

Fundamental Properties and Applications of Physical Gels Composed of Polymer-Grafted Particles and Liquid Crystals

| | |
|----------|---|
| 著者 | Kawata Yuki |
| 発行年 | 2017 |
| その他のタイトル | 高分子修飾微粒子と液晶からなる物理ゲルの基礎物性と応用に関する研究 |
| 学位授与大学 | 筑波大学 (University of Tsukuba) |
| 学位授与年度 | 2016 |
| 報告番号 | 12102甲第8029号 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/00147733 |

| | |
|---------|--------------|
| 氏名 | 川田友紀 |
| 学位の種類 | 博士(理学) |
| 学位記番号 | 博甲第8029号 |
| 学位授与年月日 | 平成29年3月24日 |
| 学位授与の要件 | 学位規則第4条第1項該当 |
| 審査研究科 | 数理物質科学研究科 |
| 学位論文題目 | |

Fundamental Properties and Applications of Physical Gels
Composed of Polymer-Grafted Particles and Liquid Crystals
(高分子修飾微粒子と液晶からなる物理ゲルの基礎物性と応用に関する研究)

| | | | |
|----|----------|--------|-------|
| 主査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 齋藤 一弥 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 大塩 寛紀 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 工学博士 | 鍋島 達弥 |
| 副査 | 筑波大学教授 | 理学博士 | 新井 達郎 |
| 副査 | 東京工芸大学教授 | 博士(工学) | 平岡 一幸 |

論 文 の 要 旨

ソフトマターはゲル、液晶、コロイドなどの柔らかい物質の総称であり、階層的な構造とそれに由来する階層性を持つ物性に特徴がある。生体がソフトマターで構成されていることに象徴される通り、潜在的に非常に多くの機能性を秘め、多数の実用例もある。しかし、その柔らかさ故、環境・外部刺激に敏感で、物性を精密に制御することは一般に困難である。本論文は物性パラメータの変化幅が非常に大きい力学物性を取り上げ、液晶、高分子、コロイド、ゲルという代表的なソフトマターのほとんどを含むゲル性複合材料の基礎物性の解明と、それに基づく応用の可能性を検討したものである。研究対象として、表面が鎖状高分子で修飾された粒径の揃った微粒子を液晶中に分散したゲルを作製し、力学物性を検討している。

本論文の第二章では、温度変化により力学物性・光学物性の異なる3種のゲル状態が実現する事を見出し、その原因を特定している。すなわち、流動性を持つゾル状態から温度を低下させると、液晶に高分子鎖が溶け込みきれなくなって相分離が生じるのに伴い微粒子のネットワーク構造が生じて柔らかいゲルとなる。さらに低温では高分子鎖のガラス転移に伴って微粒子と絡み合った高分子鎖が作るネットワークが硬くなり硬いゲルとなったのち、さらに低温で溶媒が液晶相(ネマチック相)へと転移すると力学物性をほとんど変えることなく不透明になることを報告している。これまでのゲル物性研究においては液相中に分散したネットワークの「構造」と「かたさ」の一方のみに焦点が当てられ、力学物性(剛性率)の制御幅も2桁程度であったが、本研究では高分子鎖の導入により両因子を制御して4桁以上におよぶ制御を実

現する事に成功している. さらに, 光応答性分子を加えることにより, 自立性をもった硬いゲルの光学特性を光によりスイッチ(透明 ⇄ 不透明)することに成功している.

第三章では, 光応答性分子を添加した場合に紫外線照射により転移温度が全体として大きく低下することに注目し, その起源を詳細に検討している. 紫外線照射がある場合と無い場合について粒子表面に修飾された高分子と液晶溶媒の相溶曲線を実験的に決定し, 高分子溶液の標準的理論であるフローリー・ハギンス理論に基づいて解析して高分子と溶媒の相互作用が大きく変化していることを指摘している. また, 相互作用の変化の機構について種々検討を行い, 光応答性分子の異性化に伴う溶媒の極性変化だけでは無く, 分子間相互作用が変化している可能性を指摘し, 分子間距離が変化していることを実験的に確認している.

第四章では上記の知見に基づき, 高分子修飾微粒子-光応答性液晶複合ゲルの自己修復性材料としての可能性を検討している. 光応答性分子の異性化に伴うゲル-ゾル転移をキズの修復に, 高分子鎖の示す弾性を凹みの修復に利用できることを示し, 複数の種類の自己修復性を持った複合材料を提案している. 第五章では上記の結果をまとめるとともに, 本研究の位置づけや今後の展望が手短かに述べられている.

審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では, ゲル, 液晶, コロイド, 高分子という代表的なソフトマターを効果的に組み合わせることによって4桁以上およぶ剛性率の制御を実現している. その実現にはコロイドゲル, 高分子, 液晶に関する既存の知見が十分に活かされるとともに, 高分子-液晶系の相図の解析を通して相互作用パラメータの顕著な変化に大きな光照射効果の起源を見出すなど, 意外性と新規性を見出すことができる. たとえ個々の知見が既知であったとしても, それらの意外な組み合わせはソフトマターの学術的研究(およびその応用, 後述)にとって重要な貢献になると評価できる. とくに, 相互作用パラメータの変化の原因について, 平均分子間距離が変化することを確認したことは, アゾベンゼン類添加液晶における光照射効果の新しい側面を見出したと評価できよう.

複合化による高機能な複合材料を開発することは, 応用上, 非常に重要なアプローチである. 本研究では, ゲル内部のネットワークの構造とかたさという両方に注目して力学物性の広範な制御を実現するとともに, 光応答性の液晶を組み合わせることにより自立性の光学材料としてのゲル, あるいは複数の自己修復能を持つ材料の可能性を実証している. 機能発現メカニズムが明らかにできているので, 個々で扱われた複合材料そのものが実用に供されないとしても, 研究指針の提案として重要な意義を持つものと思われる. 一方で, 液晶が扱われているが, その可能性を汲みつくしているようには見えない. 第一章で触れられているようなゲルの溶媒の物性変化を積極的に利用するような方向性も考えられる. こうした可能性を読み取ることができる事も本博士論文の価値といえよう.

以上のように, 本論文はゲルの力学物性の制御に関する包括的な取り組みを行いながら, 複数のソフトマターが協同して示す興味深い現象を見出し, その機構を明らかにしたものとして基礎科学的な価値を持つとともに, 応用的な可能性をも示したものと総括できる.

〔最終試験結果〕

平成 29 年 2 月 14 日, 数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと, 著者に論文について説明を求め, 関連事項につき質疑応答を行った. その結果, 審査委員全員によって, 合格と判定された.

〔結論〕

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき, 著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める.