

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05594

研究課題名(和文) 力学的にタフなナノファイバーコンポジットゲルのタフネス機構とアクチュエーター挙動

研究課題名(英文) Toughness mechanism of mechanically tough nanofiber composite gels and the behavior of the ion gel actuator

研究代表者

武野 宏之 (Takeno, Hiroyuki)

群馬大学・大学院理工学府・准教授

研究者番号：70302453

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：バイオベースナノファイバーを用いて、力学的にタフな高分子ハイドロゲルおよびイオンゲルを作製し、その構造を詳細に調査した。本研究の成果として、高強度でタフなゲルを作製するためには、複数の架橋構造からなるゲルを作製することが有効であることを明らかにした。具体的には、二種類の補強材(ナノファイバーや無機微粒子)の使用や補強材と低分子架橋剤との併用がタフなゲル作製に有効であることを示した。また、作製した高強度イオンゲルを用いて、低電圧で駆動可能・耐久性の優れた三層型イオンゲルアクチュエーターの開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得られた知見は、力学的にタフなコンポジットゲル作製の指針を与えるものであり、社会的な意義は大きいと考える。また、タフなゲルを作製するための3つのキーファクター(i)補強材の分散性、(ii)超高分子量高分子の使用、(iii)補強材とネットワーク高分子の結合が本研究においても重要であることが明らかとなった。さらに、低濃度での架橋剤を用いることで超高分子量高分子の代用となることを示した。この知見は、超高分子量高分子の合成が困難な高分子からなるタフなコンポジットゲル作製において有効であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We prepared the mechanically tough hydrogels and ion gels using bio-based nanofibers as reinforcing agents and investigated the structures in depth. The main findings of this study are that (i) Combined uses of two kinds of reinforcing agents (nanofibers or inorganic nanoparticles) or the reinforcing agent and conventional crosslinking agents were effective for the production of robust and tough gels and (ii) the three-layered ion gel actuators composed of robust ion gels and two carbon electrodes showed good electrochemical responses at low voltages and durability.

研究分野：高分子物性

キーワード：コンポジットゲル タフネス ナノファイバー アクチュエーター

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来の手法で作製される合成高分子ハイドロゲルは、架橋点分布等に不均一性を有するため、力学的な変形に対して脆弱である。このような欠点を克服した力学的にタフなゲルが関心を集めている。近年、ナノフィラーとして、無機ナノ微粒子やナノファイバーを用いた高強度でタフなコンポジットゲルが注目されている。さらに、このようなタフなゲルの応用として、電気に応答するゲルアクチュエーターが注目を集めている。

2. 研究の目的

本研究では、簡易的な手法で、力学的にタフなコンポジットハイドロゲルを作製することを試み、その構造や力学物性を詳細に調査することにより、タフなゲル作製に必要な不可欠なキーファクタを明らかにすることを目的とする。また、溶媒にイオン液体を用いた高強度でタフなイオンゲルを作製し、その構造を明らかにするとともに、その応用としてイオンゲルアクチュエーターの開発を目指すことも目的の一つである。

3. 研究の方法

(1) ハイドロゲルおよびイオンゲルの力学物性調査

フィラーの濃度、ゲルの組成、高分子の種類、高分子の分子量およびフィラーの種類を変えて、コンポジットハイドロゲルおよびコンポジットイオンゲルの力学物性を調査した。

(2) ハイドロゲルの構造調査

放射光小角 X 線散乱 (SAXS) / 広角 X 線散乱 (WAXS)、走査型電子顕微鏡を用いて、コンポジットゲルの構造を調査した。

(3) フィラーと高分子の相互作用調査

フーリエ赤外分光 (FTIR) 測定、および水晶振動子マイクロバランス (QCM) 法を用いて、高分子-フィラー間の相互作用を調査した。

(4) イオンゲルアクチュエーターの作製と電気化学測定

開発した高強度イオンゲルを用いた 3 層型イオンゲルアクチュエーター (イオンゲルを 2 つのカーボン電極で挟んで作製するゲルアクチュエーター) を作製し、その電場屈曲性を調査した。また、イオンゲルおよびアクチュエーターの電気化学特性を調査するために、交流インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー測定を行った。

4. 研究成果

(1) セルロースナノファイバー (CNF) を用いたタフなハイドロゲル

セルロースナノファイバー (CNF) と架橋剤 (ホウ砂) によって二重に架橋されたポリビニルアルコール (PVA) ハイドロゲルの力学および構造特性を、引張試験、FT-IR 測定、放射光小角/広角 X 線散乱 (SAXS / WAXS) 同時測定を用いて調査した。ホウ砂、CNF、凍結/解凍によって生じる PVA 結晶から成る多重架橋が、タフなハイドロゲル作製に有効であることを明らかにした (図 1)。

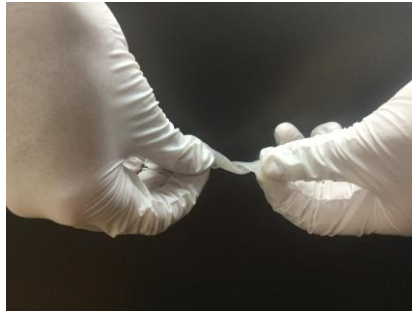


図 1 振じっても壊れない
CNF/PVA/borax ハイドロゲルの写真

ハイドロゲルの力学特性に対する CNF 繊維長の影響を調べた結果、繊維長が長い CNF を添加すると引張弾性率が増加し、短い CNF を添加すると 1000%を超える伸長度が得られた。SAXS / WAXS および FT-IR 測定により、本ハイドロゲルでは凍結/解凍プロセスにより結晶化された PVA、PVA-ホウ砂、CNF-ホウ砂間の水素結合のような、複数の架橋が形成されていることが明らかとなった。さらに、多重物理架橋で構成される CNF/PVA/ホウ砂ゲルは、自己修復能力を有することが見出された。

(2) キトサンナノファイバー (ChsNF) を用いたタフなハイドロゲル

キトサンナノファイバー (ChsNF)、正に帯電したアルミナ被覆シリカ (ac-SiO₂) ナノ粒子、カルボキシル化ポリビニルアルコール (cPVA)、およびホウ砂で構成されたコンポジットハイドロゲルの力学および構造的な特性を調査した。ac-SiO₂ を含まない ChsNF/cPVA/ホウ砂ハイドロゲルは高いヤング率を示したが、伸長度は低かった。ChsNF を含まない cPVA/ac-SiO₂/ホウ砂ハイドロゲルは中程度のヤング率を示したが、伸長度は高かった。ChsNF と ac-SiO₂ の両方を補強剤として使用した ChsNF/ac-SiO₂/cPVA/ホウ砂ハイドロゲルは、高い伸長度 (930%) と 1MPa を超える高いヤング率を示した (図 2)。本ゲルのネットワークは、ホウ酸塩と cPVA の間の複合体形成、ac-SiO₂ と cPVA、および ChsNF と cPVA の間の水素結合およびイオン複合体などの複数の架橋によって形成されていることを明らかにした。

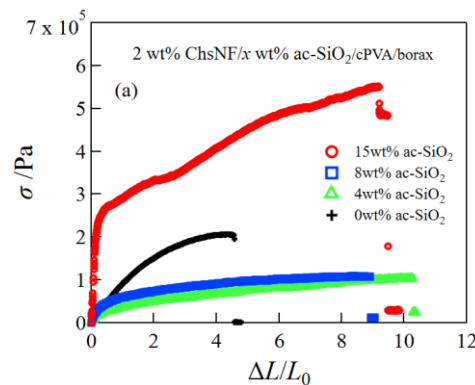


図 2. ChsNF/ac-SiO₂/cPVA/ホウ砂ハイドロゲルの伸長応力-ひずみ曲線

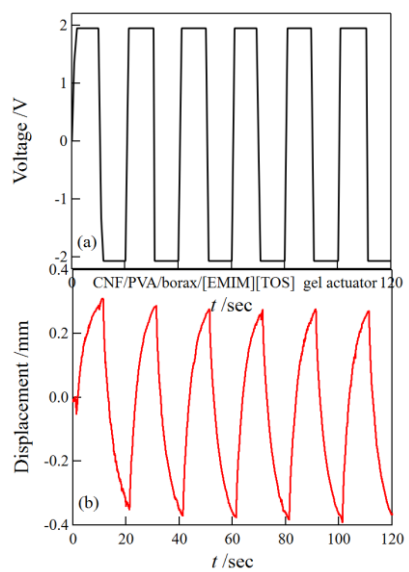


図4. CNF/PVA/borax イオンゲルアクチュエーターの矩形波（上）に対する応答性（下）

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 H. Takeno, H. Inoguchi, and W.-C. Hsieh	4. 巻 27
2. 論文標題 Mechanical and Structural Properties of Cellulose Nanofiber/Poly (vinyl alcohol) Hydrogels Cross-linked by a Freezing/Thawing Method and Borax ”	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 4373-4387
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-020-03083-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 H. Takeno, Y. Aoki and K. Kimura	4. 巻 28
2. 論文標題 Effects of addition of Silica Nanospheres on Mechanical Properties of Clay/Sodium Polyacrylate Hydrogels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 102710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2021.102710	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Takeno, Y. Aoki and K. Kimura	4. 巻 630
2. 論文標題 Effects of Silica and Clay Nanoparticles on Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Nanocomposite Hydrogels	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid and Surfaces A	6. 最初と最後の頁 127592
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2021.127592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 H. Takeno and N. Suto	4. 巻 8
2. 論文標題 Robust and Highly Stretchable Chitosan Nanofiber/Alumina-coated Silica/Carboxylated Poly(vinyl alcohol)/borax Composite Hydrogels Constructed by Multiple Crosslinking	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels8010006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 H. Takeno H. Inoguchi, and W.-C. Hsieh	4. 巻 31
2. 論文標題 Mechanically Robust Ionic Liquid Gels Composed of Cellulose Nanofiber and Poly(vinyl alcohol)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Communications	6. 最初と最後の頁 103495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtcomm.2022.103495	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 木村甲斐, 青木友祐, 中村亜理沙, 武野宏之
2. 発表標題 クレイ/ポリビニルアルコールブレンドハイドロゲルの力学物性
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須藤渚, 武野宏之
2. 発表標題 キトサンナノファイバー/無機微粒子コンポジットゲルの力学物性と構造およびアクチュエータへの応用
3. 学会等名 ナノ学会第18回大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 木村甲斐, 青木友祐, 中村亜理沙, 武野宏之
2. 発表標題 2種類の無機微粒子と高分子からなるコンポジットハイドロゲルの力学物性
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 須藤渚, 武野宏之
2. 発表標題 キトサンナノファイバー/無機微粒子コンポジットゲルの力学物性と応用
3. 学会等名 日本化学会関東支部群馬地区研究交流発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 武野宏之、井野口弘樹
2. 発表標題 セルロースナノファイバーコンポジットゲルの力学物性と構造
3. 学会等名 2020年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 斎藤聖峰、井野口弘樹・武野宏之
2. 発表標題 セルロースナノファイバー/ポリビニルアルコールゲルの力学物性における分子量効果
3. 学会等名 高分子学会関東支部北関東地区第2回講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武野宏之、青木友祐、木村甲斐
2. 発表標題 ブレンド法によって作製したナノコンポジットゲルの構造と力学的性質
3. 学会等名 2021年日本ゴム協会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 工藤彪、武野宏之、青木友祐、木村甲斐
2. 発表標題 シリカ/クレイ/高分子ブレンドハイドロゲルの力学物性における分子量効果
3. 学会等名 2021年繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 武野宏之、井野口弘樹
2. 発表標題 高強度セルロースナノファイバーコンポジットイオンゲルの構造とアクチュエーターへの応用
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Takeno
2. 発表標題 Mechanically Tough Cellulose Nanofiber Composite Gels and Their Electro-Responsive Behavior
3. 学会等名 International Online Conference on Macromolecules, Synthesis, Morphology, Processing, Structure, Properties and Applications (ICM-2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>H. Takeno and N. Suto, Gels 8, 6 (2022) の論文はCover Storyに選出された (Vol. 8, Issue 1 January 2022)</p> <p>H. Takeno, Y. Aoki and K. Kimura, Colloid and Surfaces A 630, 127592 (2021)の論文は、Advances in Engineeringにおいて、Key Scientific Articleに選出された。</p> <p>URL: https://advanceseng.com/tough-nanocomposite-polymer-hydrogels-silica-clay-nanoparticles-fillers/</p>
--

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
--	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------