

有機色素をドーブした発光性電界紡糸ナノファイバー：  
 単一ナノファイバー取り出しに向けた絡まり堆積の回避  
**Luminescent electrospun nanofibers doped with organic dye:  
 Toward a disentangled deposition**

春 優樹\*, 富岡 明宏\*

Yuki Haru\* and Akihiro Tomioka\*

Luminescent organic nanofibers were fabricated by electrospinning the mixture of polar polymer polyacrylonitrile and rhodamine 6G dissolved in polar solvent dimethylformamide. SEM observations revealed that large volumes of nanofibers were successfully fabricated at the line velocity of 8 m/s with constant diameter along the whole length of nanofibers. Fluorescence optical microscopy revealed that homogeneously luminescent nanofibers were deposited on a rotating cylinder electrode with reduced entanglement, opening a novel usage as detached separate nanofibers: when intentionally embedded in commercial textiles, they will function as, for example, forensic tracking owing to the invisibility to naked eyes.

## 1. はじめに

電界紡糸法[1-4]は、高分子、有機・無機混合物、セラミックスなど多様な材料から非常に細い繊維を作製できる多彩な技術である。電界紡糸を行う出発溶液は、強い電界により細い糸状溶液に伸長される必要があるため、電気的に導電性をもつか、化学的に極性をもっている必要がある。一般に溶液の粘度を上げ、固体ナノファイバーを連続的に紡糸するため、導電性高分子や極性高分子が使われたり、添加されたりする。

溶液の導電性は紡糸されるナノファイバー直径に影響する：高い導電性をもつ溶液のジェット流は、多くの電荷を帯びるので、電界からより強く張力を受ける。だが実際には、溶液の導電性の影響は比較的小さいことが報告されている[5]。導電性を増加させる目的で、ポリビニルアルコール水溶液に NaCl を添加する量を 0.05 から 0.2%へと 4 倍にしたところ、実測の溶液導電性は 1.53 から 10.5 mS/cm へと大きく増加していたにもかかわらず、平均ファイバー直径は 214 nm から 159 nm へとわずか 26%しか減少しなかった[5]。「印加電圧」、「溶液流量」、「吐出ノズル-コレクタ間距離」の 3 つが、ファイバー形成とファイバーの構造を決定する主要パラメータであり、溶液の導電性はマイナーなパラメータであると、review 論文に記載がある[6]。さらにある論文では、高い導電性の糸状溶液は強い電界存在下で極端に空間的に不安定となり、劇的に不安定な屈曲性を示し、色々な直径のファイバーが併存する結果となると報告されている[7]。

本研究では、ナノファイバーの全長にわたり均一に色素がドーブされることを目指すので、色素凝集体や色素結晶の生成を避けねばならない。あるイオン濃度やある色素濃度では色素の発光性 J 会合体[8,9]、あるいは非発光性 H 会合体[10]が生成することが知られている。従って本研究では、塩の使用を避け、導電性高分子と導電性溶媒の組合せよりも選択範囲の広い、極性高分子と極性溶媒の組合せを採用する。具体的には、Baumgarten [11]のパイオニア研究以降広く利用

\*大阪電気通信大学 大学院工学研究科 電子通信工学専攻 tomioka@osakac.ac.jp

されてきた極性高分子 polyacrylonitrile (PAN) と極性溶媒 dimethylformamide の組合せを使用する。

溶媒の揮発性も電界紡糸ファイバーがどのようにコレクタ電極上に堆積するかに影響する：ある論文[12]では、100%の tetrahydrofuran (THF, より揮発性が高い) を溶媒に用いると、堆積した電界紡糸ファイバーの間に多くの隙間ができて、空孔が高密度に発生し、他方 100% の dimethylformamide (DMF, より揮発性が低い) を溶媒に用いると、屈曲の少ない比較的真っ直ぐなファイバーが堆積すると報告されている。これらの溶媒を色んな割合で混合し、 polystyrene 高分子を紡糸すると、混合比に応じてこれら両極端の中間の空孔サイズと空孔密度が生じた。我々の研究では、より揮発性の低い DMF を溶媒に用い、直線的なナノファイバーの堆積を目指す。

本研究では光学応用を目指し、ナノファイバーに発光性を付与するため有機色素をドーブする：人間の衣料品の生地にこの発光性ナノファイバーを埋め込み、肉眼では判別不能だが、科学捜査で追跡可能な性質を与える。この埋め込み過程の前に、堆積したコレクタ電極からナノファイバーを1本ずつ取り外す必要がある。この作業は、従来のコレクタ電極上にナノファイバーがランダムに絡み合って堆積しているのは困難であり、ナノファイバーが平行かつ直線的に堆積している方が取り外しが容易であろう。この目的のため、回転する金属ドラムをコレクタ電極に使用すれば、電界紡糸中にナノファイバーに張力をかけて引っ張ることが可能となり、ナノファイバーがピンと伸びて直線的に、かつ金属ドラム回転方向に平行に堆積すると期待できる。このようなナノファイバーの平行堆積が実現すれば、従来ナノファイバーが絡み合った「マット」として、バルク利用しかできなかった電界紡糸ナノファイバーの新しい利用形態が拓ける。

## 2. 試料作製と測定方法

使用した化学薬品は、高分子として polyacrylonitrile (PAN, 分子量 150k, Aldrich), 有機色素として rhodamine 6G (R6G, 分子量 479.02, Lambda Physik Ltd.), 溶媒として DMF (Aldrich). 使用した器具・装置は、攪拌用にボルテックスミキサ (Vortex-Genie 2, Scientific Industries Ltd.) と超音波振動機 (Model SSC-3500, KENIS Japan Ltd.), 溶液送出用にマイクロシリンジポンプ (Model Fusion 740, Fusion Touch Inc.), 吐出ノズルとして金属ノズル (22G, 90° cut), 高電圧を印加する電源として高圧電源 (Model KEM3-1P/100, Kansai Electronics Co.), 金属ドラムを定速回転させるため DC サーボモータ (Model 2232S024BX4S SC, Faulhaber Inc.), 発光を観察するため蛍光顕微鏡 (Eclipse 80i, Nikon Corp.), 発光スペクトルを記録するため背面照射型 CCD カメラ (-70°C へのペルチエ冷却, オンチップ増幅器付き) (Model Photon MAX 512B, Princeton Instruments), ナノファイバーの直径を測定するため走査電子顕微鏡 (SEM, JSM-6510SLV, JEOL) を使用し、加速電圧 20kV, フィラメント電流 55mA, 高真空モード, 倍率 x5000 前後で観察した。SEM 観察時のチャージアップを避けるため、イオンスパッタリング装置 (Model JFC-1100, JEOL) で予め名目値 27nm 厚の Au を蒸着した (5mA で 10 分間スパッタ)。

溶液粘度を高め、連続的な糸状溶液を形成して、切断なく長いナノファイバーを作製するため、極性高分子 PAN を使用した[13]。PAN 粉末は 0.1 g/ml (10.5 wt. %) の濃度で溶媒 DMF に溶かした。文献[13]では、ビーズ (粒状構造) の発生を完全に抑制するには 14 wt. % の PAN を DMF に溶かして用いることを推奨している。だが我々が試したところ、高濃度の PAN 溶液は PAN の凝集体を液中に生じ易く、この凝集体が基板にそのまま堆積してしまった。従って我々は、より濃度を下げて 10.5 wt. % の PAN 溶液を使用した。高分子 PAN 粉末をただ溶媒 DMF に加えた

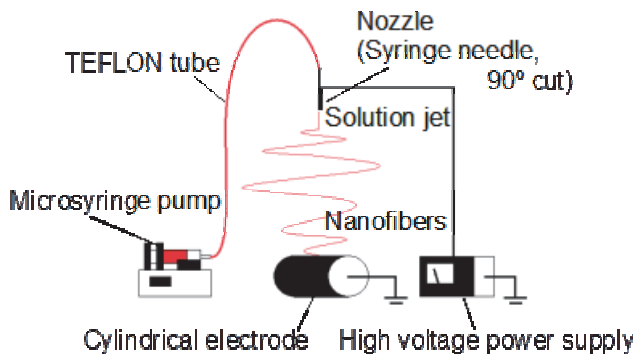


図1 回転する金属ドラムをコレクタ電極に利用する電界紡糸の概念図。

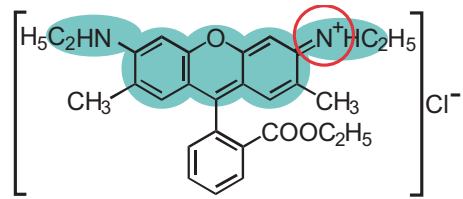


図2 発光性を付与するためにナノファイバーにドーピングした rhodamine 6G の分子構造。

けでは溶解が進まない：粉末に取り込まれた空気を取り除き，粉末を小さく砕くため，ボルテックスミキサーによる攪拌と超音波処理を何度も交互に行う必要がある．超音波により槽内の水の温度が上昇するので，適宜氷を溶かして 50℃以下になるよう温度コントロールした．1 時間程度で粉末が膨潤し始める．膨潤した後も，かなりの時間をかけて攪拌と超音波処理を交互に行う必要がある．目で見て溶けたように思えても，ミクロスケールで完全に溶解させるには，室温で半日静置する必要がある．次に有機色素 R6G をこの高分子溶液に加え，0.95 mg/ml (2 mM) で溶かす．溶液粘度が高いので，攪拌と超音波処理を何度も交互に行う必要がある．溶液中に取り込まれた泡を取り除くため脱気し，紡糸溶液として使用する．マイクロシリンジポンプを使って均一な溶液流を形成させ，10~40  $\mu\text{l}/\text{min}$  の一定速度で金属ノズルから吐出させる (図1)．この金属ノズルは高圧電源の+30kV 電極に接続し，他方のコレクタ電極はグラウンドに接続する．コレクタ電極のドラムの回転速度は DC サーボモーターで制御する．電解紡糸の標準条件として使用したのは，印加電圧 30kV，ノズルからの吐出速度 10 $\mu\text{l}/\text{min}$ ，コレクタ電極からの距離 15cm，ドラム・コレクタ電極の回転速度 2400rpm，である．

溶液中の R6G は，その分子構造において 2 個の官能基 NH の片側が正に帯電している (図2)．2 個の NH のうち右だけあるいは左だけ帯電した状態がもっともエネルギーが低く，この 2 状態が量子力学的に共鳴構造となって安定化している．正に帯電した溶液は，クーロン力によってグラウンドであるコレクタ電極に引かれ，金属ノズル-コレクタ間電圧を増加させると長く伸びた糸状溶液となる．糸状溶液が空中の長い距離を飛んでゆく間に，溶媒が蒸

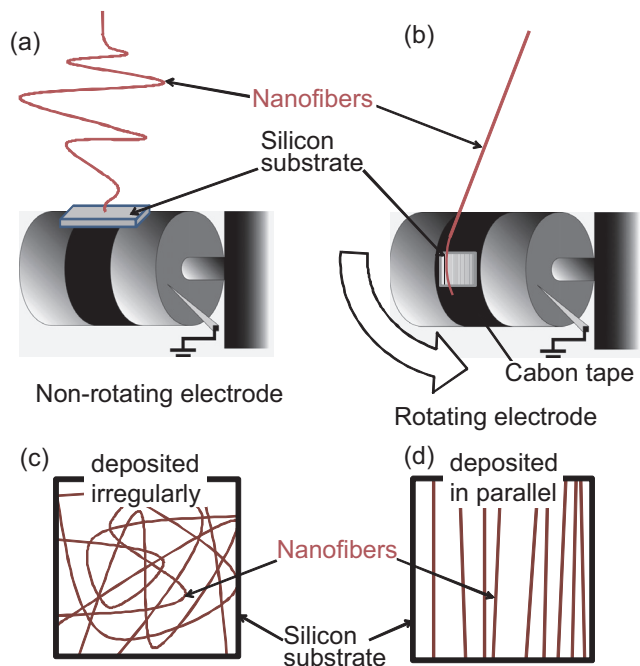


図3 (a)静止した平板コレクタおよび(b)回転するドラム・コレクタを使った電界紡糸の違いと、(c,d)それぞれ期待されるナノファイバーの基板堆積状態。(d)ではドラム回転方向は垂直方向。

発し固体のファイバーとなり、コレクタ電極上に堆積する。平らなコレクタ電極上に紡糸されたファイバーはランダムに堆積する傾向があり、互いに絡まった形態となる(図3(c))。これは同じ正電荷を帯びた糸状溶液や固体ファイバーどうしは互いに静電的に反発し、不安定に空間をうねるような動きをする。このうねりを直線に戻すような、同じファイバー内の離れた領域間の復元力は、近接した異なるファイバー間の反発力に打ち勝てない。その代わりに、回転する金属ドラムをコレクタ電極に使用すると、十分な速度と張力でファイバーをドラム上に巻き取り、ファイバーが引き伸ばされて、平行な直線状に堆積すると期待できる(図3(d))。

この平行な直線状堆積が、コレクタ電極からナノファイバーを1本ずつ引き剥がし、繊維としての応用に向けた新しい道を拓くことになる。なお比較の際は、幾何学的な配置差異により電界分布に違いが生じないように、回転を止めた金属ドラムを静止したコレクタ電極として用いた。

ナノファイバーの明視野像および蛍光像は、100倍の対物レンズ(NA 0.7)を用いて蛍光顕微鏡で観察した。分解能を向上させるため、ハロゲンランプよりも紫外光～青色光( $\lambda \approx 410\text{nm}$ )のパワー成分が大きなキセノンランプを光源として用いた。従って可視光領域での明視野観察では、分解能は $\lambda/(2NA) \approx 290\text{nm}$ 位と見積られる。蛍光の波長域は $\lambda' \approx 570\text{nm}$ なので、蛍光像の分解能はより低く、 $\lambda'/(2NA) \approx 410\text{nm}$ 位と考えられる。

### 3. 結果と議論

印加電圧が低い間は、金属ノズルから分離した液滴が滴下してしまい、糸状

図5 rhodamine 6G をドーブした電界紡糸ナノファイバーの発光スペクトル。青線は青色光励起、赤線は緑色光励起の場合。黒線は rhodamine 6G 溶液の発光スペクトル、ただし異なる溶媒エタノールに溶かした。

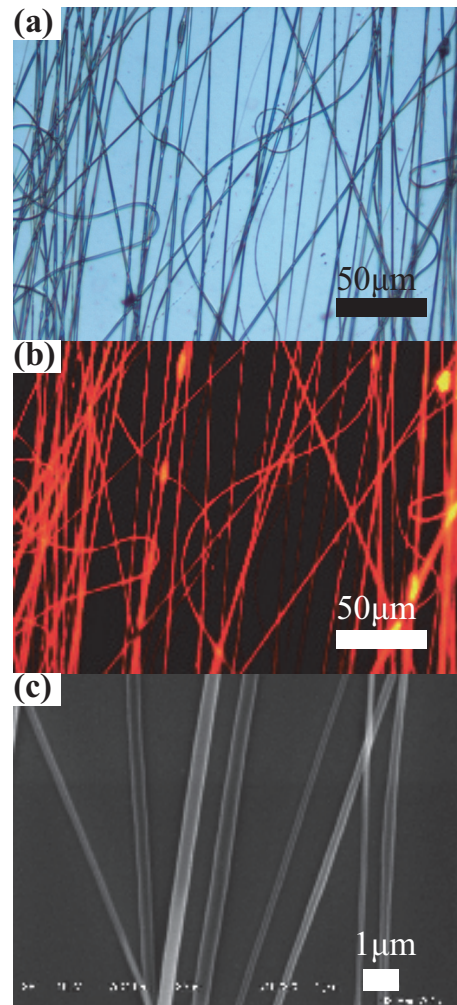
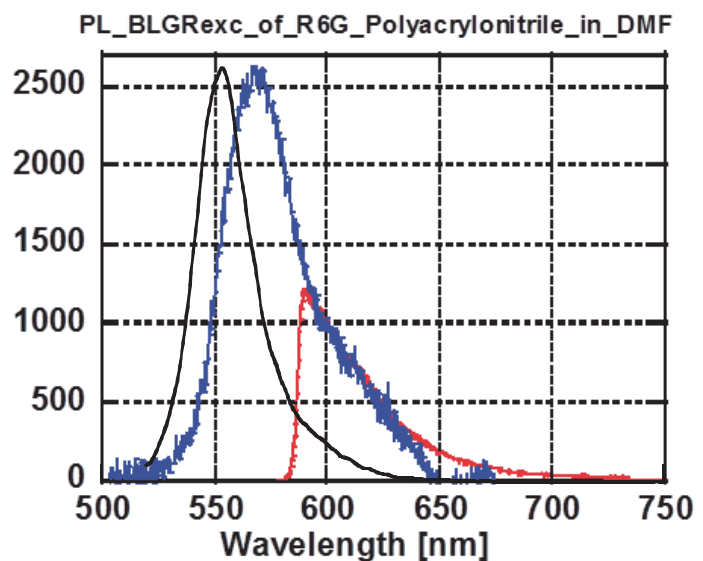


図4 標準条件で電界紡糸したナノファイバーの(a)光学顕微鏡明視野像、(b)蛍光像、(c)SEM像。元のドラム回転方向は垂直方向。





溶液に引き伸ばされなかった。印加電圧が閾値を越えると、吐出溶液は糸状に引き伸ばされ、固体ファイバーとなってコレクタ電極上に堆積した(図4)。印加電圧+30kVでは、ナノファイバーが大量に紡糸された。明視野像と蛍光像を比較すると、紡糸された全てのナノファイバーの全長にわたって、光学分解能の範囲で均一に発光し、従って有機色素 R6G が均一にドーピングできていることがわかる。発光スペクトルは図5に示したように、異なる溶媒(エタノール)の R6G 溶液の発光スペクトルから少し長波長シフトしているもののほぼ同じスペクトル形状を示している。これは一般に溶媒効果と呼ばれ、溶液中では極性溶媒の分極が作る平均電界(局所場)に置かれた  $\pi$  電子のエネルギー準位が一樣にシュタルクシフトするためであると考えられている。ナノファイバー試料では、すでに溶媒は蒸発しているが、周囲を極性高分子に覆われているため、極性高分子の分極が作る局所場に置かれた R6G 分子の  $\pi$  電子のエネルギー準位が、溶媒効果と同じ機構でシフトしていると解釈できる。溶液中では分子が自由に振動できるため、「モーショナル・ナローイング」により線幅が細くなっている。R6G 分子は同じ向きを向いて平行配置で凝集(H会合体[10])し易いことが知られているが、もしも双極子近似の範囲内で発光が禁制となる H 会合体が生成しているなら、発光は大きく減少するはずである[14]。本研究では高い発光性を維持しているため、ナノファイバー中で H 会合体[10]の生成は起こっていないと考えられる\*。この観測は、ナノファイバー中に R6G が均一に分散していることを証明している。ナノファイバーどうしの直径にばらつきはあるものの、1本1本の直径はその全長にわたって均一である。SEM 画像全体について、粒状構造を除いて測定・統計処理したところ、個々のナノファイバーに沿って測定した直径の変動は 3~5%であり、標準偏差の相対値は  $\sigma_d/\bar{d} < 0.05$  であった。だが一部の領域では粒状構造が生成しており、間欠的に糸状溶液への伸長がうまくいかない瞬間が存在すること

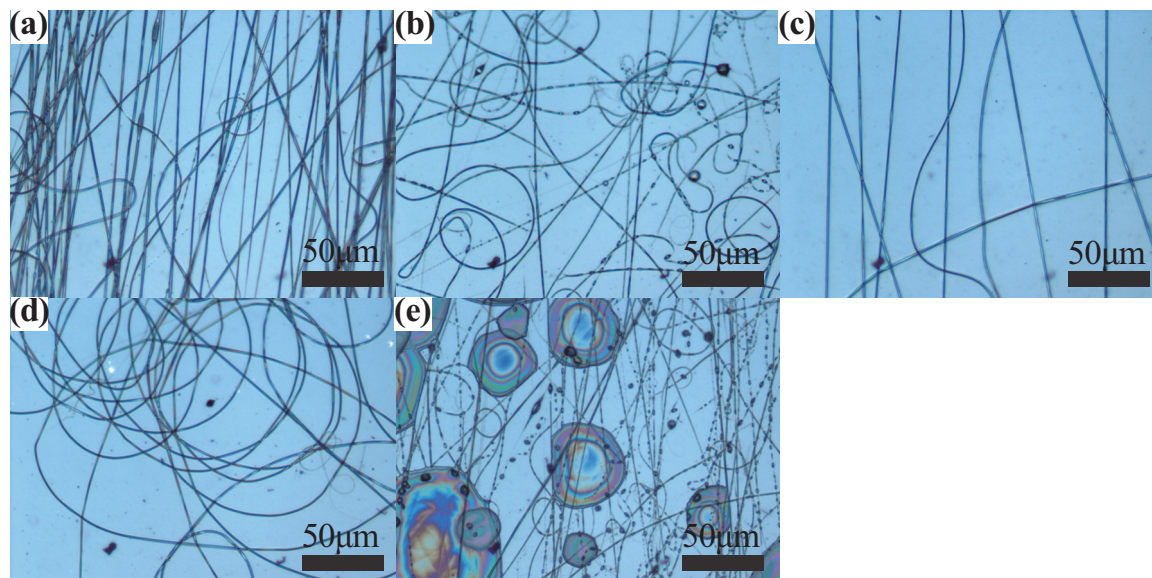


図6 電界紡糸条件の違いによるナノファイバーの形状の違い。(a)標準条件。(b)印加電圧を30kVから24kVに低下、(c)吐出速度を10から40 $\mu$ l/minに増加、(d)コレクタ電極の回転を停止、(e)紡糸直前の溶液攪拌を省略、他の条件は標準条件と同じ。元のドラム回転方向は垂直方向。

\*H 会合体の存在/不在を確定するためには、通例吸収スペクトルを測定し、吸収ピークが短波長シフト(J 会合体では長波長シフト)しているかどうかを検証する。だが、本研究のナノファイバー試料は隙間が多く、ほとんど光が透過してしまうため、信頼性ある吸収ピークが得られなかった。

を示唆している。我々のマイクロピペットの使用経験から判断すると、おそらくこれは金属ノズル先端に時々液滴が「たまる」ことによって引き起こされていると考えられる。ある時間間隔で自動的に金属ノズル先端を「拭う」機構を追加することで改善すると考えられる。

ナノファイバーの平行配置の実現に向けて、より強くナノファイバーに張力をかける効果を検証するため、印加電圧を変化させた。連続紡糸が始まる閾値ぎりぎりの印加電圧+24kVでは(図6(b))、標準条件+30kVの場合(図6(a))と比べて堆積したナノファイバーの数密度が減少した。これはコレクタ電極上に集める効率が低下し、装置の他の金属部分にも堆積したためと考えられる。同時に、コレクタ電極上ではナノファイバーが「うねって」堆積しており、張力の効果が少ないことがわかる。つまりナノファイバーを平行配置するためには、十分なクーロン力が不可欠であることを示唆している。図6(d)が示すように、コレクタ・ドラム電極が回転していないと、クーロン力が十分でもナノファイバーが「うねって」堆積する。つまり、ナノファイバーを平行配置するためには、(1)印加した電界から受ける十分なクーロン力と、(2)ドラム電極の回転による力学的な張力の両方が必須である。この両条件が満たされる場合、ドラム回転速度から見積ると8m/sもの高速な線速度で、典型値として直径100nmのナノファイバーが「絡まる」ことなく、コレクタ電極上に直線状に堆積することを実現できた。

プラスチック成型の際によく使われる剥離剤[15]を、予めコレクタ・ドラムに塗布しておけば、ナノファイバーの吸着力を低下させて、コレクタ・ドラムからナノファイバーを剥離し易くなると思われる。この状態で、通常の衣服の生地をナノファイバーが直線状堆積したコレクタ・ドラムに接触させると、静電引力あるいは疎水相互作用によって衣服生地に短いナノファイバーが吸着すると期待できる。このようにして1本ずつナノファイバーを取り外して使えるようになれば、従来ナノファイバーが絡み合った「マット」として、バルク利用しかできなかった電界紡糸ナノファイバーの新しい利用形態が拓ける。

科学捜査での追跡やセキュリティ分野の個人認証などの用途としては、何本かの短い発光性ナノファイバーを衣料に埋め込めば、可搬型のスペクトロメータで十分判別可能であろう。ナノファイバーを埋め込んだ衣料に適切な光源を照射しても、弱い発光は肉眼では認識できない。こうして、部外者に気づかれることなく密かに、ナノファイバーを埋め込んだ衣料を着用している人物を追跡捜査したり、個人認証したりすることが可能となる。異なる種類の色素をドーピングしたナノファイバーを埋め込んでおけば、肉眼では区別できず同じように見えるTシャツでも、スペクトロメータで測定すると、どちらがどちらか十分判別可能となる。ドーピング前に、化学修飾によって有機色素の発光ピークをチューニングすれば、スペクトルの種類を増加させることも容易である。一旦衣服の生地にランダムにナノファイバーを埋め込むと、衣服のサイズがナノファイバーの太さとはけた違いに大きいため、どこどこにナノファイバーが存在するのか確認するのは困難となり、別の色素をドーピングしたナノファイバーと置換して「偽装」することは事実上不可能で、安全性が高い。

比較のため、ノズルからの溶液吐出速度を10 $\mu$ l/minから40 $\mu$ l/minに増やした(図6(c))。期待に反して、ナノファイバー堆積量は増えるのではなく、大幅に減少した。これはナノファイバーへの変換効率が大幅に減少したためと考えられる。ナノファイバーの製造速度を増加させるためには、吐出ノズルの形状を工夫して多数のTaylor Coneが形成されるよう改造する必要がある。標準条件では、紡糸直前に紡糸溶液の再攪拌を行っているが、これを行わない場合(図6(e))には、ほとんどのナノファイバーには至る所粒状構造が付着していた。また、ナノファイバーと

は独立して大きな液滴も滴下しており、これは元の溶液中ですでに存在していた高分子凝集体だと考えられる。事実、事前攪拌を行って想定している高分子凝集体を可溶化した場合（図6(a)）には、この大きな液滴は観察されなかった。高濃度の高分子溶液を電界紡糸に使用する場合には、紡糸直前に事前攪拌を行って高分子凝集体を可溶化することが必須であると分かった。

#### 4. まとめ

直径 100nm 程度の均一太さのナノファイバーを、8m/s もの高速な線速度で大量に製作することに成功した。ナノファイバーには有機色素が均質にドーピングされ、均一発光し、肉眼では認知できないが、可搬型のスペクトロメータで十分判別可能である。これは科学捜査での追跡やセキュリティ分野の個人認証に十分実用となる、電界紡糸ナノファイバーの新しい応用の道を拓いたといえる。8m/s の線速度で回転するコレクタ・ドラム電極と、2kV/cm の強い電界が及ぼす十分なクーロン力、これら両者によってナノファイバーに張力をかける：この2条件が、ナノファイバーを「絡まりなく」直線状に堆積させる上で有効であることが証明され、1本ずつナノファイバーを取りはずす道が拓かれた。これは従来重畳した「マット」としてしか利用されてこなかった電界紡糸ナノファイバーの新しい利用形態となる。粒状構造の生成を抑制し、ナノファイバーの製造効率を高めるためには、ノズルからの溶液吐出速度を 10 $\mu$ l/min の低速にし、紡糸直前に高濃度高分子溶液を再攪拌して高分子凝集体を可溶化することが必須であることも判明した。

#### 謝辞

本研究の一部は学内大学院共同研究費(B)、および学内大学院修士課程研究補助費の支援を受けて実施した。

#### 参考文献

- [1] Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, and S. Ramakrishna, “A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites”, *Composites Sci. Technol.* **63**, 2223-2253 (2003).
- [2] S. Chuangchote, A. Sirivat, and P. Supaphol, “Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibre mats filled with carbon black nanoparticles”, *Nanotechnology* **18**, 145705, 1-8 (2007).
- [3] P. Supaphol and S. Chuangchote, “On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: A revisit”, *J. Appl. Polym. Sci.* **108**, 969-978 (2008).
- [4] I. D. Kim, S. J. Choi, and W. H. Ryu, “Electrospun Functional Nanofibers and Their Applications in Chemical Sensors and Li-Ion Batteries”, in “Handbook of Nanomaterials Properties”, Vol. 2, edited by B. Bhushan, D. Luo, S. R. Schrickler, W. Sigmund, and S. Zauscher (Springer, Berlin, 2014), Chap. 23.
- [5] C. X. Zhang, X. Y. Yuan, L. L. Wu, Y. Han, and J. Sheng, “Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats”, *Eur. Polym. J.* **41**, 423-432 (2005).
- [6] T. J. Still and H. A. von Recum, “Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering”, *Biomaterials* **29**, 1989-2006 (2008).

- [7] I. Hayati, A. I. Bailey, and T. F. Tadros, “Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors”, *J. Colloid Interface Sci.* **117**, 205-221 (1987).
- [8] A. Nabetani, H. Tamaru, A. Tomioka, and K. Miyano, “Optical properties of two - dimensional dye aggregate”, *J. Chem. Phys.* **102**, 5109-5117 (1995).
- [9] A. Tomioka and K. Miyano, *Phys. Rev. B* **54**, 2963-2967 (1996).
- [10] A. Tomioka, Y. Kamiyama, A. Fujimoto, and S. Kawakami, “Selective formation of dequenched aggregates of rhodamines: comparison with J- and H-aggregates”, *Phys. Status Solidi C* **6**, S191-S194 (2009), and references therein.
- [11] P. Baumgarten, “Electrostatic spinning of acrylic microfibers”, *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 71-79 (1971).
- [12] S. Megelski, J. S. Stephens, D. B. Chase, and J. F. Rabolt, “Micro- and Nanostructured Surface Morphology on Electrospun Polymer Fibers”, *Macromolecules* **35**, 8456-8466 (2002).
- [13] P. Raghavan, D.-H. Lim, J.-H. Ahn, C. Nah, D. C. Sherrington, H.-S. Ryu, and H.-J. Ahn, “Electrospun polymer nanofibers: the booming cutting edge technology”, *React. Funct. Polym.* **72**, 915-930 (2012).
- [14] A. Tomioka, T. Takeuchi, and K. Takada, “Selective formation of novel fluorescent aggregates of rhodamine dyes: contribution of surface SiO<sub>2</sub> layer and underlying Si layer”, *Phys. Status Solidi C* **9**, 2428-2431 (2012).
- [15] S. Fushii, A. Tomioka, and Y. Matsuba, “Fabrication of ultrathin TiO<sub>2</sub> film with nanogrooves to trap organic dye nanoparticles”, *Phys. Status Solidi B* **254**, 1600720, 1-6 (2017).