エレクトロスピンニング —機能性高分子ナノファイバーの創製—

もっとも簡便なナノテクノロジーのひとつであるエレクトロスピンニングに注目が集まっている。真空装置や加熱装置が不要で、常温大気圧下で容易にナノファイバーや不織布が得られることから、その汎用性はきわめて高い。エレクトロスピンニングによる機能性高分子のナノファイバー化について概説するとともに、今後を展望する。

奥崎 秀典

1. はじめに

「エレクトロスピンニング」とは、高分子溶液または融液に高電圧を印加することで電氣的に繊維を紡糸する方法であり、その発見は1930年代にさかのぼる¹⁾。真空装置や加熱装置が不要で、常温大気圧下で容易にナノ～マイクロメートルオーダーの繊維や不織布が得られることからその汎用性はきわめて高く、もっとも簡便なナノテクノロジーのひとつとして注目を集めている²⁾。高分子溶液を入れたシリンジの針先に電圧を印加した際に静電的な引力が溶液の表面張力を超えると、Taylor coneと呼ばれる円錐状に変形し、その先端が引き伸ばされ霧状のジェットを形成する(図1)。帯電した溶液の静電反発により液滴は微細化し、その大きな表面積のために溶媒が瞬時に蒸発する。結果として、ターゲット電極上には高分子固体のみが不織布状に付着する。

1970年代以降、アクリル樹脂³⁾やポリエチレン、ポリプロピレンなどの汎用高分子⁴⁾へと応用され、溶液の粘度や雰囲気、流速、印加電圧などが得られた繊維のモルロジーや結晶構造などに与える影響について詳細に検討されている。1990年代に入ると、エレクトロスピンニングにおけるナノファイバー形成のメカニズムや応用に関する研究がRenekerらのグループを中心に行われ、液晶性高分子⁵⁾、DNA⁶⁾、タンパク質⁷⁾、導電性高分子^{8), 9)}など機能性高分子材料について検討されている。また、エレクトロスピン

図1 一般的なエレクトロスピンニング装置の模式図(左)と、高分子溶液に電圧印加したときに形成されるジェット(右上)およびターゲット電極上に不織布状に付着したナノファイバー(右下)

ニングにより作製した不織布の非常に大きな表面積を利用した触媒や分離膜、センサー¹⁰⁾などへの応用に関する研究が盛んに行われている。

本稿では、エレクトロスピンニングを用いた生分解性高分子および導電性高分子のナノファイバー化について、筆者らの研究を交えながら概説する。

2. ポリ乳酸ナノファイバー

ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(ϵ -カプロラクトン)に代表される生分解性高分子は、グリーンプラとして種々の生活資材や医療材料に応用されている¹¹⁾。なかでもポリ乳酸は、室温以上のガラス転移点と170℃以上の融点をもつ結晶性の熱可塑性高分子であり¹²⁾、エレクトロスピン

OKUZAKI, Hidenori 山梨大学大学院医学工学総合研究部(400-8511 甲府市武田4-4-37) 助教授, 博士(理学). 1994年北海道大学大学院理学研究科博士課程修了. 専門は機能性高分子.

Nanofibers of Functional Polymers Fabricated by Electrospinning

図2 種々の濃度および印加電圧でポリ乳酸/クロロホルム溶液をエレクトロスピンニングした試料のSEM写真

図3 エレクトロスピンニングにより作製したポリ乳酸ナノファイバーのDSC曲線(左)と、種々の温度で熱処理したときの広角X線回折パターンおよび結晶化度の変化(右)

グについて多くの研究例がある¹³⁾。

ポリ乳酸ペレット(ラクティ, (株)島津製作所製)をクロロホルムに溶解し, 印加電圧および溶液濃度を变化させてエレクトロスピンニングを行ったときのSEM写真を図2に示す。モルホロジーは印加電圧よりも濃度に大きく依存し, 1%ではマット状, 2%では粒状, 3~4%では粒子と繊維の混在状態, 5%では繊維のみを生成した。その際, 直径5~15 μm の粒子が楕円形に変形し, その両末端から直径300~500 nmのファイバーが延びている様子がわかる。

濃度5%, 印加電圧10 kVのエレクトロスピンニングで得られたポリ乳酸ナノファイバーは, 昇温過程でガラス転移温度(T_g), 結晶化温度(T_c)そして融点(T_m)を示し, 広角X線回折より非晶質であった(図3)。これは, エレクトロスピンニングの過程で急激な脱溶媒が起これ, 結晶化が阻害されたためと考えられる。 T_c 以上で熱処理することにより(110), (131)面からの回折ピークが明確に現れ, 結晶化度は大きく増加した。その際, 繊維の形状を保持しており, 直径も熱処理前後でほとんど変化しないことがわかっている¹⁴⁾。

一般に, 生分解性高分子は再生医療において細胞培養の

足場としてはたらくが, 細胞の接着性や移動性も重要な要素である。エレクトロスピンニングにより得られる直径ナノ~マイクロメートルのファイバーからなる不織布は, 大きな表面積を有するために細胞の接着性が向上するだけでなく, マイクロメートルサイズの空隙を細胞が内部まで移動して増殖するため, 細胞が足場全体に広がる利点がある¹⁵⁾。さらに不織布内部ではナノファイバーが三次元的にからみ合っており, 構造的にも力学的にも生体内の細胞外マトリックスに類似している¹⁶⁾。一方, 生体内に移植後, これら足場は組織の再生とともに適度な速度で分解・吸収されることが望ましい。

一般に, ポリ乳酸の生分解挙動には, その高分子の形状や表面積, 結晶化度などの高次構造, 機械的特性などが大きく関与している¹⁷⁾。エレクトロスピンニングと熱処理によりモルホロジーと結晶化度を制御できることから, さまざまな生分解特性を示すポリ乳酸の作製が可能である。細胞培養のほか, 人工皮膚や人工血管¹⁸⁾, 薬物徐放システム¹⁹⁾などへの応用が検討されている。

図4 PPV 前駆体の水/メタノール溶液をエレクトロスピンニングすることにより自発的に形成されるナノファイバーヤーン (右上) と、熱処理により得られた PPV ナノファイバーヤーン (左下) の直径分布 (右上) および配向分布 (右下)

3. 導電性高分子ナノファイバー

有機半導体や導電性高分子は、安価で軽量、フレキシブルなプラスチックエレクトロニクスにおけるキーマテリアルである²⁰⁾。導電性高分子のファイバー化²¹⁾は、微細配線やケーブル、ヒューズ、アンテナやコイルのみならず、電磁波遮蔽材料や帯電防止衣服など機能性不織布への応用が期待される。筆者らは、代表的な有機半導体であるポリ(*p*-フェニレンビニレン) (PPV) のナノファイバー化を試みた²²⁾。

一般に、PPV は不溶不融で加工性が低く、フィルムや繊維の作製には溶媒に可溶な前駆体を用いられる²³⁾。そこで、前駆体溶液にエレクトロスピンニングを適用し、熱変換することで PPV ナノファイバーを作製した。まず、PPV 前駆体であるポリ(*p*-キシレンテトラヒドロチオフェニウムクロライド) の 0.25% 水溶液に 30 kV まで電圧を印加したが、安定かつ連続的なジェットは形成されず、ターゲット電極上にファイバーは得られなかった。これは、高分子電解質である前駆体が強く水を保持するとともに、水溶液の高い表面張力と粘性に起因すると考えられる。そこでメタノールを加えたところ、メタノール濃度 40~90% で連続的なジェットが形成された。興味深いことに、ターゲット電極上に無数のナノファイバーが生成し、さらにそれらがからみ合いながら自発的にヤーンを形成することがわかった (図 4)。これに対し、メタノールが 40% 以下では連続的なジェットは形成されず、逆に 90% 以上では脱溶媒が不完全になり、液体のみが電極上に付着した。

得られた前駆体ヤーンを真空中 250℃ で 12 時間熱処理することにより、テトラヒドロチオフェンと塩化水素が脱離し、前駆体のモルホロジーを保ったまま PPV に変換される。ヤーンの太さは約 100 μm であり、直径 50~200 nm の PPV ナノファイバーから形成されていることがわ

図5 PPV ナノファイバーヤーンに硫酸をドーブしたときの電流電圧特性の変化

かった。さらに、PPV ナノファイバーはヤーンの軸に沿って並んでおり、よりや延伸などの後処理をしなくてもナノファイバーの配向や集合状態を制御できることが明らかになった。得られた PPV は半導体であり、適当なドーパントで処理することにより電導性を示す²⁴⁾。図 5 に示すように、褐色の中性状態ではほとんど電流が流れないのに対し、黒色のドーパ状態では電導性を示した (図 5)。導電性高分子ナノファイバーの大きな表面積を利用した高感度化学センサーや高速で駆動するアクチュエーターなどへの応用が期待できる。

4. さらなる高機能化に向けて

ナノファイバーのさらなる高機能化のためのアプローチとして、材料の複合化とスピニングの工夫があげられる。Ko らはポリアクリロニトリルとカーボンナノチューブの混合物をエレクトロスピンニングすることで、カーボンナノチューブが繊維軸方向に配向した高強度ナノコンポジットを作製している²⁵⁾。また、Reneker らは触媒を担持したカーボンナノファイバーをエレクトロスピンニングで作製し、その表面からカーボンナノチューブを成長させた階層構造を実現している²⁶⁾。これらは、燃料電池や酸化還元電極、ナノエレクトロニクスへの応用が期待されている。

一方、エレクトロスピンニングの装置や手法を工夫することで、高機能化を図ることも可能である。Greiner や Xia らは、ノズルの内側にキャピラリーを挿入することで、コア・シェル型ナノファイバー²⁷⁾や中空ナノファイバー (ナノチューブ)²⁸⁾を作製している。また、平行に配置された 2 つの電極をターゲットに用いることで、ファイバーの配向制御が可能である²⁹⁾。これに対し、谷岡らは直径分布の狭い均一なナノファイバーからなる不織布を作製し、これがあ

を見いだしている³⁰⁾。また最近では、生分解性高分子を直接皮膚にエレクトロスピンニングする研究も報告されている³¹⁾。移植部分や患部に直接エレクトロスピンニングすることで、テーラーメイドの人工皮膚やコーティングが可能である³²⁾。さらに、トップダウンの手法であるエレクトロスピンニングと、ボトムアップの手法である自己組織化を組合せることにより、超分子ナノファイバーの作製も試みられている³³⁾。

5. おわりに

このように、エレクトロスピンニングはまだ完成した技術とはいえ、また最近の進歩も著しいことから今後さまざまな分野において急速な用途の広がりが予想される。エレクトロスピンニングの装置が国内メーカーから市販されていることもあり^{34), 35)}、研究はさらに加速するであろう。今後の展開が期待される。

文 献

- 1) A. Formhals: U.S. Patent, No. 1975504 (1934)
- 2) 高橋卓己, 奥崎秀典: 工業材料, **51**, 34 (2003)
- 3) P. K. Baumgarten: *J. Colloid Interf. Sci.*, **36**, 71 (1971)
- 4) L. Larrondo, R. St. J. Manley: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **19**, 909 (1981)
- 5) G. Srinivasan, D. H. Reneker: *Polym. Int.*, **36**, 195 (1995)
- 6) X. Fang, D. H. Reneker: *J. Macromol. Sci. Phys.*, **36**, 169 (1997)
- 7) J.A. Matthews, G. E. Wnek, D. G. Simpson, G. L. Bowlin: *Biomacromolecules*, **3**, 232 (2002)
- 8) D. H. Reneker, I. Chun: *Nanotechnology*, **7**, 216 (1996)
- 9) A. G. MacDiarmid, W. E. Jones, Jr., I. D. Norris, J. Gao, A. T. Johnson, Jr., N. J. Pinto, J. Hone, B. Han, F. K. Ko, H. Okuzaki, M. Llaguno: *Synth. Met.*, **119**, 27 (2001)
- 10) X. Wang, C. Drew, S.-H. Lee, K. Senecal, J. Kumar, L. Samuelson: *Nano Lett.*, **2**, 1273 (2002)
- 11) 白石信夫, 谷 吉樹, 工藤謙一, 福田和彦: バイオプラスチックのすべて, 工業調査会, 1992
- 12) H. Okuzaki, I. Kubota, T. Kunugi: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 991 (1999)
- 13) 奥崎秀典, 石原将義, 桑原哲夫, 鈴木保任: 高分子学会予稿集, **51**, 1102 (2002)
- 14) 高橋卓己, 奥崎秀典: *WEB J.*, **62**, 15 (2004)
- 15) H. Yoshimoto, Y. M. Shin, H. Terai, J. P. Vacanti: *Biomaterials*, **24**, 2077 (2003)
- 16) W.-J. Li, R. Tuli, C. Okafor, A. Derfoul, K. G. Danielson, D. J. Hall, R. S. Tuan: *Biomaterials*, **26**, 599 (2005)
- 17) 望月政嗣: 高分子学会講演会「グリーンプラ (生分解性ポリマー) の最近の進歩と応用」講演要旨集, p. 1 (1997)
- 18) S. Kidoaki, I. K. Kwon, T. Matsuda: *Biomaterials*, **26**, 37 (2005)
- 19) X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, B. Chu: *Polymer*, **43**, 4403 (2002)
- 20) 奥崎秀典: 高分子, **51**, 25 (2002)
- 21) H. Okuzaki, M. Ishihara: *Macromol. Rapid Commun.*, **24**, 261 (2003)
- 22) 高橋卓己, 宮嶋尚哉, 鈴木保任, 桑原哲夫, 奥崎秀典: 高分子学会予稿集, **53**, 1569 (2004)
- 23) H. Okuzaki, N. Ikeda, I. Kubota, T. Kunugi: *Macromolecules*, **32**, 5606 (1999)
- 24) H. Okuzaki, N. Ikeda, I. Kubota, T. Takahashi: *Synth. Met.*, **153**, 165 (2005)
- 25) F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Willis: *Adv. Mater.*, **15**, 1161 (2003)
- 26) H. Hou, D. H. Reneker: *Adv. Mater.*, **16**, 69 (2004)
- 27) Z. Sun, E. Zussman, A. L. Yarin, J. H. Wendorff, A. Greiner: *Adv. Mater.*, **15**, 1929 (2003)
- 28) D. Li, Y. Xia: *Nano Lett.*, **4**, 933 (2004)
- 29) D. Li, Y. Wang, Y. Xia: *Adv. Mater.*, **16**, 361 (2004)
- 30) 谷岡明彦, 諸田謙治, 松本英俊, 皆川美江, 山形 豊, 井上浩三: 繊維学会予稿集, **59**, 82 (2004)
- 31) E.-R. Kenawy, J. M. Layman, J. R. Watkins, G. L. Bowlin, J. A. Matthews, D. G. Simpson, G. E. Wnek: *Biomaterials*, **24**, 907 (2003)
- 32) D. Adam: *Nature*, **411**, 236 (2001)
- 33) 高橋卓己, 石原将義, 桑原哲夫, 鈴木保任, 宮嶋尚哉, 奥崎秀典: 高分子学会予稿集, **52**, 343 (2003)
- 34) <http://www.fuence.co.jp/technology/tec01.html>
- 35) <http://www.keskato.co.jp/neu.html>