

# 論文内容の要旨

## 高性能ナノコンポジットゲルの構造解析と力学物性

氏名 西田 理彦

### 概要

高分子ゲルとは「3次元の高分子鎖ネットワークが多量の溶媒を含んだ粘弾性体」である。ゲルは我々の身の回りのいたるところにある。こんにゃく、ところてん、寒天などの食品や眼の角膜や硝子体、血管壁といった生体組織もまたゲルである。高分子ゲルは生体組織に非常に近いため、生体材料への応用として期待がもたれているが、従来のゲルはゲルを合成する際に生じる架橋による不均一性や高含水率のため(90%以上が水)、非常にもろく応用に限界があり用途が限られているという問題があった。しかし、近年分子設計という観点から新たな架橋様式を持つゲルが登場し、力学物性の優れた高性能ゲルが次々と開発され生体材料への応用の点から重要であるため近年盛んに研究が行われている。本研究では、2002年に原口らにより合成された有機-無機ハイブリッド材料であるNanocompositeゲル(以下、NCゲル)を用い研究を行った。

NCゲルはナノ粒子(厚み1nm、半径15nmの円盤状粒子)によりN-イソプロピルアクリルアミド(NIPAm)網目鎖が面架橋することにより作成されたゲルである。NCゲルは高含水率(90%以上が水)であるにもかかわらずゴムのように大変形可能というきわめて優れた力学特性を持っている。なぜこれほどNCゲルが強靱であるかについては未だ十分に解明されていなかった。

そこで、本研究ではNCゲルに対し様々な変形を加え変形下での微視的構造を詳細に調べた。高分子ゲルの力学物性は溶媒中に広がった三次元網目構造により決定されると一般的に考えられている。そのため、外場として変形を加えた際にゲルの網目構造がどのように変化するかまた、どのような網目構造であれば優れた力学特性であるかがわかれば、今後更なる高性能ゲルを創成していく上の指針となる。

以下本論文の内容を各章ごとに要約する。

第一章では、序論として高分子ゲルとはいかなるものか、また、高分子ゲルの研究の流れについて述べた。特に近年、研究が盛んに行われている力学物性に優れたゲルについて説明した。

第二章では、小角中性子散乱法 (SANS) の原理について説明した。本研究はコントラスト変調法と呼ばれる手法を用いており、その測定手法の原理およびコントラスト変調法を用いた研究について説明した。また、変形下でのゲルの構造解析の過去の研究についても説明した。

第三章では、コントラスト変調法を用い一軸延伸下の NC ゲルの構造を詳細に調べた。本研究は変形下(一軸延伸下)における多成分ゲルに対し、コントラスト変調法をはじめて適用した研究である。クレイ、ポリマーの詳細な構造を得ることに成功した。変形下の NC ゲルでは (1) 延伸方向に平行な方向へのクレイ粒子が配向する (2) クレイ近傍にまとわりついていたポリマー吸着層がひきはがれる (3) 延伸方向に垂直な方向でのクレイ粒子間距離が減少する(排除体積の減少)という微視的な構造の変化が起こっていることが明らかとなった。

第四章では、PNIPA の下限臨界共溶温度(LCST)以上での NC ゲルの変形下での構造変下をコントラスト変調法により詳細に調べた。クレイ粒子は、(LCST)以上、以下でも定性的には同じ構造変化を示すことが明らかとなった。ミクロ相分離した NC ゲルの中でもクレイ粒子は 3 章と同様に延伸方向に平行な方向にクレイ粒子は配向することがわかった。延伸により、ミクロ相分離ドメイン中の高分子鎖が引き伸ばされていくことが明らかとなった。

コントラスト変調法により得られるクロスチームから、クレイ表面のはりついている高分子鎖のひきはがれが LCST 以上ではほとんど生じていないことが明らかとなった。表面近傍ではなく共連続ドメイン全体が解きほぐれるように変形していくと考えられる。LCST 以下と LCST 以上で NC ゲルの力学物性は大きく異なる。特に、LCST 以上のゲルでは延伸倍率 2 倍以上の変形領域において応力一定の領域がある。応力一定の起源は、延伸倍率 2 倍までにゲル中でのクレイの配向などが終了し延伸倍率 2 倍以上でドメイン中において凝集した高分子鎖が解きほぐれているためであると考えられる。

第五章では、NC ゲルを一軸変形下における力学緩和減少および変形を戻した際のヒステリシスについて、応力-歪み試験および SAXS, SANS 測定により調べ、応力緩和現象の微視的な起因を明らかとした。時分割 SAXS 測定により、力学緩和過程では、クレイ粒子の配向などは変化していないことがわかった。力学緩和の起因はクレイ表面に吸着した高分子鎖の解きほぐれによるものであることがわかった。時分割 SANS 測定結果により力学緩和はクレイ表面からの高分子の解きほぐれおよび再吸着によることがわかった。NC ゲルに対し一軸延伸試験をした際、その延伸を終了するのに必要な時間(数十秒)よりも遅い時間スケール(数百秒)で高分子吸着層の解きほぐれ、再吸着が生じていることがわかった。高分子のクレイ粒子への脱吸着の時間スケールが延伸試験に比べ遅いために、NC ゲルは一軸延伸試験をおこなうと一定歪み下では応力緩和挙動を示し、また変形をもどした際にヒステリシスを示すことが明らかとなった。

ナノコンポジットゲルは力学特性に優れており様々な機能を持っており機能性材料としても様々な応用展開が期待されている。

本研究では、特にナノコンポジットゲルの変形下での構造を詳細に調べそれらの知見をもとにゲ

ルの力学物性のデータを微視的構造の観点から説明することを目的に研究を行った。

高分子ナノコンポジット系の変形下での構造をミクロな構造の観点から詳細に調べ関係性を明らかにした例は本研究の他にはほとんどなく、今後ナノコンポジット材料を研究していく上での一つの指針になりうる研究である。

本研究により、ナノコンポジットゲルにおいてナノ粒子のはたす補強効果を明らかとすることができた。今後、本研究で得られた知見をもとにさらなる力学物性の優れたゲルの開発に役立つと考えられる。