

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：82121

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810131

研究課題名(和文)小角中性子散乱法を用いた高分子編目に働く僅かな水の高強度化機構の解明

研究課題名(英文) Toughness mechanism for moisture to aqueous polymer network using small angle scattering techniques

研究代表者

富永 大輝 (Tominaga, Taiki)

一般財団法人総合科学研究機構(総合科学研究センター(総合科学研究室)及び東海事業・その他部局等・研究員)

研究者番号：50513694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：2種類の水溶性高分子で構成される多孔質水溶性高分子物質は、特異的な高強度物性を示す。高精度水蒸気雰囲気制御装置を新たに開発し、これを用いて小角中性子/X線散乱法、中性子非弾性散乱法等を駆使して解析した。これにより、物質が特異的なフラクタル様の構造を有しており、水分子のが特異的に吸着する様子を明らかにした。本研究は、軽元素かつ軽量物質による高強度材料の指針、生命科学における階層構造をはじめとする基礎科学に大きな知見を与える。

研究成果の概要(英文)：A porous hydrophilic polymeric materials consisting of 2 kinds of polymer indicated the excellent high mechanical properties. A highly precise humidity control system was developed newly. Pore distribution analysis, small-angle scattering techniques and quasi-elastic neutron scattering, etc. were adopted. As results the materials possessed fractal-like structure, and a water molecule absorbed on the polymer chains in peculiar way. This research gives great knowledge to guidelines of the high-strength materials by the light-weight materials and basic life science concerning hierarchical structures.

研究分野：高分子科学、レオロジー、中性子散乱

キーワード：高分子科学 ソフトマター 水 中性子散乱 細孔分布解析 階層構造

1. 研究開始当初の背景

ソフトマターは高分子、液晶、両親媒性分子、コロイドなどの物質群の総称である。その代表である高分子は、単純な分子と同程度の大きさのモノマーが連なって巨大分子となっていて、特異な物性を発現する。タンパク質や核酸も高分子の一種である。生命現象の謎を解く上でも、バイオ・ソフトマターの構造と物性に関する理解は必要不可欠であると考えられる。

本研究では生体材料の機械強度に着目した。生体材料には、硬くて丈夫な骨に代表される骨格と、軟らかくしなやかな筋肉や臓器などの軟組織で構成されている[]。絶乾状態の生体材料はただ脆く、全く柔軟性を持たない。生体内の水には、生命に必要な栄養分などを運搬すること以外に、機械物性にも重要な働きがあると考えられる。

本研究を遂行するには僅かな水の制御が必要となる。その制御に水蒸気制御を用いた。高精度に湿度制御するための試料環境を新たに開発する必要がある。

2. 研究の目的

合成高分子ハイドロゲル中の水から作成した多孔質高分子試料(キセロゲル)はいくつか興味深い機械挙動を有している[]。室温で0~80%の湿度(RH)雰囲気下で17重量%も水を含みながら、機械強度を低下させない。これを裏付ける構造情報を取得し、構造モデルを構築する。始めに、乾燥雰囲気における構造解析を行った。ついで、高精度温湿度制御雰囲気制御システムを開発し、これを用いて、水の吸着による構造・ダイナミクス評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 高精度温湿度制御システムの構築

非延伸・延伸中の小角 X 線/中性子散乱測定、非延伸中の準弾性散乱測定を行うため、高精度湿度制御システムを開発した。中性子散乱で用いる重水蒸気、軽水蒸気の飽和水蒸気を精度高く評価することのできる仕様である必要がある。

(2) 乾燥雰囲気下における構造解析

多孔質高分子物質の乾燥体の構造評価を窒素吸着法と水銀圧入法を用いて多孔質分布解析を行った。また、走査型電子顕微鏡とレーザー顕微鏡を用いて、二次元表面モルフォロジー評価を行った。

(3) 水分子が吸着することによる静的構造解析ダイナミクス変化

X 線と中性子をプローブに用いる。X 線よりも中性子の方が水に対し敏感である。一方で、X 線を用いることにより、高分子網目構造変化を評価しやすい。このため、相補的に用いることによって明らかにする。

4. 研究成果

(1) 温湿度制御システムの構築

茨城県にある大強度陽子加速器施設(J-PARC)のパルス小角中性子散乱装置(BL15 大観)で利用可能なその場延伸/非延伸下でかつ水蒸気制御可能な中性子散乱同時測定システムを作成した。0.001 Pa 以下の真空下(湿度 0%に相当)から、真空下に水蒸気を導入し、水蒸気圧を絶対圧で制御するシステムの構築に成功した。当初は延伸器から発生するノイズに悩まされたがこれを手当することに成功した。非延伸下における湿度制御雰囲気下における中性子非弾性測定(J-PARC, BL02 DNA)湿度環境を制御した雰囲気内で機械試験測定と時分割構造同時測定が可能なシステムの最適化に成功した。

重水と軽水の飽和蒸気圧の僅かな違いを詳細に制御するために高精度の湿度が必要になる。市販の湿度センサは±2%程度が一般的であるが、ピエゾバルブとキャパシタンスゲージを用いて、室温付近で±0.1%程度の精度で相対圧(湿度)制御できる試料環境システムの開発に成功した。試料を延伸した状態でも小角中性子 X 線散乱測定が可能な試料雰囲気チャンバーも新たに設計・製作した。

(2) 乾燥雰囲気下における構造解析

試料は DN ゲルのシステムを用いた[]。acrylamide と、2-acrylamide-2-methyl propane-sulfonic acid sodium salt をラジカル重合開始剤とメチレンビスアクリルアミド(架橋剤)とともに重合した水溶性の合成高分子ゲルを作成[]し、次いでその凍結乾燥体を作成[]した。

この多孔性高分子物質は水溶性高分子で構成されているが、湿度 0~80% (含水量 0~18wt%) では、初期弾性率はゲル状態におけるものと比べておよそ 1000 倍でほぼ一定である。脱水によって、高分子鎖がガラス化することによって、機械強度が増加すること考えられるが、18 wt% もの水が吸着しても弾性率が下がらず安定である点は興味深い。そこで、この乾燥体の水を一切含まない乾燥状態における構造を窒素吸着・水銀吸着法による孔分布解析と二次元表面モルフォロジー解析を駆使して、数 nm から数百 μm の空間スケールの構造を評価した。

その結果、図 1 に示すようにこの物質は 1.7 nm から 数百 μm までの連続した開気孔を持っている。100 nm 付近と 4 μm 付近に孔径の揃った孔を有していることが分

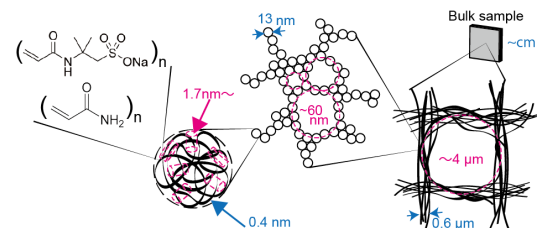


図 1 多孔質高分子物質の模式図

かった。モルフォロジー解析を合わせて考えると、 $4\mu\text{m}$ 付近の細孔壁に 100nm を有した階層構造を有していることが判明した。 100nm の孔の壁は 10nm 程度であり、高分子鎖の太さを考慮すると非常に太い。このことから、この 10nm の壁もなんらかの構造体を形成していることを示している。この物質を構成する2つの高分子鎖の間には水との間に働く相互作用よりも強い相互作用があることが分かっている[]。詳細な描像はまだ描けていないが、この相互作用に起因する高分子鎖が3次元かつ等方的かつフラクタル的に階層構造を有していることにより、先述の特異的な機械挙動を振る舞うと考えている。

3次元フラクタル構造物は、理想的には表面積と空隙容積が無限大となるため、脱臭剤や軽量構造物質などの分野で期待されている。一方で、フラクタル的な構造物を設計して製作することは非常に困難である。本物質は、ラジカル重合と凍結乾燥法によって3階層を有するナノフラクタル様物質を簡便に作成できることを示している。

(3) 水分子が吸着することによる静的構造解析ダイナミクス変化

小角 X 線/中性子散乱法を用いると、数 nm から百 nm 程度の構造について詳細な描像が得られる。先述の 100nm の網目骨格の構造の空間スケールに相当する。X 線では水素の構造情報を得られないため、高分子鎖に吸着する水分子に関する情報は乏しく、主に、高分子骨格の構造変化に関する情報が得られる一方で、中性子散乱では、軽水と重水を用いると、異なるコントラストにおける吸着水と高分子網目骨格の構造変化に関する情報が得られる。これらを相補的に用いることによって、高分子網目の構造変化、水がどのように吸着していく

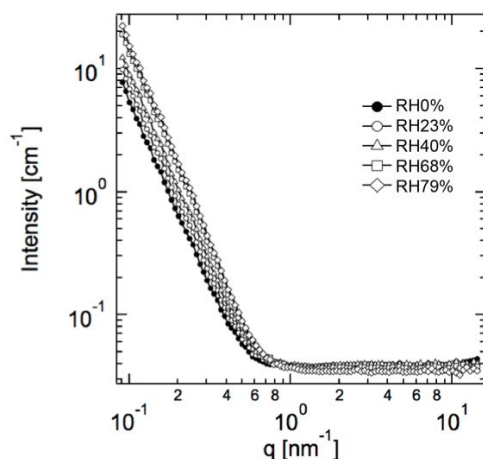


図 2 重水水蒸気による小角中性子散乱プロファイルの湿度依存性

のかについての情報を得た。

その結果、湿度 80%以下では網目骨格構造は非常に僅かであり、網目骨格は約 10nm の太さの高分子塊の連続体による網目骨格構造を形成していることが分かった。 10nm の高分子網目構造内部に水が吸着し、この網目に連続的に水分子が吸着するくらいの量の吸着となると骨格が軟化するメカニズムであることも定量的な詳細解析によって明らかになった。これにより水分子の吸着形態が階層構造に合わせて変化していく様子を明らかにすることに成功した。

中性子準弾性散乱では、高分子鎖のダイナミクスと水のダイナミクスを重水と軽水の湿度制御システムを高度化してそれぞれ分けて測定を行った。高分子塊内部の高分子・吸着水のダイナミクスをマクロ物性との間に焦点をしばって評価した。

3次元多孔構造をもった物質はしばしば負のポアソン比を有することが知られる。負のポアソン比を有する物質は、歪みに対して、復元力を発生させるような機械挙動を示すことが知られており、新規高強度材料設計が期待出来る。本物質も同様に負のポアソン比を有する可能性がある。

<引用文献>

- Physics of the human body *Springer*, 2007.
 Taiki Tominaga, et al., *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 432-436
 J.P. Gong, et al., *Adv. Mater.* 15 2003 1155.
 J.P. Gong *Soft Matter* 6 2012 2583.
 T. Tominaga, et al., *polymer* 48, 7449, 2007.
 Taiki Tominaga, et al, *J. Phys. Chem. B* 112, 3903,2007.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計9件)

- 柴田薫,高橋伸明,川北至信,松浦直人,富永大輝,山田武,蒲澤和也 “J-PARCパルス中性子源における結晶アナライザー逆転配置分光器DNA” 波紋 入門講座「中性子実験装置 J-PARC編」(14) 26, 1, pp.37-41 2016. (解説記事・査読有)
 高田慎一,鈴木淳市,大石一城,岩瀬裕希,篠原武尚,奥隆之,富永大輝,稲村泰弘,伊藤崇芳,中谷健,鈴谷賢太郎,相澤一也,大友季哉,杉山正明,新井正敏 “「中性子小角・広角散乱装置(大観)」に関して” 波紋 入門講座「中性子実験装置 J-PARC編」(1) 24, 4, pp.281-287 2014. (解説記事・査読有)
 Shota Nakano, Soken Konno, Naoto Tomita, Go Matsuba, Taiki Tominaga, Shin ichi Takata, “Gelation process of polyacrylonitrile solutions as studied using small angle neutron scattering techniques” *Microsyst Technol* 2016, 22, 1, 57-63. (原著論文・査読有) /10.1007/s00542-015-2653-x

Kaoru Shibata, Nobuaki Takahashi, Yukinobu Kawakita, Masato Matsuura, Takeshi Yamada, Taiki Tominaga, Wataru Kambara, Makoto Kobayashi, Yasuhiro. Inamura, Takeshi Nakatani, Kenji Nakajima and Masatoshi Arai. "The Performance of TOF near Backscattering Spectrometer DNA in MLF, J-PARC" Proceedings of The J-PARC Symposium 2014, *JPS Conf. Proc.* 8, 036022 (2015) (プロシーディングス・査読有) /10.7566/JSPSC.8.036022

Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Takenao Shinohara, Takayuki Oku, Taiki Tominaga, Kazuki Ohishi, Hiroki Iwase, Takeshi Nakatani, Yasuhiro Inamura, Takayoshi Ito, Kentaro Suzuya, Kazuya Aizawa, Masatoshi Arai, Toshiya Otomo, and Masaaki Sugiyama "The Design and q Resolution of the Small and Wide Angle Neutron Scattering Instrument (TAIKAN) in J-PARC" Proceedings of The J-PARC Symposium 2014, *JPS Conf. Proc.* 8, 036020 (2015) (プロシーディングス・査読有) /10.7566/JSPSC.8.036020

Go Matsuba, Masayuki Sakurai, Taiki Tominaga, and Shin-ichi Takata "Shish-kebab formation process observation using new SANS spectrometer, TAIKAN." *Proceedings of The 12th Asian Textile Conference* pp.55-60 Nov-2013. (プロシーディングス・査読有)

Taiki Tominaga, Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Kazuya Aizawa, Hideki Seto and Masatoshi Arai "Adsorption of water to double-network polymers having a hierarchical structure" *J. Physics: Conference series*, Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 502, 012058, 2014. (プロシーディングス・査読有) 10.1088/1742-6596/502/1/012058

Taiki Tominaga, Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Kazuya Aizawa, Hideki Seto and Masatoshi Arai "SANS Study of Static Structure of The Double Network Polymers" *JPS Conference Proceedings*, Proceedings of the 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), 1, 014014 2014. (プロシーディングス・査読有) /10.7566/JSPSC.1.014014

Tatsuya Hattori, Kunihiko Ishii, Taiki Tominaga, Yoshihito Osada, Tahei Tahara. "A fluorescence study on the local environment of hydrogels: Double-network hydrogels having extraordinarily high mechanical strength and its constituent single-network hydrogels" *Chemical Physics*, 419 pp.172-177, 2013. (原著論

文 ・ 査 読 有)
/10.1016/j.chemphys.2013.02.028

[学会発表](計10件)

T. Tominaga, S. Takata, J. Suzuki, T. Shinohara, T. Oku, K. Ohishi, T. Nakatani, Y. Inamura, H. Iwase, T. Ito, H. Kira, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai "SANS Study on Double-Network polymers" 12th Asia Pacific Physics Conference, 2013 July 14-19, International Conference Halls, Makuhari Messe Chiba, Japan

T. Tominaga, S. Takata, J. Suzuki, T. Shinohara, T. Oku, K. Ohishi, T. Nakatani, Y. Inamura, H. Iwase, T. Ito, H. Kira, K. Suzuya, K. Aizawa, M. Arai "SANS Study on Double-Network polymers" Light and Particle Beams in Materials Science 2013, 2013 Aug. 28-31 つくば

Taiki Tominaga, Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Kazuya Aizawa, Seto Hideki Masatoshi Arai "Water effect on Static Structure of The Double Network Polymers" International Soft Matter Conference 2013, 2013 Sep. 15-19, Rome Italy

富永大輝,高田慎一,瀬戸秀紀,相澤一也,新井正敏,鈴木淳市 "水が及ぼす高分子網目構造変化" 第61回レオロジー討論会 2013年9月25日~27日 山形大学

富永大輝,高田慎一,鈴木淳市,瀬戸秀紀,相澤一也,新井正敏 "Double Network 高分子鎖近傍の水に関する研究" 日本中性子学会第13回年会 2013年12月 千葉県柏市

T. Tominaga, S. Takata, T. Yamada, M. Matsuura, K. Shibata, J. Suzuki, K. Aizawa, H. Seto, and M. Arai "Neutron scattering study of Static structure of Double-Network polymers" The 2nd International symposium on Science at J-PARC, 2014 July 12-15 Tsukuba Ibaraki Japan

Taiki Tominaga, Shin-ichi Takata, Jun-ichi Suzuki, Kazuya Aizawa, Hideki Seto, and Masatoshi Arai "SANS study of Static structure of Double-Network polymers" Polymer Networks Group Meeting & Gel Symposium 2014, 2014 Nov. 10-14 Ito International Research Center, Tokyo, Japan

Taiki Tominaga, Shinichi Takata, Takeshi Yamada, Masato Matsuura, Kaoru Shibata "Moisture effect on mechanical strength of hydrophilic polymer network by neutron scattering" 第63回レオロジー討論会 2015年9月23日~25日 神戸大学
富永大輝,高田慎一,山田武,松浦直人,柴田薫 "Double Network キセロゲルの構造 (Hierarchical structure of DN polymers (xerogel))" 2015年度量子ビームサイエン

スフェスタ 2016年3月15日～16日つくば
国際会議場
富永大輝,高田慎一,山田武,松浦直人,柴
田薫 “小角散乱法を用いた Double
Network キセロゲルの構造解析” PF研究
会「徹底討論!小角散乱の魅力～基礎・応
用・産業利用」2016年3月30日～31日KEK
研究本館小林ホール

〔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

製作中

6. 研究組織

(1)研究代表者

富永大輝 (TOMINAGA, Taiki)

一般財団法人 総合科学研究機構 東
海事業センター 研究員

研究者番号: 50513694

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし