

第5章 NCゲルの応力緩和、ヒステリシスの小角 X線および中性子散乱を用いた構造解析

5.1 緒言

この章では、NCゲルの一定速度で変形させた際に生じる緩和現象およびヒステリシス(変形の可逆性)を微視的構造の観点から説明した実験結果について説明する。高分子材料をある一定伸張速度で大変形させたあと、ある一定歪みにて保持すると保持した瞬間($t = 0$)では非平衡状態にあるので高分子材料は大きな応力緩和を示し、平衡状態に達するまで応力は変化する。3章においてNCゲルの変形下の微視的構造をコントラスト変調法を用い調べたが、これらは緩和が十分に終了し平衡状態に達した値を調べたものである。応力緩和現象の微視的な起源を明らかにすることは工業的観点の応用および、ゲルの粘弾性を解き明かすというサイエンスの観点から非常に重要である。

高分子材料の緩和現象を調べた先行研究は多くなされている。高分子メルト¹⁻³、ゴム材料^{4,5}、物理ゲル⁶、ナノコンポジット材料^{7,8}、ポリウレタンはみな応力緩和現象を示す事が知られている。高分子メルトの系では応力緩和はからみあった高分子鎖がほどける事に起因すると考えられている。天然ゴムなどの系では、応力緩和について時分割広角 X線散乱により調べられており、応力緩和の起源は延伸により高分子鎖が結晶化しているためであると考えられている。ナノコンポジット系としては、カーボンブラック充填ゴムや高分子としてポリアクリルアミドを用いたナノコンポジットゲルについては応力緩和の力学測定の実験結果が報告されている。ナノコンポジット系については、レオロジーによる研究が行われているが力学緩和の微視的起源は明かにされていない。これは、3章で述べたようにコンポジット材料は多成分系であるために高分子、ナノ粒子の散乱を分けることが難しいことが一つの要因である。時分割小角 X線散乱および時分割小角中性子

散乱を用いることによりクレイ、高分子鎖それぞれの緩和過程での構造変化を調べ応力緩和の起源を微視的構造の観点から明らかとした。

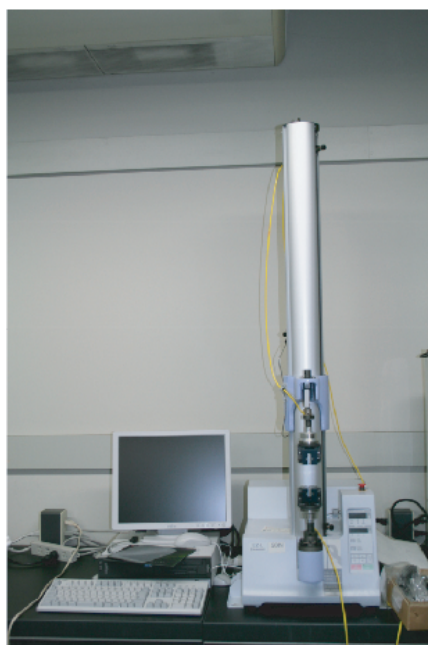


図 5.1: 一軸延伸装置。

5.2 実験

5.2.1 サンプル

NCゲルは、NIPA モノマーをクレイ溶液に分散させたあと、触媒と重合開始剤を混合することで、ラジカル重合によって得ることができる。調整方法は3章、4章と同じである。中性子散乱の実験には、サンプルとしてNC15-M1(以下、NC15)を用いた。時分割測定であるため十分な散乱強度を得るためにSANS実験には重水の体積分率が100%のものを使用した。

5.2.2 延伸試験

延伸実験は島津社のEZ-Lを用いた。延伸試験はすべて室温、大気圧下にて行っている。サンプルの大きさは、初期長が15mmであり、変形速度は10mm/minである。応力緩和測定は、 $\lambda=3$ にて20分間一定歪みに保ち測定を行った。

5.2.3 小角 X 線散乱

小角 X 線散乱 (SAXS) の実験は兵庫県にある SPring8 の BL03XU(図 5.2, 図 5.3) を用い研究を行った¹⁰。サンプル検出間距離は 4m であり用いた X 線の波長

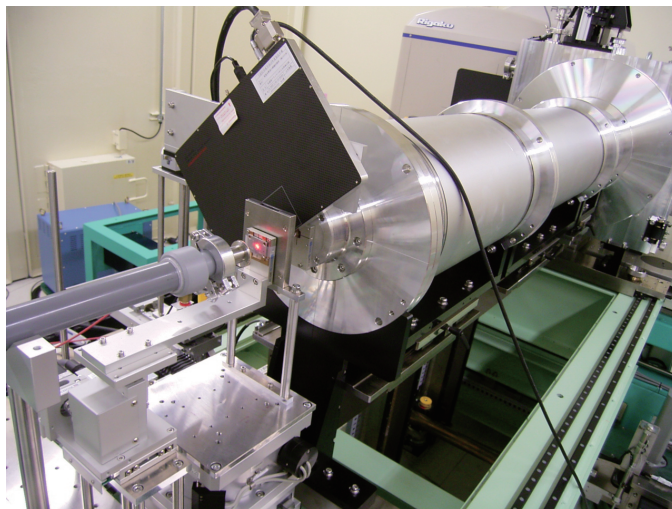


図 5.2: SPring-8 にある BL03XU。

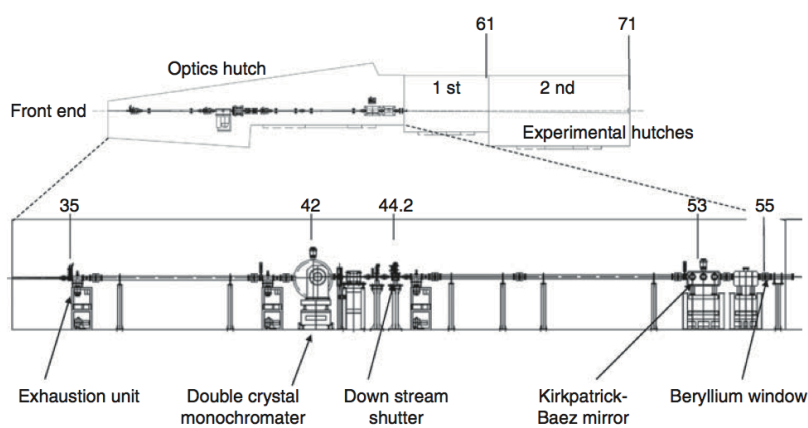


図 5.3: BL03XU のレイアウト¹⁰。

は 1.5Å である。SAXS 測定に用いたサンプルの大きさは厚み 2mm で幅は 10mm 長さは 40mm のものを使用している。これらをリンカム社の延伸装置 10073A にて一定の歪み速度 (70mm/min) にて変形を行っている。延伸速度は力学緩和測定および時分割 SANS 測定と変形速度をそろえて実験を行っている。SAXS 測定により得られる散乱強度のコントラストは電子密度により決まるので、NC ゲルについて測定をおこなうとクレイナノ粒子の散乱が非常に強い。SAXS 測定によりクレイナノ粒子のみの構造を調べることが可能である。

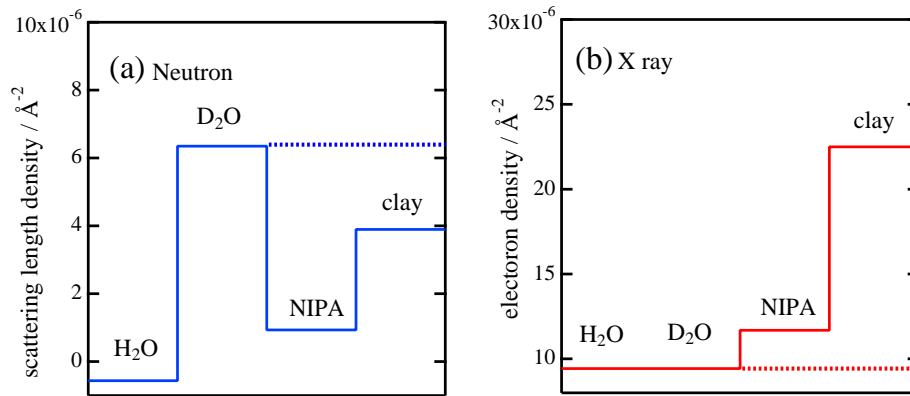


図 5.4: NCゲルの (a) 散乱長密度 (b) 電子密度。

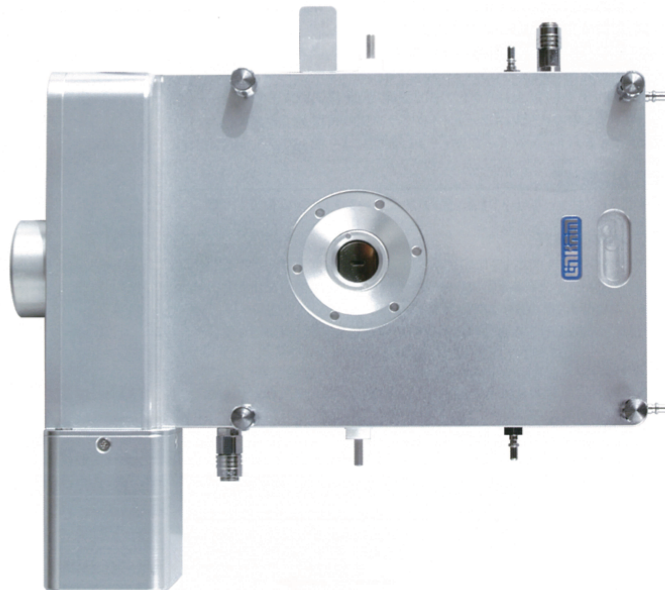


図 5.5: SAXS の延伸実験に用いたリンクム社の 100073A。

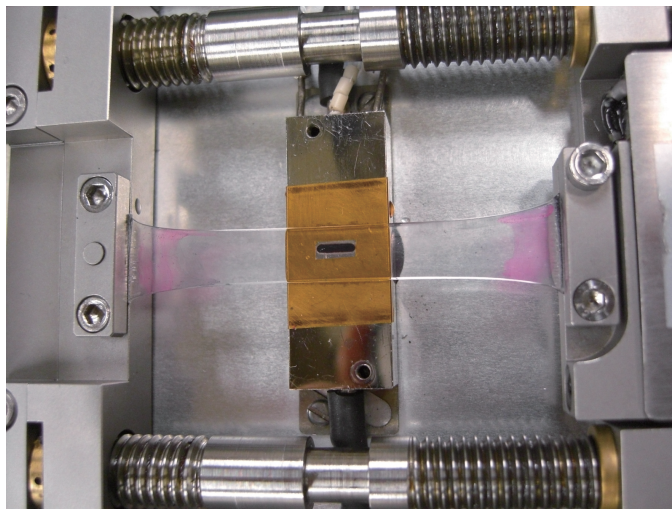


図 5.6: リンカム社の 100073A で NC ゲルを延伸した状態。中央の穴状の部分を放射光のビームが通る。

5.2.4 小角中性子散乱

SANS 測定は 3 章、4 章と同様に日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-3M のガイドホールに設置された、東大物性研究所所有の二次元中性子小角散乱装置 SANS-U にて行った。サンプル検出機間距離は 4m にて実験を行った。

SANS 実験に用いたサンプルの大きさは 2mm の厚みで 30mm の幅 70mm の長さである。ゲルを延伸セルにてはさんだ際の初期長さは 45mm である。SANS 実験はゲルを 70mm/min で変形させ延伸倍率 3 倍まで変形させた時間を $t=0s$ として、30s 間隔で時分割測定を行った。また、ゲルを同様の速度 (70mm/min) で 9 倍まで延伸し変形を延伸倍率 1 倍までもどした際 (もどした瞬間 $t=0s$ とする) の弛緩状態での SANS 測定も行った。すべての実験は 25 °C にて行った。

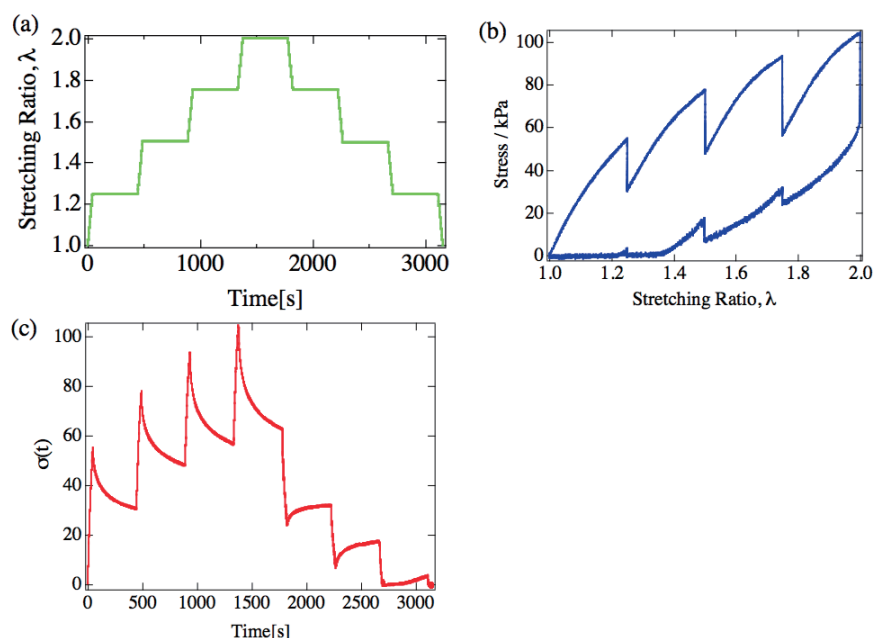


図 5.7: 応力緩和測定とヒステリシス試験を組み合わせた力学試験。(a) 延伸倍率の時間依存性。延伸倍率 1.25、1.5、1.75、2 にて 400 秒間一定歪みにて保っている。(b) 応力歪み曲線 (c) 応力の時間依存性。応力が減少している部分が一定歪みに保っている部分である。

5.3 結果と考察

5.3.1 NC ゲルの力学緩和およびヒステリシス

NC ゲルのマクロな力学緩和現象およびヒステリシスについてこの節にて述べる。

図 5.7 は応力緩和測定とヒステリシス試験を組み合わせた力学試験をおこなった結果である。図 5.7 (a) に示すような変形プロセスによって変形を加えた。一定速度で延伸を加え変形を止め 400 秒間一定歪みにて変形を保持し、そのあと再延伸するという変形を $\lambda=1.25, 1.5, 1.75, 2$ に対し行った。 $\lambda=2$ まで延伸を行ったあとは延伸過程と同じ速度で変形を戻しては延伸倍率 $\lambda=1.25, 1.5, 1.75, 2$ で 400 秒間保持するという変形プロセスで実験をおこなった。図 5.7 (b) に応力歪み曲線を示す。変形を止めた際に延伸過程において一定延伸下では応力緩和により応力が減少する。逆に変形を加えたあと変形を戻す過程で、一定の長さにて保持すると応力が増加するという傾向が得られた。またヒステリシスを示す事がわかった。図 5.7(c) に示すように 400 秒で応力は約半分の値まで減少している。

図 5.8 に、100mm/min の一定速度で延伸実験を行った応力歪み曲線と、3 章の

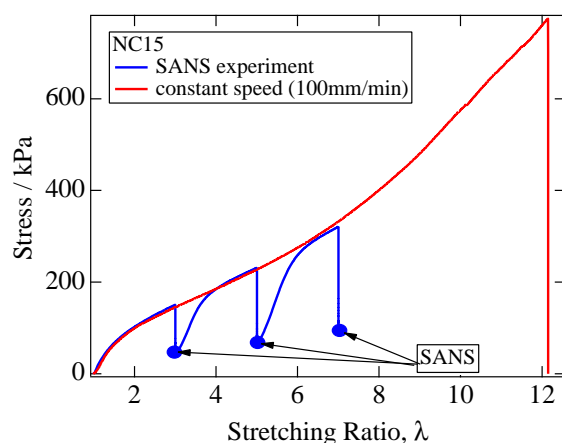


図 5.8: 100mm/min の一定速度で延伸実験を行った応力歪み曲線と応力緩和が十分に終了したとみなせる時間 (400s) を各延伸倍率 ($\lambda=3,5,7$) にて保持した応力歪み曲線.

SANS 測定の場合、すなわち、延伸後、応力緩和が十分に終了したとみなせる時間 (400s) を各延伸倍率 ($\lambda=3,5,7$) にて保持した応力歪み曲線を示す。一定延伸倍率にて保持すると応力が半分以下にまで減少することがわかる。SANS 測定は図中に示した点にて行っているため、一定速度で延伸を行った応力歪み曲線とは応力の値が倍以上も異なっているため、SANS 測定の結果を用いて NC ゲルの力学物性を説明するには、力学緩和過程にてどのような構造変化が起こっているかを明らかにすることが非常に重要であると言える。

応力緩和およびヒステリシスの要因として考えられるクレイと高分子の微視的な構造変化として、次の 2 つがある

- (1) クレイの配向緩和
- (2) クレイ表面に吸着した高分子鎖の脱吸着

これらの微視的な構造変化が一軸延伸を行うタイムスケールに比べ遅い場合 (変形に対し、応答が遅れる場合) には応力緩和現象が生じると考えることができる。応力緩和とヒステリシスが (1)、(2) のどの効果によって生じているのかを調べるには、クレイ粒子の構造を調べるために時分割 SAXS、高分子鎖の構造を調べるために時分割 SANS 時分割測定を行う。

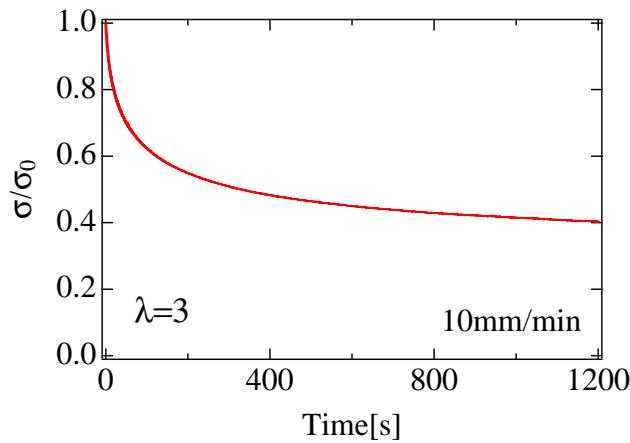


図 5.9: $\lambda=3$ における応力緩和曲線。 $\lambda=3$ まで延伸した瞬間の応力 $\sigma(t=0)$ にて規格化してある。

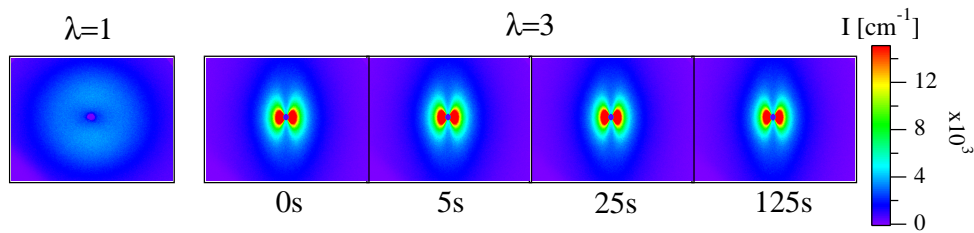


図 5.10: $\lambda=3$ における緩和過程での二次元 SAXS パターン。

5.3.2 緩和過程でのクレイ粒子の構造変化 (SAXS)

力学緩和の実験は図 5.9 に示すようにゲルを $\lambda = 3$ まで一定速度にて延伸し、一定歪みにてたもった瞬間 ($t=0$) からの応力の変化および、各時間での SAXS 測定の結果を示す。横軸は $t=0$ での応力 σ_0 と時間変化する応力 $\sigma(t)$ の比である。 σ/σ_0 は $t=1200\text{s}$ にて約 $1/2$ にまで減少した。緩和時間 τ を見積もるために指数関数で見積もった結果 $\tau=310\text{s}$ であることがわかった。

NCゲル中での緩和過程におけるクレイナノ粒子の構造変化を調べるために、時分割 SAXS 測定を行った。緩和過程を 300 秒間を時間分解能 1 秒にて時分割測定を行った。図 5.10 は変形前 ($\lambda=1$) および延伸倍率 3 倍の緩和過程における SAXS パターンの変化である。緩和過程のデータとしては、緩和がはじまった瞬間 (0s)、および代表点として (5s、25s、125s) を示した。 $\lambda=1$ では、等方的なパターンが得られている。 $\lambda=1$ での等方的なパターンは、クレイ粒子が NCゲル中でランダム配向し、均一に分散していることを示している。 $\lambda=3$ では、3 章、4 章でのクレ

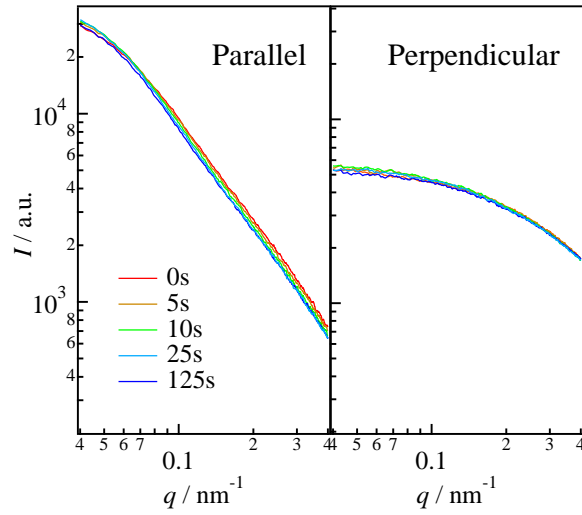


図 5.11: $\lambda=3$ における緩和過程でのセクター平均された散乱強度.

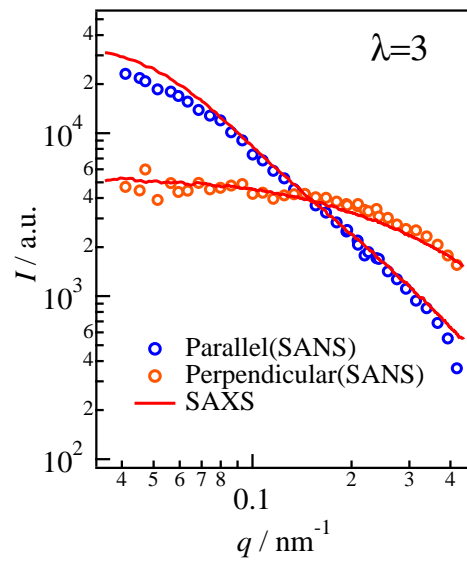


図 5.12: コントラスト変調法 (3 章) によって得られた部分散乱関数 S_{CC} と SAXS によって得られた散乱強度.

イ散乱で得られたパターンと同様なバタフライ状のパターンおよび外側(広角側)の延伸方向に垂直方向にのびた楕円状のパターンが得られている。延伸方向に平行方向にクレイ粒子が配向していることがわかる。

図 5.10 に示したように、 $t=0\text{s}$ 、 5s 、 25s 、 125s の二次元パターンは同じ散乱パターンを示しており、力学緩和過程においてクレイナノ粒子の構造は変化していないことがわかった。応力の値は、 $t=400\text{s}$ において $t=0\text{s}$ の約 $1/2$ までも減少するにもかかわらず、クレイの配向緩和などは起こっておらず、力学緩和にはクレイナノ粒子の構造変化は関係していないことが明らかとなった。図 5.11 はこれらの二次元パターンを延伸方向に垂直方向および平行方向にセクター平均した結果であるが、散乱関数は変化しておらず、緩和過程においてクレイの構造が変化していないことがここからも確認できる。以上の結果から、力学緩和の起源は、クレイナノ粒子ではなく、高分子鎖の構造変化によるものであることがわかる。高分子散乱を測定するために小角中性子散乱の実験を行った。

また、これらの SAXS 結果と 3 章でコントラスト変調法で得られた結果は一致することが確認した。図 5.12 に示したように SAXS で得られた $\lambda=3$ の散乱関数とコントラスト変調法によって得られた散乱関数は強度をスケールすることにより一致する。これらの実験結果からも、3 章で行ったコントラスト変調法は正しく行われていることが確認できる。

$\lambda=3$

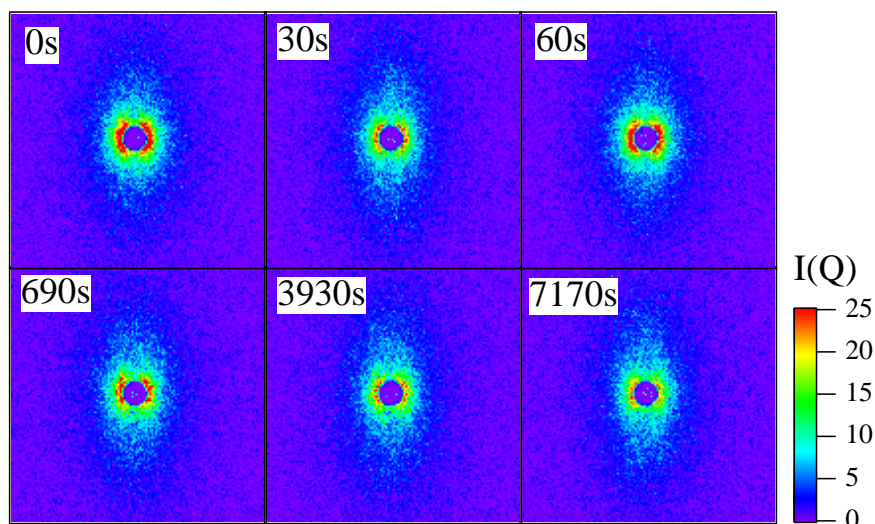


図 5.13: $\lambda=3$ における二次元散乱パターンの時間変化.

5.3.3 緩和過程での高分子鎖の構造変化 (SANS)

図 5.13 は SAXS 実験、力学緩和測定と同じ速度で NC ゲルを $\lambda=3$ まで延伸し、一定歪みに保った際に得られた SANS の二次元パターンである。楕円パターンはほとんど変化しておらず、真ん中の中心パターンの強度が減少していることがわかる。図 5.14 は、図 5.13 の二次元パターンを円環平均することによって得られた一次元散乱強度である。散乱強度 I の絶対値が減少していく。NC ゲルの場合、3 章の実験結果からも示されたように SANS によって得られる散乱強度は高分子吸着層の散乱が主成分である。高分子吸着層の散乱関数の形が変化せず絶対値のみが変化する場合、絶対値は高分子吸着層の体積に比例するので、この絶対値の減少から高分子吸着層が時間経過とともにどの程度減少するかを評価することができる。

引きはがれ度合の時間変化をみつめるために、緩和のはじまった瞬間 $t=0$ s の散乱強度 $I(t=0)$ と時間 t での散乱強度 $I(t)$ の比を $Q=0.0183\text{\AA}$ でとり示したのが図 5.15 である。散乱強度比が減少していくことがわかる。緩和時間 τ を指数関数で見積もると $\tau=650$ s であった。この緩和時間 τ は力学緩和実験の結果得られた緩和時間 $\tau=310$ s と近い値である。これらの結果からも力学緩和の主な原因はクレイ表面からの高分子鎖の解きほぐれによると考えられる。

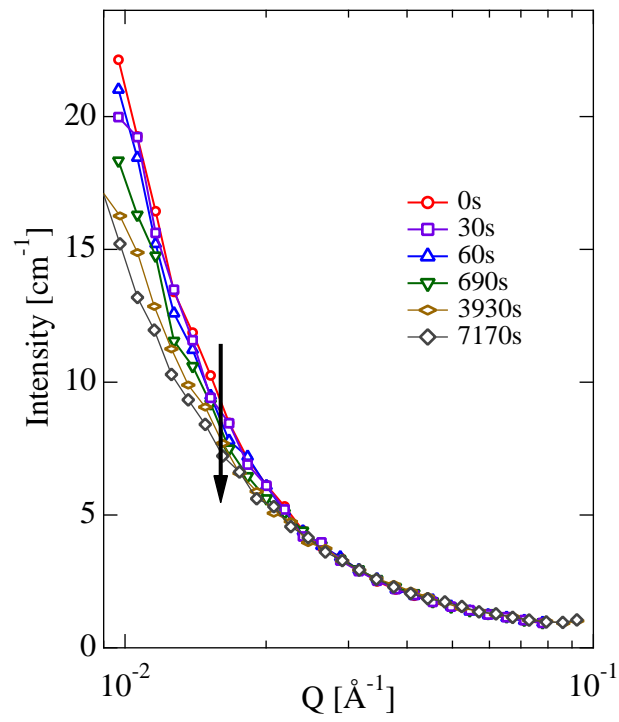


図 5.14: $\lambda=3$ における緩和過程での散乱強度の時間依存性.

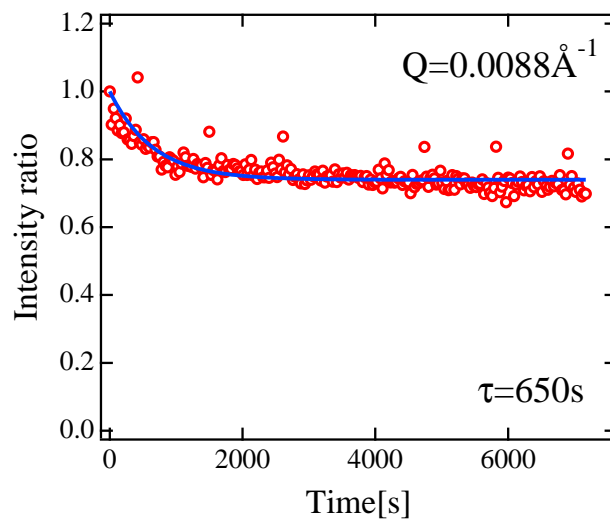


図 5.15: $\lambda=3$ における緩和過程での初期散乱強度と時間 t における散乱強度の比 $I(t)/I(0)$.

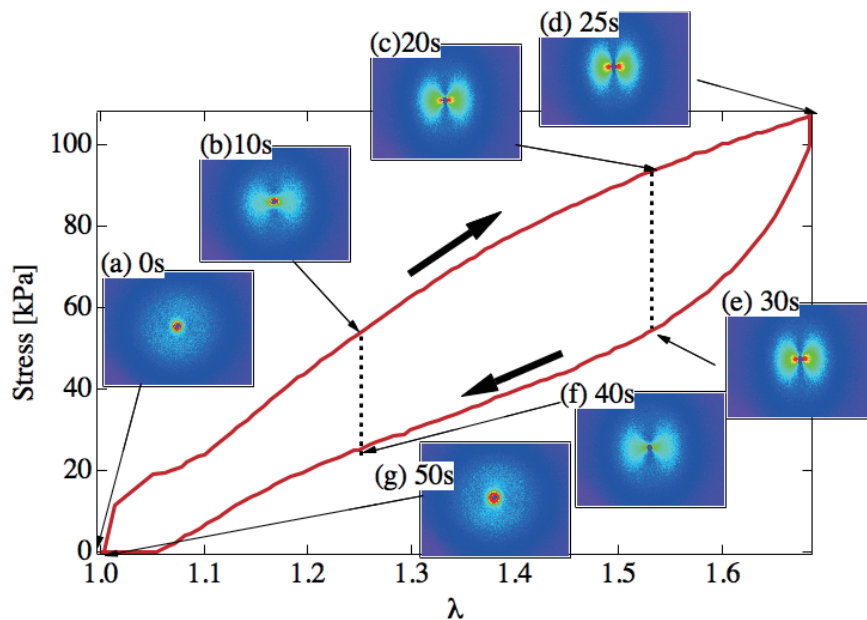


図 5.16: 応力歪み曲線 (ヒステリシスループ) とそれに伴う二次元 SAXS パターン.

5.3.4 変形を戻した際のクレイ粒子の構造変化 (SAXS)

図 5.16 は NC ゲルのヒステリシスループとそれに伴った各延伸倍率での二次元 SAXS パターンの変化である。変形にともなってクレイの配向が変化している。 $\lambda=1.7$ まで変形を加え $\lambda=1$ まで変形を戻すとクレイが等方的なパターンにもどる。一定速度で変形を加え変形をもどすと延伸方向に平行方向に配向したクレイ粒子は変形をもどすとすみやかにランダム配向に戻ることがわかる。また、延伸過程の二次元パターンと変形を戻す過程の二次元パターンは一致している。例えば、図 5.16 の中の (c) と (e) を比較すると散乱パターンが同じであることがわかる。これら (c) と (e) の散乱パターンをセクター平均したものが図 5.17 である。小角側でわずかにずれるものの散乱関数はよく一致していることがわかる。

このことからクレイ粒子が変形にともないすみやかに配向し、変形をもどすとすみやかに配向がもどることがわかる。これらの実験結果から NC ゲルのヒステリシス試験におけるヒステリシスループ (損失エネルギー) は、クレイではなく高分子鎖の構造変化、すなわち、変形にともなう、クレイ表面の高分子鎖の脱吸着に起因すると考えることができる。

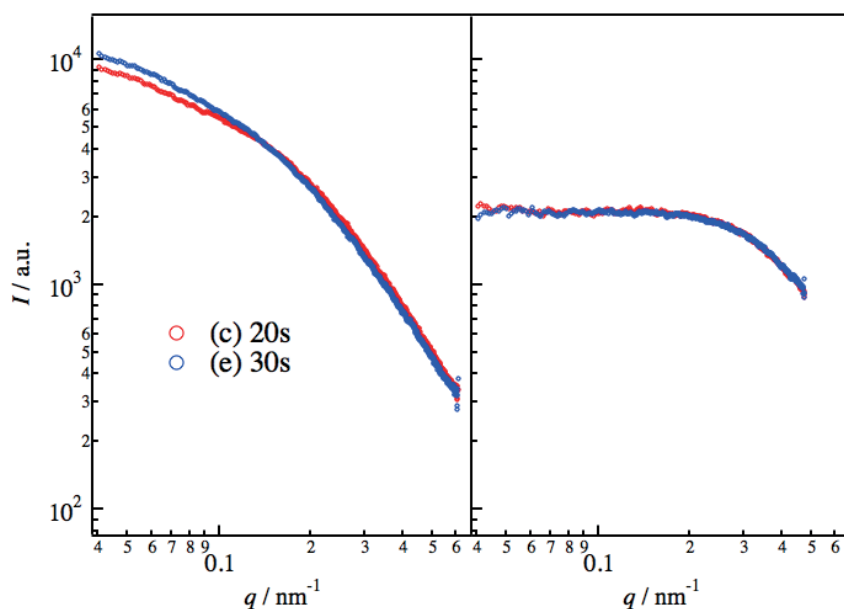


図 5.17: $\lambda=1.55$ での散乱強度 (c) 延伸過程 (e) 変形を戻す過程。左側が延伸方向に平行方向、右側が垂直方向にセクター平均した結果。

5.3.5 変形を戻した際の高分子鎖の構造変化 (SANS)

変形をもどしたゲルを弛緩させた状態での高分子鎖の構造変化を調べるために、ゲルを $\lambda=9$ まで変形させ、同じ速度で $\lambda=1$ まで変形をもどした瞬間を $t=0$ として SANS 時分割測定を行った。時分割測定は 15s の時間分解能で行っている。経時変化にともなう 2D-SANS パターンの変化を図 5.18 に示す。2D-SANS パターンはほとんど変化配向による変化はほとんど観測されないことがわかる。SANS によって得られる散乱強度は高分子吸着層の散乱が主成分なので、この結果から高分子吸着層の配向状態は回復過程においてほとんど、応力歪み試験に同時測定によって観測されたクレイの配向が変形に生じているという結果とも一致している。この二次元パターンを円環平均した結果を図 5.19 に示す。時間の経過にともない散乱強度が増加していくことがわかった。変形を戻した際の緩和過程では、この強度の増加は延伸過程によりクレイ表面から引きはがされた高分子鎖が再吸着するために生じていると考えることができる。散乱強度の増加はクレイの配向が変化しないことと高分子の散乱が主に吸着層の散乱から成るという二つの仮定から引きはがされた高分子吸着層のクレイ表面への再吸着によって生じていると考えられる。再吸着がどのくらいの時間スケールで生じているかを明らかにするために、

Relaxed State(after stretching to $\lambda=9$)

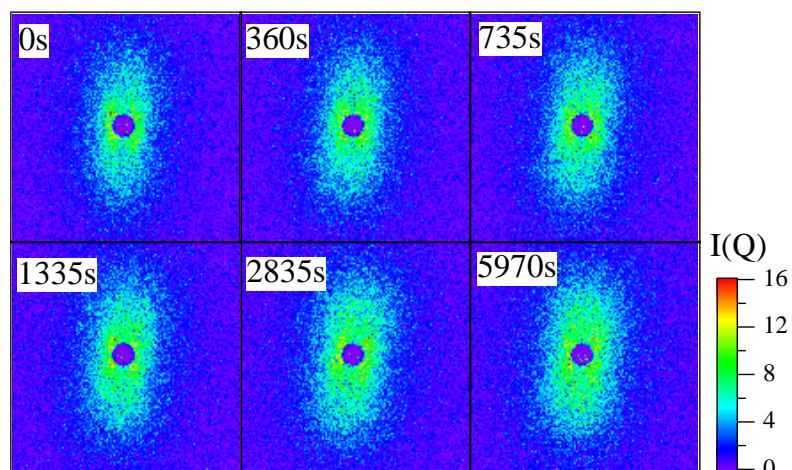


図 5.18: $\lambda=9$ まで変形し初期長さにもどした弛緩状態での二次元散乱パターンの時間依存性.

変形をもどした瞬間を $t=0$ として、 $Q=0.0183\text{\AA}^{-1}$ での $t=0$ の散乱強度 $I(0)$ と時間 t での散乱強度 $I(t)$ の比 $I(t)/I(0)$ を図 5.21 に示す。時間の経過とともに $I(t)/I(0)$ が増加していくことがわかる。再吸着の生じている時間を見積もるため、指数関数により緩和時間を見積もると $\tau=1550\text{s}$ であった。この緩和時間は一軸延伸などを行うタイムスケールである数十秒よりも十分遅い。高分子鎖の構造変化(クレイ表面からの高分子の脱吸着)は起こる時間スケールが一軸延伸と比較して遅いため、NCゲルでは力学緩和現象や、変形をもどしたときのヒステリシス損などが生じることが明かとなった。

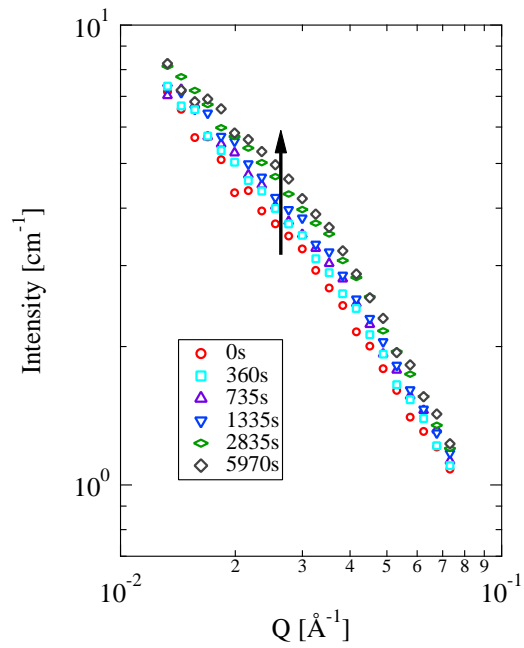


図 5.19: $\lambda=9$ まで変形し初期長さにもどした弛緩状態での散乱強度の時間依存性.

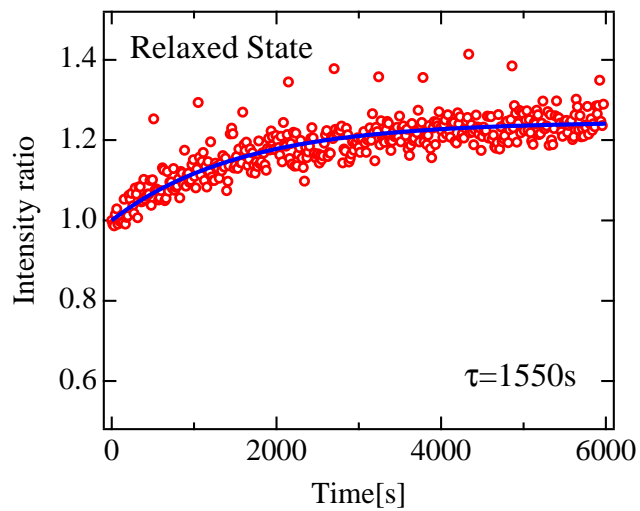


図 5.20: $\lambda=9$ まで変形し初期長さにもどした弛緩状態での $Q=0.0183\text{\AA}$ における初期散乱強度と時間 t における散乱強度の比 $I(t)/I(0)$.

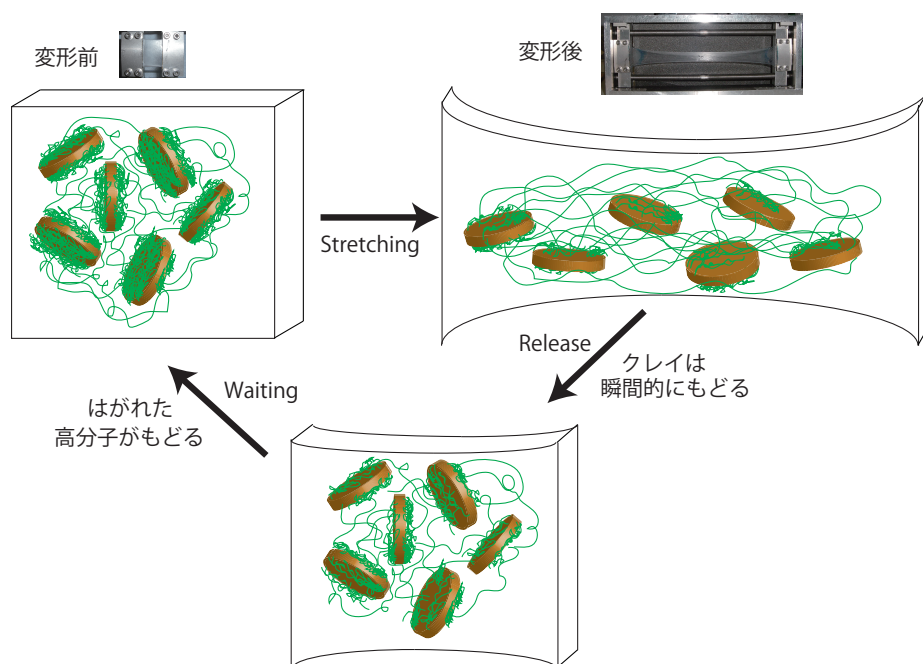


図 5.21: 変形をもどした際および緩和過程での NC ゲル中の構造変化の変形機構のモデル図.

5.4 結論

1. NCゲルを一軸変形下における力学緩和減少および変形を戻した際のヒステリシスについて、応力-歪み試験および SAXS, SANS 測定により調べ、応力緩和現象の微視的構造の観点から明らかとした。
2. 時分割 SAXS 測定により、力学緩和過程ではクレイ粒子の配向などは変化していないことがわかった。
3. 時分割 SANS 測定結果により力学緩和はクレイ表面からの高分子の解きほぐれおよび再吸着によるものであることがわかった。
4. NCゲルに対し一軸延伸試験をした際、その延伸を終了するのに必要な時間(数十秒)よりも遅い時間スケール(数百秒)で高分子吸着層の解きほぐれ、再吸着が生じていることがわかった。高分子のクレイ粒子への脱吸着の時間スケールが延伸試験に比べ遅いために、NCゲルは一軸延伸試験をおこなうと一定歪み下では応力緩和挙動を示し、また変形をもどした際にヒステリシスを示すことが明らかとなった。

References

- [1] F. Boue, M. Nierlich, G.Jannink, R. Ball (1982). *J. Physique*, **43**, 137.
- [2] F. Boue, M. Nierlich, G.Jannink, R. Ball (1982). *J. Physique, Letters*, **43**, 593.
- [3] A. Blanchard, R. S. Graham, M. Heinrich, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter,; A. E. Likhtman, T. C. B. McLeish, Read, D. J., E. Straube, Kohlbrecher. (2005). *Physical Review Letters*, **95**, 166001.
- [4] M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya, Y. Ikeda (2007) *Journal of Applied Physics*, ,
- [5] H. Konyali, Y. Menciloglu, B. Erman (2008)*Polymer*, **49**, 1056
- [6] O. Ronsin, C. Caroli, T. Baumberger (2009) *Physical Review Letters*, **103**, 138302
- [7] T. Tada, K. Urayama, T. Mabuchi, K. Muraoka, T. Takigawa (2010)*Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **48**,1380
- [8] L. Wang, T. Ding, P. Wang (2008) *Composite Science and Technology*, **68**, 3448
- [9] H.J. Qi; Boyce, M. C. (2005) *Mechanics of Material*, **37**, 817
- [10] H. Masunaga et al (2011) *Polymer Journal*, **43**, 471.

Summary

第1章では、序論として高分子ゲルとはいかなるものか、また、高分子ゲルの研究の流れについて述べた。特に近年、研究が盛んに行われている力学物性に優れたゲルについて説明した。

第2章では、小角中性子散乱 (SANS) 法の原理について説明した。本研究はコントラスト変調法と呼ばれる手法を用いており、特にこの手法の原理およびコントラスト変調法を使った過去の研究について説明した。また、変形下でのゲルの構造解析の研究についても説明した。

第3章では、コントラスト変調法を用い一軸延伸下の NC ゲルの構造を詳細に調べた。本研究は変形下 (一軸延伸下) における多成分ゲルに対し、コントラスト変調法をはじめて適用した研究である。クレイ、ポリマーの詳細な構造を得ることに成功した。変形下の NC ゲルでは (1) 延伸方向に平行な方向へのクレイ粒子が配向する (2) クレイ近傍にまとわりついていたポリマー吸着層がひきはがれる (3) 延伸方向に垂直な方向でのクレイ粒子間距離が減少する (排除体積の減少) という微視的な構造の変化が起こっていることが明らかとされた。

第4章では、PNIPA の下限臨界共溶温度 (LCST) 以上での NC ゲルの変形下での構造変下をコントラスト変調法を用い詳細に調べた。クレイ粒子は、(LCST) 以上、以下でも定性的には同じ構造変化を示すことが明らかとなった。ミクロ相分離した NC ゲルの中でもクレイ粒子は3章と同様に延伸方向に平行な方向にクレイ粒子は配向することがわかった。

第5章では、NC ゲルを一軸変形下における力学緩和減少および変形を戻した際のヒステリシスについて、応力-歪み試験および SAXS, SANS 測定により調べ、応

力緩和現象の微視的な起因を明かとした。時分割 SAXS 測定により、力学緩和過程では、クレイ粒子の配向などは変化していないことがわかった。力学緩和の起因はクレイ表面に吸着した高分子鎖の解きほぐれによるものであることがわかった。時分割 SANS 測定結果により力学緩和の原因、クレイ表面からの高分子の解きほぐれおよび再吸着が要因であることがわかった。

ナノコンポジットゲルは力学特性に優れており様々な機能を持っており機能性材料としても様々な応用展開が期待されている。本研究では、特にナノコンポジットゲルの変形下での構造を詳細に調べそれらの知見をもとにゲルの力学物性のデータを微視的構造の観点から説明することを目的に研究を行った。高分子ナノコンポジット系の変形下での構造をミクロな構造の観点から詳細に調べ関係性を明らかにした例は本研究の他にはほとんどなく、今後ナノコンポジット材料を研究していく上での一つの指針になりうる研究である。本研究により、ナノコンポジット系においてナノ粒子のはたす補強効果のメカニズムを明らかとすることができた。今後、本研究で得られた知見をもとにさらなる力学物性の優れたゲルの開発に役立つと考えられる。

謝辞

本研究の遂行に当たり、長年にわたる適切なお指導、ご鞭撻を賜りました柴山充弘教授に心から感謝し、厚くお礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり、小角中性子散乱の実験手法特にコントラスト変調法の実験手法、解析について適切なお指導、ご鞭撻をいただきました遠藤仁先生に感謝いたします。

本研究の遂行に当たり NC ゲルを開発された川村理化学研究所、原口和敏博士にはサンプルの提供また NC ゲルについての議論およびご教授いただき厚くお礼申し上げます。

柴山研究室の先輩で東京農工大、大坂昇助教には小角中性子での実験方法や日々の議論、ゼミなどで多くの事をご教授いただきお礼申し上げます。また、本研究をすすめるにあたり東海村での実験を手伝ってくださり日々議論した柴山研究室の学生の皆様に感謝いたします。

本研究の遂行にあたり日本学術研究会特別研究員 DC1 に採択され研究助成金を戴きました。ありがとうございました。

最後に、大学院での研究生生活を暖かく見守り、応援してくれた家族や友人たちに心からお礼申し上げ、感謝いたします。

List of Publications

Original Papers

1. T. Nishida, H. Endo, N. Osaka, H.-j. Li, K. Haraguchi, and M. Shibayama, “Deformation mechanism of nanocomposite gels studied by contrast variation small-angle neutron scattering” *Physical Review E, Rapid Communication*, **80**, 030801 (2009)
(chapter 3)
2. T. Nishida, H. Endo, A. Obayashi, K. Haraguchi, M. Shibayama, “Structure of Microphase-separated Nanocomposite gel in Deformed State” *Polymer* to be submitted
(chapter 4)
3. T. Nishida, , A. Obayashi, K. Haraguchi, M. Shibayama, “Stress Relaxation and Hysteresis of Nanocomposite Gel Investigated by SAXS and SANS” *Polymer* submitted
(chapter 5)

Other publications

- N. Osaka, H. Endo, T. Nishida, T. Suzuki, H.-j. Li, K. Haraguchi, and M. Shibayama, “Microphase separation in nanocomposite gels”, *Physical Review E, Rapid Communication*, **79**, 060801 (2009)
- M. Takeda, T. Matsunaga, T. Nishida, H. Endo, T. Takahashi, ; M. Shibayama, “Rheo-SANS Studies on Shear Thickening in Clay-Poly(ethylene oxide) Mixed Solutions” *Macromolecules*, **79**, 7793-7799 (2009)