

平成 21 年 5 月 7 日現在

研究種目：基盤研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19350109
 研究課題名 (和文) 炭酸ガスレーザーナノスピニング法によるナノファイバーおよびナノシートの創製
 研究課題名 (英文) Preparation of nanofiber and nanosheet by CO₂ laser nano-spinning method

研究代表者
 鈴木 章泰 (SUZUKI AKIHIRO)
 山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授
 研究者番号：70216357

研究成果の概要：我々は真空中で高出力の炭酸ガスレーザーを繊維に照射するとナノファイバーが得られることを見出した。この方法では、真空中に繊維を供給するオリフィスにより、超音速流が発生し、さらに、真空中に流入した空気の断熱膨張により超音速気体の温度は低下する。すなわち、繊維は低温の超音速流の中で高出力レーザーを照射され、ナノファイバー化される。本方法は、現在、溶剤を使用せずにナノファイバーが容易に得られ、幅広い材料に適用出来ることが大きな特徴である。

交付額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|------------|-----------|------------|
| 2007 年度 | 14,000,000 | 4,200,000 | 18,200,000 |
| 2008 年度 | 1,800,000 | 540,000 | 2,340,000 |
| 総 計 | 15,800,000 | 4,740,000 | 20,540,000 |

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：ナノファイバー、ナノシート、炭酸ガスレーザー、超延伸

1. 研究開始当初の背景

生分解性高分子であるポリ乳酸 (PLLA) や生体吸収性高分子であるポリグリコール酸 (PGA) のナノファイバーは組織充填剤や組織再生用足場などの先端的な再生医療の材料として注目され、これらに関連する研究は工学的および医学的な立場から活発に行われている。ナノファイバーの定義は「繊維径が 1nm から 100nm、長さが直径の 100 倍以上の繊維状物質」である。現在、トップダウン型でナノファイバーを工業的に作製する技術はなく、唯一、実験室レベルの複合紡

糸法で 100nm のポリエチレンテレフタレート (PET) が得られている。この複合紡糸法では PET (島成分) とポリスチレン (海成分) から構成される海島構造型繊維を作製し、海成分であるポリスチレンを溶解除去するとナノファイバーが得られる。しかし、海成分を溶剤で除去するために、原料利用率はきわめて低く、適用できるポリマーは PET などの汎用ポリマーに限定される。一方、ボトムアップ型のナノファイバー作製法としてエレクトロスピンニング法が盛んに研究され、ナノファイバー作製の主流となっている。こ

の方法は、ポリマー溶液を入れたキャピラリーと導電性基板間に高電圧（2KV～30KV）を印加し、キャピラリーから対電極である導電性基板に向かって、溶液がスプレーされ、基板上にナノファイバーが得られる。一方、我々は真空中で高出力の炭酸ガスレーザーを繊維に照射するとナノファイバーが得られることを見出した（以後、この方法をレーザーナノスピニング法とする）。PLLA 繊維では約 100 nm のナノファイバーが得られ、体積一定と仮定して繊維径から算出した延伸倍率は約 31 万倍にも達する。この方法は、トップダウン型のナノファイバー作製法である複合紡糸法やボトムアップ型のエレクトロスピンニングとは全く異なり、溶剤を使用せず、ほとんど全ての熱可塑性高分子材料に適用でき、高い原料利用率で連続したモノフィラメントのナノファイバーとして得られ、画期的な方法である。

2. 研究の目的

本研究では、炭酸ガスレーザーナノスピニング法を確立し、ナノファイバー化のメカニズムを解明し、その高次構造とナノファイバー特性を明らかにし、さらにナノシートを作製することである。この目的を達成するために、以下の項目について検討した。

- ① CO₂レーザーナノスピニング装置の開発
- ② CO₂レーザーナノスピニング装置における作製条件の最適化
- ③ ナノファイバー化のメカニズムの解明
- ④ ナノファイバーの高次構造解析
- ⑤ ナノファイバーのナノシート化法の確立
- ⑥ ナノシートの機能・性能の評価
- ⑦ ナノシートの医用材料などとしての基礎的な物性の評価

3. 研究の方法

本研究課題は、平成 19 年度から平成 20 年度の 2 年間に下記の項目に従って実施した。

- ① CO₂レーザーナノスピニング装置の開発
- ② CO₂レーザーナノスピニング装置における作製条件の最適化
- ③ ナノファイバー化のメカニズムの解明
- ④ ナノファイバーの高次構造解析
- ⑤ ナノファイバーのナノシート化法の確立
- ⑥ ナノシートの機能・性能の評価

4. 研究成果

本研究の実施計画に基づいて研究を実施し、下記のような成果を得た。

(1) 図 1 は、オリフィス直下で発生する空気の流れを有限要素法で流体解析した結果である。オリフィスの出口付近での流速は、4

00 m/sec に達する。さらに、コンピュータシミュレーションによる超音速流の速度分布

および超音速流中で発生する力

(せん断力、圧縮力) を解析した。

(2) 本方法は、表 1 に示すように、これまでにポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリ乳酸 (PLLA)、ポリグ

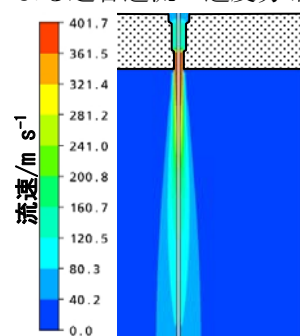


図1 オリフィス直下における超音速流の解析結果

リコール酸 (PGA)、ポリエチレン 2,6 ナフタレート (PEN) およびフッ素系繊維 (PFA, ETFE) 繊維などに適用され、これら繊維のナノファイバー化が可能であることを明らかにした。

(3) 複数本の繊維を同時にナノファイバー化できる装置を開発し、

ナノファイバーをリールで巻き取るにより、図 3 に示すように、均一性の高いナノシートを作製できることが分かった。

以上のように、本研究成果は、

従来のナノファイバー作製法に比べ、種々の材料に適用可能なナノファイバー作製法を提案できたことである。今後、本方法は、新規なナノシートやナノファイバー作製法として、さらに発展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① A. Suzuki, Y. Yamanada, Poly (ethylene-2,6-naphthalate) Nanofiber Prepared by Carbon Dioxide Laser Supersonic Drawing, J. Appl.

表 1 種々のナノファイバーの平均繊維径

| 繊維 | 平均繊維径 (nm) |
|------------|------------|
| PET (図2参照) | 102 |
| PLLA | 101 |
| PGA | 350 |
| PEN | 180 |
| PFA | 280 |
| ETFE | 200 |

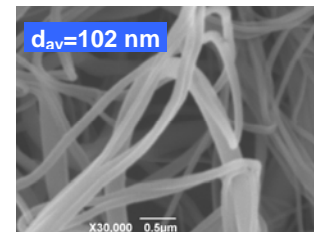


図2 PETナノファイバーのSEM写真



図3 炭酸ガスレーザー超音速マルチ延伸法で作製した PLLA ナノシート

- Polym. Sci. in press 査読有
- ② A. Suzuki, K. Tanizawa, Poly(ethylene terephthalate) nanofibers prepared by CO₂ laser supersonic drawing, Polymer, 50, 913-921, 2009, 査読有
 - ③ A. Suzuki, Y. Akaoka, Poly(L-lactic acid) nonwoven fabric prepared by carbon dioxide laser-thinning method, Euro. Polym. J., 45, 278-283, 2009, 査読有
 - ④ A. Suzuki, K. Aoki, Biodegradable poly(L-lactic acid) nanofiber prepared by a carbon dioxide laser supersonic drawing, Euro. Polym. J., 44, 2499-2505, 2008, 査読有
 - ⑤ A. Suzuki, M. Kishi, Preparation of poly(ethylene terephthalate) nonwoven fabric from endless microfibers obtained by CO₂ laser-thinning method, Polymer, 48, 2729-2736, 2007, 査読有
 - ⑥ A. Suzuki, M. Tojyo, Poly(ethylene-2,6-naphthalate) microfiber prepared by carbon dioxide laser-thinning method, Euro. Polym. J., 43, 2922-2927, 2007, 査読有

[学会発表] (計17件)

- ① 鈴木章泰, 赤岡優, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で作製したPLLAナノファイバー, 第57回高分子学会討論会, 2008年9月26日, 大阪府立大学
 - ② 谷沢謙, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたPET ナノファイバー IV, 第57回高分子学会討論会, 2008年9月26日, 大阪府立大学
 - ③ 山口さやか, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法によるPFA 繊維の極細化, 第57回高分子学会討論会, 2008年9月26日, 大阪府立大学
 - ④ 鈴木章泰, 谷沢謙, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で作製したPETナノファイバーについて, 平成20年度繊維学会年次大会, 2008年6月19日, 東京・タワーホール船堀
 - ⑤ 齋藤郁也, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたポリ(グリコール酸-ε-カプロラクトン)共重合体ナノファイバー不織布に関する研究, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜
 - ⑥ 谷沢謙, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたPET ナノファイバー III, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜
 - ⑦ 望月一優, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー
- 極細化法で作製したポリグリコール酸不織布, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜
 - ⑧ 中田ヨハネ, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたナイロン6 ナノファイバー, 第57回高分子学会年次大会, 2008年5月28日, パシフィコ横浜
 - ⑨ 山田悠生, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法によるポリ(エチレン-2,6-ナフタレート) 繊維のナノファイバー化 II, 第16回(2007年)ポリマー材料フォーラム, 2007年11月29日, 東京・タワーホール船堀
 - ⑩ 谷沢謙, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたPETナノファイバー II, 第16回(2007年)ポリマー材料フォーラム, 2007年11月29日, 東京・タワーホール船堀
 - ⑪ 清水梨央, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で作製したポリグリコール酸ナノファイバー, 第16回(2007年)ポリマー材料フォーラム, 2007年11月29日, 東京・タワーホール船堀
 - ⑫ 清水梨央, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法によるPGA繊維のナノファイバー化, 第56回高分子学会討論会, 2007年9月21日, 名古屋工業大学
 - ⑬ 山田悠生, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法によるポリ(エチレン-2,6-ナフタレート) 繊維のナノファイバー化, 第56回高分子学会討論会, 2007年9月21日, 名古屋工業大学
 - ⑭ 谷沢謙, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー超音速延伸法で得られたPETナノファイバー, 第56回高分子学会討論会, 2007年9月21日, 名古屋工業大学
 - ⑮ 鈴木章泰, 青木啓子, 炭酸ガスレーザーゾーン超延伸法によるPLLA繊維のナノファイバー化, 平成19年度繊維学会年次大会, 2007年6月20日, 東京・タワーホール船堀
 - ⑯ 鈴木章泰, 青木啓子, 炭酸ガスレーザー極細化法によるポリ乳酸繊維のナノファイバー化, 第56回高分子学会年次大会, 2007年5月31日, 国立京都国際会館
 - ⑰ 谷沢謙, 鈴木章泰, 炭酸ガスレーザー極細化法によるポリエチレンテレフタレート繊維のナノファイバー化第56回高分子学会年次大会, 2007年5月31日, 国立京都国際会館

研究者番号：70216357

〔図書〕（計1件）

- ①鈴木章泰（分担）、株式会社シーエムシー出版、「ナノファイバーテクノロジー—新産業発掘戦略と応用—（普及版）、2008年、総ページ457（分担168-176）

(2)研究分担者
なし

(3)連携研究者
なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計3件）

- ①名称：極細フィラメントの製造方法、極細フィラメントおよび不織布

発明者：鈴木章泰、寺田一郎、小寺省、渡部浩行

権利者：山梨大学、旭硝子株式会社

種類：特許

番号：特願 2009-04603

出願年月日：平成21年2月27日

国内外の別：国内

- ②名称：マルチ延伸装置

発明者：鈴木章泰、藤本富士雄

権利者：山梨大学、株式会社エイト

種類：特許

番号：特願 2009-007251

出願年月日：平成21年1月16日

国内外の別：国内

- ③名称：極細フィラメントの製造方法、製造装置およびそれらによるナノフィラメントマルチ延伸装置

発明者：鈴木章泰

権利者：山梨大学

種類：特許

番号：PCT/J P2008/050103

出願年月日：平成20年1月9日

国内外の別：国外

○取得状況（計1件）

名称：延伸された極細生分解性フィラメント

発明者：鈴木章泰

権利者：山梨大学、グンゼ株式会社

種類：特許

番号：特許第4269329号

取得年月日：平成21年3月6日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.yamanashi.ac.jp/digital-pamph/index.htm#>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 章泰 (SUZUKI AKIHIRO)

山梨大学・大学院医学工学総合研究部・教授