

平成 21年 5月 19日現在

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2006～2008

課題番号：18205025

研究課題名（和文） 中性子散乱を基軸としたハイパーゲルのナノスコピック科学

研究課題名（英文） Nanoscopic Science of Hyper Gels Based on Neutron Scattering

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：

中性子散乱法を用いて、環境応答型ゲルや驚異的な物性を誇るハイパーゲルの精密構造解析を行い、環境応答性や物性発現メカニズムを解明した。得られた構造情報を成分高分子の分子量、および温度や圧力、濃度といった環境因子の関数で記述することで、相転移や相分離といった劇的構造変化の背景にある物理現象の本質を把握し、疎水性相互作用と圧力の関係の究明、高性能高分子ゲルの物性発現の由来や高延伸性のメカニズムの解明など、物性物理に関わる多くの有用な研究成果を挙げた。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	25,700,000	7,710,000	33,410,000
2007年度	8,500,000	2,550,000	11,050,000
2008年度	5,200,000	1,560,000	6,760,000
年度			
年度			
総計	39,400,000	11,820,000	51,220,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：中性子散乱、ゲル、高性能材料、光散乱

1. 研究開始当初の背景

近年、従来の常識を覆す物性をもつ高強度・高弾性・高延伸性・高膨潤性ゲルが相次いで開発されている。これらに共通する点は、架橋構造に新規性を導入していることである。たとえば、可動架橋点をもつ環動ゲルでは高分子鎖に沿って移動する架橋点、円板状粘土鉱物を架橋点とするナノコンポジットゲルなどがその例である。研究代表者のグループは平成16-17年度基盤研究(A)において、これら新規高分子ゲルの優れた物性の発現メカニズムを中性子小角散乱および動的

光散乱を用いて明らかにしてきた（「新規結合相関系高分子」に関する分子論的研究）

2. 研究の目的

高強度・高弾性・高延伸性・高膨潤性ゲルは、高吸水性を謳った「スーパーゲル」、環境応答性を代弁する「スマートゲル」に続く次の世代のゲルとも言うべきもので、ここでは「ハイパーゲル」と呼称する。本研究では、このハイパーゲルの「刺激と応答」を分子次元で明らかにするために、中性子散乱を機軸とした実験的研究により詳細に解析・検討し、統計力学の観点に立った「中性子散乱を基軸

としたハイパーゲルのナノスコピック科学」を展開することを目的とした。

3. 研究の方法

原子間力顕微鏡や電子顕微鏡などの実空間直接観察法とは異なり、散乱法は統計力学に密接に関係した「ゆらぎ」の測定を逆空間にて非破壊的にスペクトルという形で可能にする。したがって、散乱法は内部自由度が高く濃度揺らぎが大きいソフトマターの構造、物性、変形挙動、臨界現象、相転移などの研究に不可欠な測定手段である。特に中性子散乱は、物質透過能、空間分解能、コントラスト可変性などに優れている。本研究ではこの中性子散乱法を用いて、環境応答型ゲルや驚異的な物性を誇るハイパーゲルの精密構造解析を行い、環境応答性や物性発現メカニズムを解明することを目的として3年間の研究を行ってきた。その主たる研究は、

(1) ハイパーゲルの構造解析と変形挙動の研究、

(2) マイクロエマルション/高分子混合系のダイラタンシー挙動の研究、

(3) ナノコンポジットゲルのゲル化メカニズムの研究、

(4) ブロック共重合体水溶液の圧力誘起分離、

(5) ポリプロピレンの押し出し成型物のシカババ構造に関する研究、

(6) 膨潤可視化法を用いた天然ゴムおよび合成ゴムの構造と物性の研究、

(7) 水溶液中における生体高分子やゲル化剤のゲル化機構に関する研究、

(8) 中性子小角散乱装置の高度化、非干渉性散乱の理論的考察、

などがある。これらの研究の特徴は、実験から得られる散乱関数から単に回転半径や分子量の評価を行うだけでなく、絶対強度化した散乱強度分布に対しての理論関数フィットやべき乗解析はもとより、コントラスト変調法や膨潤可視化法などといった最新の解析手法を適用し、多くの有用な情報を取り出すという精密構造解析にある。

4. 研究成果

最近、次々に開発されている種々のハイパーゲルの優れた力学物性の発現機構を解明するため、中性子散乱手法を基軸とした研究を系統的かつ包括的に行った。構造情報を成分高分子の分子量、および温度や圧力、濃度といった環境因子の関数で記述することで、相転移や相分離といった劇的構造変化の背景にある物理現象の本質を把握し、疎水性相

相互作用と圧力の関係の究明、高性能高分子ゲルの物性発現の由来や高延伸性のメカニズムの解明など、物性物理に関わる多くの有用な研究成果を挙げた。これらの成果は3年間でオリジナル論文41報、学会発表124件（うち招待もしくは基調講演12件）におよぶ。特に、国際会議での招待講演が多く、本研究が国際的に評価されていることがわかる。その他、著書・総説は13件で専門外の読者を対象とした啓蒙活動も行った。

一方、中性子散乱の全国共同利用においては、高圧場、延伸場、流動場下などでの小角散乱実験を可能にし、さまざまな実験環境プラットフォームを提供した。今後、基礎研究のますますの充実はもとより、産業応用研究にも大きく展開していくと確信している。

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. Ikeda, Y., Higashitani, N., Hijikata, K., Kokubo, Y., Norita, Y., Shibayama, M., Osaka, N., Suzuki, T., Endo, H. & Kohjiya, S., Vulcanization: New Focus on a Traditional Technology by Small-Angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, 有, 42, 2741-2748 (2009)
2. Shibayama, M., Structure Investigation of Super-Tough Polymer Gels by Small-Angle Neutron Scattering, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 有, 78, 041008-1-041008-7 (2009)
3. Matsunaga, T., Sakai, T., Akagi, Y., Chung, U. & Shibayama, M., Structure characterization of Tetra-PEG Gel by Small-angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, 有, 42, 1344-1351 (2009)
4. Inomoto, N., Osaka, N., Suzuki, T., Hasegawa, U., Ozawa, Y., Endo, H., Akiyoshi, K. & Shibayama, M., Interaction of Nanogel with Cyclodextrin or Protein: Study by Dynamic Light Scattering and Small-angle Neutron Scattering, *Polymer*, 有, 50, 541-546 (2009)
5. Kundu, S. K., Osaka, N., Matsunaga, T., Yoshida, M. & Shibayama, M., Structural characterization of ionic gelator studied by dynamic light scattering and small angle neutron scattering, *The Journal of Physical Chemistry B*, 有, 112 16469-16477 (2008)
6. Mayumi, K., Osaka, N., Endo, H., Yokoyama, H., Sakai, Y., Shibayama, M. & Ito, K., Concentration-induced conformational change in linear polymer

- threaded into cyclic molecules, *Macromolecules*, 有, 41, 6480-6485 (2008)
7. Suzuki, T., Takeshi, K., Ikkai, F. & Shibayama, M., pH Dependence of Macroscopic Swelling and Microscopic Structures for Therm/pH Sensitive Gels Having Different Charge Distribution, *Macromolecules*, 有, 41, 9882-9889 (2008)
 8. Kundu, S. K., Matsunaga, T., Yoshida, M. & Shibayama, M., Rheological Study on Rapid Recovery of Hydrogel Based on Oligomeric Electrolyte, *J. Phys. Chem. B*, 有, 112, 11537-11541 (2008)
 9. Sakai, T., Matsunaga, T., Yamamoto, Y., Ito, C., Yoshida, R., Suzuki, S., Sasaki, N., Shibayama, M. & Chung, U., Design and fabrication of a high-strength hydrogel with ideally homogeneous network structure from tetrahedron-like macromonomers, *Macromolecules*, 有, 41, 5379-5384 (2008)
 10. Endo, H., Miyazaki, S., Haraguchi, K. & Shibayama, M., Structure of Nanocomposite Hydrogel Investigated by Means of Contrast Variation Small Angle Neutron Scattering, *Macromolecules*, 有, 41, 5406-5411 (2008)
 11. Osaka, N., Takata, S., Suzuki, T., Endo, H. & Shibayama, M., Comparison of Heat- and Pressure-Induced Gelation of -Lactoglobulin Aqueous Solutions Studied by Small-angle Neutron and Dynamic Light Scattering, *Polymer*, 有, 49, 2957-2963 (2008)
 12. Suzuki, T., Endo, H. & Shibayama, M., Analysis of surface structure and hydrogen/deuterium exchange of colloidal silica suspension by contrast-variation small-angle neutron scattering, *Langmuir*, 有, 24, 4537-4543 (2008)
 13. Abad, L., Okabe, S., Shibayama, M., Kudo, H., Saiki, S., Aranilla, C., Rellve, L. & de la Rosa, A., Comparative Studies on the Conformational Change and Aggregation Behavior of Irradiated Carrageenans and Agar by Dynamic Light Scattering, *Int. J. Biol. Macromol.*, 有, 42, 55-61 (2008)
 14. Nozue, Y., Sakurai, T., Hozumi, H., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Shibayama, M. & Matsushita, Y., Investigation of Miscibility between iPP and propylene-butene random copolymer by Small-Angle Neutron Scattering, *Macromolecule*, 有, 40, 273-277 (2007)
 15. Shibayama, M., Karino, T., Domon, Y. & Ito, K., Complementary Use of SANS and DLS Studies for Structure Analysis and Dynamics of Polymer Gels, *J. Appl. Cryst.*, 有, 40, s43-s47 (2007)
 16. Okabe, S., Karino, T., Nagao, M. & Shibayama, M., Current Status of the 32 m small-angle neutron scattering instrument, SANS-U, Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A, 有, 572, 853-858 (2007)
 17. Karino, T., Ikeda, Y., Yasuda, Y., Kohjiya, S. & Shibayama, M., Nonuniformity in Natural Rubber as revealed by SANS, SAXS, and AFM, *Biomacromolecules*, 有, 8, 693-699 (2007)
 18. Ikkai, F., Suzuki, T., Karino, T. & Shibayama, M., Microstructure of N-Isopropylacrylamide-Acrylic Acid Copolymer Gels Having Different Spatial Configurations of Weakly Charged Groups, *Macromolecules*, 有, 40, 1140-1146 (2007)
 19. Ikkai, F. & Shibayama, M., Gel-Size Dependence of Temperature-Induced Microphase Separation in Weakly-Charged Polymer Gels, *Polymer*, 有, 48, 2387-2394 (2007)
 20. Suzuki, T., Ikkai, F. & Shibayama, M., Structures and Dynamics of N-isopropylacrylamide/Acrylic Acid Copolymer Gels Prepared by Cross-linker-Free UV-Induced Polymerization, *Macromolecules*, 有, 40, 2509-2514 (2007)
 21. Ueki, T., Karino, T., Kobayashi, Y., Shibayama, M. & Watanabe, M., Difference in Lower Critical Solution Temperature Behavior Between Random Copolymers and a Homopolymer Having Solvophilic and Solvophobic Structures in an Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 有, 111, 4750-4754 (2007)
 22. Miyazaki, S., Endo, H., Karino, T., Haraguchi, K. & Shibayama, M., Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels, *Macromolecules*, 有, 40, 4287-4295 (2007)
 23. Shibayama, M., Miyazaki, S., Endo, H., Karino, T. & Haraguchi, K., Deformation Studies on Polymer-Clay Nanocomposite Gels, *Macromol. Sympo.*, 有, 256, 131-136 (2007)
 24. Kimata, S., Sakurai, T., Nozue Y., Kasahara, T., Yamaguchi, N., Shibayama, M. & Kornfield, J. A., Molecular Basis of the Shish-Kebab Morphology in Polymer

- Crystallization, Science, 有, 316, 1014-1017 (2007)
25. Osaka, N., Miyazaki, S., Okabe, S., Endo, H., Sasai, A., Seno, K., Aoshima, S., & Shibayama, M., Pressure-Induced Reentrant Micellization of Amphiphilic Block Copolymers in Dilute Aqueous Solutions, J. Chem. Phys., 有, 127, 094905-1-094905-5 (2007)
 26. Matsunaga, T. & Shibayama, M., Gel Point Determination of Gelatin Hydrogels by Dynamic Light Scattering and Rheological Measurements, Phys. Rev. E, Rapid Commun., 有, 76, 030401-1-030401-4 (2007)
 27. Shibayama, M., Kawada, H., Kume, T., Sano, T., Matsunaga, T., Osaka, N., Miyazaki, Okabe, S. & Endo, H., J. Chem. Phys., 有, 127, 144507-1-144507-7 (2007)
 28. Sadakane, K., Seto, H., Endo H. & Shibayama, M., A Periodic Structure in a Mixture of D2O/3-Methylpyridine/NaBPh4 Induced by Solvation Effect, J. Phys. Soc. Jpn., 有, 76, 113602-1-113602-3 (2007)
 29. Karino, T., Zhao, C., Okumura, Y., Kidowaki, M., Kataoka, T., Ito, K. & Shibayama, M., Sol-gel transition of hydrophobically modified polyrotaxane, Macromolecules, 有, 39, 9435-9440 (2006)
 30. Miyazaki, S., Karino, T., Endo, H., Haraguchi, K. & Shibayama, M., Clay Concentration Dependence of Microstructure in Deformed Poly (N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels, Macromolecules, 有, 39, 8112-8120 (2006)
 31. Okabe, S., Seno, K., Kanaoka, S., Aoshima, S. & Shibayama, M., Small-angle Neutron Scattering Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions, Polymer, 有, 47, 7572-7579 (2006)
 32. Osaka, N., Okabe, S., Karino, T., Hirabaru, Y., Aoshima, S. & Shibayama, M., Micro- and Macro- Phase Separations of Hydrophobically Solvated Block Copolymer Aqueous Solutions Induced by Pressure and Temperature, Macromolecules, 有, 39, 5875-5884 (2006)
 33. Karino, T., Shibayama, M., Okumra, Y. & Ito, K., SANS Study on Pulley Effect of Slide-ring Gel, Physica B, 有, 385-386, 807-809 (2006)
 34. Nagao, M., Seto, H., Ihara, D., Shibayama, M. & Takeda, T., Pressure effect on semi-microscopic structures in a nonionic microemulsion, Physica B, 有, 385-386, 783-786 (2006)
 35. Okabe, S., Fuse, C., Sugihara, S., Aoshima, S. & Shibayama, M., Structural transition in block and gradient copolymer aqueous solutions, Physica B, 有, 385-386, 756-758 (2006)
 36. Osaka, N., Okabe, S., Karino, T., Hirabaru, Y., Aoshima, S. & Shibayama, M., SANS study of hydrophobic effects on pressure-induced micro- and macrophase separations of block copolymers, Physica B, 有, 385-386, 749-751 (2006)
 37. Karino, T., Shibayama, M., Okumra, Y. & Ito, K., Slide-ring gel: Topological gel with freely movable cross-links, Physica B, 有, 385-386, 692-696 (2006)
 38. Shibayama, M., Karino, T. & Okabe, S., Distribution Analyses of Multi-modal Dynamic Light Scattering Data, Polymer, 有, 47, 6446-6456 (2006)
 39. Abad, L., Okabe, S. & Shibayama, M., Small-angle Neutron Scattering Study on Irradiated Kappa Carrageenan, Physica B, 有, 381, 103-108 (2006)
 40. Abad, L., Okabe, S. & Shibayama, M., Small-angle Neutron Scattering Study on Irradiated Kappa Carrageenan, Physica B, 有, 381, 103-108 (2006)
 41. Okabe, S., Seno, K., Kanaoka, S., Aoshima, S. & Shibayama, M., Micellization Study on Block and Gradient Copolymer Aqueous Solutions by DLS and SANS, Macromolecules, 有, 39, 1592-1597 (2006)
- 〔学会発表〕(計 12 件)
招待・基調講演のみ
1. Shibayama, M., Structure Characterization of Tetra-PEG Gel by Small-angle Neutron Scattering, Asia Science Seminar on "Frontier Science at High-Intensity Proton Accelerator J-PARC", 2008. 10.18-23, , Beijing, China
 2. Shibayama, M., KAIST Neutron Scattering on Polymer Gels, The 1st AONSA Neutron Summer School, 2008.8.18-8.22, Daejeon, Korea
 3. Shibayama, M., Precision Structural Analyses of High-Performance Polymer Gels, Macro 2008, 2008.7.29-8-4, Taipei, Taiwan
 4. 柴山充弘、高性能高分子の構造とダイナミクス、第57回高分子年次大会、2008.5.27 -30、日本
 5. Shibayama, M., Pressure- and Temperature-induced Gelation of -Lactoglobulin, Polymer Networks Group meeting, 2008.5.22-26, Larnaca, Cyprus

6. Shibayama, M., Rheo-SANS studies on shake gels, 1st International Soft Matter Conference, 2007.10.1-4, Aachen, Germany
7. Shibayama, M., Sol-gel transition of gelation hydrogels: dynamic light scattering and rheological studies, Gel Sympo2007 Polymer Gels: Fundamentals and Functional Control /7th International Gel Symposium, 2007.8.6-8, The University of Tokyo, Japan
8. Shibayama, M., Small-angle Neutron Scattering and Dynamic Light Scattering Studies on High-Performance Polymer-Nanocomposite Hydrogels., 46th Microsymposium of P.M., Prague Nanosrutced Polymers and Polymer Nanocomposites Main Lecturer, 2007.7.7-13, Prague, Czech Republic
9. Shibayama, M., Deformation Mechanisms of High Performance Gels Studied by Small-angle Neutron Scattering, Jülich Soft Matter Days 2006, 2006.11.14-17, Gustav-Stresemann-Institut Bonn, Germany
10. Shibayama, M., Deformation Studies on Polymer-Clay Nanocomposite Gels, Polymer Networks Group conference 2006, 2006.9.3-7, University of Sheffield, UK
11. Shibayama, M., Microphase Separation of Gradient Copolymer Aqueous Solutions, International Conference on polymer Physics(PP2006), 2006.6.1-5, Suzuhou, China
12. Shibayama, M., Complementary Use of SANS and DLS Studies for Structure Analysis and Dynamics of Polymer Gels, International Conference on Small-angle Scattering, 2006.7.9-13, Kyoto, Japan

〔図書〕(計 7件)

1. Shibayama, M., Springer, Small-angle Neutron Scattering on Gels Edited by P. Pecora and R. Borsali, Vol. 2, Chapt. 14, 783-832 (2008)
2. 柴山充弘, 培風館出版、21世紀の物質科学(末元徹、勝本信吾編) 分子の紐でつくるソフトマターの世界-超高強度先端材料から生体材料まで 171-184 (2008)
3. 柴山充弘, NTS出版、ゲル・イノベーション、ゲルの構造と相転移現象、高分子学会編、45-80 (2008)。
4. 山田悟史、長尾道弘、川端庸平、竹田隆義、瀬戸秀紀、遠藤仁、大坂昇、柴山充弘、吉澤秀樹、波紋、中性子スピンエコ

- 一分光器 iNSE の検出器大面積化、17, 132-135 (2007)
5. 柴山充弘、高圧力の科学と技術、中性子散乱・光散乱による高分子水溶液・ゲルの圧力誘起相分離と疎水性相互作用の研究、17, 131-143 (2007)
6. Shibayama, M., Universality and Specificity of Polymer Gels Viewed by Scattering Methods, Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, 1799-1819(2006)
7. 柴山充弘、高分子論文集、高分子ゲルの小角中性子散乱 (2006) 63, 345-359

〔その他〕

ホームページ:

<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

原口 和敏 (HARAGUCHI KAZUTOSHI)

川村理化学研究所・所長

研究者番号: 10373391

遠藤 仁 (ENDO HITOSHI)

東京大学・物性研究所・助教

研究者番号: 40447313