

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 11 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360051

研究課題名(和文) やわらかさが瞬時に変化する高機能磁性ソフトマテリアルの創製と応用

研究課題名(英文) Synthesis and Application of Magnetic Soft Materials Demonstrating Drastic Magnetoelastic Behavior

研究代表者

三俣 哲 (Mitumata, Tetsu)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：80322006

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,900,000円、(間接経費) 4,170,000円

研究成果の概要(和文)：永久磁石を近づけるとプリンのように軟らかかった状態が瞬時にプラスチックのように硬くなる新素材を開発した。ゴムのような樹脂に鉄粒子を分散させたもので、磁性エラストマーと呼ばれる。硬さの変化は800倍。世界最高レベルの変化量を示す。磁場をかけると硬くなり、遠ざけると元の硬さに戻る。このような特性を持つ材料は、これまで、水を含むゲルでしか実現できなかった。本研究で初めて、大気中での使用が可能になった。磁場で硬くなるメカニズムを明らかにした。さらに棘皮動物であるナマコの硬さが変わる原理を用いて高効率化を行った。振動実験の結果、弾性率を変えることで振動を制御できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：A new magnetic responsive elastomer that demonstrates drastic and reversible changes in elastic modulus in air was obtained. The magnetic elastomer consists of polyurethane and carbonyl iron particles, which is called magnetic elastomer. The magnetic elastomer exhibited a reversible increase by a factor of 800 of the storage modulus upon a magnetic field of 500 mT, which is the highest value in the past magnetorheological soft materials. The mechanism of the drastic changes in elastic modulus was investigated and the magnetorheological property of magnetic elastomers was improved mimic to the modulus change of sea cucumber. Vibration experiments revealed that the magnetic elastomer obtained in this study has an ability to control the vibration mode by changing elastic modulus.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：高分子ゲル エラストマー 刺激応答性材料 粘弾性

## 1. 研究開始当初の背景

磁気的に粘弾性を变化させる材料の研究は流体で盛んであるが、ゲル状材料の研究例は少ない。多くの研究で、鉄微粒子とポリジメチルシロキサンなどのエラストマーが用いられている。磁気力が大きいことで鉄粒子が、弾性に富み力学的安定性に優れていることでエラストマーが用いられている。しかし、弾性率の変化量は 2.4MPa (変化率 31%)、35kPa (変化率 55%)、30kPa (変化率 77%) と多くの場合、元の弾性率の倍にも及ばない。唯一、Shiga らの研究が 30kPa (変化率 150%) 増加した例である。これらは何れも磁性微粒子間に働く磁気的相互作用を利用したものであり、変化量は材料に詰め込むことができる磁性微粒子の量により制限される。申請者はこれまで、磁性微粒子間の接触を利用して弾性率を変える新しい機構を提案し、磁性粒子とマトリクスの親和性を高めることで最大充填量をこれまでの 2 倍にできることを示した。工業的にも注目が高い材料である。磁性ソフトマテリアルは磁性微粒子を含むゲルやエラストマーなどのソフトマテリアルであり、その弾性率は磁場で变化させることができる。電気的な信号で物体の弾性率を変えることができるため、物体の触覚を遠隔操作できる。また、弾性率が変化すると、振動の共振点がずれて振動波は短時間で減衰する。本研究では、強い磁場を必要とせず、弾性率が瞬時に大きく変化し、かつドライ環境で利用できる磁性ゲルを創成し、電氣的に弾性率が制御できるシステムを構築する。研究開始当初の具体的な数値は次のとおり。応答時間: 10ms で倍の弾性率、弾性率変化量: 100 倍、駆動磁場: 300mT (永久磁石でも駆動する)。

## 2. 研究の目的

強い磁場を必要とせず、弾性率が瞬時に大きく変化し、かつドライ環境で使用できる磁性ゲルを創成し、電氣的に弾性率が制御できるシステムを構築する。

- (1) ドライ環境で使用できる磁性ソフトマテリアルを合成する。
- (2) 磁気粘弾性効果の高効率化を図る。
- (3) 弾性率の変化量に及ぼす物理化学的因子を解明する。
- (4) 振動の減衰率を計測するシステムを構築し、振動抑制効果を検証する。

## 3. 研究の方法

(1) ドライ環境で使用できる材料の合成  
水系の磁性ソフトマテリアルの弾性率は磁場を印加すると劇的に増加する (2009 年)。しかし、ドライ環境で使用できない。マトリックスをポリウレタンエラストマーに変え

ると、ドライ環境で使える材料が得られる。この際、水系ゲルのように柔らかい状態で合成することが重要である。また、ポリウレタン中で均一に分散する磁性粒子を選定することも必要である。磁性粒子の沈降を抑制し、短時間で硬化するプレポリマー法でエラストマーを合成した。

### (2) 磁気粘弾性効果の高効率化

生物の持つ高効率な機能やその構造に着目し、それを模倣した生物模倣材料 (バイオミメティックマテリアル) の開発が近年盛んに行われている。本研究では、ナマコが硬くなる性質を模倣して、磁性ソフトマテリアルの高効率化を図った。ナマコの生体構造は刺激で硬くなるキャッチ結合組織と、応力を伝達するコラーゲンの骨片からなる。骨片自体の硬さは変わらないが、柔らかい組織の中に硬い骨片が分散していることで、皮膚全体の硬さが大きく変わると考えられている。ポリウレタンエラストマーと磁性粒子からなるマトリックスを用意し、非磁性粒子である酸化亜鉛の微粒子を添加した複合粒子型磁性エラストマーを合成した。非磁性粒子の大きさを変えて、磁気粘弾性効果に及ぼす粒子径の効果、添加量の効果を考察した。

### (3) MR 効果に及ぼす物理化学的因子の解明

一般に、磁性微粒子はゲルやエラストマー中で二次粒子を形成する。二次粒子の大きさ、分布状態はマトリクスの種類や濃度に影響される。粒子とマトリクスの組み合わせを系統的に変え、分散性に及ぼす物理的因子を特定した。顕微鏡写真、CT スキャンの画像解析から、クラスターの直径、単位面積当たりのクラスター数を測定した。ゼータ電位測定により粒子の荷電状態と凝集性の相関を検討した。また、磁場中で磁性ゲルを合成し、磁性粒子の鎖密度、鎖の太さを求めた。顕微鏡写真の画像解析により行った。

磁性粒子の表面には高分子鎖が吸着している。高分子鎖の吸着量を定常流粘度測定により求めた。プレゲル溶液に磁性粒子を入れ、前後での粘度変化を測定し、高分子濃度の変化量を求めた。

電気伝導度に及ぼす磁場効果を測定し、磁性粒子の接触状態に関する知見を得た。電磁石を用いて 500mT の磁場下で抵抗率を測定した。磁束密度はテスラメーターを用いて測定した。抵抗率測定には超絶縁計を用いて直流 2 端子法により行った。印加電圧は 1~1000V。絶縁領域から半導体領域まで測定できるような電気回路を設計した。抵抗率は試料の厚さに依存すると予想される。試料の厚さを変えて実験を行った。試料の厚さは 1.5~5mm とした。

### (4) 振動抑制効果の検証

振動発生装置、加速度センサ、アンプ、オシロスコープ、小型磁場発生装置を組み合わせ、振動測定システムを自作した。加速度に及ぼす磁場効果を検証した。

#### 4. 研究成果

(1)ドライ環境で使用できる材料の合成  
カルボニル鉄はポリウレタンエラストマーで良好に分散することがわかった。エラストマーでは、磁性微粒子が動きにくくなると予想されたが、磁性ゲルと同様に巨大磁気粘弾性効果を示した。磁性微粒子の鎖構造が形成されたことを示している。フタル酸エステル系の可塑剤を用いて、可塑剤の化学構造とMR効果の相関について調査した。可塑剤にはビス(2-エチルヘキシル)フタレート(DOP)、ジメチルフタレート(DMP)、ブチルベンジルフタレート(BBP)、ジイソノニルフタレート(DINP)を用いた。磁気粘弾性効果は可塑剤の種類に依存せず、磁性エラストマーの磁場なしの弾性率のみに依存することがわかった。また、架橋剤濃度を低くすると、磁場なしの弾性率が低くなり、磁場ありの弾性率が高くなった。NCO組成(=[NCO]/[OH])0.76では変化率が更に大きくなり800倍に達した。本研究で初めて、800倍変化し、かつドライ環境で使える磁性ソフトマテリアルが得られた。この大きな変化は、現在、世界最高レベルであり、多くの雑誌で紹介された。

(2)磁気粘弾性効果の高効率化  
ナマコの生体組織を模倣した磁性エラストマーを合成し、磁気粘弾性効果を調査した。磁性エラストマーに非磁性粒子を充填すると磁気粘弾性効果は増幅された。不定形粒子では、臨界体積分率は粒子径に依存しないことがわかった。テトラポット型粒子では、ごく少量の添加で大きく増幅された。非磁性粒子で置換すると磁気粘弾性効果は低下した。不定形粒子では、30%の置換で急激に低下した。テトラポット型粒子では、常に加成則より高い磁気粘弾性効果を示した。テトラポット型粒子の形状効果により、効率的に応力の伝達が行われたと考えられる。研究結果は注目に値する論文 Editor's ChoiceとしてChemistry Lettersに掲載された(論文)

(3)MR効果に及ぼす物理化学的因子の解明  
磁性微粒子の分散性および鎖構造と磁気粘弾性効果(MR効果)の相関について検討した。天然子高分子であるカラギーナンをマトリックスとしてさまざまな磁性粒子のMR効果を測定した。磁性ゲルのMR効果は磁性粒子によって大きく異なった。カルボニル鉄(CI)、パーマロイ(FN)は大きなMR効果を示し、四三酸化鉄(IO)、バリウムフェライト(BF)はCI、FNより1桁小さくなった。レーザー回折式粒度測定、磁気測定の結果から、この大きな差

は磁性粒子の粒子径、磁気特性によるものではないことがわかった。磁場中合成した磁性ゲルの顕微鏡観察を行った。CI、FNでは細い均一な鎖で数密度が高く、IO、BFでは太い鎖が不均一に分布し、数密度が低いことが明らかになった。太い鎖が形成される原因はカラギーナンゲル中での磁性粒子の分散性に起因することがわかった。CI、FNはゲル中に均一に分散し、IO、BFは凝集し2次粒子を形成する。磁性粒子表面にはカラギーナン鎖が吸着することがわかった。IO、BFで2次粒子ができる原因は磁性粒子へのカラギーナン吸着で説明できる。以上の結果から、MR効果に及ぼす主たるパラメータは、磁場なしの弾性率、鎖の数密度であることがわかった。

#### (4)振動抑制効果の検証

弾性率の異なる数種のエラストマー(1.5kPa~20kPa)に振動を印加し、加速度を測定した。低周波領域で振動が増幅され、高周波で振動が抑制された。加速度のピークはエラストマーの弾性率が低くなるにつれて低周波に移動した。200Hzでの加速度は弾性率の一次関数で記述できた。1.5kPaのサンプルは20kPaのサンプルに比べて15分の1に振動を抑えることができた。これは磁性ソフトマテリアルで実現できるレベルであり、磁場で振動を制御できることが示された。

#### 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9件)

T. Mitsumata, S. Ohori, N. Chiba, M. Kawai, Enhancement of magnetoelastic behavior of bimodal magnetic elastomers by stress transfer via nonmagnetic particles, *Soft Matter* 査読有 9, 2013, 10108-10116, DOI:10.1039/c3sm51836a

N. Chiba, K. Yamamoto, T. Hojo, M. Kawai, T. Mitsumata, Wide-range Modulation of Dynamic Modulus and Loss Tangent for Magnetic Elastomers Containing Submillimeter Magnetic Particles, *Chemistry Letters* 査読有 42, 2013, 253-254, DOI:10.1246/cl.2013.253

S. Ohori, K. Fujisawa, M. Kawai, T. Mitsumata, Magnetoelastic Behavior of Bimodal Magnetic Hydrogels Using Nonmagnetic Particles, *Chemistry Letters* 査読有 42, 2013, 50-51, DOI:10.1246/cl.2013.50

T. Mitsumata, S. Ohori, A. Honda, M. Kawai, Magnetism and viscoelasticity of magnetic elastomers with wide range modulation of dynamic modulus, *Soft Matter* 査読有 9, 2013, 904-912, DOI: 10.1039/c2sm26717a

T. Mitsumata, A. Honda, H. Kanazawa, M. Kawai, Magnetically Tunable Elasticity for Magnetic Hydrogels Consisting of Carrageenan and Carbonyl Iron Particles, The Journal of Physical Chemistry B, 査読有 116, 2012, 12341-12348, DOI: 10.1021/jp3049372

T. Mitsumata, N. Abe, Giant and reversible magnetorheology of carrageenan/iron oxide magnetic gels, Smart Materials and Structures, 査読有 20, 2011, 124003-124006, DOI: 10.1088/0964-1726/20/12/124003

T. Mitsumata, S. Ohori, Magnetic polyurethane elastomers with wide range modulation of elasticity, Polymer Chemistry, 査読有 2, 2011, 1063-1067, DOI: 10.1039/c1py00033k

〔学会発表〕(計 20 件)

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの磁気粘弾性効果 ポリウレタン研究会 2014.2.18 愛知工業大学本山キャンパス (招待講演)

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの可変粘弾性とアクチュエータ 日本機械学 No.13-130 講習会 フルード(流体)を用いたアクチュエータ技術の最前線 2013.12.9 東京工業大学田町キャンパスイノベーションセンター (招待講演)

千葉直哉 磁性ゲルの鎖構造と磁気粘弾性効果第 23 回日本 M R S 学術シンポジウム 2013.12.9 横浜開港記念館

鈴木弘汰 ポリエーテルポリオール官能基数と磁気粘弾性効果 第 23 回日本 M R S 学術シンポジウム 2013.12.9 横浜情報文化センター

木村幸生 磁性エラストマーの磁気粘弾性効果に及ぼす可塑剤の影響 第 23 回日本 M R S 学術シンポジウム 2013.12.9 横浜情報文化センター

宮城大輔 希土類磁性粉を分散させた磁性エラストマーの磁気粘弾性効果 第 25 回エラストマー討論会 2013.12.9 京都大学桂キャンパス

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの鎖密度と磁気粘弾性効果 第 25 回エラストマー討論会 2013.12.9 京都大学桂キャンパス

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの可変弾性とその応用 応用物理学学会・磁気科学研究会 2012.11.20 京都大学益川ホール(招待講演)

大堀優 ポリウレタン磁性エラストマーの可変粘弾性 第 22 回日本 M R S 学術シンポジウム 2012.9.23 横浜ワールドポーターズ

金内俊太 ポリウレタン磁性エラストマーの磁気応力に及ぼす厚さの影響 第 22 回日本 M R S 学術シンポジウム 2012.9.23 パシフィコ横浜

本田垂斗夢 ポリウレタン磁性エラスト

マーの磁気粘弾性効果に及ぼす厚さの影響 第 21 回日本 M R S 学術シンポジウム 2011.12.20 横浜情報文化センター

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの巨大磁気粘弾性効果とその応用 第 21 回高分子ゲル研究会講座 2011.11.18 東京理科大学(招待講演)

大堀優 ナマコの複合構造を模倣した磁性エラストマーの磁気粘弾性効果 第 60 回高分子討論会 2011.9.29 岡山大学津島キャンパス

山本憲 磁性エラストマーの収縮変形挙動 第 60 回高分子討論会 2011.9.28 岡山大学津島キャンパス

千葉直哉 大粒子径磁性粒子を含む磁性エラストマーの磁気粘弾性効果 第 6 回日本磁気科学会 2011.9.27 東京大学山上会館

三俣哲 ナマコミメティック磁性エラストマーの可変粘弾性効果 日本機械学会東北支部第 47 期秋季講演会 2011.9.22 山形大学工学部

三俣哲 磁性ソフトマテリアルの可変粘弾性 第 56 回高分子夏季大会 2011.7.13 ホテルフジタ福井 (招待講演)

大堀優 磁性エラストマーの透磁率と磁気粘弾性効果 ゴム協会 2011 年年次大会 2011.5.30 東京理科大学・森戸記念館

大堀優 バイオミメティック磁性エラストマーの磁気粘弾性効果 ゴム協会 2011 年年次大会 2011.5.30 東京理科大学・森戸記念館

三俣哲 磁性ゲルの透磁率と磁気粘弾性効果 第 60 回高分子討論会 2011.5.25 大阪国際会議場

〔図書〕(計 9 件)

三俣哲 エヌ・ティー・エス刊 ゲルテクノロジーハンドブック 磁性ソフトマテリアルの機能と応用 (印刷中)

三俣哲 技術情報協会 パワーアシスト, ロボット分野における部材技術, 今後の展望, 参入の狙いどころ 磁性ソフトマテリアル~磁場で軟らかさが可変な材料~ (印刷中).

T.Mitsumata, Springer, Soft Actuators: Materials, Modeling, Applications, and Future Perspectives, Magnetic Particle Composite Gels, in press.

三俣哲 エヌ・ティー・エス刊 高分子ナノテクノロジーハンドブック 第 2 編 第 4 章 第 5 節 磁性ゲル 2014 年, 427-433.

大堀優、三俣哲 日本ロボット学会誌 磁場応答性ゲル・エラストマーの機能と応用 31, 2013 年 6 月号, 473-476.

三俣哲 技術情報協会 ゲルの作製・評価と高機能化 検討例集 磁場応答性ソフトマテリアル 2013 年 12 月.

三俣哲 化学工業 磁性ソフトマテリアルの可変粘弾性とその応用 2013 年 3 月号 74-83.

三俣哲 エヌ・ティー・エス刊 アクチュ

エータ研究開発の最前線 磁性ゲルアクチ  
ユエータと可変粘弾性 2011年8月,  
404-409.

三俣哲 ファインケミカル 磁性ソフト  
マテリアルの可変弾性 41, 9, 2012  
年,12-17.

〔産業財産権〕

出願状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

報道など

BSフジ「アトリエ・ド・加山」

2012年10月16日,23日放映

日本経済新聞「ゴム、磁石で硬く」2011年7  
月18日 科学面

ホームページ等

<http://kinou.eng.niigata-u.ac.jp/research/file/mitsumata.pdf>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三俣 哲 (MITSUMATA, Tetsu)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：80322006

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者 なし