

エレクトロスピンニング法により生成したナノファイバー被膜による予冷時間短縮の効果

Effects of Pre-cooling time reduction by Nanofiber Film generated using Electrospinning method

◎川島 紘毅¹ (静大院), 吹場 活佳¹ (静大院), 小野 貴良¹ (静大院), 十川 悟² (早大院)

◎Hiroki KAWASHIMA¹, Katsuyoshi FUKIBA¹, Takara ONO¹, Satoru TOKAWA²

¹Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Shizuoka University

²Department of Applied Mechanics and Aerospace Engineering, Graduate School of Fundamental Science and Engineering, Waseda University

Key words : Cryogenic fluid , Pre-cooling , Boiling heat transfer , Electrospinning method , Nanofiber

NOMENCLATURE

m	: Mass	[g]
x	: Distance of collector and needle tip	[mm]
ρ	: Density	[kg/m ³]
V	: Volume	[m ³]
V_a	: Applied voltage	[V]
v	: Solution of release rate	[mL/h]
A	: Heat exchange area	[m ²]
c	: Specific heat	[J/(g · K)]
Q	: Heat exchange amount	[W]
q	: Heat flux	[W/m ²]
T_w	: Temperature	[°C]
t_a	: Application time	[s]
t_c	: Pre-cooling time	[s]
Δt	: Sampling period	[s]

1. 序論

1.1 極低温流体の利用と問題

絶対零度に近い低温の流体を「極低温流体」と呼ぶ。極低温流体には液体ヘリウム (LHe) や液体水素 (LH₂), 液体酸素 (LOX), 液体窒素 (LN₂) 等があり, 医療分野から宇宙分野, 食品分野に至るまで幅広く利用されている。宇宙分野においては, ケロシン以上の比推力を持つ燃料である液体水素 (LH₂) や酸化剤としての役割を持つ液体酸素 (LOX) が液体燃料ロケットで利用されている。ロケット打ち上げの際, 液体水素貯蔵タンクから配管系に液体水素 (LH₂) を圧送し, ロケット燃料タンクに燃料を充填させるが, この一連の作業には「予冷」と呼ばれる操作が必要である。配管系は常温であるため, そこに極低温流体を流入させると, 温

度差のために沸騰・蒸発が起こり, 極低温流体を流入させるのに時間がかかる。これを防ぐために, 予め少量の極低温流体を流入させることで配管系の冷却を行うのが「予冷」である。この操作には極低温流体を使用するので, コストがかかると同時に時間がかかる。もしも予冷時間を短縮させることが出来れば, 打ち上げコスト削減や運用の効率化が可能となる。

1.2 ナノファイバーによる予冷時間短縮

予冷時間短縮を行う上で, 極低温流体の性質や極低温環境下での沸騰を伴う伝熱現象の理解が必要である。近年, 沸騰伝熱を促進させる研究が盛んに行われており, その一つにナノファイバーを伝熱面に生成することで, 沸騰伝熱を促進させる研究がある。Sahu^らは銅表面にナノファイバーを生成し, 沸騰実験を行ったところ, 沸騰伝熱を促進できたと報告している。その理由として, ナノファイバーの微細な構造が沸騰伝熱を促進させる発泡点と気泡の細分化の二つの機能を発揮したことで促進したと報告している。しかし, この研究は, 極低温環境下での沸騰実験ではないため, ナノファイバーが極低温環境下でどのような挙動を示すかは不明である。そこで本研究では, 液体燃料ロケットの予冷時間短縮を目的とし, ナノファイバー生成技術の一つであるエレクトロスピンニング(以後 ES と略記)法により, 伝熱面にナノファイバーを生成することで沸騰伝熱促進の効果を検証する。また, ES の印加時間を変化させることで, 膜を厚くした時の影響の調査も加えて行う。なお, この研究は基礎研究のため, 配管にナノファイバーを生成して強制対流下で実験を行うのではなく, 銅板表面にナノファイバーを生成して自然対流下で実験を行う。

2. 実験内容

2.1 エレクトロスピンニング

本実験で使用する溶媒であるポリビニルアルコール（以後 PVA と略記）の物性値を Table.1 示す。PVA は、分子中に多くのヒドロキシ基(-OH)があることから、非常に親水性が高い。そして、冷水には溶けにくく、温水に可溶性性質がある。PVA を使用する理由としては、ES 実験が簡易かつ低価格で行えることと親水性が高いからである。伝熱面に親水性コーティングを施すことで、沸騰伝熱が促進される先行研究があることから、PVA は伝熱促進に適した高分子だと言える。

ES 法の装置の概略図を Fig.1 に示す。なお、紡糸の最適条件を把握するために、30×30 mm の正方形の厚さ 0.3 mm の銅板を用いた予備実験を行い、予備実験により特定した最適条件において冷却実験用の 50×50 mm の正方形の厚さ 6 mm の銅にスピニングを行う。Fig.1 のように、コレクターの銅をアースに接続する。シリッジポンプにセットされたシリッジには 21 G のニードルを取り付け、ニードルには高電圧装置のプラス極を取り付ける。ニードルの針先にプラスの高電圧を印加させると、マイナスに帯電している銅板に溶液が引き寄せられる。溶液の表面張力が静電引力より小さくなると、溶液流が噴射し、溶液流が細くなることで、静電引力がさらに増し、溶媒が揮発されることで銅表面にナノファイバーが生成されるのである。なお、高電圧を用いるが、電流は小さいのでエネルギー消費量は小さい。ES の時間計測はストップウォッチで行い、温度と湿度の計測は湿温度計を用いて行う。実験後は、コレクターである銅板をイオンスパッターにて白金コーティングを施し、走査型電子顕微鏡 (SEM) で高倍率観察を行う。なお、白金コーティングを行う際、30×30 mm の銅板では装置に入らないため、15×15 mm に切断する。銅の物性値を Table.2 に示す。

2.2 冷却実験

2.2.1 冷却実験用装置

Fig. 2 に示すように、冷却実験用装置の被冷却材は伝熱面積 50×50 mm、厚み 6 mm の銅板であり、周囲を発泡スチロールで断熱している。発泡スチロールと被冷却材の接着には、コニシ社製のバスボンド Q を用いる。バスボンド Q は成分がシリコーン樹脂 100% の化学反応形充填剤であり、密着性に優れておりカタログ上の耐温度範囲が 150 ~ -40 °C である。絶対零度に近い飽和温度である極低温流体に耐えることができないように思えるが、予備実験においてその有用性を確認

している。また、温度計測のために被冷却材の側面に直径 1 mm、深さ 15 mm の穴をあけ、CHINO 製の被膜 T 型熱電対 (SCHS1-0) を高熱伝導率の接着剤である COM・INSTITUTE 製の 1 液室温硬化型・放熱用接着剤 COM-G52 で接着を行う。COM-G52 の熱伝導性は 4.22 W/m・K と他の接着剤の倍以上であることから、温度計測をより正確に行うことができ、また接着強さは 1.3 N/mm² とあるが、念のために実際に接着を行った所、十分な接着ができることを確認している。また、耐温度範囲が -40 ~ 300 °C とあるがこれもバスボンド Q の検証実験と合わせて行ったところ、極低温環境下においても問題なく接着していた。冷却実験用装置は発泡スチロールと被冷却材で構成されているので軽く、実験中に浮力により浮いてくる。そこで、アルミニウムのコーナー材、ポリカーボネートの板、銅を用いて重りフレームを作成し、冷却実験用装置に取り付けた。

Table. 1 Physical property values of PVA

Name	Molecular formula	Molecular weight	Boiling point
Polyvinyl alcohol	(C ₂ H ₄ O) x	44.05 [g/mol]	-14.5 [°C]

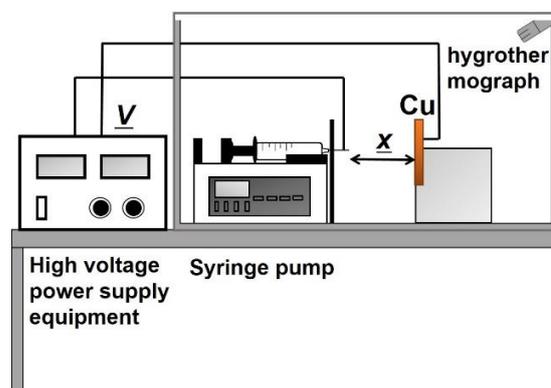


Fig. 1 Schematic view of the ES setup

Table. 2 Physical property of copper

Density [g/cm ³]	Mass [g]	Area [cm ²]	Specific heat [J/g・K]
8.94	134.1	25	0.379

2.2.2 実験条件と方法

本実験の条件を Table.3 に示す. ES には多くのパラメータが存在し, 条件パターンは無数に存在する. よって, 目視と SEM 観察の結果でスピニングがきちんとできていると判断した印加電圧, 溶液の放出速度, 針先と銅の距離の値を変えずに印加時間のみを変化させた時の効果を調査する. また, ES 実験で使用する PVA の濃度は 8 wt% であり, 本研究では濃度を変化しての効果を検証していない.

冷却実験の概略図を Fig. 3 に示す. ポリプロピレン容器の下には断熱のために, 発泡スチロールをひいている. また, 本研究では液体燃料ロケットに用いられる液体水素や液体酸素ではなく, 安全面とコスト面を考慮して飽和温度-196.0 °Cの液体窒素 (LN₂) を用いる. ポリプロピレン容器に LN₂ を充填して, 冷却実験用装置を導入し, その時の温度変化と極低温流体の飽和温度までの時間を, サンプリングレート 10 Hz (= 0.1 s) で計測する. 冷却後は, 伝熱面温度が室温に戻るのを待つ. なお, 再現性については, 各条件 3 回繰り返し実験を行うことで確認する. 熱流束については, 銅内部は温度分布がなく一様であると仮定する集中熱定数系近似により, Eq. (1) を用いて算出する. また, 過熱度 ΔT は, Eq. (2) に示した伝熱面温度 T_w と極低温流体の飽和温度 T_{sat} との差で求めた.

$$q = \frac{Q}{A} = \frac{mc \, dT}{A \, dt} \quad (1)$$

$$\Delta T = T_w - T_{sat} \quad (2)$$

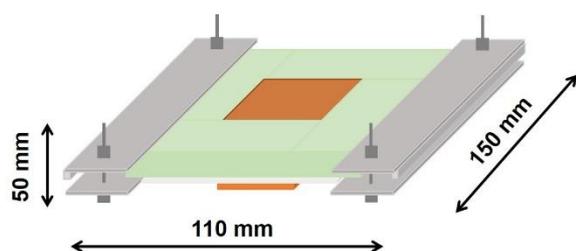


Fig. 2. Dimension of the test object

Table. 3 Experimental conditions

Case 1	Bare copper
Case 2	Application time 300 [s]
Case 3	Application time 600 [s]
Case 4	Application time 900 [s]

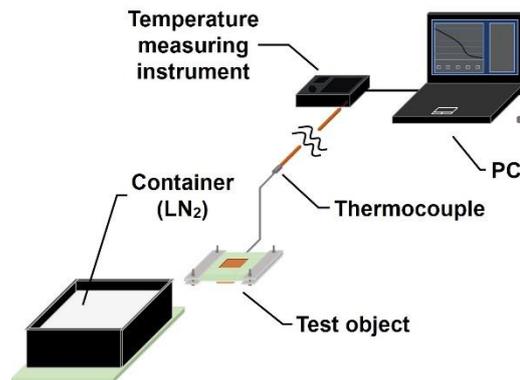


Fig. 3 Overview of test apparatus

3. 実験結果

3.1 ナノファイバーの生成

8 wt% の PVA を用いて Table. 4 に示した条件でスピニングを行った. その時の表面画像, SEM 画像を Fig. 4 に示す. 印加電圧, 電極間距離, 送液速度の数値を固定し, 印加時間は 300 s とした.

Fig.4 (a) (b) において, 上手くナノファイバーを生成できていない. この問題に関しては, 湿度が高い事が考えられる. 角前ら¹⁴⁾によると, 湿度が低い時には乾燥が速く進むため, 粘度上昇により形状は安定するものの, 伸長変形し難くなるため繊維径が大きくなる. 逆に湿度が高いと, 揮発が難しくなるため粘度上昇が遅くなり繊維径は小さくなるが形状が不安定になると報告している. No. 1 と No. 2 の湿度は 60 % 以上と高く, 角前らの湿度が高いと形状が不安定になるという報告と一致している. その後, 湿度が 60 % 以上の条件下でスピニングを行っても, 銅表面は Fig. 4 (a) (b) と同様に白くナノファイバーで覆われることはなく, 上手くスピニングを行えなかった. そこで, 湿度を 30 % 台に設定し, スピニングを行うと Fig. 4 (c) のように銅表面全体が白く覆われた. SEM 画像においても繊維径 200 ~ 500 nm のナノファイバーが生成できていることから湿度を低くすることで形状が安定化できることが立証された. また, 粒子状のビーズ構造が生成していない. ビーズはナノファイバーの力学的強度の低下を招き, その原因は Rayleigh 不安定性によって起こると Weiwei ら¹⁵⁾は報告している. Rayleigh 不安定性とは, 空気中や真空中において円柱状の液体が表面張力の効果により, 噴流の周長に応じた特定の擾乱が起こる現象のことである. 水道の蛇口やシャワーなどから出る噴流において, 蛇口付近やシャワーノズル付近では円形状の液体だが, 噴流の先に行くほど徐々に水滴になるのはこの現象によるものである. そして,

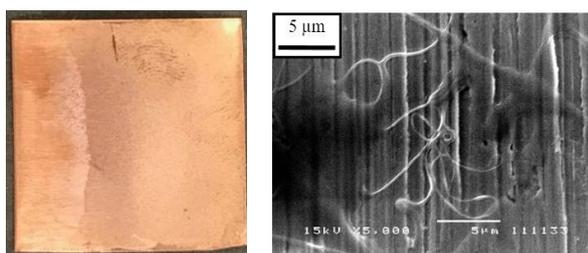
Rayleigh 不安定性は粘度を高めることによって抑制されることが報告されている。このことから、本研究で考えられることは、10 kV の高電圧条件により溶媒が揮発され、溶液の濃度上昇が早く起きたため、Rayleigh 不安定性を抑制し、スピニングがきちんとできたと考えられる。

生成したナノファイバー量を定量的に評価するために、銅板 (伝熱面積 30×30 mm, 厚さ 0.3 mm) に No. 3 と同じ条件で 30 分間スピニングを行い、AND 社製の上皿電子天秤 (GX-200) で測った。30 分間で 3 mg という結果となったので、 1 mm^2 当たり $1.11 \times 10^4 \text{ mg/mm}^2 \cdot \text{min}$ となる。厚さに関しては、SEM 画像から繊維径が 200 nm ~ 500 nm であることから、約 $3 \mu\text{m}$ である。以上より、これら予備実験の結果を踏まえて、No. 3 の条件で銅板 (伝熱面積 50×50 mm, 厚さ 6 mm) に ES を行う。

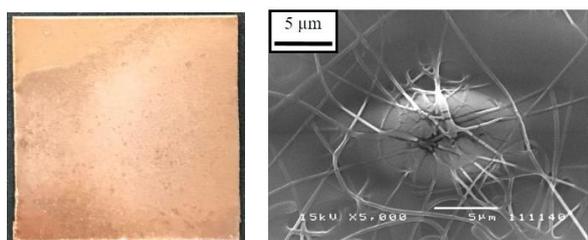
Table. 4 Electrospinning conditions

Number	Temperature [°C]	Humidity [%]	Voltage [V]
No. 1	25.2	68.0	10
No. 2	24.6	61.0	
No. 3	21.4	32.4	

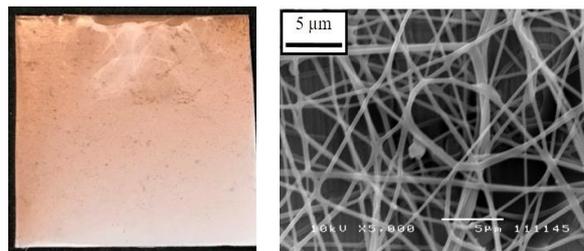
Distance [mm]	Feeding velocity [mL/h]
80	0.6



(a) No. 1



(b) No. 2



(c) No. 3

Fig. 4 Nanofiber images

3.2 ナノファイバーの効果

それぞれの冷却曲線を Fig. 5, 沸騰曲線を Fig. 6 に示す。まずは、裸銅 (Case 1) の結果を用いて、沸騰現象の説明を行う。予冷時間は、伝熱面温度が $0 \text{ }^\circ\text{C}$ を下回った時点と定義し、温度勾配の値が 0.1 K/s より小さくなるまでの時間と定義した。Fig. 5 の $0 \sim 130 \text{ s}$ までに見られる緩やかな曲線部分が、膜沸騰領域である。膜沸騰領域では、伝熱面上に蒸気層が生成されているため、熱伝達率が小さい。そしてその後、急激に温度低下している部分が、膜沸騰域と核沸騰域とが混在している遷移沸騰域である。この沸騰域では、部分的には蒸気層が形成されながらも、気泡が成長する。そしてその後、核沸騰域に遷移する。蒸気層が完全に無くなったことで、伝熱面と極低温流体とが直接接触するので、熱伝達が良くなり、伝熱面温度が液体窒素の飽和温度に至る。なお、Case 1 の予冷時間は、138 s である。

次に、ES 法によりナノファイバーを生成した伝熱面 (Case 2 ~ Case 4) の予冷時間への影響について裸銅 (Case 1) と比較して、考察を行う。ナノファイバーを伝熱面に生成することで、予冷時間が大幅に短縮されており、Case 2 では 48.6 s, Case 3 では 57.4 s, Case 4 では 60.9 s であった。なお、それぞれの精密度が 6.2 s, 4.7 s, 8.1 s である。ナノファイバーを伝熱面に生成することで予冷時間は早くなったが、ES の印加時間が長くなることに比例して、予冷時間の短縮効果が 16% 減少している。これは、ナノファイバーの高密度化に伴って空隙が発泡点として機能できなかった可能性がある。Fig. 4 (c) に見られるファイバー間の空隙率の場合、Fig. 7 のようにナノファイバーは発泡点として、また、離脱気泡を細分化する機能を発揮する。しかし、印加時間を長くするとファイバー間の空隙率が小さくなるので、それらの機能が発揮せずに断熱層のパラドクス効果⁴⁾のみ発揮されるのである。なお、600 s と 900 s における SEM 画像は諸事情により取得ができなかったため詳細な構造は不明である。

Case 2 の 1 回目の冷却実験後、装置を室温で自然乾

乾燥させていたところ、凝縮により発生した水滴にナノファイバーが溶ける現象が起こった。これはPVAの水溶性という性質に起因すると考える。しかし、ナノファイバーは液体窒素に触れても瞬間的に溶けずに機能していたことを考慮すると、極低温下では溶けないという知見は得られた。

以上の理由から、同じ装置を用いて再現実験を行うことができなくなった。そこで、同じ条件の装置を複数製作することで、再現性を確かめた。また、この実用的な用途展開を考える上での大きな問題を打開すべく、不溶化を試みた。

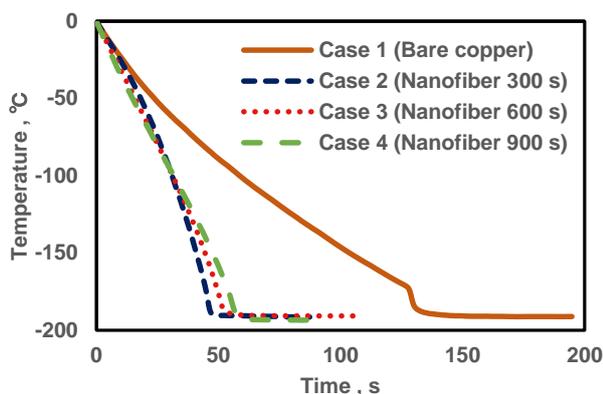


Fig. 5 Cooling curves of nanofiber

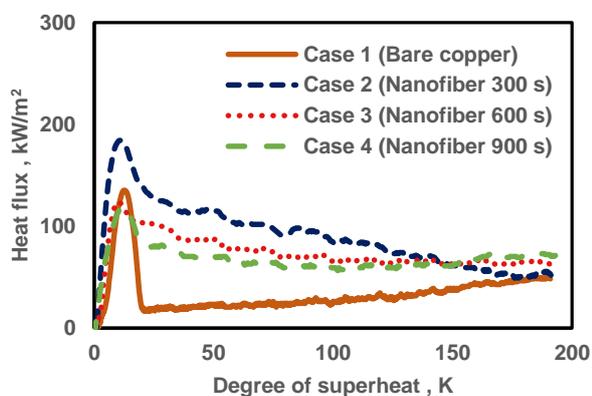


Fig. 6 Boiling curves of nanofiber

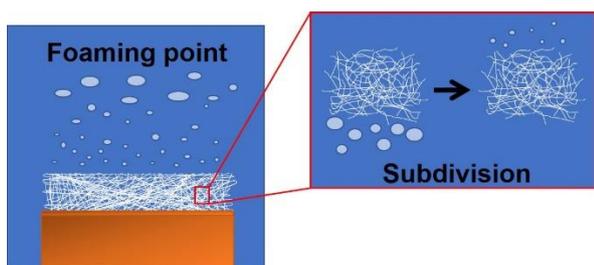


Fig. 7 Functions of the nanofiber

3.3 ナノファイバーの不溶化

3.3.1 スパッタリング

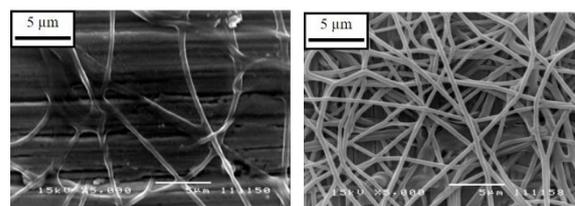
ナノファイバーの構造を維持することができ、なおかつ方法が単純であることを考え、スパッタリングに着目した。スパッタリングは本研究において、ナノファイバーの詳細な構造を把握する際に用いた処理である。この処理を行うことで、絶縁試料に導電性を付加させられるので、電子顕微鏡での観察を行うことができる。なお、本研究で使用した材料である白金以外に、銅、クロム、銀、チタンなどがある。

以下にスパッタリングの原理を示す。

- 1) 全体を真空状態にして、試料と材料の間に電圧をかける。
これにより、電子やイオンが高速移動し、材料に衝突する。
- 2) 衝突したイオンは、ターゲットの粒子をはじき飛ばす。
- 3) はじき飛ばされた材料の粒子が試料に衝突し、膜が形成される。

以上のことから、スパッタリングにより、ナノファイバー上に白金薄膜を形成させることで、構造は保たれて、水に溶けないのではという仮説を立てた。この仮説を立証するために、予冷時間がもっとも早かったCase 2の表面、Case 2の条件でES実験を行った後にスパッタリングを行った表面にそれぞれ水を付加させた。その時のSEM画像をFig. 8に示す。ナノファイバーのみの場合、水を付加させることでFig. 8 (a)のように、構造が壊れることが確認できる。なお、この条件は水を付加させた後に、スパッタリングをしてSEM観察を行っている。対して、ナノファイバー表面に白金薄膜をスパッタリングすることで、Fig. 8 (b)のようにナノファイバーに耐水性を付加させることができた。また、親水性を高めることもできた。

以上の結果から、ナノファイバーを生成後にスパッタリングを行うことで、不溶化ができることがわかった。



(a) Nanofiber (b) Sputtering nanofiber

Fig. 8 Insoluble treatment

3.3.2 スパッタリングの効果

次に、冷却実験を行うことで、予冷時間への影響を調査した。なお、スパッタリングの白金薄膜の厚さは150 nm である。スパッタリングを行った Case5 の冷却曲線を Fig. 9 に、沸騰曲線を Fig. 10 に示す。また、裸銅の Case 1, 予冷時間がもっとも早かった Case 2 の結果も合わせて示す。Case 5 の予冷時間は 130 s, 精密度が 0.7 s であった。予冷時間の削減効果が Case 1 と比較して 6% 減少, Case 2 と比較して 65% 増加している。Fig. 10 では、ナノファイバーの沸騰曲線には確認できなかった MHF 点が存在し、さらに熱流束が増加している。冷却実験後、ナノファイバーの構造は水に溶けることなく、保たれていることが確認できた。しかし、スパッタリングすることで予冷時間が遅くなった。この原因として 2 つの可能性が考えられる。1 つは断熱層のパラドクス効果が消えた可能性がある。西尾ら⁵⁾によると、最適な膜厚の断熱層上に裸銅薄膜を付加させると、裸銅の冷却時間に戻ると述べている。もう 1 つは白金薄膜の膜厚が厚すぎたため、ナノファイバーの微細な構造が部分的に埋もれた可能性がある。これにより、部分的にナノファイバーの空隙が発泡点となったことで Case 1 より予冷時間が早くなったと考える。

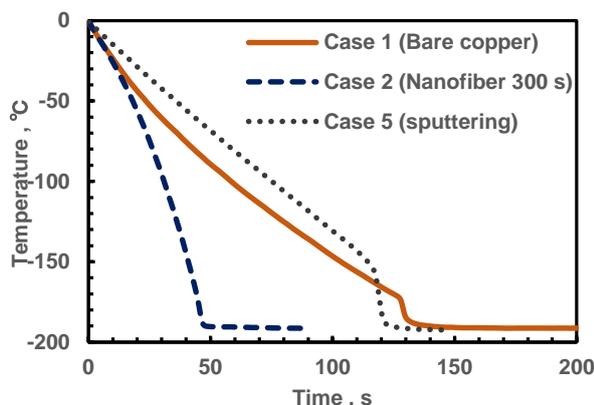


Fig. 9 Comparison of three cooling curves

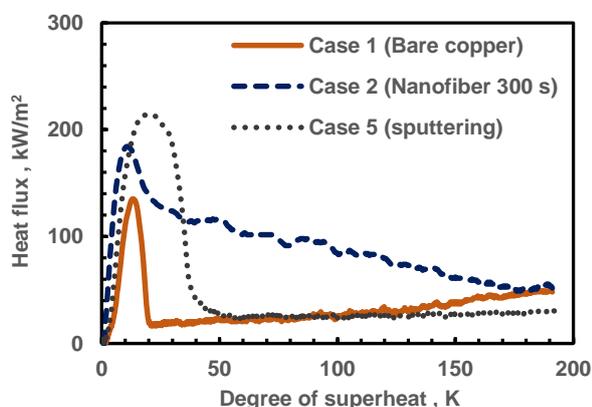


Fig. 10 Comparison of three boiling curves

4. 結論

本研究では、伝熱面に生成したナノファイバーが予冷時間に与える影響を調査するために、液体窒素を用いてプール沸騰実験を行い、以下の知見を得た。

- i. ナノファイバーは、熱伝達性能を向上させ、予冷時間を大幅に短縮させることがわかった。
- ii. エレクトロスピニング法の印加時間の増加に伴って、ナノファイバーの高密度化が起こり、空隙率が小さくなって断熱層として機能するので、予冷時間が長くなる。
- iii. 冷却実験後、ナノファイバーは凝結により生じた水滴により溶けてしまうが、白金スパッタリングを行うことで、ナノファイバーを不溶化できる。
- iv. 白金スパッタリングでナノファイバーを不溶化できるが、予冷時間短縮の効果が発揮できなくなる。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP17H03479 の助成を受けたものです。

REFERENCES

- 1) Rakesh P. Sahu, Sumit Sinha-Ray, Suman Sinha-Ray, Alexander L. Yarin, International journal of Heat and Mass Transfer 87 pp.521-535 (2015)
- 2) 角前 洋介, 杉本 昌隆, 谷口 貴志, 小山 清人, エレクトロスピニングにおける紡糸条件と変形挙動の関係, プラスチック成形加工学会誌 21 巻 10 号 pp.627-632 (2009)
- 3) Weiwei Zuo, Meifang Zhu, Wen Yang, Hao Yu, Yanmo Chen, Yu Zhang, Experimental study on relationship between jet instability and formation of beaded fibers during electrospinning, Polym.Eng.Sci.45 pp.704-709 (2005)
- 4) 西尾 茂文, 田中 宏明, 微小重力場での飽和プール沸騰における気泡排出と限界熱流束の促進, 日本機械学会論文集 (B 編) 66 巻 642 号 pp.533-538 (2002-2)
- 5) 西尾 茂文, 芹沢 良洋, 表面付加層の熱伝導性を利用した極小熱流束点温度の制御, 日本機械学会論文集 (B 編) 53 巻 487 号 pp.1061-1064 (1987)