

令和 3 年 4 月 26 日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19113

研究課題名（和文）ゲル微粒子の超高密充填によるソフトマテリアルの高強度化・高速応答化

研究課題名（英文）Mechanical Toughening and Acceleration of Stimulus Responsiveness of Soft Materials via Densely Packing of Microgels

研究代表者

浦山 健治（Urayama, Kenji）

京都工芸繊維大学・材料化学系・教授

研究者番号：20263147

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：温度応答性ゲル微粒子を超高密充填した高分子ゲルコンポジットを作製し、ゲルの強靱化と高速応答化を検討した。コンポジットに内包するゲル微粒子濃厚ペーストのレオロジー特性と温度応答特性を明らかにした。この知見をもとにゲルコンポジットを合成し、ゲル微粒子の超高密充填状態に由来する弾性率の顕著な増加を確認した。また、温度応答性のバルクゲルでは収縮過程において表面スキン層の形成による収縮速度の低下がみられるのに対し、ゲル表面が非温度応答性高分子から成るゲルコンポジットでは内包するゲル微粒子に由来する温度応答性を示しながらも表面スキン層を形成せず、収縮相でも膨潤相と類似のキネティクスを生じることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ゲル微粒子をゲルに内包させたコンポジットゲルは過去に報告されているが、その充填率は高々40%程度であった。本研究は、微粒子どうしの接触によって変形するほど超高密充填したコンポジットゲルを創成した。超高密充填により、既往研究では見られていなかった顕著な力学補強効果と温度応答性の特異性を見出した。

研究成果の概要（英文）：Gel composites in which the microgels are densely packed are prepared. We confirmed the significant mechanical toughening via densely packing of microgels. The gel composites exhibit a volume change in response to temperature change which results from the thermo-responsiveness of the microgels. Characteristically, the gel composites do not form the hard skin layer in the initial stage of the shrinking process, while the corresponding bulk thermo-responsive gels do.

研究分野：高分子物性

キーワード：高分子ゲル ゲル微粒子 コンポジットゲル

## 1. 研究開始当初の背景

ゲル微粒子は多量の溶媒で膨潤した3次元高分子網目であり、サブ $\mu\text{m}$ から $\mu\text{m}$ の粒径をもつソフトな微粒子である。ゲル微粒子は低弾性率であり外圧に対して変形や脱膨潤するため、その懸濁液は孤立状態の粒径から見積られる体積分率( $\phi$ )が最密充填の値( $\phi_c \approx 0.65$ )を大きく超える超高密の充填状態( $\phi \approx 1$ )に濃縮することができる。このような超高密充填構造は、微粒子間に結合はないにもかかわらず、加えたひずみが臨界値(降伏ひずみ)以下であれば流動せず、固体的(弾性的)に挙動する。このような半固体的な挙動を示すゲル微粒子ペーストのレオロジー挙動が活発に研究されてきた。

ゲル微粒子とバルクゲルを複合化したコンポジットについては報告例はあるものの、その充填率は高々40%程度にすぎない。ゲル微粒子が超高密に充填された( $\phi \approx 1$ )ゲルコンポジットの物性と機能については全く報告例がない。

## 2. 研究の目的

本研究は、濃厚懸濁液中で微粒子の内部を貫通する高分子網目を *in-situ* 重合で形成させることにより、超高密充填構造が大変形下でも流動しないように固定化したソフトマテリアル(コンポジットゲル)を創製する。高い弾性をもつ超高密充填構造が、加えられた変形に対して強い抵抗として働き、マクロゲルに高弾性率・高強度化をもたらすことが期待できる。温度や pH の変化に誘起されるゲルの体積変化(溶媒の流出入)の速度は拡散支配でありゲルの長さの2乗に比例して長くなるため、ゲル微粒子(粒径: 数百 nm)はマクロゲル(mm オーダー)と比べると体積変化が格段に(約  $10^8$  倍)高速である。単一微粒子の高速応答性が集合化された状態でも維持されれば、創製するコンポジットゲルの体積変化のキネティクスは、ゲルのマクロな大きさに関係なく、構成要素である数百ナノメートルのゲル微粒子に主に支配されるため、応答性の超高速化が期待できる。本研究は、ゲル微粒子の超高密充填という(化学種によらない)物理的手法が、ゲル材料の高強度化と応答性の高速化に対して有効であることを実証し、その機構の詳細を解明することを目的とする。

## 3. 研究の方法

### <ゲル微粒子の合成とゲル微粒子ペーストのレオロジー特性>

温度応答性高分子である Poly *N*-isopropyl acrylamide 誘導体(NIPAAm など)を骨格とした粒径分布の狭いゲル微粒子を沈殿重合法で合成する。架橋剤を変量することにより、微粒子の硬さ(網目密度)を制御する。合成されたゲル微粒子の粒径、表面電荷密度、硬さを DLS、ELS、AFM 測定により定量する。コンポジットゲルに内包する超高密充填

のゲル微粒子ペーストのレオロジー特性を最適化するために、サイズや弾性率が異なるゲル微粒子混合物について検討する。

＜ゲル微粒子ペーストの温度応答特性＞

コンポジットゲルに内包する超高充填のゲル微粒子ペーストの温度応答特性を最適化するために、特に高温の収縮相で微粒子の連結構造から成るコロイドゲルの形成条件を pH やイオン強度を変数として調べる。

＜コンポジットゲルの作製＞

各ゲル微粒子の水懸濁液を超遠心装置で濃縮し、超高密状態の濃厚懸濁液を得る。濃厚懸濁液に *N,N*-dimethyl acrylamide (DAAm; マクロゲル網目の骨格成分のモノマー)、*N,N'*-methylenebis acrylamide (BIS; マクロゲル網目の架橋剤) を溶解し、in-situ 重合で PDDAm 網目を濃厚懸濁液中で形成させ、超高密充填構造が固定化されたコンポジットゲルを得る。重合法については熱開始と光開始重合を検討する。BIS 濃度などを変量することにより、微粒子の粒径、充填率、マクロ網目の硬さなどの構造パラメータの異なるコンポジットゲルを作製する。

＜コンポジットゲルの力学特性の測定と解析＞

コンポジットゲルの力学特性を引張と圧縮試験で調べる。弾性率や応力-ひずみ特性に及ぼす微粒子の充填率と硬さの影響を調べ、超高密充填構造による高強度化を明らかにする。

＜コンポジットゲルの温度応答挙動＞

温度変化で生じるコンポジットゲルの体積変化のキネティクスを評価する。同サイズの微粒子未充填ゲルや構造パラメータを変化させたコンポジットゲルの挙動を比較することにより、温度応答性の加速効果を明らかにする。

4. 研究成果

＜コンポジットゲルに内包するゲル微粒子ペーストのレオロジー解析＞

コンポジットゲルの力学特性は内包するゲル微粒子ペーストのレオロジー特性に大きく影響されると考えられる。この目的のために、サイズと弾性率の異なるゲル微粒子の混合物について弾性率と流動特性を調べ、充填様式の影響について調べた。この結果、弾性率については、粒径が等しい場合は対数混合則が、粒径が大きく異なる場合は、系に依存するパラメータを導入した Lichtnecker 混合則によって表せることがわかった (Fig. 1) [1]。

また、単体の降伏ひずみが異なる異種ゲル微粒子の混合

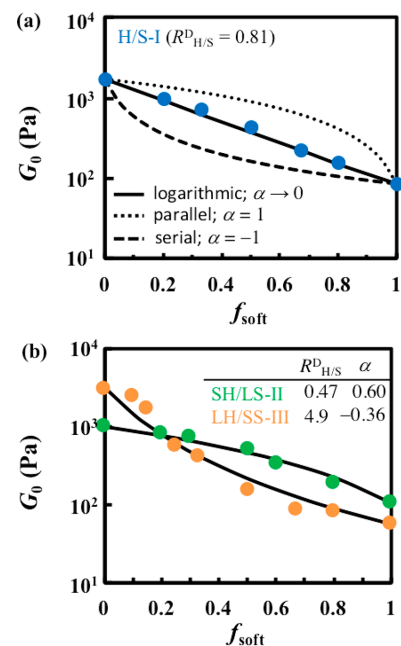


Figure 1.

物では、サイズ比が大きい場合、大粒子の隙間に小粒子が入り込む立体効果によって弾性率の組成依存性が複雑になるだけでなく、流動において二段降伏挙動を示すことが明らかになった[2]。

#### <コンポジットゲルに内包するゲル微粒子ペーストの温度応答解析>

コンポジットゲルの温度応答特性は内包するゲル微粒子ペーストの温度応答挙動に大きく影響される。特に、高温の収縮相では条件に応じて微粒子が連結したコロイドゲルを形成する。これまで不明であったコロイドゲル形成のクライテリオンの解明を行った。ゲル微粒子ペーストのレオロジー特性の温度依存性を、pH、イオン強度を変数として調べ(Fig. 2)、コロイドゲル形成の条件を明確にし、ゲル微粒子の表面電荷の適度な遮蔽が鍵であることを明らかにした[3]。

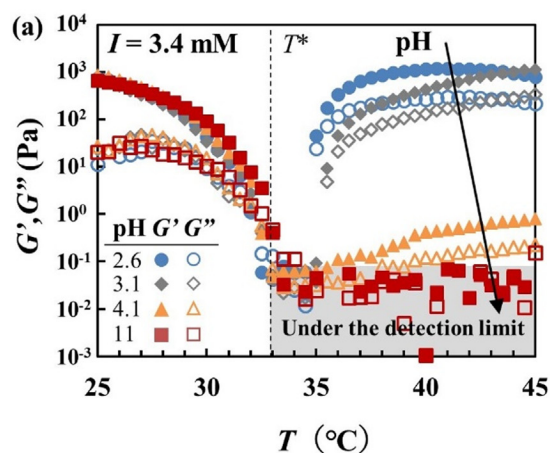


Figure 2.

#### <コンポジットゲルの作製と力学特性の充填率依存性>

ゲル微粒子の充填率( $\phi$ )を変数としたコンポジットゲルを作製し、力学特性を調べた。 $\phi$ を増加させるとコンポジットゲルの破断伸びはほぼ変化しないまま、弾性率が増加した。これは伸長性を犠牲にせずに破壊靱性を向上させたことを意味しており、本研究のコンポジット化の概念が有効であることを示している。また、弾性率は $\phi$ がランダム最密充填の閾値(約 0.6)以下の場合には $\phi$ に対してほとんど変化しなかったのに対して、閾値を越えると弾性率は $\phi$ とともに急激に増加した。これはゲル微粒子の超高充填効果がコンポジットゲルの弾性率に反映されたためと考えられる。

#### <コンポジットゲルの温度応答特性>

コンポジットゲルの膨潤・収縮過程を温度ジャンプ法によって調べた。バルクゲルでは収縮初期において表面スキン層の形成により収縮速度が低下する現象がみられ、膨潤・収縮過程のキネティクスは大きく異なっている。これに対して、コンポジットゲルでは膨潤・収縮過程のキネティクスにほとんど差はみられず、両過程の協同拡散係数はほとんど同じであった。これは、コンポジットゲルの表面は非温度応答性ゲルであるため、表面スキン層の形成が起こらないためと考えられる。膨潤・収縮過程のキネティクスに差がみられない挙動はゲル微粒子コンポジットゲルに特有の性質といえる。

#### <文献>

(1) Nakaishi, A., Minami, S., Oura, S., Watanabe, T., Suzuki, D.\*, Urayama, K.\*, “Elastic and Flow Properties of Densely Packed Microgel Mixtures with Size- and Stiffness Disparities” *Macromolecules*, **51**, 9901-9914 (2018).

(2) Minami, S., Watanabe, Y., Sasaki, Y., Minato, H., Yamamoto, A., Suzuki, D.\*, Urayama, K.\*

“Two-Step Yielding in Densely Packed Microgel Mixtures with Chemically Dissimilar Surfaces and Large Size Disparity”, *Soft Matter*, **16**, 7400-7413 (2020).

(3) Minami, S., Yamamoto, A., Oura, S., Watanabe, T., Suzuki, D.\*, Urayama, K.\*, “Criteria for Colloidal Gelation of Thermo-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Based Microgels” *J. Colloid Interf. Sci.*, **568**, 165-175 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Minami, S., Suzuki, D., Urayama, K.	4. 巻 43
2. 論文標題 Rheological Aspects of Colloidal Gels: Formation, Structure, Linear and Nonlinear Viscoelasticity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Current Opinion in Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 113-124
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cocis.2019.04.004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minami, S., Yamamoto, A., Oura, S., Watanabe, T., Suzuki, D., Urayama, K.	4. 巻 568
2. 論文標題 Criteria for Colloidal Gelation of Thermo-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide) Based Microgels	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Colloid and Interface Science	6. 最初と最後の頁 165-175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcis.2020.02.047	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minami, S., Watanabe, T., Suzuki, D., Urayama, K.	4. 巻 14
2. 論文標題 Viscoelasticity of Dense Suspensions of Thermosensitive Microgel Mixtures Undergoing Colloidal Gelation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 1596-1607
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c7sm02411h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nakaishi, A., Minami, S., Oura, S., Watanabe, T., Suzuki, D., Urayama, K.	4. 巻 51
2. 論文標題 Elastic and Flow Properties of Densely Packed Microgel Mixtures with Size- and Stiffness Disparities	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Macromolecules	6. 最初と最後の頁 9901-9914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.macromol.8b01625	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minami, S., Watanabe, Y., Sasaki, Y., Minato, H., Yamamoto, A., Suzuki, D.*, Urayama, K.	4. 巻 16
2. 論文標題 Two-Step Yielding in Densely Packed Microgel Mixtures with Chemically Dissimilar Surfaces and Large Size Disparity	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 7400-7413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0sm00366b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 浦山健治, 南沙央理	4. 巻 68
2. 論文標題 ゲル微粒子ペーストのレオロジー	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 高分子	6. 最初と最後の頁 486-488
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 浦山健治
2. 発表標題 温度応答性ゲル微粒子ペーストのレオロジー
3. 学会等名 第21回サイコロロジー研究会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	鈴木 大介  (Suzuki Daisuke)  (90547019)	信州大学・学術研究院繊維学系・准教授   (13601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------