

令和 6 年 6 月 7 日現在

機関番号：13401  
研究種目：基盤研究(C) (一般)  
研究期間：2021～2023  
課題番号：21K05196  
研究課題名(和文) 有機溶媒/水の二相分離系界面をコレクターとした液中エレクトロスピンニング技術の構築  
  
研究課題名(英文) Development of dual-bath immersion electrospinning  
  
研究代表者  
中根 幸治 (Nakane, Koji)  
  
福井大学・学術研究院工学系部門・教授  
  
研究者番号：50292446  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：注射器に酢酸セルロース(CA)溶液(紡糸液)を入れ、二相分離液体(ヘキサン/水)の上部のヘキサン相に注射針を刺し、紡糸液を押し出しながら注射針に高電圧を印加すると、ヘキサン相と水相の二相の界面でCAナノ繊維不織布を形成した。紡糸条件を変化させて得られたナノ繊維の構造を調べた。印加電圧は5kVでも液中で紡糸液のスプレーが観察されナノ繊維が得られた。ヘキサン/水酸化ナトリウム水溶液の二層分離液体のヘキサン中でCAを紡糸すると界面にCAナノ繊維不織布が析出した。紡糸時間の経過と共に水溶液層側でCAの脱アセチル化が起こり、上面はCA、下面はセルロースの不織布になることを確認した。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

一般的なESは設置した金属板や回転式の金属ドラムにより紡糸したナノ繊維を回収するが、本法は有機相と水相の二相分離系の界面で不織布を回収できる。したがって、界面に形成された不織布を巻き取っていけば連続的に不織布を製造できるという点で社会的意義があると判断する。有機相と水層の界面を利用し、有機相面は疎水性、水相面は親水性を示すナノ繊維不織布を紡糸プロセスで作製できるという学術的意義を有する。さらに本手法は、有機相あるいは水相に、機能性物質を溶解または分散させながら紡糸を行うことにより高分子との反応を伴った機能性ナノ繊維不織布を作製することに発展可能であるという点でも学術的・社会的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：A cellulose acetate (CA) solution (spinning solution) was placed in a syringe, and the needle was inserted into the upper hexane phase of a two-phase separation liquid (hexane/water). A high voltage was applied to the needle while pushing out the spinning solution, resulting in the formation of a CA nanofiber nonwoven fabric at the interface between the hexane and water phases. The structure of the nanofibers obtained was investigated by changing the spinning conditions. Even at an applied voltage of 5 kV, sprays of the spinning solution were observed in the liquid, and nanofibers were obtained. When CA was spun in hexane in a two-phase separation liquid of hexane/sodium hydroxide aqueous solution, a CA nanofiber nonwoven fabric was precipitated at the interface. It was confirmed that deacetylation of CA occurred on the aqueous solution layer side with increasing the spinning time, resulting in a nonwoven fabric of CA on the upper surface and cellulose on the lower surface.

研究分野：高分子・繊維材料

キーワード：エレクトロスピンニング ナノ繊維

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

1990年代半ば頃から、エレクトロスピンニング(ES)法によるナノ繊維の形成が活発に行われるようになった。一般的なES法はナノ繊維にしたい高分子の溶液(紡糸液)を注射器に入れ、注射針の先端に高電圧(数万ボルト)を印加させることにより注射針の先端から紡糸液を空気中に噴射して接地した金属板上など(コレクター)でナノ繊維からなる不織布を回収するものである。紡糸液は噴射されてからナノサイズ化するためにナノ繊維がコレクター上に回収されるまでに紡糸液の溶媒は空気中で蒸発する。したがって、紡糸液に有機溶媒を使用した場合、これを回収する必要がある。

一方、無機化合物の溶液を液中で高電圧を利用してスプレーして溶液を直径数 $\mu\text{m}$ の帯電した極微小液滴に微細化し、帯電した極微小液滴の動きを電場で制御することにより、無機ナノ粒子などを形成する「フェムトリアクター®」(液中エレクトロスプレー)の技術が産総研で開発されている。

そして、上述のES法とフェムトリアクターの手法を組み合わせた液中ES法によるナノ繊維不織布の形成がこれまでに報告されている。すなわち、空気中ではなく、液中で高分子溶液を紡糸液としてESを行いナノ繊維不織布を形成する方法である(液体は高分子の非溶媒)。この方法の利点として、紡糸液に用いている溶媒の空気中への飛散がない、液中に機能性化合物やナノ粒子を溶解あるいは分散させることにより、高分子との反応を伴った紡糸が可能であり、一段階の紡糸工程で機能性繊維不織布の形成が可能、などが挙げられる。本法では、ヘキサン、トルエン、デカン、フッ素系溶媒、ハロゲン系溶媒などの誘電率の低い液体が適する(紡糸液に電荷を溜めるため)。ナノ繊維にできる高分子材料としては、当研究室で、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデンなどを確認している。

フェムトリアクターの応用例として、粒径が制御された銀ナノ粒子の合成がある。この方法は、有機相と水相の二相分離系を用い、有機相から水相界面に向かって硝酸銀水溶液をエレクトロスプレーし、界面で銀イオンと還元剤を反応させて生成した銀ナノ粒子を水相でコロイド安定化でき、核生成と結晶成長過程を制御することにより精密な粒径分布制御が可能である。この二相分離液体を高分子溶液のES(以下、液中ES)に適用できれば、ES技術の進展が達成でき、機能性ナノ繊維作製が可能と考えた。

### 2. 研究の目的

有機相と水相の二相分離液体を用い、有機相中への液中ESで有機相と水相の界面に析出する高分子ナノ繊維不織布の紡糸メカニズムの解明と構造制御法の確立を行い、得られた知見を利用して機能性ナノ繊維不織布・集合体の創製を行うことを目的とした。

### 3. 研究の方法

Fig.1に示す様な液中ES装置を用いた研究の遂行により、有機溶媒/水の二相分離系での液中ES技術を確立する。また、本技術を利用した機能性繊維材料の開発を検討する。

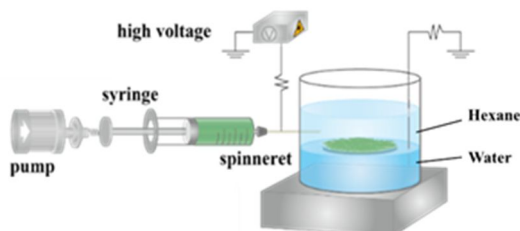


Fig.1 Schematic illustration of dual-bath immersion electrospinning set-up.

#### 3 - 1. 試料

試料は紡糸液の高分子として酢酸セルロース(CA) 溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いた。比較のため行った空気中での静電紡糸において一部DMF/アセトン混合溶媒を用いた。有機溶媒/水の二相分離系の凝固浴としてはヘキサンおよび蒸留水を用いた。また、紡糸過程においてヘキサン相での分子の取り込みを検討するために分散染料CI Disperse Red (DR60)を用い、水相での脱アセチル化の検討には水酸化ナトリウム(NaOH)を用いた。

#### 3 - 2. 紡糸液・凝固液の調製

紡糸液として、CAをDMFに加え、室温で攪拌することで10 wt% CA溶液(CA : 0.5 g, DMF : 4.5 g)を調製した。空気中での静電紡糸法との比較を行う際、重量比2 : 8, 1 : 9となるようにDMFとアセトンを混合したDMF/アセトン混合溶媒(2 : 8の場合 : DMF 3.6 g, アセトン 0.9 g・1 : 9の場合 : DMF 4.05 g, アセトン 0.45 g)にCAを0.5 g加え、10 wt% CA溶液を調製し、紡糸液とした。

凝固液として、ヘキサンおよび蒸留水を用いた。染料分子の取り込みを検討する際、凝固浴の上相にDR60を溶解させたヘキサンを用いた。CAの脱アセチル化を検討する際、凝固浴の下相に1 N NaOH水溶液(NaOH : 4.0 g, 蒸留水 : 100 mL)を用いた。

### 3 - 3 . 液中 ES によるナノ繊維の形成

200 mL のポリプロピレン (PP) 容器に穴をあけ、そこに紡糸液を入れたシリンジのノズルを挿し込んだ。PP 容器内に凝固液を加えた。二相系液中 ES において、凝固浴の下相である水中に導線を浸漬させた。ノズルおよびコレクターは高電圧電源に接続した。液中 ES 装置を用いて紡糸距離 3 ~ 5 cm で変化させてヘキサン中に紡糸した。また、空気中の ES では紡糸距離を 1.5 ~ 15 cm で変化させて紡糸した。その他の紡糸条件は、電圧 15 kV、紡糸速度 0.6 mL/h、紡糸時間 30 min (空気中は 1 h) とした。紡糸距離について、染料分子の取り込みと脱アセチル化の検討において 4 cm に固定した。また、脱アセチル化の検討では紡糸時間を 5 h とした。

### 3 - 4 . ナノ繊維の特性評価

走査型電子顕微鏡 (SEM, Keyence VE-9800) を用いて、作製した繊維の形態を観察した。SEM 観察の前に、イオンコーター (Sanyu Electron SC-701) を用いてステージと試料に金を蒸着した。繊維径は PhotoRuler を用いて測定した。平均繊維径、標準偏差は各試料の繊維 100 本の測定値から決定した。

フーリエ変換赤外分光計 (FT-IR, 島津製作所, IR Affinity-1) を用いて、生成物の分子構造を ATR 法で解析した。測定周波数範囲は  $4000 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 、分解能  $4 \text{ cm}^{-1}$  で行った。

## 4 . 研究成果

### 4 - 1 . 紡糸条件がナノ繊維に与える影響

Fig.2 に二相系液中 ES において紡糸距離 3 cm で紡糸した生成物の SEM 像と外観 (挿入した写真) を示す。液中 ES によりヘキサン/水界面に CA ナノ繊維が形成された。また、Fig.3 に二相系液中 ES における紡糸距離と得られた繊維の太さの関係を示す。紡糸距離が近いほど平均繊維径が細くなっている。距離が近くなると、電位差による牽引力が強くなるためより細かい繊維が得られる。同じ条件では空気中の ES において繊維は形成されなかった。この理由として、紡糸液の溶媒の拡散 (蒸発) 速度の違いに起因すると考える。空気中の ES において紡糸液の溶媒が空気中へ蒸発する速度と比較して、液中 ES における凝固浴中への溶媒の拡散速度が速いため、同様の紡糸条件を用いた際に液中でのみ繊維状の生成物が得られることが考えられる。

その他、印加電圧 (5 ~ 15 kV) が高いほど繊維径は細くなったが、印加電圧が 5kV でも連続的な紡糸が確認できナノ繊維が形成できた (3 kV では紡糸が出来なかった)。これより空気中での ES よりも低い電圧で紡糸が可能であることがわかった。また、紡糸溶液濃度が高いほど繊維径は太くなった。さらに、紡糸速度 (0.3 と 0.6 mL/h) は速い方が繊維径は太くなった。

以上より、液中 ES の紡糸条件は得られるナノ繊維の太さに影響を与えており、同様の条件下では空気中と液中で生成物の形態が異なることがわかった。

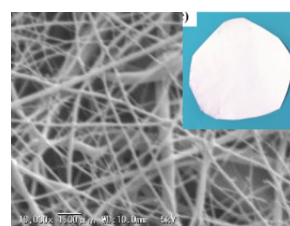


Fig.2 SEM micrograph and overview (inset) of CA nanofiber prepared by dual-bath immersion electrospinning (spinning distance, 3 cm).

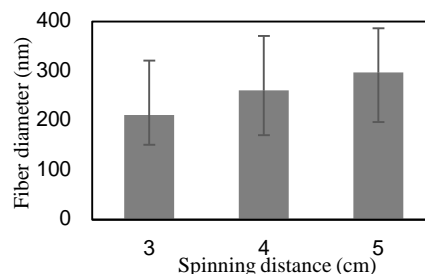


Fig.3 Average fiber diameter of CA nanofibers prepared by dual-bath immersion electrospinning at different spinning distances.

### 4 - 2 . 紡糸過程での繊維の機能付与に関する検討

#### 4 - 2 - 1 . ヘキサン相での分散染料を包括した CA ナノ繊維の形成

分散染料 DR60 はヘキサンには溶解するが水には溶解しない。二相系液中 ES において DR60 を溶解させたヘキサン相に CA 溶液を紡糸した。Fig.4 に得られた CA ナノ繊維の外観写真を示す。表裏とも赤色の染色された CA ナノ繊維不織布が得られている。染料を加えていないヘキサン相で紡糸した CA ナノ繊維不織布を染料浴に浸漬させた場合はほとんど着色しなかったことから、紡糸過程で紡糸ジェットがヘキサン相を通過する際に染料分子が繊維内部に取り込まれたと考えられる。以上のことから、染料以外の機能性物質を溶解させた凝固浴中で紡糸を行うことで、紡糸過程での繊維の機能化が期待できる。

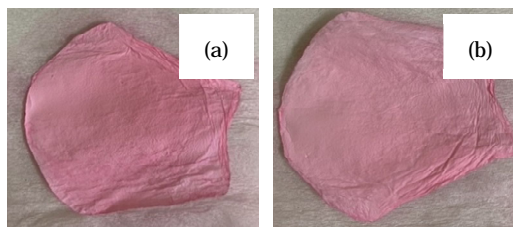


Fig.4 Images of CA nanofibers prepared by dual-bath immersion electrospinning using a coagulation bath dissolved DR60 [(a) Hexane side, (b) Water side].

#### 4 - 2 - 2 . 水相での脱アセチル化による CA/セルロースナノ繊維不織布の形成

二相系液中 ES において、凝固浴の下相に水の代わりに NaOH 水溶液を用いて紡糸を行った。こ



れにより、界面に析出した CA ナノ繊維が水相側で少しずつ脱アセチル化され、セルロースナノ繊維となることを予想した。セルロースは CA より親水性が高く、比重が 1.6 であるため界面の CA ナノ繊維が脱アセチル化されて生成したセルロースナノ繊維が吸水して少しずつ水相に沈み、さらにその上に CA ナノ繊維が積層していく連続的なプロセスによりで三次元的なセルロースナノ繊維の集合体を得ることができるのではないかと考えた。

Fig.5 に作製した繊維集合体の外観（挿入した写真）とそれを水中に浸漬して横から撮影した写真を示す。この写真より、厚みのあるナノ繊維集合体を得られ、集合体の下部が水に沈んでいる様子が確認できる。Fig.6 に得られた繊維の SEM 像を示す。水相を NaOH 水溶液に置き換えてもナノ繊維が得られていることがわかる。Fig.7 に得られた繊維集合体のヘキサン側と NaOH 水溶液側の表面の ATR-FTIR スペクトルを示す。水溶液側で  $1380\text{ cm}^{-1}$  付近のアセチル基のピーク、 $1230\text{ cm}^{-1}$ 、 $1730\text{ cm}^{-1}$  付近のエステルのピークが減少しており、NaOH による脱アセチル化が起きていることが示唆されている。

以上の結果から、本方法を用いると CA ナノ繊維の紡糸と脱アセチル化を連続的に行うことができ、その結果、セルロースナノ繊維集合体の作製が可能となることが明らかになった。さらなる研究の進展により本法は様々な新規機能性繊維材料の開発に利用できると考えている。

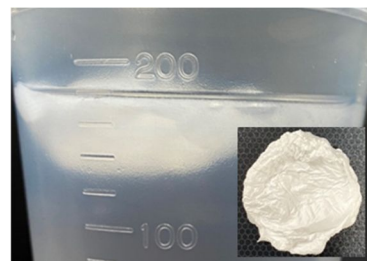


Fig.5 Overview of CA nanofibers prepared by dual-bath immersion electrospinning using NaOH aqueous solution as under layer of coagulation bath.

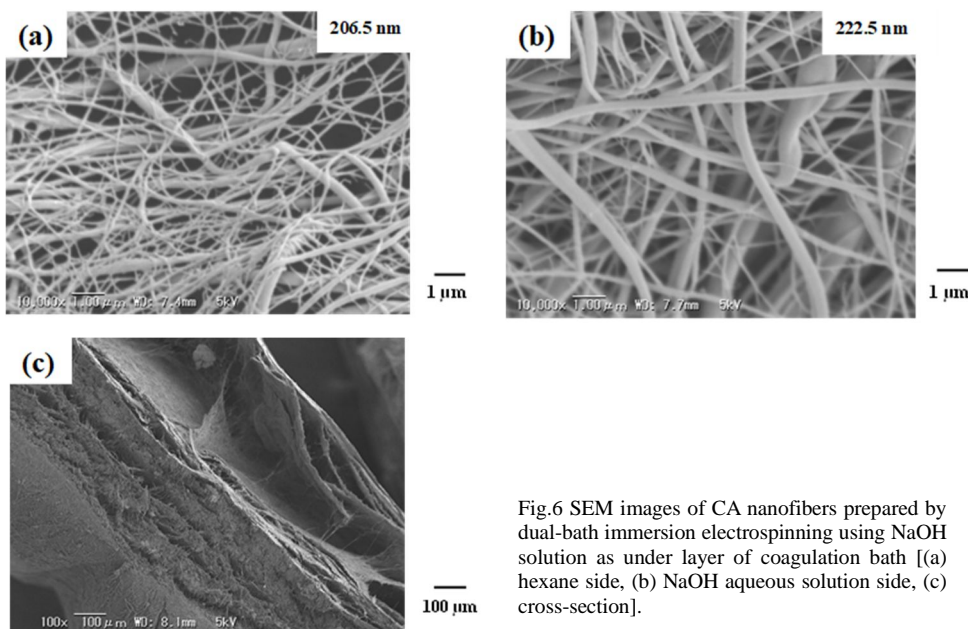


Fig.6 SEM images of CA nanofibers prepared by dual-bath immersion electrospinning using NaOH solution as under layer of coagulation bath [(a) hexane side, (b) NaOH aqueous solution side, (c) cross-section].

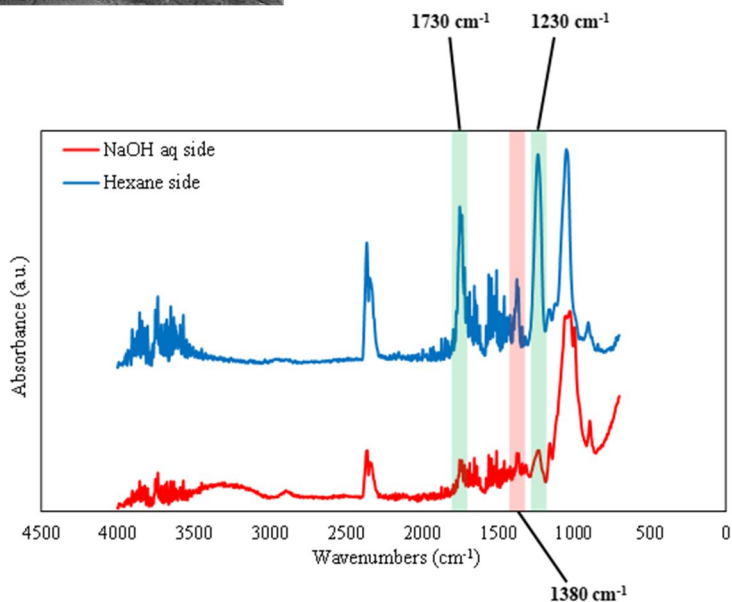


Fig.7 ATR-FTIR spectra of CA nanofibers prepared by dual-bath immersion electrospinning using NaOH solution as under layer of coagulation bath.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 中村美紅, 中根幸治
2. 発表標題 空気中および液中での静電紡糸におけるノズル-コレクター間距離と繊維径の関係
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 不織布の製造方法、および不織布の製造装置	発明者 中根幸治	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特開2021-172888	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------