

## 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 25 年 5 月 21 日現在

機関番号：12601  
 研究種目：基盤研究(A)  
 研究期間：2010～2012  
 課題番号：22245018  
 研究課題名（和文）理想高分子網目実現に向けたポリマーネットワークの精密構造解析と不均一性制御  
 研究課題名（英文）Structural Characterization and Inhomogeneity Control of Polymer Network toward Realization of Ideal Polymer Network  
 研究代表者  
 柴山 充弘 (SHIBAYAMA MITSUHIRO)  
 東京大学・物性研究所・教授  
 研究者番号：00175390

## 研究成果の概要（和文）：

モジュールビルディング法により得られる高度に制御された網目構造を持つ“理想的”ポリマーネットワークを主たる対象とし、ゴム弾性論や高分子物理学の本質に関わる基本的事項について、特に構造と物性の相関の観点から研究を行った。研究手段には、小角中性子散乱(SANS)をはじめとし、動的光散乱(DLS)、小角X線散乱(SAXS)、力学試験、レオロジー、膨潤・収縮実験、示差熱分析(DSC)、赤外分光など、多くの構造解析、分析手段、さらには計算機シミュレーションも動員し、理想的ポリマーネットワーク Tetra-PEG ゲルをはじめ、天然ゴムやフェノール樹脂、紐状ミセルなど、さまざまな架橋系高分子の構造と物性の関連について総合的な解明をおこなった。その結果、理想ポリマーネットワークおよびその対照高分子系に対し、網目構造を分子次元で徹底的に解明するとともに、弾性率、破断強度、破断伸び、ヒステリシス挙動、膨潤度などの巨視的物性量との対応づけを行った。その結果、当初の目的としていた、応用まで視野に入れた精密高分子網目の科学を創成することができた。

## 研究成果の概要（英文）：

We focused on precisely-controlled “ideal” polymer networks prepared by the “module building” method, and investigated the structure-property relationship on fundamental problems of rubber elasticity as well as polymer physics. With the aid of various kinds of experimental methods, such as small-angle neutron scattering (SANS), dynamic light scattering (DLS), small-angle X-ray scattering (SAXS), tensile measurements, rheology, swelling/shrinking measurements, differential scanning calorimetry (DSC), infrared spectroscopy (IR), and computer simulation, we carried out intensive studies to elucidate the structure-property relationship of not only Tetra-PEG gels but also natural rubbers, phenol resins, threadlike micelles, and other systems. We succeeded in formation of precisely-controlled polymer network science.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	19,300,000	5,790,000	25,090,000
2011 年度	9,900,000	2,970,000	12,870,000
2012 年度	8,400,000	2,520,000	10,920,000
総計	37,600,000	11,280,000	48,880,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子物性、ゲル、ゴム弾性、理想網目、不均一性、ゲル化、中性子散乱

### 1. 研究開始当初の背景

2008年、我々のグループはポリエチレングリコール(PEG)からなる新規 Tetra-PEG ゲルの合成に成功し、それが欠陥の殆どない理想網目であることを力学実験や構造的観点から明らかにしてきた。しかし、まだ多くの未解決問題が残っていた。

### 2. 研究の目的

モジュールビルディング法により得られる高度に制御された網目構造を持つ“理想的”ポリマーネットワークを主たる対象とし、ゴム弾性論や高分子物理学の本質に関わる基本的事項について、特に構造と物性の相関の観点から研究を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

小角中性子散乱(SANS)をはじめとし、動的光散乱(DLS)、小角X線散乱(SAXS)、力学試験、レオロジー、膨潤・収縮実験、示差熱分析(DSC)、赤外分光、など多くの構造解析、分析手段、さらには計算機シミュレーションも動員した。

### 4. 研究成果

理想ポリマーネットワークおよびその対照高分子系に対し、構造と物性の関係の解明を行い、網目構造を分子次元で徹底的に解明するとともに、弾性率、破断強度、破断伸び、ヒステリシス挙動、膨潤度などの巨視的物性量との対応づけを行った。

### 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 41 件)

1. “High-performance ion gel with tetra-PEG network”, Fujii, K., Asai, H., Ueki, T., Sakai, T., Imaizumi, S., Chung, U., Watanabe, M., Shibayama, M., *Soft Matter*, 査読有, 8, 1756-1759(2012). 10.1039/c2sm07119c
2. “Effect of swelling and deswelling on the elasticity of polymer networks in the dilute to semi-dilute region”, Sakai, T., Kurakazu, M., Akagi, Y., Shibayama, M., Chung, U., *Soft Matter*, 査読有, 8, 2730-2736(2012). 10.1039/c2sm07043j
3. “Atomistic molecular dynamics study of cross-linked phenolic resins”, Izumi, A., Nakao, T., Shibayama, M., *Soft Matter*, 査読有, 8, 5283-5292(2012). 10.1039/c2sm25067e
4. “Anomalous volume phase transition in a polymer gel with alternative hydrophilic-amphiphilic sequence”, Kamata, H., Chung, U., Shibayama, M., Sakai, T., *Soft Matter*, 査読有, 8, 2876-2879(2012). 10.1039/c2sm25168j
5. “Structure-mechanical property relationship of tough hydrogels”, Shibayama, M., *Soft Matter*, 査読有, 8, 8030-8038(2012). 10.1039/c2sm25325a
6. “Kinetic Study for AB-Type Coupling Reaction of Tetra-Arm Polymers”, Nishi, K., Fujii, K., Chijiishi, M., Katsumoto, Y., Chung, U., Sakai, T., Shibayama, M., *Macromolecules*, 査読有, 45, 1031-1036(2012). 10.1021/ma202386k
7. “Structural Analysis of High Performance Ion-Gel Comprising Tetra-PEG Network”, Asai, H., Fujii, K., Ueki, T., Sakai, T.; Chung, U., Watanabe, M., Han, Y.S., Kim, T.H., Shibayama, M., *Macromolecules*, 査読有, 45, 3902-3909(2012). 10.1039/c2sm26072g
8. “Stress Relaxation and Hysteresis of Nanocomposite Gel Investigated by SAXS and SANS Measurement”, Nishida, T., Obayashi, A., Haraguchi, K., Shibayama, M., *Polymer*, 査読有, 53, 4533-4538(2012). 10.1016/j.polymer.2012.07.038
9. “Mechanical properties of polymer network of Tetra-PEG gel”, Sugimura, A., Asai, M., Matsunaga, T., Akagi, Y., Noguchi, H., Shibayama, M., *Polym. J.*, online., 査読有, 45, 300-306(2012). 10.1038/pj.2012.149
10. “Rubber Elasticity for Incomplete Polymer Networks”, Nishi, K., Chijiishi, M., Katsumoto, Y., Nakao, T., Fujii, K., Chung, U., Noguchi, H., Sakai, T., Shibayama, M., *J.Chem.Phys.*, 査読有, 137, 224903-1-7(2012). 10.1063/1.4769829
11. “Small-angle neutron scattering on polymer gels: phase behavior, inhomogeneities and deformation mechanisms”, Shibayama, M., *Polym. J.*, 査読有, 43, 155-163(2011). 10.1038/pj.2010.110
12. “SANS Studies on Tetra-PEG Gel under Uniaxial Deformation”, Matsunaga, T., Asai, H., Akagi, Y., Sakai, T., Chung, U., Shibayama, M., *Macromolecules*, 査読有, 44, 1203-1210(2011). 10.1021/ma102658e
13. “Precise Control and Prediction of Hydrogel Degradation Behavior”, Li, X., Tsutsui, Y., Matsunaga, T., Shibayama, M., Chung, U., Sakai, T., *Macromolecules*, 査読有, 44, 3567-3571(2011). 10.1021/ma2004234
14. “Examination of the Theories of Rubber Elasticity Using an Ideal Polymer Network”, Akagi, Y., Katashima, T., Katsumoto, Y., Fujii, K., Matsunaga, T., Chung, U., Shibayama, M., Sakai, T., *Macromolecules*,

- 査読有, 44, 5817-5821(2011).  
10.1021/ma201088r
15. "Structure and physical properties of dried Tetra-PEG gel", Nomoto, Y., Matsunaga, T., Sakai, T., Tosaka, M., Shibayama, M., Polymer, 査読有, 52, 4123-4128(2011).  
10.1016/j.polymer.2011.06.053
  16. "Dynamic light scattering and small-angle neutron scattering studies on phenolic", Izumi, A., Takeuchi, T., Nakao, T., Shibayama, M., Polymer, 査読有, 52, 4355-4361(2011).  
10.1016/j.polymer.2011.06.059
  17. "Evaluation of Topological Defects in Tetra-PEG Gels" Akagi, Y., Matsunaga, T., Shibayama, M., Chung, U., Sakai, T., Macromolecules, 査読有, 430, 488-493(2010). 10.1021/ma9019009
  18. "Nonuniformity in Cross-Linked Natural Rubber as Revealed by Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering" Suzuki, T., Osaka, N., Endo, H., Shibayama, M., Ikeda, Y., Asai, H., Higashitani, N., Kokubo, Y., Kohjiya, S., Macromolecules, 査読有, 43, 488-493(2010). 10.1021/ma9019416
  19. "Highly Elastic and Deformable Hydrogel Formed from Tetra-arm Polymers", Sakai, T., Akagi, Y., Matsunaga, T., Kurakazu, M., Chung, U., Shibayama, M. Macromol. Rapid Commun. 査読有, 31, 1954-1959(2010).  
10.1002/marc.201000286.
  20. "Rheo-SANS Studies on Shear Thickening in Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solutions", Takeda, M., Matsunaga, T., Nishida, T., Endo, H., Takahashi, T., Shibayama, M. Macromolecules. 査読有, 43, 7793-7799(2010).  
10.1021/ma101319j.
  21. "Microscopic Structure Analysis of Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solution in a Flow Field by Contrast-Variation Small-Angle Neutron Scattering", Matsunaga, T., Endo, H., Takeda, M., Shibayama, M., Macromolecules, 査読有, 43, 5075-5082(2010). 10.1021/ma100476s
  22. "Evaluation of Gelation Kinetics of Tetra-PEG Gel" Kurakazu, M., Katashima, T., Chijiishi, M., Nishi, K., Akagi, Y., Matsunaga, T., Shibayama, M., Chung, U., Sakai, T., Macromolecules, 査読有, 43, 5075-5082(2010). 10.1021/ma100176f
- [学会発表] (計 121 件)
1. Structure and Gelation Dynamics of Tetra-PEG Ion Gels, Workshop on "Trends and Perspectives in Neutron Scattering for Soft Mater and Biophysics", Shibayama, M., Tutzing, Germany (Oct. 8-11, 2012).
  2. Structure and Properties of Connectivity-Controlled Tetra-PEG Gels 'Polymeric and Self-assembling Hydrogels' From Fundamental Understanding to Applications, Shibayama, M., King's College, London, UK (Sep. 3-7, 2012).
  3. Structure and properties of tetra-PEG ion gels, Polymer Network Group Meeting 2012, Shibayama, M., Jackson Hole, Wyoming, USA (Aug. 10-18, 2012).
  4. Preparation and Structural Characterization of High-Strength Ion Gels MACRO2012, Virginia Tech in Blacksburg, Shibayama, M., Virginia, USA, (June. 24-29, 2012).
  5. Structure and Properties of Tetra-PEG Ion Gels, PP2012, Shibayama, M., Chengdu, China (June. 4-8, 2012).
  6. Exploration of Advanced Polymer Gels by Small-angle Neutron Scattering, 2011 MRS-J Meeting, Shibayama, M., Yokohama (Dec. 19 - Dec. 21, 2011).
  7. Structure and Properties of High Performance Gels Made by Module Assembling Method, 2011 MRS Fall Meeting, Shibayama, M., Boston, Massachusetts, USA (Nov. 28- Dec. 2, 2011).
  8. Rheo-SANS Studies on Structure Evolution in Polymer-particle Aqueous Solutions, 1st AOCNS, Shibayama, M., Tsukuba, Japan (Nov. 20-24, 2011).
  9. Small-Angle Neutron Scattering: a Powerful Tool for Nanostructure Characterization of Soft Materials, International Conference on Advanced Materials for Sustainable Development (ICAMN2011) Kathmandu, Shibayama, M., Nepal, (Oct. 21-23, 2011).
  10. 中性子散乱による高分子ゲルの精密構造解, Precision Analyses of Polymer Gels by Neutron Scattering Award Lectur, Annual Meeting of the Society of Polymer Science, Shibayama, M., Yokohama, Japan, (May. 26-28, 2010).
- [図書] (計 4 件)
1. Fabrication, Structure, Mechanical Properties, and Application of Tetra-PEG Hydrogels Oren Scherman and Xian Jun Loh, Eds., Shibayama, M., Sakai, T., Polymeric and Self Assembled Hydrogels: Fundamentals to Applications, Chapt. 2, RSC Publishing 2-38 (2012).
  2. "Inhomogeneous Structure and Dynamics of Condensed Soft Matter" Edited by Imae, T., Kanaya, T., Furusaka, M., and Torikai, N. Shibayama, M., Neutrons in Soft Matter, Wiley 493-516 (2011).
- [産業財産権]

○出願状況（計2件）

名称：イオン液体含有ゲルの製造方法  
発明者：鄭雄一・酒井崇匡・柴山充弘・藤井健太

権利者：国立大学法人 東京大学

種類：技術分野

番号：2012-078853

出願年月日：2012/3/30

国内外の別：国内

名称：ULTRA-HIGH STRENGTH  
INJECTABLE HYDROGEL AND PROCESS  
FOR PRODUCING THE SAME

発明者：鄭雄一、鈴木茂樹、酒井崇匡、柴山充弘、佐々木伸雄

権利者：国立大学法人東京大学、株式会社ネクスト21

種類：技術分野

番号：13/139629

出願年月日：2009/6/19

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：イオン液体含有ゲル状組成物、ゲル状薄膜、及びその製造方法

発明者：鄭雄一、酒井崇匡、柴山充弘、上木岳士、藤井健太、渡邊正義

権利者：国立大学法人東京大学、国立大学法人横浜国立大学

種類：技術分野

番号：特願 2011-198851

取得年月日：2011/9/12

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://shibayama.issp.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

柴山 充弘 (SHIBAYAMA MITSUHIRO)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号：00175390

(2)研究分担者

酒井 崇匡 (SAKAI TAKAMASA)

東京大学・工学系研究科・助教

研究者番号：70456151