

研究種目：若手研究(B)
 研究期間：2008～2009
 課題番号：20760513
 研究課題名（和文） 一方向凍結法による溶媒結晶をテンプレートとしたポリマーハニカム多孔体の創製
 研究課題名（英文） Preparation of honeycomb structure via unidirectional freezing of polymer solution
 研究代表者
 瀧 健太郎 (TAKI KENTARO)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号 70402694

研究成果の概要（和文）：

高分子溶液を特定の方向から凍結し、その後、凍結乾燥にて溶媒結晶を昇華させて、取り除くことで1～100 マイクロメートルの孔が規則正しく配列したモノリス状の多孔体および薄膜の作成技術を開発した。ポリ乳酸/1,4-dioxane、ポリ乳酸の水+1,4-dioxane 混合溶液、ポリ乳酸とポリエチレングリコールの混合 1,4-dioxane 溶液、ウレタン系紫外線硬化樹脂について多孔構造体の作成に本手法が有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：

We developed a facile preparation method of porous polymer monolith by means of unidirectionally freezing of polymer solution and subsequent sublimation of the frozen-solvent in freeze-drying process. The obtained porous structure of the monolith had 1 to 100 micrometer pores aligning along the freezing direction regularly. We demonstrated the potential of our method applying to poly(L-lactide)/1,4-dioxane, poly(L-lactide)/water/1,4-dioxane, poly(L-lactide)/poly(ethylene glycol), polyurethane diacrylate UV curable resin solutions.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：機能材料創製

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：凍結、乾燥、高分子、相分離、結晶

1. 研究開始当初の背景

申請者は、高分子中に気泡を大量に生成させる高分子発泡成形について研究してきた。

例えば、高圧下で熔融状態のポリ乳酸に CO₂ を溶解し、冷却することで結晶(第1相)を生成させる。その後、雰囲気圧力を常圧に戻す

と、過飽和状態になった CO_2 が、結晶付近から気泡(第2相)として大量に発生することを実験的に明らかにしている[1]。すなわち、高分子結晶という第1相の出現により、気泡という第2相の生成を制御することが可能であるといえる。この他にも、ブロック共重合体のドメインを第1相とし、そこから選択的に第2相の気泡を生成させて、数10 nmサイズの気泡を持つナノ発泡体を作成している[2]。

本研究課題の内容は、これまでの発泡成形の研究を進展させて、相分離で生成した第1相が、次に生成する第2相の鋳型となり、構造をビルドアップさせるコンセプトを、高分子溶液の一方凍結法に適用するものである。高分子や低分子の相分離構造や、結晶構造を利用して、空間を作成するプロセスの研究は、我々の発泡成形プロセス以外にも注目されている。一方凍結法を例にすれば、向井らは、シリカゾルを氷晶により配列させて、ハニカム状のポーラスシリカゲルを作成している[3, 4]。Maら[5, 6]やZhangら[7]は高分子溶液の凍結と、凍結乾燥により、ポーラスなポリマーを作成している。

ここで一方凍結法とは、高分子溶液を一方から凍結し、溶媒を結晶化(第1相、晶析)させることで、溶媒の結晶を鋳型(テンプレート)として高分子(第2相)を配列することができる。その後、凍結乾燥にて結晶を昇華させて、取り除くと、本研究が対象とするポリマーハニカム多孔体を作ることができる。図1と2は、申請者らが作成したポリマーハニカム多孔体の断面写真である。図1(c)の凍結方向に対して垂直な断面は、セラ型(蜂窝状)の孔である。図1(d)の凍結方向に対して平行な断面は、チャンネル状にセラ型の孔が配列していることを表している。図2は、図1に比べて溶液濃度を高くして、一方凍結した結果である。セル壁が魚の骨のように入り組んだ構造をしている。これは、鋳型になった溶媒が、過冷却により、セラ型からデンドライト型に転移したためであると推測し、デンドライト型ポリマーハニカム多孔体と称している。ポリマーハニカム多孔体は、

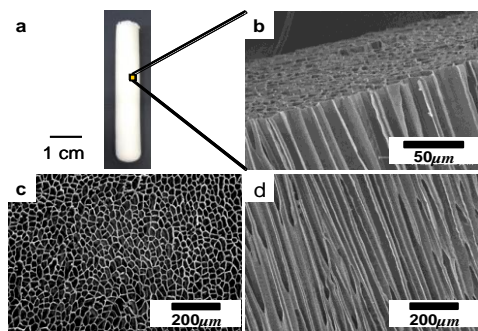


図1 ポリマーハニカム多孔体(セラ型)
c: 垂直、d: 平行

再生医療用のスカホールド(足場)、無機材料の鋳型、分離膜、触媒担体、断熱材、人工筋肉、絶縁材、防音材、衝撃吸収材、など幅広い応用が期待されているが、系統的な研究は、なされていない。

これらの先行する研究は、我々のコンセプトの一部が有効であることを証明しているが、物理化学的な考察に基づく系統的な研究は、特に高分子溶液系では未だなされていない。

2. 研究の目的

一方凍結法において、高分子種・溶媒種・凍結方向や凍結速度などのプロセス条件が、多孔構造体の形態やサイズに与える影響を溶媒の結晶化温度の実測値をもとに整理し、多孔体形成過程のメカニズムを解明することである。メカニズムの解明とともに、凍結方向と材料種を工夫することにより、新た

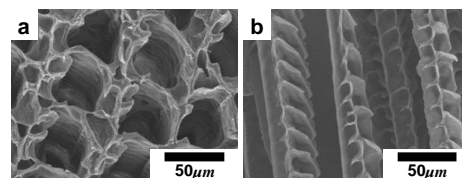


図2 ポリマーハニカム多孔体(デンドライト型)
a: 垂直、b: 平行

な多孔構造体を創成することも視野に入れる。

3. 研究の方法

①ポリ乳酸/1,4-dioxane系における第3成分が多孔構造に与える影響

溶液に水分を添加することで、溶媒の凝固点降下を促進する。水分量と結晶化温度を測定し、セラ型・デンドライト型転移との関係を明らかにした。

また、一方凍結法のメカニズムを解明するために、二つの装置を試作した。

②バイモーダル構造の作成

小さいセル径と大きなセル径が混在したポリマーハニカム多孔体ができれば、分離膜や再生医療用の足場として有用である。そこで、申請者がポリ乳酸の結晶周辺で気泡を生成させた研究を応用した。溶媒が結晶化すると、結晶の中にはガス分子は存在できないため、固液界面を通じて高分子溶液に排出される。そこで、予め溶液内に少量のガスを溶解させておき、ある臨界濃度に到達させることで泡として生成させた。これを利用して、溶媒結晶を鋳型としたセルと気泡のセルでバイモーダル構造を作成した。

③高分子溶液に分散させた金属ナノ粒子の一方凍結法による配列

金属ナノ粒子を自在に配列させる技術は様々な応用を考える上でも重要な技術である。本研究では、金ナノ粒子を高分子量のPEG水溶液に分散させて、これを凍結することで水の結晶によりどのように金ナノ粒子が配列するのかについて調べた。

④ポリ乳酸と PEG のブレンド溶液がセルラ/デンドライト転移に与える影響

ポリ乳酸/1,4-dioxane 系において、PEG を添加することにより引き起こされる変化について従来の一方向凍結法を用いて検討した。特に、PEG の分子量と濃度が結晶成長にどのような影響を及ぼすのかについて詳しく検討した。

◆曇り点観察装置

液体の凍結は安定領域から準安定領域への相変化であるため、有限の冷却速度では液体の温度が融点よりも低くなる過冷却の後に凍結が起こる。過冷却時の温度変化を測定するためには熱容量の大きな装置に溶液を入れて、温度の変化を測定する必要がある。また、液体が冷却されるのにもとない液-液の相分離が起こる系も考えられる。そこで本研究では、凍結時の温度変化と液-液相分離を同時に測定可能な図3に示すような実験装置を作成した。

この装置はホットスターラーの上にエチレングリコールと攪拌子を入れたビーカーを置き、その中に試料を入れたスクリー管を置いている。スクリー管はゴム栓で密閉されており、ゴム栓には测温抵抗体 (Pt100Ω) が差し込まれており、液体の温度変化を高精度に測定可能である。ビーカーの中には熱伝対が差し込まれており、スクリー管とビーカー内の温度差を知ることができる。また、液-液相分離の瞬間をとらえるために、スクリー管の側面に赤色レーザーを照射し、その反射強度を測定している。ビーカーは温度制御がなされているインキュベータ内に設置し、一定速度で冷却できるようにした。

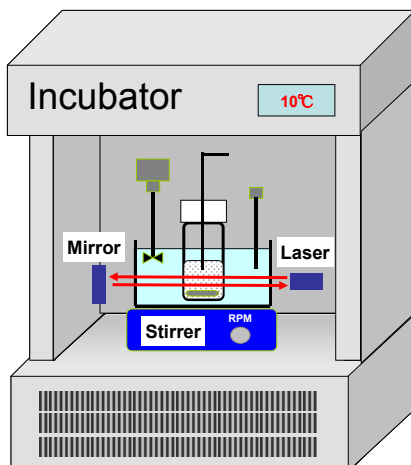


図3 曇り点測定装置

⑤Two-block 可視化凍結装置

これまでの一方向凍結法は円筒状の容器を用いて行われてきたが、この方法では内部の様子を可視化することが難しい。これに対して本研究では、図4に示すような二つの温度が一定に保たれた金属製ブロックの上に、スライドガラスの上に矩形の枠を載せ、そこに溶液を入れたものを暖かいブロックから冷たいブロックに徐々に挿入していきことができる装置を新たに開発した。この方法は、二つの温度が異なるブロックの上を試料が移動していくため、Two-block 法と呼ぶことにした。

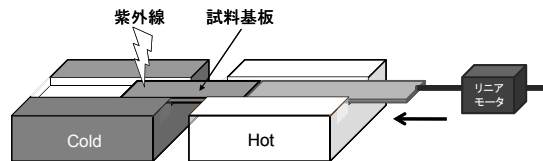


図4 Two-block 法による凍結過程の可視化

4. 研究成果

①ポリ乳酸/1,4-dioxane 系における第3成分が多孔構造に与える影響

図5にポリ乳酸/1,4-dioxane 溶液に水を0.12 wt%添加して作成された一方向凍結法の凍結方向に垂直な断面と平行な断面の写真を示す。

水を添加していない場合は、セルラ型構造であるのに対して、水を添加することによりセルラ型からデンドライト型に転移していることがわかる。このような構造の変化が起こる理由として、水の添加による1,4-dioxane 溶媒の凝固点降下に伴う過冷却度 (Constitutional super cooling) の増加が考えられる。ポリ乳酸に比べて水は分子量が低いいため単位質量あたりの凝固点降下への寄与は大きい。このため少量の水でも凝固点降下が発生し、結晶の成長は不安定になりデンドライト型結晶が生じたと考えられる。

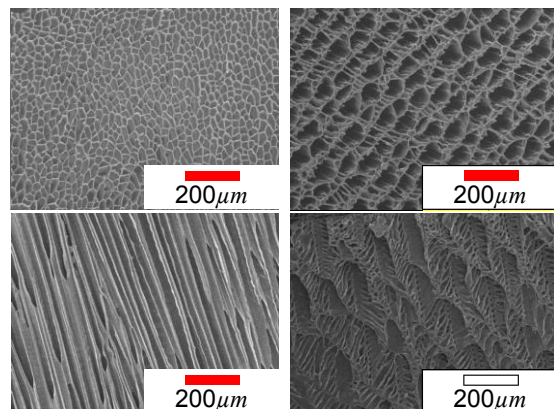


図5 ポリ乳酸/1,4-dioxane 7wt%溶液への水の添加 (左) 水なし、(右) 0.12 wt%の水の

添加

②パイモータル構造の作成

図6にポリ乳酸/1,4-dioxane中に溶解していたガス(空気)により形成されたパイモータル構造を示す。溶媒が結晶化の際は、結晶中に他の物質は溶解することができないため、結晶界面には結晶化とともに排出されたガス分子が集積させる。溶液中のガス分子濃度がある臨界値を超えると、ガス分子は気泡として生成する。気泡は浮力と結晶成長により凍結方向に徐々に移動していくため、図6に示すような気泡によりできた直径100 μm 程度の大きな孔と溶媒結晶をテンプレートとしてできた10~30 μm 程度の孔のパイモータル構造が作成された。なお、溶存ガスを取り除くために長時間超音波振動を当てた後に一方向凍結して作成された構造体は、図5左のように均一な孔径であることが確認されている。

PLA 3wt%, 7.5cm/hr Result of 3D X-ray CT Scanner

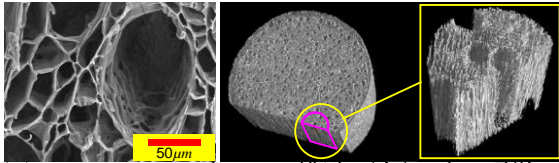


図6 パイモータルセル構造(左)電子顕微鏡写真、(中)マイクロX線CTによる外観、(右)マイクロX線CTによるパイモータル構造の拡大像

③高分子溶液に分散させた金属ナノ粒子の一方凍結法による配列

直径が20 nmの金ナノ粒子を分散させたPEG水溶液を一方凍結させることで水の結晶をテンプレートとした構造体の作成を試みた。図7に作成された構造体の表面と断面を撮影した写真を示す。表面写真(a)では、ファイバ状の構造体が見られることがわかる。ファイバ状の構造は、溶質濃度が薄い場合に作成されることが知られており、本研究では、セルラやデンドライトが形成されたPEG濃度の1/3以下である0.2 wt%の溶液を用いて作成した。このようなファイバ状の構造をエポキシで包埋し、ウルトラマイクロームで超薄切片を作成することによりファイバの断面を透過型電子顕微鏡により観察した。

ファイバの中心部は電子線が透過していることから内部にはPEGが存在し、ファイバの外側に金ナノ粒子が偏在していることがわかる。これは溶液が凍結する際に、水が凍結されその後PEGも結晶化することにより、二つの結晶が金ナノ粒子を押し出したために得られた構造であると推測される。

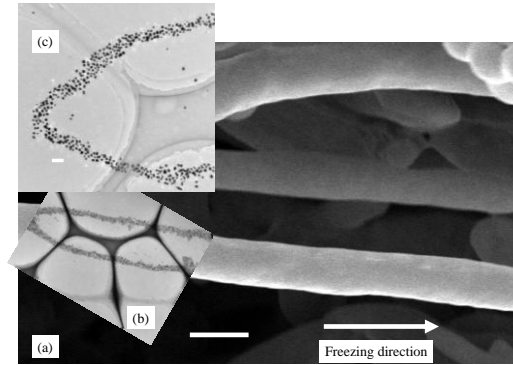


図7 (a)ファイバ状構造体の表面、(b)断面TEM像、(c)拡大写真

④ポリ乳酸とPEGのブレンド溶液がセルラ/デンドライト転移に与える影響

図8にポリ乳酸/1,4-dioxane溶液に種々の分子量のPEGを添加して作成された構造を示す。

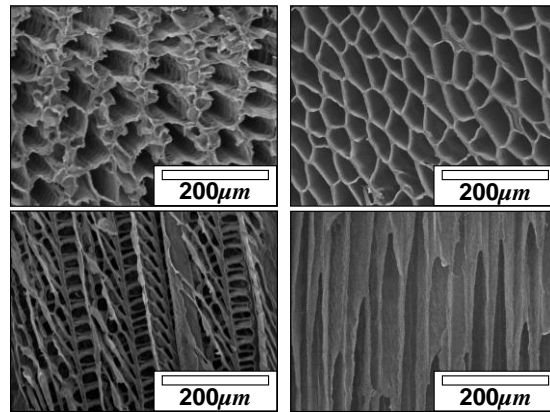


図8 (左) PEG 600、(右) PEG2000

PEGの分子量が600の場合はデンドライト構造が形成され、2000の場合はセルラ型が形成されていることがわかる。また、曇り点測定装置の結果から、PEG600では溶媒の凝固点降下をもたらすことが明らかになった。そのためPEG600では凍結時に溶媒結晶からPEG600が排出されて結晶界面に堆積し、過冷却度が増加して結晶成長が不安定になっていたと推測される。また、PEG4000でも同様な実験を試みたところ孔径が減少していることがわかる。これはPEG2000に対して分子量が増加することにより、結晶の成長速度が低下したためであると推測されるが詳細な検証はなされていない。

⑤Two-block 可視化凍結装置

図9にポリ乳酸/1,4-dioxane溶液の一方凍結過程をTwo-block法により可視化した映

像を示す。結晶が左から右に成長する様子がとらえられていることがわかる。結晶の成長は、溶液の凍結速度により敏感に変化するためいかにして理想的な温度場を形成し一定速度で溶液を凍結させるかが観察を成功させる鍵となった。

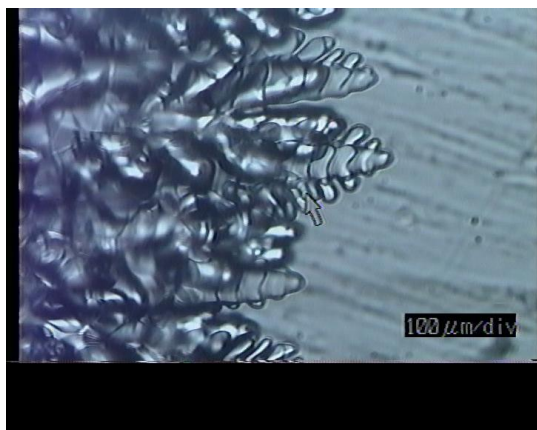


図9 ポリ乳酸/1,4-dioxane 溶液の一方凍結過程の可視化映像

さらに本実験を進めていく過程で、これまでの高分子溶液系ではなく、紫外線硬化樹脂を凍結させ凍結後に紫外線を照射することで構造を固定化するという新たな方法を提案した。その方法により作成された構造体を図10に示す。構造体は膜の形状であり、その表面には凍結方向に沿うチャンネル状の構造が形成されていることがわかる。詳しい形成メカニズムは今後の研究により明らかにしていくつもりであるが、平板でこのようなチャンネル状の構造を比較的容易に作成できたことは、本手法の応用を考える上で重要であると考えられる。

さらに紫外線硬化樹脂溶液に別のモノマーを添加すると図11に示すような全く異なる構造体が形成された。直径100 μm程度の孔が膜に対して垂直に形成されていることがわかる。このような孔の形成メカニズムはまだ明らかにされていないが、図10の構造体とともに今後の応用が期待される。

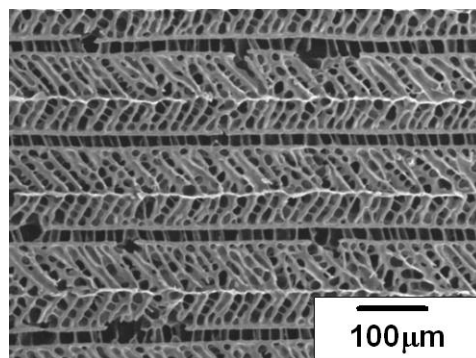


図10 紫外線硬化樹脂溶液のTwo-block法に

よる一方凍結で作成されたチャンネル状の膜

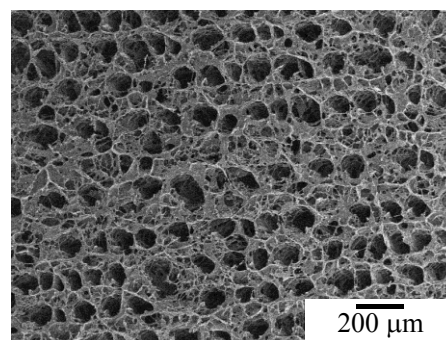


図11 図10の紫外線硬化樹脂に別のモノマーを添加することにより作成された膜

5. まとめ

本研究では高分子系の一方凍結を様々な角度から研究してきた。溶液の結晶成長を不安定化させる要因を明らかにし、一方凍結により作成された構造体がセラ型、デンドライト型に変化するメカニズムを明らかにした。また、金ナノ粒子を添加した系では、溶媒と溶質高分子が結晶化することにより、金ナノ粒子をそれらの界面に集積させることにも成功した。さらに、Two-block法では一方凍結の可視化観察にも成功した。紫外線硬化樹脂溶液の一方凍結ではこれまでにない新たな膜を作成することができ、今後のメカニズムの解明と応用展開が期待される。

<引用文献> [1]. K. Taki, D. Kitano, M. Ohshima, Biofoams 2007, [2] K. Taki, Y. Waratani, M. Ohshima, Foams 2006, [3]. S. R. Mukai, H. Nishihara, H. Tamon, Chem Commun. 2004, 874., [4]. H. Nishihara, S. R. Mukai, D. Yamashita, H. Tamon, Chem. Mater. 2005, 17, 683., [5]. P. X. Ma, R. Zhang, J. Biomed Mater Res, 2001, 56, 449., [6]. P. X. Ma, R. Zhang, G. Xiao, R. Franceschi, J. Biomed Mater Res. 2001, 54, 283., [7]. H. Zhang, A. I. Cooper, Adv. Mater. 2007, 19, 1529., [8]. W. W. Mullins, R. F. Sekerka, J. Appl. Phys. 1964, 35, 444.

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 2件)

- ① Kim JW, K. Taki, S. Nagamine, M. Ohshima, Langmuir, Preparation of Porous Poly(l-lactic acid) Honeycomb Monolith Structure by Phase

Separation and Unidirectional Freezing, 25(9), 5304-5312 (2009)

- ② Kim, JK, K. Taki, S. Nagamine, M. Ohshima, J Appl. Polym. Sci. Preparation of a polymeric membrane with a fine porous structure by dry casting, 111(5), 2518-2526 (2009)

〔学会発表〕(計 2件)

- ① 岡地理佳、金鎮雄、瀧健太郎、長嶺信輔、大嶋正裕、UV硬化性溶液の凍結と硬化による多孔膜の形成と構造制御、化学工学会第41回秋季大会(2009)、広島大学東広島キャンパス、2009年9月16~18日
- ② Rika Okaji, Kentaro Taki, Shinsuke Nagamine, Masahiro Ohshima, Preparation of well-controlled macroporous polymeric foam from UV curable monomer/dioxane solution via uni-directionally freezing with UV irradiation, Biofoams 2009, 2009/10/28, Niagaral Falls, Canada.

〔図書〕(計 1件)

瀧健太郎他、化学工業社、最近の化学工学 60 先端産業における最新塗布技術の応用事例、化学工学会編、(2009) 115-122

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)
該当なし

○取得状況(計0件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

瀧 健太郎 (TAKI KENTARO)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号 70402694

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし