

温度応答性ナノファイバーシートの高強度化技術の開発

電子デバイス技術課 横山義之 ものづくり研究開発センター 寺田堂彦*1

1. 緒言

これまでに、温度変化に伴って収縮(体温付近)⇔膨潤(室温付近)を繰り返す温度応答性高分子をエレクトロスピンニング法によってナノファイバー化することにより、周囲の気温や体温によって水や薬剤の放出⇔吸収を迅速に制御できる高機能なシートを開発している。この温度応答性ナノファイバーシートは、医薬品・衣料・細胞培養シートとしての利用が期待されている。

しかしながら、温度応答性ナノファイバーシートは、吸水時にはファイバー1本1本が自重の10倍以上の水を蓄えてゲル状となるため、力学強度が弱くなり、取り扱いが難しいという課題があった。そこで、本研究では、エレクトロスピンニング法で得られる高分子ナノファイバー(ENF: Electrospinning Nano-fiber)の高強度化を実現する手法について、基礎的な検討を行った。具体的には、エレクトロスピンニング用高分子溶液(本実験では、ポリビニルアルコール水溶液)に、補強材としてナノ繊維(CNF: Cellulose Nano-fiber)を配合し、ENFの内部にCNFを導入する手法を検討した。

また、ENFの内部にCNFがどのように導入されているのか確認することを目的に、高分子中に分散したCNFの存在および分散状態を検出する手法の検討も行った。具体的には、高分子(本実験ではポリプロピレン)中にCNFを溶融混練した試料に対して、走査型プローブ顕微鏡を用いた弾性率イメージング測定を実施し、周囲の高分子とCNFの弾性率(硬さ)の違いから、CNFの分散状態を捉えることを試みた。

2. 実験方法

2.1 エレクトロスピンニング溶液の調整

ポリビニルアルコール(平均分子量 146,000-186,000、けん化度 87-89%、Sigma-Aldrich)の15wt%水溶液に、CNFとしてBiNFi-s TMa(カルボキシメチル化されたCNF、スギノマシン(株))をポリビニルアルコールに対する固形分割合で5wt%配合した。さらに、溶液の電気伝導度を上げるための電解質(テトラブチルアンモニウムクロリド、東京化成工業(株))と表面張力を調整するための界面活性剤(Novec FC-4430、住友スリーエム(株))を、ポリビニルアルコールに対して0.5wt%の割合で添加し、90°Cで6時間攪拌することで、エレクトロスピンニング溶液を調整した。

2.2 エレクトロスピンニング

CNFを分散させたエレクトロスピンニング溶液を、エレクトロスピンニング法でスプレーし、シリコン基板上にナノファイバーの堆積を行った。印加電圧は10kV、ノズル先端と電極間の距離は10cmとした。形成したナノファイバーは、走査型電子顕微鏡(JSM-6610、日本電子(株))、および、走査型プローブ顕微鏡(Dimension Icon、ブルカー・エイエックスエス(株))を用いて観察した。

2.3 弾性率イメージング

走査型プローブ顕微鏡は、ナノメートルオーダーの曲率半径を有した鋭い探針を試料表面の凹凸に沿って走査することにより表面形状を詳細に観察できる顕微鏡である。さらに、探針を走査する際の試料表面との相互作用により影響を受ける探針の振動変化を同時に読み取ることにより、試料表面の力学的性質(弾性率)を得ることも可能である。他の顕微鏡法ではコントラストが得られにくい試料でも、弾性率の違いから対象物を捉えることができる手法として注目されている。本研究では、汎用樹脂であるポリプロピレンに対してCNFを固形分割合で5wt%に加え、溶融混練して板状に成形した試料の断面に対して、走査型プローブ顕微鏡を用いた弾性率イメージング測定を行った。探針(カンチレバー)には、Tap 525A(先端曲率8nm、バネ定数500N/m、ブルカー・エイエックスエス(株))を用いた。

3. 実験結果

3.1 CNFの形状観察

はじめに、補強材として用いるCNF(BiNFi-s TMa)の形状を確認した。シリコン基板上にCNF水分散液を接触させ、10分間静置後、純水で洗浄し、基板表面に吸着したCNFを走査型プローブ顕微鏡で拡大観察した(図1)。その結果、繊維径が約15nmの細いファイバー形状を有していることが確認できた。

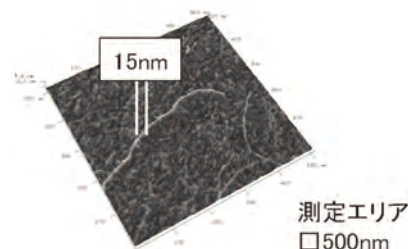


図1 CNFのファイバー形状

*1 現 生活工学研究所

3.2 CNF を導入した ENF の観察

CNF を配合したエレクトロスピニング溶液を用いて、エレクトロスピニング法によるナノファイバーの形成を行った (図 2)。ポリビニルアルコールに対して CNF を固形分割合で 5wt%配合した場合でも、安定した ENF の形成が可能であった。また、CNF を分散させた ENF のファイバー径は、約 200nm であり、これは、同一条件で形成したポリビニルアルコールのみの ENF とほぼ同等のファイバー径であった。さらに、CNF を分散させた ENF をファイバー1本レベルまで拡大して観察を行うと、非常に滑らかな表面を有していることがわかった。CNF の凝集体は見られず、CNF は、ENF 中にある程度分散した状態で存在していると考えられる。

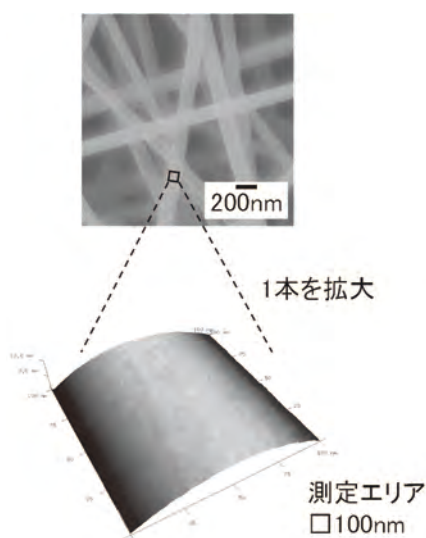


図 2 CNF を導入した ENF の拡大図

3.3 高分子中に分散させた CNF の弾性率イメージング

CNF を熔融混練により分散させたポリプロピレンの弾性率イメージング測定を行い、ポリプロピレンの弾性率 (文献値: 約 1-2GPa) と CNF (文献値: 約 140GPa) の弾

性率の違いから、CNF を捉えることを試みた (図 3)。CNF を分散させたポリプロピレン中には、約 4 μ m の大きさの周囲よりも硬い領域が明確に観察された。ポリプロピレン中に熔融混練で分散させた CNF は、数 μ m 程度の凝集体を形成することが報告されており、この硬い領域は CNF の凝集体であると推測される。さらに、凝集体と周囲の高分子との境界部分を拡大して弾性率イメージングを行った。幅 40nm 前後の線状に分布する硬い領域が何本も確認できた。これは、ポリプロピレン中に 1 本レベルで分散している CNF ではないかと考えられる。

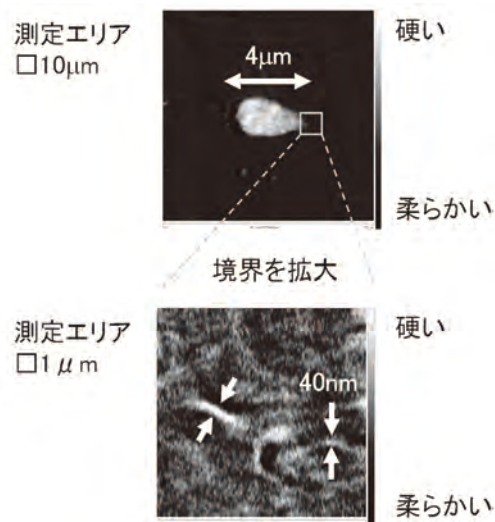


図 3 ポリプロピレン中に分散させた CNF の弾性率イメージング

4. 結言

本研究では、CNF を配合したエレクトロスピニング溶液を用いることで、CNF を分散させた ENF を形成することができた。また、高分子中に分散させた CNF の弾性率イメージングを行うことで、CNF と推測される硬い領域を弾性率の違いから捉えることができた。

キーワード: セルロースナノファイバー、エレクトロスピニング、走査型プローブ顕微鏡

Development of Technology to Enhance Thermo-responsive Nanofiber Sheet Strength

Electronics and Device Technology Section; Yoshiyuki YOKOYAMA,
Monozukuri Research and Development Center; Dohiko TERADA

The thermo-responsive nanofiber, obtained by electrospinning method large scale of volume changes by swelling and shrinking reversibly responding to temperature changes, is expected to be applied to pharmaceuticals, clothing, cell culture sheets. We are developing technology to enhance the thermo-responsive nanofiber sheet strength in order to facilitate the handling of it. In this study, cellulose nanofibers (CNF) as a reinforcing material were introduced into the nanofibers (ENF) obtained by the electrospinning method.