

学 位 論 文 題 名

# Studies on magnetic- and polyelectrolyte gels

（磁性ゲルと高分子電解質ゲルに関する研究）

## 学位論文内容の要旨

Recent advances in the application of soft materials, such as polymer gels, represent the beginnings of a new branch of engineering. Some very novel polymer gels that are responsive to external stimuli have been developed in the past few years. The stimuli that have been demonstrated to induce discontinuous volume changes are diverse, and include temperature, pH, solvent- or ionic composition, electric field, light intensity as well as introduction of specific ions. In the last years, these gels have become of major interest as novel intelligent materials with sensor, processor and actuator functions. Many kinds of such gels have been developed and studied in regard to the application to many biomedical and industrial fields, e.g. controlled drug delivery systems, muscle-like soft linear actuators, biomimetic energy transducing devices.

Attempts at developing stimuli-responsive gels are often complicated by the fact that structural changes – which are generally based on some form of discontinuous volume phase transition – are kinetically restricted by diffusion of liquid molecules into or out of polymer matrix, respectively. The swelling or shrink rate is rather small, and strongly depends on the geometry and the size of the gel sample. A completely different mechanism has been applied recently to induce fast change in the geometry of the gel. Magnetic field sensitive polymer gels, called ferrogels, have been developed. A ferrogel can be considered as a special type of filler loaded, swollen network, where the fine, nano-sized particles carry considerable magnetic moment. In other words, a magnetic field sensitive gel is a chemically cross-linked polymer network swollen by a ferrofluid. A ferrofluid, or a magnetic fluid is a colloidal dispersion of monodomain magnetic particles with a typical size of 10 nm. As to the magnetic field sensitive gel, not its volume, but its shape changes in a non-uniform magnetic field. It can be realised to induce significant elongation, contraction and curvature within less than a second. Since the ferrogel deforms silently in a smooth life-like quality, operates quickly with a precise controllability and can be made to create a wide range of motions, these magneto-controlled soft and wet substances seem to be promising materials in the growing family of stimuli responsive gels.

In the first part of this work I concentrate on the physical properties of magnetic gels. However, this thesis would not be complete without the outline of the preparation process given in the first chapter. Then follows a detailed analysis on the magnetic properties of ferrogels. Different experimental methods

such as transmission electron microscopy, static- and dynamic magnetization measurements, and Mössbauer spectroscopy have been used and proven the superparamagnetic nature of ferrogels. In accordance with numerous studies on magnetic nanoparticles we also observed a reduced magnetic moment of the magnetite particles probably due to a magnetically dead layer at the surface. This drastically reduces the susceptibility of the gels. In the absence of an external magnetic field, ferrogels present a mechanical behavior close to that of a swollen filler-loaded network. I have shown however, that deviations from the often-used Gaussian stress-strain dependence exist and a generalized van der Waals approach is needed to describe the elastic properties of magnetic gels. Being aware of the basic material behaviors of ferrogels I have developed a continuum material model by coupling magnetic and non-linear elasticity equations. The model describes the 3D deformation of a piece of ferrogel in an arbitrary magnetic field. On the basis of the model finite element calculations have been carried out to illustrate the complex deformation. A detailed discussion on the new and unique features such as nonhomogeneity and non-continuity is also given based on a one-dimensional version of the magneto-elastic model.

In the second part of the thesis I discuss the potential application of ferrogels as magneto-mechanical actuator and artificial muscle. First, a thermodynamic analysis is given to explain the unique, non-continuous shape transition of ferrogels. The free energy of the swollen network includes the elasticity of network chains as well as magnetic interactions of the dispersed solid particles with the external field. I have found that noncontinuous shape transition is due to a shift of equilibrium state from one local minimum to another one, similar to a first-order phase transition. Another interesting feature of ferrogels, namely the dependence of compression modulus on the applied magnetic field is also discussed. Experimental results and their theoretical interpretation are presented. The results suggest that magnetic gels have a great possibility to be used as tuned vibration absorbers, stiffness tunable mounts, and suspensions. Finally, a brief discussion is given on ferrogels as artificial muscles. The maximum retrievable work and the efficiency of the conversion of magnetic energy into mechanical work have been determined experimentally. A comparative study of electric- and magnetic field sensitive gels is also presented.

In the final, third part of the thesis studies on the structural characterization of the surface of polyelectrolyte gels is presented. A simple model for the kinetics of spreading of film-forming liquids on polymer gels has been developed. The results of the model are compared with experiments and fair agreement is obtained. Based on the model it is also shown that spreading experiments can provide information on the structure of the underlying polymer surface. However, certain discrepancies between theory and experiments indicate the importance of a microscopic model of the gel surface. A simple model has been developed to describe the structure of the surface of a polyelectrolyte gel. The presented results show that surface chains have a significantly different conformation than those in the bulk.

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 長 田 義 仁

副 査 教 授 中 田 允 夫

副 査 教 授 Miklos Zrinyi

(Budapesti Muszaki Egyetem)

副 査 助教授 龔 劍 萍

副 査 助教授 佐々木 直 樹

## 学 位 論 文 題 名

### Studies on magnetic- and polyelectrolyte gels

(磁性ゲルと高分子電解質ゲルに関する研究)

本論文は刺激応答性高分子ゲルに関するものであり三つの部分に分けられる。

第1部は4つの章からなり、磁性ゲルの磁場応答特性に関する新しい基礎物性について述べている。第1-1章では磁性ゲルの概念について述べた。磁性ゲルとは、化学架橋された高分子ゲルがナノサイズの鉄や強磁性粒子を含浸したものである。実際、磁性ゲルは普通の高分子ゲルを磁性溶液で膨潤させて得ることが出来、特別な高分子や磁性物質は必要ではない。唯一要求されることは高分子鎖と磁性粒子との間の強い接着性である。磁性ゲルの基本的特徴はそれらが磁性を持つことである。

磁性特性に関する解析を第1-2章で詳細に議論した。磁性という観点から磁性ゲルは相互作用のない永久磁気双極子の集合体と見なせる。このことで、それぞれの磁気双極子の磁性が常磁性ガスの数千倍もの強い磁気感受性を持つことになる。磁性ゲルの強磁性特性を TEM や静的・動的磁性測定、Mossbauer 分光法などで証明した。磁性ナノ粒子に関する多くの研究と一致して、表面磁性の dead layer 由来の磁気モーメントの変形が観測され、ゲルの磁化率を劇的に変化させた。

第1-3章では磁性ゲルの弾性について議論した。外部磁場が存在しない時、磁性ゲルは filler の含浸した高分子網目と類似の機械的性質を示した。しかしこれは、ガウスの応力-歪み曲線とは異なり、磁性粒子濃度が高ければ高いほどガウス理論との差が開いた。磁性ゲルの弾性をより良く表現するには、一般化された van der Waals 則によるアプローチが必要である。

第1-4章では磁性ゲルの最も重要な側面である磁場弾性特性について述べた。磁場に

よる変形挙動は他にあまり例がない。磁場中における磁性ゲルの変形を、磁性と非線型弾性を合わせた方程式の連続体モデルを用いて説明した。このモデルは任意の磁場中における磁性ゲルの三次元変形について記述したものである。有限要素法を用いて複雑な変形挙動を例証した。ゲルの不均一性、非連続性などの特徴も、一次元の磁性-粘弾性モデルを用いて与えられた。第1部で示したように磁性ゲルは生命体のように滑らかで静かに変形するだけでなく正確な制御性と素早い操作性を持ち、動作性も大きかった。このような特徴は広い分野での応用を約束するものである。

第2部では運動素子や人工筋肉としての磁性ゲルの応用に関して議論した。第2-1章では磁性ゲルの非連続的な形状転移の熱力学的な解析を行った。膨潤網み目の自由エネルギーは、網み目の弾性力と分散した個体粒子の外部との磁気相互作用を考慮して計算した。形状転移の非連続性は、一次相転移と同様、ある極小値から他の極小値への平衡状態のシフトによることを明らかにした。さらにゲルの形状や磁場の分布の変形挙動への影響を議論した。

第2-2章では弾性率の磁場依存性について述べた。均一場では個々の粒子はどんな力も受けない。磁性流体の場合とは異なり粒子の再配列は高分子マトリックスによって妨げられる。均一磁場の印可により磁性ゲルの弾性率が増加した。ゲルの弾性は変形の方法や磁場に依存する。実験結果の理論的解釈は消磁効果に基づいて行われ、理論と実験値は良く一致した。

第2-3章では磁性ゲルの人工筋肉としての応用を示した。生体筋肉は化学エネルギーを機械的作用へと変換する、一方磁性ゲルは磁気エネルギーを機械的作用へと変換する。この重要な特徴は動きの再現性である。さらに実験値と理論値を解析したところ、作用効率は荷重の関数として最大値をもった。

第3部では高分子電解質ゲル表面の構造特性に関する研究について述べた。

第3-1章では高分子電解質ゲル表面上での液体のスプレッディングに関するものである。液体が高分子ゲル表面上でスプレッディングする時の単純な動的モデルを展開し、理論値は実験値と良く一致した。スプレッディング過程はゲルを繊維状物質（高分子網目）を含む厚い液体層として考えることで理論化した。JoosとPintensのスプレッディング理論（主に速度論）は流れがゲルのバルク部へ浸透するという方法で展開されており、Debye-Brinkman式によって記述される。スプレッディングの実験からポリマー表面構造の情報も得た。しかし実験値と理論値には少し差が生じた。これにはゲル表面の微視的モデルの構築が必要である。

第3-2章では、高分子電解質表面の二次元モデルを示した。高分子鎖を無限の長い棒として表し、対イオンの分布を effective multigrid iterative 法を用いた非線形 Poisson-Boltzmann 式から算出した。計算により、表面とバルク部分で高分子鎖の立体配座

が大きく異なることが解った。

これらを要するに、著者は刺激応答性高分子ゲルの電磁的応答特性に関する新しい知見を得たものであり、高分子ダイナミクスや高分子構造の理論解析学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。