⁴ | 3.4×10 ⁴ |
| ③ | 未処理 | 乾燥 | 32.9℃ | 27.0℃ | 6.4×10 ⁴ | 3.4×10 ⁴ |
| ④ | 1回再結晶化 | 未処理 | 32.4℃ | 28.0℃ | 4.8×10 ⁴ | 2.9×10 ⁴ |
| 現行 | 1回再結晶化 | 蒸留+乾燥 | 35.9℃ | 29.1℃ | 3.9×10 ⁴ | 2.3×10 ⁴ |

1) ポリスチレン換算

従って工業的スケールでポリマーを重合する場合は、使用する原料はいずれも未精製品を使用し、以後検討を行った。

3.2 ベンチスケール (10l 反応容器) 合成技術の検討

500ml 反応容器でのポリマーの合成からスケールアップし 10l 反応容器での大量合成を行う際の技術的課題の検討と、500mg 反応容器で合成したポリマーとの比較評価を行った。

(1) 実験方法

ポリマーの合成工程は図 5 に示す様に、ポリマーの重合工程、重合したポリマーから未反応モノマーのアクリル酸メチル、アクリル酸ステアリルを取り除く洗浄工程、洗浄・精製したポリマーから洗浄に使った溶媒を取り除く乾燥工程からなる。重合工程では以下に示す方法でポリマーの重合を行った。

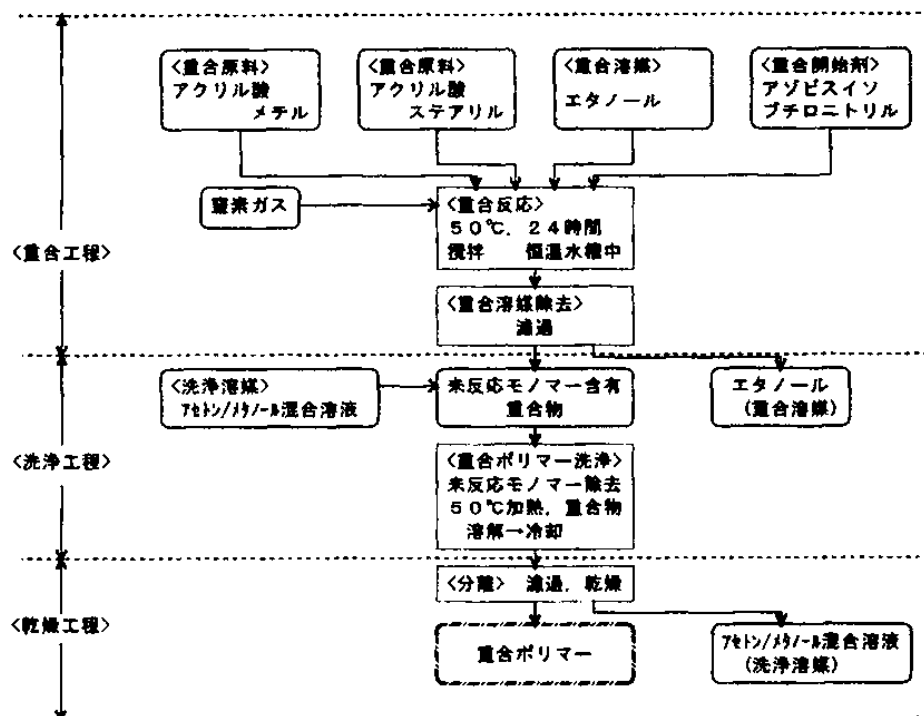


図5 形状記憶高分子ゲルの合成過程

表2 ポリマーの特性 (1)

| ポリマー | 熔融温度 | 結晶化温度 | 平均分子量 ¹⁾ | |
|-------------------|-------|-------|-----------------------|-----------------------|
| | | | 重量平均分子量 | 数平均分子量 |
| 10l 反応容器 合成品 | 37.4℃ | 29.0℃ | 5.2 × 10 ⁴ | 2.6 × 10 ⁴ |
| 500ml 反応容器 合成品 | 35.8℃ | 29.0℃ | 6.2 × 10 ⁴ | 3.4 × 10 ⁴ |

1) ポリスチレン換算

なお各薬品の投入量は反応容器のスケールアップに伴い実験室スケール (500ml 反応容器) での重合の 20 倍とし、また何れの薬品も精製することなく入手した状態のまま使用した。

窒素ガスパージした 10 l 反応容器に主原料であるアクリル酸ステアリル 1.54mol とアクリル酸メチル 4.62mol、重合溶媒を 4000ml、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル 0.06mol を投入し、50℃で 24 時間反応を行いポリマーを得た。

次に洗浄工程並びに乾燥工程は実験室スケールと同じ方法で以下の通り行った。

重合反応終了後、反応容器を室温放置した後、ポリマーを減圧濾過し、ポリマーを 50℃のアセトン:メタノール=1:1(vol 比))混合溶液で洗浄し未反応モノマーを溶解させる。その後室温放置した後、減圧濾過を行い重合したポリマーから溶媒を除去した。次に 50℃の真空乾燥器で溶媒の完全除去を行いポリマーを得た。

10 l 反応容器で合成したポリマー特性の評価は前項と同様、熔融温度、結晶化温度、平均分子量を測定した。

(2) 結果及び考察

表 2 には 10 l 反応容器で合成したポリマーの特性と 500ml 反応容器で合成したポリマーの特性を示す。10 l 反応容器合成ポリマーの特性は 500ml 反応容器合成ポリマーとほぼ同等の融解温度、結晶化温度、平均分子量であることを確認した。

次に出発原料であるアクリル酸メチル(MA)とアクリル酸ステアリル (SA)の組成比をこれまで検討した MA:SA=3:1(mol) から MA:SA=1:1(mol) に 変 えて、溶 融 温 度、結晶化温度を変えたポリマーを 10l 反応容器で合成し、その特性を 500ml 反応容器合成ポリマーと比較した。10 l 反応容器での合成では先に示した合成工程で、出発原料の投入量をアクリル酸メチル 2.14mol、アクリル酸ステアリル 2.14mol に変更し行った。また 500ml 反応容器 (実験室スケール) での合成では、10l 反応容器合成時の原料投入量の 1/20 スケールで行った。

表 3 には出発原料のアクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルの組成比を 1:1(mol) で合成し融解温度を変えたポリマーの特性を示す。10 l 反応容器で合成したポリマーの特性は、500ml 反応容器で合成したポリマーとほぼ同等の融解温度、結晶化温度、平均分子量であることを確認した。しかしながら 10l 反応容器で合成したポリマーの収率が 74%と予想以上に低い結果となった。この原因として洗浄工程で減圧引濾過を行いポリマーと溶媒を分離する際、ポリマーの一部が濾紙を通過してしまう現象が見られ、このため収率が低いものと思われる。従って収率を上げるために次の方法をとることとした。

表3 ポリマーの特性 (2)

| ポリマー | 熔融温度 | 結晶化温度 | 平均分子量 ¹⁾ | | 収率 |
|-------------------|-------|-------|---------------------|---------------------|-----|
| | | | 重量平均分子量 | 数平均分子量 | |
| 10l 反応容器 合成品 | 43.2℃ | 36.5℃ | 7.4×10 ⁴ | 2.5×10 ⁴ | 74% |
| 500ml 反応容器 合成品 | 43.5℃ | 36.7℃ | 6.7×10 ⁴ | 2.6×10 ⁴ | --- |

1) ポリスチレン換算

洗浄工程において重合後若しくは洗浄溶媒で洗浄し 50℃ から室温でポリマーが沈降するまで放置していた。ここでの改善手段として、ポリマーを溶かしにくい溶媒であるメタノールを重合直後若しくは洗浄溶媒にて 50℃ で攪拌洗浄後に投入し、室温になるまで強攪拌を行ない、ポリマー粒子を凝集させ大きくした。その後攪拌を停止してポリマーを沈降させることとした。この手法により吸引濾過を行ってもポリマーが濾紙の目を通過する量が極めて少なくなり、ポリマーの収率を向上することが可能となった。

表 4 は、洗浄工程改善前後のポリマーの特性及び収率を示す。洗浄工程改善後 1 回目のポリマーの収率は 1 回目で 84% であり、改善前の収率 74% に比べ 10% 向上した。また得られたポリマーの特性は洗浄工程改善前後で差が見られず同等であり、洗浄工程の改善による影響はないと判断する。この結果を踏まえ洗浄工程を改善した方法で更にポリマー合成を行った結果、洗浄工程改善後 2 回目～ 4 回目に得られたポリマーの特性は洗浄工程改善後 1 回目のポリマー及び洗浄工程改善前のポリマーと同等であり、また収率も 85～87% と安定してポリマーを得ることができるようになった。

表4 ポリマーの特性 (3) と収率

| ポリマー | 熔融温度 | 結晶化温度 | 平均分子量 ¹⁾ | | 収率 |
|-----------------|-------|-------|---------------------|---------------------|-----|
| | | | 重量平均分子量 | 数平均分子量 | |
| 洗浄工程改善前 | 43.2℃ | 36.5℃ | 7.4×10 ⁴ | 2.5×10 ⁴ | 74% |
| 洗浄工程改善後 1 回目 | 43.2℃ | 36.7℃ | 7.5×10 ⁴ | 2.5×10 ⁴ | 84% |
| 洗浄工程改善後 2 回目 | 43.5℃ | 36.5℃ | 7.2×10 ⁴ | 2.4×10 ⁴ | 86% |
| 洗浄工程改善後 3 回目 | 43.5℃ | 36.6℃ | 7.0×10 ⁴ | 2.6×10 ⁴ | 87% |
| 洗浄工程改善後 4 回目 | 43.7℃ | 36.7℃ | 7.7×10 ⁴ | 2.7×10 ⁴ | 85% |

1) ポリスチレン換算

4. 形状記憶高分子ゲルの成形加工技術の検討

形状記憶高分子ゲルは重合したポリマーを架橋反応（高分子鎖同士の橋かけ）を行ったときの形状を記憶するものである。この架橋を行うには、ポリマーを重合する際に架橋剤も投入し、反応容器の中で重合・架橋を行う方法とまずポリマーを重合し、そのポリマーを反応容器と異なる型の中で架橋を行う後架橋の二つが考えられる。これまでの実験室スケールでは、前者の方法を行っていた。この二つの方法を比較した場合、後者の後架橋する方法の方が、①反応容器の形状に

左右されることなく型さえあれば自由な形の形状記憶高分子の成形体を得ることができる、②ポリマーを大量合成して架橋に必要な分量だけ使用することができるので、形状記憶高分子ゲルを用いた製品の工業化を図る上で製品製造工程がきわめて簡略化することができる長所がある。以上のことから後架橋による成形加工技術の検討を行った。

高分子を架橋する方法として化学架橋と放射線架橋の二つの方法が考えられる。化学架橋は遊離ラジカルを発生し易い有機過酸化物等の物質を使う方法が一般的であり、有機酸化物によるポリマーの架橋は有機過酸化物の -O-O- 結合が開裂して発生する遊離ラジカルポリマーから水素を引き抜き、それによって生じたポリマーラジカル同士が再結合して -C-C- 結合を形成し架橋反応を行う方法である。放射線架橋はプラズマ、γ線、電子線を高分子に照射し、励起してラジカルを発生させ架橋反応を行う方法である。本報告では有機過酸化物を架橋剤とした形状記憶高分子ゲル成形加工の検討を行った。

4.1 実験方法

(1) ポリマー

ポリマーは 10l 反応容器にてアクリル酸メチルとアクリル酸ステアリルを組成比 1:1(mol) で共重合させた熔融温度 43℃ のものを使用した。

(2) 架橋剤

架橋剤には、熱分解によって生じるラジカルの安定性とできるだけ低い温度で架橋することができ且つポリマーに混合する際の熱にも安定であることを考慮し、表 5 に示す 2 種類の有機過酸化物を使用した。

表5 使用した有機過酸化物

| 架橋剤 | ルバゾール 231 | ナイパー FF |
|------|--|---------------------|
| 化学名 | 1,1-ジ(tert-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン | 過酸化ベンゾイル |
| 形状 | 液体 純度 90% | 粉体 充填材(シリカ)50%希釈 |
| メーカー | アトケム吉富㈱ | 日本油脂㈱ |

(3) 混合

密閉型混練機 (BRABENDER 製 PLASTI-CORDER) を用いて 45℃～50℃ でポリマーを溶解させ、架橋剤の混合を行った。

(4) 架橋 (成形) 方法

架橋剤を混合したポリマーを金型内に投入し加熱した熱板で圧縮成形を行う方法と、架橋剤を混合したポリマーを金型内に投入し、この金型を乾燥器内に入れ加圧することなく加熱する注型による成形方法を検討した。

(5) 架橋した成形体の評価

成形体の評価は、①成形体をクロロホルムに浸漬し溶解するか否かで架橋の可否を判定、②成形体の外観評価として発泡の有無を目視より判定した。

4.2 圧縮成形による架橋の検討及び結果

プラスチック、ゴムの成形に広く使われている圧縮成形による形状記憶高分子ゲルの架橋を架橋剤の種類、添加量を変えて行った。

表6には圧縮成形した成形体(形状:厚み1~2mmの板状)の評価を示す。

- ・架橋剤がナイパーFF、ルパゾール231の何れの場合も得られた成形体は架橋しているが、成形品外観は、発泡が見られる。
- ・ナイパーFFを5phr添加し110℃で45分の加熱条件で架橋することが可能である。

表6 圧縮成形した成形体の評価

| 架橋剤 | 架橋剤添加量 | 加熱架橋条件 | 架橋可否 | 成形体外観 |
|----------|--------|-------------|------|-------|
| ナイパーFF | 5 phr | 110℃, 45min | ○ | ×(発泡) |
| | 10 phr | | ○ | ×(発泡) |
| | 15 phr | | ○ | ×(発泡) |
| | 20 phr | | ○ | ×(発泡) |
| ルパゾール231 | 5 phr | 150℃, 20min | ○ | ×(発泡) |
| | 10 phr | | ○ | ×(発泡) |

成形体に発泡が見られた原因として架橋時に発生するガスや、架橋剤中の不純物のガスや架橋前の架橋剤とポリマーを密閉式混練機で混合したときに入り込んだエアが架橋時にポリマー中から抜ききることができなかつたためと考えられる。

4.3 注型成形による架橋の検討及び結果

前項の結果をふまえて架橋した成形体に発泡が起らない様にするため、成形方法を圧縮成形から変更し真空乾燥器を用いた注型による成形を検討した。前項でナイパーFFを用い110℃で架橋することができ、ルパゾール231を用いて架橋を行うよりも低温で架橋できることがわかつたため、架橋剤をナイパーFFに限定して、加熱架橋条件を変えて成形を行った。

表7に注型成形した成形体の評価を示す。また図6に得られた板状の成形体(厚み2~3mm)を示す。

- ・成形体の外観は試験No.①、No.②、No.③の順で発泡が少なくなり、試験No.③の成形体は発泡が極めて少なく外観良好な成形体を得た。

表7 注型成形した成形体の評価

| 試験No. | 架橋剤及び添加量 | 加熱架橋条件 | 架橋可否 | 成形体外観 |
|-------|-------------|---|------|---------|
| ① | ナイパーFF 5phr | 110℃, 60min | ○ | ×(発泡多) |
| ② | | 70℃真空脱気 + 110℃, 60min | ○ | △(発泡少) |
| ③ | | 70℃真空脱気 +80℃, 8h +90℃, 1h +100℃, 1h +110℃, 1h | ○ | ○(発泡極少) |

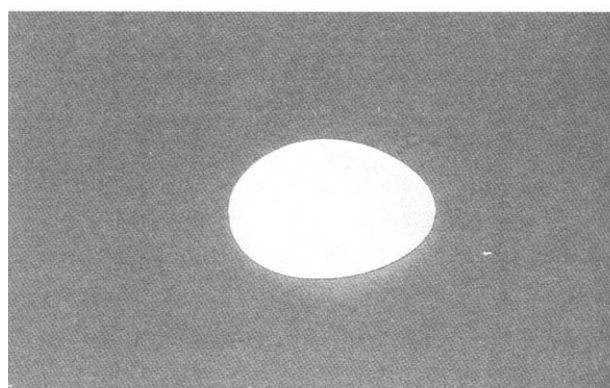


図6 形状記憶高分子ゲル成形体(板状)

- ・何れの架橋条件でも成形体は架橋することを確認した。
- 以上のことから、110℃で架橋をする前にポリマーを溶解させた状態で65℃において真空脱気することが、成形体中の発泡を少なくする手段として有効であると判断した。また架橋する際の温度を急激に110℃まで昇温するのではなく、段階的に110℃まで昇温する条件の方が、成形体中の発泡を少なくする手段として有効であると判断した。

次に成形品形状がφ22mm、厚み12mmとなる円柱状成形体を上記の注型成形による条件で行った。その結果、得られた成形体には発泡が多く見られ、表7注の試験No.③で得られた厚み2~3mmの板状成形体に比べ外観が悪いものとなった。これは成形した成形体の厚みが12mmもあり、発泡が極めて少なかった板状の成形体(厚み2~3mm)に比べ厚いことから発泡したものと思われる。

そこで発泡のない良好なφ22mm、厚み12mmの成形体を成形するために架橋条件を低温で加熱時間を長くした条件に変更を行った。そのときの条件を表8に示す。

その結果、図7に示すような発泡の見られない成形体を得ることができた。

表8 円柱状成形体の成形条件

| 項目 | 条件 |
|-------|--|
| 材料投入量 | 5.0g |
| 架橋条件 | 1) 65℃真空脱気 2) 常圧70～75℃, 10hr加熱 3) 常圧80～85℃, 4hr加熱 4) 常圧90℃, 1hr加熱 5) 常圧100℃, 1hr加熱 6) 常圧110℃, 1hr加熱 |

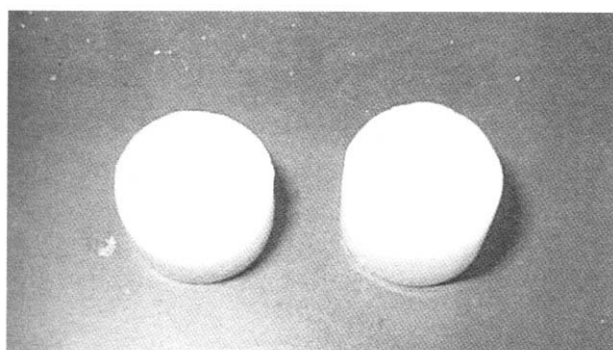


図7 形状記憶高分子ゲル成形体（円柱状）

4.4 複雑形状の形状記憶高分子ゲル成形体の成形加工

前項で確立した有機過酸化物を用いて後架橋を行う成形法を用いて、複雑な形状の形状記憶高分子ゲルの成形を行った。図8に示すような金型で、金型の中央部にゴム製のチューブを固定した状態で架橋剤を混合したポリマーを金型内に投入し、 $\phi 22\text{mm}$, 厚み 12mm の成形体を得た条件と同条件（表8参照）で成形を行った。

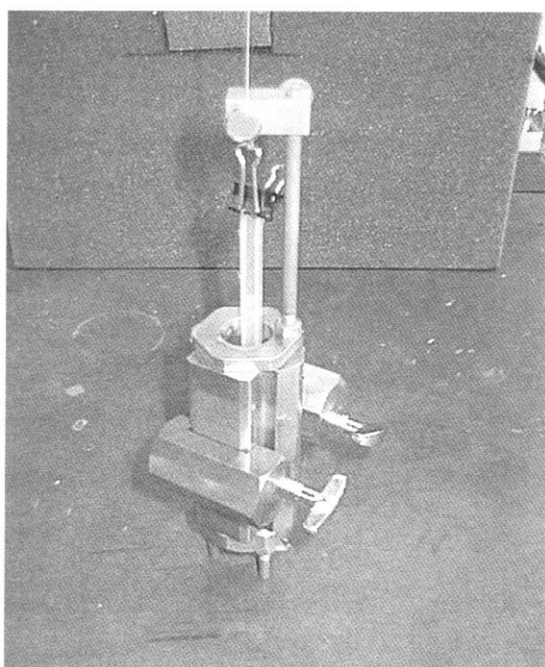


図8 ゴムチューブを組み込んだ成形体用金型

その結果得られた成形体を図9に示す。得られたゴムチューブを組み込んだ成形体は、発泡のない良好なものであった。また成形作業性も特に問題が見られず良好であった。

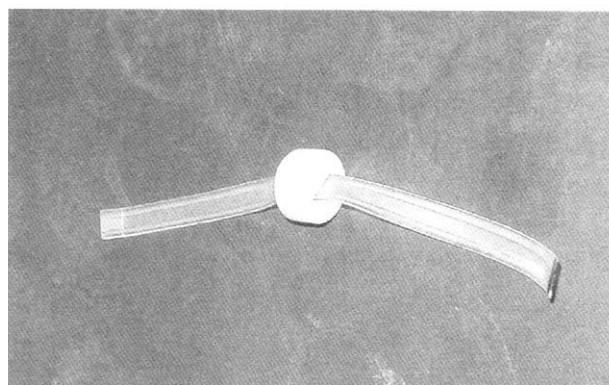


図9 ゴムチューブを組み込んだ形状記憶高分子ゲル成形体

5. まとめ

形状記憶高分子ゲルの10l規模のベンチプラントでの合成技術の検討と得られたポリマーを後架橋より成形加工技術の検討を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) ポリマーの合成に使用する出発原料のアクリル酸ステアリルと重合溶媒のエタノールを未精製で使用し合成したポリマーは精製した原料を用いて重合したポリマーと同等の特性である。
- (2) 実験室スケールの20倍スケールである10l重合装置を作成し、この装置で合成を行った結果、得られたポリマーの熔融温度、結晶化温度は実験室スケールで得たものと同等である。
- (3) 10l反応容器でのポリマーの合成は、収率80%以上で安定して量産できる。
- (4) 有機過酸化物にナイパーFF（化学名：過酸化ベンゾイル）を用いて後架橋を行う成形加工技術を見いだした。
- (5) ゴムチューブを組み込んだ複雑な形状の形状記憶高分子ゲル成形体を得ることが可能となった。

本研究は中小企業事業団の中小企業創造基盤技術研究事業として北海道大学、株式会社光合金製作所、北海道立工業試験場の三機関で行った「形状記憶高分子ゲルを用いた人口医療弁の開発」の一部として実施したものである。

参考文献

- 1) 長田義仁, 梶原莞爾: ゲルハンドブック, エヌ・ティー・エス, P398-403(1997)

- 2) 勝世敬一ら：形状記憶高分子ゲルを用いた人工医療弁の開発，平成10年度中小企業創造基盤技術研究事業研究成果報告書（1999）
- 3) 勝世敬一ら：形状記憶高分子ゲルを用いた人工医療弁の開発，平成9年度中小企業創造基盤技術研究事業研究成果報告書（1998）
- 4) 佐伯康治，尾見信三：新ポリマー製造プロセス，工業調査会（1994）