

# 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

## 1. 緒言

近年、エレクトロスピンニング法の発展によって、多様な材料がナノファイバー化され、衣服、電池、医療などの多くの分野で利用され始めている。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シートが得られる。

そこで、本研究では、温度によって“吸水⇔放水”を可逆的に繰り返す温度応答性高分子ゲルを、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技術の開発を行った(図1)。得られた温度応答性ナノファイバーは、風邪による高熱時など体温によって冷却・薬剤放出能が変化する医薬シート、再生医療用の高機能な細胞培養シート、周囲の気温や体温によってファイバー径が変わり通気性や吸湿性が変わる衣料などへの応用が期待される。

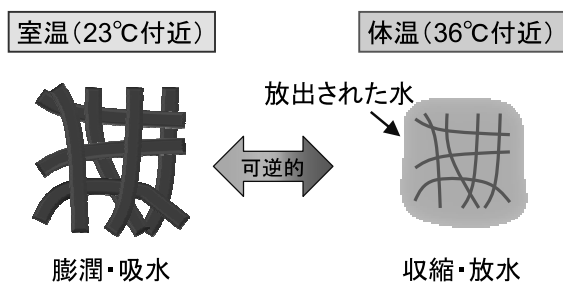


図1 温度応答性を有する高分子ゲルナノファイバー

## 2. PNIPAAm ナノファイバーの作製

はじめに、温度応答性高分子として知られる Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 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できるように、有機合成による改質を行った。改質した PNIPAAm を、1-methoxy-2-propanol に溶解し、界面活性剤を添加することで、エレクトロスピンニング用のポリマー溶液とした。

エレクトロスピンニング法は、ノズルに高電圧を印加しながら、ポリマー溶液をスプレーすることで、対向する電極上にナノファイバーを堆積させる方法である(図2)。ノズル数を増やすことで生産性も容易に上げられる。

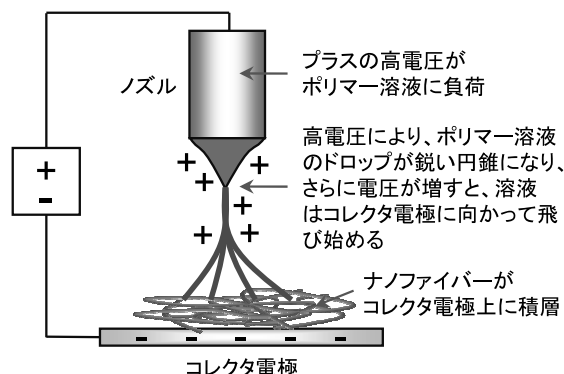


図2 エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの作製

本実験では、ノズル-コレクタ間の距離を 30cm、電極間電圧を 15kV に設定し、種々の濃度の PNIPAAm 溶液を用いてエレクトロスピンニングを行った(図3)。溶液濃度が低いと、ビーズ形状が多く発生した。逆に、溶液濃度が高いと、均一なファイバーが得られるものの、ファイバー径が大きくなってしまいう傾向が見られた。その中で、溶液濃度 37.5 wt% の時が、均一で最も細いファイバー(ファイバー径: 1-3 $\mu$ m) が得られることがわかった。

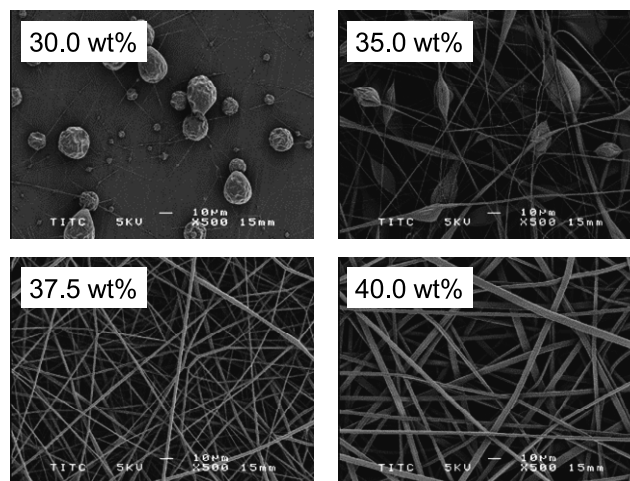


図3 PNIPAAm 溶液の濃度とナノファイバー形状の関係 (溶剤: 1-methoxy-2-propanol)

また、1-methoxy-2-propanol 以外の溶剤を用いた検討も行った。揮発性がより高い ethanol を用いた場合は、ファイバー径が 1 $\mu$ m 以下の細いものが得られるようになったが、ノズル先端部の目詰まりが多発した。それに対し、揮発性がより低い *N,N*-dimethylformamide を用いた場合は、ファイバー径が 10 $\mu$ m 以上の太いものしか得られなかった。これらのことから、本実験では、1-methoxy-2-propanol 程度の揮発性を有する溶剤が適していることがわかった。

### 3. PNIPAAm ナノファイバーの不溶化処理

水溶性ポリマーである PNIPAAm は、ナノファイバー化しても、そのままでは、冷水に浸した時に完全に溶解してしまう。温度によって“吸水⇄放水”を可逆的に引き起こせるナノファイバーとするために、ナノファイバー化した PNIPAAm のファイバー構造を壊さずに行える不溶化技術を新たに開発した。

PNIPAAm ナノファイバーに対して、この不溶化処理を施し、電子顕微鏡による拡大観察を行った(図4)。その結果、不溶化処理を行う前・後に違いは見られず、ナノファイバー構造が維持されていることが確認できた。

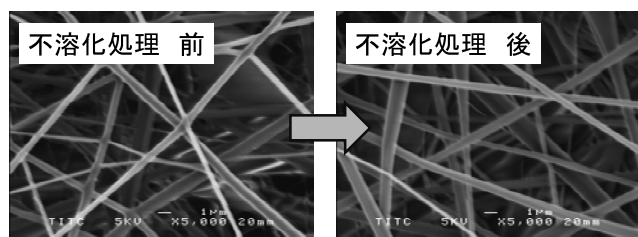


図4 不溶化反応を行う前・後のナノファイバー形状の比較

### 4. PNIPAAm ナノファイバーの温度応答性

はじめに、不溶化処理を行っていない PNIPAAm ナノファイバーを、水(23℃)の中に入れてたところ、完全に溶解してしまった。それに対して、不溶化処理を施した PNIPAAm ナノファイバーは、水(23℃)の中に入れても溶解することは無く、シート状態を維持することができた(図5)。この時、PNIPAAm ナノファイバーは周囲の水を大量に吸収して膨潤し、柔らかいゲル状態となって大きく広がった。このまま、水温を36℃まで上げると、PNIPAAm ナノファイバーは、吸収していた水を放出して収縮し、小さくなった。再び、水温を23℃まで下げると、PNIPAAm ナノファイバーは、水を再吸収して膨潤し広が

った。この挙動は、それぞれ数分以内に、繰り返し何度も行うことができた。

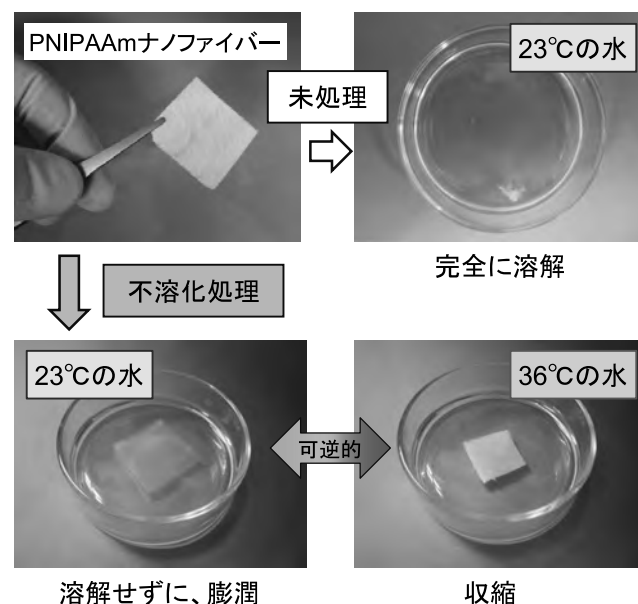


図5 不溶化処理を行ったPNIPAAm ナノファイバーの水中における温度応答性

### 5. 結論

本研究では、温度によって“吸水⇄放水”を可逆的に引き起こす温度応答性ナノファイバーの開発を行った。はじめに、エレクトロスピンニング法によりナノファイバー化できる温度応答性高分子を合成した。次に、ナノファイバー構造を壊さずに、水に不溶化する技術を開発した。これによって、低温(23℃)では、水を吸収して膨潤し、高温(36℃)では、水を放出して収縮する温度応答性ナノファイバーの作製が可能になった。

今後は、医療・バイオ分野への応用を目指した評価試験(薬剤放出能の評価、シート上での細胞培養、気温の変化による吸湿・通気性の制御など)を行う予定である。

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)

Through the use of temperature control, thermo-responsive hydrogel can repeatedly alternate between absorbing and discharging water. In this research, 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.

However, if left like this the fiber would completely dissolve in cold water. In order to make it into a fiber having a reversible thermo-responsiveness, we developed an insolubilization reaction that could be used without destroying the nano-fiber structure and applied it to the nano-fiber. The insoluble nanofiber does not dissolve when immersed in water, can be reversed multiple times, can absorb water at low temperatures, and discharge water at high temperatures.