

論文名：Polymer-Magnetic Particle Interaction and Magnetorheological Effect for
Magnetic Hydrogels (要約)

(水系磁性ゲルの磁気粘弾性効果に及ぼす高分子-磁性粒子間相互作用)

新潟大学大学院自然科学研究科

氏名 池田 純子

(以下要約を記入する)

本論文は、磁性ソフトマテリアルの高い磁気粘弾性効果(MR 効果)の発現メカニズムを解明することが目的である。磁性粒子の違いにより MR 効果が劇的に変化する原因を解明するために磁性粒子の分散性および磁性粒子とマトリックスとの接着性の関係について検討した。本研究では、マトリックスと磁性粒子の吸着、鎖構造のモルフォロジー観察が可能であるため、水系磁性ゲルを用いた。磁性ゲル中およびプレゲル中での磁性粒子の分散性、磁性粒子・ゲル界面の接着性、ゲル中での鎖構造を評価した。

学位申請論文は、以下の 6 章から構成され、概要は以下の通りである。

第 1 章では本研究の背景および目的について述べた。まず、磁性ソフトマテリアルの特徴やこれまでの応用技術について示した。より高い MR 効果を得るために、MR 効果に大きな違いのあるカルボニル鉄 (CI : Fe)、酸化鉄 (IO:Fe₃O₄) を用いることを提案した。高分子複合材料は一般的にフィラーとマトリックスが強く接着されている事が知られているが、接着状態によって MR 効果が異なることも考えらる。磁性粒子とマトリックス間の接着状態の解明を提案した。

第 2 章では磁気粘弾性効果を用いたゲル中での粒子径評価法を確立した。通常ゲルやエラストマー中の分散性評価は超音波法や CT 観察などの方法が考えられるが、局所的な粘度を入力するため仮定が多くなり正確性に欠ける事、分解能が低いことおよび簡便ではないことが問題である。どちらの手法も実用的な評価法とは言い難い。そこで、新しい評価法を構築した。カラギーナンゲル中で分散性の異なる 3 種類の粒子を用いた。CI、IO、およびさらに分散性が悪いことが既知であるバリウムフェライト BF(BaFe₁₂O₁₉)である。MR 効果の大きさは CI が最大で BF が最小となった。MR 効果の大きさと鎖の数密度にはスケーリング則が成り立つ。つまり磁性粒子の個数でも同様のスケーリング則が成り立つ。本研究でも、弾性率変化量は磁性粒子の数でスケールできた。得られた IO および BF の直線は CI で得られた直線に重ねると傾きが 3.2 となり、弾性率変化量と鎖の数密度から得たスケーリング則の傾き 3.3 とよい一致を示した。つまり MR 効果から二次粒子径を求められることが示された。また、大きな MR 効果を得るためには一次粒子での分散が必要であることが明らかになった。CI が 6.7 μm とした場合、IO の二次粒子径は 8.4 μm、BF は 9.8 μm となった。顕微鏡写真の画像解析により、二次粒子径を求めたところ、CI、IO の粒子径は MR 効果から求めた粒子径とほぼ一致した。

第 3 章では磁場がない場合のレオロジー特性と磁気応答との関係を、カルボニル鉄粒子を含む□-カラギーナン磁性ヒドロゲルについて調べた。カラギーナンの濃度は 1.0～5.0 wt% の範囲で変化し、カルボニル鉄の濃度は 70 wt% に保たれました。磁気応答により、貯蔵弾性率 $\Delta G'$ の変化がカラギーナン濃度に反比例して減少することが明らかになった。 G' が G'' に等しい特徴的なひずみ γ_1 が 10^{-3} のひずみ範囲で見られた。 $\Delta G'$ は γ_1 の特性応力に反比例することがわかった。損失正接が大幅に増加する別の特徴的なひずみ γ_2 も分析された。 γ_1 の動作と同様に、 $\Delta G'$ は γ_2 に反比例した。 γ_1 と γ_2 の特性応力は、それぞれ 80 Pa-720 Pa と 40 Pa-310 Pa に分布している。 γ_1 と γ_2 の特性応力がそれぞれ約 240 Pa と 110 Pa を下回ると、1 MPa を超える巨大な磁気レオロジーが観察できることが明らかになった。

第 4 章では MR 効果が異なる純鉄 (CI) および酸化鉄 (IO) を用いた。IO の MR 効果は CI よりはるかに低い。この原因を解明するために、磁場中でゲルを作成し鎖構造を観察、定量した。IO は太く疎な鎖構造になることが明らかになった。2 種類の磁性ゲルの線形領域での貯蔵弾性率を評価したところ、CI はほぼ Guth-Gold 則に従うものの、IO はそれから大きく外れており分散性が悪いことが示唆された。また、貯蔵弾性率の非線形性を評価したところ、IO のみ粒子体積分率 0.1～0.3 にて 0.85～0.4 まで変化した。IO は低濃度から分散性が悪いことが示唆された。次にプレゲル状態にて粒子径分布を低濃度及び高濃度にて測定した。メディアン径はどちらもほぼ SEM で得られた 1 次粒子径と一致した。濃度依存性なく両粒子とも高い分散性を示した。ゲルとプレゲルでは分散凝集状態に違いがあった。ゲル化過程での顕微鏡観察により、IO のみがゲル化誘起の凝集構造を示すことが本研究で初めて明らかになった。

プレゲル溶液中での磁性粒子のゼータ電位を測定した。純水中ではプラスの電位を示したが、カラギーナンに分散させると両粒子ともにマイナスに帯電し -30 mV で安定した。カラギーナンが磁性粒子に吸着したことを示唆する。さらに、カラギーナンの吸着量を定常流粘度により定量した。CI への吸着量は 0.84 mg/m^2 、IO へは 1.55 mg/m^2 であった。さらに TD-NMR により重水にて作成したカラギーナン水溶液に磁性粒子を分散し測定を行った。CI に吸着したカラギーナンの緩和時間は $12 \mu\text{s}$ であり、IO は $37 \mu\text{s}$ であった。CI の高い分散性は磁性粒子とカラギーナン鎖が強く相互作用することに起因することが示唆された。また、IO がゲル化の際に凝集体を形成する原因は、弱く過剰吸着したカラギーナン鎖同士がゲル化時に自己組織的に凝集するためと結論した。

第 5 章ではカラギーナン磁性ゲルの MR 効果と鎖構造について調査した。カラギーナンが高濃度でも CI の高い分散性が保持されるが、磁場中で鎖構造を形成しているかを確認するためである。500 mT での弾性率はマトリックス濃度 0.25 wt% まで高い値を示すこと、高い分散性を示すことが明らかになった。また、カラギーナン濃度 0.25 wt% 以下では明確な鎖構造を示したが、3 wt% では不鮮明であった。高濃度においても高い MR 効果を示す要因は、CI の高い分散性と磁性粒子間の直接接触だけでなく、ゲルネットワークを介した間接接触による応力伝達によることが示唆された。

第 6 章では全体の総括を行い、本研究の結論を述べた。