

電界紡糸法によるナノファイバーの製造技術

佐藤嘉洋^{*1}、西村美郎^{*1}

Development of Nanofiber Made of Electrospinning

Yoshihiro SATO^{*1} and Yoshirou NISHIMURA^{*1}

Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*1}

電界紡糸法は繊維径数 100nm 程度の一般にナノファイバーと呼ばれる繊維が比較的容易に作製できる方法である。本研究では、代表的な生分解性プラスチックである P L A、P C L、P B S に対し、ポリマー/クロロホルム溶液を調製し、電界紡糸試験を行なった。ポリマー溶液濃度を変化させ、形態観察を行った結果、いずれのポリマーも低濃度では、半球状~粒子となり、濃度の増加とともに、繊維径約 100~300nm 程度のナノファイバーが形成し始めた。更に濃度が増加すると、繊維径約 10~20 μ m 程度の繊維が出来ることが分かった。

1. はじめに

最新技術のキーテクノロジーの一つとして、ナノテクノロジーが上げられている。そのうちナノファイバー（繊維径が数 100nm 程度）は、大きな比表面積を有し、ナノサイズ特有の性質を持つことから、高性能センサーや機能性フィルターとして、様々な分野で応用が期待されている¹⁾²⁾。

そうした中、電界紡糸法は、比較的容易にナノファイバーを製造できることが知られており、各種ポリマーについて研究されている³⁾⁴⁾。

電界紡糸法は、原料ポリマーを溶解したポリマー溶液に高電圧を印加すると、チャージした溶液が分裂し溶媒が蒸発して、アースをとったターゲットにナノファイバーが捕集されることを利用した方法である⁵⁾。

本研究では、試料として生分解性プラスチックに着目し、電界紡糸試験を行った。生分解性プラスチックは、土壌の微生物の働きにより水と二酸化炭素に分解されるため、環境への負荷を減らすことができる材料である。その特性を活かし、農業用資材や生体吸収性材料等への分野に使用されている。

具体的には、代表的な生分解性プラスチックであるポリ乳酸（P L A）、ポリカプロラクトン（P C L）またはポリブチレンサクシネート（P B S）の各ポリマー溶液を低濃度から高濃度まで変化させ、電界紡糸試験を行い、得られたファイバーの形状を観察した。

2. 実験方法

2.1 電界紡糸装置

中部マシン(株)製の電界紡糸装置を使用し(写真1)、ポリマー溶液を入れたシリンジを定速で押し出し、ナノファイバーを作製する。

印加電圧 20 kV

ノズル - ターゲット間隔 12cm

押出量 50 μ l/min

使用針 27G

2.2 試料

樹脂 ポリ乳酸（P L A）

ポリカプロラクトン（P C L）

ポリブチレンサクシネート（P B S）

溶媒 クロロホルム

試料濃度 2.5、5、7.5、10、12.5、15、20%

2.3 繊維形状観察

電子顕微鏡 J S M5200（日本電子(株)）により、得ら

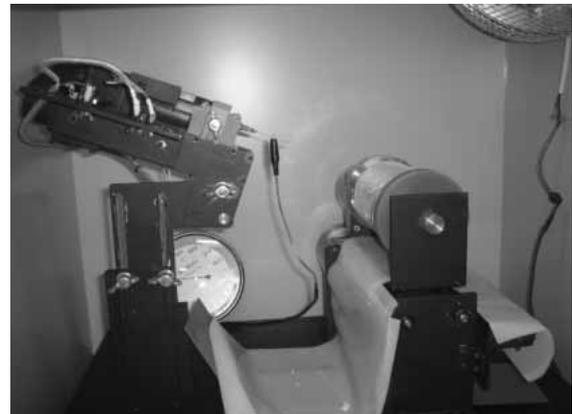


写真1 電界紡糸装置（中部マシン(株)製）

^{*1}三河繊維技術センター 加工技術室

れた繊維形状を観察した。

3. 実験結果及び考察

代表的な生分解性プラスチックである P L A、P C L、P B S に対し、電界紡糸試験を行った。溶媒にはクロロホルムを使用し、低～高濃度のポリマー溶液を調製した。

これを 1 ml シリンジに注入後、シリンジ先端に 20kV の電圧を印加した。電界紡糸により飛散したポリマーをアースをとったターゲットドラムに捕集し、電子顕微鏡で観察した。

3.1 ポリ乳酸

P L A 溶液濃度を 2.5～15% まで、変化させた試料を **写真 2** に示す。

2.5% では、直径 10～20 μm 程度の粒子が観察された。また、隣接した粒子同士が接着したように連続体を構成している。これは、ターゲットに捕集されるまでに溶媒が蒸発しきれなかったため、ターゲット上で粒子同士が接着したものと考えられる。

5% になると、ビーズ状となった粒子とともに繊維径約 100～300nm 程度のナノファイバーが観察されはじめる。

7.5% では、ビーズ部がなくなるとともに、連続した直径 10 μm 程度の太い繊維と繊維径約 100～300nm 程度のナノファイバーが観察された。

10% 以上で、繊維径が増加し始め、15% では直径 20 μm 程度になった。

さらに高濃度の 20% では、電界紡糸をすることができなかつた。これはポリマー溶液粘度が高すぎたためと考えられる。

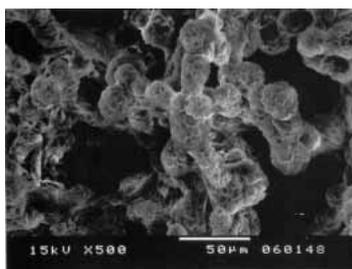
これらの結果から、今回の電界紡糸条件 (印加電圧: 20kV) では、P L A 溶液濃度 7.5～10% が最適繊維化条件と考えられる。

3.2 ポリカプロラクトン

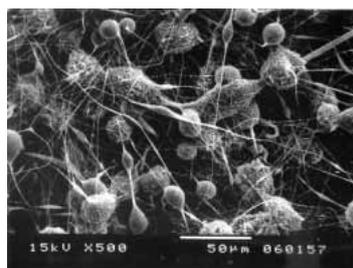
P C L 溶液濃度を 2.5～15% まで、変化させた試料を **写真 3** に示す。低濃度試料である 2.5% では、半球状の形態をとった。また、P L A、P B S と異なり、2.5% という低濃度においても、P C L ではナノファイバーが僅かではあるが、観察された。これは、ターゲット間距離や雰囲気温度を検討することで、より低濃度領域での繊維化が可能であることを示唆している。低濃度領域では、繊維径をより細くすることが可能となるため、ナノファイバーの作製に関しては有利に働く。

5% 試料では、繊維径が約 100～300nm 程度のナノファイバーとビーズ部が混在した状態となる。更に 7.5% 試料になると、このビーズは観察されなくなり、繊維径 100nm～1 μm 程度の比較的、均一な細い繊維形状を得ることができた。この試料濃度前後が、今回の電界紡糸条件では P C L の最適な繊維化条件であることが分かった。

10% までポリマー濃度を向上させると、繊維径 10 μm 程度の太い繊維が現われはじめ、更に 15% では繊維径が 20 μm 程度になる。



2.5%



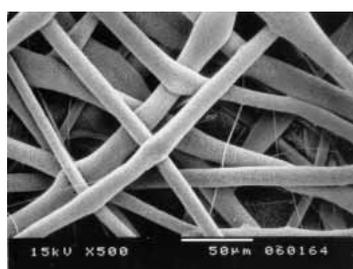
5%



7.5%



10%



12.5%



15%

写真 2 P L A / クロロホルム溶液 ($\times 500$)

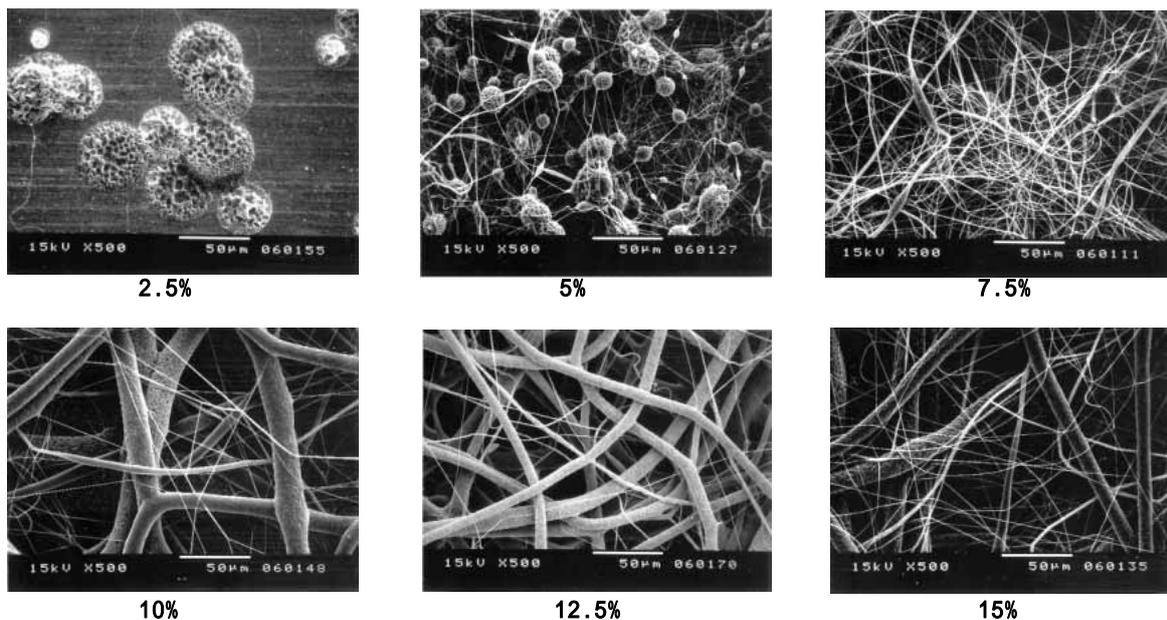


写真3 PCL/クロロホルム溶液(×500)

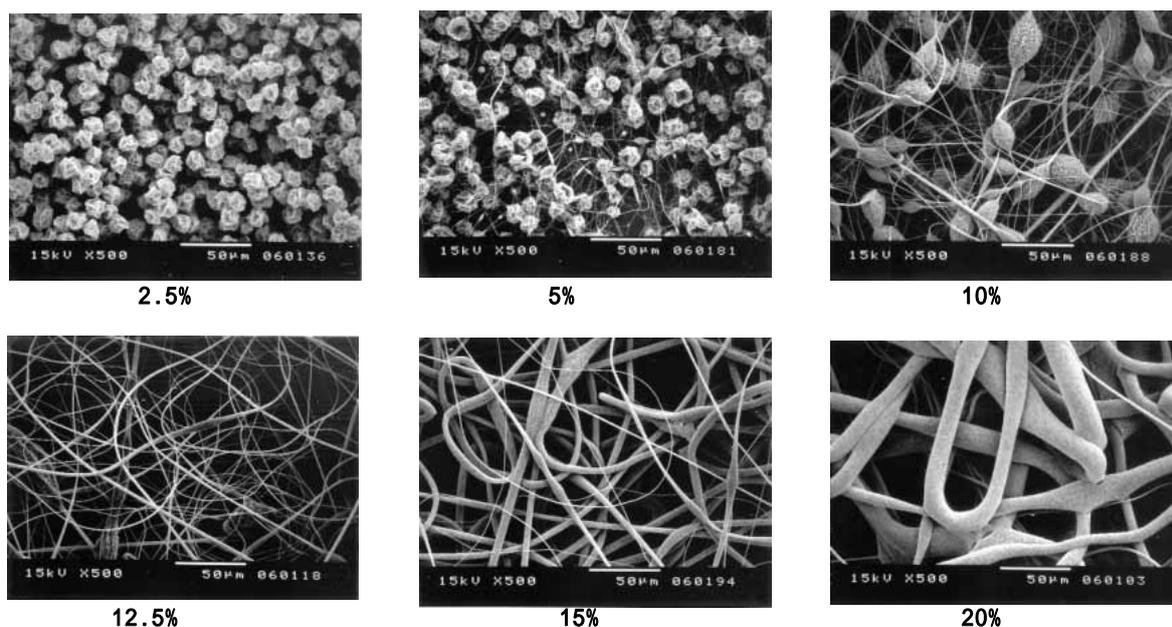


写真4 PBS/クロロホルム溶液(×500)

また、PLAと同様に20%では、ポリマー溶液粘度が高すぎ、電界紡糸をすることができなかった。

3.3 ポリブチレンサクシネート

PBS溶液濃度を2.5~20%まで、変化させた試料を写真4に示す。

2.5%では、PLAと同様に直径10 μm程度の粒子が観察された。ただし、PCLのような繊維は見られなかった。7.5%以上の濃度では、PLA及びPCLと同様、ポリマー濃度の増加とともに、ナノファイバーと

ビーズ部が混在した状態となるが、このビーズがなくなるのは、12.5%程度になってからであった。PLA及びPCLが7.5%程度でビーズが観察されなくなったことを考えると、かなり高濃度である。これらの繊維化挙動の相違は、ポリマー自体の結晶性や分子量などに起因するものと考えられる。なお、本実験条件では、本濃度前後が繊維作成の最適濃度であった。

15%になると、繊維径は約10 μm程度に、20%では、約20 μm程度に繊維径は増加した。

以上の結果、PLA、PCL、PBS/クロロホルム溶液濃度を变化させ、電界紡糸を行った結果、以下の共通する事項があった。

樹脂濃度は、低濃度域では半球状及び粒子となる。濃度が高くなるに従い、繊維径約100~300nm程度のナノファイバーとビーズ状の粒子が混在しはじめ、さらに濃度が高くなると、ビーズはなくなり、代わって数 μm 程度の太い繊維が混在してくる。ビーズ部は、通常の溶融紡糸等における未延伸部分に相当している。

更に樹脂濃度を増加すると、数 μm 程度の太い繊維になる。最終的には、ポリマー粘度が高くなり、電界紡糸ができなくなる。

なお、今回の試験で得られた試料表面では、多くの細孔が観察された。繊維径が数100nmの繊維でも、繊維表面は細孔を含む凹凸が認められた。

また、クロロホルムのような揮発性溶媒を用いたことにより、シリンジ先端で溶媒の蒸発にともないポリマーが析出してしまい、安定的な紡糸ができなかった。混合溶媒により解決できるという報告⁶⁾もあり、今後更に検討する必要がある。

4. 結び

電界紡糸法は、一般にナノファイバーと呼ばれる繊維径が数100nm程度の繊維が比較的容易に作製できる方法である。本研究では、代表的な生分解性プラスチック

であるPLA、PCL、PBSに対し、ポリマー/クロロホルム溶液を低~高濃度に調製し、電界紡糸試験を行なった。溶液濃度を变化させ、形態観察を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) いずれのポリマーも低濃度では、半球状~粒子となった。
- (2) 濃度の増加とともに、繊維径約100~300nm程度のナノファイバーが形成し始めた。更に濃度を増加すると、繊維径は太くなり、約10~20 μm 程度の繊維が出来ることが分かった。
- (3) クロロホルム溶媒で電界紡糸を行ったところ、いずれの繊維表面も多くの細孔が観察された。
- (4) より繊維径の均一なナノファイバーを安定的に作製するためには、例えば最適なノズル-ターゲット間距離や混合溶媒等の紡糸条件を更に検討する必要がある。

文献

- 1) 谷岡：工業材料, **53**(9), 18 (2005)
- 2) 谷岡：工業材料, **51**(9), 18 (2003)
- 3) 鋤柄ら：WEB Journal, **73**(11), 10 (2003)
- 4) 高橋ら：工業材料, **51**(9), 34 (2003)
- 5) 山下：加工技術, **40**(2), 101 (2005)
- 6) 山下：加工技術, **40**(3), 167 (2005)