

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05242

研究課題名(和文) 高分子-クレイコンポジットゲルのタフネス機構の解明とアクチュエーター挙動

研究課題名(英文) Clarification of toughness mechanism for polymer-clay composite gels and the actuation behavior

研究代表者

武野 宏之 (Takeno, Hiroyuki)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：70302453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：高分子ハイドロゲル材料は様々な分野で利用されているが、力学的に脆弱であることが課題である。本研究の成果として、それを克服した力学的に壊れにくい(タフな)、クレイと高分子から成るハイドロゲルを環境への負荷が低いプロセスで作製することに成功し、そのタフネス機構の重要因子、ゲルの力学物性における高分子種の影響を明らかにした。また、開発したゲルが電気によって駆動することを見つけ、その機構を解明した。

研究成果の概要(英文)：Polymer hydrogels are utilized in various fields. However, conventional hydrogels are mechanical weak and brittle, and as a result their use often causes a serious problem in the industrial application. In this study, we succeeded in fabrication of mechanically tough hydrogels composed of clay and a polymer in a environmentally friendly process, and clarified key factors for acquisition of the mechanical toughness and influence of kinds of polymers on the mechanical properties of the hydrogels. Furthermore, we found that the hydrogels were actuated by applying an electric field, and elucidated the mechanism of the electric actuation.

研究分野：高分子物性

キーワード：クレイ、ハイドロゲル、タフネス機構、水晶振動子マイクロバランス法、コントラスト変調中性子散乱、コンポジットハイドロゲル

1. 研究開始当初の背景

合成高分子ハイドロゲルの多くは、架橋密度に不均一性を有するため、力学的に脆弱である。しかし、近年、この力学的脆弱性を克服した新規な高分子ハイドロゲルとしてクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルが注目をあびている。このコンポジットハイドロゲルは無機クレイ存在下でポリマーを重合して作製される。

そのような流れの中で、我々は圧縮やひねりなどの力学的変形に対して容易に壊れない力学的にタフなクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルを、低環境負荷なプロセス(クレイの分散剤を用いた単純混合によるプロセス)で開発することに成功した(図1)。

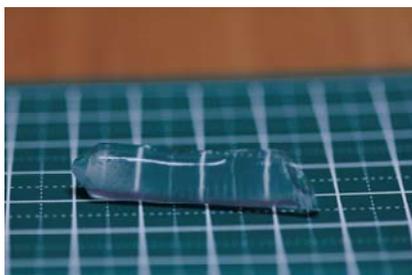


図1. クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルの折り曲げても壊れない様子を示した写真

2. 研究の目的

本研究では、主に以下の3点を明らかにすることを研究の目的とする。

- (i) 我々が開発したクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルの力学物性における、クレイ微粒子の分散性、高分子の分子量、クレイ-高分子の相互作用の効果を調査し、ゲルのタフネス機構を明らかにする。
- (ii) 力学的タフネスの機構に基づき、新規なクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルの開発・改良を目指す。
- (iii) クレイ-高分子コンポジットハイドロゲルに対して、電場を印加した際のゲルの応答性(屈曲性)を調査し、アクチュエーターとしての応用を検討する。

3. 研究の方法

(1) ハイドロゲルの力学物性調査

組成、高分子の分子量、高分子種、クレイの種類を変えて、伸長測定、圧縮測定を行い、高分子-クレイコンポジットハイドロゲルの力学物性を調査した。

(2) ハイドロゲルのクレイ-高分子間相互作用の調査

水晶振動子マイクロバランス法(QCM)を用いて、種々の高分子とクレイの相互作用を評価し、得られた結果とゲルの力学物性を比較することにより相互作用と力学物性の相関関係を調査した。水晶振動子は、水晶切片の両面に金属薄膜の電極を取り付けた素子であり、交流電場を印加するとある一定の周波数(共振周波数)で振動する。QCMは、電極に物質が付着すると、その物質の吸着質量に応じて共振周波数が減少すること、吸着形態に応じて散逸因子が変化することを利用して物質の吸着挙動を調べる測定法である。

(3) ハイドロゲルの構造調査

放射光小角X線散乱法、超小角X線散乱法、コントラスト変調小角中性子散乱法を用いてクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルの構造を調査した。

(4) ハイドロゲルの電場屈曲性

クレイ-高分子コンポジットハイドロゲルに対して、水中でゲルに電場を印加することによりその屈曲性を調査した。

4. 研究成果

(1) ハイドロゲルの力学物性調査

①クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルの力学物性(伸長性および圧縮性)における分子量効果を調査した結果、力学的にタフなゲルを作製するためには分子量が数百万以上のポリアクリル酸ナトリウムを用いなければならないことを明らかにした(図2)。

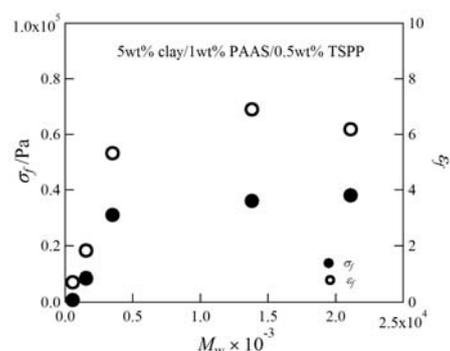


図2. クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルの破断応力 σ_b 、破断歪み ϵ_b の分子量依存性

② 分散剤の濃度、高分子濃度、クレイ濃度を変えて、クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルの力学物性を

調査した結果、クレイ濃度をコントロールすることによってゲルの固さを調節することが可能なことを示した。また、ゲルの力学物性は分散剤濃度に敏感であり、優れた力学物性を得るためには最適な分散剤濃度を用いる必要があるが、高分子濃度には比較的、力学物性は鈍感であることを示した。そして、力学物性と透過率測定分散剤濃度依存性を比較した結果、両者は密接に相関していることを明らかにした。これより、分散剤濃度が低くても高くても、クレイの力学物性が低下する原因はクレイの分散性に因ることを明らかにした。

③ クレイ-ポリアクリルアミドコンポジットハイドロゲルが 1500%以上の伸長率をもつことを示した。

④ 新たにポリエチレンオキサイドを用いたクレイ-高分子コンポジットハイドロゲルが 1000~2000%の伸長率を有することを見つけた。このゲルの伸長性の分子量効果を調査した結果、クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルと同様に、優れた伸長性を示すためには、分子量が数百万以上のポリエチレンオキサイドを用いなければならないことを明らかにした。

⑤ クレイ-ポリアクリルアミドおよびクレイ-ポリエチレンオキサイドゲルとクレイ-ポリアクリル酸ナトリウムゲルの力学物性を比較した結果、両者の弾性率は同じ程度であるが伸長率と伸長強度に違いが見られた。前者は伸長性に非常に優れているが伸長強度は低く、後者は比較的伸長強度は高いが伸長率は低いことが確かめられた。

(2) ハイドロゲルのクレイ-高分子間相互作用の調査

水晶振動子マイクロバランス法 (QCM) を用いて、種々の高分子とクレイの相互作用を調査した結果、以下の結果が得られた。

① 金電極に吸着した高分子にクレイ粒子/分散剤水溶液をフローさせたところ、クレイ粒子はポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドいずれの高分子にも吸着した。また、その吸着量は分散剤濃度の増加とともに上昇した。これらの結果より、分散剤はクレイ粒子にしっかりと吸着し、かつクレイ-高分子間に親和的な相互作用が働いていることが確かめられた。

② ①の実験において、中性高分子であるポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドに対するクレイの吸着量は、アニオン性高分子であるポリアクリル酸ナトリウムに対するクレイの吸着量よりも大きかった。この結果は、前者の高分子が面積の大きいクレイ表面に吸着しているのに対し、後者の高分子は面積の小さい正に荷電したクレイ側面に吸着していることによると考えられる。

③ 高分子に吸着したクレイ粒子に対して、更に高分子溶液をフローしたところ、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドに対しては、既に吸着したクレイ粒子が脱離した

のに対し、ポリアクリル酸ナトリウムの場合、更に高分子が吸着する結果が得られた。これらの結果より、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイドとクレイの相互作用は弱いことが確かめられた。

④ ①の実験において、分散剤濃度を変えてクレイ溶液をフローした結果、クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムの吸着形態は分散剤濃度の増加とともにポリアクリル酸ナトリウム鎖がよりコンパクトな形を取るのに対し、クレイ-ポリアクリルアミドやクレイ-ポリエチレンオキサイドの吸着形態は分散剤濃度によって大きな影響を受けなかった。この結果は、ポリアクリル酸ナトリウムはアニオン性高分子であるため、その吸着形態がアニオン性の分散剤であるピロリン酸ナトリウムイオンの量の増加とともに静電反発を緩和して高分子鎖がコンパクトな形態を取るからだと考えられる。このようにして、クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムコンポジットハイドロゲルでは静電相互作用がゲルの性質において重要なファクターであることが示唆された。

(3) ハイドロゲルの構造調査

① クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムハイドロゲルとクレイ-ポリアクリルアミドハイドロゲルの伸長下における放射光小角 X 線散乱結果を比較した結果、同じ伸長率では、後者のゲルにおけるクレイ粒子の配向度は前者のゲルのそれに比べて小さいことが示された。この結果は、クレイ-高分子間の相互作用の強さを反映していると考えられ、4. 研究成果 (2) の③を支持している。

② クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムハイドロゲルに対して、コントラスト変調小角中性子散乱実験を行い、それぞれの成分間の部分散乱関数を得た。得られた部分散乱関数の解析を行った結果、クレイ粒子周りには密度の高い高分子吸着層は形成されていないことが確かめられた。この結果は、アニオン性分散剤がクレイ粒子側面に吸着した状態では、分散剤と高分子が静電反発するためポリアクリル酸ナトリウムは密度の高い吸着層を形成できないからだと解釈された。

(4) ハイドロゲルの電場屈曲性

クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムゲルに対して、水中で電場を印加することにより屈曲性を調べた結果、以下の成果が得られた。

① 8V 程度の電圧でゲルが大きく屈曲することが示された。また、印加電圧が大きいほどゲルは大きく屈曲し、応答速度も速くなることが確かめられた。

② 屈曲のダイナミクスを調査した結果、調査したすべての印加電圧において二段階の挙動を示すことが確認された。つまり、電圧印加初期過程においては、ゲルは負極方向にわずかに屈曲し、しばらく時間が経つと反転して正極方向へ大きく移動した (図 3)。

③ ②の二段階の屈曲挙動は溶液中の pH 変化によって生じることを明らかにした。

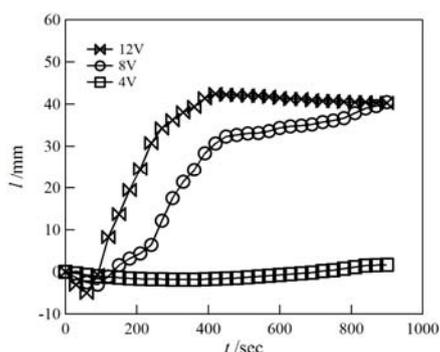


図3. 電場印加後のゲルの屈曲した距離の時間変化（正方向への屈曲を正に取っている）

(5) まとめ

クレイ-高分子コンポジットハイドロゲルのタフネス機構について、以下の知見が得られた。

① タフなハイドロゲルを得るためには、(i) クレイ粒子の分散性、(ii) 数百万以上の分子量の高分子の使用、(iii) クレイ-高分子間に親和的な相互作用が働くこと、が必要不可欠であることを明らかにした。

② クレイ-高分子間相互作用が、クレイ-高分子コンポジットハイドロゲルの力学物性における高分子種効果に強く影響を与えていることを明らかにした。クレイ-ポリアクリルアミドおよびクレイ-ポリエチレンオキシドゲルの伸長強度が低いのはこれらの高分子とクレイ間の相互作用が弱いと推定される。つまり、伸長とともに高分子-クレイ間の結合は切断されるものと考えられる。しかしながら、これらの結合は水素結合のような物理的な相互作用で起こるため、切断と再結合が同時に起こり、伸長度が非常に高くなると推定される。一方、クレイ-ポリアクリル酸ナトリウムゲルでは静電相互作用でクレイ粒子と架橋されているため、ポリアクリルアミドゲルやポリエチレンオキシドゲルに比べて結合は強く、伸長してもすぐには切断されず、破断点付近で一挙に結合が破壊されるため、伸長強度は比較的高いが、伸長度は低いと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. H. Takeno and Y. Kimura, "Molecularweight Effects on Tensile Properties of Blend Hydrogels Composed of Clay and Polymers", *Polymer* **85**, pp 47-54 (2016) (査読あり)

DOI: 10.1016/j.polymer.2016.01.008

2. H. Takeno, and C. Sato, "Effects of Molecular Mass of Polymer and Composition on the Compressive Properties of Hydrogels Composed of Laponite and Sodium Polyacrylate", *Applied*

Clay Science, **123**, pp 141-147 (2016) DOI: 10.1016/j.clay.2016.01.030 (査読あり)

3. H. Takeno, Y. Kimura and W. Nakamura, "Mechanical, Swelling and Structural Properties of Mechanically Tough Clay-Sodium Polyacrylate Blend Hydrogels", *Gels* **3**, 10, 1-10 (2017) DOI: 10.3390/gels3010010 (査読あり)

〔学会発表〕(計 9 件)

1. 武野宏之、木村有里、佐藤尋紀, 「高分子/クレイブレンドハイドロゲルの力学物性と構造」, 第 64 回高分子学会討論会, 2015 年

2. 武野宏之、工藤佳宏, 「クレイ-高分子ブレンドハイドロゲルの中性子散乱挙動」, 茨城県中性子利用促進研究会 平成 27 年度第 1 回小角散乱分科会, 2015 年

3. 武野宏之、木村有里, 「力学的にタフな高分子-クレイブレンドハイドロゲルの力学物性と構造」, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2016 年

4. 武野宏之、能田洋平、泉妻秀樹、小泉智, 「クレイ-高分子ブレンドハイドロゲルの局所構造」, 第 65 回高分子学会討論会, 2016 年

5. 武野宏之、工藤佳宏, 「高分子-クレイブレンドハイドロゲルの構造解析」, 茨城県中性子利用促進研究会 平成 28 年度小角散乱分科会, 2016 年

6. 武野宏之、能田洋平、泉妻英樹、小泉智, 「力学的にタフなクレイ-高分子ブレンドハイドロゲルの構造」, 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ, 2017 年

7. 田澤美樹、武野宏之, 「水晶振動子マイクロバランス法を用いた高分子/クレイブレンドハイドロゲルの高分子-クレイ間相互作用」, 高分子学会第 32 回群馬・栃木地区講演会, 2017 年

8. 武野宏之、藤井誠也、木村有里, 「力学的にタフなクレイ-高分子ブレンドハイドロゲルの電場応答性」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年

9. 田澤美樹、武野宏之, 「水晶振動子マイクロバランス法を用いた高分子/クレイブレンドハイドロゲルの高分子-クレイ間相互作用」, 第 66 回高分子学会年次大会, 2017 年

10. 武野宏之、能田洋平、泉妻英樹、小泉智, 「コントラスト変調中性子および放射光小角 X 散乱を組み合わせたクレイ-高分子ブレンドハイドロゲルの構造解析」, 第 66 回高分子学会討論会, 2017 年

11. H. Takeno, "Structural Studies of Mechanically Tough Clay-Polymer Blend Hydrogels Investigated by Combined Contrast Variation Small-Angle Neutron Scattering and Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering", The 5th International Conference on Polymer Processing and Characterization, 2017

〔図書〕(計 1 件)

"X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization", Chapter 13 chapter title: "Synchrotron Small-Angle X-ray

Scattering and Small-Angle Neutron Scattering Studies of Nanomaterials”, H. Takeno, p. 717-760, Editor Challa S.S.R. Kumar (2016)
〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称：自己支持性を有するハイドロゲル及びその製造方法

発明者：武野宏之、永井詩織里、中村亜理沙

権利者：国立大学法人群馬大学

種類：特許

番号：特願 2017-214002

出願年月日：2017 年 11 月 6 日

国内外の別： 国内

○取得状況 (計 1 件)

名称：ハイドロゲル形成性組成物及びそれより作られるハイドロゲル

発明者：武野宏之、中村 涉

権利者：国立大学法人群馬大学

種類：特許

番号：特許第 6276927 号

取得年月日：2018 年 1 月 19 日

国内外の別： 国内

〔その他〕

武野宏之, 「単純混合によって作製される力学的にタフなクレイ-高分子ハイドロゲル」
繊維学会誌 72, p. 467-467 (2016) (査読なし)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

武野 宏之 (TAKENO, Hiroyuki)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：70302453