コンポジットゲルのレオロジー特性

三 俣 哲*

1. はじめに

磁場を印加するとやわらかさが変化するゲルがある。磁性ゲルである¹⁾。これは高分子網目に磁性流体を分散させたコンポジットゲルである。コンポジットゲルの概念図を図1に示す。コンポジットゲルは、一般に溶媒を含んだ高分子網目と無機微粒子から成る。他にも電場応答性を示す液晶コンポジットゲルや、高分子と液体電解質の混合物であるゲル電解質などもコンポジットゲルと呼ばれている。

このほかにも二種類以上の合成または天然高分子からなるゲル、合成高分子と天然高分子からなるゲルもコンポジットゲルと呼ばれる。二種類以上の天然高分子からなるコンポジットゲルの研究には、食品関連のものが多く見られる。ゲル化のレオロジー研究、食感に関する研究などがある。天然高分子と合成高分子からなるコンポジットゲルには、表面特性の制御により昆布などの海洋生物の付着を抑制するものがある²⁾。コンポジット化することにより単一成分では実現できない機能を有するゲルが得られている。また、これらの機能を比較的容易に実現できるということもコンポジットゲルの大きなメリットである。

材料の力学的性質を改善することは、金属、セラミクス、プラスチックに限らずゲルの分野でも重要な研究課題である。ゲルは多量の溶媒で膨潤した物質であるため一般に力学的に脆く、その応用は制限されている。この脆さを改善する方策として、ゲルを構成している高分子に構造規則性を付与すること、無機微粒子と複合化することなどが検討されてきた。こういった試みのなか、近年、ゲルの力学的性質を大幅に改善したコンポジットゲルが登場した。粘土鉱物を含ませたクレイゲルである。

本稿では、このクレイゲルと、磁場に応答するコンポジットゲルである磁性ゲルを紹介する。

2. コンポジットゲルのレオロジー特性

2.1 クレイゲル

一般の化学架橋ゲルでは、架橋点がランダムに分布し、架橋点間分子量の分布も幅広くなる。このような構造のゲルを延伸すると、架橋点間分子量が短い順に応力集中が起

図1 コンポジットゲルの概念図

き、マクロな破断を誘起する。ゲルの脆さを克服するためには、この応力を分散することが重要になる。架橋による束縛がなく、均一な構造をもつ高強度のゲルが報告されている。ポリイソプロピルアクリルアミド (PNIPAAm) と層状粘土鉱物である合成ヘクトライトからなる有機/無機ネットワーク構造を有するナノコンポジットゲル (NC ゲル) である³⁾。ヘクトライトを水溶液中で微分散させ、その溶液中で NIPAAm モノマーを in situ ラジカル重合している。このゲルは、クレイ層が超多官能架橋剤として働き隣接するクレイ層とそれを結合する高分子鎖からなる構造を持つと考えられている⁴⁾ (図2左)。クレイと高分子鎖の結合は、イオン結合や水素結合などの非共有結合であると考えられている。これは分子レベルのマイクロエキパンダー構造と呼ばれている。この特殊な構造では、前述の応力集中が起きにくく、高強度が実現できる。クレイ濃度を変化させると架橋点間距離が、高分子濃度を変化させると架橋密度が変化する。図2右にこの NC ゲルの強度、弾性率、破断伸びのクレイ濃度依存性を示す⁵⁾。最も驚く結果は、どのクレイ濃度でも破断伸びが1000% 以上になるということである。破断強度はクレイ濃度とともに増加し、最高で300 kPa に達する。メチレンビスアクリルアミドなどの二官能性有機架橋剤で化学架橋された PNIPAAm ゲルは、破断ひずみ30%、破断強度15 kPa と非常に脆い。応力-ひずみ曲線では、数百%まではアフィン変形に対応した曲線を示し、その後非ガウスの振舞いになる。応力-ひずみ曲線でヒステリシスは現れるが、永久ひずみは小さい。また、これらの特性はポリマー濃度でも変化する。良く伸びるという特性を維持したまま、力学特性を制御でき

* Mitsumata, Tetsu
山形大学工学部機能高分子工学科
米沢市城南 4-3-16 (〒992-8510)
2006. 3. 22 受理

クレイナノコンポジット

図2 ポリ N-イソプロピルアクリルアミド/クレイナノコンポジットゲルの架橋構造と力学物性

ることを示す。NC ゲルでは、破壊エネルギーを化学架橋したゲルの 1000 倍以上にできると考えられている。力学物性値だけを見るとゴムやエラストマーを想像するが、NC ゲルの含水率はおよそ 90% である。

その他のコンポジットゲルについて簡単に紹介する。架橋点の構造に着目し高強度を達成した例では、環動ゲル(トポロジカルゲル)がある⁶⁾。シクロデキストリン環で架橋された部位が滑車のように振舞って、伸張比 19 倍と優れた力学特性を示す。応力-ひずみ曲線でヒステリシスを示さないのも大きな特徴である。このゲルの中性子散乱による構造解析については文献^{7),8)}を参照されたい。また、相互侵入網目 (IPN) 構造を持つゲルで、高強度化が達成された報告も新しい⁹⁾。

2.2 磁性ゲル

磁性ゲルは磁性流体や強磁性微粒子を含ませたコンポジットゲルで、磁場に応答する刺激応答性高分子ゲルである。刺激応答性高分子ゲルは一般に、ゲルに刺激を与える接点を必要とする。しかし磁性ゲルでは、外部刺激が磁場なので接点を必要とせず応用範囲が広い。

磁場に応答して物質の粘弾性が変化することを磁気粘性効果 (magnetorheological effect) といい、これらの材料はその頭文字をとって MR 材料と呼ばれている。一方、電場に応答して粘弾性が変化することを ER (electrorheological) 効果という。MR や ER 材料は電氣的にレオロジー的性質を制御することができる。MR 材料には鉄の微粒子を充填させたシリコンエラストマーがある¹⁰⁾。このエラストマーは、27 kA/m の磁場中で合成されたもので、充填させた鉄微粒子は磁場方向に柱状の構造 (カラム構造) を形成する。さらに 59 kA/m の磁場を印加すると、弾性率が 30 MPa (150%) 増加する。弾性率が変化するメカニズムは、磁性体間に働く磁氣的相互作用によるもので、磁性体間ではミクロスコピックな凝集力が働くためと考えられている。磁場をオン・オフすると、それに同期して弾

性率が可逆的に変化する。

振動力学によると、弾性率が 150% 変化すると材料の固有振動数は 58% 高周波数側へシフトする。このシフト量は振動制御材料として充分であるが、マトリクスの弾性率を低くすることで、充填させている磁性微粒子の飽和磁化を大きくすることで更に優れた振動制御材料が得られると考えられる。多量の溶媒で膨潤するゲルでは、マトリクスの弾性率を 10³ Pa オーダーまで低くすることができる。磁性流体で膨潤した PVA ゲルの弾性率測定によると、弾性率は磁場により増加する。しかし、2 kOe の磁場中でもおよそ 20% の増加に留まる¹¹⁾。変化率が小さい原因として磁化の大きさが小さいことが考えられる。飽和磁化を大きくする方法は、粒子サイズが磁性流体より大きい強磁性微粒子をゲルに充填させることである。磁性流体は 10 nm 程度の粒子径をもち、超常磁性を示す。飽和磁化は強磁性微粒子に比べて小さく、磁気ヒステリシスを示さない。強磁性微粒子は 100 nm 以上の粒子径をもち、飽和磁化や残留磁化が大きく、ゲルに充填できる量も多い。従って、磁化の総和は磁性流体に比べて遥かに大きくなる。筆者らは、強磁性微粒子を充填させたゲルを対象試料に選び、残留磁化と粘弾性の相関について系統的に研究した。

強磁性微粒子であるバリウムフェライトを含ませた PVA ゲルの弾性率に及ぼす磁化効果を調べた。10 MHz での縦波超音波の音速測定から弾性率を見積もった。磁化させたあとのゲルの音速は、磁化させる前の音速に比べておよそ 2 m/s 速くなる^{11)~13)}。これは、磁化させることにより縦波弾性率が ~0.3% 増加することを示唆している。ミクロスコピックな領域でも、磁化による弾性率の変化が起きていると考えられる。また、この弾性率の変化は磁化方向に依存する。周波数 0.1 Hz~100 Hz での貯蔵弾性率測定からも同様の結果が得られている¹⁴⁾。また、磁化させる前後でゲル中の微粒子のモルフォロジーに変化が無いことがわかった。

図3 磁性ゲルと磁性微粒子を含まないゲルの貯蔵弾性率とひずみの関係 ($f=1$ Hz). オフセットひずみは3%で、圧縮による測定結果である。磁化させる前に複素弾性率を測定し、磁束密度1 (T) の磁場中にゲルを30秒間置き、ゲルを磁化させている。その後、再び弾性率を測定した。

マトリクスをPVAから天然高分子であるκ-カラギナンに変えると、全く異なる磁化効果を示す^{15),16)}。3 wt. %のκ-カラギナン水溶液に磁性微粒子であるバリウムフェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) を分散させた磁性ゲルの実験結果を紹介する。微粒子の平均粒子径は約20 μmである。

図3に貯蔵弾性率と振幅ひずみとの関係を示す¹⁶⁾。強磁性微粒子を含まないカラギナンゲルの貯蔵弾性率は 10^5 Paオーダーで、1%以下のひずみ領域では、振幅ひずみにほとんど依存しない。ゲルに磁性微粒子を充填すると、弾性率は劇的に増加した ($\sim 10^7$ Pa)。また、 10^{-5} 程度の非常に小さいひずみから非線形粘弾性を示した。これは、磁性微粒子が力学的に非常に不安定な構造をとっていることに起因すると考えられる。ゲルを磁化させると、線形領域の貯蔵弾性率はおおよそ 2×10^7 Pa低下した。磁化により弾性率が10 MPaも変化することは、たいへん珍しく、従来の一般的なMR材料の1000倍に相当する。また、磁化により弾性率が減少することも珍しい。これは一般に負のMR効果 (Negative MR effect) と呼ばれている。これまでのMR材料では、磁場を印加すると弾性率は増加する。これだけ巨大で奇妙なMR効果を示す磁性ゲルは、弾性率変化のメカニズムも全く異なると考えられる。

試料振動型磁化測定装置 (VSM) による磁化測定から、ゲル状態における残留磁化の大きさは、粉末状のバリウムフェライトと同じで、ゲルに充填してもフェライトの磁性が変化しないことがわかった。これまでMR効果の原理で説明されてきた磁化 (~ 197 emu/cm³) どうしの磁気的相互作用による弾性率変化を見積もると高々 10^4 Paオーダーとなり、観測された 10^7 Paの大きな弾性率低下は説明できない。

図4は磁化させる前と後での貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性を示す。貯蔵弾性率は周波数とともにわずかに増加する。いわゆる弱いゲル (weak gel) で見られる粘弾性スペクトルで、この時間スケール内では明確な緩和

図4 貯蔵弾性率と損失弾性率の周波数依存性 (○, □): 磁化させる前 (●, ■): 磁化させた後

図5 貯蔵弾性率と磁性微粒子体積分率の関係 実線は式(1)で表される理論曲線

時間は存在しない。微粒子を含まないマトリクスだけのスペクトルとはほぼ同じ周波数依存性をする。磁化させると貯蔵弾性率、損失弾性率ともに減少する。この減少幅はどの周波数においてもほぼ一定である。幅広い周波数域で一定のMR効果が保証されれば、振動制御材料として有利である。さらに広い周波数領域で調査する必要がある。

図5に磁化させる前と後での貯蔵弾性率と磁性体の体積分率との関係を示す。磁性微粒子の体積分率が増加するにつれて、磁化による弾性率減少は大きくなる。磁性微粒子の体積分率 ϕ が <0.15 では、弾性率 E' は次式で表せる¹⁷⁾。

$$E' = E_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-\frac{5}{2}\phi_m} \quad (1)$$

ここで、 E_0 はマトリクスとなるカラギナンゲルの弾性率、 ϕ は磁性微粒子の体積分率、 ϕ_m は微粒子を最密充填したときの体積分率である。つまり、 $\phi < 0.15$ では磁性微粒子はゲル中で無秩序に分散していると考えられる。 $\phi > 0.15$ になると、弾性率は(1)式よりも大きく増加した。磁性ゲル中の磁性微粒子は凝集構造を形成しているものと考えられる。弾性率のひずみ依存性からも、この考え

図6 弾性率変化と磁性微粒子体積分率の関係

の妥当性を示す結果が得られる。 $\phi < 0.15$ では、弾性率はひずみによらずほぼ一定であるが、 $\phi > 0.15$ になると非線形性が顕著になる。ゲル中での磁性微粒子の凝集状態と磁化による弾性率変化とは密接に関係している。 $\phi < 0.15$ では、弾性率変化はほとんど見られないが、 $\phi > 0.15$ になると巨大MR効果を示す。

ここまで紹介してきた結果は、磁化方向と圧縮ひずみの方向が垂直の場合である。磁化とひずみの方向が互いに垂直・平行の場合でMR効果が変わるかどうかを確かめた(図6)。磁化による弾性率の変化率 $\Delta E'/E'_0$ は次式で定義した。

$$\frac{\Delta E'}{E'_0} = \frac{|E' - E'_0|}{E'_0} \quad (2)$$

ここで、 E'_0 は磁化させるまえの弾性率、 E' は磁化させたあとの弾性率である。磁化とひずみの方向が互いに垂直、平行なときで貯蔵弾性率の変化率に差は見られない。もともと異方的な構造をもつゲルではないので、妥当な結果かも知れない。磁化させても磁性微粒子がゲル中で異方的な構造を作ることにはないことを示している。

図7に磁性ゲルの電子顕微鏡写真を示す。微粒子が粗密に分布している。レーザー回折式粒度分布測定から求めた磁性微粒子の直径はおよそ $20\mu\text{m}$ である。顕微鏡写真からはこの大きさの粒子が単独でいることは認められなかった。磁性ゲル中では、複数の磁性微粒子が凝集した塊(粒塊)を形成し、それらが連なった構造をとる。

磁化によりこの構造がどう変化するかは、メカニズムを解明するうえで重要である。巨大MR効果を示すゲルは、磁性微粒子の体積分率が高い。試料を薄く調整しても光を透過せず、光を用いた測定や観察は難しい。また、電子顕微鏡などでは磁化の前後で同じ場所を観察することが難しくなる。磁性粒子濃度を低くしたゲルを用いて、磁化の前後での微粒子の形態を光学顕微鏡で観察した(図8)。電子顕微鏡写真で見られるのと同様に、磁性微粒子は複数の粒子からなる凝集体を形成している。磁化させるとこの粒塊の内部の空隙部分が少なくなる。また、磁化に垂直方向は縮んで、磁化方向に引き伸ばされる。磁化に垂直方向の微粒子の変位量はおよそ $2\mu\text{m}$ である。非常に僅かな変位

図7 カラギーナン磁性ゲルの電子顕微鏡写真 ($\phi = 0.16$)
低真空で膨潤状態の磁性ゲルの断面モルフォロジーを2000倍で観察した

図8 カラギーナン磁性ゲルの光学顕微鏡写真

図9 カラギーナン磁性ゲルの予想される構造

ではあるが、観察する場所や試料を換えても再現良く変位が確認できる。粒塊の内部に生じる反磁界を最小にするよう変位していると予想されるが、詳細はわかっていない。

図9に磁性ゲルの予想される構造と弾性率減少のメカニズムの概念図を示す。磁性ゲルの内部では、複数の磁性微粒子が凝集して粒塊を形成している。その粒塊どうしは非

常に弱い引っかかりで他の粒塊と接している。ゲルの弾性はこの連結された粒塊で支えられている。磁化させると粒塊がミクロンオーダーの僅かな変位をする。この変位により粒塊どうしの弱い引っかかりが壊れ、弾性率が大きく低下するものと考えられる。現在、磁化による微小な変形の定量化、マトリクス依存性や微粒子の形状効果について検討している。

3. おわりに

コンポジット化させることによりレオロジー的な特性を示すクレイゲルと磁性ゲルを紹介した。クレイを多官能な架橋剤として働かせ、高強度のゲルを合成する技術が確立された。クレイの代わりに、電気伝導性材料、磁性材料、光学材料を用いることにより更なるゲルの機能化が期待できる。磁性ゲルの磁化による巨大な弾性率変化は、ゲルのレオロジー特性や微粒子の凝集構造と密接に関係していることがわかってきた。磁性体の形状やポリマー種を変えることにより、高機能・高効率な可変弾性材料が得られると考えられる。

高分子ゲルを実用的な材料として使えるための研究が急速に進歩してきている。ゲル状物質の最大の特徴である柔らかさを維持したまま、さまざまな機能を付与することは特に重要である。無機物質とのコンポジット化は、比較的容易に高機能化する方法であり、機能発現も力学・熱・電磁気・光学分野とバラエティに富む。コンポジット化することにより高分子の性質を最大限に活かすこともできる。無機粒子と高分子・溶媒の相互作用を最大限に駆使したインテリジェントゲルとして、今後さらに発展していこう。

参 考 文 献

- 1) Mitsumata, T., Ikeda, K., Gong, J. P., Osada, Y., Szabo, D. and Zrinyi, M. : *J. Appl. Phys.*, **85**, 8451 (1999)
- 2) Katsuyama, Y., Kurokawa, T., Kaneko, T., Gong, J.P., Osada, Y., Yotsukura, N. and Motomura, T. : *MACROMOLECULAR BIOSCIENCE*, **2**, (4), 163 (2002)
- 3) Haraguchi, K. and Takehisa, T. : *Adv. Mater.*, **14**, 1120 (2002)
- 4) Haraguchi, K., Takehisa, T. and Fan, S. : *Macromolecules*, **35**, 10162 (2002)
- 5) Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A. and Takehisa, T. : *Macromolecules*, **36**, 5732 (2003)
- 6) Okumura, Y. and Ito, K. : *Adv. Mater.*, **13**, 485 (2001)
- 7) Karino, T., Okumura, Y., Ito, K. and Shibayama, M. : *Macromolecules*, **38**, 1035 (2005)
- 8) Karino, T., Okumura, Y., Ito, K. and Shibayama, M. : *Macromolecules*, **37**, 6177 (2004)
- 9) Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T. and Osada, Y. : *Adv. Mater.*, **15**, 1155 (2003)
- 10) Shiga, T., Okada, A. and Kurauchi T. : *J. APPL. POLYM. SCI.*, **58**, 787 (1995)
- 11) Mitsumata, T., Juliac, E., Furukawa, K., Iwakura, K., Taniguchi, T. and Koyama, K. : *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 175 (2002)
- 12) Mitsumata, T., Juliac, E., Furukawa, K., Iwakura, K., Taniguchi, T. and Koyama, K. : *J. Modern. Phys.*, **23**, 175 (2002)
- 13) Juliac, E., Mitsumata, T., Taniguchi, T., Iwakura, K. and Koyama, K. : *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5426 (2003)
- 14) Mitsumata, T., Nagata, A., Sakai, K. and Taniguchi, T. : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 12, 8203 (2004)
- 15) Mitsumata, T., Nagata, A., Sakai, K. and Takimoto, J. : *Macromol. Rapid Commun.*, **26**, 1538 (2005)
- 16) Mitsumata, T., Nagata, A., Taniguchi, T. and Takimoto, J. : *Theoretical and Applied Mechanics Japan*, **54**, 269 (2005)
- 17) Larson, R.G. : *The Structure and Rheology of Complex Fluids* (1999), Oxford University Press