

エレクトロスピンニングによるキトサン・ナノ繊維の配向化

金野 克美, 吉川 毅, 三田村智行, 大市 貴志, 澤山 一博, 長尾 信一
田中 勝*, 大熊 恒雄**, 石川 和裕**, 境 勝義**

Orientation of Electrospun Chitosan Nanofiber

Katsumi KONNO, Takeshi KIKKAWA, Tomoyuki MITAMURA, Takashi OHICHI,
Kazuhiro SAWAYAMA, Shinichi NAGAO, Masaru TANAKA*, Tsuneo OHKUMA**
Kazuhiro ISHIKAWA**, Katsuyoshi SAKAI**

キーワード：エレクトロスピンニング，キトサン，ナノ繊維，配向

1. はじめに

エレクトロスピンニング (ES)法とはシリンジに入った高分子溶液とコレクタ電極間に高電圧を印加することで、シリンジから押出された溶液が電荷を帯び、細かな繊維となってコレクタに付着する微小繊維製造方法(図1)である。この方法によりサブミクロンからナノの直径を持つ繊維を製造することが出来る。1930年代に報告された技術ではあるが、最近になってナノテクノロジーの台頭とともに注目を浴びてきている紡糸技術である。

ESにより作製されたナノ繊維は各種用途に展開が可能であり、現状では医療用材料やフィルター資材として応用展開されている。また、繊維の機能向上を目的とし同一方向に並んだ繊維の製造についての報告がされている。

本課題は医療用材料としての応用展開を目指し、地域新生コンソーシアム研究開発事業「キトサン・ナノ繊維を用いた神



図1 エレクトロスピンニング概念図

経再生促進型マトリックスの開発」(平成17~18年度)として実施された課題のうち、当場で関わった「ナノ繊維製造装置の開発」にて試作した装置(図2)を用い、回転ドラムをコレクタ電極とし高速回転させ、同一方向に配向した繊維を作製する条件について検討を行ったので報告する。



図2 ナノ繊維製造装置

2. 試験方法

2.1 試料

キトサン(北海道曹達株); AJK-2)は脱アセチル化度92%, 分子量(Mw)156,000, 0.5%酢酸溶液の粘度10.2mPa・sを用いた。溶液はキトサンをトリフルオロ酢酸(TFA; 関東化学株, 特級)に溶かし、一昼夜放置した後、ジクロロメタン(DCM; 関東化学株, 特級)を加え、濃度が6.48w/v%(4.2

* 早坂理工株 ** 北海道曹達株

事業名：外部資金活用研究

課題名：キトサン・ナノ繊維を用いた神経再生促進型マトリックスの開発

wt%)となるように調製した。なお、TFAとDCMの混合比(容量比)は4:1である。

2.2 ナノ繊維作製条件

ESは当事業にて試作したナノ繊維製造装置を用いて実施した。詳細については本誌一般論文を参照。

ES条件は電極間電圧20kV、電極間距離155mm、ノズル内径0.5mm、吐出量2ml/hとした。コレクタ電極には直径100mm、長さ150mmの回転電極を取り付けた。回転電極の回転数は30rpm~3000rpmで、軸方向に±50mm移動できる。

配向試験のための回転数は周速度が1.0、3.75、5.0、7.5、10.0、15.0m/secになるように191、716、955、1435、1910、2865rpmとした。製造装置の概要を図3に、ナノ繊維作製の状況を図4に示す。

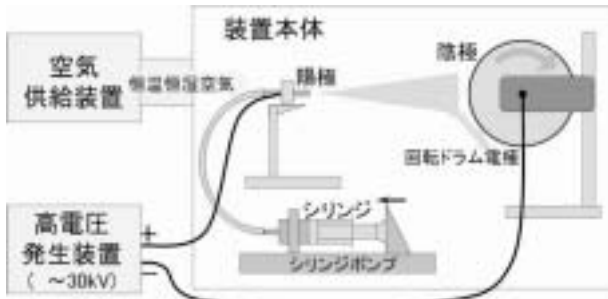


図3 ナノ繊維自動製造装置概要



図4 ナノ繊維作製状況

2.3 配向度及び繊維径

繊維の方向および繊維径は画像解析ソフト(A像くん;旭化成エンジニアリング)「針状物解析」の手法を用いて測定した。

2.4 引張試験

回転電極の周速度を0.52m/s(100rpm)とすることで無配向繊維シートを、5.2m/s(1000rpm)とすることで配向繊維シートを作製し、各々のシートを2枚重ね合わせ、引張試験

用ナノ繊維シートとした。

試験片は作製したシートより繊維の配向方向及びそれと直角な方向をJIS K6251「加硫ゴムの引張試験方法」に規定するダンベル状6号形の打抜き用切削刃(楕ダンベル;SDMK-1000-X)にて抜き取り、作製した。試験片を万能材料試験機(株島津製作所;Auto graph AG-250kND)に取り付け、試験速度50mm/minにて引張り、破断時の荷重を求め引張強度とした。図5に試験片とつかみ治具を示す。

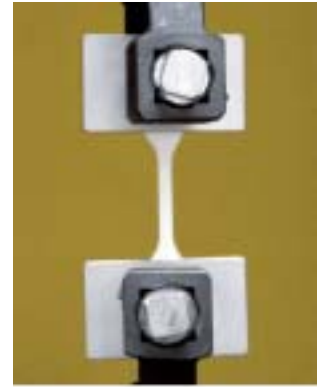


図5 引張試験片とつかみ具

3. 試験結果

3.1 配向度

各周速度にて作製したキトサン繊維のSEM画像を図6に示す。Aは平板電極を用いた繊維、B~Fはそれぞれ、周速度1.0、3.75、5.0、7.5、10.0、15.0m/secの時の繊維のSEM画像である。この図より周速度が速くなると一方向に並んだ繊維が多くなるのが分かる。画像解析による角度計測値より得られた各周速度の角度ヒストグラムを図7に示す。この図からも周速度が早くなるにつれて同一方向の繊維が多くなっていくのが分かる。

配向の割合を示す数値として、今回用いた画像解析ソフトでは次の式で求めている。

$$\text{配向度} = \frac{B}{A} \times 100 \dots \dots (1)$$

A: 180°まで10°刻みに分割した分割区間の数

B: 最大頻度の半分以下の区間数

この式により算出された配向度と周速度の関係を表すと図8のようになる。この図より、配向度は周速度3m/s当たりから一定の値になることが分かる。高速度カメラによりノズルからコレクタ電極までの繊維の飛翔速度を測定すると約3m/sとなることから、回転電極の周速度が飛翔速度以上になると配向し始めることが確認できた。

この配向度ではある速度から一定となってくるため、周速度により繊維の角度がどの程度変化しているのかは不明である。SEM画像を見る限りでは周速度が速くなるほど、一方向に向いている繊維が多くなっているように見える。また、ヒストグラムを見ると回転電極の周速度が早くなるにつれて平均値付近に集まって来ていることが分かる。これを数値として比較するためにデータの分布で表される尖度を用いた。尖度とは分布の平均値周りに集まる度合いを示す尺度で、大

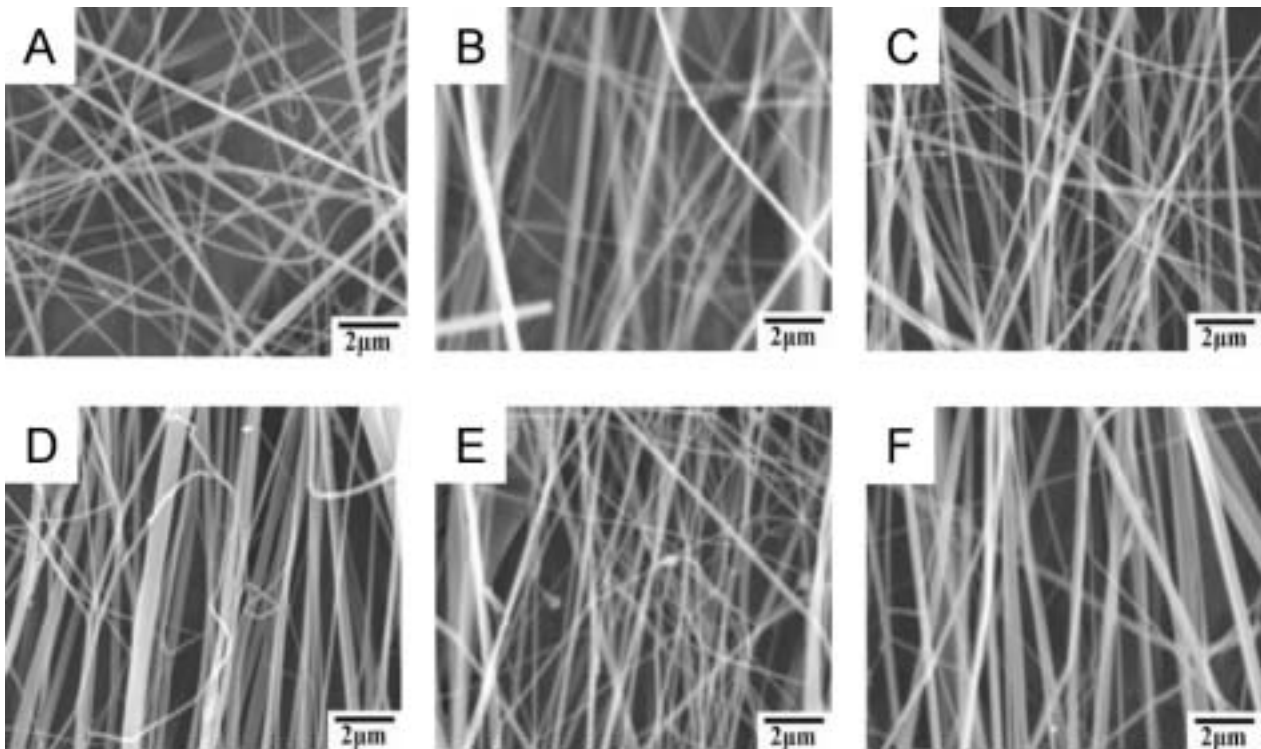


図6 回転電極を用いたキトサン・ナノ繊維のSEM画像
 トラムの周速度はA:1.0m/s B:3.75m/s C:5.0m/s D:7.5m/s E:10.0m/s F:15.0m/s

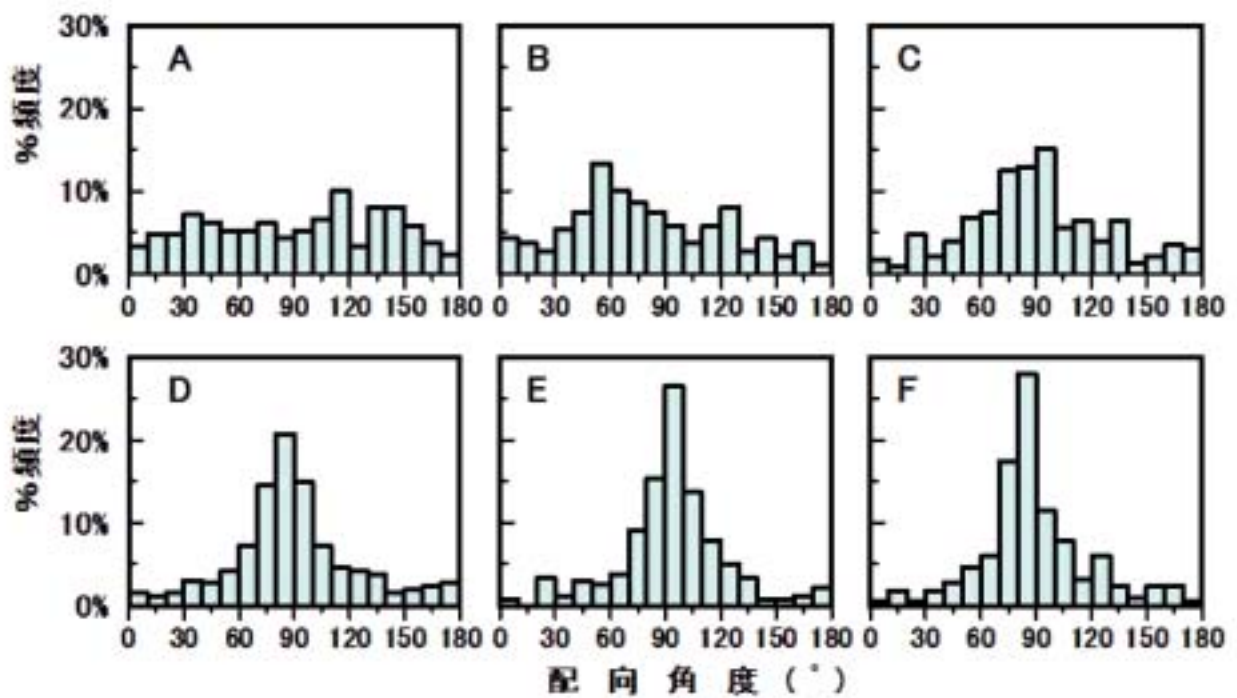


図7 回転電極を用いたキトサン・ナノ繊維の繊維角度ヒストグラム
 トラムの周速度はA:1.0m/s B:3.75m/s C:5.0m/s D:7.5m/s E:10.0m/s F:15.0m/s

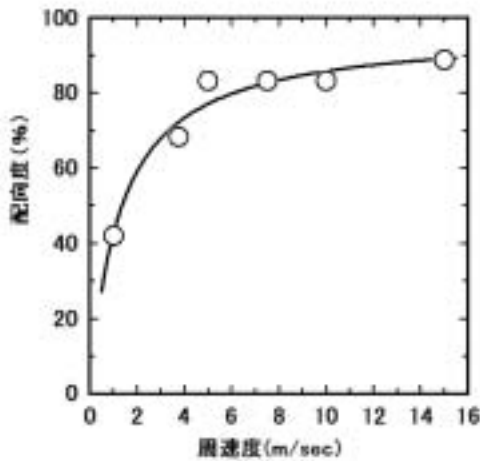


図8 回転電極の周速度と配向度

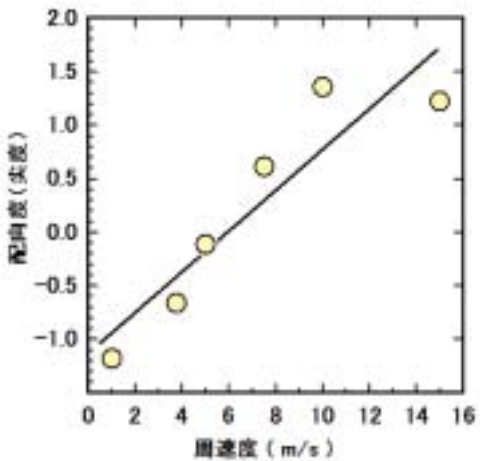


図9 回転電極の周速度と配向度（尖度）

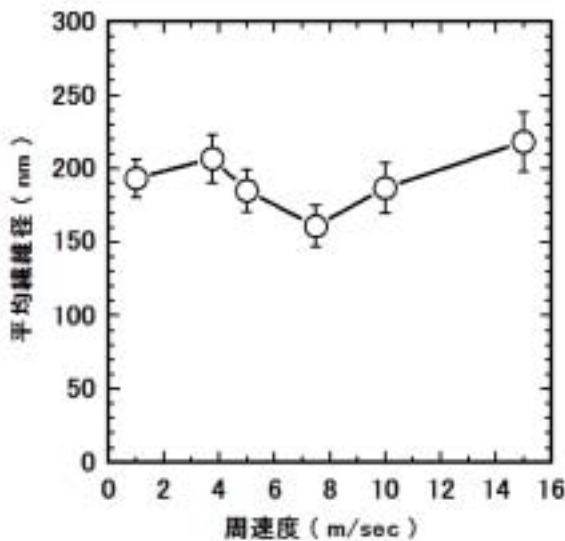


図10 回転電極の周速度と平均繊維径

きくなるほど平均値付近にデータが集まっていることを示している。尖度は (2) 式で表すことができる。

$$\gamma = \frac{\sum(X_i - \mu)^4}{N\sigma^4} \dots (2)$$

μ : 平均値
 N : データ数
 σ : 標準偏差

正規分布の尖度は3であるため、通常は計算値より3を引いた値を尖度としている。測定された角度データより尖度を計算し、周速度との関係を図9に示した。この図より周速度が速くなると同一方向に向いた繊維が多くなっていくことが分かる。

なお、各速度における繊維径を図10に示す。速度が変化しても繊維径には影響しないことが分かった。

3.2 引張強度

図11に引張試験結果を示した。配向していない繊維は円周方向、軸方向の引張強度に違いが見られないが、配向繊維は円周方向と軸方向で大きく異なり、円周方向、すなわち配向方向が引張強度は大きいことが分かる。このことより配向繊維シートを用いる場合、配向方向と直角方向では強度が極端に異なるので、中間に無配向繊維を入れたり、あるいは配向繊維を直交させた複合繊維シートを用いることで方向による強度の差を少なくする必要がある。

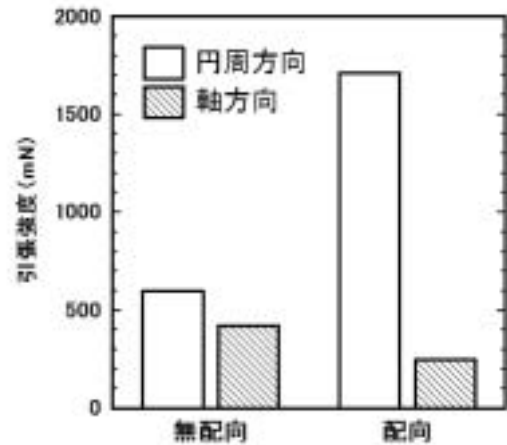


図11 配向繊維シートの引張特性

4. まとめ

コレクタ電極として回転ドラムを用いることで同一方向に配向した繊維を作製できることが分かり、ナノ繊維の高機能化が図れた。以上の結果をまとめると

- 1) 回転数(周速度)を速くすることで繊維を同一方向に並べることができる。
- 2) 繊維の飛翔速度以上の周速度になると配向が始まる。

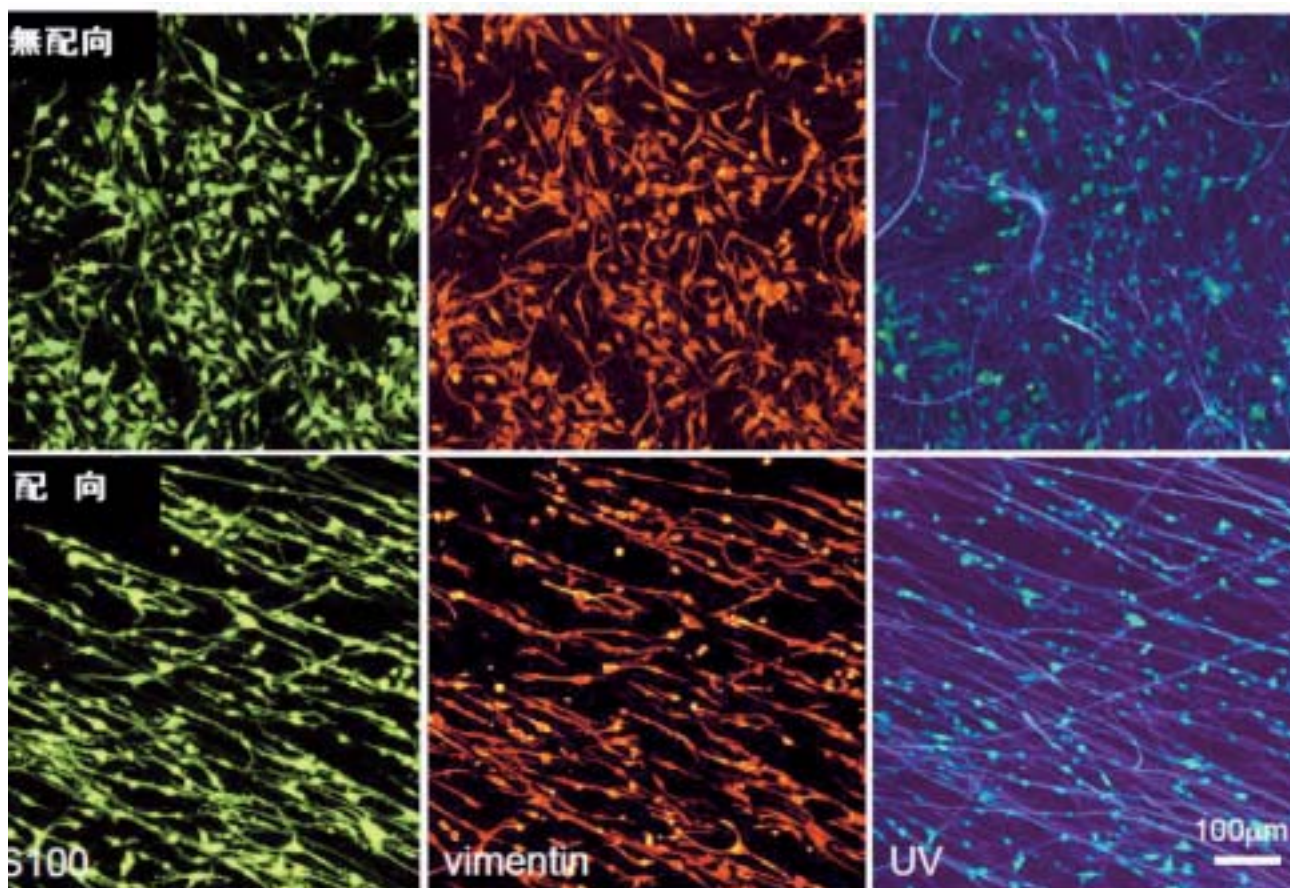


図12 キトサン・ナノ繊維を用いた細胞培養(提供：東京都神経科学総合研究所)

IMS32マウス・シュワン細胞を無配向または配向キトサンナノ繊維が載ったカバースリップ上で培養。S100/vimentin二重蛍光免疫染色。配向繊維に沿ってシュワン細胞が整列している（下段）。

- 3) 配向の程度はヒストグラムにおける尖度という値で表すことができる。
 - 4) 周速度によりナノ繊維の繊維径はほとんど変化しない。
 - 5) 配向繊維で作られたシートは配向している方向とそれと直角の方向で引張強度が極端に異なる。
- 等のことが分かった。

なお、本事業の共同研究者である(助)東京都医学研究機構東京都神経科学総合研究所渡部による配向繊維を用いた細胞培養基材の実験の結果、図12の下段に示すように、培養されたシュワン細胞(末梢神経細胞に特異的に存在する細胞)が配向繊維に沿って成長していることが確認された。

引用文献

- 1) A. Formhals, "Process and Apparatus for Preparing Artificial Threads", U.S. Patent 1, 975, 504, 1934
- 2) 吉川 毅, 三田村智行, 澤山一博, 金野克美, 大市貴志, 長尾信一, 他: エレクトロスピニングによるキトサン・ナノ繊維の製造, 北海道立工業試験場報告, No.306, pp.9

-16, (2007)

- 3) 小滝雅也, 稲井龍二, S. Ramakrishna: 高分子ナノファイバーの構造と物性, 繊維学会予稿集2006, Vol.61, No. 1, pp148
- 4) D. Li, Y. Wang, Y. Xia: Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films, Adv. Mater. Vol.16, pp361-366
- 5) Juthawan Sutasinpromprae, et al.: Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers, Polym Int, Vol.55, pp825-833 (2006)