

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 4 月 21 日現在

機関番号：87104

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24651149

研究課題名(和文)凍結乾燥法を用いる新規ナノ構造体製造技術

研究課題名(英文)A simple manufacturing process of nano / micro structures using a freeze drying method

研究代表者

木村 太郎 (Kimura, Taro)

福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・専門研究員

研究者番号：40416491

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：近年、ナノファイバーやナノ粒子といったナノ構造体の応用研究、産業利用が盛んに進められている。しかしながら、これらの製造工程は高度な設備や精密な操作を必要とする場合が少なくない。本研究課題では、様々なナノ構造体を簡単に低コストで作り分ける技術として「凍結乾燥法」を提案し、その基盤技術の確立を行った。研究の結果、高分子の希薄な水溶液を凍結乾燥するという極めてシンプルな方法ではあるが、素材とする高分子の種類、濃度、凍結乾燥条件を制御することにより、ナノ構造体の作り分けが可能となった。本研究の成果は、フィルターや化粧品等の素材となり得るナノファイバーの低コストで簡便な製造方法としての応用が期待される。

研究成果の概要(英文)：There are increasing requirements worldwide for nanofiber sheet as support for catalysis, advanced filter, substrate of cell culture, etc. However, the nanofiber of the current state is too expensive to use it as common products, because huge investment in the equipment and precise operation are necessary for production of a nanofiber.

Here we report the fabrication of various nano / micro structures, based on a freeze-drying technique from aqueous polymer solution. By changing the polymer species and the concentration of the solution, particle, nanofiber and microfiber were obtained. Especially PVP, PEO, and SPG could form nanofiber 200 nm in diameter uniformly. Moreover, it was indicated that freeze speed and drying rate has influence with nanostructures. These results are expected as a simple and low-cost production technique of nanofiber.

研究分野：高分子化学

キーワード：凍結乾燥 ナノファイバー 多孔質体 多糖 水溶性高分子 アルミナ

### 1. 研究開始当初の背景

ナノファイバーは、各種フィルター、再生医療の足場材、燃料電池のセパレーターなど様々な分野で有効性が確認されている。現在、微細な繊維の製造方法として、溶融紡糸法やエレクトロスピニング法等が報告されている。しかしながら、それぞれ現在のところ1 $\mu\text{m}$ 以下の繊維を作製することは困難、大量生産に向かず高コスト、といった欠点があり実用化への障壁となっている。ナノファイバー自体の有効性は数多く報告されているにもかかわらず、製造方法がネックとなり産業分野への応用が限定されている現状は、極めて改善の余地があると考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究で提案する「凍結乾燥法を用いるナノ構造製造技術」は、高分子希薄水溶液を制御された環境下で凍結乾燥することにより、ナノファイバーやナノ粒子を簡単に製造するものである(図1)。また、凍結乾燥法はフリーズドライ製法とも呼ばれ、インスタントみそ汁やカップラーメンの具など日常的な食品の製造に用いられている汎用的な技術である。従って、製造インフラもすでに整っており「低コスト」「大量生産」を可能とするものであるため、産業分野への応用範囲も広いと期待される。本研究では、「凍結乾燥法」によるナノ構造体生成のメカニズムについて詳細な検討を行い、実用化展開を視野に入れた基盤技術の確立を行ったので報告する。

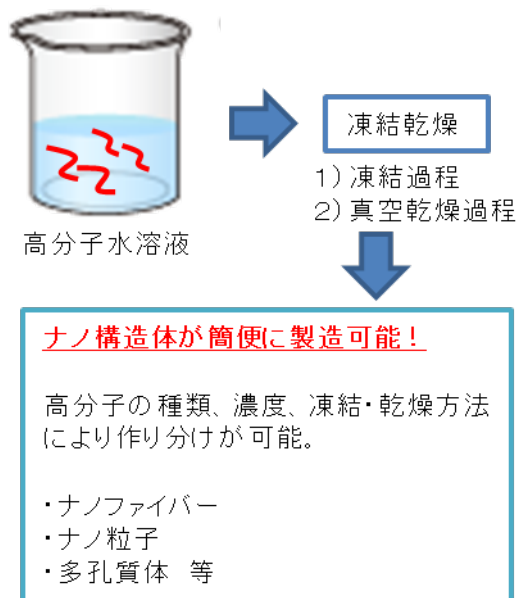


図1 凍結乾燥法の概要

### 3. 研究の方法

#### (1) 凍結乾燥法の基本操作

水溶性高分子を0.1~5.0wt%の範囲で水に溶解させたものを500 $\mu\text{L}$  サンプル管に入れ、これを液体窒素で急速凍結した後、緩やかに真空乾燥(真空度10Pa)することでナノ構造体を得た。

#### (2) 高分子材料

水溶性高分子として、ポリビニルアルコール(PVA)やポリビニルピロリドン(PVP)、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリスチレンスルホキシド(PSS)、といった合成高分子、シゾフィラン(SPG)、デキストラン、プルラン、アガロース、フコイダン、グアーガム、キサンタンガムといった天然多糖類、また、デキストラン硫酸ナトリウム、アルギン酸ナトリウムといった荷電高分子を用いた。

#### (3) ナノ構造体の評価

得られた生成物の構造を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、分子構造とナノ構造体との相関について評価を試みた。画像からの判断になるため、基本的には、同一条件について複数回のサンプル作製・観察を行い、観察者も複数とし、極力観察者の主観やサンプル間のばらつきを排除した。

### 4. 研究成果

#### (1) 高分子構造、濃度がナノ/マイクロ構造体生成に及ぼす影響

様々な水溶性高分子を凍結乾燥し、得られた構造体について検討を行った。その結果、高分子種や溶液濃度によりシート、マイクロファイバー、ナノファイバー、ナノ粒子といった様々な構造が観察された。代表例としてPVA、PVP、SPGについての濃度変化と生成するナノ構造体との相関を図2に示す。全体的な傾向としては溶液濃度が高い場合はシートやマイクロファイバーといった比較的大きな構造が、低い場合はナノファイバーやナノ粒子といった微小な構造が観察された。これは、高濃度の高分子水溶液中では分子鎖同士の距離が近いため凝集が起こりやすく大きな構造体が生成するのに対し、希薄な溶液中では凝集体の発達が抑えられ、ナノサイズの構造体に留まるためと考えられる。濃度による構造の変化が顕著に表れた例としてPVP(Mw 360000)のSEM画像を図3に示す。これによるとPVPを0.5wt%水溶液として凍結乾燥した場合、直径1 $\mu\text{m}$ 以下のナノ粒子が生成した。次に1.5wt%水溶液を凍結乾燥したところおよそ直径200nmのナノファイバー(及び一部粒子)が、更に、5.0wt%水溶液ではテープ状のマイクロファイバーが生成することを確認した。同じ高分子を用いても濃度の違いにより劇的に構造が変化することが明らかとなり、ナノ/マイクロ構造体の作り分けを可能とする現象といえる。

#### (2) ナノファイバー生成条件の探索

「凍結乾燥法」により様々なナノ/マイクロ構造体が生成し得ることが3-1より明らかとなった。その中で、特にナノファイバーは高い比表面積を有するため、フィルターや触媒担持体として産業利用上重要であると考えられる。そこで、2-2に示す高分子種について濃度0.1~0.5wt%の範囲で網羅的にナ

高分子溶液濃度 (wt%)	5.0	3.0	2.0	1.5	1.0	0.5	0.1
高分子材料							
PVA (Mw 120000)	←→ マイクロファイバー		←→ ナノファイバー				
PVP (Mw 360000)	←→ マイクロファイバー		←→ ナノファイバー		←→ ナノ粒子		
PVP (Mw 5000)	←→ マイクロファイバー		←→ ナノファイバー		←→ ナノ粒子		
SPG (Mw 150000)	←→ シート		←→ ナノファイバー				

図2 凍結乾燥法により生成するナノ構造と高分子種、溶液濃度の相関

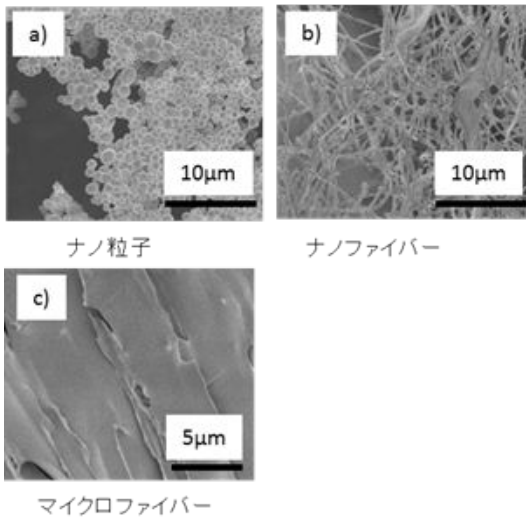


図3 異なる濃度の PVP 溶液から作製されたナノ構造体の SEM 画像: a) 0.5wt%, b) 1.5wt%, c) 5.0wt%

ノファイバー生成材料を探索した。その結果、PVP、PEO、SPG、PVA、グアーガム、キサンタンガムがナノファイバーを生成することが明らかとなった。これらの分子構造には共通点は見られない。強いて言えば、水溶性の高い合成高分子、または剛直性の高い多糖類の2群がナノファイバー生成に適した素材ではないかと推測される。なお、分子量はナノ/マイクロ構造体生成には影響を与えないことが示唆された。得られたナノファイバーの代表例を図4に示す。図4a), b) は SPG から作製したナノファイバーを示す。低倍率の SEM 画像からはナノファイバーが視野全体にわたり発達していることが分かる。また、拡大図からは、繊維径が直径 150nm でそろっていること、こぶや太さムラが少ない繊維であることが確認された。図4c) には PEO により作製したナノファイバーを示すが、やは

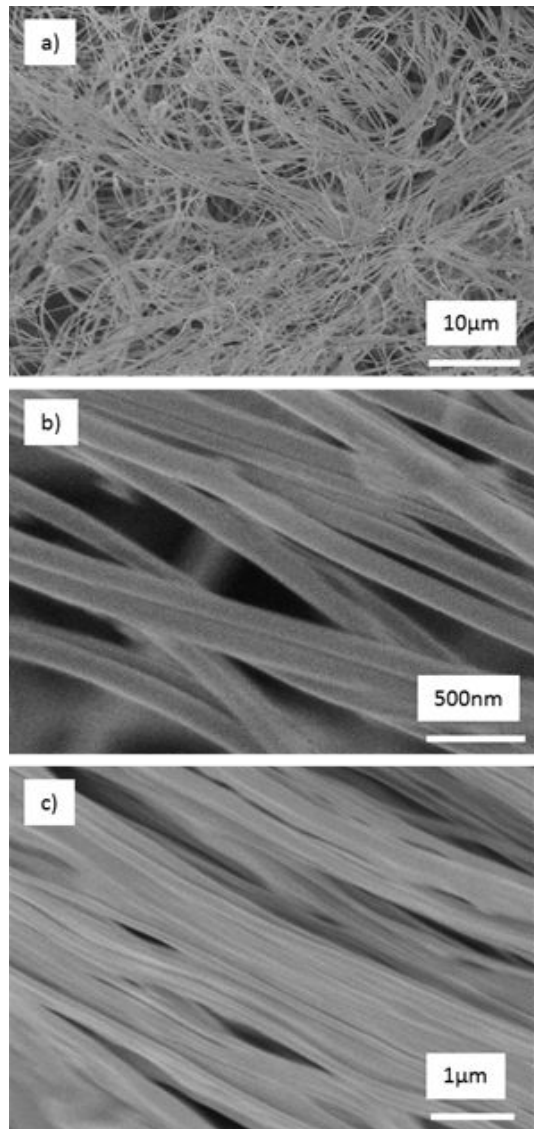
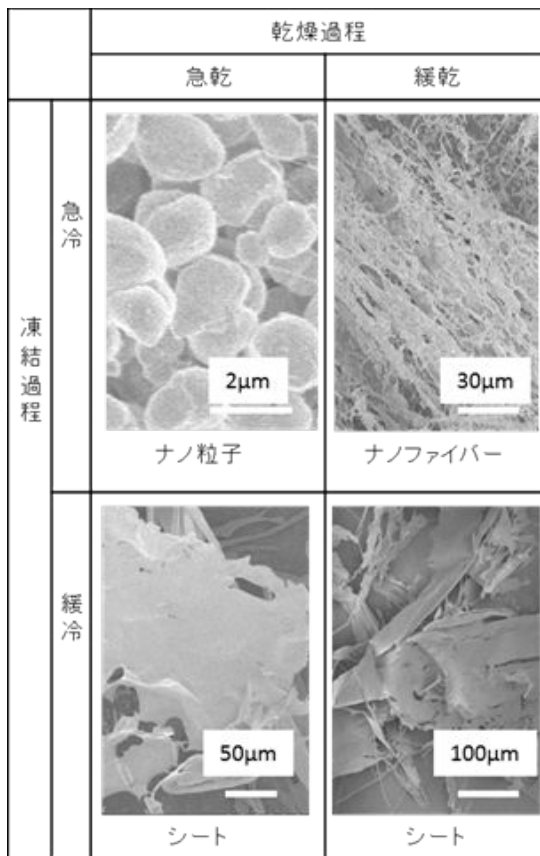


図4 凍結乾燥法により生成するナノファイバー: a) SPG 0.5wt% (低倍率), b) SPG 0.5wt% (高倍率), c) PEO 1.0wt%

り繊維径約 200nm の均一な繊維が生成していることが確認された。

### (3) ナノファイバー生成に及ぼす凍結・乾燥条件の影響

次に、凍結乾燥条件がナノファイバー生成に及ぼす影響について検討を行った。具体的には凍結速度、乾燥速度(減圧度)を変えて生成するナノ構造体の評価を行った(各過程の速度の定義は図5を参照)。PVAの例を図5に示す。これによると凍結過程を「急冷」した場合、ナノ粒子やナノファイバーといった微細な構造が生成するが、「緩冷」した場合は数µmの厚みを持つシート構造が生成した。凍結速度がナノ構造に影響を与える原因としては、水溶液が凍結する際の氷晶の発生・成長が変わることが考えられる。即ち、緩やかに凍結した場合、水溶液中では少数の氷晶が大きく成長し凍結に至ると考えられる。そのため、水溶液中の高分子は氷晶の生成により押しのけられ高濃度に濃縮され



急冷: 液体窒素にて5分以内に凍結  
 緩冷: フリーザーで30分以内に凍結  
 急乾: 減圧度1.5 Pa、常温で真空乾燥  
 緩乾: 減圧度10 Pa、常温で真空乾燥

図 5 凍結、乾燥の条件がナノ構造に及ぼす影響: PVA 0.5wt%

ることになる。これを凍結乾燥すると粗く大きな構造が生成する。これに対し、「急冷」すると小さな氷晶が数多く生成することになり、これに沿う形で高分子もきめ細かな構造が生成されることが考えられる。また、乾燥時の真空度を高めると繊維から粒子への変化が誘起されることが示唆された。この原因は今のところ明らかではないが、乾燥速度の違いにより高分子の配向が変わる可能性が挙げられる。従って、凍結乾燥法によるナノ構造体製造においては、原料となる高分子の構造のみならず、凍結・乾燥条件の制御が重要であることが明らかとなった。なお、3-1、3-2 で行った実験は全て「急冷」-「緩乾」の条件で統一していることを補足する。

#### (4)まとめ

本研究では、希薄な高分子水溶液を凍結乾燥することで、ナノ粒子やナノファイバーといったナノ構造体の作り分けが可能であることを示すことが出来た。そのためには、高分子の種類、濃度といった材料面の因子、及び凍結速度や乾燥速度といった環境面の因子、という2つの要因をコントロールすることが重要である。また、「凍結乾燥法」に

より汎用的な高分子を用いてナノファイバーを製造することに成功した従って、本法で作製されるナノファイバーはフィルターや触媒担持体のみならず、食品関連、化粧品関連など新たな分野への応用が期待される。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

木村 太郎、内山 直行、齋田 真吾、岡 美早紀、凍結乾燥法を用いる新規ナノ構造体製造技術、福岡県工業技術センター研究報告、査読有、24巻、2014、pp. 1-4

〔学会発表〕(計4件)

発表者: 木村 太郎、内山 直行、齋田 真吾  
 表題: 凍結乾燥法を利用したナノ/マイクロ構造体の創製  
 学会名: 日本化学会第95春季年会  
 発表年月日: 2015年3月29日  
 発表場所: 日本大学(千葉県・船橋市)

発表者: 木村 太郎、内山 直行、齋田 真吾、岡 美早紀  
 表題: 凍結乾燥法を利用した多糖類ナノファイバーの作製  
 学会名: 第23回ポリマー材料フォーラム  
 発表年月日: 2014年11月6日  
 発表場所: 奈良県新公会堂(奈良県・奈良市)

発表者: 木村 太郎、内山 直行、齋田 真吾、岡 美早紀  
 表題: 凍結乾燥法を利用した無機ナノファイバーの簡易製造法  
 学会名: 第63回高分子討論会  
 発表年月日: 2014年9月24日  
 発表場所: 長崎大学(長崎県・長崎市)

発表者: 木村 太郎、内山 直行、齋田 真吾、岡 美早紀  
 表題: 凍結乾燥を利用したナノ構造体の製造  
 学会名: 第63回高分子学会年次大会  
 発表年月日: 2014年5月28日  
 発表場所: 名古屋国際会議場(愛知県・名古屋市)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: ポリマー繊維構造体及びその製造方法並びに複合繊維構造体  
 発明者: 木村 太郎  
 権利者: 福岡県  
 種類: 特許  
 番号: 特開2014-152424  
 出願年月日: 平成25年2月12日  
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.fitc.pref.fukuoka.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木村 太郎 (KIMURA, Taro)  
福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・専門研究員  
研究者番号：40416491

### (2) 研究分担者

内山 直行 (UCHIYAMA, Naoyuki)  
福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・研究員  
研究者番号：10502247

齋田 真吾 (SAITA, Shingo)  
福岡県工業技術センター・化学繊維研究所・研究員  
研究者番号：20502248