

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410217

研究課題名(和文) 高強度・高じん性を有する微粒子/液晶複合ゲルの創製

研究課題名(英文) Development of particle/liquid-crystal composite gels with high strength and high toughness

研究代表者

山本 貴広 (Yamamoto, Takahiro)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員

研究者番号：70392678

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える液晶相構造の影響を検討し、ゲルのレオロジー特性は、液晶相に分子配列の層構造を導入すると向上し、らせん構造の導入により低下することを明らかにした。また、高分子修飾シリカ微粒子を用いて複合ゲルに高分子を導入することで、従来材料よりも貯蔵弾性率が約1桁高いゲルを得ることに成功した。このゲルは、破断と凹みの2つの損傷修復能を有することがわかった。さらに、金ナノロッドを添加することにより、近赤外光応答性を有する複合ゲルの創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：We revealed that the mechanical properties of particle/liquid-crystal composite gels were improved by introducing the layer structures of molecules into liquid-crystal phases. On the other hand, helix structure in liquid-crystal phases was found to worsen the mechanical properties of the composite gels. In addition, by introducing polymers into the composite gels, we found that the storage modulus of the composite gels was increased by an order of magnitude compared to that of the previous composite gels. The developed composite gels exhibited two self-healing abilities: spontaneous repairing of surface dents and photochemical mending of surface cracks. Furthermore, we successfully developed near-infrared-light responsive composite gels by means of a gold nanorod as an additional component.

研究分野：材料化学

キーワード：液晶 ゲル 自己修復

1. 研究開始当初の背景

液晶は、棒状あるいは円盤状の有機分子が作る特殊な液体であり、多彩な分子集合状態（液晶相）が自発的に形成される。そして、集合状態に由来する電気・光学物性の異方性と液体の流動性を利用して、主にディスプレイに応用されてきた。最近では、液晶を用いた調光ガラスが、航空機や住宅等の窓ガラスに使われるなど、省エネ・省資源や安心・安全の観点から、種々の液晶材料や部材が開発されている。これまでに我々は、新しい液晶材料として、液晶に微粒子や液滴などが分散した微粒子/液晶複合材料に着目し、液晶の自己組織化を利用した微粒子の高次凝集構造の構築と、外部刺激として光を用いた凝集構造の制御を検討してきた。そして、光刺激により分子形状が変化（光異性化）するアゾベンゼン化合物を導入した光応答性複合材料において、微粒子の二次元凝集構造の光制御を達成した。また、微粒子が3次元網目構造を構築することにより発現するゲル状態において、アゾベンゼン化合物の光異性化反応に基づくゲル-ゾル光制御と、それを利用した光修復ゲルの開発にも成功した。

液晶と同様にソフトマテリアルに属するゲルは、医療や食品などの広範な分野において利用されており、今後の更なる材料研究の進展と用途開発が期待されている。我々が最近取り組んできた、微粒子/液晶複合ゲルは、単純な混合過程のみで容易に作成可能な点で、これまでのゲルと比べて優位性をもっている。したがって、その基礎科学を進展させ、従来の材料を超えるような優れたレオロジー特性を有するゲルを創製することで、より実践的な産業応用につながる可能性を秘めている。例えば、レオロジー特性の中でも、高い貯蔵弾性率（貯蔵弾性率：材料が内部にエネルギーを貯蔵する能力に相当し、硬さを表す）と大きい限界ひずみ（限界ひずみ：ゲル状態が崩壊するせん断ひずみの値であり、丈夫さを表す）を達成することができれば、高強度・高じん性（硬くて丈夫）なゲルを作製できる。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究は、微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える液晶相構造の影響と高分子や金ナノロッドをフィラーとして添加したとき影響を解明して、高強度・高じん性なゲルを創製するとともに、フィラーの特性を活かした新機能性ゲルを開発することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える液晶相構造の影響

液晶には、分子集合状態の秩序度によって、様々な相構造が存在する。これまでの微粒子/液晶複合ゲルの研究は、液晶相の中でも最も秩序度の低いネマチック相を示す材料を

用いて行われていた。本研究では、ネマチック相構造に分子配列の層構造が導入されたスメクチック相と、キラル剤の添加により分子配列のらせん構造が導入されたコレステリック相をそれぞれ発現する材料を用いて、複合ゲルのレオロジー特性（貯蔵弾性率と限界ひずみ）に与える液晶相構造の影響を検討した。

(2) 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性と自己修復性に与える高分子添加の影響

機能性材料の開発においては、材料を構成する基本的な要素を精査するだけでなく、二次的な添加剤（フィラー）が与える効果を検討することも重要である。実際にこの観点において、ゴムやセラミックスなどでは、高分子等が添加剤として用いられている。本研究では、微粒子表面に高分子が化学的に修飾された高分子修飾微粒子を用いることにより、複合ゲルのレオロジー特性に与える高分子添加の影響を検討した。また、微粒子/液晶複合ゲルの機能である自己修復性に与える影響についても検討した。

(3) 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える金ナノロッド添加の影響と近赤外光応答性を有する自己修復ゲルの開発

複合ゲルのレオロジー特性に与えるフィラー添加の影響として、棒状の金ナノ粒子である金ナノロッドを微粒子/液晶複合ゲルに導入した際の物性評価を行った。また、フィラーの特性を活かした新機能性ゲルの創製として、金ナノロッドのフォトサーマル効果（近赤外光を吸収して熱を発生）を利用した近赤外光応答性を有する自己修復ゲルの開発を行った。

4. 研究成果

(1) 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える液晶相構造の影響

図1に、ネマチック相とスメクチック相を示す液晶をそれぞれ用いて調製した微粒子

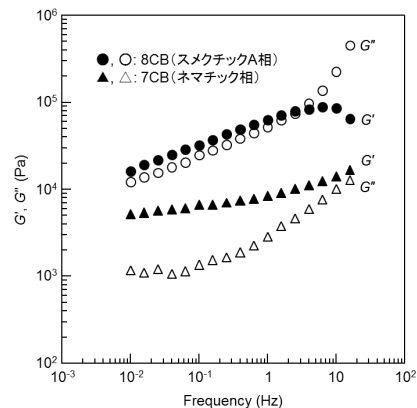


図1 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性（○、●：貯蔵弾性率；△、○：損失弾性率）に与える液晶相構造の影響（周波数依存性、25℃）

／液晶複合ゲルの弾性率の周波数依存性を示す。ネマチック相を示す液晶を用いた複合ゲルの貯蔵弾性率()は、測定周波数領域において 10^3 Paオーダーの値であった。一方、スメクチック相を示す液晶を用いた複合ゲルの貯蔵弾性率()は、 10^4 Pa オーダーであった。このことから、分子配列の層構造を有するスメクチック相を発現する液晶を用いることによって、複合ゲルの貯蔵弾性率は約1桁増加することがわかった。

一般的に、材料は硬くなると、力学的な歪みに対しては脆くなる性質がある。そこで、ネマチック相とスメクチック相を示す液晶をそれぞれ用いて調製した複合ゲルについて、動的粘弾性の歪み依存性を測定した(図2)。両試料について限界歪み(γ_c)を比較すると、ネマチック相を用いた複合ゲルは約7%であり、スメクチック相を用いたゲルでは約5%となり、ほとんど低下しなかった。このことから、微粒子／液晶複合ゲルにおいて、分子配列の層構造を有する液晶を用いると、ゲルの丈夫さ(限界ひずみ)をほとんど低下させることなく、硬さ(貯蔵弾性率)を約1桁増加できることがわかった。一般的な物理ゲルにおいては、ゲル化剤濃度の増加等により貯蔵弾性率を増加させた際、限界ひずみの低下が不可避であることから、この結果は物理ゲルの動的粘弾性に関する新しい知見であり、液晶を用いたゲルにおいてのみ達成可能なゲル物性の制御法である。

一方、ネマチック相に分子配列のらせん構造を導入したコレステリック相を発現する液晶を用いた場合には、スメクチック相における結果とは逆に、限界ひずみと貯蔵弾性率は、ネマチック相に比べて、らせん構造のピッチが短くなるにつれ低下することがわかった。これらの結果は、分子配列のミクロ凝集構造がゲルのレオロジー特性に大きな影響を与えることを示しており、ゲルのレオロジー特性は、層構造導入より向上し、らせん構造導入によって低下することを明らかにした。

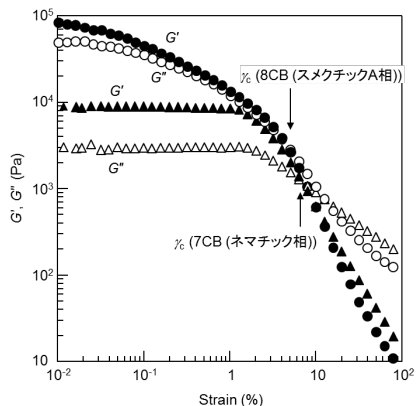


図2 微粒子／液晶複合ゲルのレオロジー特性(○、△：貯蔵弾性率；●、▲：損失弾性率)に与える液晶相構造の影響(ひずみ依存性、25℃)

(2) 微粒子／液晶複合ゲルのレオロジー特性と自己修復性に与える高分子添加の影響

高分子修飾シリカ微粒子を用いて調製した微粒子／液晶複合ゲルのレオロジー特性を測定したところ、高分子を修飾していない微粒子を用いた従来の複合ゲルに比べ、貯蔵弾性率が約1桁高い複合ゲルが得られた。また、レオロジー特性の温度依存性を測定したところ(図3)、微粒子／液晶複合ゲルは、低温側において貯蔵弾性率が $10^4 \sim 10^5$ Pa程度の硬いゲル状態と、高温側において貯蔵弾性率が $10^2 \sim 10^3$ Pa程度の軟らかいゲル状態を示した。また、硬いゲル状態においては、液晶相構造の熱転移により、不透明状態と透明状態が示し、全部で3つのゲルレオロジーレオロジーおよび熱特性に与える微粒子の添加濃度と高分子鎖の分子量の影響を詳細に検討したところ、貯蔵弾性率は、微粒子濃度の増加に対してほぼ線形に増加することが分かった。また、分子量に対しては、ある一定以上の分子量において、定常値を示すことが分かった。一方、微粒子の濃度と高分子鎖の分子量が小さいとき、ゲルの熱安定性は著しく低下することを明らかにした。

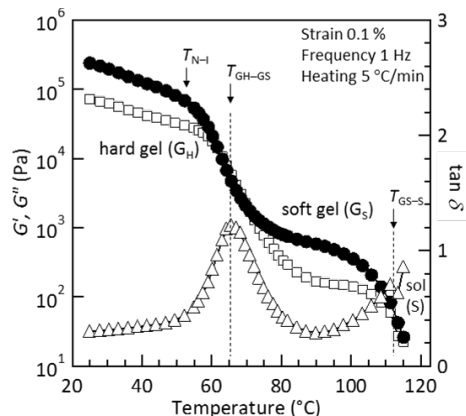


図3 高分子修飾シリカ微粒子を用いた微粒子／液晶複合ゲルのレオロジー特性(○：貯蔵弾性率；□：損失弾性率；△：損失正接)に与える温度の影響

従来の材料は塑性変形特性を示すため、表面の変形を自律的に復元することが不可能であったが、今回開発した材料は、液晶による高分子鎖の可塑化により、高分子鎖が部分的にゴム状態となり、弾性変形を示すようになった。これにより、表面に変形が生じた際に、変形の自律的復元能を発現した。さらに、光応答性材料を組み合わせることによって、ゲル-ゾル光転移を利用した表面破断の光修復も可能であり、表面変形の復元と表面破断の修復の両方の損傷修復が可能な従来にない自己修復ゲルを創製することができた(図4)。

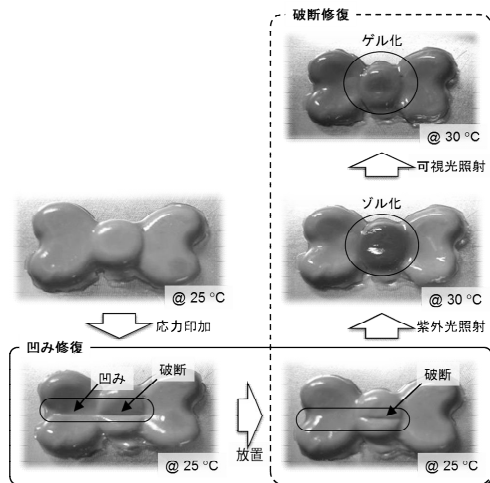


図 4 表面変形の復元と表面破断の修復の両方の損傷修復が可能な自己修復ゲル

(3) 微粒子/液晶複合ゲルのレオロジー特性に与える金ナノロッド添加の影響と近赤外光応答性を有する自己修復ゲルの開発

金ナノロッドをフィラーとして添加した微粒子/液晶複合ゲルのレオロジーおよび熱物性に与える金ナノロッドの添加量の影響を検討したところ、今回検討を行った金ナノロッドの添加量範囲では力学および熱物性に大きな影響は無いことを確認した。金ナノロッドのフォトサーマル効果を利用した近赤外光照射によるゲル-ゾル転移を誘起することで、破断修復が可能な新規自己修復ゲルを開発することができた。金ナノロッドを用いると、ゲルのレオロジーおよび熱物性を変化させることなく近赤外光応答性の付与が可能であることが分かった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計6件)

Yuki Kawata, Takahiro Yamamoto, Hideyuki Kihara, Kohji Ohno, Dual Self-Healing Abilities of Composite Gels Consisting of Polymer-Brush-Afforded Particles and an Azobenzene-Doped Liquid Crystal, *ACS Applied Materials and Interfaces*, 査読有、7、4185 (2015)
DOI: 10.1021/am5084573

Takahiro Yamamoto, Yuki Kawata, Hideyuki Kihara, Masaru Yoshida, Helical-structure-induced softening of particle/liquid-crystal composite gels, *Transaction of the Materials Research Society of Japan*, 査読有、40、335 (2015)
DOI: 10.14723/tmrsj.40.335

山本貴広、川田友紀、木原秀元、凹みと

破断を修復することが可能な新規自己修復材料の開発、*プラスチックエージ*、査読無、62、86 (2015)
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40020719647>

山本貴広、川田友紀、吉田勝、光修復性塗料への応用を目指した液晶性光応答ゲルの開発、*塗装工学*、査読無、49、34 (2014)
<http://ci.nii.ac.jp/naid/40019998952>

Takahiro Yamamoto, Masaru Yoshida, Contrasting roles of layered structures in the molecular assembly of liquid crystal matrices on the viscoelastic properties of microparticle/liquid crystal composite gels leading to rigidification and destabilization, *Journal of Colloid and Interface Science*, 査読有、397、131 (2013)
DOI: 10.1016/j.jcis.2013.01.039

〔学会発表〕(計19件)

山本貴広、光のチカラで傷も凹みも治せる自己修復材料を目指して、第5回CSJ化学フェスタ2015、平成27年10月14日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

川田友紀、山本貴広、木原秀元、大野工司、ポリマーブラシ付シリカ微粒子と液晶を用いた光応答性自己修復材料の開発、第64回高分子討論会、平成27年9月16日、東北大学川内キャンパス(宮城県仙台市)

川田友紀、山本貴広、木原秀元、大野工司、高分子修飾微粒子と光応答性液晶からなる物理ゲルの自己修復材料への応用、2015年日本液晶学会討論会、平成27年9月8日、東京工業大学すずかけ台キャンパス(神奈川県横浜市)

山本貴広、木原秀元、表面損傷の光修復が可能な液晶性ソフトマテリアルの開発、日本学術振興会 情報科学用有機材料第142委員会研究会、平成26年7月16日、東京理科大(東京都新宿区)

山本貴広、川田友紀、吉田勝、液晶相構造の多様性を活かした微粒子/液晶複合ゲルの力学物性変調：液晶分子配列への層構造導入の影響、2013年日本液晶学会討論会、平成25年9月8日、大阪大学豊中キャンパス(大阪府豊中市)

〔産業財産権〕
出願状況(計3件)

名称：ゲル材料、ゲル材料の製造方法及びゲル材料の使用方法
発明者：山本貴広、大野工司
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-102578
出願年月日：平成 26 年 5 月 16 日
国内外の別： 国内

名称：ゲル材料、ゲル材料の製造方法及びゲル材料の使用方法
発明者：山本貴広、大野工司
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-102582
出願年月日：平成 26 年 5 月 16 日
国内外の別： 国内

名称：近赤外光応答性ゲル材料及び該ゲル材料を用いた自己修復性材料並びに自己修復方法
発明者：山本貴広、武仲能子
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2014-102578
出願年月日：平成 26 年 9 月 17 日
国内外の別： 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 貴広 (YAMAMOTO, Takahiro)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・主任研究員
研究者番号：70392678

(2) 研究分担者

吉田 勝 (YOSHIDA, Masaru)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・副研究部門長
研究者番号：40344147

木原 秀元 (KIHARA, Hideyuki)
産業技術総合研究所・機能化学研究部門・研究グループ長
研究者番号：60282597

(3) 研究協力者

川田 友紀 (KAWATA, Yuki)