エレクトロスピンニング法 ナノファイバーの応用展開

三 好 孝 則 MIYOSHI Takanori
帝人株式会社

1. はじめに

近年、ナノテクノロジーの進展に伴って、ナノファイバーに関する関心が高まっている。

ナノファイバーの特徴の一つとして、大きな比表面積が挙げられる。表面はバルクと大きく異なる物性を有することが知られていることから、ナノファイバーは従来予想されなかった様々な機能を新たに発現するのではないかと期待されている¹⁾。

我々は、ナノファイバー作製法の一つであるエレクトロスピンニング法に着目し、再生医療用途²⁾をはじめとして、様々なアプリケーションについて検討している。本稿では、エレクトロスピンニング法に関する概要と、その有害化学物質分解除去への応用に関する我々の最近の研究成果について紹介する。

2. エレクトロスピンニング法

エレクトロスピンニング法とは、高分子溶液または溶融状態の高分子に高電圧を印加することで繊維を紡糸する方法である。

この技術は、1930年代に既に特許³⁾が出されている、古くから知られた技術であるが、1990年代に入ってから米国を中心にナノファイバー形成のメカニズムや応用

に関する研究が盛んになり、日本でも近年様々な検討がなされている。

エレクトロスピンニング法は、他のナノファイバー作製技術と比較して以下の特徴を挙げることができる。

①ナノファイバーの不織布（シート）が直接作製できる。

エレクトロスピンニング法では、ナノファイバーが2次元的に広がった形で形成される。そのため、一旦紡糸した後に、改めて加工する必要が無いという利点がある。

②室温でも紡糸可能。

エレクトロスピンニング法は、室温でも紡糸が可能であるため、熱に不安定な化合物を含んだ溶液も紡糸できる。

③幅広い材料に応用可能。

これまでに、ポリエステル、ポリアミドといった合成高分子やコラーゲン、絹、DNAといった天然高分子など、非常に多くの高分子について、エレクトロスピンニング法によるナノファイバー形成が報告されている。また、無機化合物や有機・無機ハイブリッド材料によるナノファイバーについても報告されている。

エレクトロスピンニングの原理については未だに研究対象となっているが、図1を用いて概略を説明する。

高分子溶液を入れたノズル先端に電圧を印加する、または高分子溶液に直接電圧を印加することによって、以下の現象が起こる。

図1 エレクトロスピンニング法の概念図

- ①ノズル先端の液滴表面に電荷が集まり互いに反発する。このときノズルから出た液滴は次第に円錐状となる (Taylor cone)。
- ②電荷の反発力が次第に強くなり反発力が表面張力を超えたとき、液は円錐の先端から真っ直ぐに噴射される。
- ③出された溶液流が細くなると表面電荷密度が大きくなるため、さらに電荷の反発力が増し、溶液流はさらに引き伸ばされる。この際、溶液流の表面積が急速に大きくなることにより溶媒が揮発し、捕集電極上にナノファイバーが形成される。

この紡糸している状態を肉眼で観察すると、円錐の先端からある長さだけ真っ直ぐに溶液が噴出した後、突然スプレー状に広がって見えなくなる。しかしながら、このスプレー状に見える部分を高速カメラで観察すると、真っ直ぐに噴き出していた溶液流が蛇行を始め、そのまま捕集電極へ向かって飛翔していることが確認されている⁴⁾。

エレクトロスピンニング法においては、電圧や溶液粘度、表面張力、溶媒の蒸発速度、電気伝導度といった多くのパラメータが複雑に関連して、平均繊維径や繊維の均一性などを決定している。また、作製条件によっては、様々な表面構造や断面構造を有する超極細繊維を得ることも可能である。更に、捕集電極の形状により、シート状、円筒状のものなど形状を自由にコントロールできる。

エレクトロスピンニング法ナノファイバーの実用化例として、エアフィルターが挙げられる。例えば、米国ドナルドソン社は基材の上にナノファイバー層でコーティングした構造のフィルターを販売している⁵⁾。このような構造とすることで、高効率、低圧力損失のフィルターが得られるといわれている。

①高効率

フィルターに捕集される粒子の大きさと捕集効率の関係を調べると、フィルターに用いる繊維の繊維径より粒子が大きい場合や極端に小さい場合は捕集効率が高く、

その中間では捕集効率が低くなる。そこで、通常の繊維よりなる基材と、ナノファイバー層を組み合わせることで双方が苦手とする範囲を補い合うことができ、すべての大きさの粒子を高効率で捕集できるようになる。

②低圧力損失

セルロースからなる基材と、その上にナノファイバー層をコーティングした積層体についてフィルター特性を評価すると、同一ダスト粒子供給量で比較したとき、ナノファイバー層を有するほうが圧力損失は小さくなっている。そのため、フィルターとして用いるときエネルギー消費が少なくすむと考えられている。

先にも述べたように、エレクトロスピンニング法では通常ナノファイバーがシート状で得られる。しかしながら、逆にシート状のサンプルしか得られないため、用途が限定される問題があった。これに対して、我々は紡糸条件を制御することにより、綿状のナノファイバー構造体 (図2) やナノファイバーの撚糸 (図3) を作製することに成功しており、更に用途の幅が広がることが期待できる。

3. 有害化学物質分解除去用ナノファイバーの開発

1) 光触媒担持ナノファイバー不織布

これまでに述べたように、エレクトロスピンニング法によって作製したナノファイバー不織布はマイクロファイバーに比べて単位容積あたりの表面積が非常に大きいという特徴を持つ。我々はこのナノファイバー不織布を触媒担持体に用いると触媒担持効率が飛躍的に向上することに着目した。そこで、触媒として光触媒を用い、VOCを光触媒反応で分解するコンパクトなVOC分解除去モジュールの開発を検討した。

エレクトロスピンニング法により、繊維径200nm程度のPANナノファイバー不織布を作製し、得られたナノファイバー不織布に光触媒をコーティングすることで、光触媒ナノ粒子を担持したナノファイバー不織布を作製

図2 綿状ナノファイバー構造体

図3 ナノファイバー撚糸

することができる（図4）。繊維径20 μm の通常繊維よりなる不織布に同様に光触媒コーティングを行った場合と比べ、この光触媒担持ナノファイバー不織布の触媒担持量は非常に大きい。すなわち、ナノファイバー不織布は高効率な触媒担持体として用いることができる。

次に、この光触媒担持ナノファイバー不織布について、トリクロロエチレン（TCE）の分解活性評価を行った。

不織布の目付、触媒担持量、UV強度など、不織布の繊維径以外は全く同じ条件で検討すると、通常繊維よりなる光触媒担持不織布では、UV照射時間60分でもTCEは完全には分解しないが、光触媒担持ナノファイバー不織布では30分でTCEが完全に分解する。

すなわち、光触媒を担持する繊維の径をミクロンオーダーからナノオーダーとするだけで、TCE分解効率が極めて大きくなる。

2) セラミックナノファイバー⁵⁾

上述のように、ナノファイバーを用いると高効率な触媒担持体として使用できる。しかしながら、光触媒をナノファイバーに担持した場合、ナノファイバー自身が光触媒によって分解されることが危惧される。

そこで、光触媒によって分解される恐れのない、無機物のナノファイバー作製を検討した。

これまでも、エレクトロスピンニングを用いた無機ナノファイバーについては数多く報告されている。しかしながらそれらは非常に脆く、シートとして取り扱うことは困難であった。

我々は、セラミック前駆体の構成や紡糸条件を検討した結果、様々なセラミックについて柔軟なナノファイバー不織布を作製することに成功した。

例えば、繊維径が300nmのアルミナナノファイバーが得られている（図5, 6）。このアルミナナノファイバー不織布は高い耐熱性を有していることから、光触媒担持体以外にも、様々な応用が期待される。

また、光触媒成分を含有するセラミックの一種である、Si-Ti-C-O系繊維のナノファイバーの作製も可能である（図7, 8）。

この繊維は光触媒活性を有しながら、優れた耐熱性も兼ね備えた、非常にユニークな超極細繊維である。

さらには、100%酸化チタンよりなるナノファイバー

図5 アルミナナノファイバー（綿状）の写真

図4 ナノファイバー不織布のSEM写真 (a) コーティング前、(b) コーティング後

図6 アルミナナノファイバーのSEM写真

不織布の作製にも成功した（図9）。この酸化チタンナノファイバーは、支持基材がなくてもシートとして取扱いが可能であり、かつ光触媒活性を示す。そこで、酸化チタンナノファイバーと酸化チタン粉体との光触媒活性を、メチレンブルーの退色反応を用いて比較した。なお、酸化チタン粉体には、粒径が50nmである市販のアナターゼ型酸化チタン粉体を使用した。ナノファイバーと粉体について同重量で比較した場合、酸化チタンナノファイバーの方が、酸化チタン粉体に対してより高い活性を示すことがわかった（図10）。

光触媒反応は、酸化チタンの表面で行われることから、一般に表面積の大きな酸化チタンの方がより高い活性を示すことがわかっている。作製した酸化チタンナノファイバーは、従来の酸化チタン繊維に対して大きな表面積を有しているとはいえ、酸化チタン粉体よりは表面積は小さいことから、この考えでは説明ができない。

そのため今回の結果は、粒子の凝集による効果に関係しているのではないかと考えている。酸化チタン粒子は大きな表面積を有しているが、凝集しやすいために実際に反応に寄与する表面積が小さくなっていると思われる。一方、酸化チタンナノファイバーは、繊維形状を有することによって凝集が抑えられ、水中でも大きく広がった形状を維持しており、その結果、高い光触媒活性を示したと理解できる。支持体を必要とせずに取り扱うことも可能であり、有害化学物質分解除去はもちろんのこと、様々な応用が期待される材料である。

4. おわりに

エレクトロスピンニング法は様々なポリマーのみならずセラミックなどの無機化合物にも応用でき、汎用性の極めて高いナノテクノロジーの一つといえる。また、高分子/高分子、無機化合物/高分子などのブレンド溶液にも適用できるため、材料設計の自由度も非常に大きい。

今後は、このエレクトロスピンニング法を活用し、従来の手法では得られなかった新たな機能性不織布を開発していきたい。

図7 Si-Ti-C-O系セラミックナノファイバーの写真

図8 Si-Ti-C-O系セラミックナノファイバーのSEM写真

図9 酸化チタンナノファイバー不織布のSEM写真

図10 酸化チタンナノファイバーの光触媒活性の測定結果

参考文献

- 1) 本宮達也監修：「ナノファイバーテクノロジーを用いた高度産業発掘戦略」，シーエムシー出版，(2004)
- 2) 北蘭英一，兼子博章，三好孝則，宮本啓一：有機合成化学協会誌 62(5)，514 (2004)
- 3) A. Formhals：US Patent 1,975,504 (1934)
- 4) D. H. Reneker, A. L. Yarin, H. Fong, S. Koombhongse, J. Appl. Phys., 87, 4531 (2000)
- 5) 本宮達也：「図解よくわかるナノファイバー」，日刊工業新聞社，(2006)
- 6) 小村伸弥，三好孝則：ポリマー材料フォーラム予稿集 36 (2005)

三好孝則（みよし たかのり）

1992年，九州大学大学院工学研究科合成化学専攻修士課程修了．同年，帝人(株)に入社．高分子材料の基礎，応用研究に従事．2002年よりナノファイバーの研究開発に従事．現在，先端技術開発センター主任研究員．

海外資料研究会入会ご案内

世界各国の繊維技術情報を

より早く，より広く，より正確に把握するために

海外資料研究会へご入会下さい

本学会海外資料研究会におきましては，海外各国から，我が国にもたらされる，繊維に関する数多くの情報を逐一検討し，それらを工程別，分野別に分類，整理の上，速やかに訳出し，「海外繊維技術文献集」を通じて定期的におとどけています．

世界各国における研究状況，技術開発および市場動向等，いち早くその関連業界の流れを的確に把握するため，本研究会へのご入会をおすすめします．

事業内容

1. 海外文献，資料の蒐集整備

海外各国より毎月多数の文献，資料，所報，社報，カタログ等を入手しており，これらの整備充実をはかり，その内容を訳出して会員に紹介しています．

2. 海外繊維技術文献集（隔月刊）の刊行

毎月入手する多数の文献や資料等をそれぞれの分野の専門の委員によって，工程別に分類，整理の上，速やかに訳出して紹介する**海外繊維文献抄録**と，繊維並びに繊維機械に関する基礎的研究論文，実際研究および新製品や新しい技術の紹介等，比較的重要と思われるものについては全訳して紹介する**海外繊維技術文献集**を合冊して，機関誌として定期的におとどけます．編集，訳出，査読等は全国各大学，研究所並びに会社所属の専門の方々に依頼し，その正確流暢を期しています．

3. 海外文献紹介講演会，座談会の開催

海外文献に掲載されたもののうち注目すべきもの，あるいは海外で行われた講演会，シンポジウム並びに見本市等につき，随時紹介講演会，座談会を開催します．

4. 海外文献，資料の複写頒布

会員に限り，本会所有の文献，資料の複写頒布を行っています．

5. 申込方法

申込書をご請求下さい．**見本誌を進呈しますので，ご希望の方はお申し出下さい．**

部会費（割引購読料）年間 **12,600円**（消費税込み）

〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4（大阪化学技術センタービル）

日本繊維機械学会 海外資料研究会 TEL. 06-6443-4691, FAX. 06-6443-4694