

# 高分子ゲルを用いたナノファイバーシートの開発とバイオ応用

電子技術課 横山義之 高田耕児 生活工学研究所 金丸亮二

日産化学工業（株） 岸岡高広

## 1. 緒言

ナノファイバーは、表面積が極めて大きい特徴を持つため、水や薬剤を多量に含んだ高分子ゲルをナノファイバー化できれば、大きな表面積の効果で、迅速に、水や薬剤を外部に放出したり、逆に、吸収したりすることが可能になる。ここに、温度によって収縮（体温付近）⇄膨潤（室温付近）を繰り返す温度応答性の高分子ゲルを用いれば、迅速な放水・吸水機能をより一層高められると同時に、周囲の気温や体温によって放出スピードを制御できる高機能なゲルシートが得られると期待される。

そこで、本研究では、この温度応答性高分子ゲルをナノファイバー化する技術の開発に取り組んだ。今年度は、これまでに作製した温度応答性ゲルナノファイバーのさらなる高機能化を目的として、作製条件の詳細な検討を行った。具体的には、①ナノファイバー形状の制御、②ナノファイバーの不溶化反応条件、③他の高分子素材との混合ナノファイバー化についての検討を行った。

## 2. 温度応答性ナノファイバーの作製について

はじめに、架橋サイトとして働く水酸基を付与した温度応答性高分子を合成した。次に、1-Methoxy-2-propanol に溶解した状態でエレクトロスピンニングを行い、ナノファイバーを作製した。この時の条件は、溶液濃度 37.5wt%、電極間距離 30cm、電極間電圧 15kV とした。

また、ナノファイバー化した温度応答性高分子は、そのままでは冷水に溶解してしまうため、ゲル化に必要な不溶処理を行う必要がある。得られたナノファイバーに対して、架橋剤 1,6-Hexamethylene diisocyanate の飽和蒸気を 48 時間、90℃の条件で接触させ、ファイバー1本1本の内部で温度応答性高分子の有する水酸基同士を架橋させた。不溶化処理を行った温度応答性ナノファイバーを図 1 に示す。架橋反応後もナノファイバー構造は維持されており、ファイバーは直径 2~5μm (乾燥時)であった。また、23℃では周囲の水を吸収して膨潤し、36℃では水を放出して再び収縮する可逆的な温度応答性を示した。

## 3. ファイバー形状の制御

ファイバー形状は、水の吸収・放出速度、機械的強度などに大きく影響を与える。そこで、エレクトロスピンニング条件と得られるファイバー形状の関係を調査した。

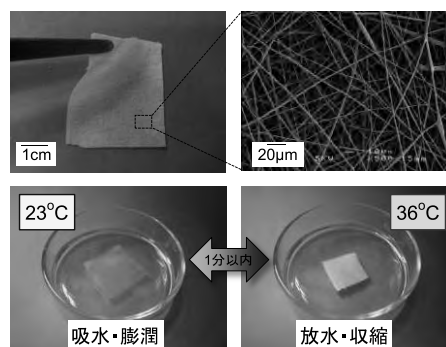


図 1 作製した温度応答性ナノファイバーの温度応答性

これまで、温度応答性高分子の合成に用いた溶媒 1-Methoxy-2-propanol をそのままエレクトロスピンニング時の溶媒としてきたが、より細く均一なナノファイバーを得るために溶媒の変更を試みた。溶液濃度をこれまでより薄い 26wt%に固定し、1-Methoxy-2-propanol に対して種々の溶媒を 1:1 の割合で混合し、エレクトロスピンニングを行った。得られたナノファイバーの SEM 像を図 2 に示す。1-Methoxy-2-propanol のみの場合や Ethanol、Dimethylformamide、Acetic acid、水を混合した場合は、ビーズ形状となりファイバーが得られなかった。それに対し、特殊な溶媒（ここでは溶媒 A とする）を混合した場合は、直径 1μm の細いファイバーが多く得られた。

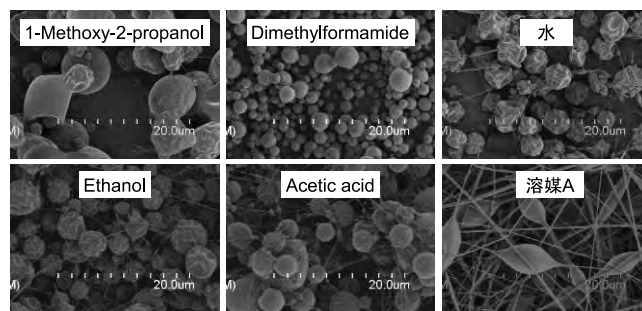


図 2 種々の混合溶媒を用いて作製した温度応答性ナノファイバー(1-Methoxy-2-propanol:種々の溶媒=1:1、溶液濃度 26wt%、電極間距離 30cm、電圧 25kV)

そこで、1-Methoxy-2-propanol 成分を完全に除去し、溶媒 A のみに温度応答性高分子を溶解して、溶液濃度を変化させながらエレクトロスピンニングを行った。その結果を図 3 に示す。溶液濃度が低いほど細いナノファイバーが得られ、12wt%の時に直径 50~150nm の細いナノファイバーが得られることがわかった。10wt%以下の低い濃度では、ビーズが多く発生した。

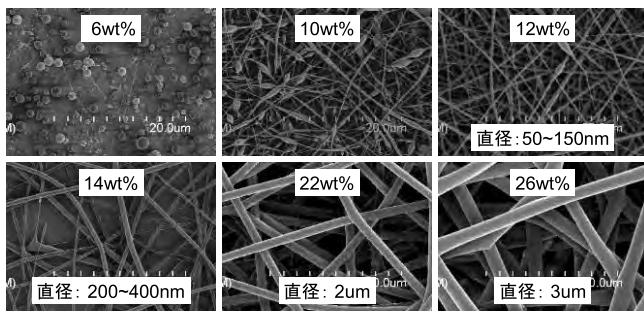


図3 溶剤Aを用いて作製した温度応答性ナノファイバー (電極間距離 30cm、電圧 25kV)

#### 4. 不溶化反応条件の検討

ここでは、温度応答性ナノファイバーの不溶化に必要なファイバー構造を壊さずに行える架橋反応条件について検討した。エレクトロスピンニングによってナノファイバー化した温度応答性高分子に対して、架橋剤 1,6-Hexamethylene diisocyanate の飽和蒸気に、種々の温度で 48 時間接触させた。処理後の SEM 像を図 4 に示す。90°Cでの処理が、ファイバー構造が維持され十分な不溶化も得られる最適な温度であることがわかった。70°Cでの処理では、ファイバー構造は維持されるものの架橋反応が不十分で不溶化しなかった。110°C以上での処理では、ファイバー同士が融着した箇所が多数見られ、シート全体の柔軟性が若干失われてしまった。150°C以上の処理では、完全に融解しファイバー構造が維持できなかった。

#### 5. 混合ナノファイバー化

温度応答性ナノファイバーの機能付与（機械的強度や疎水・親水性の付与など）を目的として、他の高分子素材（本研究ではポリウレタン）との並列ノズルによる混合エレクトロスピンニングを試みた（図 5）。はじめに、平板への堆積を試みたが、静電反発により両者のファイバーを混合させることはできなかった。そこで、高速に回

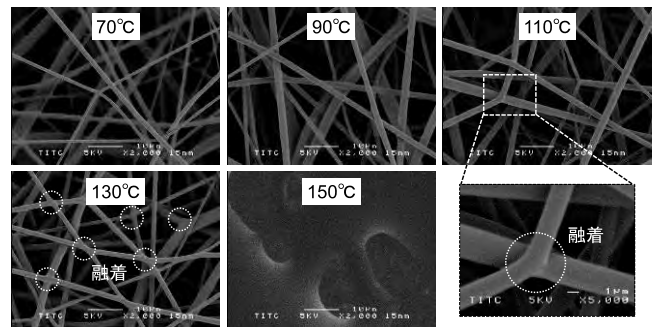
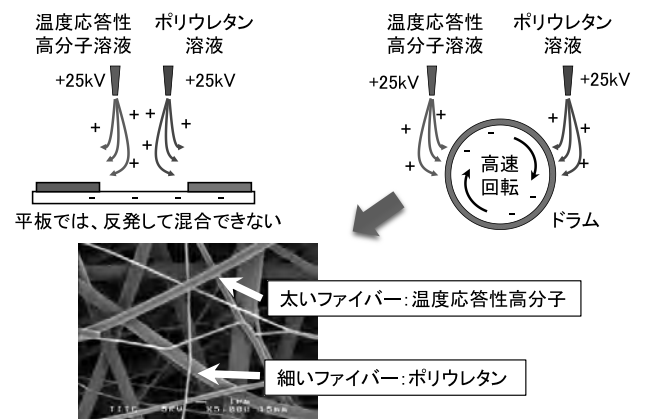


図4 種々の加熱温度で不溶化処理を行った温度応答性ナノファイバー(処理時間:48h)

転するドラム上への堆積を試みたところ、ファイバーレベルで絡み合った混合ナノファイバーが得られた。



ドラムでは、ナノファイバーレベルでの絡み合いが得られている

図5 並列ノズルによる混合ナノファイバーの作製方法

#### 6. 結論

温度応答性ナノファイバーの作製条件の検討を行った。エレクトロスピンニング時の溶媒を改善することで 50～150nm の細いナノファイバーが得られた。また、不溶化に必要な架橋反応条件を調査した。さらに、回転ドラムを用いたエレクトロスピンニングによって、他の高分子素材との混合ナノファイバーを得ることができた。

キーワード：温度応答性ゲル，ナノファイバー，エレクトロスピンニング法

### Development and Biotechnological Application of Nano-fiber Sheet Using Thermo-responsive Hydrogel

Yoshiyuki YOKOYAMA, Koji TAKATA, Ryoji KANAMARU (Toyama Industrial Technology Center)

Takahiro KISHIOKA (Nissan Chemical Industries, Ltd.)

We have developed a new technique to convert a thermo-responsive gel into a nano-fiber. Converting the thermo-responsive gel into a nano-fiber gives it a large surface area which should speed up its thermo-responsiveness. Specifically, we used electrospinning method to convert the thermo-responsive polymer solution into a nano-fiber. First, we investigated the relationship between the nano-fiber shape and the composition of the thermo-responsive polymer solution. Then, we tried to optimize the conditions of the cross-linking reaction. Finally, we examined a manufacturing method of the blend nano-fiber by the electrospinning using 2 nozzles.