

マイクロ・ナノ技術を活用した機能繊維の開発

— ナノファイバーの機能化 (第3報) —

中島孝康、原田敏明

Development of Functional Fiber using Micro and Nano Technology Study on Functionalization of Nanofiber (III)

Takayasu NAKASHIMA and Toshiaki HARADA

エレクトロスピンニング(ES:electrospinning)法により機能性ナノファイバーの作製を検討した。疎水性物質の包接機能を持つシクロデキストリン(CD:cyclodextrin)を機能性物質としてポリビニルアルコール(PVA:polyvinyl alcohol)水溶液に混合し、さらに架橋剤として、ポリカルボン酸である1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸及び触媒を混合し、この混合溶液を紡糸液としてESを行った。ES後、架橋・不溶化させるため、加熱処理することにより、CDを含有し、かつ水に不溶性のナノファイバーを作製することができた。作製したナノファイバーのイソ吉草酸に対する消臭性能を調べたところ、PVAナノファイバーの架橋・不溶化処理は、消臭性能を低下させる方向に作用することが分かった。

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法は比較的簡単であることから、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ナノ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、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(図1)、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。

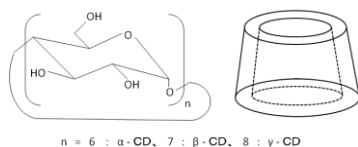


図1 CDの構造

1年目の研究では、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、及び作製されたナノ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、2年目(昨年度)の研究では、架橋剤を利用したナノファイバーの不溶化を検討した。その結果、ポリカルボン酸を架橋剤として触媒とともに紡糸液に混合し、ナノファイバー作製後、架橋のために適切な条件で加熱処理すると、水に不溶性のナノファイバーができることが分かった³⁾。

そこで、本年度は、CDを混合した状態でのナノファイバーの不溶化及びその性能評価を試みた。

2. 実験

2.1 ES装置及びES条件

ES装置の概略を図2に示した。コレクターには、ドラム(直径8cm×幅30cm)を用いた。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で、トラバース幅は22cmとした。電極間距離、印加電圧は、10cm、20kVで実施した。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。

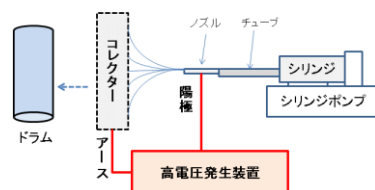


図2 ES装置の概略

2. 2 PVA、架橋剤、触媒、CD

1年目の研究で、PVA1000 部分けん化型（図3）の15%水溶液を紡糸液としてESを行うと、ビーズがなく、繊維径が100~200nm程度のナノファイバーができることを確認²⁾したので、本年度もこれを用いることとした。

また、昨年度の研究において、架橋剤に、ポリカルボン酸である1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸（BTCA：butanetetracarboxylic acid）（図3）、触媒にホスフィン酸ナトリウム水和物（ $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）を用いると、架橋・不溶化性能がよいことを確認³⁾したので、本年度もこれらを用いた。BTCA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。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⁴⁾ほか、CDの綿への固着⁵⁾、ポリエステルへの固着⁶⁾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、本研究においては、PVA 同士のみならず、CDも含めて架橋・固定化することを期待した。

CDは、 β -CDを使用した。

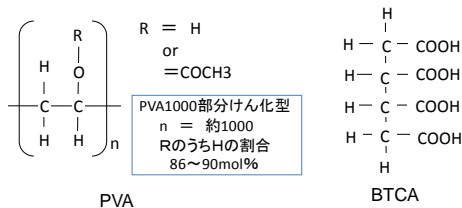


図3 PVA、BTCAの構造

2. 3 CD混合のESへの影響検討

ESにおけるナノファイバーの形状等の挙動は、紡糸液の性質に大きく依存するため、まず、CDの紡糸液への混合が、ナノファイバー生成速度及び形状へ及ぼす影響を検討した。ナノファイバーの形状は、走査型電子顕微鏡（SEM：scanning electron microscope 日本電子製JSM-5400）で観察した。昨年度の研究で、PVA1000 部分けん化型の15%水溶液を紡糸液とした時、ES後のナノファイバー形状への影響を抑えつつ、BTCA、触媒をナノ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判明³⁾しており、今年度はこれを基準とし、さらにCDを混合して、比較を行った。なお、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。

ナノファイバー生成速度の評価は、一定時間（30分、60分）ESしたときの一定面積における重量を比較することによって行った。ナノファイバーは、アルミホイル上に非常に薄くしか堆積せず、形状を維持したまま剥がすのは困難なため、本研究においては、アルミホイル上に堆積させたまま、各種評価を行った（以後同じ）。重量については、アルミホイルの当該面積分の重量を別途

測定して差し引くことによって重量を求めた。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、評価に供した。

2. 4 CD混合の不溶化への影響検討

2. 4. 1 加熱後のナノファイバー形状及び不溶化への影響評価

CD混合量の違いが、不溶化へ及ぼす影響を検討した。まず、60分ESしてできたナノファイバーについて、架橋・不溶化させるために加熱処理し、ナノファイバーの形状変化をSEMで観察した。加熱処理は、昨年度、架橋剤がBTCAの場合、CDがない状態で、160℃5分で不溶化可能であることが判明³⁾しているため、この条件で実施した。架橋のための加熱には、ベーキング試験機（大栄科学精器製作所製DK-1M）を用いた。

次に、不溶性を評価するために、加熱処理したナノファイバーを約80℃の熱水中に5分間浸漬し、ナノファイバーの形状変化をSEMで観察した。

また、加熱処理、熱水浸漬に伴う重量変化も測定した。

2. 4. 2 熱水浸漬によるCDの脱落評価

CDのナノファイバーへの固着の程度を評価するため、前項のとおりナノファイバーを熱水に浸漬したときの浸漬液を濃縮し、濃縮液中のCD濃度を測定した。アルカリ性のフェノールフタレイン水溶液中に、CDを混合すると、フェノールフタレインがCDに包接されて構造が変化し、吸光度が変化する性質を利用し、既報²⁾と同様の方法により、濃縮液中のCD濃度を測定した。

2. 5 ナノファイバーの機能性評価（消臭性能）

悪臭物質のうち、むれた靴下様の臭気を持つイソ吉草酸（図4）について、ナノファイバーの消臭性能を検討した。イソ吉草酸については、 β -CD誘導体を加工した綿布に消臭効果が認められたことが報告されている⁵⁾。

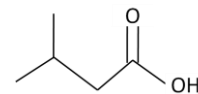


図4 イソ吉草酸の構造

1Lのフッ素樹脂バッグにナノファイバーを10cm×5cmに切り取って封入し、これにイソ吉草酸ガス600mlを導入した。イソ吉草酸ガスは、別途フッ素樹脂バッグに空気を入れて、これにイソ吉草酸のエタノール溶液を注入し蒸発させて、濃度が55ppm前後になるように調製した。イソ吉草酸ガス封入後、2時間経過後のガス濃度を測定し、ガス減少率を下式により求めた。濃度は、検知管（ガステック製酢酸用）で測定した。

$(B - S) / B \times 100$ （B：空試験、S：試験試料の濃度）

比較のため、PVAをアセタール化した繊維であるビニロン織物についても、同様の試験を行った。

3. 結果及び考察

3.1 CD混合のESへの影響

PVA15%水溶液に、BTCA、触媒、CDを表1のとおり混合した紡糸液を作製、ESしたものについて、20cm四方に堆積したナノファイバー重量を図5に示した。BTCA、触媒を混合することで、PVAのみの場合より、堆積量は減少した。塩を紡糸液に加えた場合、溶液の電気伝導度、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等に影響があるといわれている¹⁾。昨年度の研究においても、BTCA、触媒の混合は、ナノファイバー形状への影響が大きかったが、生成速度についても、今回、ナノファイバー形状への影響が抑えられる濃度の混合でも減少することが分かった。一方、これにCDを混合すると、0.1倍程度ではあまり変化はないが、0.5倍混合すると、生成速度が増加した。これは、CDを混合することで、全体として、BTCA、触媒の割合が小さくなるためと考えられた。

表1 作製した紡糸液及び溶質中の構成割合 (%)

	PV A	BT CA	触 媒	CD
PVA	100	—	—	—
PVA+BTCA+触媒	88	9	3	—
PVA+BTCA+触媒+CD0.1倍	81	8	2	8
PVA+BTCA+触媒+CD0.5倍	61	6	2	31

* BTCA、触媒はそれぞれ0.1倍、0.03倍

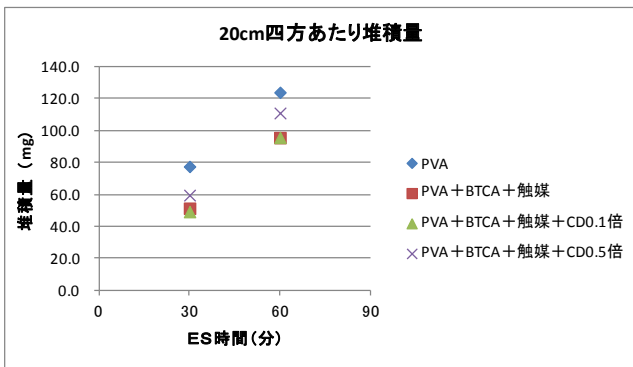
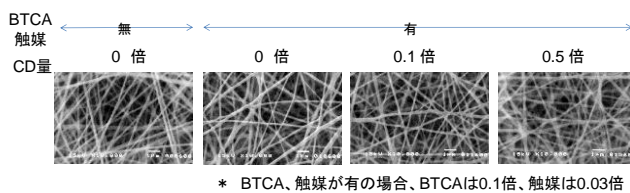


図5 ファイバー堆積量

また、ナノファイバー形状について、SEM画像を図6に示した。形状については、CDの混合の影響はほぼないと思われた。



* BTCA、触媒が有の場合、BTCAは0.1倍、触媒は0.03倍

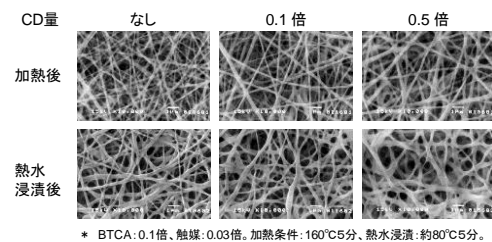
図6 ES後のファイバー形状

3.2 CD混合の不溶化への影響

3.2.1 加熱後のファイバー形状及び不溶化への影響

作製したナノファイバーを加熱したとき、及びその後、熱水に浸漬したときのナノファイバー形状 (SEM画像)を図7に示した。加熱後の形状については、CD混合の影響はほぼないと思われた。また、熱水浸漬後についても、CD0.5倍の混合で若干の形状の崩れがみられるものの、ファイバー状を維持しており、大きな影響はないと考えられた。

加熱、熱水浸漬に伴う重量減少を図8に示した。加熱による重量変化はほぼなかった。熱水に浸漬すると、いずれも10数%の重量減少で、比較的良好に不溶化していると思われ、またCDの有無で大きな差はなかった。これらのことから、CDを0.5倍 (構成割合としては31%)程度混合しても、CDがない場合と同様、不溶化が可能であることが分かった。



* BTCA:0.1倍、触媒:0.03倍。加熱条件:160°C5分、熱水浸漬:約80°C5分。

図7 加熱・熱水浸漬後のナノファイバー形状

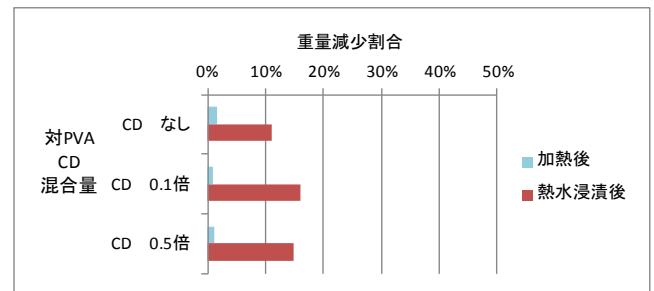


図8 加熱・熱水浸漬による重量減少

3.2.2 熱水浸漬によるCDの脱落評価

ESにおいては、揮発性のものでなければ、紡糸液中の溶質がそのままナノファイバーを構成すると考えられ、1年目の研究においても、PVAとCDを混合した場合に、紡糸液溶質組成のまま、ナノファイバーを構成した²⁾。今回も、紡糸液中の溶質がすべてナノファイバーに移行したと仮定し、ナノファイバーを熱水に浸漬した後の浸漬液中のCD濃度から、CD脱落割合を算出した結果を図9に示した。CD0.5倍の場合、ナノファイバー全体の重量減少と同程度の脱落であり、比較的良好にナノファイバーに固定されていると考えられた。また、CD0.1倍の場合には、さらに脱落割合が小さくなった。これは、

架橋剤に対して、CD の量が少なくなるため、より強固に固定されることが理由として考えられた。

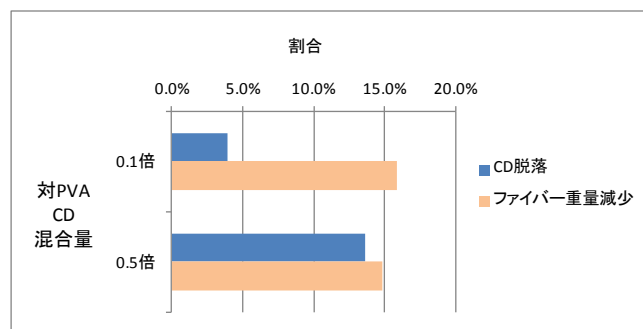


図9 熱水浸漬によるCD脱落

3.3 ナノファイバーの消臭性能

イソ吉草酸に対するガス減少率を図10に示した。

PVA のみの場合、ナノファイバー重量が増えれば消臭効果が大きくなった。

これに、架橋剤、触媒を混合すると、加熱前の段階であるが、PVA のみの場合に比べて消臭効果が低くなった。昨年度の研究で、架橋剤、触媒を混合するとファイバー形状が崩れる傾向にあることがわかっており³⁾、今回、SEM 画像で形状の崩れは目立たない混合量であるものの、厳密には、混合しない場合よりある程度形状が崩れて、表面積が小さくなっている可能性が考えられた。さらに、CD を混合すると消臭性能が大幅に向上し、CD の効果が現れていると考えられた。

次に、ナノファイバーを加熱・架橋処理して不溶化した場合、CD の有無にかかわらず、処理前よりも消臭効果が低くなった。CD を混合した PVA ナノファイバーがイソ吉草酸に対してよく消臭効果を発揮する機構としては、単純に表面積が大きいという点のほか、特別な理由として、「CD がイソ吉草酸を包接する」、「イソ吉草酸のカルボキシル基と PVA の水酸基が親和性が高く吸着しやすい」といった2点が考えられる。架橋処理をした場合、網目構造が強固になって CD 空洞への経路がふさがれ、また、PVA の水酸基がエステル化により少なくなるなど、この2点を阻害してしまうと推測された。

PVA ナノファイバー自体消臭性能が大きく、また、CD を含有させればその効果がみられることから、水のかからない環境下であれば、不溶化処理をせずに消臭・除放材等として利用することに有効性があるが、今回の耐水化方法では、通常の織物よりは性能が高いものの性能が落ちるので、耐水性を要求される環境での利用にはさらに工夫が必要であると考えられた。特に CD を混合したものについて、架橋処理による消臭性能の落ち込みが大きく、CD の空洞への経路がふさがれることが性能低下の大きな原因となっていると思われるので、改善対策の可能性としては、例えば、揮発性のあるものを CD に包接させたまま ES し、架橋後に揮発させて CD 空洞

と外部との経路を造るなどの方法が考えられる。

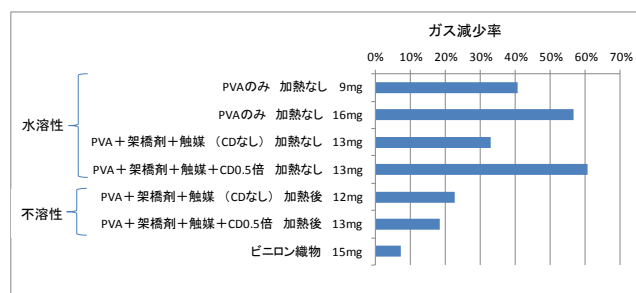


図10 ファイバーの消臭性能

4. まとめ

本研究では、ES 法により、機能材料として CD を含む不溶性 PVA ナノファイバーの作製を検討した。PVA 水溶液に、架橋剤として BTCA、さらに CD を混合して ES を行い、作製されたナノファイバーを適切な条件で加熱して架橋することで、CD がない場合と同様、不溶化されたナノファイバーを作製することができ、また、ナノファイバーには CD がよく固着された。イソ吉草酸に対する消臭性能については、ES 後未処理の状態であれば、CD を含有することで性能が高くなるものの、架橋処理は、性能を低下させる方向に作用することが分かった。

【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) 中島ら, 岐阜県産業技術センター研究報告 5, pp.42-45, 2011.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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 containing cyclodextrins as the functional material by the electrospinning process. Those were obtained by blending cyclodextrins and 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid as the crosslinker to the spinning solution, and heating electrospun fibers under the appropriate condition.

Cyclodextrins were well fixed to so obtained nanofibers. But the cross-linking treatment to nanofibers degraded the deodorizing efficiency of those for isovaleric acid.