

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 2 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655217

研究課題名(和文) 超臨界エレクトロスピンニング法による特異な形態を有する複合ファイバーの調製

研究課題名(英文) Fabrication of composite fiber with unique morphology by supercritical electrospinning method

研究代表者

後藤 元信 (Goto, Motonobu)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80170471

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界流体中でのエレクトロスピンニング法により、特異な形態を有し、高分散金属ナノ粒子を含有するサブミクロンファイバーを調製できた。高分子としてPVPおよびPVPとPLAブレンドポリマーを用いて紡糸した。二酸化炭素中で5-10MPaの圧力においてファイバーの形態に対して圧力の影響が大きく、臨界点近傍に圧力において完全な中空ファイバーが得られた。また、カーボンナノチューブあるいは金ナノ粒子を含有したPVPファイバーを調製できた。

研究成果の概要(英文)：By using electrospinning method in supercritical fluid, submicron fiber with unique morphology and dispersed metal nano particles. As polymers, PVP or PVP/PLA blend polymer were used. In carbon dioxide at the pressure of 5 - 10 MPa, pressure was significantly influential to the morphology of fiber and complete hollow fiber was obtained near the critical pressure. PVP fiber containing carbon nano-tube or gold nano particle was prepared.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス・化学工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：超臨界流体 ナノファイバー エレクトロスピンニング 中空系 多孔体 金属ナノ粒子 カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

エレクトロスピンニング法はナノあるいはサブミクロンサイズのファイバーの調製法として開発されてきており、実用化が始まっている。臨界点近傍の流体の特異な性質(密度・溶解度の制御性、小さい表面張力、高浸透性)を利用してナノ材料調製場としての応用が注目されている。超臨界流体中でのエレクトロスピンニング法の研究は米国のM.McHughのグループのみであり、その指導下にドイツのErlangen大学で関連した研究が始まっている(1st Int. Symp. Supercrit. Fluid Fiber/Textile Sci. Tech., 2008)。本研究者は20年以上にわたり超臨界流体利用技術の研究に携わってきており、電気系の研究者との融合研究として超臨界流体中での高電圧パルスによる超臨界プラズマなど、高電圧場を超臨界流体中に導入する技術確立した。超臨界二酸化炭素中ではポリマー中の溶媒の抽出除去に加えて、ポリマー中に二酸化炭素が溶解することによりガラス転移温度の低下、粘性の低下、相分離などに加え、有機溶媒が二酸化炭素に溶解する、金属錯体や金属ナノ粒子が溶解あるいは分散するため、エレクトロスピンニング法にとって超臨界二酸化炭素は非常に興味深いプロセス場となる。

2. 研究の目的

溶媒特性を大幅に温度・圧力により制御可能な超臨界流体中でのエレクトロスピンニング法を利用することにより、特異なモルフォロジーを有し、高分散金属ナノ粒子を含有するサブミクロンファイバーを調製することを目的とする。エレクトロスピンニングは高電圧の静電場でポリマーのサブミクロンあるいはナノファイバーを作成する方法であり、本手法では超臨界流体はポリマー中の有機溶媒の抽出、ポリマーへ溶解することによる相分離、金属ナノ粒子付与の役割を担う。従来法では困難な特異なモルフォロジーのサブミクロンファイバーとしてファイバーがスキン層を有し、内部は貫通孔あるいは多孔構造を有するものであり、金属ナノ粒子を高分散で含有するものである。

超臨界二酸化炭素中で高電圧を付与しうるエレクトロスピンニングの装置を設計製作し、従来にない新規なモルフォロジーを有するサブミクロンファイバーの調製を目指し、その科学的解明と理論的考察を行う。さらに、ファイバーの内部あるいは表皮に金属ナノ粒子を高分散させる試みを行う。

3. 研究の方法

エレクトロスピンニング法では高電圧を用いてファイバーの作成を行なうため、ノズルとコレクター間を周囲から絶縁する必要がある。また、雰囲気を高圧二酸化炭素として

実験を行なうため、十分な耐圧性が必要となり、溶液には有機溶媒を用いるため、紡糸部のオートクレープにはポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を用いた。図1に装置図を示す。

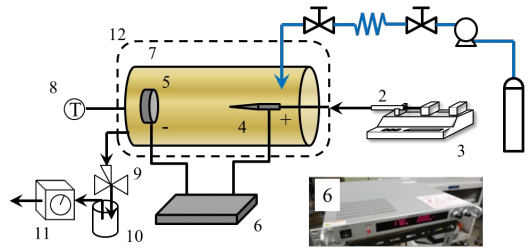


図1 超臨界エレクトロスピンニング装置

ポリマーとして、ポリビニルピロリドン(PVP) Mw:1,300,000 およびポリ-L-乳酸(PLLA) Mw:300,000 を用いた。コレクターにアルミホイルを取り付けた後、ポリマー溶液をシリンジに加えシリンジポンプに固定し、稼働させた。ノズルの先端から溶液が数滴出てくることで詰まりがないことを確認した後、紡糸部のオートクレープを組みあげ、二酸化炭素の圧力を設定値まで上げた。その後電源装置を用いて設定電圧をノズルとコレクター間に印加し、エレクトロスピンニングを行なった。一定時間経過後、シリンジでの送液を停止させ、電圧の印加を止めた。オートクレープ内を減圧し、解体後コレクター上のアルミホイルに固定化されたサンプルを回収した。

4. 研究成果

(1) PVP/PLLA 複合ファイバー

エレクトロスピンニング法における各操作条件のうち、紡糸温度の変化による影響を検討した。設定圧力を5 MPa、印加電圧を10 kVとした時に得られたSEM画像図2に、印加電圧15 kVの場合をFig.3.2に、印加電圧20 kVの場合をFig.3.3に示す。

40 付近を境目として低い温度では良好なファイバーが得られたが高い温度ではエレクトロスプレーとなり粒子が生成した。粒子が生成した要因として、DCMの沸点が40 であることがあげられる。ノズルから送液された溶液はコレクターに到達する前に急速に溶媒が揮発したことによってファイバーの形状を維持することができなかつたためであることが考えられる。

本研究における実験条件としては紡糸温度を40 以下に設定することが望ましいという結果が得られた。

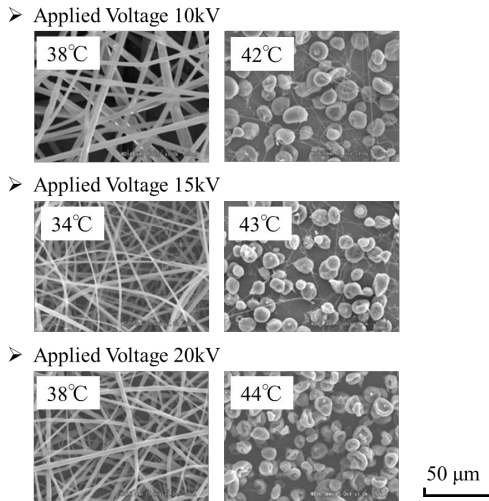


図2 紡糸温度による変化(圧力 5 MPa)

印加電圧を 15 kV に固定し、大気圧、二酸化炭素圧力を 1 MPa から 8 MPa まで変更した場合におけるファイバーに与える影響について検討を行なった。得られた SEM 画像を図 3 に示す。

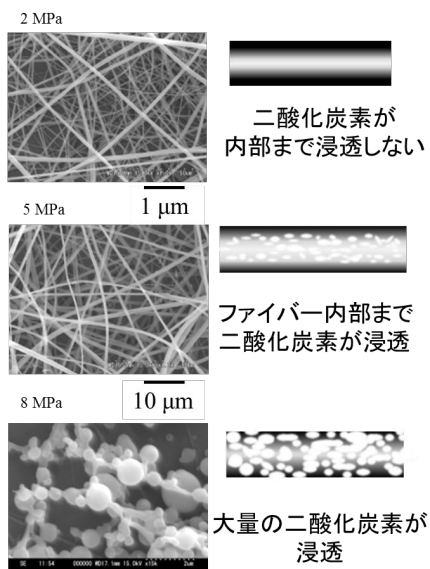


図3 紡糸圧力による影響

最も繊維径の小さいファイバーが得られたのは圧力を 2 MPa の場合である。5 MPa の場合には中空構造が得られた。DCM の二酸化炭素に対する溶解度は高压になるにつれて大きくなる。そのため、次のようなメカニズムが考えられる。圧力の低い 2 MPa 付近の圧力条件下では、二酸化炭素がファイバー中に十分に溶け込むことはないが、これに対して、5 MPa 条件下では二酸化炭素がファイバー中に多く溶け込み DCM と置換することによって中空構造を形成する。中空構造の形成メカニズムを図 4 に示す。この手法では、従来の中空系製造法のような煩雑な工程を経ずにワ

ンステップでの中空系製造が可能になるというメリットがある。

臨界点直前である圧力 6, 7 MPa の場合には非常にサイズの大きいファイバーが得られたが、二酸化炭素が超臨界状態となる圧力 8 MPa 条件下では、それ以下の圧力では見られなかったバルーンのような形状を持つファイバーが得られた。DCM の二酸化炭素に対する溶解度が非常に大きいことによりファイバーの形状を維持できなかったためであると考えられる。

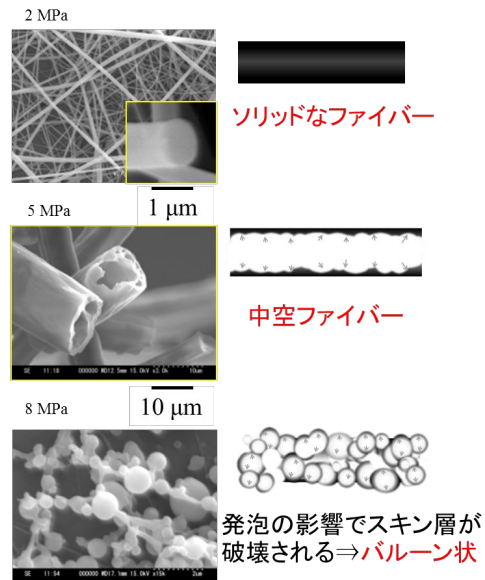


図4 ファイバーの断面写真と中空ファイバー生成メカニズム

(2) 金ナノ粒子/PVP 複合ファイバー
図 5 はレーザーアブレーション法により得られた金ナノ粒子と PVP ファイバーを混合して紡糸したファイバーの SEM 写真を示している。図の c に示すように金ナノ粒子が分散したファイバーが得られている。

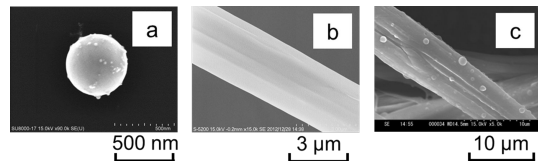


図5 金ナノ粒子/PVP 複合ファイバー
a) 金ナノ粒子, b) PVP ファイバー, c) 金ナノ粒子複合 PVP ファイバー

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 4 件)

1. Wahyudiono, S. Machmudah, H. Kanda, S. Okubayashi, M. Goto, Formation of PVP Hollow Fibers by Electrospinning in One-Step Process at Sub and Supercritical CO₂, Chem. Eng. Processing: Process

- Intensification, 77, , 16, 2014, doi.org/10.1016/j.cep.2013.12.007
2. Wahyudiono, S. Machmudah, M. Sasaki, S. Okubayashi, M. Goto, Generation of PVP Fibers by Electrospinning in One-Step Process under High-Pressure CO₂, Int. J. Ind. Chem., 4, 27, 16, 2013, doi: 10.1186/2228-5547-4-27
 3. Wahyudiono, K. Murakami, S. Machmudah, M. Sasaki, M. Goto, Production of Nanofibers by Electrospinning under Pressurized CO₂, High Pressure Research, 32, 1, 5459, 2012, DOI:10.1080/08957959.2011.645474
 4. Wahyudiono, K. Murakami, S. Machmudah, M. Sasaki, M. Goto, A Dry Process for Polymer Nano-Microfibers Prepared by Electrospinning under Pressurized CO₂, Japanese J. Applied Physics, 51, 8, 80708075, 2012, doi:10.1143/JJAP.51.08HF07

〔学会発表〕(計 86 件)

1. M. Goto, Wahyudiono, K. Okamoto, S. Machmudah, Satoko Okubayashi, R. Fukuzato, Fabrication of Micro-Hollow Fiber by Electrospinning Process in Near-Critical Carbon Dioxide, The 5th Nanoscience and Nanotechnology Symposium (nns 2013), Surabaya, Indonesia, 2013.10.23, 招待
2. M. Goto, Fabrication of Hollow Fiber by Electrospinning under Pressurized Carbon Dioxide, The 2nd International Symposium on Supercritical Fluid in Fiber and Textile Science 2013, Nagoya, Japan, 2013.09.05, 招待
3. K. Okamoto, WahyuDiono, M. Machmudah, H. Kanda, M. Goto, Polymer Fibers Processing in High-pressure CO₂ Environments by Electrospinning, 9th World Congress of Chemical Engineering, Seoul, Korea, 2013.08.19
4. K. Okamoto, Wahyudiono, S. Machmudah, M. Goto, Polymer Fibers Processing by Electrospinning Under High-pressure CO₂, ICMAT 2013, Singapore, 2013.06.03
5. 岡本 航一, Wahyudiono, Machmudah S., 神田 英輝, 後藤 元信, エレクトロスピンニング法を用いた高圧 CO₂ 条件下におけるナノ・マイクロファイバー形状の制御, 化学工学会第 78 年会, 豊中市, 2013.03.19
6. Wahyudiono, K. Okamoto, S. Machmudah, M. Goto, Hollow Nano-microfibers from Polymer by Electrospinning under High Pressure CO₂, 6th International Conference on

Plasma-Nano Technology & Science (IC-Plants), Gero, Japan, 2013.02.03

7. M. Goto, Wahyudiono, K. Okamoto, M. Machmudah, S. Okubayashi, R. Fukuzato, Fabrication of PVP Micro-Hollow Fiber by Electrospinning Process in Near-Critical CO₂, 3rd International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference (ISHA), Austin, USA, 2013.01.16
8. 岡本航一, Wahyudiono, S. Machmudah, 後藤元信, 二酸化炭素加圧下でのエレクトロスピンニングによるナノファイバー調製, 第 43 回 中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 名古屋市, 2012.11.11
9. M. Goto, K. Murakami, Wahyudiono, S. Machmudah, M. Sasaki, Preparation of PVP Fiber by Electrospinning in Pressurized CO₂, IUPAC 7th International Conference on Novel Materials and Synthesis & 21th International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymer, Shanghai, China, 2011.10.20

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nuce.nagoya-u.ac.jp/L1/index.html>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

後藤 元信 (GOTO, Motonobu)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号 : 8 0 1 7 0 4 7 1