

ハイドロゲルナノ繊維の吸脱湿性の簡易実験検討

清田佳美^{1*}・小野花梨²・徳山英昭³・古谷英二²

Simple Experimental Examination on
Humidity Control Using Hydrogel Nano-Fiber

Yoshimi SEIDA¹・Karin ONO²・Hideaki TOKUYAMA³・Eiji FURUYA²

Abstract

We focused on nanofibers of crosslinked hydrogel for the adsorbent that is capable of high capacity and high humidity control. A PVA gel nano-fibers with a diameter of ca.200 nm was prepared by an electrospinning method, and the structure and hygroscopic characteristics of the nano-fibers were investigated. Compared with the commercially available porous silica gel used for humidity control, the effectiveness of the PVA gel nano-fibers for humidity control was evaluated.

Keywords : Polymer Hydrogel, Nano-fiber, Humidity control

1. 緒言

靴内の蒸れは人々の長年の課題である。日本のような高温多湿な環境や、欧米人のように常時靴を履いている習慣のもとでは特に蒸れやすい。近年、男女ともに靴の着用時間が増加しているという報告もあり、靴内の蒸れを解消する課題は、靴着用時における快適性向上の大きな課題の一つとなっている。足蒸れが人体に及ぼす影響を考慮すると、足蒸れの問題解決は単に快適性向上のみならず健康の観点でも重要な意味がある。靴内の蒸れは、悪臭や水虫の原因である白癬菌などの病原菌の増殖を促すことや、血管病変の発症等の医学的問題にもつながると言われている。本研究では靴内に挿入して用いるインソールに着目し、高性能な調湿機能を有するインソール開発につなげる予備検討を行なった。現

¹ 東洋大学自然科学研究室 〒112-8606 東京都文京区白山 5-28-20

Natural Science Laboratory, Toyo University, 5-28-20 Hakusan, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8606, Japan

² 明治大学理工学部応用化学科

³ 東京農工大学大学院工学府応用化学専攻

在、蒸れ解消を目的としたインソールは多数販売されており、シリカゲルや活性炭を用いたものは吸湿性や消臭効果の高いものもある。有機高分子ハイドロゲルをインソールの素材に用いるメリットは大きく2つ挙げられる。一つ目は高分子材料の分子設計の自由度である。高分子の選択や組み合わせによって多様な機能を設計することが可能である。二つ目は、有機高分子からなるハイドロゲルは高湿度域における吸湿力が無機高分子吸湿材(シリカゲル等)に比べ優れていることがあげられる。文献によると通常、靴の内部温度は30~36度、湿度は74%以上の高湿度に及び、極端な場合、夏場のビジネスシューズの靴内湿度は99%にも及ぶ(成瀬 2000, 三ツ井 2009, 小林2014)。高湿度な環境ほど不快感は高く有効な調湿が求められることから、高湿度環境における調湿では、高分子ゲルの吸湿特性が適用可能と期待される。

本研究では、インソール素材として高い調湿機能が期待できる高分子ハイドロゲルに注目した。代表的な親水性高分子であるポリビニルアルコール(PVA)を取り上げ、そのナノ繊維の調湿機能について調査することとした。ナノ繊維を用いることによって比表面積を大きくすることが可能であるうえ、水分の拡散領域(吸着材内を移動する距離)を極めて小さくすることができ、調湿速度の速い調湿材を開発しうると考えられる。ナノ繊維の製造方法には、静電紡糸法(エレクトロスピンニング法)、複合溶融防止法、メルトブロー法の三種類が知られている。本研究においては、実験室での製造に適しているとされる静電紡糸法にてナノファイバーを作製した。静電紡糸法は、ポリマー溶液に数千~数万ボルトの高電圧を印加し、ポリマー溶液流を極細化すると同時に溶媒を蒸発させて、対極側にポリマーを捕集することにより超極細糸からなる不織布を得る手法である。この方法ではノズルの詰まりを防ぐために、溶液粘度を十分下げる必要があることや、単位時間あたりの吐出量に限界がある。実際に本研究において作製した静電紡糸装置一台で乾燥ナノファイバー1g量を作製するのに約一ヶ月を要している。インソールなどの素材として用いる場合、コストや生産性の面では課題があるため作製装置のナンバリングアップには限界があり、静電紡糸法に変わる経済的で生産性の高い手法の開発も課題である。これまでハイドロゲルの調湿機能を検討した研究事例はあるものの(山本ら, 1990)、ナノ繊維状のハイドロゲルの吸湿特性や調湿特性を評価した例は見あたらず、本検討によってその性能を明らかにする。PVAハイドロゲルナノ繊維の調湿性能を評価するため、本研究では、市販の調湿用シリカゲルおよび多孔性PVAゲルについても比較の調湿材試料としてとりあげ、それぞれ調湿特性を比較した。

2. 試料ならびに実験方法

2.1 試薬

Polyvinylalcohol (PVA) (重合度2000, 和光純薬工業性 鹼化度99%) およびグルタルアルデヒドは市販試薬をそのまま用いた。調湿性能の比較試料として市販の調湿用シリカゲル(富士シリシア化学(株)製)を粉末状に砕いた試料を用いた。吸着材(調湿材)試

料は以下の手順により作製・調整した。

・多孔質PVA：蒸留水を用いて15wt%のPVA水溶液を調整した。このゾル液を冷凍機中に3時間凍結保存し、ついで室温にて7時間放置・自然融解した。この操作を7回繰り返して多孔質PVAを作製した。この反復凍結融解操作によってPVAの高分子鎖間の水素結合により結晶核が生成し、PVAの微結晶化領域が架橋点となった三次元網目構造を構築する。反復凍結融解操作の繰り返しにより微細孔が発達した多孔性の高強度ハイドロゲルを生成する。(玄ら 1989, Peppas et al. 1991, Hassan et al. 2000, Seida & Ogawa 2016)。図1に多孔性ゲル生成の概念図を示す。

・PVAナノ繊維：8 wt%のPVA水溶液を調整し、24時間ゆっくり攪拌しながら脱気した。これをシリンジポンプ用のシリンジに投入した。静電紡糸法を適用し、シリンジの先端に電極を取り付け、シリンジの先端から20cm離れた位置に設置したアルミ箔を対極とした。9 kVの電圧印加のもとシリンジポンプを用いて0.5mL/hrの速度でPVA水溶液を吐出させ紡糸した。なお、電流計を用いて紡糸がなされていることをモニタした。静電紡糸装置の概略図を図2に示す。静電紡糸法により得たPVA不織布をpH≒2に調整したグルタルアルデヒド水溶液を満たしたデシケータ内に設置し、グルタルアルデヒド蒸気を利用して化学架橋を施した(図3参考)。

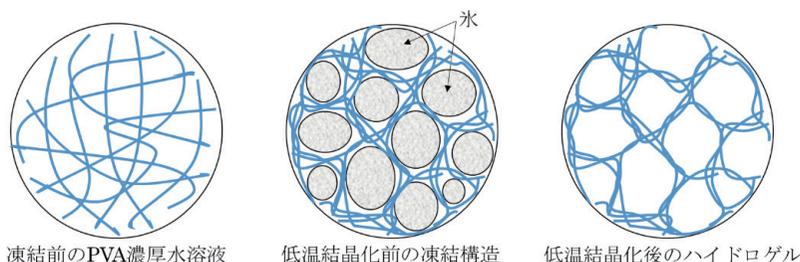


図1 反復凍結融解法による多孔性PVAゲルの生成概念図(玄ら 1989)

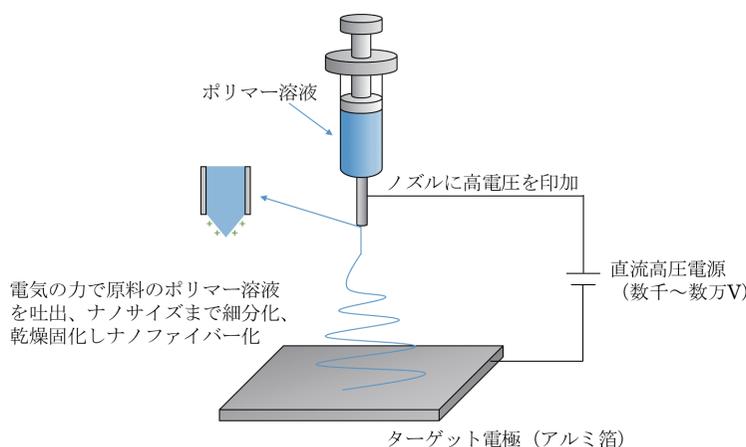


図2 静電紡糸法装置図

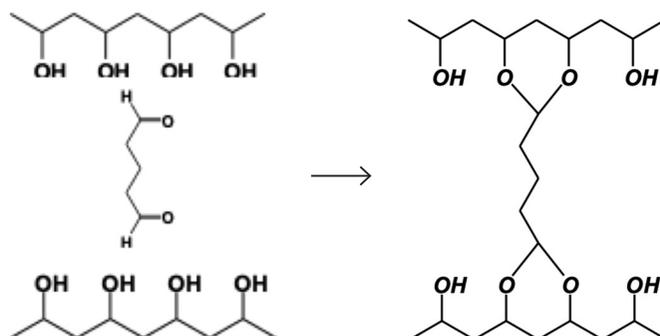


図3 グルタルアルデヒドによる架橋（架橋前後）

作製したゲルの構造（繊維径，繊維長など）を走査型電子顕微鏡により観察した。

・シリカゲル: シリカゲルは粒子の凝集状態の違いからA型，B型シリカゲルの二種類があり、用途によって使い分けられる。A型シリカゲルは細孔容積が小さく内部表面積が大きい。そのため、表面シラノール基による化学的吸着力が優先的に働き低湿度域での吸着に優れる。一方でB型シリカゲルは細孔容積が大きく内部表面積が小さい。そのため、化学的吸着よりも毛細管現象による物理的吸着が優先的に働き、高湿度域で吸着した水分を相対湿度の低下時には徐々に放出し、脱着と吸着を繰り返す調湿効果がある。本研究ではB型シリカゲルを用いている。シリカゲルを大量の蒸留水で洗浄し、80℃で一晩乾燥したものをを用いた。

2.2 簡易調湿試験

本研究では着用時の靴内を模擬した環境条件を適用して各吸着材の調湿性を簡易測定・評価した。靴内気候は、温度30～36℃、湿度74%以上という報告があり（三ツ井2009），これを参考にして簡易調湿実験装置を作製した。装置の概略を図4に示す。温水循環装置を用いて水槽内の水を温め所定の相対湿度を有する空気を調整した。この水蒸気を含む空気をエアポンプを用いて温度/湿度センサーを設置した調湿実験用フラスコ内に導入することによってフラスコ内に高湿度雰囲気を作った。フラスコ内の湿度が所定の高湿度に達したことを湿度センサーにより確認したのちエアポンプを停止し、速やかに吸着材を投入してフラスコ内の湿度変化を観測した。容器内の湿度及び温度はオンラインで逐次モニターした。

ナノ繊維状ゲルの調湿性能を見極めるため、本研究では以下の5種類の条件における温度・湿度測定を行った。

- ① 調湿材（吸着材）なし、② 市販の調湿用シリカゲル
- ③ 多孔質PVAゲル（反復凍結融解法で作製したゲルを加熱乾燥処理したもの）
- ④ PVAゲルナノ繊維（未架橋）、⑤ PVAゲルナノ繊維（④を後架橋したもの）

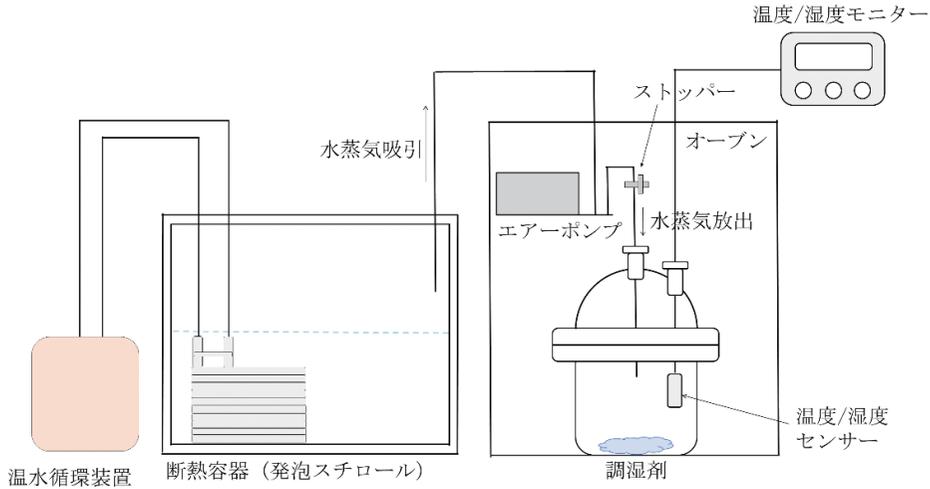


図4 簡易調湿性能評価試験装置 (模式図)

実験手順の詳細を以下に示す。温水循環装置を39℃、オープンに32℃に設定し、フラスコ内の温度が33.7℃前後で一定になったところでエアープンプを用いてスチロールボックス内の高湿度な空気をフラスコに導入した。この間、容器内の圧力上昇を防ぎフラスコ内の湿度を速やかに一定にするため、フラスコのゴム栓（リーク栓）を少し緩めて空気をリークさせた。フラスコ内の湿度を湿度センサーにてモニターし、相対湿度が約80%に到達して安定した時点でエアープンプを停止した。その後、容器を完全に密閉し、湿度が一定になった時点で調湿実験を開始した(吸着材を速やかに投入した)。湿度測定を90分間行い、相対湿度の測定値から調湿材1gあたりの水分吸着量を算出した。調湿実験の比較実験として、調湿材の無い状態における湿度変化もモニターした。シリカゲルについては、80℃のオープンで24時間加熱乾燥したシリカゲルをデシケーターに入れ、吸湿を防ぎながら室温まで冷却した。このシリカゲルを乾燥した室内でガーゼ製の袋に投入したものを用いた。測定に使用したシリカゲルの乾燥重量は7.39gであった。多孔質PVAゲルについては、80℃のオープンで24時間加熱乾燥したのち、ミキサーで微粉に粉碎したものを用いた。粉碎した多孔質PVA粉末をシリカゲルの場合と同様にガーゼ製の袋に投入したものを用いた。測定に使用したPVAゲル（加熱乾燥後）の乾燥重量は7.84gであった。PVAゲルナノ繊維（未架橋）については、静電紡糸法にて作製した不織布そのままを用いた。測定に使用したPVAゲルナノ繊維（未架橋）の重量は0.81gであった。PVAゲルナノ繊維（架橋後）は、未架橋のPVAナノ繊維を塩酸でpH = 2に調整した25%グルタルアルデヒド水溶液を満したデシケーター中でグルタルアルデヒド蒸気に接触させて3時間架橋処理を施したものを用いた。ゲルナノ繊維はいずれも80℃のオープンで24時間加熱乾燥したのちデシケーター内に保管し吸湿を防ぎながら室温まで冷ましたものを用いた。測定に使用した架橋後のPVAゲルナノ繊維の重量は0.85gであった。単純に調湿特性を比較する場合は、吸着材重量とフラスコ容量の比を統一するのが適当考えられるが、本検討では、フラスコの容量は

変えずに調湿実験を行なっている。有意な調湿性能データを得るため今回の実験条件とした。

3. 結果と考察

静電紡糸法によって得たPVAゲルナノ繊維不織布の外観写真および電子顕微鏡写真(5000倍)を図5示す。均一で非常に軽い不織布が得られ、その電子顕微鏡像から繊維径200nm程度の直径を有する均一な繊維が得られている。繊維間の空隙は1~5 μ m程度である。不織布を水と接触させるとほぼ瞬時に不織布全体が給水し、PVAゲルナノ繊維からなる不織布の吸水性能は非常に高い。

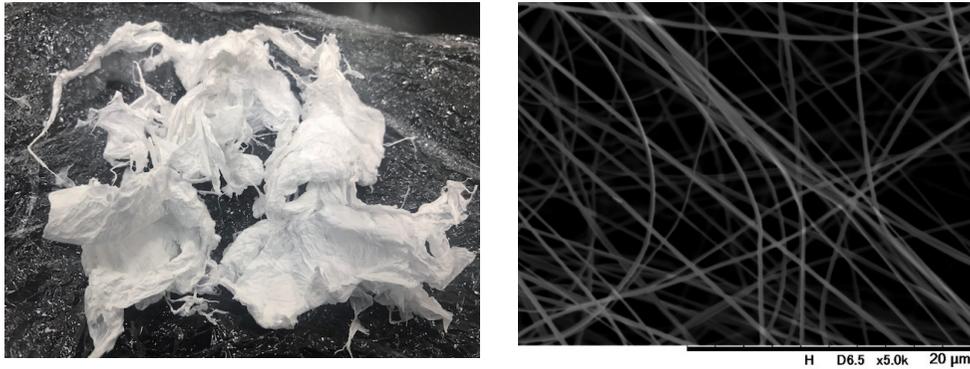


図5 静電防止法で作製したPVAゲルナノ繊維不織布の外観とSEM像

図6 (a) に調湿用の市販シリカゲルおよびPVAゲルナノ繊維の77Kにおける窒素吸脱着等温線を示す。シリカゲルは多孔質構造を反映した窒素吸着等温線を示しており、相対圧の領域で等温線が急激に立ち上がることから、メソ孔領域から水分吸着が増加し、凝縮によって相対圧の高い領域で急激に吸着量が増加する様子が示されている。また、脱着等温線は吸着等温線とほぼ重なり相対圧が中~高い領域ではヒステリシスは見られなかった。一方、ナノ繊維不織布は窒素吸着性を示さず、細孔構造がほとんど存在しないことが予想された。図6 (b) に、室温における水分吸脱着等温線を示す。調湿用シリカゲルとほぼ同等の吸脱着特性を有することがわかる。相対湿度60~90%付近での緩衝能が高く、相対圧が高い領域で吸着等温線が立ち上がるため、凝縮性の吸着が考えられた。また、脱着等温線にヒステリシスが見られないことから、調湿においては優位な吸脱着特性であると考えられる。

図7 (a) ~ (d) に調湿実験結果の例を示す。飽和水蒸気を一定時間流通し相対湿度変化をプロットしている。シリカゲル(左上図)と比較するとPVAゲルナノ繊維(下図)は短時間で調湿している。多孔質ハイドロゲルは初期吸着は速いものの、シリカゲル同様ゆっくりとした調湿プロセスがある。PVAゲルナノ繊維では、定常に達する時間が早くナノ繊維化することによって、拡散モードの吸着プロセスの低減が有効に働いていると考えら

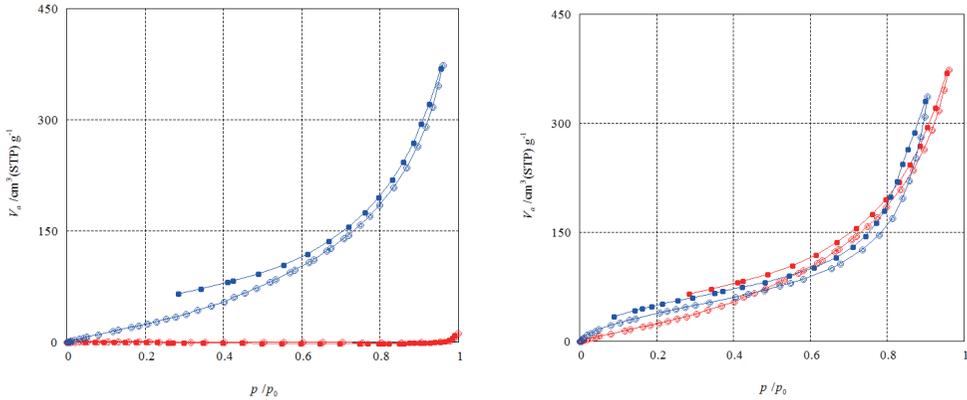


図6 (a)シリカゲルとPVAゲルナノ繊維の窒素吸・脱着等温線, (b) 水蒸気吸・脱着等温線

れる。今回の検討では、後架橋したPVAゲルナノ繊維の方が吸着容量が大きくなっている。以上のようにナノ繊維化することによって、高速に調湿できることが示唆された。

4. 結言

本研究では調湿材として市販のシリカゲル、多孔性PVAゲル、PVAゲルナノ繊維の調湿特性について検討を行った。PVAゲルナノ繊維については静電紡糸法によって作製したものを用いた。その結果、PVAゲルナノ繊維の水分吸・脱着特性は市販の調湿用シリカゲルと遜色ないこと、調湿性能も優れることが示唆された。親水性の高いハイドロゲルをナノ繊維化することで、ゲル内の吸着質拡散距離が短くなり、総括の吸・脱着速度が速くなると高い調湿特性が得られるものと考えられた。本実験検討結果からPVAゲルナノ繊維が調湿材として有望な素材であることが示された。

謝辞

静電紡糸法に関して東京農工大学 教授Wuled Lenggoro先生ならびに, Ferry Faizal氏, Univ. Sabah Malaysia のSuryani binti Saallah氏の協力を得た。PVAの作製において農工大、藤田和杜氏のご協力を得た。シリカゲル試料ならびに比表面積測定、水分吸着等温線測定は富士シリシア化学株式会社の協力を得た。記して謝意を表する。

参考文献

- 1) エステー, 空気チャンネル, ビジネス靴の「蒸れ」を16時間追跡。湿度は驚きの

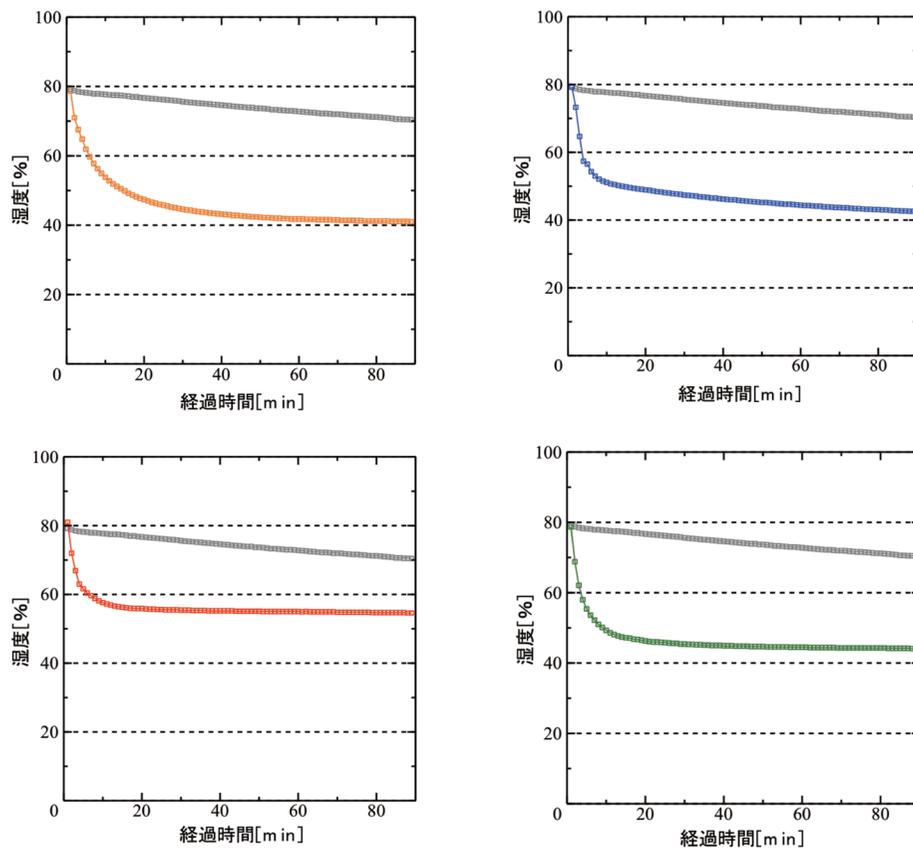


図7 調湿実験結果～相対湿度の経時変化 (a) シリカゲル, (b) 多孔質PVAゲル, (c) ナノ繊維 (未架橋), (d) ナノ繊維 (架橋後)

99.49%まで上昇 (http://www.st-c.co.jp/plus/channel/2015_08.html)

- 2) Hassan, C. H., & Peppas, N. A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels, *Macromolecules*, 33, 2472-2479 (2000) . <http://dx.doi.org/10.1021/ma9907587>
- 3) Peppas, N. A., & Stauffer, S. R. Review article: Reinforced uncrosslinked poly (vinyl alcohol) gels produced by cyclic freezing-thawing processes: A short review, *J. Cont. Release*, 16, 305-310 (1991) . [http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659\(91\)90007-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0168-3659(91)90007-Z)
- 4) Seida, Y. & Ogawa, M., Quartz crystal microbalance monitoring of poly (vinyl alcohol) sol during the freeze-thaw process, *Journal of Materials Science Research*; Vol. 5, No. 3, 42-51 (2016) , <http://dx.doi.org/10.5539/jmsr.v5n3p42>
- 5) Suryani Saallaha, M. Nazli Naimc, I. Wuled Lenggoro, Mohd Noriznan Mokhtar,

- Noor Fitrah Abu Bakar, Masao Gen, Immobilisation of cyclodextrin glucanotransferase into polyvinyl alcohol (PVA) nanofibres via electrospinning, *Biotechnology Reports* 10, 44–48 (2016)
- 6) 玄 丞然, 車 源日, 筏 義人, ポリビニルアルコール 濃厚水溶液の低温結晶化によるゲル生成, *高分子論文集*, 46 (11), 673-680 (1989), <http://doi.org/10.1295/koron.46.673>
 - 7) 荻野一善・長田義仁・伏見隆夫・山内愛造, *ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用—*, 産業図書 (1991)
 - 8) 伏見隆夫, 図解 最新特許に見る高吸水性ポリマー開発・応用アイデア集, 工業調査会 (1990)
 - 9) 山口由岐夫, *ゲルっていいじゃない—ゲルの製造と応用に向けて—*, テクノシステム (2016)
 - 10) 中野義夫・山本隆史・鈴木治久・下辻俊雄・清田佳美, *高分子論文集*, 「高分子ゲルの吸湿特性」46(11), 715-721 (1989)
 - 11) 三ツ井紀子, 靴内気候と快適性, *繊維と工業*, 65,(5), 26-30 (2009), https://www.jstage.jst.go.jp/article/fiber/65/5/65_5_P_166/_pdf
 - 12) 成瀬正春・内田有紀, 靴内気候と足部の快適性, 41 (2), 261-267 (2000), doi: <https://doi.org/10.11419/senshoshi1960.41.261>
 - 13) 小林正典, 靴内気候とこれに影響を及ぼす諸因子の検討, *大同大学紀要*, 50, 77-81 (2014), <http://id.nii.ac.jp/1277/000000301>

