

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22350097

研究課題名（和文） 繊維配向とゲル化反応のカップリングによる強化ソフト&ウェット材料の創製

研究課題名（英文） Reinforced Soft and Wet Materials Developed by Coupling Fiber Orientation and Gelation Reaction

研究代表者 古川 英光 (FURUKAWA HIDEMITSU)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50282827

研究成果の概要（和文）：申請者は2008年、世界で最も伸びるゲルの創製に成功した。本研究は、これまでの申請者の研究成果に立脚し、高強度ゲルに制御された配向構造を効果的に導入することにより、新たな機能をもつ強化ソフト&ウェット材料を開発することを目的とする。本申請研究では、工業材料への応用を最終目標として、他の繊維への本格的展開を図るため3つのテーマとして、(I)強化ゲルの創製、(II)強化ゲルの構造と機能、(III)強化ゲルの応用、に関する研究を実施した。

研究成果の概要（英文）：

The most stretchable gels were developed by the author in 2008. Based on the previous accomplishment of the author, the present study focuses on the development of novel reinforced soft and wet materials having high functionalities, by introducing controlled oriented-structure into high strength gels. Toward the final goal to apply the novel materials as engineering ones, to aim the actual expansion of technologies to other fibers, the following 3 themes have been executed: (I) the creation of reinforced gels, (II) the structure and properties of the reinforced gels, and (III) the application of the reinforced gels.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2011年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2012年度	4,700,000	1,410,000	6,110,000
年度			
年度			
総計	14,600,000	4,380,000	18,980,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、高分子・繊維材料

キーワード：ゲル、配向構造、強化材料、力学物性、構造解析

1. 研究開始当初の背景

従来の概念を覆す高強度ゲルが相次いで日本で開発され、世界中が注目している。架橋点が動く環動ゲル[奥村ら, Adv. Mater. (2001)]、クレイにより強化されたナノコンポジットゲル[原口ら, Adv. Mater. (2002)]、そ

して二重網目構造により世界最高強度を実現したダブルネットワークゲル(略称: DN ゲル)[龔ら, Adv. Mater. (2003)]などがある。高強度ゲルは環境や生体に優しい新材料として、医療や福祉分野にブレイクスルーをもたらす可能性があり、高強度ゲルに関する研究

が一大ブームになりつつある。

2. 研究の目的

申請者は 2008 年、自ら 2005 年に発見した繊維配向とゲル化反応のカップリング現象である「異方的ゲル化」を活用することによって、世界で最も伸びるゲルの創製に成功した。本研究は、これまでの申請者の研究成果に立脚し、高強度ゲルに制御された配向構造を効果的に導入することにより、新たな機能をもつ強化ソフト&ウェット材料を開発することを目的とする。高強度ゲルの合成と構造解析、さらに力学機能の評価の全てにおいて、先端的な研究手法を縦横に駆使することによって、優れた機能をもつ生体組織に匹敵する新素材を創製する方法論を確立する。更に実際に機械やデバイスを試作することにより、その適用可能性を実証する。最終的には、強化ソフト&ウェット材料の新しい工業的な応用可能性を提示し、未来のものづくりに変革をもたらすことを目標とする。

3. 研究の方法

棒状分子 PBDT の示す配向性に注目し、これをゲル化反応と組み合わせることで、さまざまな秩序構造を持つ強化ゲル材料を創製できたことから、本申請研究では、工業材料への応用を最終目標として、PBDT に限らず他の繊維への本格的展開を図るため下記の 3 つのテーマを実施する。

テーマ I. 強化ゲルの創製 PBDT 系での配向強化ゲルの合成法を多種の繊維や非水系ゲルへ展開する。簡便なスキームで合成できて、溶媒の蒸発に強い、工業材料に適した強化ゲルを創製する。

テーマ II. 強化ゲルの構造と機能 強化ゲルの内部の配向構造が、各種の力学物性（異方的弾性率や加工強化）や電気物性（電場印加による屈曲性やイオン伝導率）に与える効果を解明する。

テーマ III. 強化ゲルの応用 強化ゲルの工業への応用可能性を評価するために、アクチュエータ、ソフト光学素子、リチウムイオンゲル電池、人工血管を試作し、その性能を評価する。

4. 研究成果

平成22年度は、主にテーマ「(I)強化ゲルの創製」に関して下記を実施した。

(1) 異方性ダブルネットワークゲル(A-DNゲル)の配向制御と力学物性の評価

申請者らが開発した伸長率が高い異方性ダブルネットワークゲル(A-DNゲル)について、配向構造と力学機能の相関を詳細に検討した。配向構造が制御されたA-DNゲルの力学物性について、引張り試験を中心に特性解析を行い、配向構造と力学物性の相関

の度合いを定量的に評価した。

(2) メゾ網目形成の制御と力学物性の評価
PBDT水溶液中におけるカチオン性モノマーのゲル化反応によって、PBDTがメゾスコピックな網目状に配向する現象を調べた。PBDT濃度、カチオン性モノマー濃度、架橋剤濃度、開始剤濃度を広く系統的に変え、粘弾性相分離によってメゾ網目が形成する条件を決定した。円筒状のパターンが規則的に配列する現象を系統的に調べた。

(3) 多種の繊維/ゲルへの展開

繊維によって強化されるゲルを工業材料として応用することを重視し、アクリル繊維を使った繊維強化ゲルを合成した。繊維の太さと濃度、ゲルのモノマー濃度、架橋剤濃度を広く系統的に変え、力学物性がどのように向上するかを定量的に評価した。

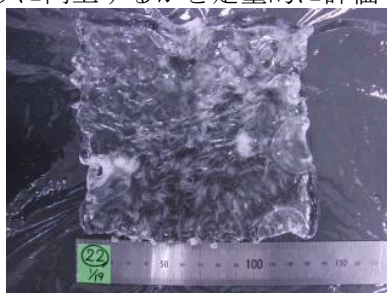


図: アクリル短繊維によって強化されたジメチルアクリルアミドゲル。[日本機械学会論文集 (A 編) (2012)]

(4) 工業化技術の開発 (微粒子DNゲル・コーティング)

DNゲルを工業材料として応用するにあたって、1st網目を予めゲル微粒子にすることにより、より簡便にDNゲルを合成する技術の改良を進め、多量のDNゲルを高速に合成する技術を開発した。また、DNゲルの表面を高分子フィルムでコーティングし、溶媒の蒸発を防ぎ、他の材料との接着を容易にする技術を検討した。

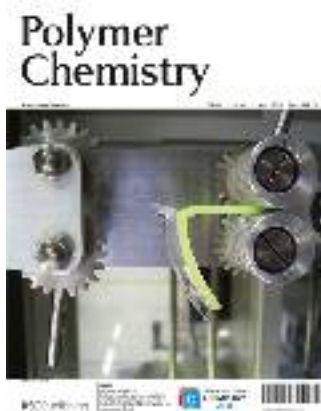


図 DNゲルの手法により、高強度ゲル同士の高強度接着に成功した。[Polym. Chem. (2010)]

平成23年度は、主にテーマ「(II) 強化ゲルの構造と機能」に関して下記を実施した。

(5) 多種の繊維/ゲルへの展開 - 多糖を使った新規DNゲルの開発

工業材料としての応用を重視し、液晶性多糖であるヒドロキシプロピルセルロースを用いた相互架橋網目ゲル (ICNゲル) の開発に成功した。また、工業材料としての応用範囲を広げるため、有機溶媒として炭酸プロピレンを用いてオルガノDNゲルを開発した。



図 従来の高強度ゲルの強化法のハイブリッドとして位置づけられる相互架橋網目ゲル (ICNゲル) の開発に成功した。[*e-J. Surf. Sci. Nanotech.* (2012)]

(6) 工業化技術の開発 (微粒子DNゲルの自由造形)

DNゲルを工業材料として応用するにあたって、1st網目を予めゲル微粒子にすることにより、より簡便にDNゲルを合成するParticle-DNゲルの合成技術を確認した。

(7) 配向によるゲルの強化機構の解明

申請者が独自に開発した走査型顕微光散乱 (SMILS) はゲルの内部構造の測定に特化した構造解析装置を発展させ大変形下でのその場観察が可能なSMILS-MEを試作した。

(8) 配向ゲルの加工強化技術の研究

形状記憶ゲルの研究を進め繊維強化が可能であることを見出した。また、透明性を持つ形状記憶ゲルの開発に成功した。これらの形状記憶ゲルは大変形に対して塑性を示すが、加熱と冷却により、力学物性が回復する性質をもつことを確認した。

(9) 配向ゲルの電気物性の研究

工業材料への応用可能性を検討した。本研究で開発したDNゲルが電場印加により屈曲することを確認した。また本研究で開発したオルガノゲルの伝導率を測定し、イオン伝導を確認した。

これらの成果に基づき、次年度はアクチュエータ、光学素子、電池用マトリクスへの応用や、自由成型の可能性の検討につなげる。

平成24年度は、主にテーマ「(III) 強化ゲルの応用」に関して下記を実施した。

(10) アクチュエータ・光学素子への応用

強化ゲルを動く機械に応用することを検討した。1つはアクチュエータとしての応用として、温度変化によって弾性率変化を起こす強化ゲルによって、45°C以上の温度でのみ入力を受け付けるスマートボタンを開発した。もう一つは、光学素子としての応用として、透明な強化ゲルを用いて焦点距離可変のレンズを開発した。

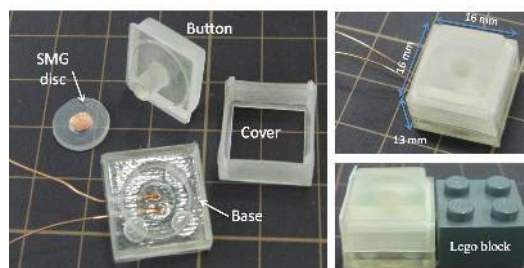


図 透明な形状記憶ゲルを用いてスマートなロック機能をもつ押しボタンの開発にも成功した(右上図) [*Chem. Lett.* (2012)]

(11) 電池用マトリクスへの応用

現在、液漏れや短絡を防止するために、ゲルマトリクスを使ったポリマー二次電池が実用化されて、携帯型機器の電源として利用されているが、マトリクスの破壊を原因とした発火事故が後を絶たない。そこで強化ゲル材料を応用することを検討した。

具体的には有機溶媒である炭酸プロピレンに膨潤する強化ゲルを開発した。リチウムイオンを溶解させた状態で導電率を評価したところ、ゲルマトリクス中でも、ゲル無しの時と同程度の実用的な導電率であることを確認した。機械特性に優れたゲルにするために繊維との複合化を検討し、圧縮破断強度が著しく向上させることに成功した。

(12) 3次元自由成型の検討

強化ゲルについてUVレーザーによる三次元自由成型について検討を行った。具体的にはUVレーザーの局所照射によって合成が可能な系を探索した。その系について、UVレーザー光を3軸方向に走査し、PCからの制御により光のON/OFFが可能な装置を試作した。血管を模倣した強化ゲルの三次元自由成型に成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 30 件)

1) Y. Amano, R. Hidema, J. Gong, H. Furukawa, "Creation of Shape-memory Gels with Inter-crosslinking Network Structure", Chem. Lett., 査読有, Vol. 41, 2012, pp1029-1031, DOI:10.1246/cl.2012.1029

2) S. Harada, R. Hidema, J. Gong, H. Furukawa, "Intelligent Button Developed with Smart Soft and Wet Materials", Chem. Lett., 査読有, Vol. 41, 2012, pp1047-1049, DOI: 10.1246/cl.2012.1047

3) Go Takada, Ruri Hidema, Hidemitsu Furukawa, "Ultrahigh Ductile Gels Having Inter-Crosslinking Network (ICN) Structure", e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, Vol. 10, 2012, pp 346-350, DOI: 10.1380/ejssnt.2012.346

4) Tomohiro Yokoo, Ruri Hidema, Hidemitsu Furukawa, "Smart Lenses Developed with High-Strength and Shape Memory Gels", e-J. Surf. Sci. Nanotech., 査読有, Vol. 10, 2012, pp243-247, DOI: 10.1380/ejssnt.2012.243

[学会発表] (計 126 件)

1) Hidemitsu Furukawa, "Introduction to Scaling Concepts in Polymer Gels", GelSympo 2012 (9th International Gel Symposium) (招待講演), 2012 年 10 月 09 日, Tsukuba International Congress Center/ つくば国際会議場 (EPOCHAL Tsukuba) (茨城県)

2) 古川英光, "ソフト&ウェットマター工学による価値創成ものづくり", 白樺夏季大学 (招待講演), 2012 年 08 月 26 日, 関東甲信越地区国立大学草津セミナーハウス (群馬県)

3) Hidemitsu Furukawa, "Recent Progress of Soft Gel Actuator", PI-SMART(Progress and Innovation of SMART) in Hirosaki 2012 (招待講演), 2012 年 04 月 25 日, Hirosaki Culture Center/弘前文化センター (青森県)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 4 件)

1) 名称: 透明形状記憶ゲルとそれを用いたレンズおよびレンズの焦点調節方法
発明者: 古川英光, 日出間るり, 横尾友博, KHAIRI BIN NASARUDDIN

権利者: 古川英光

種類: 特許

番号: 特願 2011-179089

出願年月日: 2011 年 8 月 18 日

国内外の別: 国内

2) 名称: 高分子ゲル及びその製造方法
発明者: 古川英光, 日出間るり, 鎌田義隆, 田中正隆, 高田剛
権利者: サンアロー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2010-67361
出願年月日: 2011 年 3 月 25 日
国内外の別: 国内

3) 名称: 走査型顕微光散乱測定解析装置および光散乱解析方法
発明者: 古川英光, 日出間るり, 金谷拓人
権利者: 古川英光
種類: 特許
番号: 特願 2010-83131
出願年月日: 2011 年 3 月 16 日
国内外の別: 国内

4) 名称: 光造形方法及び光造形装置
発明者: 古川英光, 日出間るり, 鎌田義隆, 室井寿人
権利者: サンアロー株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2010-31865
出願年月日: 2011 年 2 月 17 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

・山形大学研究者情報

<http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp>

・古川研究室ホームページ

<http://furukawa.yz.yamagata-u.ac.jp>

・ソフト&ウェットマター工学研究室 facebook

<http://www.facebook.com/swelbook>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

古川 英光 (FURUKAWA HIDEMITSU)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 50282827

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし