

## ポリウレタンエラストマー中での磁性粒子の構造形成 Structure Formation of Magnetic Particles in Polyurethane Elastomer

陳 柯君<sup>a</sup>、安武 正展<sup>b</sup>、上杉 健太郎<sup>b</sup>、上相 真之<sup>b</sup>、竹内 晃久<sup>b</sup>、鈴木 基寛<sup>b</sup>、  
武田 佳彦<sup>c</sup>、丸山 隆之<sup>d</sup>、川合 巳佳<sup>a</sup>、三俣 哲<sup>a</sup>  
Kejun Chen<sup>a</sup>, Masanori Yasutake<sup>b</sup>, Kentaro Uesugi<sup>b</sup>, Masayuki Uesugi<sup>b</sup>, Akihisa Takeuchi<sup>b</sup>,  
Motohiro Suzuki<sup>b</sup>, Yoshihiro Takeda<sup>c</sup>, Takayuki Maruyama<sup>d</sup>, Mika Kawai<sup>a</sup>, and Tetsu Mitsumata<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 新潟大学大学院自然科学研究科

<sup>b</sup> (公財)高輝度光科学研究センター

<sup>c</sup> 株式会社リガク

<sup>d</sup> 株式会社ブリヂストン

<sup>a</sup> Graduate School of Science and Technology, Niigata University, <sup>b</sup> JASRI,

<sup>c</sup> Rigaku Corp., <sup>d</sup> Bridgestone Corp.

磁性粒子を高濃度に含む磁場応答性エラストマー中の磁性粒子の分散性および鎖構造を X 線  $\mu$ CT を用いて観察した。0 mT の三次元 CT 画像では、磁性粒子がエラストマー中でランダムに分散していることが確認された。磁場強度 100~300 mT では、磁性粒子が磁場方向に配列する様子が観察された。また、動的粘弾性測定により、磁場応答性エラストマーの貯蔵弾性率は 0 mT で 10 kPa、300 mT で 2.3 MPa となった。磁性粒子を高濃度に含むエラストマー中でも磁性粒子が移動して鎖構造を形成することが初めて明らかになった。

**キーワード：** 刺激応答性ゲル、磁場応答性ゲル、磁気粘弾性効果、X 線  $\mu$  CT

### 背景と研究目的：

ゲルやゴム、エラストマーと磁性粒子を複合化した磁場応答性ソフトマテリアルの物性は、磁場に応答して変化する。例えば、不均一磁場によるマクロな伸縮運動[1]、磁歪[2]、回転磁場による回転運動[3]、表面のミクロな形状変化[4]である。磁場応答性ソフトマテリアルの粘弾性もまた磁場に応答して変化する[5]。この現象は、磁気粘弾性効果 (MR 効果) と呼ばれ、触覚ディスプレイや振動のアクティブ制御デバイスに応用ができ、工業的にも大変重要である。この粘弾性の変化は通常 kPa から MPa オーダーであり、柔らかい高分子マトリックス中で磁性粒子が規則的な構造を作ることによって起因する。つまり、磁場がないとき、磁性粒子はランダムに分散しており磁性粒子同士は接点を持たない。磁場をかけると磁性粒子は瞬時に磁場方向に配列して互いに接触し、鎖構造と呼ばれる構造を形成する。一般に、高分子マトリックスが柔らかいほど磁性粒子は移動しやすくなり、大きな弾性率変化が得られる[6]。

このように、架橋されたネットワークの中で、数ミクロンオーダーの直径をもつ粒子がどのように動いたり、位置を変えたりするのかを明らかにすることは、磁気粘弾性効果を高性能化するために必要である。また、磁性粒子の移動距離と磁性粒子に働く応力からソフトマテリアル内部の局所的な弾性率を知ることができ、幅広い応用につながる。

これまでに多くの研究者が、X 線 CT を用いて磁性粒子のミクロ・メソ構造におよぼす磁場の影響を調査してきた。Gunther らは 2011 年に磁場下で硬化させた磁性エラストマー (MRE) の内部構造を X 線-CT で観察した[7]。Borbath らは、2012 年に 220kA/m 以下の様々な磁場下で硬化させた磁性エラストマーの微細構造を X 線-CT で観察し、鎖のサイズ分布などの定量的な評価をした[8]。Gundermann らは、2013 年に 250 mT の磁場下で硬化させた 10 wt.% の磁性粒子を含む磁性エラストマーの微細構造を X 線 CT で観察した[9]。巨視的な変形と個々の粒子の変位を比較し、個々の粒子の移動距離はサンプルの巨視的な変形よりも大きいことを明らかにした。また、磁場と平行方向の粒子の移動距離は垂直方向の移動距離よりも 1 桁大きいことを示した。磁場下での観察も行われている。2014 年に X 線  $\mu$ -CT を用いて、直径 35  $\mu$ m の磁性粒子 (2 wt.%) を含む磁

性エラストマーを、解像度  $3.2 \mu\text{m}/\text{pixel}$ 、加速電圧  $90 \text{ kV}$ 、電流  $170 \mu\text{A}$ 、露光時間  $4 \text{ 秒}$ 、 $6.5 \text{ 秒}$ の条件で観察し、CT とデジタル画像処理を組み合わせることで、MRE 内の単一粒子の動きを定量的に解析するツールになることを示した[10]。2017 年には巨視的な弾性と磁性粒子の微細構造の関係を明らかにしようとした[11]。等方性の試料では、外部磁場の影響で小さな鎖構造が形成されたが、より大きな異方的な構造は見られなかった。また、磁性粒子の濃度が高くなると、磁場に垂直な方向の鎖が太くなることを示した。Sánchez らは 2018 年、NdFeB 粒子を含む磁性エラストマーの磁化曲線上にある様々な磁場での粒子形態を観察した[12]。以上で述べた実験では、いずれも磁性粒子濃度が 10 wt% の磁性ソフトマテリアルが用いられている。これ以上高い磁性粒子濃度になると、X 線の減衰が大きいため試料を透過せず、明瞭な CT 画像が得られないからである。また、X 線 CT の解像度は高くないため、数ミクロンの大きさの磁性粒子を明瞭に観察することは困難である。主にこれらの 2 つの理由により、X 線 CT では磁性ソフトマテリアルの微細構造観察および磁性粒子の動きを観察することが難しいとされてきた。このように、磁性粒子を高体積分率で含む磁性ソフトマテリアルでの磁性粒子の構造や磁場による移動はこれまで明らかにされていない。

本研究では、磁性粒子の体積分率が 0.31 (質量濃度 70 wt%) の磁性エラストマーでの磁性粒子の構造を磁場下で観察し、磁性粒子の形態学的観察を行った。鎖構造の形成度合いを評価するのに適したパラメータを検討した。

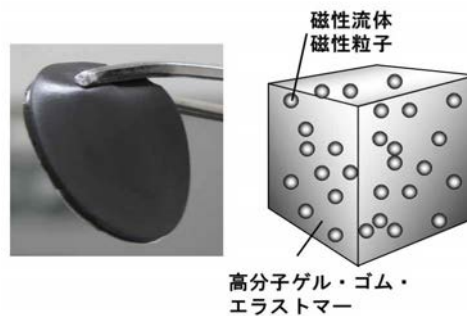


図 1 磁場応答性ソフトマテリアル (左) とその構造の概念図 (右)

## 実験：

### 2.1. 磁性エラストマーの合成

磁性エラストマーをプレポリマー法で合成した。ポリプロピレングリコール ( $M_w=2000, 3000$ )、トリレンジイソシアネート、ジオクチルフタレート (DOP)、カルボニル鉄 (CS Grade BASF) 粒子をメカニカルミキサーで数分間混合した。プレポリマーの -NCO 基と -OH 基のモル比は  $2.01(=[\text{NCO}]/[\text{OH}])$  で一定とした。プレゲル溶液の超音波処理を 10 分間行った。粒子径測定装置 (SALD-2200、島津製作所) で測定したカルボニル鉄粒子のメジアン径は  $7.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$  であった。SQUID 磁力計 (MPMS、Quantum Design Inc) でカルボニル鉄粒子の飽和磁化を測定したところ  $190 \text{ emu/g}$  であった。この混合液をシリコン型に流し込み、ホットステージ上で  $100^\circ\text{C} \times 30$  分間硬化させた。磁性粒子を含まないマトリックスの DOP 濃度は 60 wt.% 一定にした。磁性粒子の濃度は 70 wt.% (体積分率 0.24) である。

### 2.2. X 線 CT 観察

X 線透過イメージングはビームライン BL47XU で行った。透過撮影には、 $37.7 \text{ keV}$  の単色 X 線ビームを用いた。マイクロ CT モードで、露光時間  $100 \text{ ミリ秒}/1 \text{ 枚}$ 、 $0.3^\circ$  ステップ ( $600$  投影) で撮影した。磁性エラストマーのサンプル ( $1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ ) をエポキシ樹脂 (直径  $3.0 \text{ mm}$ 、高さ  $3.0 \text{ mm}$ ) に埋め込み、サンプルフォルダーにセットした。電磁石 (5201 horizontal projected field, GMW) により磁場を印加した。テスラメーターを用いて、磁性エラストマーの位置での磁場強度を測定した。

### 2.3. 動的粘弾性測定

磁性エラストマーの磁場下での貯蔵弾性率を非磁性の平行プレート (PP20/MRD) を用いて動的粘弾性測定装置 (MCR301、アントンパール社) により測定した。測定温度 20°C、せん断歪み  $10^{-4}$ 、周波数 1Hz で行った。試料は直径 20 mm、厚さ 1.5 mm のディスク状である。

#### 結果および考察：

図 2 に体積分率 0.31 のカルボニル鉄粒子を含む磁性エラストマーのさまざまな磁場での 3D-CT 画像を示す。磁場方向は図中の矢印の方向である。0 mT では、磁性粒子はポリウレタンのマトリックス中でランダムに分散することが観察された。この画像では、磁場強度を高くしても磁性粒子が磁場方向に配列した鎖構造は見られなかった。しかしながら、局所的な拡大画像では、すべての磁場強度で鎖構造が認められた。この磁性エラストマーの 0 mT、300 mT での貯蔵弾性率はそれぞれ 10 kPa と 2.3 MPa であり、280 倍の弾性率の変化率に相当する。これまでの磁性ソフトマテリアルの CT 観察では、磁性粒子濃度の最大値は 40 wt% である[13,14]。高濃度の磁性粒子を含み、弾性率が劇的に変化する磁性エラストマーで明確な鎖構造が観察されたのは、本研究が初めてである。

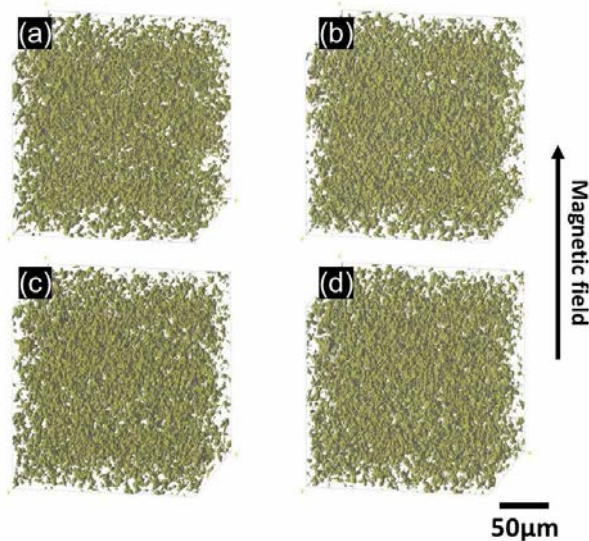


図 2 さまざまな磁場強度における磁場応答性エラストマーの CT 画像 (a) 0 mT, (b) 100 mT, (c) 200 mT, (d) 300 mT (磁性粒子の体積分率 0.24)

#### 参考文献：

- [1] M. Zrinyi, L. Barsi, A. Buki, *J. Chem. Phys.* **104**, 8750 (1996).
- [2] M. Zrinyi, L. Barsi, A. Buki, *Polym. Gels Netw.* **5**, 415 (1997).
- [3] T. Mitsumata, Y. Horikoshi, J. Takimoto, *E-Polymers*. **7**, 1, ID147 (2007).
- [4] S. Lee, C. Yim, W. Kim, S. Jeon, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **7**, 19853 (2015).
- [5] T. Mitsumata, S. Ohori, *Polym. Chem.* **2**, 1063 (2011).
- [6] A. V. Chertovich, G. V. Stepanov, E. Yu. Kramarenko, A. R. Khokhlov, *Macromol. Mater. Eng.* **295**, 336 (2010).
- [7] D. Günther, D Y. Borin, S. Günther, S. Odenbach, *Smart Mater Struct.* **21**, 1 (2011).
- [8] T. Borbath, S. Günther, D Y. Borin, T. Gundermann, S. Odenbach, *Smart Mater. Struct.* **21**, 10 (2012).
- [9] T. Gundermann, S. Günther, D. Borin, S. Odenbach, *J. Phys.: Conf. Ser.* **412**, 012027 (2013).
- [10] T. Gundermann, S. Odenbach, *Smart Mater. Struct.* **23**, 105013 (2014).
- [11] T. Gundermann, P. Cremer, H. Löwen, A.M. Menzel, S. Odenbach, *Smart Mater. Struct.* **26**, 4 (2017).
- [12] P.A. Sánchez, T. Gundermann, A. Dobroserdova, S.S Kantorovichab, S. Odenbach, *Soft Matter* **14**, 2170 (2018).
- [13] G. Pessot, M. Schuemann, T. Gundermann, S. Odenbach, H. Lowen, A.M. Menzel, *J. Phys. Condens. Matter* **30**, 12 (2018).
- [14] M. Schümann, S. Odenbach, *J. Mag. Mag. Mater.* **441** 88 (2017).