

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01994

研究課題名（和文）強靱な多機能結晶性ゲルの繊維と不織布の創製

研究課題名（英文）Creation of Fibers and Non-Woven for Multifunctionalized Tough Crystalline-Gels

研究代表者

宮 瑾（GONG, JIN）

山形大学・大学院有機材料システム研究科・准教授

研究者番号：30631759

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：申請者らが開発してきた、強靱性、多様な機能をもった結晶性ゲルを、繊維・不織布化することによって、これらの機能と通気性、編み立て性、吸液性、濾過性、感触など様々な繊維・不織布特有の機能をあわせもつ新規材料を開発する。結晶性ゲルは化学架橋のため不溶・不融であり、繊維化は困難であったが、この問題を克服するために材料の溶解・融解性に左右されない光反応エレクトロスピンニング紡糸法を用いる。本研究の結晶性ゲル繊維・不織布の創製法は、他の多様な高機能化学架橋高分子ゲルの繊維・不織布の創製へと適用可能であり、大きな波及効果が期待できる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

申請者らが開発してきた、強靱性、多様な機能をもった結晶性ゲルを、繊維・不織布化することによって、これらの機能と通気性、編み立て性、吸液性、濾過性、感触など様々な繊維・不織布特有の機能をあわせもつ新規材料を開発する。結晶性ゲルは化学架橋のため不溶・不融であり、繊維化は困難であったが、この問題を克服するために材料の溶解・融解性に左右されない光反応エレクトロスピンニング紡糸法を用いる。本研究の結晶性ゲル繊維・不織布の創製法は、他の多様な高機能化学架橋高分子ゲルの繊維・不織布の創製へと適用可能であり、大きな波及効果が期待できる。

研究成果の概要（英文）：申請者らが開発してきた、強靱性、多様な機能をもった結晶性ゲルを、繊維・不織布化することによって、これらの機能と通気性、編み立て性、吸液性、濾過性、感触など様々な繊維・不織布特有の機能をあわせもつ新規材料を開発する。結晶性ゲルは化学架橋のため不溶・不融であり、繊維化は困難であったが、この問題を克服するために材料の溶解・融解性に左右されない光反応エレクトロスピンニング紡糸法を用いる。本研究の結晶性ゲル繊維・不織布の創製法は、他の多様な高機能化学架橋高分子ゲルの繊維・不織布の創製へと適用可能であり、大きな波及効果が期待できる。

研究分野：高分子科学

キーワード：高分子ゲル 繊維 不織布 光反応 エレクトロスピンニング

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年様々な方法により高強度高分子ゲルを開発する試みが行われている。架橋点の制御により開発された架橋点が動く環動ゲル、主鎖の制御により開発された二種類の網目鎖が絡み合った構造のダブルネットワーク(DN)ゲルと極めて均一な網目構造の Tetra-PEG ゲル、フィラーの添加により開発されたクレイ強化ナノコンポジット(NC)ゲルが代表的な例と言える。本研究の結晶性ゲルは、これまでにないアプローチ「側鎖の結晶性制御」により高強度と高靱性を実現した上、多様な機能性をゲルに賦与する。結晶性ゲルは、三次元網目構造に結晶性側鎖構造を導入した結晶部位を有する化学架橋高分子ゲルである。結晶性ゲルの合成には、結晶化を誘起する置換基を持つビニル系モノマーのラジカル重合を用いる。置換基はゲルの側鎖になる。架橋は、強度を上げながら、靱性を下げるのが一般的だが、結晶性ゲルは、①低融点結晶(or アモルファス)部位(可塑剤的役割)は、導入すると靱性の低下を防ぐのみならず、むしろ大幅に向上させる。これは、熱可塑性エラストマーと似たコンセプトである。一方、②高融点結晶部位(フィラー的役割)は、導入するとポリマーの剛性を強化するフィラーと同様の機能を発現する。①と②を適切に組み合わせることにより、プラスチック並みの硬さとゲル特有の伸びを両立するなど強度と靱性の高さが際立った結晶性ゲルを開発した。さらに、導入する部位に多種多様な官能基をつけることで、親水/油性や撥水/油性、高伸縮復元特性、温度応答性、粘着性、刺激/自己修復性、潜熱蓄熱/放熱など多様な機能を結晶性ゲルに賦与できる。つまり、結晶化ゲルは、側鎖の制御により、強靱さと同時に、従来にはなかった多様な機能が得られる。

しかし、化学架橋網目構造に由来する高分子ゲルの不溶不融性のために、後成形は不可能で、通常のポリマーの繊維化方法、たとえば熔融、乾式、湿式紡糸法では、ゲル溶液あるいは熔融体(メルト)の作製ができないために繊維化できない。これを解決するため、材料の溶解・融解性に左右されない紡糸法が必要であり、確立できれば、強靱な多機能結晶性ゲルを含め、化学架橋高分子ゲルを繊維化する基盤技術となり得る。また、結晶性ゲルの繊維、さらに繊維からなる不織布を作製できれば、形状に基づく編み立て性、通気性、濾過性、吸液性、感触など様々な繊維・不織布特有の機能を合わせることができると期待される。応用展開な面からも、結晶性ゲルの繊維と不織布の作製は重要である。

2. 研究の目的

本研究では、これまでの高強度ゲルに残された課題である、「強靱さと同時に多機能の賦与」、「繊維化」の全てを満たす新規「結晶性ゲルの繊維と不織布」を開発することを目的とする。さらに、新しいアプローチである側鎖制御の強靱性と多様な機能を生み出す原理を探究することも目指す。

3. 研究の方法

結晶性ゲルは化学架橋のため不溶・不融であり、繊維化は困難であったが、この問題を克服するために材料の溶解・融解性に左右されない光反応エレクトロスピンニング(UV-ES)紡糸法を用いる。まず、UV-ES法への適用に向けて、配合比などを検討し、ゲル物性と合成条件をともに最適化する。UV-ES法の条件についても、UV-ES工程の成否および得られる繊維の形状、物性に大きな影響を与えるため、その条件設定を行い、不織布を試作し、UV-ESプロセスを最適化する。さらに、DSC、TGなどによる繊維の熱物性評価、WAXS、SAXSなどによる繊維の結晶構造解析、動的粘弾性評価を行い、繊維の結晶成長プロセスを解明する。

4. 研究成果

(1) UV-ES法で紡糸可能なゲル配合の選定に成功した。アモルファス性を担うモノマーN,N-ジメチルアクリルアミド(DMAA)、および結晶性を担うモノマーアクリル酸エチル(EA)を用いて、UV-ES法でそれぞれのゲル繊維の作製に成功した。ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)(PDMAA)ゲルは親水性であり、強度は高い。ポリ(アクリル酸エチル)(PEA)ゲルは疎水性であり、比較的伸縮性がよい。

(2) 紡糸条件の設定・最適化を検討した。PDMAAゲルとPEAゲルを用いて、(i)半硬化ゲル反応液の粘度、(ii)送液速度、(iii)印加電圧、(iv)ノズル先端からコレクターまでの距離(射出距離)等の実験パラメータがゲル繊維に与える影響を検討した。UV-ESのパラメータがゲル繊維へ与える影響が明らかになった。PDMAAゲルの場合は、粘度について、最も繊維径分布が狭く尚且つ平均径175 nmと極細繊維作製可能な条件が粘度700 mPa・sであることが分かった。押出速度について、送液速度の増加に伴い繊維径の増加が考えられたが、実際は繊維が細くなり、作製できた繊維の形状が変化することがわかった。PEAゲルの場合は、粘度200~700 mPa・sでは3~15 μmの繊維が得られ、繊維の表面には皺が観察された。粘度200~700 mPa・sでは粘度により平均繊維径に大きな変化は見られないが繊維表面の皺の幅は粘度に反比例していた。送液速度を上げた場合平均繊維径は大きくなったが皺の幅に大きな変化は見られなかった。

(3) PDMAA ゲルおよび PEA ゲルに対して、UV-ES 工程の各パラメータがゲル繊維の形状・繊維径、力学物性、機能に与える影響を明確にし、得られる繊維径は数十 nm から数 μm の範囲になるよう、UV-ES 工程を最適化した。粘度 200、300、400、500、600、700 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の半硬化ゲル反応液を使用し、粘度の影響を検討した。さらに、粘度が 300 および 600 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ の場合において、押出速度 1、3、5、10、15 $\mu\text{l}/\text{min}$ での押出速度の影響を検討した。その他のパラメータとして印加電圧、ノズルからターゲットまでの距離、UV 紫外線の強度、紡糸環境の温度および湿度の影響も検討した。結果は、直径 0.2~4 μm の PDMAA ゲルと直径 3~12 μm の PEA ゲルの繊維を作製した。FTIR 測定により C=C 二重結合から C-C 単結合への変換率を評価した結果、PDMAA ゲルと PEA ゲルの両方が 95%以上の高い C=C 変換率を示し、ゲル化がうまく行われたことが確認できた。

(4) PDMAA ゲルおよび PEA ゲルに対して不織布を作製し、引張試験によってその力学物性を評価した。巻取方向（繊維の配向方向）と垂直方向を比較した結果、巻取方向が高い強度と靱性を示し、一方で垂直方向が高い破断ひずみを示した。これにより、巻取方向が強靱であり、垂直方向がよく伸びるゲル不織布となることがわかった。

(5) モノマーの構造と仕込み比が繊維の力学特性への影響を検討した。用いる 2 種類のモノマーである DMAA、EA の割合をかえることにより、3 種類 P(DMAA-co-EA) 共重合ゲルを作製し、引張試験で力学特性を評価した。DMAA と EA の割合が 3:1 の場合は、最も靱性が高く、強度と伸びのバランスがいい P(DMAA-co-EA) 共重合ゲルが得られた。

さらに、構造と物性・機能の相関性を理解するため、熱物性、結晶構造、SEM による評価を行った。これまでの結晶性ゲルでは、低融点結晶 (or アモルファス) 部位は、主に靱性、粘着性、自己修復性に寄与し、高融点結晶部位は主に強度、温度応答速度、形状記憶、蓄熱/放熱に寄与することがわかっている。これらの物性・機能を繊維と不織布でも同等レベルで達成するべく、繊維と不織布というマクロな形態と UV-ES という作製法が、分子レベルからマイクロなレベルに至る構造に及ぼす影響を、重合および結晶挙動から理解することができる。モノマーの構造と仕込み比がことなるゲル繊維および不織布を作製・評価し、それぞれの構造と物性・機能に相違が見られたが、相関性に関する理解を深めるため継続的な検討が必要である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Hiroto Sakurai, Jin Gong
2. 発表標題 Fiber Creation for Polymer Gels with High Strength and Toughness Using UV-Electrospinning
3. 学会等名 The 10th International Conference on Smart Systems Engineering (SmaSys) 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Itsuki Hachiya, Hiroto Sakurai, Jin Gong
2. 発表標題 Crystalline Gels and Their Processing Techniques
3. 学会等名 The 16th Asian Textile Conference (ATC-16) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Aoki, Tomoyuki Takata, Jin Gong
2. 発表標題 Self-healable Gels with Heat-reversible Crosslinking Points
3. 学会等名 The 16th Asian Textile Conference (ATC-16) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 櫻井浩登, 高橋剛平, 宮瑾
2. 発表標題 Polymer Gel Fibers and Nonwovens Produced by Photoreactive Electrospinning
3. 学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高橋剛平, 櫻井浩登, 宮瑾
2. 発表標題 反応エレクトロスピンング法によるPDMAAゲル繊維の開発
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 青木聡志, 高田友幸, 宮瑾
2. 発表標題 熱可逆性架橋をもつ自己修復ゲルの合成
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jin Gong
2. 発表標題 Crystalline Gels and Their Processing Techniques, Applications
3. 学会等名 Nanjing University-Yamagata University ONLINE 2021 Sakura Science Exchange Program (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hiroto Sakurai, Jin Gong
2. 発表標題 Poly(ethyl acrylate) Gel Fibers Produced by UV-Electrospinning
3. 学会等名 The 9th International Conference on Smart Systems Engineering 2021 (SmaSys 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮瑾, 八矢樹, 櫻井浩登, 荒和洋, 高橋剛平
2. 発表標題 結晶性ゲルの合成と成形加工
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫻井浩登, 高橋剛平, 宮瑾
2. 発表標題 光反応電界紡糸法による疎水性ポリマーゲル繊維の作製
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第29回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jin Gong, Hiroto Sakurai, Kohei Takahashi
2. 発表標題 Polymer Gel Fibers Produced by Photoreactive Electrospinning
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫻井浩登, 高橋剛平, 宮瑾
2. 発表標題 粘度と押し出し速度がポリアクリル酸エチルゲル繊維に与える影響
3. 学会等名 2021年度繊維学会年次大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

山形大学 研究者情報 宮瑾 https://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000547_ja.html 山形大学 宮研究室 https://gong-lab.yz.yamagata-u.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松葉 豪 (Matuba Go) (10378854)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・教授 (11501)	
研究分担者	石神 明 (Ishigami Akira) (50877420)	山形大学・大学院有機材料システム研究科・助教 (11501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------