

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 21日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21550204

研究課題名（和文） マイクロゲルおよびその集合体を利用した新規高性能ゲルの創製

研究課題名（英文） Novel polymer gels based on phase structure
of aqueous dispersion of polymer microgels

研究代表者

竹下 宏樹 (TAKESHITA HIROKI)

長岡技術科学大学・工学部・助教

研究者番号：80313568

研究成果の概要（和文）：

代表的な感温性高分子であるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)からなるマイクロゲル分散系において、温度変化による体積充填率変化がもたらすコロイド結晶化・ガラス化挙動を主として動的・静的光散乱法により解明した。また、重合時のマイクロゲル添加による新規高強度高分子ゲル創製方法を見出した。

研究成果の概要（英文）：

Phase transition of aqueous dispersions of monodisperse poly(*N*-isopropylacrylamide) microgels was investigated. From the phase diagram drawn on the basis of the diffracted light from the dispersions, it was found that the critical crystallization volume fraction was independent of temperature, which indicates that phase transition in this colloidal system was dominated by repulsive inter-particle interaction. The relaxation dynamics of the concentrated dispersions was investigated by a dynamic light scattering technique. In *liquid* phase above the melting temperature, usual translational diffusion of the particles was observed. In contrast, the diffusion coefficient in *crystalline* and *glassy* states increased with decreasing temperature despite the increasing size of the microgels. Gels synthesized by the subsequent polymerization in the presence of the microgels had a good extension strength compared to the conventional ones without the microgels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2010年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：高分子構造・物性

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ガラス化、コロイド結晶化、ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ゲル、光散乱、高分子マイクロゲル

1. 研究開始当初の背景

これまで、高分子ゲルの高次構造を制御することにより、物理的性質の向上すなわち溶媒排出・吸収速度の改善、機械的強度の向上、ゲルへの構造色の付与などの手法が提案さ

れてきた。例えば、高分子網目に意図的に疎密を持たせることによるゲルの収縮速度の改善、ダブルネットワーク構造の構築による力学的強度の向上、無機クレーを架橋点として利用することに依る超高強度ゲルの構築、

ロタキサン構造を架橋点に用いることにより可動で応力集中を防ぐ架橋点を持つゲル（環動ゲル）の創製、ラテックス粒子が形成するコロイド結晶を鋳型とした構造色ゲル、等が有名である。いずれも、ゲルの網目構造あるいは架橋点の構造を制御することにより著しく高い性能を獲得した例で、実用上の応用もすでになされている。しかしながら、これらゲルは一般に合成過程がやや複雑であることが問題点として残る。

一方、高分子ゲルにナノスケールの構造を付与する手法として、ナノ微粒子を利用した方法が考えられる。固体コロイド分散系においては広く知られているコロイド結晶化がそれである。高分子ゲル微粒子のコロイド結晶化挙動は最近散見されているが、まだ定量的理解が進んでいるとは言いがたい。

2. 研究の目的

数百ナノメートルから数ミクロンの高分子マイクロゲルの分散・結晶化・ガラス化挙動の動力学を明らかにするとともに、マイクロゲルおよびその構造体を利用した簡便で全く新しいゲルの構造制御法を提案することを目的とした。また、上記目的を達成する過程において、高分子ゲルの架橋構造評価のための新しい架橋点密度評価方法を確立することを目的とした。具体的には以下のとおりである。

(1) サイズの揃ったマイクロゲル分散系は、ある臨界体積分率を超えると固体コロイド系と同様に構造色を持つ結晶状の配列をとる。この系の重要な特徴は、外場による膨潤度変化が粒子体積充填率変化をもたらすことである。また、分散媒と微粒子の密度差が小さいため、重力場の結晶化挙動への摂動が小さいことや、各種光による測定が容易なことも特徴である。これら特徴を利用し、コロイド結晶化のモデルとして、マイクロゲル結晶化ダイナミクスを解明する。

(2) このようにして構築されたマイクロゲル分散系の高次構造を、高分子ゲルの特性を低下させる原因である応力集中を軽減するための手法として利用する。つまり、それ自体が網目構造を持つマイクロゲル分散液にさらにモノマーを添加し重合を行うことにより、マイクロゲルを架橋点とする高分子ゲルを合成する。

3. 研究の方法

界面活性剤であるラウリル硫酸ナトリウム (SDS) 存在下で *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) およびメチレンビスアクリルアミド (MBA) を共重合することにより、単分散の粒径を有するポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPA) マイクロゲルを得た。マイクロゲル粒径の温度依存性は、動的散乱

乱法 (DLS) により測定した。また、希薄溶液における粘度測定に基づき分散液中の体積分率を求めた。

目視および紫外可視分光測定 (UV-Vis) により分散系の相図を作成した。相図に基づき、結晶化速度の温度濃度依存性を UV-Vis で測定した。さらに、ガラス化・結晶化による粒子拡散挙動の変化を DLS により追跡した。

マイクロゲル分散系にモノマーと架橋剤を加え重合を行い、マイクロゲルを架橋点とするゲルの作製を試みた。

4. 研究成果

直径が 40°C で 150nm、10°C で 320nm に変化する PNIPA マイクロゲル分散系を得た。各種濃度に調整した分散液を 40°C から急冷・保持すると、濃度・温度に依存した構造色が観察され、特定の温度・濃度領域においてはコロイド結晶化に由来する可視光の回折が見られた。急冷が深い場合には、回折光は観察されなかった。これら結果に基づき、結晶・ガラスの相図を作成した (図 1)。

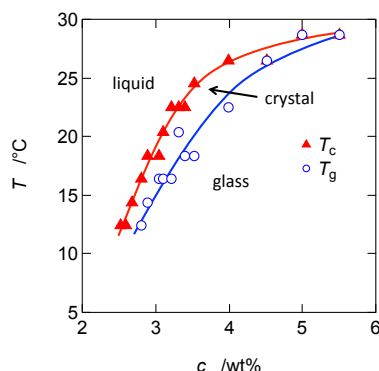


図 1 PNIPA マイクロゲル分散系の相図

希薄系における粘度測定の結果を利用し濃度を体積充填率に変換すると、結晶化する体積分率は温度に依存せず約 0.77 であり、最密充填構造を示唆した。

相図に基づき、液体状態から T_c 以下へ温度ジャンプし、結晶化速度を UV-Vis で追跡した。結晶化にともない UV-Vis スペクトルには格子定数に対応するピークが観察される (図 2)。このピーク位置 (λ /nm) は濃度の 1/3 乗に依存した。ピーク高さから見積もった結晶化度を時間に対してプロット (図 3) すると、固体コロイド分散系の無重力状態における結晶化と同様の挙動を示した。また、結晶化速度の温度依存性は、 T_c および T_g でゼロとなる釣鐘型となった。

このマイクロゲル分散系は、溶媒との屈折率差が小さく系の濁度が比較的低いため、動的散乱測定が可能であった。系が凍結 (結晶・非晶) されていない状態では散乱角度に依存しない拡散係数が観察された。結晶状態およびガラス状態においては、光散乱光強度

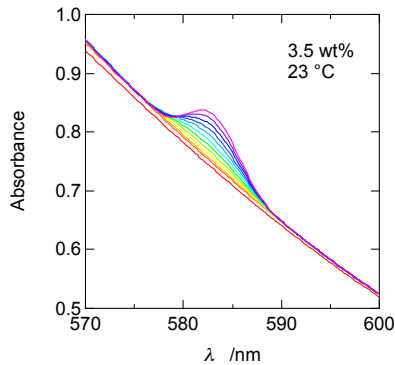


図 2 結晶化過程における UV-Vis スペクトルの時間変化。

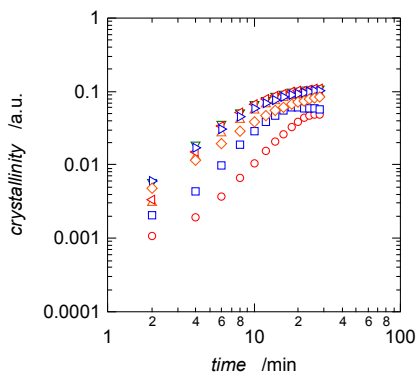


図 3 結晶度の時間変化。時間の 2 乗で増大。

にサンプル位置依存性が観察された。したがって、通常のゲルやガラス形成物質においてよく知られている「非エルゴード法」により拡散係数を求めた。その結果を体積充填率に対してプロットした結果を図 4 に示す。結晶化温度以上では、充填率増加（温度低下）にともない拡散係数は低下した。これは、粒径の増大に起因する。ところが、結晶化する充填率を迎えると、拡散係数は逆に増大した。これは、液体状態で観察されるマイクロゲルの並進拡散係数が体積分率増大とともに消失し、クラスタ内の協同拡散的な運動へと変化したものと思われる。このことは、結晶・ガラス状態における緩和曲線の解析によっても確かめられた。

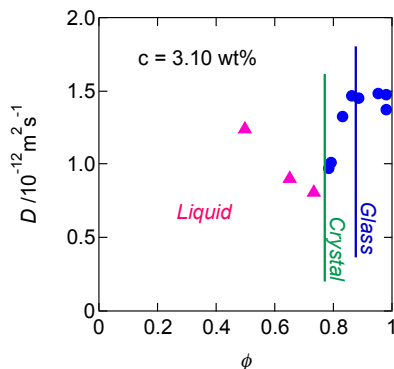


図 4 DLS で測定した見かけの拡散係数の濃度（体積充填率）依存性

モノマーおよび光開始剤を含む水溶液中でコロイド結晶を形成させ、UV 照射によるコロイド結晶固定化を試みたが、残念ながら重合によりコロイド結晶構造は消失した。コロイド結晶構造を固定化したゲルの創出にはさらなる検討が必要である。しかし、得られたゲルは通常のゲルよりも伸長強度に優れたものであり、マイクロゲルをゲル中分散する方法は、高性能ゲル作製の手法として有効であることが示された。

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）

- ① H. Takeshita, M. Sano, K. Wada, K. Tamura, K. Takenaka and T. Shiomi, “Fast Shrinking Kinetics of Poly(N-isopropylacrylamide) Hydrogels Containing a Nonionic Surfactant”, *Colloid and Polymer Science*, 査読有り, **287**(10), 1123-1129 (2009); doi:10.1007/s00396-009-2069-1
- ② H. Takeshita, K. Saito, M. Miya, K. Takenaka and T. Shiomi, “Laser Speckle Analysis on Correlation between Gelation and Phase Separation in Aqueous Methyl Cellulose Solutions”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 査読有り, **48**(2), 168-174 (2010); DOI: 10.1002/polb.21885

〔学会発表〕（計 14 件）

- ① 第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 16 日～2009 年 9 月 18 日、熊本大学黒髪キャンパス（熊本）
高分子溶液中におけるポリアクリルアミドヒドロゲルの膨潤挙動
竹下 宏樹、佐々木 博志、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 58(2), 3492(2009)
- ② 第 58 回高分子討論会、2009 年 9 月 16 日～2009 年 9 月 18 日、熊本大学黒髪キャンパス（熊本）
ポリ NIPA マイクロゲルの相挙動
竹下 宏樹、中野 将太、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 58(2), 3343(2009)
- ③ 第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会、2010 年 11 月 20-21 日、富山大学（富山）
高分子ゲルの構造不均一性における電解質モノマーの効果
松原 大介、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会講演要旨集, p. 53

- ④第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会、2010 年 11 月 20-21 日、富山大学（富山）
ポリ NIPA マイクロゲルのコロイド結晶化挙動
中野 将太、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会講演要旨集，p. 54
- ⑤第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会、2010 年 11 月 20-21 日、富山大学（富山）
線状高分子溶液中における高分子ゲルの膨潤挙動
秋澤 裕太、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
第 59 回高分子学会北陸支部研究発表会講演要旨集，p. 57
- ⑥第 59 回高分子学討論会、2010 年 9 月 15-17 日、北海道大学（札幌）
線状高分子溶液中における高分子ゲルの膨潤挙動
竹下 宏樹、秋澤 裕太、佐々木 博志、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 59(2), 3486(2010)
- ⑦第 59 回高分子学討論会、2010 年 9 月 15-17 日、北海道大学（札幌）
ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)マイクロゲル分散系の相挙動
竹下 宏樹、中野 将太、木村 謙太、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 59(2), 3155(2010)
- ⑧43rd IUPAC World Polymer Congress MACRO 2010、2010 年 7 月 11-16 日、Glasgow (UK)
Shrinking kinetics of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels containing a nonionic surfactant
Hiroki Takeshita, Midori Sano, Kotaro Wada, Keita Tamura, Masamitsu Miya, Katsuhiko Takenaka and Tomoo Shiomi
Abstract book and program of MACRO2010, A2P28
- ⑨第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26-28 日、パシフィコ横浜（横浜）
ポリ NIPA マイクロゲルのコロイド結晶化挙動
中野 将太、竹下 宏樹、加々美 雅俊、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 59(1), 1471(2010)
- ⑩第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 26-28 日、パシフィコ横浜（横浜）
ポリアクリルアミドゲルの構造不均一性とその制御
松原 大介、竹下 宏樹、佐々木 博志、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 59(1), 1472(2010)
- ⑪第 60 回高分子学会北陸支部研究発表会、2011 年 11 月 19-20 日、金沢工業大学（石川県石川郡）
ポリ NIPA マイクロゲル分散液の相転移挙動
木村 謙太、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
- ⑫第 60 回高分子学討論会、2011 年 9 月 28-30 日、岡山大学（岡山）
ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)マイクロゲル分散系の構造形成
竹下 宏樹、木村 謙太、中野 将太、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 60(2), 4489(2011)
- ⑬European Polymer Congress 2011、2011 年 6 月 26 日-7 月 1 日、Granada Congress Centre、Granada(Spain)
Colloidal crystallization of poly(N-isopropylacrylamide) microgels
Hiroki Takeshita, Shouta Nakano, Masamitsu Miya, Katsuhiko Takenaka and Tomoo Shiomi
European Polymer Congress, Book of Abstracts, p.1161
- ⑭第 60 回高分子学会年次大会、2011 年 5 月 25-27 日、大阪国際会議場（大阪）
高分子マイクロゲルのコロイド結晶化挙動
中野 将太、木村 謙太、竹下 宏樹、宮 正光、竹中 克彦、塩見 友雄
Polymer Preprints, Japan, 60(1), 876(2011)
- 〔図書〕（計 0 件）
- 〔産業財産権〕
- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://mst.nagaokaut.ac.jp/polymer/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
竹下 宏樹 (TAKESHITA HIROKI)
長岡技術科学大学・工学部・助教
研究者番号：80313568
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし