

0-5. エレクトロスピンニング法による セルロースアセテート・ナノファイバーの調製とその利用

(北大院農) ○富樫文哉、幸田圭一、浦木康光

〈緒言〉

直径が nm オーダーの繊維はナノファイバーと呼ばれ、通常の繊維（繊維径が $1\ \mu\text{m}$ 以上）とは異なる次の特性を有している。まず、比表面積が 1000 倍も大きいという超比表面積効果が挙げられ、その他に、ファイバー内部の高分子が真っ直ぐ並ぶことにより生じる超分子配列効果やナノサイズ効果が知られている。これらの特性により、高性能フィルターや燃料電池など幅広い分野での利用が期待されている。ナノファイバーの作成方法として、近年、最も注目されているのはエレクトロスピンニング法である。エレクトロスピンニング法とは、ノズルに高電圧を印加し、コレクターとの間に電界を作ることにより、ポリマー溶液を噴出させコレクターで繊維を回収する方法である。溶媒は主として、飛行中に蒸発するので、この過程でナノサイズの繊維が形成される。この方法の長所は、常温紡糸が可能であることや、紡糸条件の選択により、ファイバー径や表面構造の制御が比較的容易であるということである。

本研究では、セルロースの代表的な誘導体であるセルロースアセテート（CA）からエレクトロスピンニング法によりナノファイバーを調製することを目的に、異なる置換度の CA を用いて最適紡糸条件を探索すると共に、この CA ナノファイバーの利用について検討した。

〈実験〉

紡糸試料となる CA は、シグマ・アルドリッチ社の置換度（DS）1.5 の誘導体と、ダイセル化学工業株式会社から供与された DS 2.4 の誘導体を使用した。

これらの CA を、エレクトロスピンニング装置（Fig. 1）を用いて、室温で作成した。DS 2.4 の CA は、ジメチルホルムアミド（DMF）やアセトン、さらにこれらの水溶液に溶解させて、紡糸用ドープを調製した。一方、DS 1.5 の CA は 90%酢酸水溶液に溶解させて、ドープとした。

この紡糸用ドープを Fig. 1 に示すシリンジに入れ、以下の条件でエレクトロスピンニングを試みた。コレクターはステンレス製の円柱状のものを使用し、その表面にアルミ фольまたは高分子シートを巻いて 1350 rpm で回転させた。

印加電圧：+25 kV、ノズルとコレクターの距離：15 cm、CA 溶液の押出量：2 mL/h、ノズルの内径：0.4 mm。

アルミ фольなどのコレクター上に堆積した CA ファイバーは、SEM（LV-SEM 日本電子 JSM-5310LV）を用いて、その形態を観察した。

〈結果と考察〉

Fig. 1 に示す装置を用いて、2 種の置換度をもつ CA のエレクトロスピンニングを試みた。なお、この装置では、コレクター側をアースすることにより、シリンジ側の電極との電位差を生じさせ、シリンジ側の荷電圧を 25 kV とした。

まず、DS 2.4 の CA を用いて、このアセトン溶液の紡糸を試みた。紡糸に最適な CA 濃度は 12 %wt であったが、Fig. 2 (a) に示すように、得られた繊維は繊維径も不均一であり、且つ CA の塊（ビーズ）も多数生成し、ナノファイバーが形成する不織布としては、不満足なものが得られた。そこで、より繊維径が均一で、ビーズが少ないファイバーを作成するために、アセトン水溶液を溶媒とする紡糸を検討した。Fig. 2 の(b), (c)及び (d)に、2 種の濃度のアセトン水溶液に対し、エレクトロスピンニングが可能であったときの CA 濃度とその繊維形態を示す。この結果、最も良好な紡糸が可能であったのは、(d) の

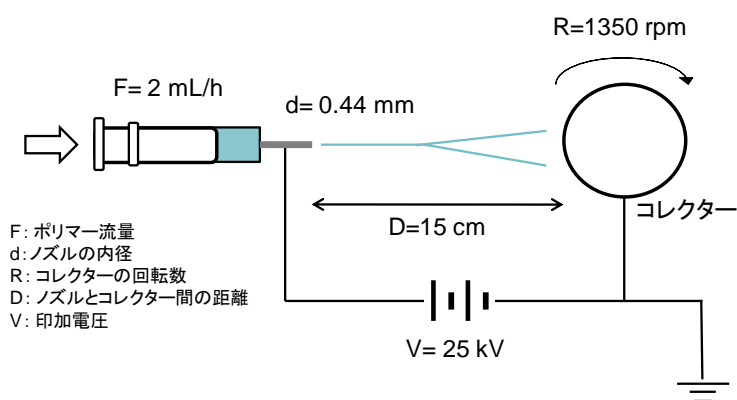


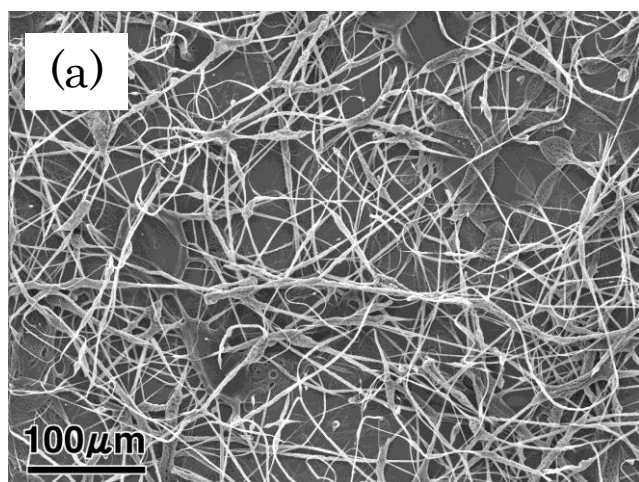
Fig.1 エレクトロスピンニング装置

条件であったが、得られた繊維径は平均 2.1 μm であり、ナノファイバーとは呼べない、大径繊維となってしまう。この原因は、アセトンの揮発性の良さにあると考え、より揮発しにくい溶媒での紡糸を検討した。

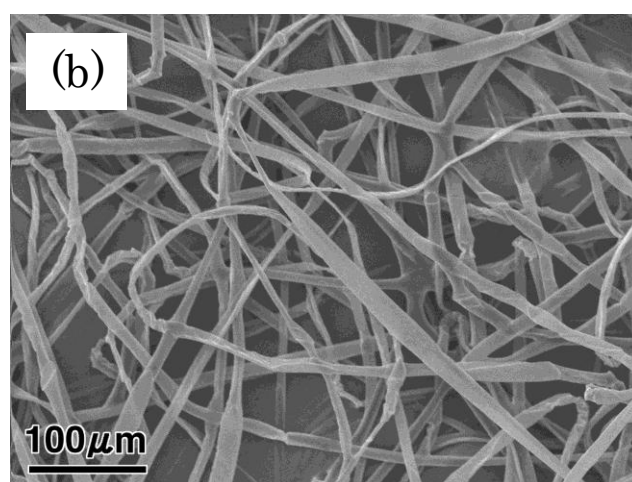
DS 1.5 の CA は酢酸水溶液に溶解するとの報告があったので、低揮発性有機溶媒として酢酸水溶液からの紡糸を試みた。80%(v/v) 酢酸水溶液を用いた場合、CA 濃度 15 %wt で、ビーズ状の塊が多数現れ紡糸に適さないドープと思われた。しかし、極少数であったが、繊維径がナノオーダーのファイバーも観測され[Fig. 2 (e)]、更なる条件検討で、目的とする繊維が得られるとの方向性が観出された。そこで、85%(v/v) 酢酸水溶液の 17 %wt CA 濃度のドープの紡糸を行った結果、ビーズの形成が少なく、平均繊維径は 265.6 nm で繊維径が均一なナノファイバーの作成に成功した[Fig. 3(g)]。

最後に他の溶媒についても紡糸条件を検討した。ここでも揮発しにくい溶媒として、DMF をアセトンに加えた混合溶媒での紡糸を検討した。種々の条件で検討した結果、DMF:アセトン=80:20、CA 濃度 20 %wt が最適条件となり、Fig. 3 (h)に示すファイバーが得られ、平均繊維径は 400 nm であった。以上の結果、エレクトロスピニングでは、溶媒の揮発性が、得られる繊維の繊維径に多大な影響を与えることが明らかとなった。

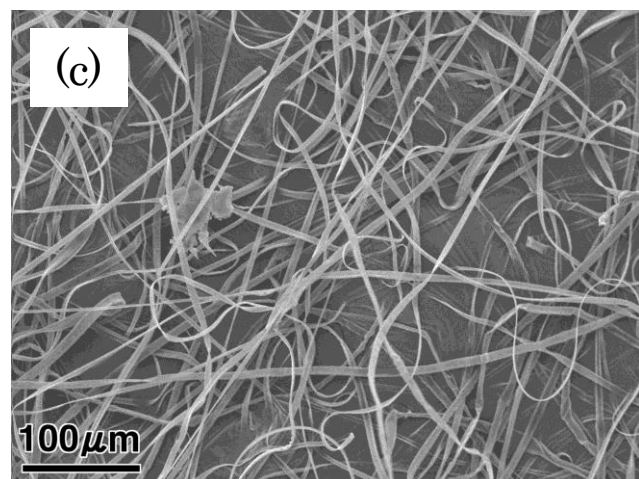
現在、ナノファイバーを多様な材料に対する表面改質材料として利用することを目的に、合成高分子表面への CA ファイバーのコーティングを検討しており、その結果も研究発表で報告する。



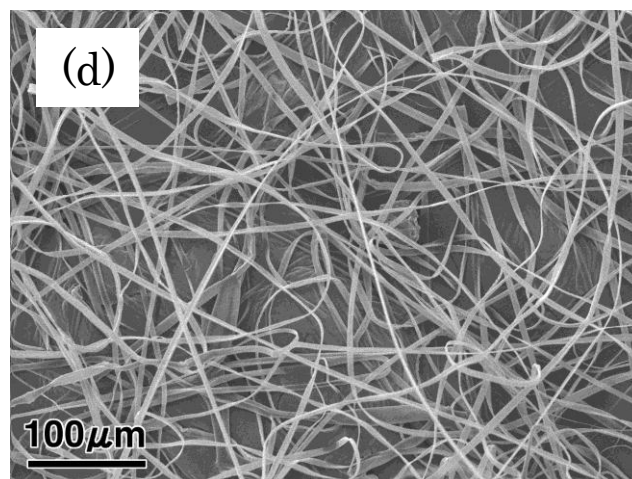
(a) only acetone CA:12 %wt



(b) acetone:water=9:1 CA:15 %wt

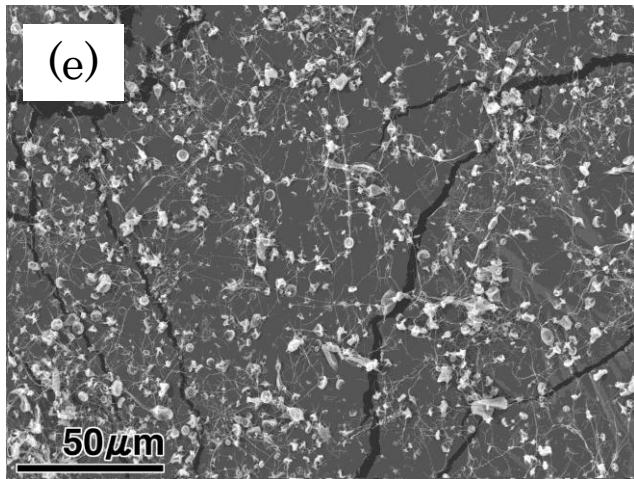


(c) acetone:water=6:1 CA:15 %wt

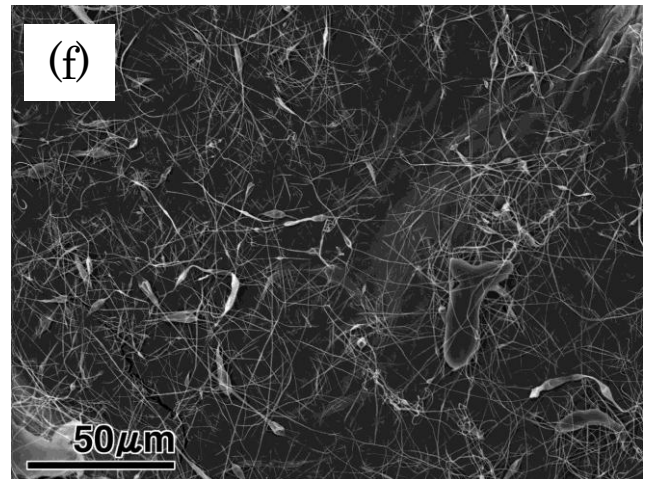


(d) acetone:water=6:1 CA:17 %wt

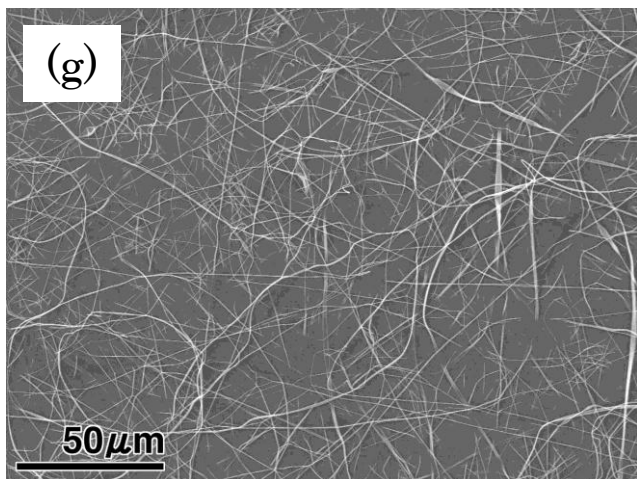
Fig.2 CAファイバーの形状 (アセトン-水系 CA:DS 2.4)



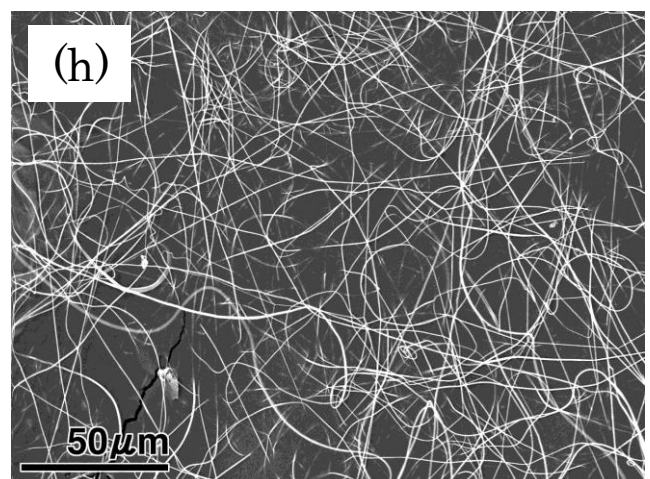
acetic acid:water=80:20
CA:15 %wt (DS 1.5)



acetic acid:water=80:20
CA:17 %wt (DS 1.5)



acetic acid:water=85:15
CA:17 %wt (DS 1.5)



DMF:acetone=80:20
CA:20 %wt (DS 2.4)

Fig.3 CAファイバーの形状(混合溶媒系)