

# ナノ構造無機物質との複合化による 高分子ゲルの機能化

Functionalization of the polymer gels by  
hybridization with nanostructured inorganic  
materials

Graduate School of Engineering, Fukuoka Institute of  
Technology

福岡工業大学大学院

工学研究科物質生産システム工学専攻

Kotaro SHIMASAKI

島崎 浩太郎

September, 2016

Title

「ナノ構造無機物質との複合化による高分子ゲルの機能化」

[目次]

1. 序論	1
1.1. 緒言と本論文の概要	2
1.2. ナノ構造無機物質	3
1.2.1. メソポーラス材料	3
1.2.1.1. メソポーラスシリカ	4
1.2.1.1.1. メソポーラスシリカの種類	4
1.2.1.1.2. メソポーラスシリカの合成法	4
1.2.1.1.3. メソポーラスシリカの機能・応用例	5
1.2.2. 無機ナノシート液晶	7
1.2.2.1. 主な無機ナノシート液晶の合成法	8
1.2.2.1.1. $H_3Sb_3P_2O_{14}$	8
1.2.2.1.2. $K_4Nb_6O_{17}$	9
1.2.2.1.3. Nontronite	9
1.2.2.1.4. $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$	10
1.2.2.1.5. Fluorohectrite	10
1.2.2.2. 粘土鉱物層状物質(剥離と種類)	10
1.2.2.3. 一般的な特徴や性質	11
1.2.2.4. 応用 (剥離、多孔質、光機能、電子機能 etc)	11
1.2.2.5. 応用 (ナノシート液晶)	12
1.3. 高分子ゲル	13
1.3.1. 液晶ゲル	13
1.3.2. 高分子ゲルの一般的な特徴・機能	15
1.3.3. ダブルネットワークゲルと環動ゲル	15
1.3.4. poly( <i>N</i> -isopropylacrylamide)ゲル	15
1.3.5. 放射線による合成	18
1.3.5.1. 放射線の歴史	18
1.3.5.2. 放射線の種類	18
1.3.5.2.1. 電磁放射線の物質との相互作用	18

1.3.5.3. 放射線重合架橋反応-----	19
1.4. 高分子／無機ナノシート・粘土鉱物物質複合材料-----	20
1.4.1. ナノコンポジットゲル-----	23
1.5. 参考文献-----	24
2. 三次元メソポーラスシリカをトポロジカルな架橋フィラーとして用いたポリ( <i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド)ヒドロゲル-----	28
2.1. 序論-----	29
2.2. 実験-----	29
2.3. 結果&考察-----	30
2.4. 結論-----	38
2.5. 参考文献-----	39
3. ガンマ線誘起重合架橋反応による異方性ポリ( <i>N</i> -イソプロピルアクリルアミド)／無機ナノシート複合ゲル合成-----	40
3.1. 序論-----	41
3.2. 実験-----	43
3.2.1. ゲルの合成-----	43
3.2.2. 測定-----	43
3.3. 結果-----	44
3.3.1. ゲルの含水率-----	44
3.3.2. ゲルの機械的特性-----	45
3.3.3. 屈折率異方性と構造異方性-----	48
3.3.4. 熱誘起体積相転移挙動-----	48
3.4. 考察-----	51
3.5. 結論-----	52
3.6. 参考文献-----	53
4. 結論-----	56
業績リスト-----	58
謝辞-----	60

# 1. 序論

## 1.1. 緒言と本論文の概要

無機材料および有機材料単体では得ることのできない機能や物性を獲得するために、異なった無機材料同士や有機材料同士、無機材料と有機材料の複合系の研究が行われてきた。複数の材料を組み合わせることにより、機能や性質の単なる足し算ではなくそれぞれの特性だけでは生み出せなかった機能や性質を有する材料の合成が可能となっている。これらの複合化は分子レベルから粒子レベル等あらゆる階層で試みられており、単なる複合化によって機能が向上したといったレベルから、既に実用化されている材料も存在する<sup>1</sup>。以前までは複合体というと、混ぜただけの無秩序な構造を有しているものが一般的だったが、構造規則性を持った材料と複合化することにより複合体であるにも関わらず秩序だった構造を有し独特な性質や機能を発現する複合体も現れ始めた<sup>2</sup>。

近年では環境や資源、エネルギー等を考慮した複合機能が材料に要求され、物質単独ではこの要求を満たすことのできない状況が増えてきた。複合材料への期待も増してきており、本報では構造規則性を有した無機材料であるメソポーラスシリカと粘土無機ナノシート液晶であるフルオロヘクトライトに着目し、機能性高分子であるpoly(N-isopropylacrylamide)(pNIPA)と複合化を試みた。

第1章ではナノ構造無機物質や高分子ゲル、有機無機複合ゲルの構造や性質などの基本的な説明とそれらがどのように応用されているかを概説することで、本研究の意義を明らかにした。

第2章では制御された細孔構造や細孔径をもつメソポーラスシリカと pNIPA を複合化させたゲルを合成した。多くの有機無機複合ゲルでは破壊歪みとともに弾性率が上昇するケースが多いが、本系では、ゲルの破壊歪みが向上する一方、弾性率はあまり変化しなかった。メソ孔に高分子鎖が貫通して滑車のような役割を果たすことで、ゲルに張力がかかった際の、応力集中を分散したためであると考えられた。このような特性のゲルは、ゲルアクチュエーターなどへの応用において有用である。

第3章では、近年発見された無機層状結晶の剥離・分散によって得られる無機ナノシート液晶の一種であるフルオロヘクトライト(FHT)と pNIPA を複合化した異方性ゲルを、ガンマ線による重合/架橋反応によって合成した。この方法は、従来の化学架橋剤とレドックス系開始剤を利用した方法と比べ、操作が非常に簡便で、今後複雑な形状や大きなサイズを持つ異方性ゲルの合成への利用が可能である。また得られたゲルは、従来法のゲルと比べ最大 4.7 倍の強度を持つ一方、熱体積相転移挙動などの異方性を有していた。

第4章では本論文の結論を述べている。

## 1.2. ナノ構造無機物質

ナノ構造無機物質は数ナノから数十ナノメートルのスケールで特徴的な微細な構造を持つ無機材料である。特徴的な性質として、量子サイズ効果による光・電子物性の発現や、高比表面積による高い吸着能や触媒活性などがあげられる。ボトムアップ型ナノ工学のためのナノ部品やナノ複合材料の合成等に利用されている。カーボンナノチューブやフラーレン、粘土鉱物、メソ・ナノ多孔体等がこのナノ構造無機物質にあたる(Figure 1-1)。

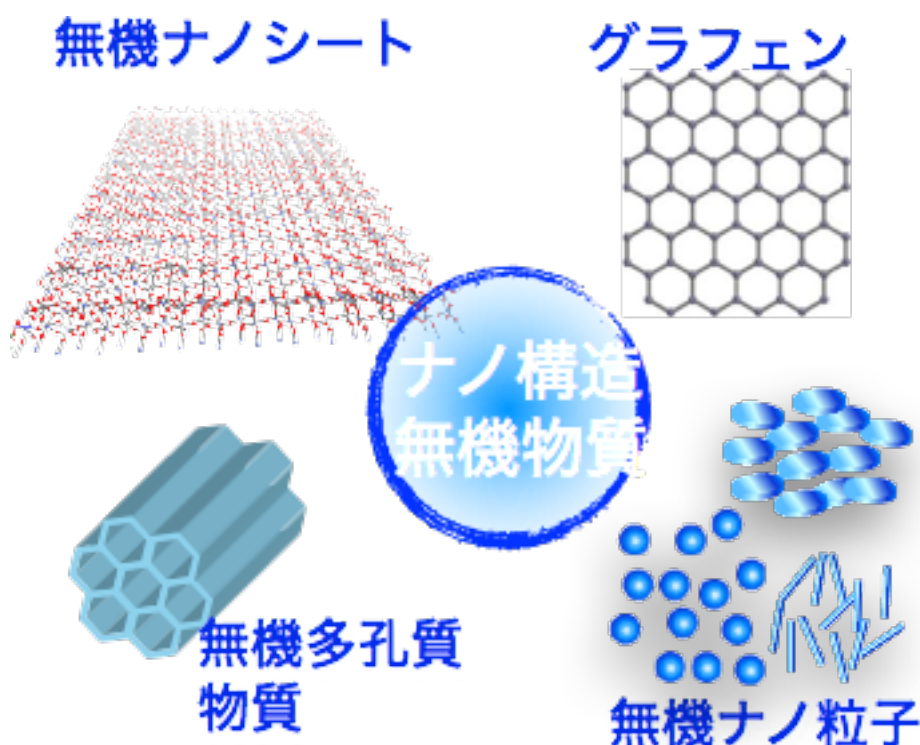


Figure 1-1 主なナノ構造無機物質

### 1.2.1. メソポーラス材料<sup>3</sup>

メソポーラス材料は数ナノから 50 ナノメートルの細孔を有する多孔質材料を指す。一次元から三次元までの様々な細孔の構造や細孔径、材料を構成する元素、粒子径や形態などをバリエーション豊かに変化させることが可能なメソポーラスシリカが代表例である。加えて、層状物質からもメソ孔材料に分類されるものが得られる。層間にメソスケールのゲストをインターカレートすることで、層間をメソ孔として利用する方法も存在する。これらのことから、ここ数十年急速な発展を遂げており、様々な応用材料の合成も行われている<sup>4-7</sup>。

### 1.2.1.1. メソポーラスシリカ<sup>3</sup>

メソポーラスシリカは簡便に合成が可能であるにも関わらず(合成に関しては 1.2.2.1. に記す)、組成や立体構造、細孔径のチューニングもできる。透明性や生体親和性などを活かした光学・医療材料としての応用研究も進んでおり今後の展開が期待される注目の物質である。細孔の形状やサイズが均一に制御された細孔の規則配列によってキュービック、2D もしくは 3D ヘキサゴナル、共連続などのメソ構造を形成する(Figure 1-3)。

#### 1.2.1.1.1. メソポーラスシリカの種類

メソポーラスシリカには以下の 3 つの有名な種類が存在する。1)FSM 系<sup>8</sup>、2)MCM 系<sup>9</sup>、3)SBA 系<sup>10</sup>。FSM とは Folded Sheets Mesoporous Materials の略で界面活性剤ミセル等をテンプレートにしてカネマイトのような層状ケイ酸塩等の単層シートの折れ曲りを利用して得られる蜂の巣状の細孔構造を持つ系のことである。MCM 系とは Mobil Crystalline Materials の略で小分子系カチオン性界面活性剤をテンプレートにしてケイ酸塩などを縮合・焼成する方法でテンプレートとなる界面活性剤を変更することにより孔径のコントロールが可能な系である。SBA 系はブロックコポリマーをテンプレートとして用いて合成されるもので、MCM 系と比べ細孔径が大きく細孔壁が厚い、水熱安定性に優れている。

#### 1.2.1.1.2. メソポーラスシリカの合成法

メソポーラスシリカは、ブロックコポリマーや界面活性剤分子が形成する規則構造をテンプレートとして、自己集合とシリカ源の加水分解・重縮合反応が制御された条件下で生じることで構造が形成される。構造の作り分けはテンプレートとなる分子の種類や濃度、細孔径を変化させるにはテンプレートとなるポリマーの分子量や温度・湿度などの条件によって行われている。最後に焼成や抽出によって有機テンプレートを除去することによりメソポーラスシリカが得られる。例えば、P123(poly(ethylene glycol)<sub>20</sub>-block-(propylene glycol)<sub>70</sub>-block-(ethylene glycol)<sub>20</sub>, Mn: 5800)をテンプレートとして用い、シリカ源である TEOS(tetra orthosilicate)を 100 °C で 24 時間反応させた系では三次元共連続の細孔を持つメソポーラスシリカが合成できる。

近年ではテンプレートを工夫することでキラリティーを持つメソポーラスシリカ<sup>11</sup>や共連続構造をもつメソポーラスシリカの合成<sup>12</sup>も報告されており、KSW-2 という種類のメソポーラスシリカは無機種がメソ構造を決定する特異な例も報告されている<sup>13</sup>。さらに、有機シロキサン等有機官能基で修飾された前駆体を最初の混合液に添加するこ

とで細孔表面を官能基化することも可能である<sup>14</sup>。

#### 1.2.1.1.3. メソポーラスシリカの機能・応用例

メソポーラスシリカは高比表面積、大細孔容積、表面設計性、熱安定性など多くの特徴を有しており、触媒や吸着剤、ドラッグデリバリーシステムのような薬物輸送手段、電子材料などへの応用が数多く研究されている。この他にも、空隙そのものを利用した低誘電率・低屈折率材料への展開<sup>16</sup>、無機フィラーとして高分子材料と複合化<sup>5</sup>も検討されている。さらに白金ナノ粒子・ナノロッドを担持して酸化触媒としての利用<sup>17</sup>や薬物輸送手段<sup>18</sup>、光触媒と複合化する事による機能の向上<sup>4</sup>などすでに様々な応用例が報告されている。Figure 1-4にはメソポーラスシリカを利用した応用材料の例の一つである、光触媒(最も一般的な  $\text{TiO}_2$ )との複合材料の SEM 画像と模式図を示す。メソポーラスシリカの高い吸着能を活かし、有害物質等を吸着することで複合化した光触媒の近くにより多くの有害物質を集中させることにより、光触媒が効率よく有害物質を分解できる状況を作り出した複合材料である。



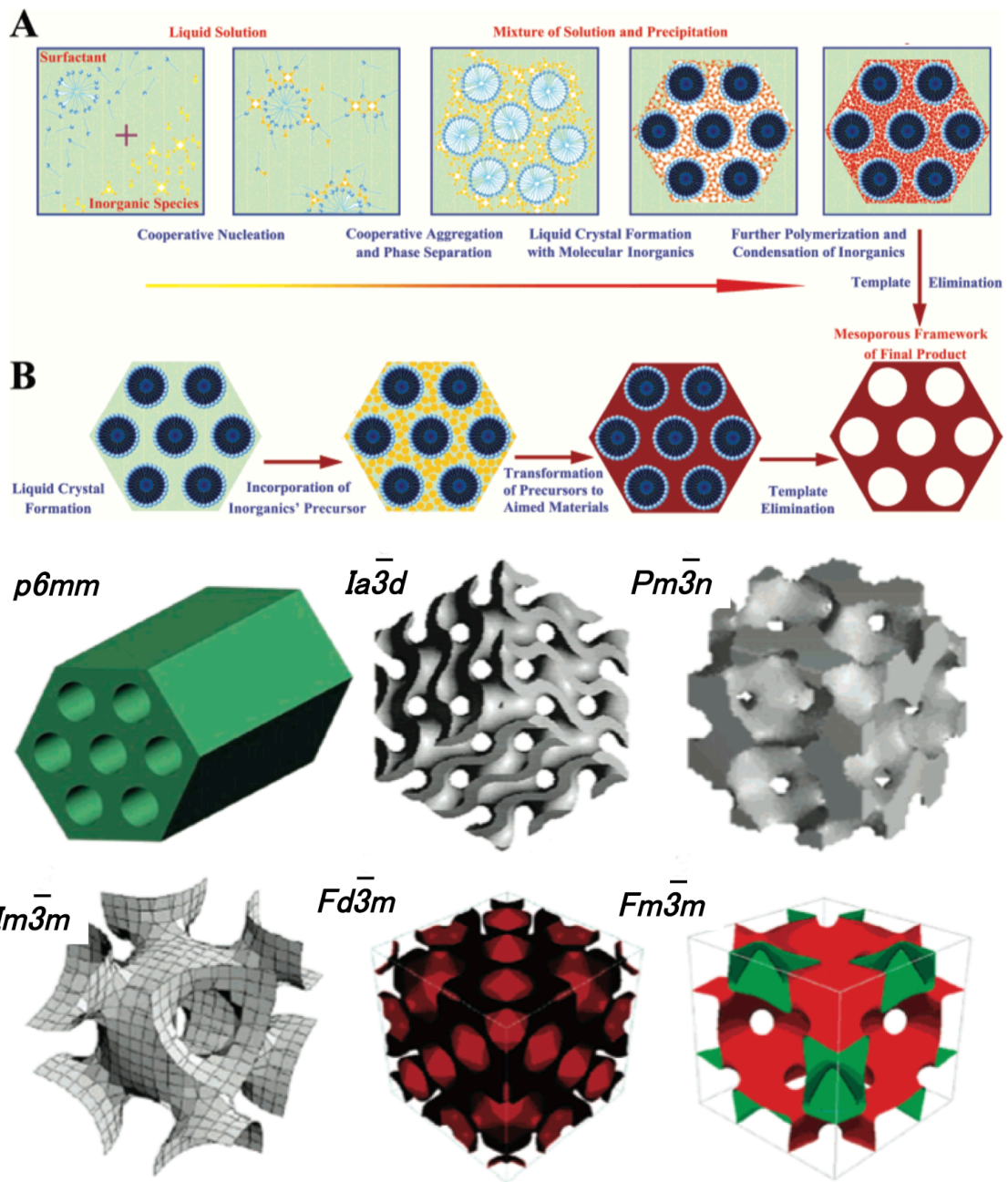


Figure 1-3 メソポーラスシリカの一般的な合成スキームとメソ孔の構造<sup>15</sup>。A：界面活性剤の自己集合によるメソポーラスシリカの合成方法、B：液晶をテンプレートとしたメソポーラスシリカの合成方法。 $p6mm$ ：2D ヘキサゴナル構造、 $Ia\bar{3}d$ ：3D 共連続構造、 $Pm\bar{3}n$ 、 $Im\bar{3}m$ 、 $Fd\bar{3}m$ 、 $Fm\bar{3}m$ ：3D キュービック構造。

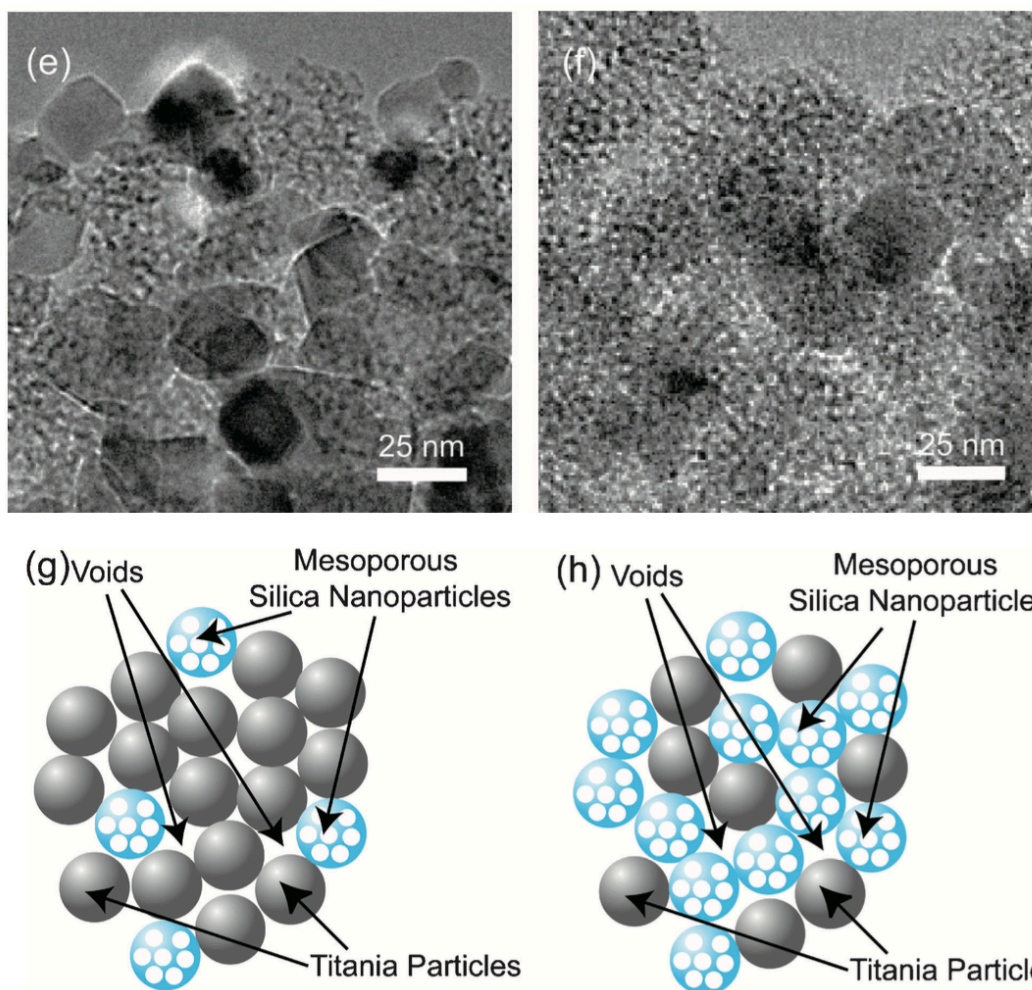


Figure 1-4 メソポーラスシリカの応用例の1つである光触媒との複合材料<sup>4</sup>

### 1.2.2. 無機ナノシート液晶

粘土鉱物や層状ニオブ酸塩等に代表される無機層状物質は、1 nm 程度の厚さの無機層が無数に積層した構造を有し、一層一層の間に物質が入り込める空間を持っている。この空間に嵩高い物質が入り込んだりすることで層間が広くなったり(膨潤)、一層一層がバラバラになったりする。(剥離)無機層状物質が剥離する事によって、厚さが数 nm、横方向最大数百  $\mu\text{m}$  と極めて異方的な形状をもつ無機ナノシートが形成する(Figure 1-5)。溶媒に分散したナノシートは自発的に配列して液晶相が形成される。このようなナノシートのコロイド分散液は「ナノシート液晶」と呼ばれ、基礎・応用の両面から検討が行われてきた。これまでに報告されてきた種々のナノシート液晶の偏光顕微鏡を Figure 1-6 に示す。またナノシートの粒子径や濃度によって液晶相が発現する下限濃度が制御可能であることも明らかにされてきている<sup>19-21</sup>。ナノシート液晶は無機有機ナノ複合体の形成、化学的熱的安定性、電気的特性、磁気的特性など多くの利点を有しており、様々

な応用が期待されている。層状粘土鉱物のナノシートは、ガスバリア性や機械的強度等の物性に優れた「高分子粘土ナノ複合体」を得るためのフィラーとして既に工業的にも広く用いられており、多くの検討がなされている。

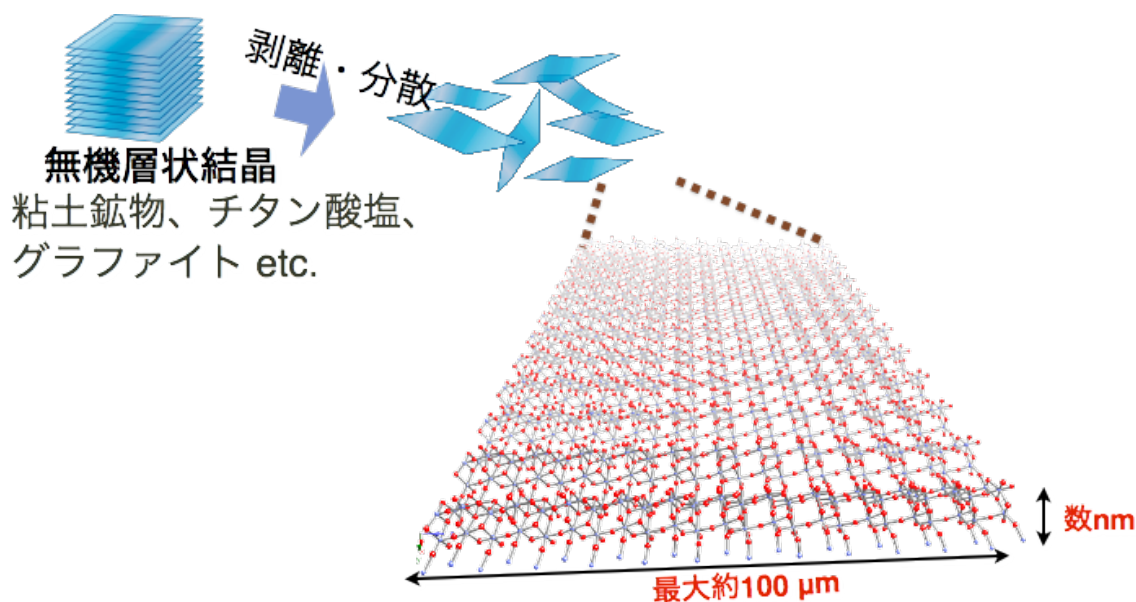


Figure 1-5 層状物質の剥離によるナノシート形成の模式図

### 1.2.2.1. 主な無機ナノシート液晶の合成法

#### 1.2.2.1.1. $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ <sup>29</sup>

2001年に Gabriel らによって  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  が水中で単一層に剥離・分散し、液晶性を示す事が報告された。 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (23 mmol)、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (17 mmol)、 $\text{KNO}_3$  (34 mmol) で混合し、白金るつぼに入れ、空气中で 300 °C で 10 時間加熱し  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を分解する。その後 1000 °C で 24 時間加熱する事で高純度の  $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  を得た。その後硝酸溶液を用いてプロトン交換 3 度行い  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  を得た。得られた  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  を水で洗浄・遠心分離・透析を行い、硝酸濃度を 1 ppm 未満にすることで  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  が膨潤し体積分率が 1.5~2.5 まで変化させる事で液晶相が発現しナノシート液晶が得られる。

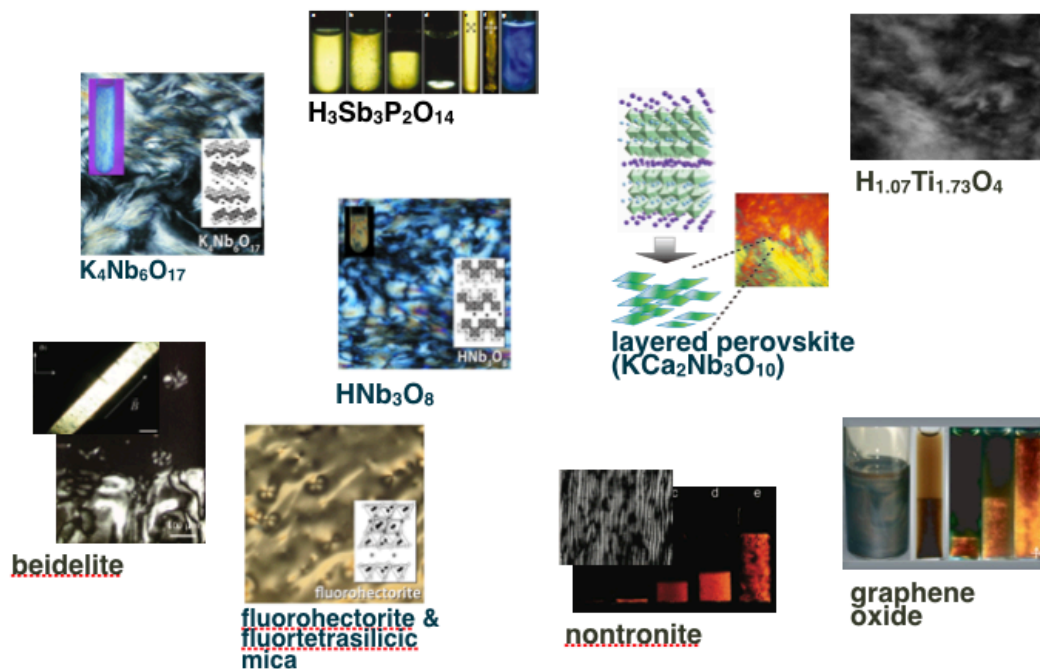


Figure 1-6 偏光顕微鏡観察された無機コロイド液晶の例<sup>21-28</sup>

#### 1.2.2.1.2. $K_4Nb_6O_{17}$ <sup>21</sup>

$K_4Nb_6O_{17}$ 系のナノシート液晶は2002年にMiyamotoらによって報告された。 $K_2CO_3$ と $Nb_2O_5$ をモル比1:1.1となるように混合し、1323 Kで加熱し、その後徐々に冷却することで $K_4Nb_6O_{17}$ の単結晶が得られる。得られた単結晶を323 Kで9日間0.2 mmol/Lのプロピルアミン塩酸塩の水溶液と反応させることで剥離させ、反応生成物を遠心分離により出来た堆積物を水で3回洗浄する。洗浄した堆積物ナノシートゾルを体積分率が $6.3 \times 10^{-3}$ になるように水に分散させ超音波処理を行い液晶を得た。

#### 1.2.2.1.3. Nontronite<sup>26</sup>

2006年にMichotらによって報告された。Nontroniteの調整は、粘土鉱物を1 MのNaClで三回のイオン交換と、電導率が $5 \mu S$ 以下になるまで超純粋で透析洗浄を行った。懸濁液は主な不純物(主に酸化鉄や長石)を取り除くために24時間インホフコーンに入れる。その後、遠心分離によって懸濁液内のnontroniteのサイズによって分ける。遠心分離にかけた懸濁液から得られた上澄みをエバポレーターで濃縮した後、1-4の4つのサイズに分けられる。サイズは透過型電子顕微鏡によって決定し、鉱物純度はX線回折

と赤外分光法によって確認した。

#### 1.2.2.1.4. $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$ <sup>24</sup>

2006年に Nakato らによって報告された。単結晶レピドクロサイトタイプの層状チタン酸である  $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.24}O_4$  は  $TiO_2$ ,  $K_2CO_3$ ,  $Li_2CO_3$  の混合物から合成する。その混合物を  $MoO_3$  をフラックスとして 1200 °C で 10 時間加熱した後、水に入れフラックスを溶解させる。得られた固体は 0.5 M の HCl で 5 日間室温で毎日酸性溶液を交換して処理をする。酸処理物である  $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$  は水で十分に洗浄し周囲環境下で乾燥させる。得られた層状チタン酸ナノシートを剥離させるために水酸化テトラブチルアンモニウム(TBAOH) で処理をしなければならない。固体(0.4 g)に対して 1 M の TBAOH 100 cm<sup>3</sup> を 2 週間室温で反応させる。この混合物を反応の間 1 日 1 回振とうさせる。反応生成物を遠心分離し、堆積物を水で 3 回洗浄する。洗浄後の湿った堆積物は安定なコロイド分散液を得るために水(100 cm<sup>3</sup>)に分散させることによって  $H_{1.07}Ti_{1.73}O_4$  のナノシート液晶が得られる。

#### 1.2.2.1.5. Fluorohectorite<sup>22</sup>

2010年に Miyamoto らによって報告された。トピー工業製の NHT-B2 ゴル適量に水を加えよく攪拌する。得られた混合物を室温で 15000 rpm で 1 時間遠心分離を行う。遠心分離後の上澄み液と完全に沈殿しきった部分(不純物)を取り除き、ナノシートの分散した中間層を採取する。採取した中間層を完全に乾燥させることによって濃度の計算を行い、分散液の濃度を調整する。この分散液の濃度が液晶相転移濃度(粒径によって濃度が異なる)を超える事でナノシート液晶が得られる。

#### 1.2.2.2. 層状粘土鉱物(剥離と種類)<sup>30</sup>

層状粘土鉱物は最も典型的な無機層状物質の一種であり、カオリナイトや雲母、スメクタイトなどが例としてあげられる。これらは Si-O 四面体シートと種々の軽金属と酸素原子が作る八面体シートが 1 : 1 もしくは 2 : 1 の複合層によって形成されている (Figure 1-7)。これらの層は同型置換によって負の電荷を帯びており、それを補うために層間に陽イオンをはさんで積層し三次元の結晶を作っている。ゲストが層間に取り込まれるとそのサイズに対応した層間距離の拡大(膨潤反応)が起こる。この膨潤反応が層間陽イオンの影響が及ばないほどに進むとホスト層 1 枚 1 枚に剥離し無機ナノシートとなる。

層状粘土鉱物には様々な種類があるが、本研究ではフルオロヘクトライトと呼ばれる

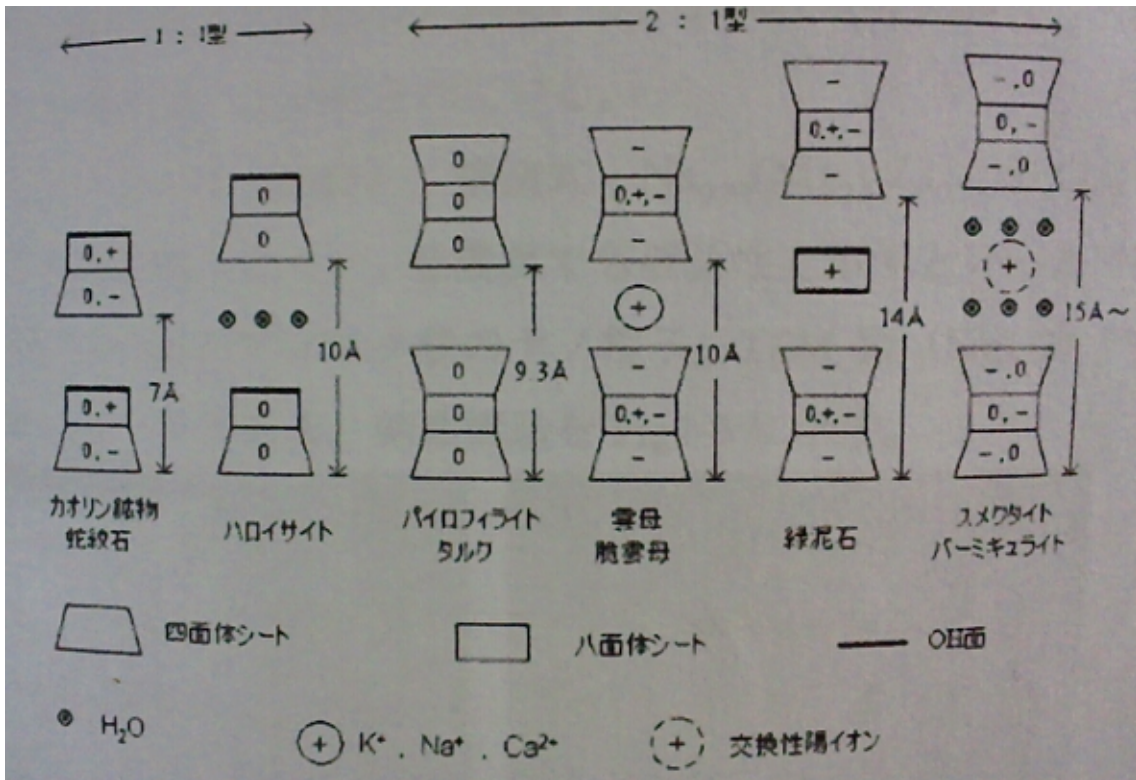
粘土鉱物を用いている。フルオロヘクトライトの一般的な組成式は  $\text{Na}_{0.33}(\text{Mg}_{2.67}\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$  であり、Si-O からなる四面体シートと Al-O 等からなる八面体シートで構成されており、八面体シートを四面体シートがサンドイッチしている構造である。合成マイカの一種で水に分散させてもゲル化しにくく、低濃度でも液晶性を示し (Figure 1-5)<sup>22</sup> スメクタイト属の一種である。粒子径は  $3\mu\text{m}$ 、厚さ  $1\text{ nm}$  のディスク上のナノ粒子で、増粘効果や高いアスペクト比等の特徴を持っている。現在では塗料配合剤やバリア剤として用いられている。

#### 1.2.2.3. 一般的な特徴や性質<sup>31</sup>

粘土鉱物は結晶構造や化学組成の特徴に由来して陶磁器の原料として利用できるような可塑性や層間の陽イオンを簡単に溶液中で交換できるイオン交換性、極めて大きい表面積と表面負電荷を利用した吸着、液体を吸って体積が増大する膨張・膨潤、多量の水に混ぜると粒子が浮遊し懸濁、集合し、沈降する分散・凝集など他の鉱物にはみられないような特異な性質を持っている。

#### 1.2.2.4. 応用(剥離、多孔質、光機能、電子機能など)<sup>32</sup>

粘土鉱物の吸着機能を活かし、粘土を認識部位として機能させ分子認識能を発現させ化学的<sup>33</sup>・電気化学的<sup>34</sup>・光学的に検出させることにより検出材料や環境浄化<sup>35</sup>・汚染防止材料として応用されている。この他にも光色素増感太陽電池の電解質<sup>36</sup>や医薬品の層間への固定化、ガスバリア性を活かした膜の精製<sup>37</sup>、完全に剥離することによるナノシート液晶の形成等の様々な応用が報告されている。ナノシート液晶の形成は 1.2.2.5. に詳しく示す。



晶質	構造	型	代表例
結晶質	層構造	1 : 1 型	カオリナイト, ハロイサイト, クリソタイル
		2 : 1 型	フルオロヘクトライト, タルク, スメクタイト, バーミキュライト, マイカ
		2 : 1 : 1 型	クロライト
		混合層	モンモリロナイト
	鎖状構造		セピオライト, パリゴルスカイト
非晶質			アロフェン, イモゴライト

Figure 1-7 無機層状結晶の分類<sup>31,32</sup>

### 1.2.2.5. 応用(ナノシート液晶)<sup>32</sup>

スメクタイト粘土鉱物を水に分散させると安定なコロイドを形成する。層の表面は負電荷を帯びており、ナノシートの周囲は電荷を中和するカチオン雲をまとっている。カチオン雲の重なりによる過剰浸透圧によってナノシート間に反発力が生じるため、1枚

1枚に剥離したナノシート安定に存在する。一方、粘土鉱物系以外では、アルキルアンモニウムなどの剥離剤が必要である<sup>22</sup>。このナノシートが溶媒中で配向することで液晶相を形成し、この形成機構は Onsager 理論<sup>38</sup>によって大まかに説明されている。現在層状リン酸塩<sup>23</sup>や層状ニオブ・チタン酸塩<sup>20 21</sup>、層状水酸化物<sup>39 40 41 42</sup>、フルオロヘクトライト<sup>22</sup>、フッ化四ケイ素雲母<sup>22</sup>等が液晶相を発現することが報告されている(Figure 1-6)。

### 1.3. 高分子ゲル

ゲルとはコロイドや高分子の溶液が流動性を失ったものまたは、高分子同士が架橋してネットワーク(網目構造)をつくり、そのネットワークが溶媒で膨潤したものである。後者を高分子ゲルといい、分散質が高分子で、架橋により網目構造となったゲルを高分子ゲルといい、溶媒が水のゲルをヒドロゲル、溶媒が有機溶媒のゲルをオルガノゲルという。また、架橋の方法により、化学ゲル、物理ゲルに分かれる。

一般に化学ゲルは化学結合(共有結合)によって架橋点を形成し、物理ゲルは水素結合やイオン結合による分子間相互作用や高分子鎖の物理的な絡み合いによって架橋を形成するものを指している。化学架橋によるゲルは再度可溶化することができない(不可逆ゲル)のに対して、物理ゲルの多くは温度、溶媒組成、pH などの変化によってゾルゲルの2状態を可逆的にとることができる(可逆ゲル)。

ここ近年では機能性材料としてより進化したもの、外界の情報を感知し(センサー機能)、判断し(プロセッサ機能)、行動を起こす能力(アクチュエーター能力)を材料自体が有する「インテリジェントゲル」と呼ばれる高度な機能性材料へ応用する研究が進められている。

#### 1.3.1. 液晶ゲル

高分子ゲルを構成する高分子の主鎖や側鎖に液晶分子を組み込んだゲル、また液晶で網目構造を膨潤したものが液晶ゲルである。低分子ゲル化剤が集合してできた網目状の固体と、その中にとりこまれた液晶溶媒(液晶相)からなるマイクロ相分離構造を形成しているものもある。液晶のゲル化により、以下に示すような様々な新しい構造・優れた機能が発現する。

(1)ネマチック液晶(分子や粒子の方向だけが配向している液晶)をゲル化した液晶ゲルは、ディスプレイとして広く応用されている TN(ツイストネマチック)表示素子の中において、電場に対する応答速度が高速化された<sup>44,45</sup>。

(2)ゲル化剤の集合体をネマチック液晶の中に効率よく分散させることで形成する白濁



状態を利用して光散乱型ディスプレイを開発した。電場のオン/オフによって明るく高コントラストの光散乱/光透過スイッチングが達成されている(Figure1-8)<sup>43,46-48</sup>。

(3)層状に液晶分子が集合したスメクチック液晶(分子や粒子が規則正しく配向している液晶)をゲル化することで、ネマチック液晶よりも秩序の高い液晶ゲルを得ている。スメクチック液晶は、ゲル化剤分子が繊維状に組織化する際にテンプレートとして機能し、液晶の層構造とゲル化剤の繊維が一方向に並んだ、異方的な複合体を形成している<sup>47</sup>。

(4)円盤状の分子構造をもつディスコチック液晶は、分子が重なりあって形成する筒状集合構造に基づき電荷を運ぶ性質を示す。ディスコチック液晶を物理的にゲル化した場合に、電荷の移動する速さが液晶単独時よりも速くなることを見出している<sup>49</sup>。

(5)フォトクロミック分子であるアゾベンゼンを導入したゲル化剤とネマチック液晶とで構成される光応答性液晶ゲルは、光刺激により複合構造が可逆的に変化する。この可逆的な光有機複合構造変化を利用した新たなコンセプトの光情報記録の応用も可能である。液晶として電荷を輸送する性質を持つディスコチック液晶を用いた場合にも光によって液晶の並び方を制御することができた<sup>45,50</sup>。

(6)電場で並んだネマチック液晶の中で、異方的なゲル化剤の繊維を形成することにより、液晶の配向状態を固定化した。電場と熱をうまく組み合わせることによって、書き換え可能な光散乱型メモリー表示へと応用することができる<sup>51</sup>。

(7)液晶の中で形成される異方的なゲル化剤の繊維を、光重合によって固定化した。固定化された異方的な構造を利用することにより、液晶の並び方を制御することができる<sup>52</sup>。

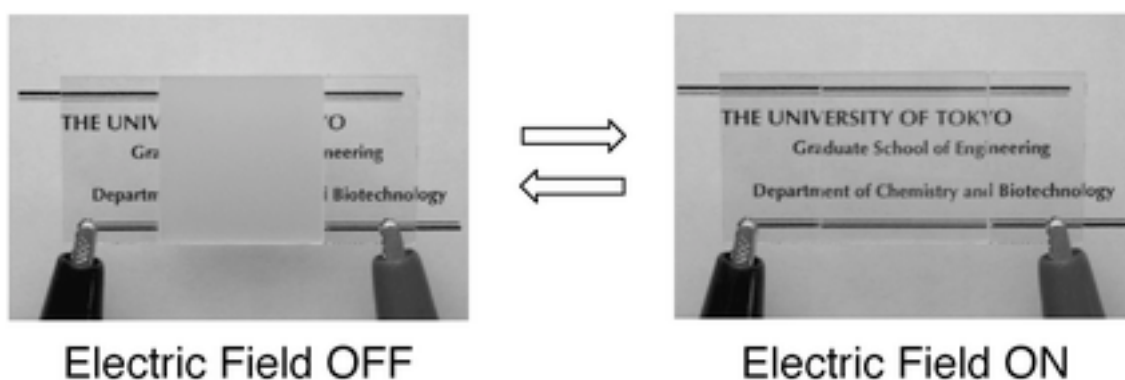


Figure 1-8 電場に応答して光学特性が変化する液晶ゲル<sup>43</sup>

### 1.3.2. 高分子ゲルの一般的な特徴・機能

高分子ゲルは固体と液体の中間の物質と位置付けられ、高分子の組成や膨潤させる溶媒など様々な要因により性質が変化する。柔軟性が高く外界とエネルギーや物質のやりとりができる、センサーやアクチュエーターとして利用や生体親和性の高さから医療材料としても利用されている。

### 1.3.3. ダブルネットワークゲルと環動ゲル

2003 年に龔氏らによって開発されたダブルネットワークゲルは<sup>53</sup>、強電解質で剛直な Poly(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)ゲルをファーストネットワーク、中性で柔軟なポリアクリルアミド(Polyacrylamide)をセカンドネットワークとした相互侵入網目ゲルで、強度が著しく増加する特性をもったゲルである(Figure 1-9)。破断応力はそれぞれのゲル単体では 0.4 MPa、0.7 MPa であるが、通常組成でのダブルネットワークゲルで 20 MPa、圧縮破断強度に特化した組成にすると約 60 MPa もの圧力に耐えられるほど強力なゲルとなる。このような強度の上昇は変形によりゲル中の脆い成分が破壊されることでエネルギーを吸収することで、優れた力学特性を発現すると考えられている。

環動ゲルは奥村らがポリロタキサン( $\alpha$ -シクロデキストリンが高分子量のポリエチレングリコールに包接した超分子構造を持っている)に含まれるシクロデキストリン同士を分子間で架橋することにより、8 の字架橋点を形成させることで合成したものである(Figure 1-10)<sup>54</sup>。伸縮の際、通常のゲルは架橋点が固定されているために不均一構造が固定されて内部の応力が集中し、外部からの張力が最も短い高分子に集中してしまい、高分子の潜在的強度を活かすことなく破断する。これに対し、環動ゲルは 8 の字架橋点が滑車のように振る舞い、その 8 の字の中をリニアなポリマーが自由に通り抜けることで、ゲル内部の構造および応力の不均一を分散させた。このように架橋点が自由に動けるため(滑車効果)、透明かつ強靱なゲルとなった。透明かつ強靱という特性を活かして携帯電話のケース等に実用化されている。今後ソフトコンタクトレンズ、人工関節など生体材料への展開が期待されている。

### 1.3.4. poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲル

poly(*N*-isopropylacrylamide)ゲルは刺激応答ゲルの一種で 32 °C 近くに下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature, LCST)を持ち、その LCST 以下では、アミド結合部位と水との強いコンフォメーションをとる。LCST 以上で脱水和を起し、疎水性相互作用により高分子鎖が凝集しグロビュール状態となりゲルが白濁し収縮する。またその LCST は様々なモノマーとの共重合によって制御可能で PNIPA ゲルは基礎的な溶液

物性、架橋ゲルの特性や網目構造の解析だけでなく様々なインテリジェント材料への応用(特にドラッグデリバリーシステム「DDS」や細胞培養、分析・診断などの生医学分野での展開)に至るまで、数多くの研究が行われており、Schild<sup>55</sup>による詳しい総説がある。

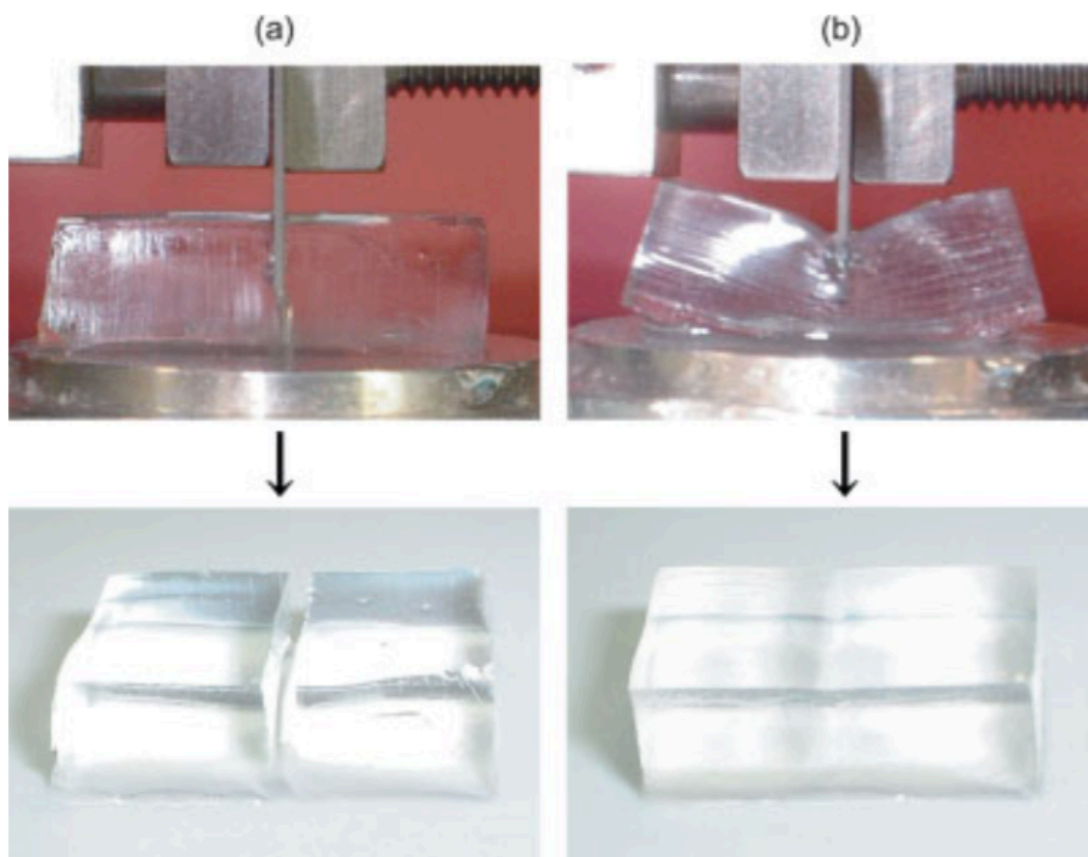


Figure 1-9 カッターのスライスに耐えるダブルネットワークゲルの強度を示す写真。  
(a)0.2 MPaのストレスで簡単に切れるポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸)シングルネットワークゲルの写真、(b)25 MPaのストレスでさえも耐えるポリ(2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) /ポリ(アクリルアミド)ダブルネットワークゲルの写真<sup>53</sup>。

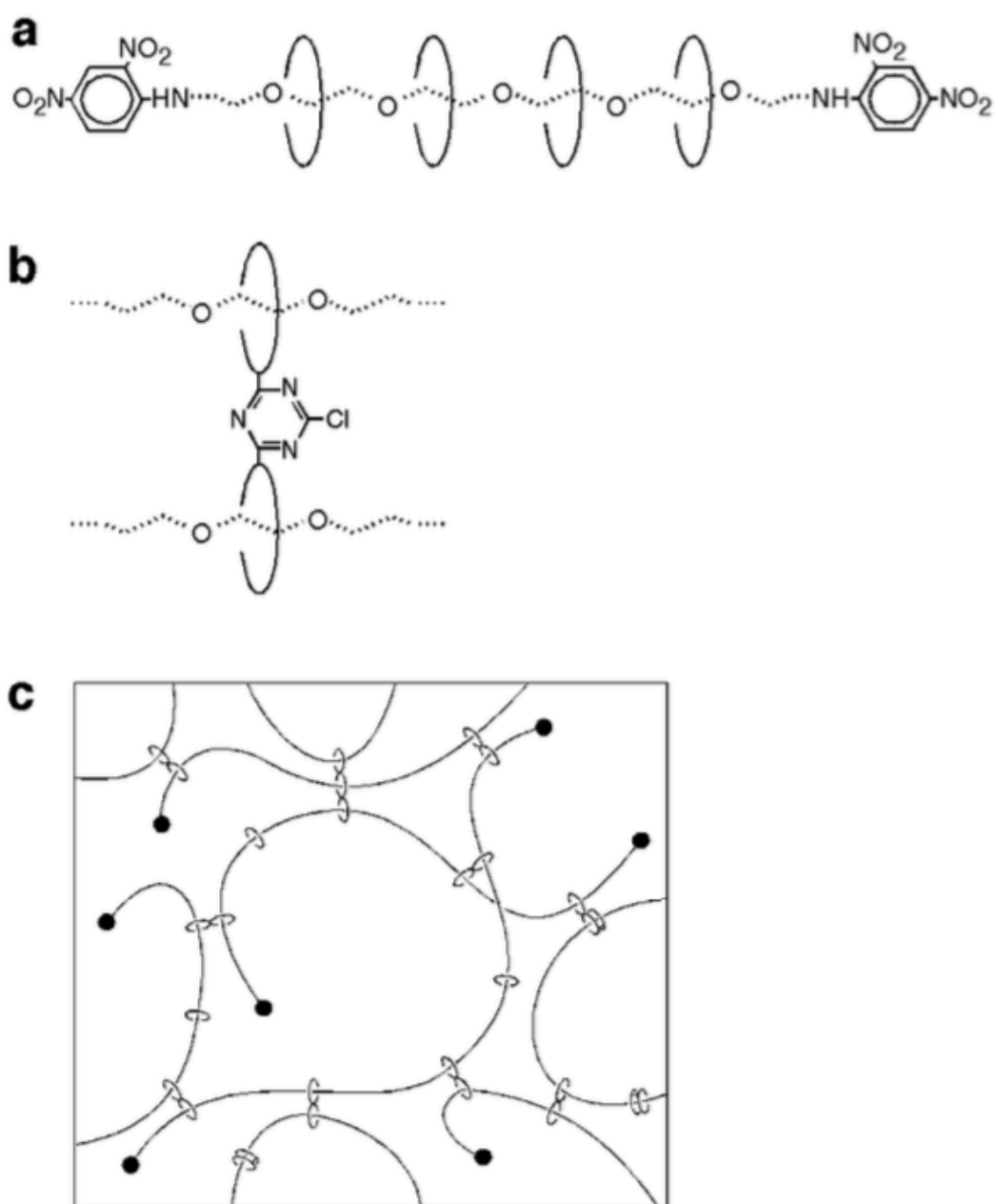


Figure 1-10 a) ポリエチレングリコールと  $\alpha$ -シクロデキストリンからなるポリロタキサン<sup>54</sup>。b) 8の字架橋の図：共有結合的に架橋されたシクロデキストリン。c) 共有結合的に架橋されたシクロデキストリンによってわずかなポリロタキサンから合成されたポリロタキサゲルの模式図。塩化シアヌルでシクロデキストリン環が3つやそれ以上架橋されたポリロタキサンも合成できる。

### 1.3.5. 放射線によるゲル合成

#### 1.3.5.1. 放射線の歴史

放射線が初めて発見されたのは1895年で、レントゲンによって発見されたX線であった。これは内部を真空にしたガラス管に高電圧をかけると物質を透過する目に見えないものが発生するのを発見しただけで、レントゲンは当時その正体が分からなかった。

その翌年ベクレルによってウランが放射能を持つことを発見、さらにその2年後キュリー夫人によってウラン以外の放射性元素が発見された。後にラザフォードが $\alpha$ 線と $\beta$ 線、ヴィラールがガンマ線を発見した。

#### 1.3.5.2. 放射線の種類

放射線は大別して電磁放射線と粒子放射線の2種類に大別される。

電磁放射線は波長が短く高エネルギーで透過力が非常に高いことが特徴で $\gamma$ 線とX線がこれにあたる。 $\gamma$ 線は原子核から発せられる電磁波であり、X線は原子核の外にある電子のエネルギー遷移によって出る連続的な電磁波である。この電磁放射線には光電効果、コンプトン効果、電子対生成の3つの物質との相互作用がある。この相互作用については1.3.5.2.1で簡単に説明する。

粒子放射線は文字通り、粒子によって発生する放射線であり $\alpha$ 線や $\beta$ 線、電子線、中性子線などがこれにあたる。 $\alpha$ 線は質量数が4で2個の正電荷を有するヘリウムの原子核( $\alpha$ 粒子)の流れであり電離作用が非常に高い。 $\beta$ 線と電子線は基本的にどちらも電子の流れであり、 $\alpha$ 線同様非常に電離作用が強い。 $\beta$ 線が放射性物質から発生するものであり、電子線は人工的に得られるものを指している。中性子線は原子炉や加速機、自然放射線などによる核反応により発生し、またそのエネルギー(速度)によって低速中性子、中速中性子、高速中性子、超高速中性子に分類される。

##### 1.3.5.2.1. 電磁放射線の物質との相互作用

光電効果は放射線が物質内に入ると、原子核の外を回っている電子が放射線からエネルギーを吸収して軌道外に飛び出す現象で原子番号の大きい物質ほどこの現象が起こりやすい。

コンプトン効果は放射線と電子間の弾性衝突によって散乱され、衝突された原子中の電子が叩き出されることをさしており、この叩き出された電子をコンプトン電子と呼ぶ。

電子対生成は入射した放射線が原子核の電場によって正と負の1組の電子に変わってしまう現象のことで、この相互作用を起こすには電子の質量とエネルギーに換算した値(0.51 MeV)の2倍以上のエネルギーを持った放射線が必要である。

### 1.3.5.3. 放射線重合架橋反応

放射線による高分子の重合と考えられる最も古い報告は 1874 年に Thenard らによって報告されたものだと言われており、高分子の重合だけでなく、高分子の架橋反応やゲルの合成へその用途を広げていき、現在では Interpenetrating Polymer Network<sup>56</sup>やドラッグデリバリーシステム<sup>57</sup>や人工筋肉<sup>58 59</sup>のような刺激応答やバイオマテリアルへの応用も始まっている。

放射線の光電効果やコンプトン効果により溶媒分子やモノマーから生成したラジカルがモノマーに移動することでモノマーラジカルが生成し反応が開始されポリマーを生成する。放射線がポリマーの主鎖の水素を引き抜きポリマーラジカルがカップリングさせる。これらの反応が連続して発生することによってポリマーやゲルが合成される。しかしこのような反応はずっと続かず、ある程度反応が進むと今度はポリマー主鎖を放射線が切断してゲルを崩壊させていく (Figure 1-11)<sup>60</sup>。以上のような反応機構から以下のような特徴が放射線重合にはある。1)放射線の照射線量を変えることによりゲルの重合度をコントロールすることも可能。2)重合時に触媒等が不要なため純粋なポリマーまたはゲルが得られる。3)特殊な条件下(液相や固相、高温下や低温下)での重合が可能。4)既存のポリマーからも重合開始種が生成出来る。

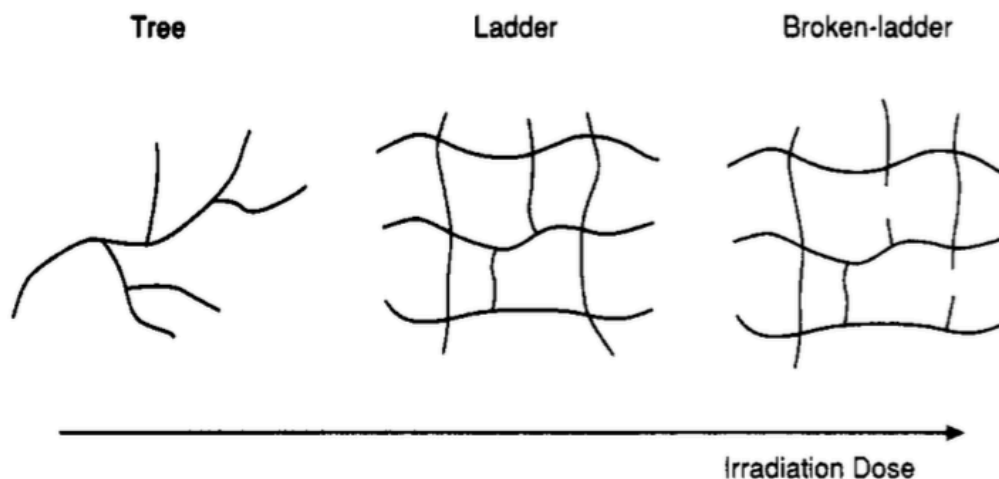


Figure 1-11 放射線量によってツリー構造から梯子構造、壊れた梯子構造へと変化するゲル構造の課程のスケッチ<sup>60</sup>。放射線量が増えることによりモノマーからポリマー、ゲルへと反応が進行し、放射線量がある一定量を超えるとゲルの網目構造を壊し始める。

#### 1.4. 高分子／無機ナノシート・粘土鉱物複合材料

無機材料あるいは有機材料単独では得られない物性を期待して、それぞれの性質の足し算を超える効果を求めてそれらの複合化が行われてきた。中でも厚み 1 nm でアスペクト比が非常に大きい無機ナノシートは注目を集めており、複合材料内の補強物質としてナノシートを分散させ相互作用させることにより、材料の力学的性質の著しい向上、あるいは予期せぬ新しい性質が期待されている。

以前はポリマー中に異種材料を分散させた複合材料の一種として、無機層状結晶や粘土鉱物から得られたナノシートと高分子を複合化させることによる性質向上や機能付与は広く研究され工業的に使用されてきた。ナノシートと複合化されてきた高分子の幾つかを以下に示す。ナイロン<sup>61</sup>やエポキシ樹脂<sup>62,63</sup>、ポリアミド<sup>64</sup>、ポリプロピレン系<sup>65,66</sup>、ポリエステル系<sup>67-69</sup>等が存在する。しかし現在では無機ナノシートを溶媒に分散させた状態から高分子を複合化、もしくは重合することで複合化させる方法に変化してきている。中でも原口ら(Figure 1-12)<sup>70</sup>や相田ら(Figure 1-13)<sup>71</sup>、宮元ら(Figure 1-14)<sup>25,72</sup>は複合化することによってゲル化させて高い含水率を有するソフトでウェットな機能性材料とする研究が増えてきている。

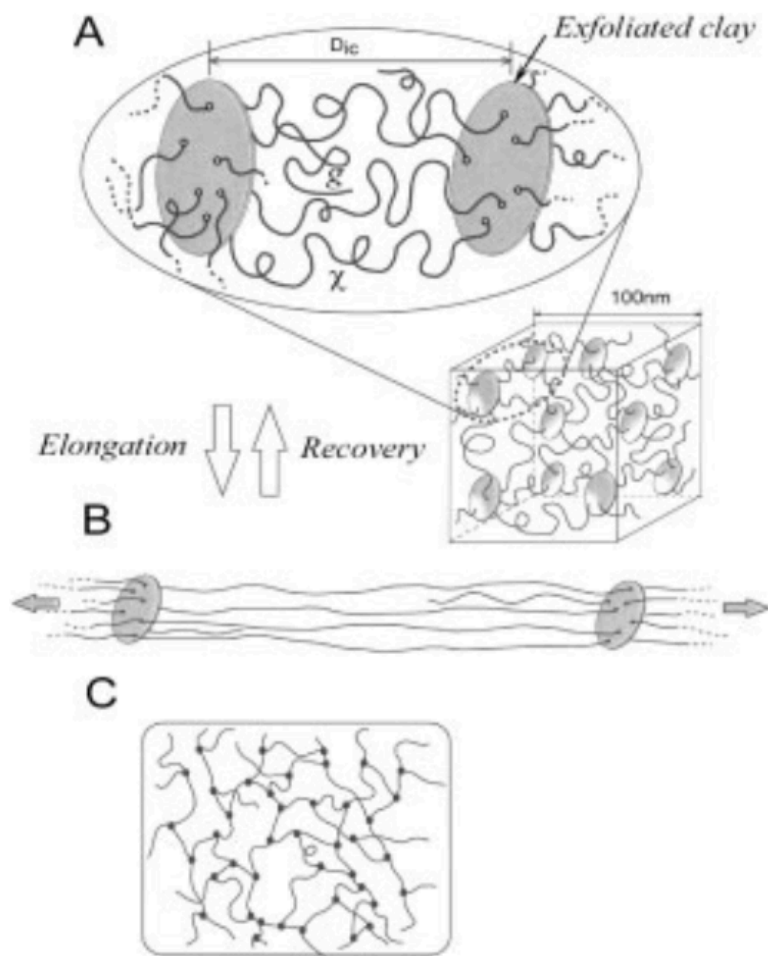


Figure 1-12 化学架橋された高分子ヒドロゲルとナノコンポジットゲルのためのネットワーク構造モデル。A) 無機粘土が均一に剥離分散して得られた1枚のナノシートと2種類のフレキシブルなポリマー鎖のグラフトした隣接する2枚のナノシートからなるナノコンポジットゲルの100 nm立方体の模式図。このモデルでポリマー鎖の幾つかは簡略化しています。B) ナノコンポジットゲルを引き伸ばした時の構造モデル。C) 従来型の化学架橋された高分子ヒドロゲルのネットワーク構造モデル<sup>70</sup>。



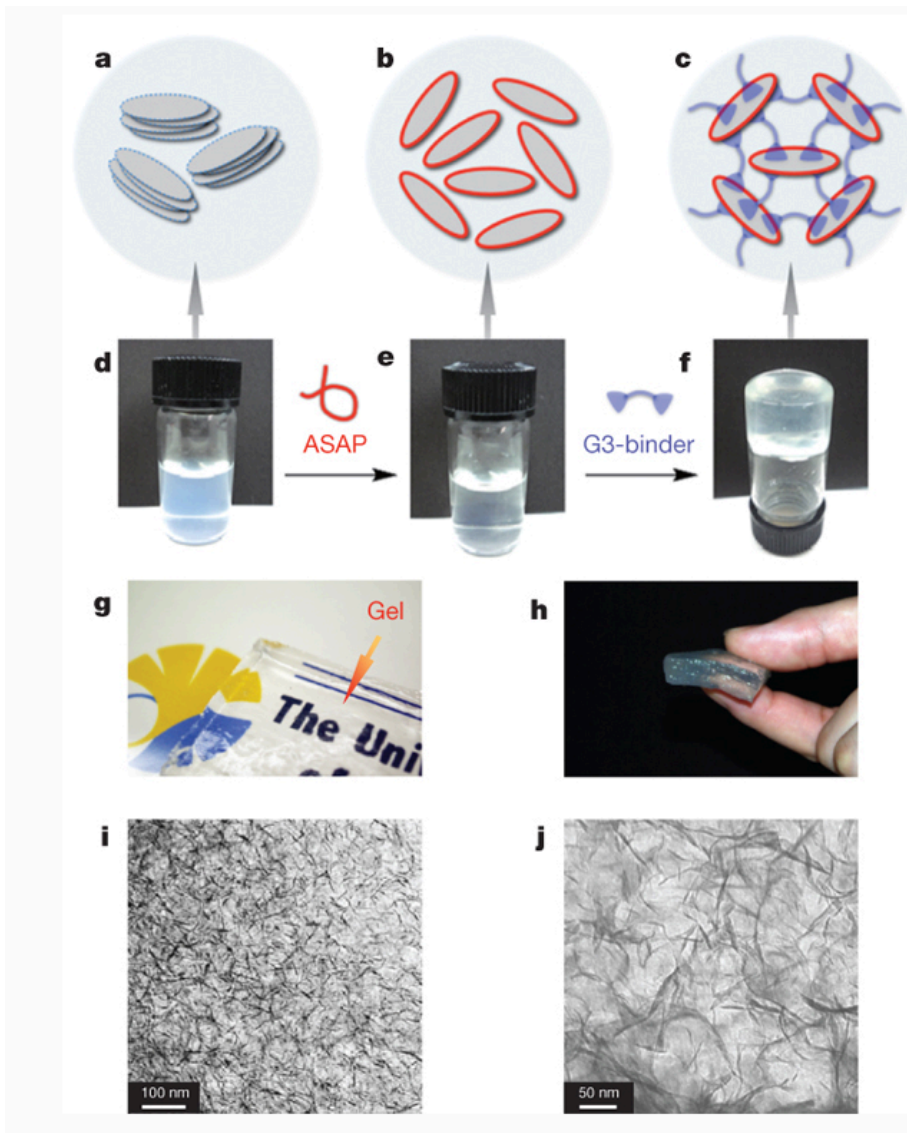


Figure 1-13 ハイドロゲル化のために提案したメカニズム<sup>71</sup>。(a)：互いに絡み合った粘土ナノシート、(b)：アニオン性ポリアクリル酸ナトリウムと粘土ナノシートのエッジの正電荷との相互作用によって均一に分散されます。(c)：n 世代のデンドリマーを添加すると、剥離した粘土ナノシートは 3D ネットワークを形成するため架橋する。(d) 粘土ナノシートの水分散の光学像。(e)：アニオン性ポリアクリル酸ナトリウムと粘土ナノシートの水分散液。(f)：分散液に第三世代のデンドリマーを添加した物理ゲル。(g)：合成したゲルは透明です。(h)：ゲルは自律している。(i, j)：異なるスケールで均一に粘土ナノシートを分散させたヒドロゲルの極低温透過型電子顕微鏡写真。

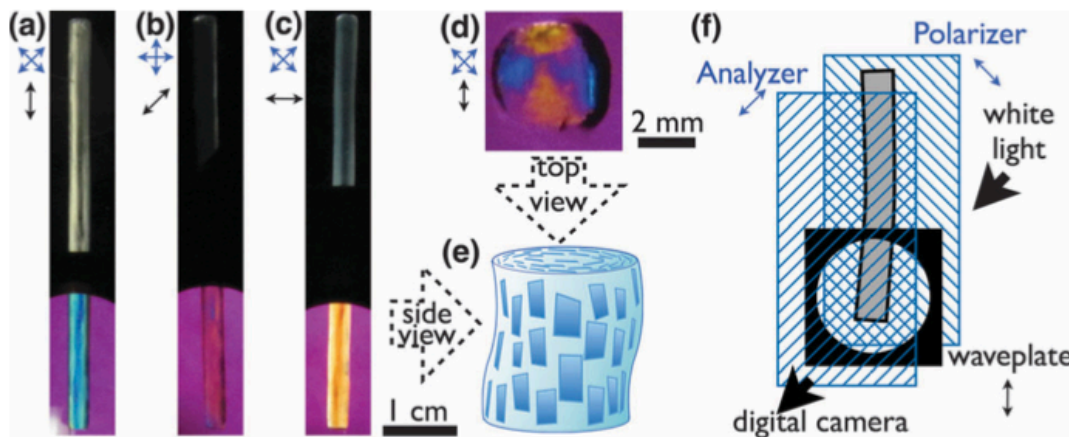


Figure 1-14 (a-d)シリンダー状のゲルや(d)上から観察した1 mmの厚さにスライスしたゲルの写真。ゲルは530 nmの波長板を装着した偏光顕微鏡で観察しており、波長板の方向と偏光板が光軸に対してそれぞれ黒や青の矢印方向であることを示唆している。(e)：ゲルの模式図。(f)：(a)を観察のするためのセットアップ<sup>2</sup>。

#### 1.4.1. ナノコンポジットゲル

ナノレベルでの有機/無機ネットワークの構築により、優れた力学物性を有する、構造が均一で透明性が高い、架橋による束縛が少なく優れた機能性を発現できるといった特徴を有する有機/無機ハイブリッドゲルである。一般にゲルは化学架橋剤を用いて合成されるために、機械的強度が低い・構造の不均一化が起こるなど欠点があった。そこで原口らは最近、化学架橋剤の代わりに合成粘土鉱物であるラポナイトを混合して *N*-isopropylacrylamide の重合を行うと、高い機械的強度が得られ(曲げエネルギーで比較すると化学架橋剤を用いたゲルよりも 2650 倍もの高い機械的強度)、同時に構造の均一性により高い透明性を示し、また熱誘起体積相転が粘土の濃度を高くする事により制御できることを報告している<sup>70</sup>。その他にも生体親和性の高さを活かし医療材料等への応用も期待されており、既に生体内への埋植試験や生物学的安全試験等の安全性の問題もクリアされつつある<sup>73</sup>。これら以外にも NC ゲルから層状多孔質材料の合成や培養表皮疑似フィルム<sup>74</sup>等様々な展開が期待されている。

## 1.5. 参考文献

1. 日本化学会, 驚異のソフトマテリアル-最新の機能性ゲル研究, (2010),
2. N. Miyamoto, M. Shintate, S. Ikeda, Y. Hoshida, Y. Yamauchi, R. Motokawa and M. Annaka, *Chem. Commun.*, 49, 1082 (2013)
3. 日本化学会, 革新的な多孔質材料-空間をもつ機能性物質の創成, (2010),
4. B. Suzuki, X. Jiang, L. Radhakrishnan, K. Takai, K. Shimasaki, Y.-T. Huang, N. Miyamoto and Y. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84, 812 (2011)
5. N. Miyamoto, K. Shimasaki, K. Yamamoto, M. Shintate, Y. Kamachi, B. P. Bastakoti, N. Suzuki, R. Motokawa and Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J.*, 20, 14955 (2014)
6. N. Suzuki, T. Athar, K. Shimasaki, N. Miyamoto and Y. Yamauchi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119, 405 (2011)
7. M. B. Zakaria, N. Suzuki, K. Shimasaki, N. Miyamoto, Y.-T. Huang and Y. Yamauchi, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 12, 4502 (2012)
8. S. Inagaki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993)
9. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vaturi and J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992)
10. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth and G. D. Stucky, *Nature*, 368, 317 (1994)
11. S. Che, Z. Liu, T. Ohsuna, K. Sakamoto, O. Terasaki and T. Tatsumi, *Nature*, 429, 281 (2004)
12. Y. Han, D. Zhang, L. L. Chng, J. Sun, L. Zhao, X. Zou and J. Y. Ying, *Nature Chem*, 1, 123 (2009)
13. T. Kimura and K. Kuroda, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 511 (2009)
14. F. Hoffmann, Maximilian Cornelius, Jürgen Morell and M. Fröba, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45, 3216 (2006)
15. Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, 107, 2821 (2007)
16. Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, 3, 664 (2008)
17. A. Fukuoka, J. Kimura, T. Oshio, Y. Sakamoto and M. Ichikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 10120 (2007)
18. M. Vallet-Regi, F. Balas and D. Arcos, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 7548 (2007)
19. N. Miyamoto, Y. Yamada, S. Koizumi and T. Nakato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 4123 (2007)

20. N. Miyamoto and T. Nakato, *Adv. Mater.*, *14*, 1267 (2002)
21. N. Miyamoto and T. Nakato, *J. Phys. Chem. B*, *108*, 6152 (2004)
22. N. Miyamoto, H. Iijima, H. Ohkubo and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, *46*, 4166 (2010)
23. J. -C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson and P. Batail, *Nature*, *413*, 504 (2001)
24. T. Nakato, Y. Yamashita and K. Kuroda, *Thin Solid Films*, *495*, 24 (2006)
25. N. Miyamoto, S. Yamamoto, K. Shimasaki, K. Harada and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, *6*, 2936 (2011)
26. L. J. Michot, I. Bihannic, S. Maddi, S. S. Funari, C. Baravian, P. Levitz and P. Davidson, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, *103*, 16101 (2006)
27. L. J. Michot, C. Baravian, I. Bihannic, S. Maddi, C. Moyne, J. F. L. Duval, P. Levitz and P. Davidson, *Langmuir*, *25*, 127 (2009)
28. J. E. Kim, T. H. Han, S. H. Lee, J. Y. Kim, C. W. Ahn, J. M. Yun and S. O. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *50*, 3043 (2011)
29. H. Desvaux, J. -C. P. Gabriel, P. Berthault and F. Camerel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *40*, 373 (2001)
30. CMC 出版, 無機ナノシートの科学と応用, (2005),
31. 日本粘土学会, 粘土ハンドブック, (2009),
32. CMC 出版, 機能性粘土素材の最新動向, (2010),
33. Y. Yan and T. Bein, *Chem. Mater.*, *4*, 975 (1992)
34. P. K. Ghosh and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, *105*, 5691 (1983)
35. 小野寺嘉郎, 粘土科学 *44* (3), (2004)
36. J. H. Park, B.-W. Kim and J. H. Moon, *Electrochem. Solid. St.*, *11*, B171 (2008)
37. K. Inukai, Y. Hotta, M. Taniguchi, S. Tomura and A. Yamagishi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun*, *8*, 959 (1994)
38. L. Onsager, *Ann. NY Acad. Sci.* *51*, 627 (1949)
39. S. Liu, J. Zhang, N. Wang, W. Liu, C. Zhang and D. Sun, *Chem. Mater.*, *15*, 3240 (2003)
40. M. C. D. Mourad, E. J. Devid, M. M. v. Schooneveld, C. Vonk and H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B*, *112*, 10142 (2008)
41. R. Backov, A. N. Morgan, S. Lane, E. E. Perez-Cordero, K. Williams, M. W. Meisel, C. Sanchez and D. R. Talham, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, *376*, 127 (2002)

42. N. Wang, S. Liu, J. Zhang, Z. Wu, J. Chenb and D. Sun, *Soft Matter*, *1*, 428 (2005)
43. N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Kishimoto, K. Hanabusa and T. Kato, *J. Mater. Chem.*, *12*, 2197 (2002)
44. N. Mizoshita, K. Hanabusa and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, *13*, 313 (2003)
45. M. Moriyama, N. Mizoshita, T. Yokota, K. Kishimoto and t. Kato, *Adv. Mater.*, *15*, 1335 (2003)
46. Y. Suzuki, N. Mizoshita, K. Hanabusa and T. Kato, *J. Mater. Chem.*, *13*, 2870 (2003)
47. N. Mizoshita, T. Katsuna, K. Hanabusa and T. Kato, *Chem. Commun.*, *9*, 781 (1999)
48. T. Kato, *Sciece*, *295*, 2414 (2002)
49. N. Mizoshita, H. Monobe, M. Inoue, M. Ukon, T. Watanabe, Y. Shimizu, K. Hanabusa and T. Kato, *Chem. Commun.*, *5*, 428 (2002)
50. M. Moriyama, N. Mizoshita and T. Kato, *Polym. J.*, *36*, 661 (2004)
51. N. Mizoshita, Y. Suzuki, K. Hanabusa and T. Kato, *Adv. Mater.*, *17*, 692 (2005)
52. N. Mizoshita and T. Kato, *Adv. Funct. Mater.*, *16*, 2218 (2006)
53. J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater.*, *15*, 1155 (2003)
54. Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, *13*, 485 (2001)
55. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, *17*, 163 (1992)
56. M. K. Yoo, Y. K. Sung, S. C. Chong and M. L. Young, *Polymer*, *38*, 2759 (1997)
57. A. S. Huffman, A. Afrassiabi and L. C. Dong, *J. Control. Release*, *4*, 213 (1986)
58. M. Suzuki, Amphoteric Polyvinyl Alcohol Hydrogel and Electrohydrodynamic Control Method for Artificial Muscles. In *Polymer Gels*, DeRossi, D., Kajiwarra, K., Osada, Y. and Yamauchi, A., Eds., *Springer US*, (1991), pp 221
59. Y. Ueoka, J. Gong and Y. Osada, *J. Intel. Mat. Syst. Str.*, *8*, 465 (1997)
60. N. Nagaoka, A. Safrani, M. Yoshida, H. Omichi, H. Kubota and R. Katakai, *Macromolecules*, *26*, 7386 (1993)
61. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, *8*, 1185 (1993)
62. M. S. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, *6* (4), 468 (1994)
63. T. Lan, P. D. Kaviratna and T. J. Pinnavaia, *J. Phys. Chem. Solids*, *57*, 1897 (1996)
64. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res*, *8*, 1174 (1993)
65. J. W. Lee., Y. T. Lim. and O. O. Park., *Polym. Bull*, *45*, 191 (2000)

66. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato and A. Usuki, *J. Appl. Polym. Sci*, 78, 1918 (2000)
67. Y. C. Ke., Z. B. Yang. and C. F. Zhu., *J. Appl. Polym. Sci*, 85, 2677 (2002)
68. A. S. Solis, I. R. Ibarra, M. R. Estrada, F. Calderas and O. Manero, *Polym. Eng. Sci*, 44, 1094 (2004)
69. W. J. Choi., H. J. Kim, K. H. Yoon., O. H. Kwon. and C. I. Hwang., *J. Appl. Polym. Sci*, 100, 4875 (2006)
70. K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.* 14, 1120 (2002)
71. Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara and T. Aida, *Nature* 463, 339 (2010)
72. K. Shimasaki, T. Yamaki, S. Sawada, A. Hiroki, Y. Maekawa and N. Miyamoto, *J. Nanosci. Nanotechnol*, 16, 9231 (2016)
73. K. Haraguchi, *Polym. J*, 43 (3), 223 (2011)
75. K. Haraguchi, T. Takehisa and M. Ebato, *Biomacromolecules*, 7, 3267 (2006)

2.三次元メソポーラスシリカをトポロジカルな架橋フィラーとして用いたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ヒドロゲル

## 2.1. 序論

テンプレートの存在下でシリカの縮合によって合成されるメソポーラスシリカは、これまで広く研究されている<sup>1-6</sup>。メソ孔のトポロジーやサイズなどは精密制御可能で、比表面積も極めて大きいことから、メソポーラスシリカは吸着剤や触媒担体などの多くの用途に応用されている<sup>7-10</sup>。一般的に、高分子材料の物性を向上させるためにカーボンブラックなどの無機微粒子を充填材として添加することがある。メソポーラスシリカはポリマー材料の新規な充填剤としても役立つ可能性がある。充填剤としてメソポーラスシリカを少量添加した場合、ポリマー鎖がシリカ粒子表面と相互作用するだけでなく、メソ細孔をポリマー鎖が貫通することで、トポロジカルに制限された非常に効果的な物理的相互作用が期待され、これは材料の機械的特性の大幅な向上を可能にすると期待される。しかしながら、そのような報告<sup>7,8</sup>の数は限られている。

多くの高分子材料の中でも、ポリマーゲルのような水で膨潤され物理的または化学的に架橋されたネットワーク構造は、新たな機能性ソフトマテリアルとして注目されている。外的刺激に大きく応答し、生体適合性があり、物質の拡散が可能な材料は医療材料<sup>9</sup>や細胞培養のための基板<sup>9</sup>、ソフトアクチュエーター<sup>11</sup>として幅広い用途が期待されている。特に poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPA)ヒドロゲル<sup>12</sup>は熱誘起体積変化や表面特性の変化をもたらす下限臨界溶液温度を有しており<sup>12</sup>、スマートな材料の合成のためには非常に興味深い材料である<sup>13</sup>。近年、自励振動ゲルの合成<sup>14</sup>と細胞シートのために応用<sup>9,15</sup>の成功が報告された。加えて異方性を有する PNIPA-無機ナノシート複合ゲル<sup>16,17</sup>や非常に高い機械的強度を有する PNIPA-無機ナノシート複合ゲル<sup>18</sup>の合成も報告されている。しかし PNIPA ゲルの低い機械的特性は依然として深刻な欠点である。これまでに、トポロジカル架橋<sup>19</sup>や、クレイナノシートの多官能な物理架橋点としての利用<sup>18</sup>、ダブルネットワーク構造の形成<sup>20</sup>など、ゲル材料の機械的特性を強化する効果的な方法が報告されている。しかし、容易な合成手順による改善された機械的特性を有するゲルの合成が依然として強く望まれている。

そこで私は PNIPA ヒドロゲルの機械的特性向上のためにトポロジカルな架橋剤として効果的と思われる三次元共連続孔(*Ia3d*)を有するメソポーラスシリカ(MPS)を用い、非常に簡単な方法でゲルを合成した。本実験では4種類の異なるシリカ充填剤を用いてゲルを調整した。

## 2.2. 実験

この実験で使用する材料の概略構成を Scheme 2-1 に示した。*N*-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)、*N*, *N'*-メチレンビスアクリルアミド (BIS) とテトラメチルエチレンジ



アミン(TEMED)は和光純薬株式会社から購入した。NIPA は使用前にヘキサソランの混合溶液で再結晶した。今回使用するシリカフィラーは細孔径 4 nm で 2D ヘキサゴナル構造を有した MPS 粒子、細孔径 4.5 nm で *Ia-3d* 構造を有した MPS 粒子、細孔径 9.8 nm で *Ia-3d* 構造を有する MPS 粒子そして非多孔質シリカ粒子の 4 種類を使用した。細孔径が 4.5 nm と 9.8 nm の *Ia-3d* のメソポーラスシリカは独立行政法人 物質材料研究機構の山内悠輔博士が既報<sup>21</sup>に従って合成したサンプルを提供してもらい、細孔径が 4nm の 2D ヘキサゴナル構造のメソポーラスシリカと非多孔質シリカ粒子は豊田通商株式会社から提供してもらった。ここで 4 種類のシリカフィラーを用いて得られたゲルをそれぞれ 2D4、3D5、3D10、NPS として表記する。

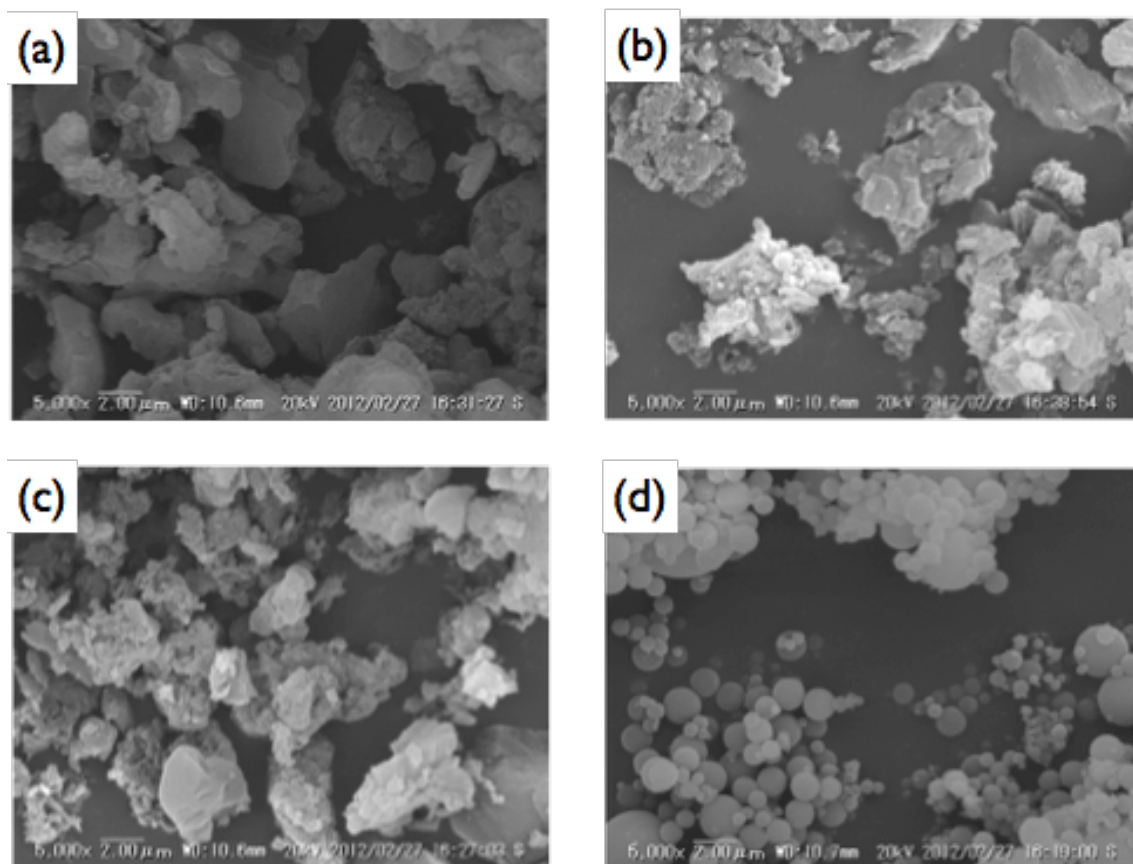
まず MPS は水中で超音波を 10 分、攪拌を 80 分行った。それから、NIPA(1.77 mmol) と BIS( $6.00 \times 10^{-3}$  mmol)を加えた。MPS の量が 0.01 wt%から 0.5 wt%となるように加えた。Ar ガスバブリングで脱気し TEMED(0.01 g)を添加後、重合を開始させ 24 時間反応させた。得られたゲルを平衡膨潤状態にするため、加えてゲル内に残留している未反応種の除去を行うため、1 週間純水中に保存させた。保存させている間、何度か水の交換を行った。今回、ゲル合成に用いた MPS 量を MPS(x)と記載する。例えば、3D10 で MPS を 0.05 g 用いて合成したゲルを 3D10(0.05)とする。

メソポーラスシリカの粒子系を測定するために動的光散乱と走査型電子顕微鏡(SEM)を利用した。動的光散乱は大塚電子株式会社の DLS-8000 を用いて測定波長 632.8 nm にて行った。SEM は KEYENCE の VE-780 を利用した。SEM 観察のためのゲルは凍結乾燥をおこなって完全に水分を除去した。合成したゲルの機械的強度の測定はオリエンテック卓上型材料試験機 STA-1150 を使用し、引っ張り試験では 10 mm / min の試験速度で測定を行い応力-歪み曲線を得た。またその応力-歪み曲線からゲルの引っ張り男性率を得た。膨潤率は平行膨潤状態と完全に乾燥した状態のゲルの重量から算出した。

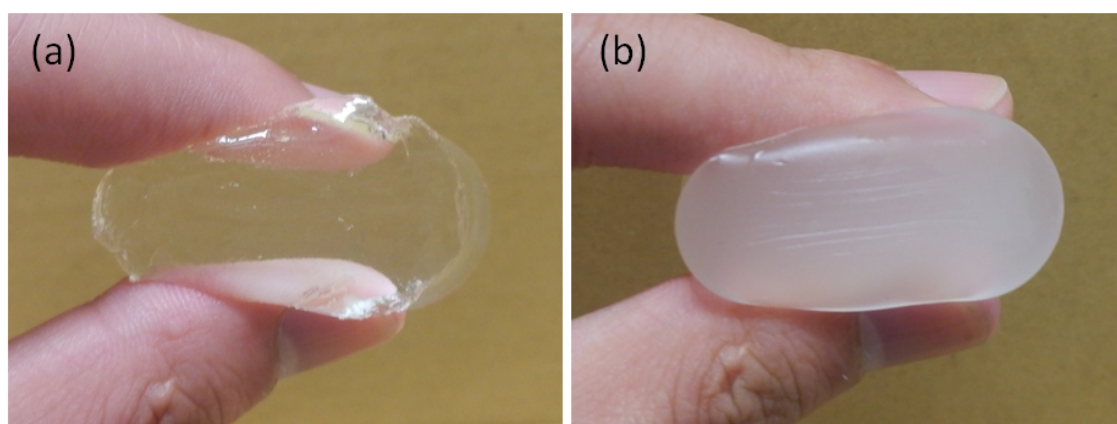
### 2.3. 結果・考察

EM と動的光散乱で測定した結果、MPS の平均粒径は約 500 nm だった(Figure 2-1)。メソポーラスシリカを添加せずに得られたヒドロゲルおよび添加して得られたヒドロゲルの写真を Figure 2-2 に示した。乾燥したゲルと膨潤したゲルの重量比である平衡膨潤率は、シリカ無しのゲルで 11.2 だった。平衡膨潤率は 3D5 と 3D10 の量の増加に伴い増加し、3D5 で最大 14.5 まで増加した(Figure 2-3-a, b)。MPS を過剰量ドープしたところ、膨潤率は再び減少しシリカ無しのゲルの値に近付いた。これらの系とは対照的に、2D4 もしくは NPS をドープしたゲルでは平衡膨潤率は単調に減少した。MPS をドープしたゲルは 34 °C 付近で熱誘起体積相転移を示し、その特性はシリカを用いてない従来

の PNIPA ゲルとほとんど同様だった(Figure 2-4)。



**Figure 2-1** シリカ粒子とメソポーラスシリカの SEM 画像。(a) 3D5、(b) 3D10、(c) 2D4、(d) シリカ粒子(NPS)。



**Figure 2-2** PNIPA ゲルの写真(a) シリカ無し、(b) 3D10 のシリカ粒子を添加。

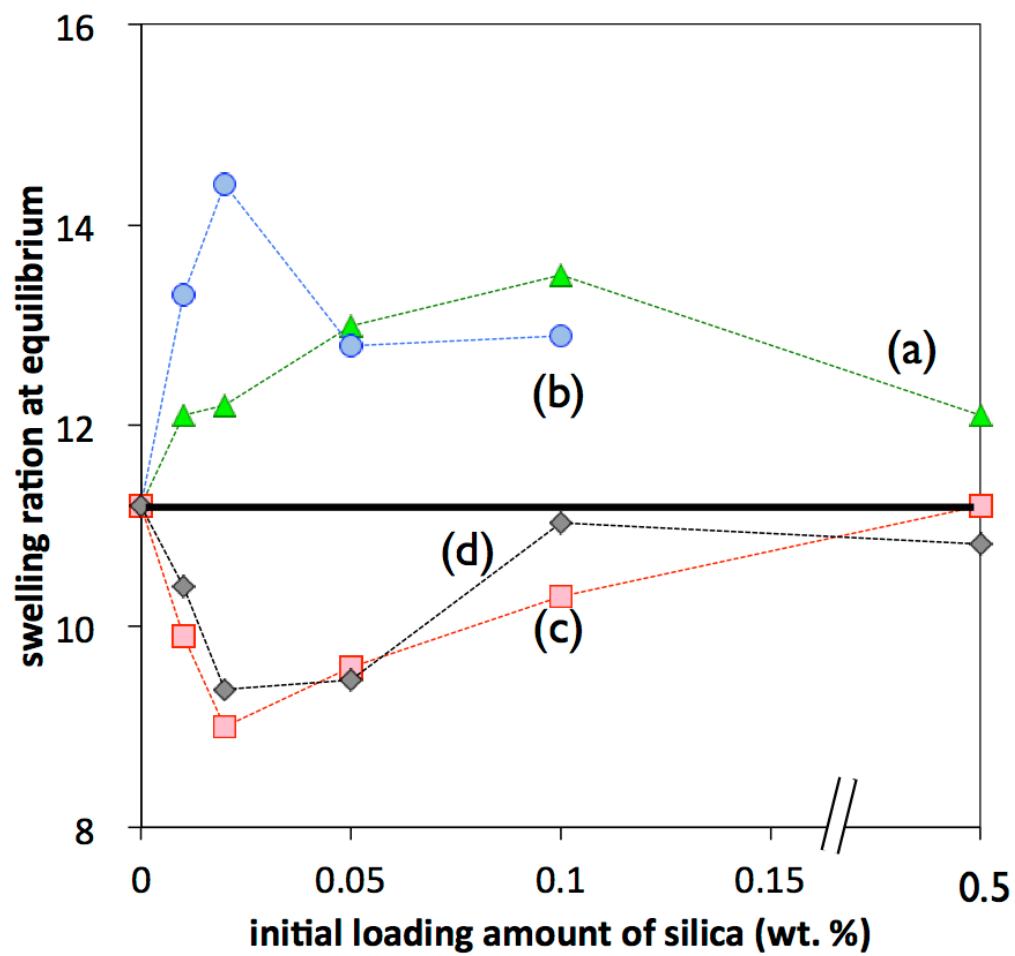
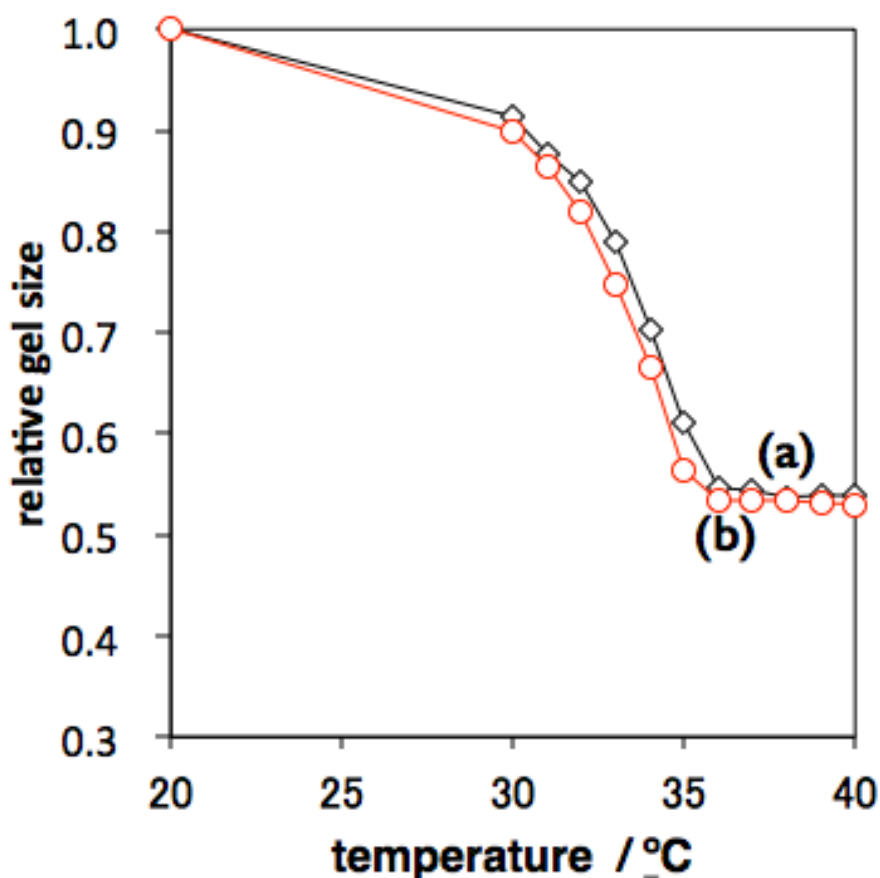


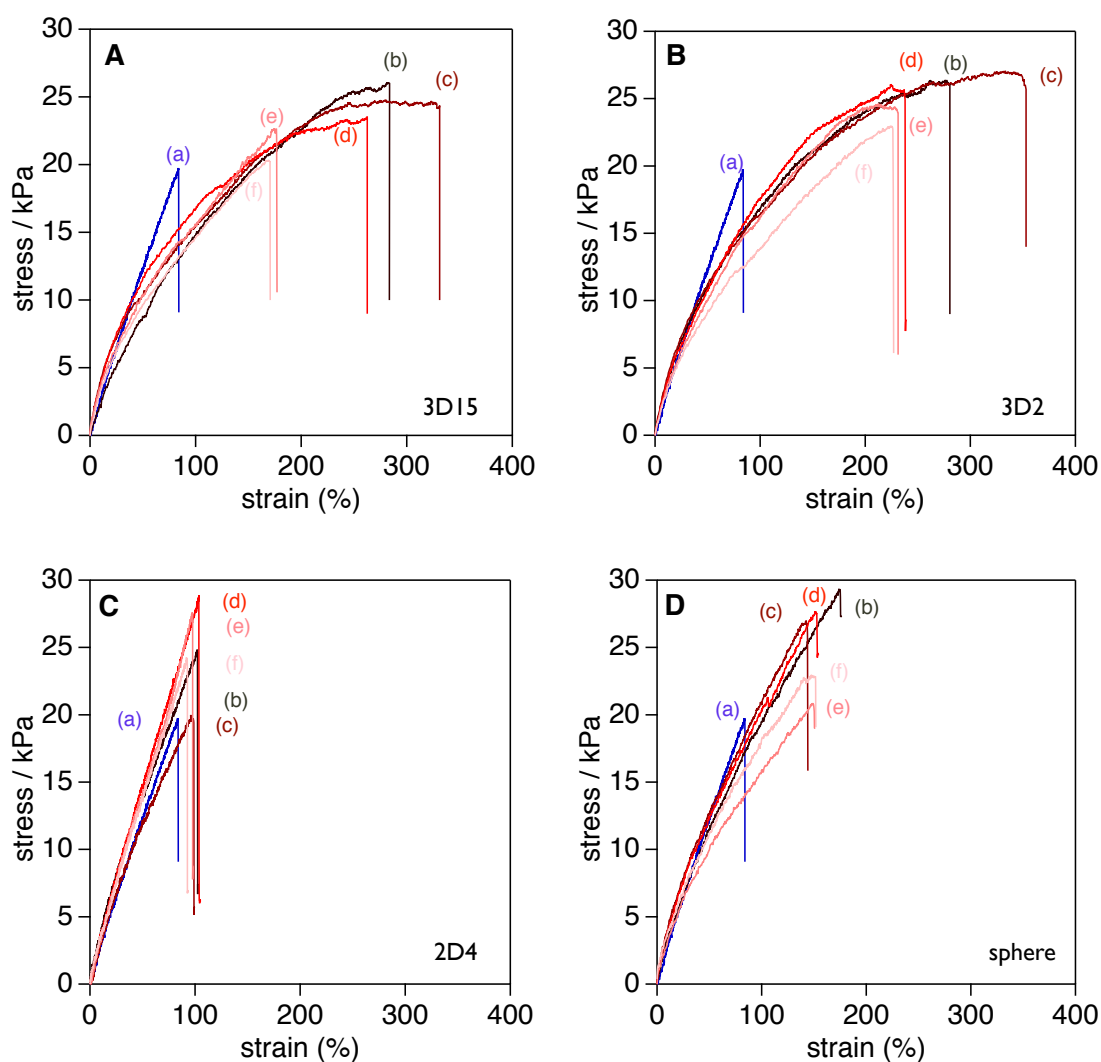
Figure 2-3 (a) 3D10、(b) 3D5、(c) 2D4、(d) NPS のシリカ粒子を複合化した PNIPA ゲル中のシリカの添加量と平衡膨潤率の関係。



**Figure 2-4** (a) 3D10 のシリカ粒子を添加したゲル、または(b) シリカ粒子無しの PNIPA ゲルを 20 °C から 40 °C に温度変化させた時の相対的なゲルサイズの変化。

PNIPA ゲルの機械的特性は、3D5 と 3D10 を最適な量の添加することにより著しく改善された。Figure 2-5-A は 3D10 の系の応力-歪み曲線を示した。3D10(0.02)で、破壊ひずみは 97 から 350 % に増加し、破壊応力は 20 から 26 kPa に増加した。引張り弾性率も 3D10(0.05)では、25 から 48 kPa に増加した。MPS と同量の NPS と複合化したゲルの破壊歪みははるかに優れていることは注目すべき点である(Figure 2-5-D)。3D10 のかわりに細孔径の小さい 3D5 を用いた場合も、Figure 2-5-B に示すように同様に有効だった。

ゲルを構成する各成分のサイズに基づいた本ゲルのラフスケッチを Scheme 2-1 に示した。平衡膨潤状態での架橋点間のモノマーユニットの平均数は  $n_{monomer} / n_{BIS}$  と計算され、約 272 だった。高分子鎖のサイズの指標となる平均二乗両末端間距離の平方根  $\langle R^2 \rangle^{1/2}$  は、この値から、特性比  $C \sim 8$ 、モノマー間の結合距離  $b = 0.25 \text{ nm}$  に基づき、以下の様に算出された。



**Figure 2-5** (A) 3D10、(B) 3D5、(C) 2D4、(D) NPS のシリカ粒子を複合化させた PNIPA ゲルの引張り応力-歪み曲線。シリカ粒子の添加量は(a) 0、(b) 0.01、(c) 0.02、(d) 0.05、(e) 0.1、(f) 0.5 wt%。

$$\langle R^2 \rangle^{1/2} = (C \cdot n \cdot b^2)^{1/2} = 12 \text{ nm}$$

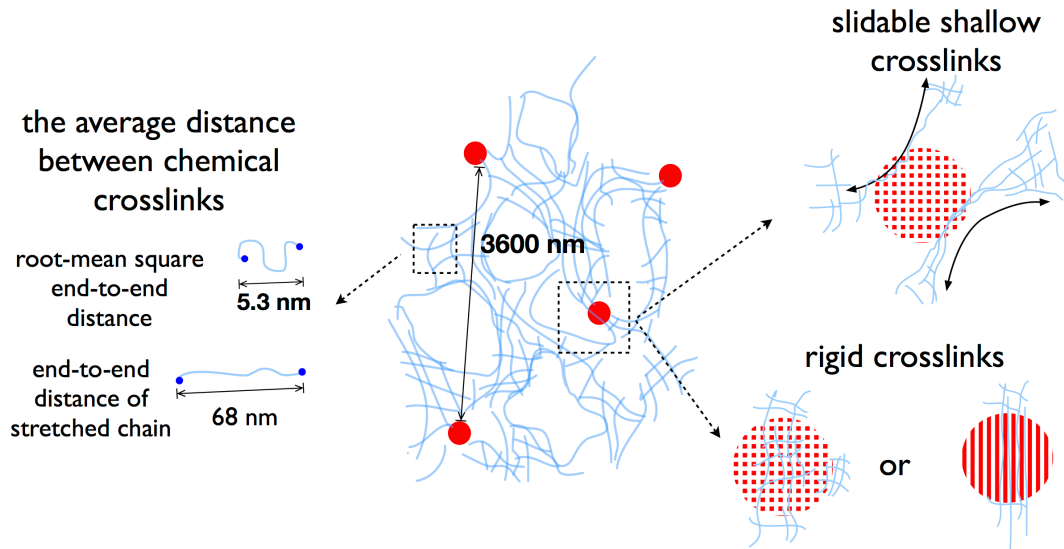
一方、完全に伸長した場合の鎖長  $L$  は

$$L = n \cdot b = 68 \text{ nm}$$

と算出される。実際のポリマー鎖はこれらの中間の値をとるはずであるが、細孔外のフリーなポリマー鎖は、狭い細孔内のポリマー鎖よりもより伸長されて存在していることは留意しておくべきである。一方で、シリカの密度  $d(2.5 \text{ g/cm}^3)$ 、MPS の平均粒径  $D(\sim 500 \text{ nm})$ 、MPS の空隙率  $P(71 \%)$ 、MPS 量(0.002 g)を考慮して MPS 粒子間の平均距離を計算すると、

$$(w/d/p/(\pi/6 D^3)/V)^{1/3} = \sim 1 \mu\text{m}$$

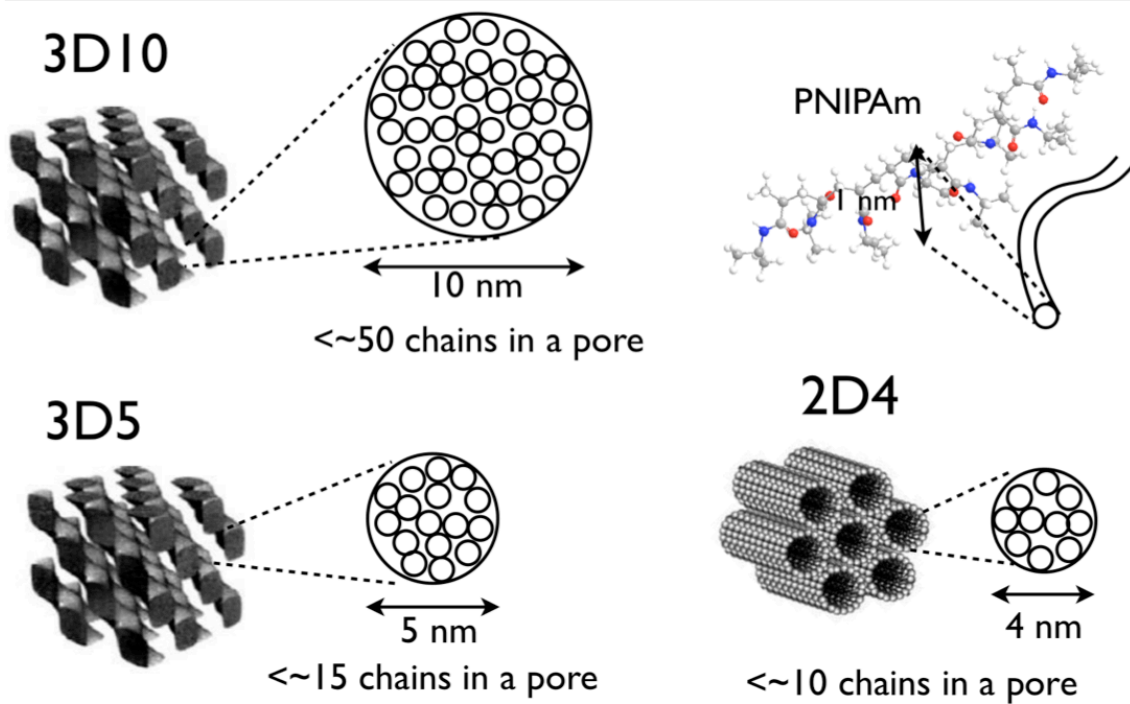
となった。一方、1つの細孔には1本のポリマー鎖のみが取り込まれているのではなく、複数のポリマー鎖が取り込まれていると考えられる。細孔径(4~10 nm)はポリマー鎖(~1 nm)の断面より大きいためである。理論モデル(Scheme 2-2)から、3D10、3D5、2D4のメソポーラスシリカにはそれぞれ最大でおよそ50、15、10本のポリマー鎖を収容することが可能である。



**Scheme 2-1** MPS が含まれている複合ヒドロゲルの模式図。

以上の様なラフスケッチが描けるが、これらの計算されたサイズは平均であり、実際のゲルは一般的に不均一であるので注意が必要である。凍結乾燥した3D10(0.05)のSEM画像において(Figure 2-6)、ポリマーの不均一なネットワークに数 $\mu\text{m}$ のボイドが観察され、MPS粒子はポリマーゲルマトリックス中に埋め込まれている。

上述したゲルの構造を考慮すると、3D5(w)と3D10(w)のゲルの機械的性質の向上は、Scheme 2-1に示すように、トポロジカルな架橋と強固な架橋の両方の形成によって説明できる。奥村らはポリマー鎖が、8の字分子を架橋点としてその穴を介することで架橋された「トポロジカルゲル」を報告している<sup>19</sup>。このゲルでは架橋点が高分子鎖上を自由に移動することが可能で、大きな破壊ひずみを与えられた時、ゲル構造および機械的強度の不均一性が均等化される。本系においても類似の状況になっていると推測される。PNIPAネットワークの平均網目サイズとメソ細孔の長さを考慮すると、ポリマー鎖またはそれらの束が、シリカ粒子表面付近でメソ細孔を貫通し、可動なトポロジカル架橋(Scheme 2-1)を形成することが可能である。この状況は、重合前にNIPAモノマーが強くMPSに吸着しているという事実からも支持される(Figure 2-7)。



Scheme 2-2 PNIPAm 鎖の断面サイズを 3D10、3D5、2D4 のメソポーラスシリカの細孔径と比較した図。図中の円は細孔とポリマー鎖の断面を表しており、細孔内のポリマー鎖を評価するために正しい比率で描かれている。

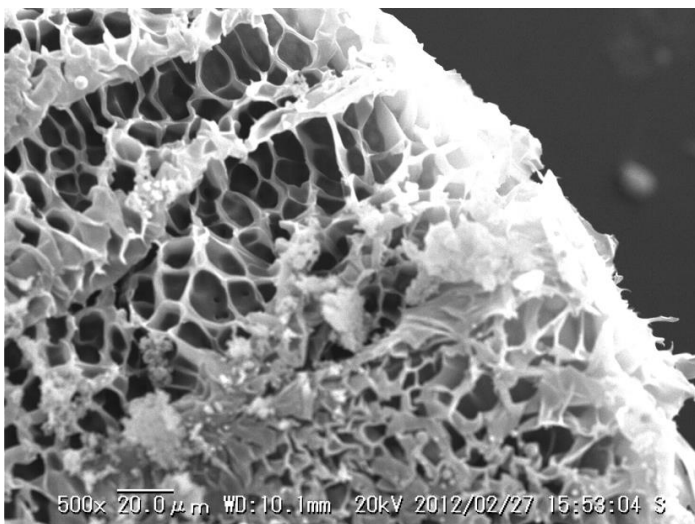
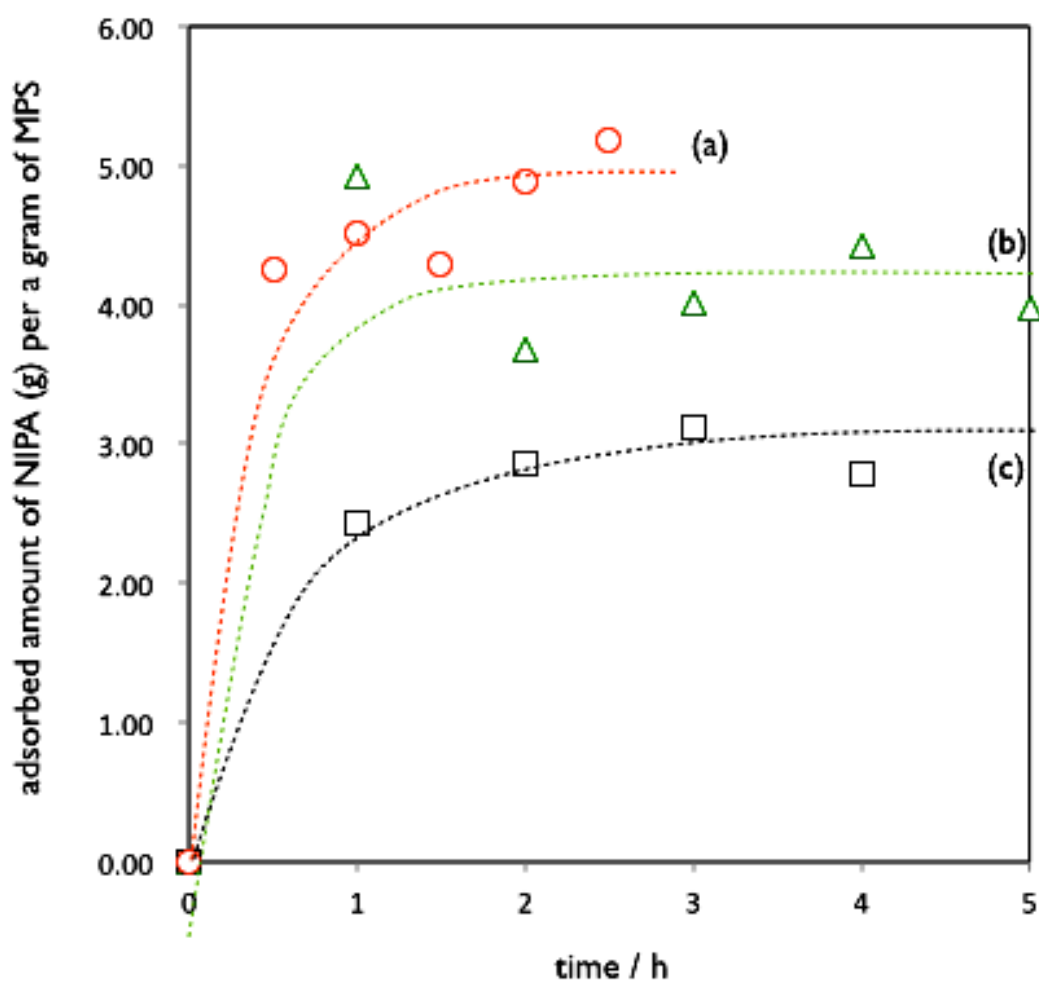


Figure 2-6 3D10(0.05)をフリーズドライした時の SEM 画像



**Figure 2-7** (a) 3D5、(b) 3D10、(c) 2D4 のメソポーラスシリカの NIPA モノマーの吸着等温線。メソポーラスシリカ 0.1 g を 10 mL の 0.089 M の NIPA モノマー水溶液に分散させ室温で攪拌した。一定の間隔で、分散液を少量採取し、0.2  $\mu$ m メッシュのメンブレンフィルターを用いてメソポーラスシリカを取り除いた後の溶液を希釈し、UV-VIS 吸収スペクトル測定を行い、NIPA モノマーに起因する 220 nm の吸光度をモニターした。

以上の様に MPS の添加は機械的特性の向上に有効であったが、過剰量添加はマイナスの影響をもたらした。3D10 の系で MPS を 0.02 % よりも多く添加すると、破壊応力と破壊歪みが減少した。ただし、MPS のないゲルよりは優れた特性を示している。粒子内の奥深くに組み込まれたポリマー鎖のネットワークは、MPS の強固 3 次元の多孔質構造(無機ネットワーク構造)中に固定化される。したがって、MPS のドーピング量が増えるに従って、細孔外の架橋点密度および実効的な高分子鎖の量が減少し、機械的強度が低下すると考えられる。実際に、MPS/NIPA 比が非常に大きい場合には、重合反応後白いフレーク状の物体が得られ、ゲルは得られなかった(Figure2-8)。





Figure 2-8 MPS/NIPA 比が非常に大きい場合に重合反応後得られた白いフレーク状の物体の写真

2D4 と 3D5、3D10 の系の比較を行うことにより、メソ孔のトポロジーがゲルの特性に重要な影響を持つことがわかる。2D4 の系では(Figure 2-5-C)、機械的特性の向上がわずかであり、NPS 系よりも小さかった。膨潤率は、3D5 と 3D10 の系とは対比的で、2D4 量増加に伴い減少した(Figure 2-3-c)。これは、2D4 系では、全てのポリマー鎖が深く長い直線状の細孔を貫通しなければならず、貫通したポリマー鎖のほとんど強いシリカ-ポリマー相互作用のために動くことができないためだと考えられる。2D4 系での深いトポロジカルな架橋はおそらく非常に固く、3D5 や 3D10 の浅い系とは対照的といえる。

#### 2.4. 結論

結論として、3次元に連結された細孔構造(1a-3d 構造)を持つ MPS は PNIPA ヒドロゲルの強化のための効果的な新規フィラーとなった。一方、2次元ヘキサゴナル構造をもつ MPS(2D4)系では良い特性のゲルが得られなかったことから、MPS のトポロジーが重要な役割を果たしていることがわかった。ゲルの複合化組成の最適化やより小さい粒子サイズをもつ MPS の使用することによって、さらに向上した特性を有するハイブリッドゲルの合成が可能になるものと考えられ、多くの分野での応用が期待される。

## 2.5. 参考文献

1. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 (1992)
2. Y. Yamauchi, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 121, 831 (2013)
3. Y. Yamauchi, N. Suzuki, L. Radhakrishnan and L. Wang, *Chem. Rec.*, 9, 321 (2009)
4. A. Taguchi and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 77, 1 (2005)
5. Y. Wan and D. Zhao, *Chem. Rev.*, 107, 2821 (2007)
6. K. Ariga, A. Vinu, Y. Yamauchi, Q. Ji and J. P. Hill, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 85, 1 (2012)
7. N. Suzuki, S. Kiba, Y. Kamachi, N. Miyamoto and Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem.*, 21, 5338 (2011)
8. S. Kiba, N. Suzuki, Y. Okawauchi and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, 5, 2100 (2010)
9. N. Yamada, T. Okano, H. Sakai, F. Karikusa, Y. Sawasaki and Y. Sakurai, *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 11, 571 (1990)
10. N. Suzuki, X. Jiang, L. Radhakrishnan, K. Takai, K. Shimasaki, Y.-T. Huang, N. Miyamoto and Y. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 84, 812 (2011)
11. Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, *Nature*, 355, 242 (1992)
12. P. J. Flory and J. R. Jr., *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1943)
13. H. G. Schild, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 163 (1992)
14. S. Maeda, Y. Hara, T. Sakai, R. Yoshida and S. Hashimoto, *Adv. Mater.*, 19, 3480 (2007)
15. Y. Tsuda, A. Kikuchi, M. Yamato, G. Chen and T. Okano, *Biochem. Biophys. Res. Co.*, 348, 937 (2006)
16. N. Miyamoto, M. Shintate, S. Ikeda, Y. Hoshida, Y. Yamauchi, R. Motokawa and M. Annaka, *Chem. Commun.*, 49, 1082 (2013)
17. K. Shimasaki, T. Yamaki, S. Sawada, A. Hiroki, Y. Maekawa and N. Miyamoto, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 16, 9231 (2016)
18. K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater.*, 14, 1120 (2002)
19. Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater.*, 13, 485 (2001)
20. J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater.*, 15, 1155 (2003)
21. H. Wang, H. Y. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, N. Fujita, T. Castle, O. Terasaki and Y. Yamauchi, *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 14526 (2011)

### 3.ガンマ線誘起重合架橋反応による異方性ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)/無機ナノシート複合ゲルの合成

### 3.1. 序論

無機ナノシートは無機層状結晶の剥離によって得られる数 nm の厚みをもつ異方性材料である。それらの多くは表面電荷を有する二次元結晶である。多くの研究者が、様々なナノシートを合成し、光触媒や機能性薄膜などの固体材料としての応用を研究している<sup>1-3</sup>。ナイロン/粘土複合体のようなナノシートと高分子の複合材料もまた広く工業的に利用・研究されている<sup>4</sup>。一方で宮元らは、無機ナノシートコロイドの液晶性に着目した。無機層状材料の剥離・分散によって得られる層状ニオブ酸塩<sup>5-7</sup>やNa-フルオロヘクトライト<sup>8</sup>等<sup>9, 10</sup>が自己配列によって液晶性を発現することが報告されている。

高分子ゲルは一般的に溶媒によって膨潤した三次元ネットワークを高分子が物理もしくは化学架橋した soft で wet な材料である。高分子ゲルは人工筋肉<sup>11-13</sup>やドラッグデリバリーシステム<sup>14</sup>、医療材料、刺激応答材料のような様々なフィールドでの応用が検討されている。ゲルの機械的な弱さが問題であるが、様々な研究者が素晴らしい方法(トポロジカルゲル<sup>15</sup>やダブルネットワークゲル<sup>16</sup>、メソポーラスシリカ<sup>17</sup>コンポジットゲル<sup>18</sup>等でこのポリマーゲルの機械的強度を改善している。

最近、高分子ゲルの機能化のための無機ナノシートの利用が報告されている<sup>8, 19-21</sup>。原口らは高い透明性と優れた物理強度を有するナノコンポジットゲルの合成に成功している<sup>18</sup>。このゲルはPoly (*N*-isopropylacrylamide) (pNIPA) 鎖が粘土鉱物ナノシートであるヘクトライトによって物理架橋されたことで高い機械的強度をもたらしたものである。このナノコンポジットゲルはモノマーを溶解させたナノシートコロイドから、光重合開始剤<sup>22</sup>やレッドックス系重合開始剤<sup>19</sup>を用いて重合・架橋することによって合成している。しかしながら、この研究は機械的強度の向上が主な目的でありそれ以上の機能化は報告されていなかった。

そこで宮元らは、無機ナノシート液晶であるフルオロヘクトライト(FHT)と pNIPA の複合化したゲルを合成した。このゲルは分子輸送、機械的特性、光学特性および熱・光応答体積変化において異方性を示している<sup>23, 24</sup>。これらの異方性ゲルは1軸方向の変化が大きいため、異方性を維持したまま高強度化されることによって人工筋肉などに応用されることが期待されている。異方性を有する液晶ゲルを得るためには、モノマーに液晶部位を導入して重合する従来の方法<sup>25</sup>と比較すると、この液晶性ナノシートを利用する方法は、合成が簡便、機械的強度の上昇、官能基化が容易などのメリットがある。また近年、他の研究グループも異方性ナノシート/高分子コンポジットゲルを報告している<sup>21, 26-28</sup>。

しかしながら、より高度な機能および詳細な基本的なキャラクターゼーションのための大規模なモノドメイン配向された構造を有する異方性ナノシート/ポリマーゲルを得

することは困難である。また、重合開始剤や促進剤は不純物としてゲル中に残留する問題点がある。さらに、促進剤を添加後攪拌が必須となるため、レドックス系重合開始剤を用いた重合では配向制御が非常に困難である。光重合ではこの問題の一部を解決できるが、この重合に用いる UV 光では透過率に限界があり、UV 光の強度を系内で均一にできないため、cm スケールでの均一なゲルを得ることは困難である。よってこれらのゲルでは架橋点の系内分布を均一にできたゲルと比べて機械的強度が低下するなどの悪影響もある。

そこで本研究では、これらの問題の解決するために、放射線重合・架橋反応を用いて異方性を有したナノシート液晶 / 高分子ゲルを合成した。ここで紹介する方法は非常に簡便であり、ナノシート / モノマー / 水混合液をあらかじめ調製した後、それに放射線を照射するだけである。放射線の中でもガンマ線は非常に高い透過力を有しており、ゲル合成時に利用したいサイズ・形状の反応容器を用いることができ、ガンマ線による重合開始・架橋反応は反応容器内に均一に発生する。その上、照射する放射線量を変更することにより架橋密度が調整でき複合ゲルの機械的強度および含水率が変更可能である。

ビニルモノマーの放射線重合は Hopwood らによって 1938 年に初めて報告され<sup>29</sup>、それ以降数多くの報告がある。加えて、ポリマー溶液への電子線照射によるポリマーの架橋<sup>30</sup>、モノマー溶液<sup>31</sup>もしくはモノマー粉末<sup>32</sup>へのガンマ線照射による重合・架橋による熱応答性を有する pNIPA のゲルの合成も報告されている。また、放射線を用いた粘土 / ポリマー複合材料の合成も報告されている<sup>33</sup>。しかしながら、ナノシート液晶 / ポリマーゲルの合成にこの技術を利用した報告はなされていない。

放射線にはいくつかの種類があるが、その中でも放射線にはガンマ線を用いる。なぜなら、重合だけでなくゲルを合成するために重要な放射線による架橋反応も報告されており<sup>34</sup>、以下のような反応機構である。ガンマ線をモノマー溶液に照射するとモノマーまたは溶媒にラジカルが生成される。溶媒分子に生成したラジカルはモノマー分子に移動し、これらの開始反応後に重合が進行する。ポリマーがある程度まで伸長した時、放射線によって高分子鎖中の水素が引き抜かれラジカルが生成し枝分かれやネットワーク構造を形成する。一方でポリマー鎖とネットワーク構造の破壊も発生する。

以上のような反応の特性を鑑み、本法の利点として以下の点があげられる。反応の制御が容易になるように重合開始点は重合時間に関係なく一定の割合で生成される。なぜなら UV 光と比べると、ガンマ線は非常に高い透過力を有しており、反応は系が非常に大きい場合であっても反応容器内に均一に開始できるからである。さらに放射線量をコントロールすることによって非常に容易にゲルの重合および架橋密度を制御すること

が可能である<sup>34</sup>。また合成手順は他の方法よりも非常に簡便であり、ゲルは重合開始剤も触媒も用いずモノマー溶液にガンマ線を照射するだけで得ることができる。

## 3.2. 実験

### 3.2.1. ゲルの合成

N-isopropylacrylamide(NIPA)はトルエンとヘキサンの混合溶液で2回再結晶した。FHT 粘土ナノシートコロイド液晶はトピー工業から提供された NHT-B2 ゴルを遠心分離によって不純物を除去したコロイド溶液の濃度を調製することで得た。0, 1, 2, 3.7 wt% に濃度調整した FHT コロイド溶液 10 mL に NIPA モノマー (6.63 mmol) を溶解させた。その溶液をガラスアンプルに入れ脱気・封管した。また、内径 1.86 mm のガラス製のキャピラリー管をアンプルの中に入れてゲルの型とした。そのアンプルを 5 kGy h<sup>-1</sup> の線量率の放射線を照射し、トータルの放射線量が 5, 10, 20, 30 kGy となるようにガンマ線を 1, 2, 4, 6 時間照射した。ガンマ線は日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所内の <sup>60</sup>Co 線源のものを使用した。ゲルは F<sub>x</sub>G<sub>y</sub> と命名し、x は FHT 濃度、y は放射線量とした。

また、放射線を利用したゲルとの比較のために水 1 g 当たり開始剤 (ammonium peroxide (0.01 mmol))、架橋剤 (methylenebisacrylamide (0.1 wt%))、促進剤 (tetramethylenediamine (0.01 mmol)) を用いて既報<sup>23, 24</sup>に従い合成した。

### 3.2.2. 測定

得られたゲルは1週間水中で膨潤させ、平衡膨潤状態とした後にゲルの重量を測定した。その重量を測定したゲルを 70 °C で 1 日間完全に乾燥させ再び重量を測定した。平衡膨潤ゲルの含水率は以下の式で計算した。

$$\text{Water content}(\%) = \frac{\text{swollen gel weight} - \text{dry gel weight}}{\text{swollen gel weight}} \times 100 \quad (1)$$

ゲルの圧縮試験は 1mm /min の圧縮速度で SHIMADZU EZ-L で行った。測定は同じ系のゲルで 5 回行い、得られた応力-歪み曲線から最も良いデータと悪いデータを除いた 3 つのデータの低歪みの直線部分の平均からそれぞれのゲルの弾性率を算出し、応力-歪み曲線から破壊応力と破壊歪みを得た。

ガラスキャピラリーから得られたゲルはデジタルカメラで観察した。530 nm の波長板を装着した偏光板で観察した。

ゲルの熱誘起体積相転移は波長板と偏光板を装着した OLYMPUS BX51 でガラスセル中にゲルを置き、水で満たし密封した状態で観察した。温度は 27 °C から 41 °C まで 0.5

もしくは1℃間隔で変化させ、温度設定後最低10分間は静置し、完全にその温度での体積変化を終了させた後に観察した。ナノシートの配向方向と平行方向の $x_{//}$ とナノシートの配向方向と垂直方向 $x_{\perp}$ のゲルの長さを測定した。収縮率の計算は以下の式を用いた。

$$s_{//} = 100 - \frac{x_{//}}{x_{//0}} \times 100 \quad (2)$$

$$s_{\perp} = 100 - \frac{x_{\perp}}{x_{\perp0}} \times 100 \quad (3)$$

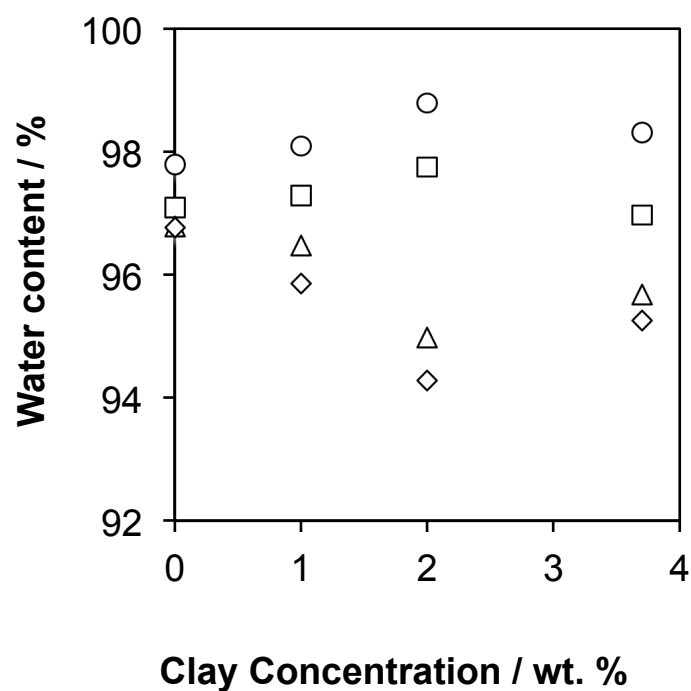
$x_{//0}$  と  $x_{\perp0}$  は 27℃の時のゲルのサイズとした。

メソスコピック構造およびゲルの内部構造の異方性を調べるために、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定をおこなった。SAXS 測定は九州シンクロトロン光センターの BL15 もしくは 2次元 CCD デテクターを搭載した Rigaku Nano Viewer を用いた。

### 3.3. 結果

#### 3.3.1. ゲルの含水率

ゲルの含水率は粘土濃度と線量毎に Figure 3-1 に示した。合成したゲルの含水率は 98.79~94.07%だった。含水率は線量に依存しており、線量の増加に伴いどの粘土濃度のゲルでも含水率は減少し、20 と 30 kGy の系では飽和状態になった。含水率も粘土濃度にも依存しており、20 と 30 kGy の系で含水率は粘土濃度の増加によって減少し、2wt% を超えると減少した。線量が 5 と 10 kGy の場合には、含水率は粘土濃度に依存しなかった。



**Figure 3-1** FHT/PNIPA ゲルの含水量の放射線量と粘土濃度依存性。(○) 5 kGy、(□) 10 kGy、(△) 20 kGy、(◇) 30 kGy。

### 3.3.2. ゲルの機械的特性

一般的に、ゲルの弾性率は含水率と密接に関係しており<sup>35, 36</sup>、弾性率も放射線量と粘土濃度への依存が観察された。F3.7\_G30 と F0\_G30 ゲルの破壊-歪み曲線を Figure 3-2 に示した。F3.7\_G30 のゲルは 90 % 圧縮をおこなっても崩壊しなかった。それとは対照的に F0\_G30 ゲルでは 73 % の歪みで 77 kPa でゲルは崩壊した。また、Figure 3-2 の低歪み部分の曲線の傾きから F3.7\_G30 と F0\_G30 ゲルの弾性率はそれぞれ 15.1, 7.175 kPa だった。



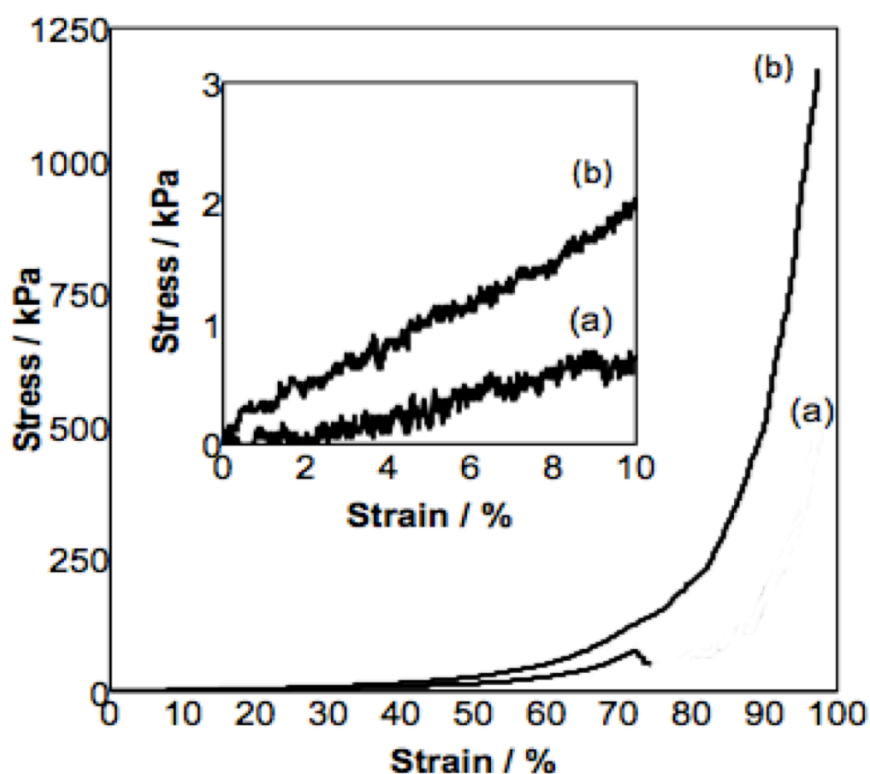
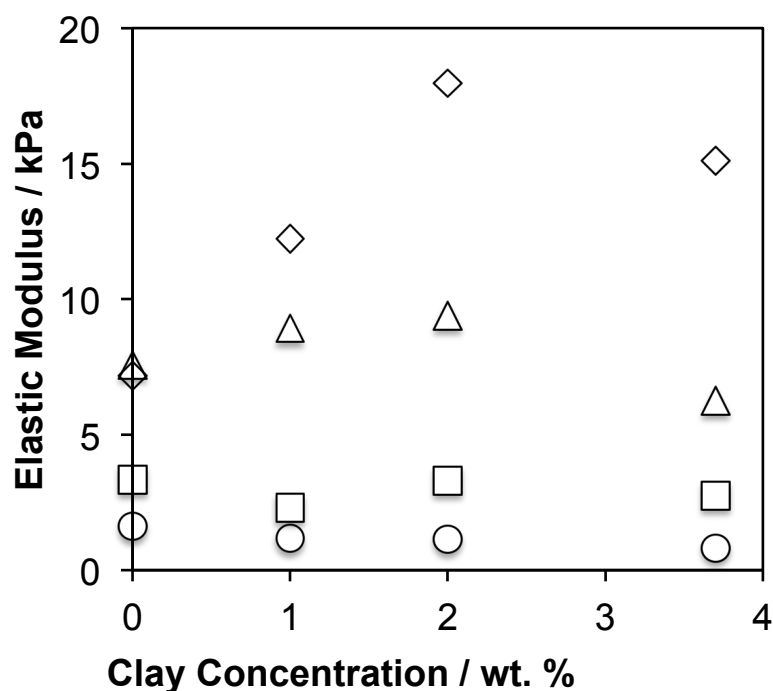


Figure 3-2 (a) F0\_G30、(b) F3.7\_G30 ゲルの圧縮応力-歪み曲線。

各ゲルの平均弾性率は線量の増加に伴い増加した。そのゲルの平均弾性率を Figure 3-3 にプロットした。F2\_G5、F2\_G10、F2\_G20、F2\_G30 のゲルの弾性率はそれぞれ 1.1、3.3、9.4、18.0 kPa だった。5 や 10 kGy のような低線量で弾性率は粘土濃度に依存しなかった。対照的に 20 や 30 kGy のような高線量では FHT 濃度が 2 wt% の時に極大を示した。これらの傾向は粘土濃度と線量が含水率に依存していることと非常に酷似している。

破壊-歪み曲線から得られた破壊歪みと破壊応力は Table 3-1 に示した。FHT を添加していない F0\_G10、F0\_G20、F0\_G30 ゲルは特定の歪みで崩壊した。破壊歪みと破壊応力は線量の増加に伴って減少した。一方で、FHT を添加した Fx\_G5、F1\_G10、F1\_G20、F2\_G10、F2\_G20、F2\_G30、F3.7\_G10 のゲルでは 90 % まで圧縮してもゲルは崩壊しなかった。これは優れた機械的強度を示している。



**Figure 3-3** FHT/PNIPAA ゲルの圧縮弾性率の粘土濃度と放射線量の依存性。放射線量は (○) 5 kGy、(□) 10 kGy、(△) 20 kGy、(◇) 30 kGy。

**Table 3-1** ゲルの応力-歪み曲線で観察されたゲルが破壊された時の破壊歪み、その横の ( ) 内に書かれている数字はその時の破壊応力。

○ : 測定装置で 90 % まで圧縮した際に応力-歪み曲線上でゲルの崩壊が観察できない場合に記載している。

FHT Concentration (wt%)	Radiation dose			
	5 kGy	10 kGy	20 kGy	30 kGy
0	○	80 % (38 kPa)	82 % (87 kPa)	73 % (77 kPa)
1	○	○	○	86 % (321 kPa)
2	○	○	87 % (187 kPa)	82 % (325 kPa)
3.7	○	○	○	○

### 3.3.3. 屈折率異方性と構造異方性

SAXS とクロスニコル観察によるゲルの構造の調査ではキャピラリー内で合成したゲルの粘土ナノシートが年輪状に配向していることが明らかになった。これは以前報告された redox 系で合成された複合ゲル<sup>23</sup>と同様に、キャピラリー管壁に沿って年輪状にナノシートが配向していると考えている。1.86 mm 直径のキャピラリー内の F2\_G20 ゲルは 530 nm の波長板とクロスニコル観察で巨視的配向が観察された(Figure 3-4)。一般的に波長板の光軸と液晶ドメインの角度が 0°と 90°(対角位置)である場合には、青色と黄色の干渉色となり、それぞれ観察されることが予想されることが知られている。また、角度が 45°(消光位置)である場合に赤紫色の干渉色が観察される。Figure 3-4 で青紫色と黄色の均一な干渉色はゲルの長軸と波長板の方向との角度が 0°、45°、90°である場合に黄色が観察された。これらの観察はナノシートや光学異方性ドメインがゲルの長軸に沿って 1 軸方向に配向していることを示している。

構造異方性は SAXS でも観察した。F3.7\_G30 の膨潤や膨潤過程での SAXS パターンは Figure 3-5 に示した。2D SAXS パターンでサンプルは構造異方性を有していることを示す楕円形だった。膨潤過程のゲルで、18.7 nm の底面間隔をもつラメラ構造を示す(001)と(002)面に帰属するピークが観察された。このラメラ構造は FHT ナノシートが配向していることを示している<sup>8</sup>。底面間隔は 4 分、1 3 時間膨潤させたサンプルでそれぞれ 48.2 nm と 68.0 nm だった。

線量はあまりゲルの構造に影響は与えなかった。Figure 3-6 に F3.7\_G10~G30 ゲルの SAXS パターンを示す。測定前にゲルを 7 時間水中で膨潤させたものを使用した。2D パターンでの異方性はすべてのケースで観察された。底面間隔は線量の増加に伴い減少し、F3.7\_G10-G30 ゲルでそれぞれ 34.0 nm、33.2 nm、32.5 だった。

### 3.3.4. 熱誘起体積相転移挙動

上述により構造異方性が観察され、熱誘起体積相転移挙動にも異方性が観察された。F1\_G5 の挙動はゲルの平行方向と垂直方向の 27 °Cでの長さを測定することで評価した(Figure 3-7)。温度上昇の過程で、ドラスティックな体積収縮は LCST(34 °C)付近で観察された。最後に 41°Cの時の体積収縮はナノシートの配向方向と平行方向で 21.2%、垂直方向で 45.7 %だった。異方率は  $45.7/21.2 = 2.16$  だった。これとは対照的に、FHT が 1 wt%で、化学架橋剤(0.5 もしくは 1 wt%)の代わりにガンマ線を利用したゲルとでは異方率がそれぞれ 1.06 と 1.26 だった。このように本複合ゲルではより良い異方性を示している。

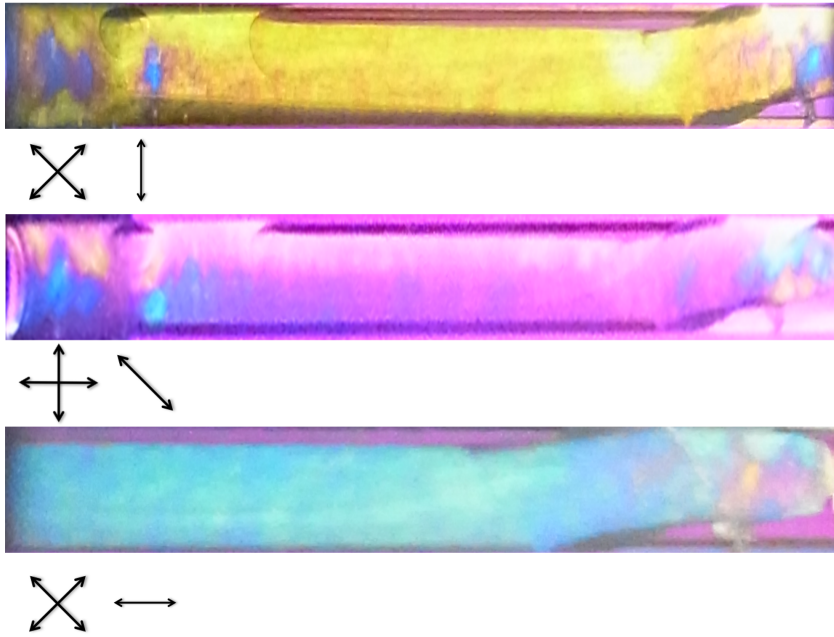


Figure 3-4 F2\_G20 ゲルの光学異方性観察。クロスニコルと波長板(530 nm)の方向をそれぞれ一つの矢印と二つの矢印で示している。

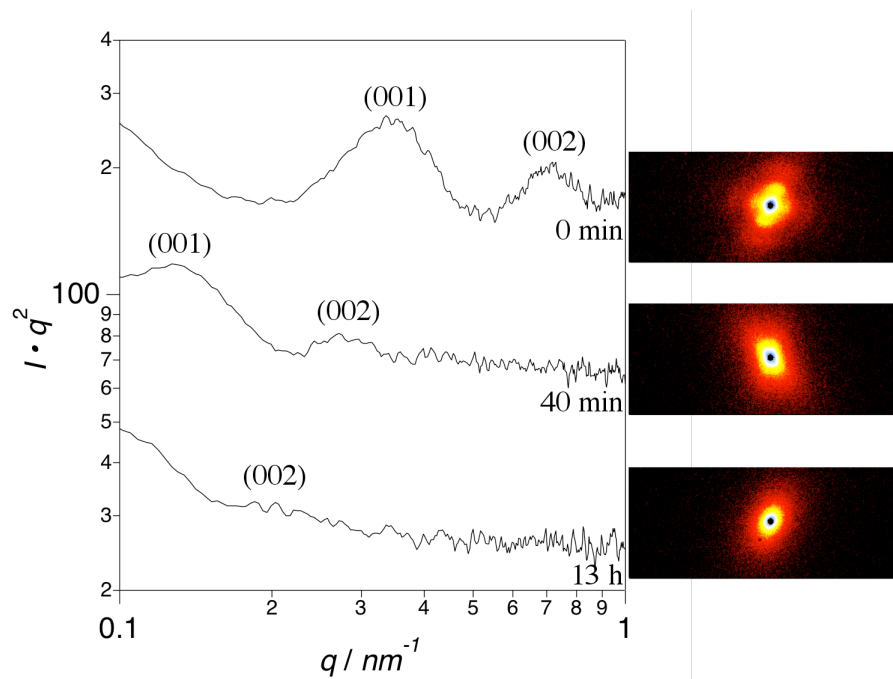


Figure 3-5 F3.7\_G30 ゲルの膨潤プロセスの SAXS パターン

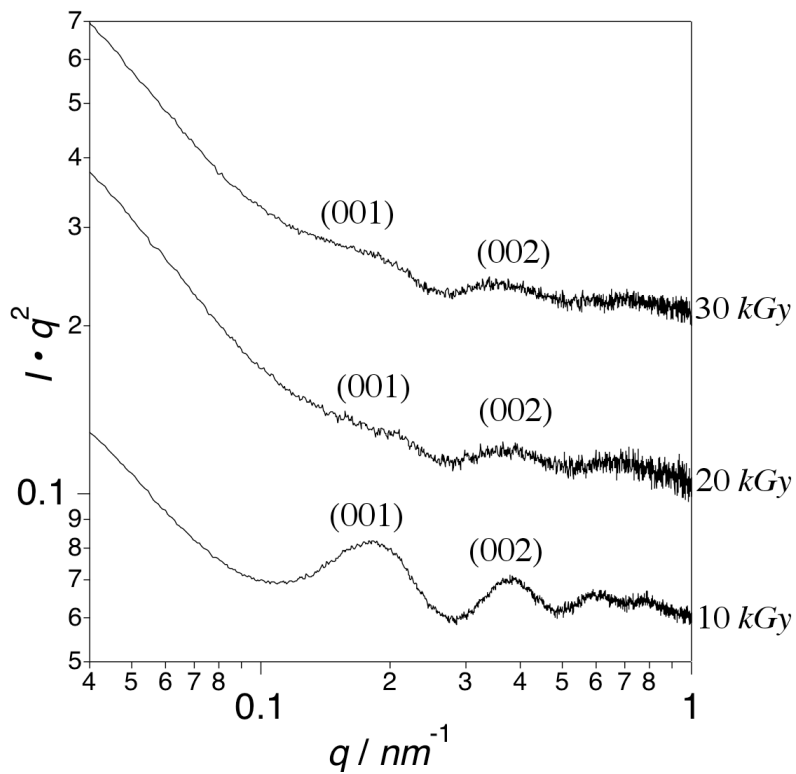


Figure 3-6 ゲルを7時間膨潤させたときの F3.7\_G10、F3.7\_G20、F3.7\_G30 ゲルの SAXS パターン

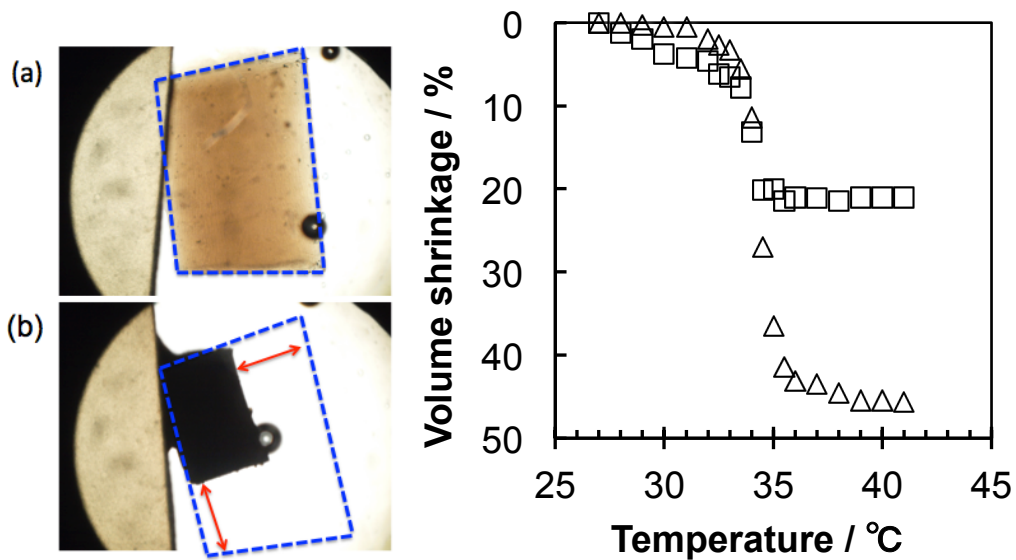


Figure 3-7 F1\_G5 ゲルの各温度における相対的なゲルサイズ。ゲル内で配向したナノシートの方沿って垂直方向を(△)、平行方向を(□)で示している。(a) 27 °C の時のゲル写真、(b) 41 °C の時のゲル写真。

### 3.4. 考察

第一に、SAXS によって屈折率や構造の異方性が、ガンマ線照射により得られた全ての FHT/pNIPA 複合ゲルで確認されたことを再び示しておく。純粋なアイソトロピック高分子ゲルは以前にも報告されているが、無機ナノシートという不純物の存在下での合成がしたことは価値がある。マクロスコピックでの配向ドメインはキャピラリーに溶液が流入していく際の流れによって形成される。これは重合前の FHT ナノシートの分散液と結晶構造がガンマ線重合・架橋反応の間に保持されていることを示している。同様の異方性ゲルはレドックス系開始剤<sup>23</sup>または光開始剤<sup>24</sup>を用いて合成されてきたが、今回の報告での合成手順は極めて簡単である。 $\gamma$  線による高い透過力は大規模なゲル設計や複雑な形状の容器でのゲル合成のために非常に重要である。構造特性のコントロールもまた容易で、明らかな線量依存性については以下で説明する。

本ゲルではユニークな異方性構造を有するが、それらは普通の高分子ゲルとは異なるネットワーク構造によってキャラクタライズされる。原口らの報告で<sup>19</sup>、クレイナノシートが優れた機械的特性に寄与する物理架橋点として働く。本ゲルでも同様にフルオロヘクトライトナノシートが物理架橋点として働く想定している。

Figure 3-1 に示した含水率の線量依存性は開始反応とクラシカルな膨潤のメカニズムによって説明できる。 $\gamma$  線を PNIPA 溶液に照射すると重合反応、架橋反応、分解反応の3種類の反応が発生する。したがって反応の初期段階ではポリマー鎖が成長しより多くのネットワークを形成するために架橋される。一方である程度の時間が経過するとネットワーク形成と同時に発生する分解反応によって飽和する<sup>34</sup>。フローリーレーナー理論<sup>38</sup>によると高分子ゲルの膨潤率は分子量と架橋密度によって増加する。高分子ゲルの膨潤率  $\alpha$  は以下のフローリーレーナー理論によって仮定できる。

$$\alpha^{5/3} = \phi_0 N_c \left( \frac{1}{2} - \chi \right) \quad (4)$$

ここで  $\phi_0$ 、 $N_c$ 、 $\chi$  はそれぞれ高分子の体積分率、架橋点間のセグメント数、高分子鎖間の相互作用のためのインデックス ( $\chi$  パラメーター) である。したがって、含水率は結果で説明したように線量の増加に伴って減少と飽和した。

ゲルの機械的強度もまた線量とナノシート濃度によって影響され、前の段落で説明したように、これは含水率依存の時と同じように説明でき、一般的により高い膨潤率のゲルはより低い機械的強度を有する傾向があるからである。この傾向はすでに報告されています<sup>37,38</sup>。純粋な等方性ゲルは以前に報告されているが、不純物である無機ナノシートの存在する状態での合成の成功は価値がある。報告されているように、膨潤率  $\alpha$  と弾性率  $E_s$  の関係は以下のように表した<sup>36</sup>。

$$E_s \propto \phi_e^{3\nu/(3\nu-1)} \quad (5)$$

ここで $\phi_0$ は平衡膨潤時の高分子の体積分率、 $\nu$ は排除体積指数である。式(4)と(5)より、膨潤率の低下または含水率の増加によってゲルの弾性率が増加することが説明できる。実際に、本系でも、Figure 3-1 と Figure 3-3 に示すように、含水率が高いと弾性率が低くなることがわかった。したがって、ナノシート濃度と線量を変化させるによって含水率を変化させ、機械的強度をチューニングすることが可能である。

ここで粘土濃度の依存性について検討する。含水率と機械的強度は高線量の時に依存した。この挙動はナノシートとポリマー鎖との間の物理架橋の形成を考慮することによって説明できる。ナノシート濃度が増加するにつれて、物理架橋点の数が増加するので、含水率が低下し機械的強度が高くなった。しかし、ナノシート濃度が高すぎる場合には、大きな負の電荷を有するナノシート間の静電反発力により含水率が増加するようになり、機械的強度が再び減少に転じた。一方で5と10 kGyの低線量では含水率と機械的強度はナノシート濃度に依存した。これはナノシートとポリマー鎖との間の物理架橋がこれらの場合で効果が弱いことを意味している。機械的強度と含水率だけではなくゲルの破壊ひずみと応力も本ゲルでは改善された。破壊ひずみと応力は架橋点の増加によって線量が増加するにつれ減少した(Table 3-2)。特に、F2\_G30 ゲルはゲルを壊すことが困難であるほど非常に高い圧縮強度を示した。高い破壊ひずみと応力を示すゲルは高い弾性率も示している。これはすでに、クレイナノシートを有するゲルで破壊ひずみと応力が大きく向上することが報告されており<sup>37</sup>、粘土ナノシートが多官能な物理架橋点として作用しているためである。機械的強度の改善はガンマ線を用いたゲル合成に有効だったといえる。

### 3.5. 結論

ガンマ線重合・架橋反応を利用して、私は構造と特性に異方性を有する無機ナノシート液晶／熱応答性高分子複合ゲルの合成に成功した。ゲルの機械的特性をガンマ線の線量によって容易に制御でき、化学架橋剤を用いて合成したゲルよりも優れた機械的強度を持つゲルが合成できた。ガンマ線の高い透過力により非常に簡単にゲルが合成できるので、配向制御のために電場や磁場の使用、複雑な形状や大型なゲルの合成にも効果的である<sup>24</sup>。本法は種々の無機ナノシート液晶とモノマーにも適用可能なので、人工筋肉や医療材料への応用のための多機能性ゲルの合成が期待できる。

Table 3-2 既報<sup>23</sup>で報告された化学架橋ゲルとガンマ線重合・架橋反応によって合成したゲルの圧縮弾性率の比較。表内の“-”は化学架橋剤や放射線を利用していないことを示している。

FHT 濃度 /wt%	化学架橋剤濃度 /wt%	放射線量 /kGy	弾性率 /kPa
2	0.1	-	3.8
2	-	5	1.1
2	-	10	3.3
2	-	20	9.4
2	-	30	18.0

### 3. 6. 参考文献

1. R. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **22**, 5082 (2010)
2. T. Nakato, H. Edakubo and T. Shimomura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **123**, 280 (2009)
3. T. Nakato, T. Fujita and E. Mouria, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 5547 (2015)
4. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi and O. Kamigaito, *J. Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993)
5. N. Miyamoto and T. Nakato, *Adv. Mater.*, **14**, 1267 (2002)
6. N. Miyamoto, K. Kuroda and M. Ogawa, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 4268 (2004)
7. N. Miyamoto, S. Yamamoto, K. Shimasaki, K. Harada and Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **6**, 2936 (2011)
8. N. Miyamoto, H. Iijima, H. Ohkubo and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, **46**, 4166 (2010)
9. T. Nakato, Y. Yamashita and K. Kuroda, *Thin Solid Films*, **495**, 24 (2006)
10. H. Desvaux, J.-C. P. Gabriel, P. Berthault and F. Camerel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 373 (2001)
11. M. Suzuki, Amphoteric Polyvinyl Alcohol Hydrogel and Electrohydrodynamic Control Method for Artificial Muscles. In *Polymer Gels*, DeRossi, D., Kajiwarra, K., Osada, Y. and Yamauchi, A., Eds., Springer US, (1991), pp 221



12. Y. Osada, H. Okuzaki and H. Hori, *Nature*, 355, 242 (1992)
13. Y. Ueoka, J. Gong and Y. Osada, *J. Intel. Mat. Syst. Str*, 8, 465 (1997)
14. A. S. Huffman, A. Afrassiabi and L. C. Dong, *J. Control. Release*, 4, 213 (1986)
15. Y. Okumura and K. Ito, *Adv. Mater*, 13, 485 (2001)
16. J. P. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa and Y. Osada, *Adv. Mater*, 15, 1155 (2003)
17. V. Malgras, Q. Ji, Y. Kamachi, T. Mori, F.-K. Shieh, K. C.-W. Wu, K. Ariga and Y. Yamauchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 88, 1171 (2015)
18. N. Miyamoto, K. Shimasaki, K. Yamamoto, M. Shintate, Y. Kamachi, B. P. Bastakoti, N. Suzuki, R. Motokawa and Y. Yamauchi, *Chem. Eur. J*, 20, 14955 (2014)
19. K. Haraguchi and T. Takehisa, *Adv. Mater*, 14, 1120 (2002)
20. Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara and T. Aida, *Nature*, 463, 339 (2010)
21. M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata and T. Aida, *Nature*, 517, 68 (2015)
22. K. Haraguchi and T. Takada, *Macromolecules*, 43, 4294 (2010)
23. N. Miyamoto, M. Shintate, S. Ikeda, Y. Hoshida, Y. Yamauchi, R. Motokawa and M. Annaka, *Chem. Commun*, 49, 1082 (2013)
24. T. Inadomi, S. Ikeda, Y. Okumura, H. Kikuchi and N. Miyamoto, *Macromol. Rapid Commun*, 35, 1741 (2014)
25. K. Urayama, Y. O. Arai and T. Takigawa, *Macromolecules*, 38, 3469 (2005)
26. E. Paineau, I. Dozov, I. Bihannic, C. Baravian, M.-E. M. Krapf, A.-M. Philippe, S. A. h. Rouziere, L. J. Michot and P. Davidson, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 4296 (2012)
27. A. F. Mejia, R. Ng, P. Nguyen, M. Shuai, H. Y. Acosta, M. S. Mannan and Z. Cheng, *Soft Matter*, 9, 10257 (2013)
28. Y. S. Kim, M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, M. Osada, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata and T. Aida, *Nature Mater*. 14, 1002 (2015)
29. F. L. Hopwood and J. T. Philils, *P. Phys. Soc*, 50, 438 (1938)
30. A. Safrany and L. Wojnarovits, *Radiat. Phys. Chem*, 69, 289 (2004)
31. H. L. A. El-Mohdy and A. Safrany, *Radiat. Phys. Chem*, 77, 273 (2008)
32. A. Ortega, E. Bucio and G. Burillo, *Polymer Bull*, 58, 565 (2007)
33. J. Sharif, K. Z. M. Dahlan and W. M. Z. W. Yunus, *Radiat. Phys. Chem*, 76, 1698 (2007)
34. N. Nagaoka, A. Safrani, M. Yoshida, H. Omichi, H. Kubota and R. Katakai,

*Macromolecules*, 26, 7386 (1993)

35. P. J. Flory and J. Rehner, Jr., *J. Chem. Phys*, 11, 521 (1943)
36. K. Urayama, T. Kawamura and S. Kohjiya, *J. Chem. Phys*, 105, 4833 (1996)
37. K. Haraguchi and H.-J. Li, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys*, 47, 2328 (2009)
38. T. Sakai, M. Kurakazu, Y. Akagi, M. Shibayama and U.-i. Chung, *Soft Matter*, 8, 2730 (2012)

# 4. 結論

MPS/PNIPA 複合ゲルの系では、3次元 bi-continuous 孔を有する MPS がヒドロゲルの強化のための有効なフィラーとなることが明らかとなった。一方、1次元チャンネルを有する MPS 系では良い特性のゲルが得られなかったことから、MPS のトポロジーが重要な役割を果たしていることを明らかにした。このように MPS をゲル材料の補強に用いるという新しい応用を開拓し、トポロジー制御による物性最適化という指針を明確にした本研究は、機能材料設計のために重要である。ゲルの複合化組成の最適化やより小さい粒子サイズをもつ MPS の使用することによって、さらに向上した特性を有するハイブリッドゲルの合成が可能になると考えられる。一方、MPS を貫通したポリマー鎖の状態について詳細は不明な部分も多い。しかし本系はメソ孔と高分子の相互作用についての知見を得るためのモデル系としても有用で、今後、多種多様な構造や孔径を持つメソ孔材料を用いた研究展開が期待され、学術的にも重要な系が構築できたと考えている。

無機ナノシート液晶と PNIPA 複合ゲルの系では、ガンマ線重合架橋反応を利用することで、構造と特性に異方性を有し、ガンマ線によりゲルの機械的特性を線量によって容易に制御でき、化学架橋剤を用いて合成したゲルよりも優れた機械的強度を持つゲルが得られた。ガンマ線の高い透過力により非常に簡単にゲルが合成できるため、今後、配向制御のために電場や磁場の使用、複雑な形状や大型なゲルの合成にも発展可能と考えられる。ガンマ線によるゲル合成では一般に、不純物がなく、架橋点の分布が均一なゲルが得られるため、物性最適化だけでなく、詳細な物性/構造解析にも適している。今回、ナノシート液晶との複合ゲル合成に本手法を適用できたことで、複合ゲルの基礎的な研究の発展の手助けともなる。

以上のように、本論文では、これまでほとんど検討されていなかった、MPS またはナノシートというナノ構造無機物質と高分子ゲルの複合化を、放射線重合・架橋という新しい手法も用いて実現できることを明らかにした。得られた複合ゲルは、異方性や優れた機械的強度など、新規材料としての特徴的な性質を有しており、医用材料やアクチュエーターゲル、発電デバイス用ゲル、ドラッグデリバリーシステムなど、幅広い応用分野に寄与できるものと考えられる。

[業績リスト]

・ 本論文に関連する論文

(1) “Synthesis of Anisotropic Poly(*N*-isopropylacrylamide) / Inorganic-Nanosheets Composite Gels by  $\gamma$ -Radiation-Induced Polymerization and Crosslinking”

*J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2016**, vol.16, No.9, 9231-9237

Kotaro Shimasaki, Tetsuya Yamaki, Shin-ichi Sawada, Akihiro Hiroki, Yasunari Maekawa and Nobuyoshi Miyamoto

(2) “Mesoporous Silica Particles as Topologically Crosslinking Fillers for Poly(*N*-isopropylarylamide) Hydrogels”

*Chem. Eur. J.*, **2014**, vol. 20, No. 46, 14955-14958

Nobuyoshi Miyamoto, Kotaro Shimasaki, Kosuke Yamamoto, Morio Shintate, Yuichiro Kamachi, Bishnu Prasad Bastakoti, Norio Suzuki, Ryuhei Motokawa and Yusuke Yamauchi

・ 本論文に関連しない論文

(3) “Aerosol-Assisted Synthesis of Nanoporous Silica / Titania Nanoparticles Composites and Investigation of Their Photocatalytic Properties”

*J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2011**, vol.11, No.4, 3256-3264

Kotaro Shimasaki, Norihiro Suzuki, Nobuyoshi Miyamoto and Yusuke Yamauchi

(4) “Exfoliated Nanosheets of Layered perovskite  $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$  as an Inorganic Liquid Crystal”

*Chem. Asian. J.*, **2011**, vol.6, No. 11, 2936-2939

Nobuyoshi Miyamoto, Shinya Yamamoto, Kotaro Shimasaki, Keigo Harada and Yusuke Yamauchi

(5) “Synthesis of mesoporous  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with crystalline walls and investigation of their photocatalytic activity”

*J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2011**, vol.119, No. 4, 405-4011

Norihiro Suzuki, Taimur Athar, Yu-Tzu Huang, Kotaro Shimasaki, Nobuyoshi Miyamoto, and Yusuke Yamauchi

(6) “Hybridization of Photoactive Titania Nanoparticles with Mesoporous Silica Nanoparticles and Investigation of Their Photocatalytic Activity”

*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, vol.84, No.7, 812-817

Norihiro Suzuki, Xiangfen Jiang, Logudurai Radhakrishnan, Kimiko Takai, Kotaro Shimasaki, Yu-Tzu Huang, Nobuyoshi Miyamoto and Yusuke Yamauchi

(7) “Synthesis of Mesoporous Titania Nanoparticles with Anatase Frameworks and Investigation of Their Photocatalytic Performance”

*J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2012**, vol.12, No.6, 4502-4507

Mohamed B. Zakaria, Norihiro Suzuki, Kotaro Shimasaki, Nobuyoshi Miyamoto, Yu-Tzu Huang and Yusuke Yamauchi

## [謝辞]

まず本研究を進めるにあたり、学部2年生の時から最先端の実験に触れさせてもらい、薬10年間という長い数多くの経験と出会いをいただいたにも関わらず、その何倍もご迷惑をかけてしまったのに最後まで優しく指導して下さった福岡工業大学の宮元展義先生に心からの感謝の気持ちと御礼を申し上げます。

次に特別研究生・学生実習生として長期間受け入れていただき、御協力・御助言を頂きました独立行政法人 日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所 環境・産業応用量子ビーム技術研究ユニット 高性能高分子材料研究グループの皆様と廣木 博士、八巻徹也 博士、小角 X線散乱測定やメソポーラスシリカ合成や光触媒活性測定に御協力・御助言を頂きました独立行政法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 山内 悠輔 博士と鈴木 孝宗 博士に深く御礼申し上げます。

この他にも、機器分析の際に何かと頼らせていただいた福岡工業大学の三田 肇 教授、光触媒の研究で多くのご助言をいただいた独立行政法人 産業技術総合研究機構の木村辰雄 博士、ゲルの構造解析を行わせていただいた九州シンクロトロン光研究センターの皆様、RAFT 剤合成にご協力いただきました九州大学の安中 雅彦教授と中央分析センターの皆様ならびに当時広島大学に在籍されていた勝本 之晶 助教授をはじめとする勝本研究室の方々、そして今回忙しい中、本論文の副査をしていただいた三田肇教授、川上満泰教授、赤木文男教授に感謝いたします。

また、これまで宮元研究室に在籍した全ての人と関わりがもて、沢山の思い出ができました。ありがとうございました。

最後に、今回皆様のご協力がなければここまでできなかったと思います。本当にありがとうございました。