

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13790

研究課題名(和文)クレイの磁場配向による異方性ナノコンポジットゲルの創製

研究課題名(英文)Development of anisotropic nanocomposite gel by magnetic alignment of clay

研究代表者

山登 正文 (Yamato, Masafumi)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：40244420

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではモンモリロナイトをクレイとして用いることで異方性NCゲルの創成に成功した。しかしながら、得られたNCゲルはラポナイトで作製されたNCゲルに比べると非常に脆弱であった。これは架橋密度が小さいためであり、架橋点効果の高いラポナイトを混合する混合クレイ型NCゲルも調整した。混合クレイ型NCゲル内ではラポナイトは配向したモンモリロナイトの影響を受けて配向が誘起されていることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：In this study, we succeeded in creating an anisotropic NC gel by using montmorillonite as a clay. However, the obtained NC gel was very fragile compared to the NC gel made with Laponite. This is because the crosslinking density is small. Mixed clay NC gels mixing laponite with high crosslinking point effect were also prepared. It was suggested that the orientation of laponite was induced by the influence of the oriented montmorillonite in the mixed clay NC gel. Currently, development of composite type NC gel with clay having liquid crystallinity and investigation of mechanical measurement are aimed at development of high strength anisotropic NC gel.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：ヒドロゲル 磁場配向 クレイ

1. 研究開始当初の背景

近年、架橋点が動く環動ゲル、二つの絡み合い構造が相互侵入しているダブルネットワークゲル、均一な網目構造を有する TetraPEG ゲルなど架橋構造や架橋間距離を巧みに制御された高強度なゲルが開発され、さまざまな分野での応用が期待されている。また、今回注目している、架橋点として無機層状化合物であるクレイを用いて合成されるナノコンポジットゲル(NCゲル)も、まるでゴムのように10倍以上の延伸にも耐えるなど従来の脆弱なゲルでは考えられない特徴を有している。このような高強度ゲルに異方性が付与できれば生体適合性をも有する高性能なアクチュエーターやセンサーとして期待できる。

一方、ゲルへ異方性を導入する試みは液晶を利用した検討例が報告されているが、拡散挙動や光学特性において異方性の発現に成功しているものの、力学的強度の関係から高強度アクチュエーター等への応用が困難であった。

我々は有機や無機結晶を磁場により配向させ、様々な材料において機能発現や特性改善について検討を行ってきた。またNCゲルにおいて架橋点として用いられているクレイも磁場で配向可能であることは知られている。加えて磁場配向では磁場をさまざまに変調することで配向方向を自在に操ることが可能であることを、我々は示してきた。

NCゲルは形状異方性の大きなクレイが架橋点として機能していることが特徴である。そこで、クレイの磁場配向を利用すればNCゲルに異方性を付与することが可能であると考えた。

2. 研究の目的

本申請では高強度ゲルの一つであるナノコンポジットゲル(以下NCゲルと省略)に注目し、NCゲルの架橋点であるクレイを磁場により配向させ、異方性NCゲルを創製する。発展的には高強度ゲルであるNCゲルの膨潤・収縮挙動に異方性を発現させ、生体適合性の高いゲルの特徴を生かし、人口筋肉やセンサーなどへの応用を目指すとともに、極めて異方性が高い2次元平面がナノスケールで配向・配列している構造を各種反応場や結晶成長のテンプレートとして利用する機能開発を目指す。

3. 研究の方法

磁場内重合セルの試作

強磁場内で行うために新たに磁場内重合セルを試作した。ポイントは20一定で24時間保持できることと、酸素と接することを防ぐことであるが、重合セルを密閉型とし磁場内で使用できるウォーターバスを試作する

ことで実現可能とした。

磁場内でNCゲルを作製

従来報告されているNCゲルの合成方法と同じ方法で合成を行った。モノマーにはN-イソプロピルアクリルアミド、重合開始剤には過硫酸カリウム、触媒にはテトラメチルエチレンジアミンを用いた。架橋点のクレイには主に合成ヘクトライトであるラポナイト、スメクタイト、天然モンモリロナイトを用いた。

異方性評価

得られたゲルは偏光顕微鏡観察により複屈折の正負を評価し、セナルモン法により複屈折を定量的に評価した。磁場内での配向挙動を確認するために磁場内で複屈折が観察できる装置を試作し、磁場内での変化を観察した。

4. 研究成果

磁場内で作製したNCゲルの偏光顕微鏡写真を図1に示す。ラポナイトやスメクタイトを用いて作成したNCゲルでは複屈折は観察されなかった。一方、モンモリロナイトやフルオロヘクトライトを用いたNCゲルでは複屈折が観察された。ラポナイトやスメクタイトは磁場配向せず、モンモリロナイトは磁場配向していることが示唆された。



図1 磁場内で作成したNCゲルの偏光顕微鏡写真。複屈折が観察しやすいように鋭敏色板を挿入してある。左上がラポナイト、右上がスメクタイト、左下がモンモリロナイト(3 T)、右下がモンモリロナイト(13 T)である。

ラポナイトやスメクタイトは13 Tの強磁場中でも配向は確認されなかったが、モンモリロナイトでは3 Tから13 Tに磁場を強くするとリタデーシヨンの増加が示唆された。セナルモン法で評価したところ、3 Tでは-40 nm、13 Tでは-110 nmと見積もられた。

得られたリタデーシヨンの値が負になった。クレイが磁場配向しているだけなら得られるリタデーシヨンは正となるはずである。磁場内での複屈折の変化を調べるために、磁場内で複屈折観察を行った。図2に磁場内複屈折観察装置で得られた画像を示した。左上が水のみ、右上はNIPAM水溶液、左下はモン

モンモリロナイト分散液，右下はモンモリロナイト分散液に NIPAM を溶解させたものである．水のみと NIPAM 水溶液では複屈折変化が観察されなかった．一方，モンモリロナイト分散液では正の複屈折が観察された．モンモリロナイト分散液に NIPAM を溶解させると，複屈折は負に変化した．このことは，磁場配向したクレイに NIPAM が異方的に吸着していることを示唆している．この吸着の結果として NC ゲルの複屈折は負となったものと考えられる．

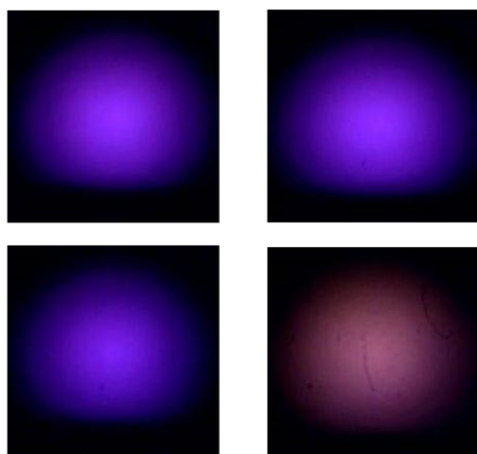


図2 左上が水のみ，右上は NIPAM 水溶液，左下はモンモリロナイト分散液，右下はモンモリロナイト分散液に NIPAM を溶解させたものの 3 T 中での磁気複屈折による干渉色観察の結果である．

モンモリロナイトを用いた NC ゲルは架橋点密度の減少に伴い，NC ゲルの優れた力学特性を失っていた．そこで，架橋点を増加する目的でラポナイトと混合した混合型 NC ゲルの作製を試みた．

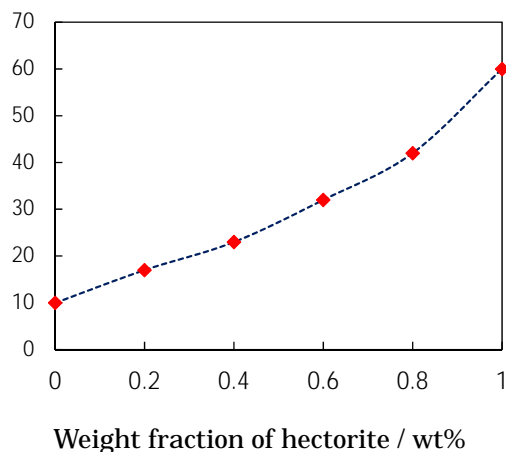


図3 混合クレイ型 NC ゲルのリタレーションのラポナイト濃度依存性

図3にモンモリロナイトにラポナイトを添加

し磁場内で調整した NC ゲルのリタレーションのラポナイト濃度による変化を示した．ラポナイト濃度の増加に伴いリタレーションが増加していることがわかる．ラポナイト単独では磁場配向しなかったことを考えると，配向したモンモリロナイトの影響を受けてラポナイトが配向したと考えられる．

本研究ではモンモリロナイトをクレイとして用いることで異方性 NC ゲルの創成に成功した．しかしながら，今回得られた NC ゲルはラポナイトで作製された NC ゲルに比べると非常に脆弱であった．これは架橋密度が小さいためであり，架橋点効果の高いラポナイトを混合する混合型 NC ゲルも調整した．混合型 NC ゲル内ではラポナイトは配向したモンモリロナイトの影響を受けて配向が誘起されていることが示唆された．現在，液晶性を有するクレイとの複合型 NC ゲルの開発や力学測定を検討を行い，高強度な異方性 NC ゲルの開発を目指す．

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Naofumi Naga, Yoshie Saito, Keiichi Noguchi, Kohki Takahashi, Kazuo Watanabe and Masafumi Yamato, Magnetic-field-induced alignment of syndiotactic polystyrene, *Polymer Journal*, 48, 709-714 (2016).

Yu Nabetani, Akino Uchikoshi, Souki Miyajima, Syed Zahid Hassan, Vivek Ramakrishnan, Hiroshi Tachibana, Masafumi Yamato, Haruo Inoue, Synthesis of double-wall nanoscrolls intercalated with polyfluorinated cationic surfactant into layered niobate and their magnetic alignment, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18, 12108-12114 (2016).

[学会発表](計7件)

Masafumi Yamato, Shoma Mochizuki, Noriyuki Hirota, Hiroyoshi Kawakami, Kohki Takahashi, Birefringence of Nanocomposite Gels polymerized in a Magnetic Field, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Field, June 15th 2016, Providence(USA)

Eizo Ushijima, Yuji Iwata, Masafumi Yamato, Patterning of nanoparticles using a magnetic modulator, 7th International Workshop on Materials Analysis and Processing in Magnetic Field, June 15th 2016, Providence(USA)

Masafumi Yamato, Kiyomasa Suzuki,

Noriyuki Hirota, Development of Anisotropic Nanocomposite Gel Using a High Magnetic Field, Pacifichem 2015, December 17th 2015, Honolulu(USA)

Masafumi Yamato, Kiyomasa Suzuki, Noriyuki Hirota, Anisotropy of Nanocomposite Gels polymerized in a Magnetic Field, International Conference of Magneto-Science 2015, 2015年10月29日, ホテルブエナビスタ松本(長野県松本市)

Eizo Ushijima, Yuji Iwata, Masahumi Yamato, Patterning of nanoparticles using a magnetic modulator having nanostructure, International Conference of Magneto-Science 2015, 2015年10月29日, ホテルブエナビスタ松本(長野県松本市)

山登正文, 鈴木健誠, 廣田憲之, 異方性ナノコンポジットゲル形成過程の複屈折その場観察, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月28日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

山登正文, 鈴木健誠, 廣田憲之, 磁場配向ナノコンポジットゲルの構造と複屈折, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月28日, 札幌コンベンションセンター(北海道札幌市)

〔図書〕(計1件)

山登正文, 磁気便覧(日本磁気学会編, 5.8.3 磁気配向), 丸善出版, p.p.888(803-815) (2016)

6. 研究組織

(1)研究代表者

山登 正文(YAMATO Masafumi)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授
研究者番号: 40244420