

ナノファイバーの生産・利用技術 (第2報)

中島孝康、西村太志、奥村和之

Study on Preparation and Application of Nanofiber (II)

Takayasu Nakashima, Futoshi Nishimura and Kazuyuki Okumura

エレクトロスピンニング法によりポリビニルアルコール (PVA : polyvinyl alcohol) のナノファイバーを作製し、作製したファイバーの水に対する不溶化を検討した。架橋剤として、ポリカルボン酸であるクエン酸、または1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸を紡糸液に混合し、ファイバー作製後に適切な条件で加熱処理することにより、水に不溶性のPVAファイバーができることが分かった。

1. はじめに

ナノファイバーは、繊維径がナノレベルのファイバーであり、様々な応用可能性が考えられることから、近年大きな期待が寄せられている。ナノファイバーを作製する方法の中でも、エレクトロスピンニング (ES : electrospinning) 法は比較的簡単にナノファイバーができることから、国内外において研究が盛んになってきている¹⁾。これは、高分子溶液に高電圧を印加してジェットさせ、ジェット中に溶媒が蒸発することによりファイバーができるという方法である。

ナノファイバーの最大の利点は、表面積が非常に大きくなることであり、この点から、応用可能性の一つとして高性能フィルターや触媒支持体への利用が考えられる。例えば、ESによって機能性物質が付加されたナノファイバーを作製すれば、高い比表面積を利用してその機能をより高性能に発揮させることが期待される。

この観点から、本研究において、昨年度、機能性物質としてシクロデキストリン (CD) を付加したナノファイバーの作製を検討した。CDは6~8個のグルコースが環状に結合したオリゴ糖で、底のないバケツのような形状をしており、空洞内に様々な疎水性物質を取り込む (包接する) という特異な性質を持っている。この性質から、臭いや味のマスクング、香料の除放など、様々な機能を発揮する。

昨年度の研究では、PVA水溶液にCDを混合してESを行ったところ、紡糸液と同組成でCDを含有したナノファイバーが作製されること、及び作製されたファイバーに消臭効果があることを確認した²⁾。

しかし、PVAは水溶性の樹脂であり、作製されたナノファイバーもそのままでは水に溶解してしまい、実用的な用途展開を考えるにあたり大きな問題であった。そこで、本年度の研究では、架橋剤を利用したファイバーの不溶化を目指すこととし、紡糸液中に架橋剤等を混合してES後、架橋・不溶化する方法について検討した。

2. 実験

2. 1 ES装置及びES条件

ES装置の概略を図1に示した。コレクターには、平板 (20cm×25cm) またはドラム (直径8cm×幅30cm) を用いた。ドラムコレクターはドラムが回転すると同時にドラム自体が軸方向にトラバースするものを用い、トラバース幅は22cmとした。電極間距離、印加電圧は、平板については10cm、15kV、ドラムについては10cm、20kVで実施した。それぞれのコレクターにアルミホイルを張って、アルミホイル上にファイバーを堆積させた。

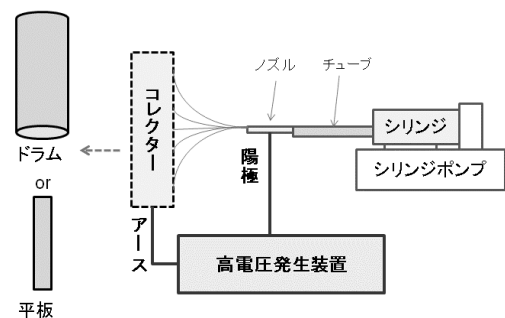


図1 ES装置の概略

2. 2 ナノファイバー形状の評価

ナノファイバー形状は走査型電子顕微鏡 (SEM : scanning electron microscope 日本電子社製 JSM-5400) で観察した。

2. 3 架橋剤と触媒

架橋剤としては、ポリカルボン酸であるクエン酸 (CA : citric acid)、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸 (BTCA : butanetetracarboxylic acid) (図2) を用いた。これらは、カルボキシル基が架橋される側の水酸基とエステル結合を形成することで架橋する。CA、BTCAは、遊離ホルマリンの心配がない架橋剤として、セルロース繊維の樹脂加工に用いることができる³⁾ほか、CDの綿への固着⁴⁾、ポリエステルへの固着⁵⁾など、水酸基を持つ機能性物質を繊維へ固着させる用途にも利用できるものである。架橋反応に関する触媒は、ホスフィン酸ナト

リウム一水和物 (NaH₂PO₂·H₂O) を用いた。

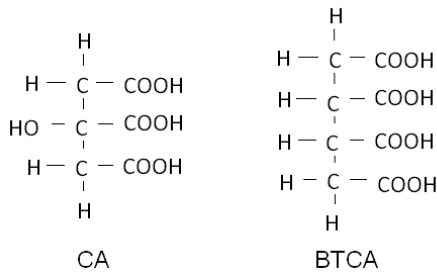


図2 CA、BTCAの構造

2. 4 平板コレクターでのES・不溶化の検討

2. 4. 1 架橋剤・触媒混合量のESへの影響検討

ESの可否、作製されるファイバーの形状は、紡糸液の性質に大きく依存するため、まず、それぞれの架橋剤、触媒の紡糸液への混合が、ESで作製されるファイバー形状へ及ぼす影響を検討した。昨年度、PVA1000部分けん化型の15%水溶液を紡糸液としてESを行うと、ビーズがなく、径が100~200nm程度のナノファイバーができることを確認した²⁾。これを基準として、本年度はPVA1000部分けん化型の15%水溶液に各種割合で架橋剤、触媒を混合して、平板コレクターにESを行った。本報告中、混合量については、特にことわりのない限り、PVA量に対する倍数で記述を行った。

2. 4. 2 架橋剤・触媒混合量の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響検討

架橋剤、触媒の量の違いが、加熱後のファイバー形状及び不溶化に及ぼす影響を検討した。PVA水溶液に各種割合で架橋剤、触媒を混合して平板コレクターにESし、作製されたファイバーを160℃で5分加熱し、その後不溶性を評価した。CDのポリカルボン酸によるポリエステル繊維への固着を検討した報告⁵⁾において、β-CDのCAを利用した固着では、固着量がほぼ飽和する処理条件が160℃5分であり、これを参考とした。

架橋のための加熱には、ベーキング試験機(株大栄科学精器製作所製DK-1M)を用いた。

不溶性の評価は、ファイバーを約80℃の熱水中に5分間浸漬した後、目視及びSEM観察により行った。

2. 4. 3 加熱条件の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響

加熱条件の違いが、加熱後のファイバー形状及び不溶化に及ぼす影響を検討した。平板コレクターへのESで作製したファイバーを各種条件(温度・時間)で加熱し、その後不溶性を評価した。

2. 5 ドラムコレクターでのES・不溶化の検討

平板コレクターでは、ファイバーの堆積厚さにむらが大きく、均一に加熱処理されない懸念があったため、ドラムコレクターでファイバーを作製し、平板コレクターでの実験により絞られた条件で、ES、加熱処理、不

溶性を評価した。ESによりシート状に堆積したファイバーのなるべく中心部分をアルミホイルとともに20cm四方に切り抜き、さらにこれを4分割して10cm四方のものを評価に供した。

3. 結果及び考察

3. 1 CAを利用した場合(平板コレクター)

3. 1. 1 CA・触媒混合量のESへの影響

PVA水溶液にCA、触媒を各種割合で混合し、平板コレクターにESしたもののSEM画像を図3に示した。触媒がない場合、CA量が0.1倍まではファイバー形状を保っているが、0.5倍では溶けたような形状になり、きれいなファイバーができなかった。また、CAを0.1倍に固定した場合、触媒が0.1倍を超えると、ファイバーが溶けたような形状になった。ESは、紡糸液の性質の影響が大きく、塩を紡糸液に加えた場合など、溶液の伝導度、表面張力、ポリマーの溶解性など様々な要因の変化でファイバー形状に影響があるといわれている¹⁾。今回も、CA、触媒量が多くなるとこれらの影響が無視できないと考えられた。以上の結果により、ES後のファイバー形状への影響を抑えつつ、CA、触媒をファイバー中になるべく多く混合しようとする場合、CA0.1倍、触媒0.05倍程度までが適当であることが分かった。

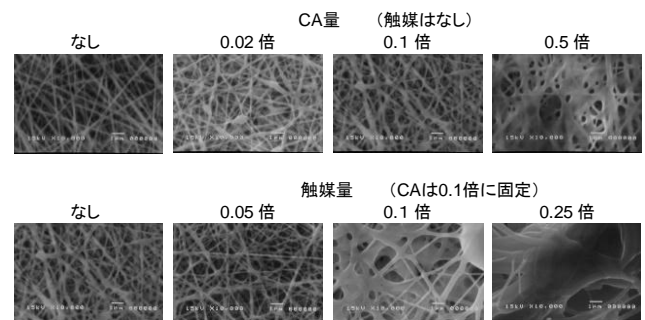


図3 CA、触媒混合量の影響(ES)

3. 1. 2 CA・触媒混合量の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響

PVA水溶液にCA、触媒を各種割合で混合したものを平板コレクターに30分ESし、160℃で5分加熱した後、熱水に浸漬した結果(SEM画像)を図4に示した。

加熱条件が強すぎるとファイバーが融けて形状が崩れるという懸念があったが、160℃5分ではこのような影響はほぼなかった。加熱後、熱水に浸漬すると、CA量0.02倍以下では溶解してしまい、全く不溶化されなかった。不溶化には、CA量は0.1倍は必要であることが分かったが、0.1倍においても、熱水浸漬によりかなりの部分が溶解し、残ったものについてもファイバー形状が崩れており、架橋・不溶化が不十分であった。

触媒なしの場合も同様に検討したが、CA0.1倍の時、触媒がないと溶け残りは見られるものの、透明にフィル

ム化し、SEM で観察してもファイバー形状は全く見られなかった。触媒があると少なくともファイバーの形状は残るので、触媒は有効に架橋反応を進行させるのに必要であると考えられた。

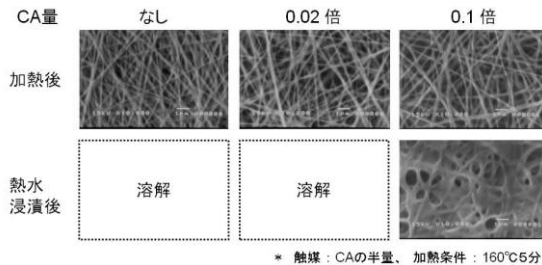


図4 CA 混合量の影響 (加熱・水浸漬)

3. 1. 3 加熱条件の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響 (架橋剤 CA)

PVA 水溶液に CA0.1 倍、触媒 0.05 倍を混合して平板コレクターに 30 分 ES を行い、各種の加熱条件で加熱し、熱水に浸漬した結果 (SEM 画像) を図 5 に示した。190°C に加熱するとファイバーが融け、190°C は加熱条件としては強すぎる事が分かった。また、130°C では、熱水浸漬後、ファイバーは溶解し、架橋反応がほとんど起こっていないと考えられた。前述の β -CD の CA を利用した繊維への固着に関する報告⁵⁾で、固着が見られるのが 140°C からとなっており、今回の結果からも、130°C は CA のエステル架橋反応には低すぎると考えられた。

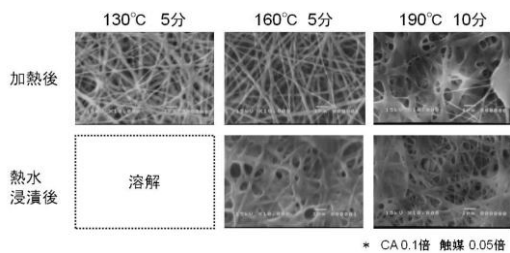


図5 加熱条件の影響 (加熱・水浸漬、架橋剤 CA)

3. 2 BTCA を利用した場合 (平板コレクター)

3. 2. 1 BTCA・触媒混合量の ES への影響

PVA 水溶液に、BTCA、触媒を各種割合で混合し、平板コレクターに ES したものの SEM 画像を図 6 に示した。触媒がない場合、CA の時と同様、0.1 倍まではファイバー形状を保っているが、0.5 倍では溶けたような形状になり、きれいなファイバーができなかった。BTCA を 0.1 倍に固定した場合、これも CA のときと同様、触媒量が 0.05 倍まで大きな影響はなかったが、0.05 倍では若干、穴やビーズが多くなった。BTCA も CA と同様、BTCA、触媒を多く混合した場合は、溶液の性質への影響が無視できないと考えられた。BTCA の場合は、

ES 後のファイバー形状への影響を抑えつつ、BTCA、触媒をファイバー中になるべく多く混合しようとする場合、BTCA0.1 倍、触媒 0.03 倍程度までが適当であることが分かった。

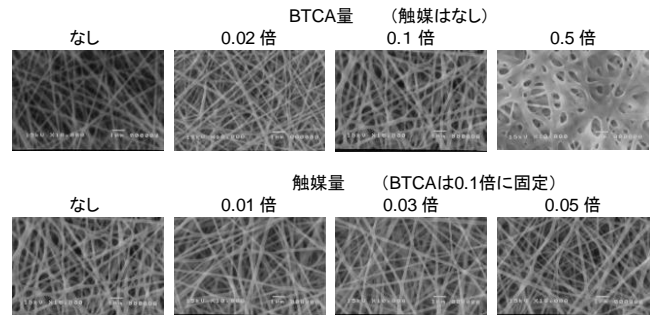


図6 BTCA、触媒混合量の影響 (ES)

3. 2. 2 BTCA・触媒混合量の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響

PVA 水溶液に BTCA、触媒を各種割合で混合して平板コレクターに 30 分 ES した後、160°C で 5 分加熱し、熱水に浸漬した結果 (SEM 画像) を図 7 に示した。

加熱によるファイバー形状への影響は、CA の場合と同様、ほぼなかった。

不溶性に関して、BTCA0.02 倍以下では不十分であったが、BTCA0.1 倍、触媒 0.03 倍条件下では、溶け残りを多く視認でき、CA で最も良かった条件 (CA0.1 倍、触媒 0.05 倍) と比較して、不溶性が良好であった。BTCA は CA よりも架橋点 (カルボキシル基) が多く、分子自体も長いことが、架橋反応が良好に行われた理由として考えられた。しかし、SEM で観察すると、CA の時より若干ファイバーの形状を残しているようには感じられたが、それでもかなりファイバー形状が崩れていた。

また、触媒がある場合とない場合を比べると、触媒があるほうが、目視でも溶け残りが多く、SEM 観察でも、ファイバー形状がより維持されており、よりよく不溶化するには触媒の存在が必要であると考えられた。

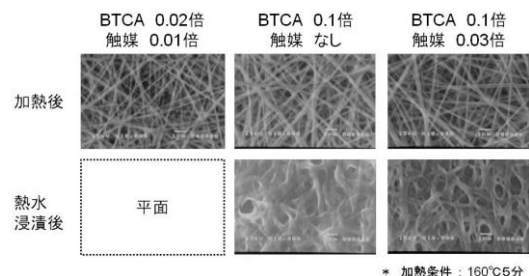


図7 BTCA 混合量の影響 (加熱・水浸漬)

ファイバーの堆積が厚く、ファイバー内部まで熱が十分伝わっていないことも考えられたので、ES の時間を短くして検討してみた。BTCA0.1 倍、触媒 0.03 倍、ES

時間 10 分で作製したファイバーについて、160℃で 5 分加熱処理後、熱水に浸漬したものの SEM 画像を図 8 に示した。この条件では、熱水浸漬後もファイバー形状をよく保持しており、伝熱が十分であれば、160℃でも不溶化が達成できるものと考えられた。



図 8 ES 時間 10 分で作製したファイバーの不溶性

3. 2. 3 加熱条件の加熱後ファイバー形状・不溶化への影響 (架橋剤 BTCA)

PVA 水溶液に BTCA0.1 倍、触媒 0.03 倍を混合して平板コレクターに 30 分 ES を行い、各種の加熱条件で加熱した結果について、図 9 に示した。

130℃では、熱水浸漬後溶け残りは見られるものの、透明にフィルム化しており、SEM で観察してもファイバー形状は痕跡が見られるだけであり、190℃では加熱でファイバーが融けたようであった。CA と同様、加熱条件は 130℃では低すぎ、190℃では高すぎると考えられた。175℃では熱水浸漬後も比較的良好にファイバー形状を維持した。160℃では、5 分では前述のとおりであり、10 分でも同様で熱水浸漬後ファイバー形状が崩れたが、30 分にすると比較的良好にファイバー形状が維持されていた。前述のとおり、160℃でも伝熱が十分であれば不溶化できるものと考えられた。以上のことから、BTCA は CA よりも架橋反応性に優れ、熱が十分伝わるようファイバーの厚みを考慮しつつ 160~175℃程度で加熱すれば PVA ファイバーの不溶化が可能であると考えられた。

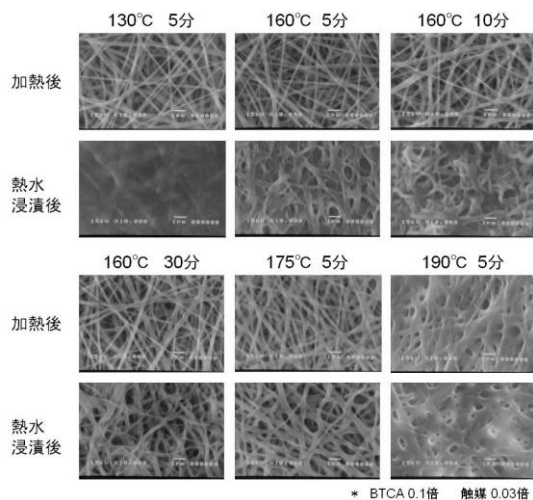


図 9 加熱条件の影響 (加熱・水浸漬、架橋剤 BTCA)

3. 3 ドラムコレクターでの ES・不溶化検討

CA0.1 倍・触媒 0.05 倍、BTCA0.1 倍・触媒 0.03 倍の

紡糸液で、30 分間ドラムコレクターに ES を行い、加熱処理後、熱水浸漬したものの SEM 画像を図 10 に示した。CA については、平板コレクターのときには実施しなかった 175℃での加熱も実施した。160℃では、平板の時と同様、ファイバー形状が崩れたが、175℃では、あまりファイバー形状が崩れず、CA の場合も 175℃まで加熱処理温度を上げれば、不溶化することが分かった。BTCA については、平板の時と同様、160℃の加熱で不溶化することが分かった。

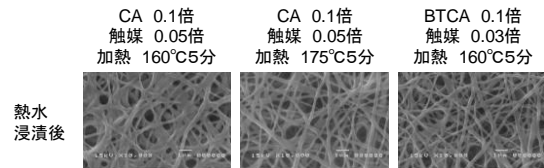


図 10 ドラムコレクターでの作製ファイバーの不溶性

4. まとめ

本研究では、PVA 水溶液に CA または BTCA を架橋剤として混合し ES を行い、作製されたファイバーの加熱による架橋・不溶化を検討した結果、以下のことが分かった。ES においてファイバーの形状に変化をきたさない範囲の濃度で、適切な加熱処理条件を選択することにより、PVA ナノファイバーの不溶化が可能であった。また、BTCA は CA よりも架橋反応性に優れ、CA よりも、より低い温度で不溶化が可能であった。

【参考文献】

- 1) 山下義裕, エレクトロスピンニング最前線, 繊維社, 206pp., 2007.
- 2) 中島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 4, pp.28-31, 2010.
- 3) 繊維学会, やさしい繊維の基礎知識, 日刊工業新聞社, pp.134-137, 2004.
- 4) 松田ら, 広島県東部工業技術センター研究報告, 19, pp.15-19, 2006.
- 5) B. Martel *et al.*, *J. Incl. Phenom. Macrocyclic. Chem.*, 44, pp.443-446, 2002.

Abstract

We studied the method to prepare water-insoluble PVA nanofibers by the electrospinning process. Those were obtained by blending polycarboxylic acid (citric acid or 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid) as the crosslinker to the spinning solution, and heating electrospun fibers under the appropriate condition.