平成 29 年度防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度

成果報告書

超高吸着性ポリマーナノファイバー有害ガス吸着シートの開発

平成30年5月 国立大学法人豊橋技術科学大学 本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術 研究推進制度による委託業務として、国立 大学法人豊橋技術科学大学が実施した平 成29年度「超高吸着性ポリマーナノファ イバー有害ガス吸着シートの開発」の成果 を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

従来の防毒マスクの吸着素子である活性炭では吸着が難しいような物質に対しても除去 効果を発揮でき揮発による再脱着を示さない吸着素子や、有害化学物質の有無を可視化でき るセンサ分子を持つ防毒マスクの実現を目指し、有害化学物質との化学結合に基づく吸着機 構を持つ吸着素子の開発を行う。ポリメチルメタクリレート(PMMA)、メタ系アラミド を補強材に、有害化学物質と化学結合を形成する高分子量アミン類を添加したポリマーナノ ファイバーを作製し、ナノファイバー特有の高比表面積に基づく高い内部浸透性を生かし、 アミノ基含有ポリマーナノファイバーの作製及びガス状有害化学物質の迅速吸着実現を研 究目標とする。

具体的な目標性能は、ナノファイバーの形状として平均直径が1µm以下であること、ナ ノファイバーの有害化学物質吸着性能としてホルムアルデヒド、塩化水素、メチルイソチオ シアナート等のガス状有害化学物質が、数秒以内に吸着する事とする。

上記性能を実現するために、異なる平均直径や突起構造や融着構造等の形状を有し、種々の分子量、分子構造を有する高分子量アミンを添加したナノファイバーを試作し、電子顕微 鏡観察などによる形状評価、水晶振動子マイクロバランス測定法(QCM 法)による有害化学 物質吸着性能評価を行い、ガス吸着速度に関するファイバーの最適条件検討を行う。

上記性能が達成されたナノファイバーについて、実使用を念頭において、厚さ 100 µ m 以 上のナノファイバーシート(このナノファイバーシートを有害ガス吸着シートと称する)の 作製と高温多湿など過酷な条件下での有害化学物質の吸着性能評価を行い、実用に耐えうる かを検討する。

更に、ガス状有害化学物質に対して色調、吸光度が変化する色素を含んだアミノ基含有ポ リマーナノファイバー(色素・アミノ基含有ポリマーナノファイバー)を作製し、それによ るガス状の有害化学物質の迅速検出を目的とする。具体的には、上記有害ガス吸着シートと 同等のガス状有害化学物質吸着性能を有し、かつシートの色調ないし吸収スペクトルが数秒 程度で変化しガス状有害化学物質の存在が検出される有害ガス吸着シートの作製を研究終 了時の達成目標とする。

1.1 研究開始時に設定した研究目標の達成度

研究開始時に設定した研究目標は以下となっている。

超高吸着性ポリマーナノファイバー有害ガス吸着シートの開発にあたって、第一に達成す るべき目標を

(a). ナノファイバーの材質はポリメタクリル酸メチル(以下 PMMA と略す)もしくはメタ 系アラミドとし、その形状として平均直径が 1 μ m 以下である事

(b). ナノファイバーの有害化学物質吸着性能としてホルムアルデヒド、塩化水素、メチ ルイソチオシアナート等のガス状有害化学物質が、数秒以内に吸着する事

という二つの条件を含んだガス状有害化学物質吸着ナノファイバーシートの作製とした。 上記目標を達成した後にクリアするべき第二の目標として、

(c). ガス状有害化学物質吸着性能を有し、かつシートの色調ないし吸収スペクトルが数 秒程度で変化しガス状有害化学物質の存在が検出される有害ガス吸着シートの作製 を設定した。

上記二つの目標をクリアした後に、実用化を念頭に有害化学物質の吸着が認められる材料 とその割合の情報を基に

(d). ナノファイバーシートの応答性、耐久性の改善を目的に、融着構造及び突起構造を有 するナノファイバーシートの作製と吸着挙動の評価

(e). 厚さ 100 µ m 以上のナノファイバーシート (このナノファイバーシートを有害ガス 吸着シートと称する)の作製と吸着挙動の評価

という二つのナノファイバーシートの作製及び評価を進め、実用化への足掛かりとして

(f). 高温多湿など過酷な条件下での有害化学物質の吸着性能評価 を試験することとした。

各研究目標に対応する研究項目として

平成 27 年度は

- 1. アミノ基含有、アミノ基・色素含有 PMMA ナノファイバー及びメタ系アラミドナノフ ァイバーの作製と形状評価((a)に相当)
- アミノ基含有、アミノ基・色素含有 PMMA ナノファイバーの有害ガス吸着挙動評価 ((b)(c)に相当)

の計2項目、

平成28年度は、

- 3. アミノ基・色素含有 PMMA ポリマーナノファイバーの作製と形状評価((a)に相当)
- 4. アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーの作製と形状評価((a) に相当)
- 5. 融着構造を有する直径が1µm 未満のメタ系アラミドナノファイバーの作製((d)に相当)
- 6. 突起構造を有するポリマーナノファイバーの作製((d)に相当)

7. 多様な構造のナノファイバーの有害ガス吸着挙動評価((b)(c)(d)に相当)の計5項目、

平成 29 年度は

- 8. アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーの作製と形状評価((a) に相当)
- 9. 突起構造を有するナノファイバーの作製((d)に相当)
- 10. ナノファイバーシートの厚膜化の検討((e)に相当)
- 11.アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーへの有害化学物質の 吸着挙動評価((b)(c)(d)に相当)
- 12.ナノファイバーへの有害化学物質吸着に対する温度、湿度の影響評価((f)に相当)
- 13. 突起構造を有するナノファイバーへの有害化学物質の吸着挙動評価((d)に相当)
- 14.厚膜化したナノファイバーへの有害化学物質の吸着評価((e)に相当)

の計7項目、

三年間で合計14項目の研究を行った。

次に、各研究目標項目別に結果及び達成度を示す。

(a) アミノ基としてドデシルアミンを中心とした幾つかの高分子量アミン、色素としてブ ロモクレゾールパープルもしくはローダミン 6G を選択し、ナノファイバーの材質である PMMA 又はメタ系アラミドと混合して溶媒に溶解し、エレクトロスピニングによりアミノ 基含有、アミノ基・色素含有高分子ナノファイバーを作製した。作製後、ファイバーの形状 を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察しファイバーの直径、ビーズ欠陥の有無等ファイバ ーの品質について評価した。結果について、PMMA、メタ系アラミドと区別し以下に説明 する。

PMMA について

アミンとして、ポリアリルアミン、ポリアニリン、ドデシルアミンをまずは試みた。

ポリアリルアミンについては、ポリアリルアミンの極性が非常に高く、PMMA、ポリア リルアミンを共に溶かす溶媒が見つからなかったため、ナノファイバーが作製できなかった。 ポリアニリンについて、ポリアニリンが溶解した溶液は、酸の有無により溶液の色調が変 化することから高分子量アミン兼色素としての利用が期待できると考えられた。そこで、ポ リアニリンを用いて,アミノ基・色素含有 PMMA ナノファイバーを作製した。諸条件を変 化させファイバーを作製したため,次の通り別途記述する。(a-1)PMMA との混合比を変化 させた場合、(a-2)溶液の濃度を変化させた場合、(a-3)溶剤の種類を変化させた場合、(a-4) 印加電圧を変化させた場合。

(a-1) PMMA との混合比を変化させた場合、ポリアニリン(x g)と PMMA(y g)の混合比を x/y=5/95, 10/90, 25/75 としてジメチルホルムアミド(以下 DMF と略す)と混合した。 DMF(w g)に対する濃度は、(x+y)/(x+y+w)×100=12 wt%とした。この条件では、すべての場合において、ポリアニリンの溶け残りがあった。図 1-1 に作製したナノファイバーの SEM 像を示す。

作製されたナノファイバーは全て均一な径でビーズ欠陥は確認されず高品位のナノファイ バーであった。その直径はおよそ 500nm、ポリアニリン/PMMA=25/75 の場合には 270nm で あった。



図1-1 異なる混合比の溶液から作製したPMMA/ポリアニリンファイバーのSEM像

(a-2) DMF(w g)に溶解させるポリアニリン(x g)と PMMA(y g)の重量濃度(X wt%)を以下の
 式の要領で変化させ、アミノ基色素含有 PMMA ナノファイバーを作製した。

 $(x+y)/(x+y+w) \times 100 = X \text{ wt\%}, x/y = 5/95, X = 9, 12, 15$

図 1-2 に作製したナノファイバーの SEM 像を示す。X=9 のときにはビーズ状の突起が見られたが, X=12, 15 のときにはビーズの見られない比較的形状の均一なファイバーが作製された。全ての場合において、ファイバーの直径は1µm未満であった。



(a) X=9



(c) X=15

図1-2 異なる濃度で作製したPMMA/ポリアニリンファイバーのSEM像

(a-3) ポリアニリン(x g)と PMMA(y g)を異なる溶剤(w g)に溶解させ,アミノ基色素含有 PMMA ナノファイバーを作製した.溶剤には,DMF とクロロホルムを用いた.各材料の混合比は次の通りである.

$(x+y)/(x+y+w) \times 100 = 12$ wt%, x/y = 5/95

図 1-3 に作製したナノファイバーの SEM 像を示す。どちらの溶媒においてもポリアニリンの溶け残りが見られた.クロロホルムに対するポリアニリンの溶解性は,DMF の場合よりも低かった。DMF 溶媒の場合には、ビーズのない比較的均一なファイバーが得られたが、クロロホルム溶媒の場合には,多数のビーズ状の突起が観察され、直径も太かった。したがって、溶剤は DMF が適していると考えられた。



(a) DMF

(b) クロロホルム

図1-3 異なる溶剤を用いて作製したPMMA/ポリアニリンファ イバーのSEM像

(a-4) エレクトロスピニング法における印加電圧を変化させポリアニリン含有 PMMA ナノファイバーを作製した。溶剤は DMF とし、各材料の混合比は次の通りとした。印加電 圧は 4kV、8kV、11kV と 3 通りの条件で行った。

 $(x+y)/(x+y+w) \times 100 = 12$ wt%, x/y = 25/75

図 1-4 に作製したナノファイバーの SEM 像を示す。結果として、印加電圧の変化による PMMA/ポリアニリンファイバーの直径の有意な変化は見られなかった。



(a) 4kV

(b) 8kV

(c) 11kV

図1-4 異なる印加電圧で作製したPMMA/ポリアニリンファイバーのSEM像

上記の結果より、ポリアニリン含有 PMMA ナノファイバーについては、径の揃った高品 位なナノファイバーを作製することが可能であるが、ポリアニリンの溶解度が低く、アミン の含有量を広げることが出来ないため、高分子量アミンとしてポリアニリンを用いる事は適 当でないと結論付けた。

ドデシルアミンについて、ドデシルアミンを高分子量アミンとして用いたドデシルアミン 含有 PMMA ナノファイバーを作製し、その形状を評価した。ポリアニリン含有 PMMA ナノ ファイバーの結果より、溶剤は DMF、印加電圧は 4kV とした。溶剤へのナノファイバー原 料の濃度については、ポリアニリン含有 PMMA ナノファイバーの結果よりビーズ欠陥が出 現しない、最も径の細い条件である 12wt%とした。ドデシルアミン含有 PMMA ナノファイ バーについては、最適なドデシルアミンの含有量について評価した。

ドデシルアミン(x g)と PMMA(y g)の混合比は, x/y=1/99, 5/95, 10/90, 25/75, 30/70, 35/65, 40/60, 45/55, 50/50 とした。溶剤として DMF(w g)を用い、(x+y)/(x+y+w)×100=12 wt%となるように濃度を調製した。図 1-5 に作製した含有量 25%までの PMMA/ドデシルアミンナノフ

ァイバーの SEM 像を示す。ドデシルアミン含有量 1-25%までビーズの見られない比較的形 状の均一なファイバーが作製出来ていることが分かる。図 1-6 に作製した含有量 30%以上 の PMMA/ドデシルアミンナノファイバーの SEM 像を示す。含有量 30%以上になると、ファ イバー径が不均一になり始め、35%以上からはビーズ欠陥が出現し始めた。含有量 30%から 溶質の偏り、ないし相分離が起き始めたものと考えられる。したがってドデシルアミン含有 量は 25%未満が妥当であると考えられる。



(a) *x/y*=1/99





(c) x/y=10/90

(d) x/y=25/75

図1-5 異なる混合比で作製したPMMA/ドデシルアミンナノファイバーの SEM像.



図1-6 ドデシルアミン含有量変化に対するPMMA/ドデシルアミンナノファイバーの形状変化

その他に、4-ブロモアニリン及び4アミノ安息香酸ドデシルについても、ドデシルアミン 含有 PMMA ナノファイバーの結果に基づき、含有量 25%以下の条件で作製した。いずれの 場合においても、ファイバー直径は1µm未満であった。また、高分子量アミンの種類によ らずファイバー直径はほぼ一定であった。

メタ系アラミドについて

エレクトロスピニング法を用いてメタ系アラミドナノファイバーの作製に成功した。諸条件 ((a-5)溶液の濃度、(a-6)溶質の分子量、(a-7)溶剤の種類、(a-8)印加電圧)と、ビーズ欠陥の有 無、ファイバー径等形状との関係を明らかにした。形状の観察は SEM を用いた。

(a-5) 溶液の濃度と形状との関係について以下のように評価した。

メタ系アラミド(エースクラウン,大貫繊維株式会社)を N,N ジメチルアセトアミド (DMAc)に溶解させ試料溶液とした。なお、メタ系アラミドの溶解性を高めるために LiClを 添加した. DMAc(w g)に溶解させるメタ系アラミド (x g)と LiCl(y g)の重量濃度(X wt%)を変 化させ、メタ系アラミドファイバーを作製した。各材料の混合比は次の通りである。 $x/(x+w) \times 100=X$ wt%, x/y=100/20, X=10, 12, 14, 16

図 1-7 に作製したメタ系アラミドファイバーの SEM 像を示す。ビーズの少ない比較的形状の均一なファイバーが作製された。図 1-12 に平均直径の X 依存性を示す。200 nm 未満の 直径を有するナノファイバーが作製されていることが分かった。特に X=10, 12, 14 のときに は, 直径が 100 nm 未満であった. また、メタ系アラミドの濃度の増加に伴い直径が増加することが分かった.



(a) 10 wt%

(b) 12 wt%



(c) 14 wt%(b) 16 wt%図1-7 異なる濃度で作製したメタ系アラミドファイバーのSEM像



図1-8 異なる濃度で作製したメタ 系アラミドファイバーの平均直径

(a-6)溶質の分子量と形状との関係について以下のように評価した。

異なる製造元から提供されている(分子量の異なる)メタ系アラミドを材料として、ナノフ アイバーを作製した。使用したメタ系アラミド材料は、メタ系アラミド繊維(446521-100G, Sigma-Aldrich 社)とコーネックスミシン糸(エースクラウン、大貫繊維株式会社)である。メ タ系アラミド(x g)と LiCl(y g)の混合比は、x/y=100/20 とした。溶剤として DMAc(w g)を用い、 $x/(x+w) \times 100=10$ wt%となるように濃度を調製した。

図 1-9 に、メタ系アラミド繊維(446521-100G, Sigma-Aldrich 社)から作製したメタ系アラ ミドファイバーの SEM 像を示す。溶液濃度 10 wt%では、ビーズ状の突起が多数形成される ことが分かった。一方で、コーネックスミシン糸(エースクラウン、大貫繊維株式会社)から 同溶液濃度で作製したメタ系アラミドファイバー(図 1-10)においては、このような多数のビ ーズはみられなかった。従って、コーネックスミシン糸を用いた方が、低溶液濃度からでも 比較的形状が均一なファイバーを作製可能であることが分かった。紡糸の際にこのような違 いがみられた理由としては、コーネックスミシン糸は「工業製品」であるため、紡糸などの 製品化の際に性能向上のため添加物などを入れて製品にしている可能性がある一方、アルド リッチのアラミドは「試薬」であるため、添加物など不純物の意図的な混入の可能性がない という違いに基づくと考えられる。上記の違いから、メタアラミドナノファイバーの研究に は「試薬」としてのメタアラミドを用いることが望ましいと結論づけ、(b)以降の実験では アルドリッチ社製のメタアラミドを使用した。



図1-9 メタ系アラミド繊維 (446521-100G, Sigma-Aldrich 社)から作製したメタ系アラミ ドファイバーのSEM像



図1-10 コーネックスミシン糸 (エースクラウン,大貫繊維株 式会社)から作製したメタ系ア ラミドファイバーのSEM像

(a-7)溶剤の種類と形状との関係について以下のように評価した。

各種溶剤(DMAc、アセトン、メタノール、クロロホルム、純水)を用いて、メタ系アラミド (エースクラウン,大貫繊維株式会社)のナノファイバー化を検討した。メタ系アラミドと LiCl と各種溶剤を計量し、ガラス瓶に密閉した.メタ系アラミド(*x* g)と LiCl(*y* g)の混合比は *x*/*y*=100/20 とし、各種溶剤(*w* g)に対するメタ系アラミドの濃度は、*x*/(*x*+*w*)×100=9 wt%とし た。

図 1-11 に攪拌前の各溶液の写真を示す。左から、溶剤が純水、クロロホルム、メタノール、 アセトン、DMAc である。各瓶には、攪拌のための回転子が入っている。攪拌後の各瓶の写 真を図 1-12 に示す。DMAc を用いた場合のみメタ系アラミドが溶解することが分かった。



図1-11 各種溶剤と密閉したメタ系アラ ミドの写真(攪拌前)



図1-12 各種溶剤と密閉したメタ系アラ ミドの写真(攪拌後)

(a-8)印加電圧と形状との関係について以下のように評価した。

エレクトロスピニング法における印加電圧を変化させ、メタ系アラミドファイバーを作製 した。溶質には、メタ系アラミド(xg)とLiCl(yg)を用いた。溶剤には、DMAc(wg)を用い た。各材料の混合比は次の通りである。

 $x/(x+w) \times 100=10 wt\%$, x/y=100/20

図 1-13 に作製したメタ系アラミドファイバーの SEM 像を、図 1-14 に平均直径の印加電圧 依存性を示す。図 1-13 より、印加電圧の変化によるメタ系アラミドファイバーの直径の有 意な変化は見られなかった。





(c) 10 kV

(b) 11 kV

図1-13 異なる印加電圧で作製したメタ系アラミドファイバーの SEM像



図1-14 異なる印加電圧で作製したメ タ系アラミドファイバーの平均直径

アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーについてもエレクトロスピニング法により 作製し形状を評価した。アミノ基を有する高分子量アミンとしてドデシルアミン及び 4-ア ミノ安息香酸ドデシルを用いた。アミノ安息香酸ドデシルは市販されていなかったので 4アミノ安息香酸と1-ドデカノールより新規合成した。

4-アミノ安息香酸ドデシルの合成

4-アミノ安息香酸 13.6g (0.1mol)をドデカノール 50g に懸濁させ、そこに濃硫酸 9ml を加え た。この溶液を 100℃で 6 時間加熱撹拌した。加熱撹拌後、溶液をクロロホルム 300ml に 投入し、5%水酸化ナトリウム水溶液 300ml と振り混ぜ、未反応の 4-アミノ安息香酸を水溶 液中に抽出した。振り混ぜた後、クロロホルム相を取り出し、水で洗浄後クロロホルムを除 去しアセトンで再結晶した。結晶化した固体にはわずかにドデカノールが存在したので、 60℃で 24 時間減圧乾燥し目的の化合物を得た。白色固体、収率 45%

¹H-NMR(400MHz, DMSO-*d*6) δ: 7.60(d, 2H, Ar*H*), 6.54(d, 2H, Ar*H*), 5.92(s, 2H, -N*H*₂), 4.12(t, 2H, COO-C*H*₂-), 1.60(m, 2H, COO-CH₂-C*H*₂-), 1.38-1.16(m, 18H, Alkyl), 0.83(t, 3H, -C*H*₃).

ESI-HRMS M/Z: [M+H]⁺ Calcd for C19H32NO2 306.2433; Found: 306.2432.

高分子量アミンとしてドデシルアミンを用いてアミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーを作製した。 メタ系アラミドにはメタ系アラミド(446521-100G, Sigma-Aldrich 社) を、溶剤には *N,N-ジメ*チルアセト アミド(DMAc)を用いた。各材料の混合比は次の通りである。

ドデシルアミン(x g)、メタ系アラミド(y g)、LiCl(z g)、DMAc(w g)

 $(x+y)/(x+y+w) \times 100=12$ wt%, $z/y \times 100=20$, $x/(x+y) \times 100=X$, X=5, 10, 15, 20

図 1-15 に作製したメタ系アラミド/LiCl/ドデシルアミンナノファイバーの SEM 像を示す。ビーズの少な い比較的形状の均一なファイバーが作製された。ドデシルアミンの含有量が 5wt%ではビーズ欠陥が ほぼ見られないが、10wt%からビーズ欠陥が出現し始め、ドデシルアミン含有量が増えるにしたがっ てビーズ欠陥の量が増えていった。ナノファイバーの平均直径については 200 nm 台であり、ドデシル アミン含有量との相関関係はほぼ見られなかった。





X = 15

X = 20

図1-15.ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーのSEM画像.

高分子量アミンとして 4-アミノ安息香酸ドデシルを用いてアミノ基含有メタ系アラミドナノファイバー を作製した。メタ系アラミドにはメタ系アラミド(446521-100G, Sigma-Aldrich 社) を、溶剤には *N,N-ジ* メチルアセトアミド(DMAc)を用いた。各材料の混合比は次の通りである。

4-アミノ安息香酸ドデシル(x g)、メタ系アラミド(y g)、LiCl(z g)、DMAc(w g) (x+y)/(x+y+w)×100=20 wt%、z/y×100=20、x/(x+y)×100=X、X=0,5,10,20,30 図 1-16 に作製したメタ系アラミド/LiCl/4-アミノ安息香酸ドデシルナノファイバーの SEM 像を示す。ビ ーズの少ない比較的形状の均一なファイバーが作製された。図 1-17 に平均直径の X 依存性を示す。 500 nm 未満の直径を有するナノファイバーが作製されていることが分かった。また、4-アミノ安息香 酸ドデシルの混合比の増加に伴い直径が減少することが分かった。



(a) X = 0

(b)X = 5

(b)X = 10



(b)X = 20

(b)X = 30

図1-16 異なる混合比で作製したメタ系アラミド/LiCl/4-アミノ安息香酸ドデシルナノファイバーのSEM像



図1-17 異なる混合比で作製したメタ系アラミド /LiCl/4-アミノ安息香酸ドデシルナノファイバー の平均直径.エラーバーは標準偏差を表す

上記のように、種々の条件を検討しつつ PMMA ナノファイバー、メタ系アラミドナノフ アイバーを作製した。その結果作製できたナノファイバーは全てが 1 µ m 未満となり、目標 を達成することが出来た。したがって、本研究項目の目標の達成度は 100% であると考えら れる。 (b) ガス状有害化学物質が、数秒以内に吸着するかどうかを確認するため、PMMA、メタ系 アラミドの各ナノファイバーを水晶振動子上に堆積させ、ガス状有害化学物質の吸着に伴う 重量増加を水晶振動子マイクロバランス(QCM)測定により観測し吸着挙動を評価した。 評価したガス状有害化学物質は、塩化水素、ホルムアルデヒド、メチルイソチオシアナート の3種であった。当初チオホスゲンについても評価を考えていたが、チオホスゲンは腐食性 が極めて高く、評価装置に悪影響を及ぼす恐れが強いため、評価を断念した。ホルムアルデ ヒド、メチルイソチオシアナートはアミノ基と結合の形成を伴う反応を起こし、塩化水素と は酸塩基反応に基づくイオン対形成により強く結合するので上記 3種はナノファイバー内 のアミノ基と反応して吸着し再放出を起こさないと期待される。チオホスゲンはアミノ基と 反応してイソチオシアナート及び塩化水素に変換される。変換されたこれら物質はさらにア ミノ基と反応するためチオホスゲンもアミノ基含有ナノファイバーにより再放出すること なく吸着されると想定していた。

アミノ基含有 PMMA ナノファイバーについて、(b-1)塩化水素、(b-2)ホルムアルデヒド、(b-3)メチルイソチオシアナートの吸着挙動を QCM 測定により評価した。

(b-1)塩化水素について、

塩化水素接触に伴うドデシルアミン含有 PMMA ナノファイバーへの吸着を QCM 測定に より評価した。図 1-18 に塩化水素含有窒素ガス接触に伴う水晶振動子の周波数変化を時間 に対しプロットしたものを示す。塩化水素接触に伴い、直ちに重量の増加を示す周波数減少 が見られた。減少幅はドデシルアミン含有量に応じて増大した。



図1-18 HCI2有 至 案 ガス 接触に (F) F デ シルアミン含有 PMMAナノファイバーの重 量変化.HCI濃度は24±1ppm.ドデシルア ミン含有量を5-20wt%まで変化させて測 定.体積時間は1分.

(b-2)ホルムアルデヒドについて、

ホルムアルデヒド接触に伴うドデシルアミン含有 PMMA ナノファイバーへの吸着を QCM 測定により評価した。図 1-19 にホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に伴う水晶振動 子の周波数変化を時間に対しプロットしたものを示す。ホルムアルデヒド接触に伴い、直ち に重量の増加を示す周波数減少が見られた。減少幅はドデシルアミン含有量に応じて増大した。



図1-19.ホルムアルデヒド蒸気接触に伴うド デシルアミン含有PMMAナノファイバーの周 波数変化.測定開始20秒後にホルムアルデヒ ドを導入.ナノファイバー堆積時間は2分.

(b-3)メチルイソチオシアナートについて、

メチルイソチオシアナート接触に伴うドデシルアミン含有 PMMA ナノファイバーへの吸 着を QCM 測定により評価した。図 1-20 にメチルイソチオシアナート含有窒素ガス接触に 伴う水晶振動子の周波数変化を時間に対しプロットしたものを示す。メチルイソチオシアナ ート接触に伴い、重量の増加を示す周波数減少が見られたが、減少の速度、すなわち応答速 度は塩化水素及びホルムアルデヒドほど速くはなかった。減少幅はドデシルアミン含有量に 対しそれほど相関はなく、減少幅自体も塩化水素及びホルムアルデヒドほどは大きくなかっ た。



図1-20 メチルイソチオシアナート蒸気接触に伴うド デシルアミン含有PMMAナノファイバー堆積水晶振 動子の周波数変化.測定開始20秒後にメチルイソチ オシアナートを導入.ナノファイバー堆積時間は2分.

アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーについて、(b-4)塩化水素、(b-5)ホルムアル デヒドの吸着挙動を QCM 測定により評価した。メチルイソチオシアナートについてはドデ シルアミン含有 PMMA ナノファイバーの吸着挙動の評価結果から、ホルムアルデヒド及び 塩化水素ほど大きな応答が QCM 測定から観測されず、更にドデシルアミン・ブロモクレゾ ールパープル含有 PMMA ナノファイバーの吸収スペクトル測定からは応答が全く観測され なかったため、吸着に適する高分子量アミン及び色素の探索を行うのが望ましいと判断し、 QCM 測定による評価は行わなかった。

(b-4)塩化水素について

塩化水素接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーへの吸着を QCM 測定により評価した。ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーを用いた QCM 測 定結果を図 1-21 に示す。塩化水素含有窒素ガス導入後、直ちに重量の増加を示す周波数の 減少が観測された。この結果はナノファイバー内部に浸透した塩化水素がアミノ基と反応し ナノファイバー内部に留まったことを示唆している。周波数変化が飽和に達した後、窒素ガ スに切り替えると重量の減少を示す周波数の増加が多少見られた。これは、アミノ基とは反 応していない過剰の塩化水素がナノファイバーから離れたために起きたと考えられる。以上 より、アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーは、ガス状塩化水素を直ちに、再放出の 無い強固な相互作用により吸着することが明らかとなった。



図1-21 HCl含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン 含有メタアラミドナノファイバー堆積水晶振動子の 周波数変化.水晶振動子上への堆積量に対する周 波数変化の関係.ドデシルアミン含有量は15%.流速 は50ml/min.

(b-5)ホルムアルデヒドについて

ホルムアルデヒド接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーへの吸 着を QCM 測定により評価した。ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水 晶振動子を用いた QCM 測定結果を図 1-22(a)、図 1-22(b)に示す。ホルムアルデヒドの濃度 は 5.7ppm であった。ホルムアルデヒド導入前に窒素ガスを導入し、周波数変化が落ち着い てからホルムアルデヒド含有窒素ガスを導入した。図では、ホルムアルデヒド含有窒素ガス 時点での時間を 0 としている。ホルムアルデヒド含有窒素ガス導入後、2-3 秒して重量増加 を示す周波数の減少が見られたが、次第に重量減少を示す周波数の増加が見られるようにな った。この結果は、ナノファイバーとホルムアルデヒドが接触後直ちに相互作用しているこ とを示唆しているが、時間をおいて重量減少を示した理由は不明である。水晶振動子上への 堆積時間(堆積量及び膜厚と相関あり)及びドデシルアミン含有量の増加に伴い周波数の減 少幅は大きくなった。この現象は、ナノファイバー内のドデシルアミン量の増加に伴いより 多くのホルムアルデヒドが反応してナノファイバー内部に留まることが可能になったから であると考えられる。



図 1-22(a) ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触 に伴うドデシルアミン 5%含有メタ系アラミド ナノファイバー堆積水晶振動子の周波数応答変 化、ホルムアルデヒド濃度は 5.7ppm



図 1-22(b) ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触 に伴うドデシルアミン 5%含有メタ系アラミド ナノファイバー堆積水晶振動子の周波数応答変 化、ドデシルアミン含有量は 5-20wt%、ホルム アルデヒド濃度は 5.7ppm

以上の結果を総合すると、アミノ基含有ポリマーナノファイバーの有害化学物質吸着性能 はホルムアルデヒド、塩化水素に対しては接触後直ちにナノファイバーへの吸着を示す重量 の増加が QCM 測定を通じて確認された。よって、本研究項目の目標達成度は 100%である と考えられる。

(c) 色素・アミノ基含有高分子ナノファイバーを堆積させたナノファイバーシートを作製し、 有害ガス吸着に伴う色調及び吸収スペクトル変化を紫外可視分光光度計を用いて測定し評 価した。

PMMA ナノファイバーについて

アミノ基・色素含有 PMMA ナノファイバーの作製と形状評価を行った。色素はブロモク レゾールパープル、もしくはローダミン 6G を用いて作製した。図 1-23 に示す通り、ブロモ クレゾールパープルのみを DMF に溶解すると溶液の色調は黄色を示すが、ドデシルアミン とブロモクレゾールパープルを DMF 中で混合すると溶液の色は青色となる。これは、ドデ シルアミンとの反応によりブロモクレゾールパープルが塩基性型に変化したからであると 考えられる。そして、アルデヒドを添加すると、ブロモクレゾールパープルと反応していた アミンがアルデヒドと反応し、フリーになったブロモクレゾールパープルは酸性型へと変化 する(図 1-23 ではベンズアルデヒドを添加した)。この一連の反応により、アミノ基・ブロモ クレゾールパープル含有ポリマーナノファイバーはアルデヒドや酸との接触により青色か ら黄色へと色調が変化することが期待される(図 1-25)。一方、4-アミノ安息香酸ドデシルを 添加した時には色の変化は起こらなかった(図 1-24)。これは、4-アミノ安息香酸ドデシル の塩基としての力が弱く、ブロモクレゾールパープルが酸性型のままであるためであると考 えられる。



図1-23. DMF溶液中におけるブロモクレ ゾールパープルの色調変化. 左:ブロモク レゾールパープルのみ. 中央:ブロモクレ ゾールパープル+ドデシルアミン. 右:ブ ロモクレゾールパープル+ドデシルアミン +ベンズアルデヒド.



図1-24 試料溶液の写真:(左)PMMA/4-アミノ安息香酸ドデシル/ブロモクレ ゾールパープルのDMF溶液,(右) PMMA/ドデシルアミン/ブロモクレゾー ルパープルのDMF溶液



図1-25 アミンとブロモクレゾールパープルを用いたアルデヒド検出の原理

作製したブロモクレゾールパープルを含むアミノ基含有 PMMA ナノファイバーシートは、 595nm に極大吸収波長を有する青色のナノファイバーシートであった。このシートに塩化 水素ないしホルムアルデヒドを接触させると、図 1-26,1-27 にある通り 595nm を中心とす る吸収帯は大きく減少し、400nm 付近の吸収が増加した。また、図 1-30 にある通りシート の色調も青色から黄色へと変化した。これは、ドデシルアミンのアミノ基と反応して青色の 塩基性型になっていたブロモクレゾールパープルが、ホルムアルデヒド、ないし塩化水素と ドデシルアミンとの反応によるアミンの減少に伴い酸性型へと変化した結果によるものと 考えられる。吸収スペクトルの経時変化は QCM 測定ほど鋭敏ではないにしろ(図 1-28)、接 触直後から減少し始めていることから色素がアミンと有害化学物質との反応を阻害するこ とはないと考えられる。色調変化の経時変化については測定していないが、ガス接触後 30 秒前後から 595 nm の吸光度が大きく減少していることから 30 秒あたりから色調にも変化 が表れ始めるのではないかと推測される。一方、メチルイソチオシアナートを導入したとこ ろ、色調、吸収スペクトル変化いずれも変化がなかった(図 1-29)。この結果から、メチルイ ソチオシアナートとドデシルアミンとはナノファイバー内において、反応しない可能性があ ることを示唆している。



図1-26ホルムアルデヒド接触に伴うド デシルアミン・BCP含有PMMAナノ ファイバーの拡散反射吸収スペクトル 変化.



図1-27 塩化水素接触に伴うドデシル アミン・BCP含有PMMA ナノファイバー の拡散反射吸収スペクトル変化.



図1-28ホルムアルデヒド接触に伴うド デシルアミン・BCP含有PMMA ナノファ イバーの吸光度(595 nm)の経時変化.



図1-29.メチルイソチオシアナート接 触に伴うドデシルアミン・色素含有 PMMA ナノファイバーの吸光度(595 nm)の経時変化.



ガス導入後



図1-30 ガス状有害化学物質の導入に伴うドデシルアミン・ブロモクレゾールパープル含 有PMMAナノファイバーシートの色調変化

より短い時定数での反応挙動の詳細な観測と解析を目指し、3.8ms までの短い時定数での 測定が可能な分光器 USB-4000(オーシャンオプティクス社製)を用いた吸収スペクトル測定 装置の作製を試みた。図 1-31 に試作した装置の光学系配置図を示す。しかしながら、装置 を試作し測定を試みたが、時定数の減少に伴う S/N 比の減少、及び透過測定にしたことに よる光量の減少などの理由により、有意な吸収スペクトル測定を行うことが出来なかった。



図1-31.分光測定装置の光学系配置図

蛍光色素の一つであるローダミン 6G をブロモクレゾールパープルの代わりに導入したド デシルアミン・ローダミン 6G 含有 PMMA ナノファイバーシートを作製し、塩化水素及び ホルムアルデヒドに対する応答挙動を蛍光スペクトルにより評価した。図 1-32 に作製した ローダミン 6G 含有ポリマーナノファイバーシートの写真を示す。作製時のナノファイバー シートの色は白色であり、吸収、蛍光スペクトルも吸収及び蛍光は観測されなかった。図 1-33 及び 1-34 に塩化水素接触に伴うドデシルアミン・ローダミン 6G 含有 PMMA ナノフ ァイバーの蛍光スペクトル変化を示す。塩化水素に対しては接触に伴い蛍光強度の増大が見 られ、シートの色も白色からわずかに薄いピンク色に変化したが、ホルムアルデヒドに対し ては、接触前後で吸収、蛍光スペクトル及びシートの色調に変化は見られなかった。



図1-32ドデシルアミン・ローダミン6G含有ポリマーナノファイバーの写真. ドデシルアミン含有量は15%. (a)PMMAナノファイバー.(b)メタ系アラミドナノファイバー





図1-33 塩化水素接触に伴うドデシルアミン・ローダ ミン6G含有PMMA ナノファイバーの蛍光スペクトル 変化.ドデシルアミン含有量は15%.塩化水素濃度 は20ppm. 図1-34 塩化水素接触に伴うドデシルアミン・ローダ ミン6G含有PMMA ナノファイバーの蛍光強度の経 時変化.ドデシルアミン含有量は15%.塩化水素濃 度は20ppm.

メタ系アラミドナノファイバーについても同様の評価を行った。ナノファイバーシートの 色調は PMMA と同様に青色であったが、極大吸収波長は 605nm であった。塩化水素、ホ ルムアルデヒドの吸着応答挙動について評価した。塩化水素接触に伴うドデシルアミン・ブ ロモクレゾールパープル含有メタ系アラミドナノファイバーの吸収スペクトル変化を図 1-35 及び 1-36 に示す。塩化水素については PMMA と同様の変化を示した。更に、ホルム アルデヒド接触に伴うドデシルアミン・ブロモクレゾールパープル含有メタ系アラミドナノ ファイバーの吸収スペクトル変化を図 1-37 及び 1-38 に示す。ホルムアルデヒドについては、 PMMA の時と比較してスペクトル変化が小さいように感じられた。色調及び吸収スペクト ルの経時変化については PMMA と同様であった。色素をローダミン 6G に変えて蛍光スペ クトルにより評価しようと試みたところ、ナノファイバーシート作製の時点で色調がピンク 色に変化してしまっていた(図 1-32)。その為接触前後での応答の変化には期待できないと考 え評価を行わなかった。上記の結果のうち、PMMA と異なる結果が出た点については、メ タアラミドの持つ化学的性質、特に極性や酸性度の違いに由来するものと考えられる。





図1-35 塩化水素ガス接触に伴う、ドデシルアミン、BCP含有メタアラミドナノファイバーの吸収スペクトル変化.青が塩化水素接触前、赤が塩化水素接触後.ドデシルアミン含有量は15%.塩化水素の濃度は20ppm.接触時間は50分.

図1-36 塩化水素ガス接触に伴う、ドデシルアミン、BCP含有メタアラミドナノファイバーの吸光度の経時変化.ドデシルアミン含有量は15%.塩化水素の濃度は20ppm.



図1-37 ホルムアルデヒド接触に伴うド デシルアミン・ブロモクレゾールパープ ル含有メタ系アラミドナノファイバーの 吸収スペクトル変化.青線が接触前、赤 線が50分接触後の吸収スペクトル.



図1-38 ホルムアルデヒド接触に伴うド デシルアミン・ブロモクレゾールパープ ル含有メタ系アラミドナノファイバーの 吸光度の経時変化.測定波長は605 nm.

上記の結果から、目標の達成度を評価すると、有害物質の種類により応答に差異はあるものの、数秒以内に吸収スペクトルの変化を観測し色調もブロモクレゾールパープルで青から 黄色へと変化していることからおおむね(90%)達成されたと評価できる。

(d) 融着構造及び突起構造を有するナノファイバーシートの作製について示す。

融着構造を有するナノファイバーシートについては、ニードル・コレクタ間距離を変えな がらナノファイバーを作製し形状を評価した。各材料の混合比は次の通りである。なお,メタ系 アラミド濃度 20 wt%では,安定して紡糸できるニードル・基板間距離が 5 cm 以上 6 cm 未満に限定 されるため、メタ系アラミド濃度 18 wt%の溶液を用いた。

メタ系アラミド(x g), LiCl(y g), DMAc(w g)

 $x/(x+w) \times 100=18$ wt%, y/x=100/20

結果を図 1-39 に示す。最終的にはその距離を 5.5cm に、以下のような作製条件により、 図 1-40 に示すような均一な径の融着構造を持つナノファイバーシートの作製に成功した。

- ニードル印加電圧=9.0 kV, コレクタ電圧=0 V
- ニードル・コレクタ間距離=5.5 cm
- 溶液押出速度=0.10 ml/h
- ニードルサイズ=23 G

想定よりも早期に融着構造を持つメタ系アラミドナノファイバーが作製できたので、 (b)(c)項で評価したメタ系アラミドナノファイバーは全てニードル・コレクタ間距離を5.5cm にし融着構造を持つものを用いた。



L = 4.5 cm

L = 5.5 cm



L = 7.5 cm

 $L = 10.0 \, \text{cm}$

図1-39 異なるニードル・基板間距離(L)で作製したメタ系アラミドナノファイバーのSEM像.



図1-40 融着構造を有するメタ系アラミドナノファイバーのSEM像.

突起構造については、真空度、ナノファイバー作製時の溶剤、真空にする時間について評 価検討を重ねたが突起の形成には至らなかった。

上記の結果から、目標の達成度は50%と評価できる。

(e) 厚さ 100 μ m 以上のナノファイバーシート (このナノファイバーシートを有害ガス吸着 シートと称する)の作製と吸着挙動の評価については、2.3 項においてより詳細に説明して いるが、エレクトロスピニング装置により膜厚 50 μ mまで問題なく堆積しシートを作成す ることが可能であったため、膜厚 50 μ mのシートを重ね合わせ 300 μ mの厚膜シートの作 製に成功した(図 1-41)。更に、塩化水素の吸着挙動を評価したところ、直径 4 cm、膜厚 25 μ mのドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーにより 50ppm の塩化水素ガス 1.50中の塩化水素がほぼ全て吸着されたことが確かめられ高い吸着性能を有することが確 認できた。したがって、本研究項目の目標の達成度は 100% であると考えられる。



図1-41 4枚積層したメタ系アラミドナノファイ バーシート(各シートの堆積時間:120分)の 断面の光学顕微鏡像.

通気前濃度:50ppm







60分堆積(膜厚25 µm): <5 ppm

120分堆積(膜厚50µm):検出されず

図1-42 ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーシート通気前後での塩化 水素濃度変化.50ppmの塩化水素含有窒素ガス1.50を循環しながらナノファイバー シートを通気.通気速度は50ml/min.通気時間は60分.

(f)今回の研究プロジェクトの中で作製されたナノファイバーシートの中で最も実用化に近いとみられる、融着構造を有するドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーについて、温度、湿度の影響を確かめるため、高温条件下及び加湿条件下における有害化学物質の吸着挙動を QCM 測定により評価した。より詳細な説明は、2.3.5 項に記載している。

図 1-43(a)に 40℃における、ホルムアルデヒド接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラ ミドナノファイバー堆積水晶振動子の周波数変化を示す。図 1-43(b)に 40℃における、塩化 水素接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子の周波 数変化を示す。どちらの場合においても周波数変化は増加(重量は減少)した。また常温の 時と比べ、周波数が不安定であった。上記の結果から、ドデシルアミンと有害化学物質との 反応生成物が加熱により揮発している可能性が示唆される。



図 1-43(a) HCHO 含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー体積水 晶振動子の周波数変化。ドデシルアミン含有量は 20%。温度は 40℃。



図 1-43(b) 塩化水素含窒素ガス接触に伴うドデシルアミン 含有メタ系アラミドナノファイバー体積水晶振動子の周波 数変化。ドデシルアミン含有量は 20%。温度は 40℃。

加湿条件下におけるドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子 の周波数変化を、加湿窒素ガス接触時の変化について図 1-44 に、ホルムアルデヒド含有加 湿窒素ガス接触時の変化について図 1-45 に、塩化水素含有加湿窒素ガス接触時の変化につ いて図 1-46 に示す。加湿した窒素ガス導入に伴い、周波数変化は大きく減少、すなわち重 量は大きく増加した。この結果から、ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーは 水分子を多く吸着するという事が明らかとなった。ホルムアルデヒド導入によりわずかに周 波数の減少は認められたが、応答にかかる時間は水分が不在の時よりも長かった。水分子に よりアミノ基との反応が阻害されていることが予想される。一方塩化水素については、周波 数が直ちに減少し吸着は速やかに起こっていることが判明した。さらに2段階の吸着を示唆 するショルダーが出現した。塩化水素は水分子との親和性が高いので、吸着した塩化水素が 水分子の吸着を促進した可能性がこの応答曲線から示唆される。



図1-44 加湿窒素ガス接触に伴うドデシルアミン 含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動 子の周波数変化.ドデシルアミン含有量は5%. 湿度は40%.







図1-46 塩化水素含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子の周波数変化.ドデシルアミン含有量は20%.湿度は40%.

温度、湿度の影響を QCM 測定により評価できたが、温度、湿度のより精密な制御を行いより詳細な温度、湿度と吸着との関係を調べる必要があると考えられる。また、吸収スペクトル測定による評価など QCM 測定以外の評価も行う必要がある。よって本項目の達成度は 40% とする。

以上、(a)から(f)までの研究成果と達成度を総合すると、本研究プロジェクトの達成度は 85%とした。直径 1µm 未満の、有害化学物質を短時間で吸着可能なナノファイバーを作製で きた点、有害化学物質の吸着を色調変化により目視で判別できる新規ナノファイバーの作製 に成功した点、作製したナノファイバーのホルムアルデヒド及び塩化水素に対する吸着挙動 を QCM 測定及び吸収スペクトル測定により詳細に評価できた点がある一方、突起構造を有す るナノファイバーの作製に失敗した点、高温多湿条件下における評価が十分でない点がある ことが上記達成度の理由である。

1.2 研究課題終了後の将来性

本研究課題により得られた、アミノ基含有ポリマーナノファイバーの塩化水素及びホルム アルデヒド吸着挙動、アミノ基・色素含有ポリマーナノファイバーの塩化水素及びホルムア ルデヒド吸着発色挙動に関する研究は、非常に限られた空間領域であるナノファイバー表面 近傍及び内部における化学反応に関する研究としての側面も含まれている。今後学術的な展 開として、ポリマーナノファイバーを吸着素材としてのみならず微小空間領域における不均 ーな化学反応の場として認識し研究を発展させることで、ナノサイエンス、表面化学、界面 化学、分析化学、有機化学等多方面への展開が期待できる。その際には、本研究で得られた 知見は先行研究例として貴重な情報となりうる。また、本研究で塩化水素、ホルムアルデヒ ドについて優位な吸着応答が認められたが、塩化水素と同様の性質を有する硫化水素、硝酸、 亜硫酸等、ホルムアルデヒドと同様の性質を有するで塩化水素、硝酸、 亜硫酸等、ホルムアルデヒドと同様の性質を有する硫化水素、硝酸、 亜硫酸等、ホルムアルデヒドと同様の性質を有する硫化水素、硝酸、

1.3 副次的成果や目標を超える成果

副次的な成果として以下の2点がある。

1.メタ系アラミドの酸性度及び極性についての知見が得られた。 ブロモクレゾールパー プルは固体状態や誘電率の低い溶媒中において、黄色を呈する酸性状態で存在する。これを メタアラミドが溶解した溶液中に投入すると、図 1-47 に示すように溶液の色調が黄色から 緑に変化した。また、ドデシルアミン含有ナノファイバー状態ではブロモクレゾールパープ ルの極大吸収波長が PMMA ナノファイバーと比べ 10nm 長波長側にシフトしていることが 判明した。さらにローダミン 6G を用いたナノファイバー作製においては、ドデシルアミン 含有 PMMA ナノファイバーでは塩基性型の無色で存在するのに対しドデシルアミン含有メタ 系アラミドナノファイバーでは酸性型のピンク色となった(図 1-32)。上記の結果から、メ タ系アラミドは弱酸性の酸性度を有し、極端な酸性及び塩基性条件下では緩衝作用を示すも のと考えられる。これは、メタアラミドの持つアミド基が極端な pH 条件下においてプロト ンを捕捉ないし放出する機能を果たしていると考えられる。そして、極性は PMMA よりも高 極性であることが示唆される。これは、アミド基の電子密度の偏りにより極性が生まれてい ると考えられる。また、高湿度条件下の測定においては、メタ系アラミドナノファイバーに 水分を含む窒素ガスを接触させたところ大きな重量増加が確認できたことから、メタ系アラ ミドは PMMA などのポリマーと比べて親水性が高く吸湿性がある可能性を示唆している。こ のような酸性度及び極性に関する知見は、特に色素を用いた光センシング素子をナノファイ バーで開発する際には重要となる。今回の経験及び知見を基に適切な補強材を選択すること でより多くの有害・有用化学物質に対する光センシング素子が高分子ナノファイバーにより 開発できるものと期待される。



図1-47. 各種試料溶液の写真. 条件は、
① BCP(6 mg) in DMAc (2.4 g)
② BCP(6 mg)+DAB(300 mg) in DMAc (2.4 g)
③ BCP(6 mg)+LiCl(60 mg) in DMAc (2.4 g)
④ BCP(6 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg) in DMAc (2.4 g)
⑤ BCP(6 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)
⑧ BCP(6 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)
⑧ BCP(6 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)
⑧ BCP(6 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)
⑧ BCP(5 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)
⑧ BCP(5 mg)+DAB(300 mg)+LiCl(60 mg)+メタ系アラミド(300 mg) in DMAc (2.4 g)

2.メチルイソチオシアナートの反応性について、DMF などの溶液中とは異なり、アミノ基・色素含有 PMMA ナノファイバーでは応答が現れなかった。ドデシルアミン以外のアミンについての反応性、色素との相性を探索するため、スクリーニングテストを実施し、その中で有望なアミンについてまずは溶液中での反応を確認した。

図 1-48 にスクリーニングテストの結果を示す。この結果から2級アミンの方が1級アミンよりも反応性、応答性が高く、メタアラミドナノファイバー作製時に重要となるジメチルアセトアミドへの溶解性についても問題のない 1-(2-ピリジル)ピペラジンについて溶液中における8種のイソチオシアナート化合物に対する反応を確認した。





図1-48 種々の色素-アミンの組み合わせによる、イソチオシアネート化合物存在 下における色素の発色テスト、色素濃度は0.5 mM, アミン類の濃度は5 mM, イソ チオシアネート化合物の濃度は15 mM. 溶媒はDMF.



図1-49 反応性確認試験に用いたイソチオ シアナート化合物の構造

図 1-49 に示す数種類のイソチオシアナート化合物と 1-(2-ピリジル)ピペラジンとをジメ チルホルムアミド及びアセトニトリルに常温で溶解して混合し、反応の進行を薄層クロマト グラフィーで追跡しつつ、生成物を NMR 分光法にて確認した。その結果、すべてのイソチオ シアナート化合物について早いもので数分程度、遅くとも 1 時間以内に反応が進行しイソチ オシアナート化合物の消失と対応するチオ尿素化合物の生成が確認された。したがって、 1-(2-ピリジル)ピペラジンの有効性が確認できた。しかしながら、1-(2-ピリジル)ピペラジン は融点が低く揮発性があると考えられるので、ピリジン部位にアルキル基などを導入し揮発 性を低下させる必要があると考えられる。

現在、イソチオシアナート化合物の検出はガスクロマトグラフ - 質量分析法による直接測 定が主流の分析法であるが、本研究の結果、1-(2-ピリジル)ピペラジンは速やかにイソチオ シアナート化合物と反応するため上記化合物又はその誘導体を利用すればイソチオシアナ ート化合物のラベル化 - HPLC分析、又はラベル化 - 他の分光分析へと応用できる可能性が ある。イソチオシアナート化合物は農薬成分であるメチルイソチオシアナート、辛味成分で あるアリルイソチオシアナート、ファイトケミカルの一つであるフェネチルイソチオシアナ ート、スルフォラファン等注目される化合物があるため、イソチオシアナート化合物の分析 法の開発は農業、食品化学、医学薬学の各分野に好影響を与えると期待される。

32

1.4 論文、特許、学会発表等の研究の成果

1. 「高分子ナノファイバーを用いたガス状有害化学物質の検出」 日本分析化学会第65年会、北海道、北海道大学、2016年9月16日

2. 「Fabrication of amine contained PMMA nanofiber for detection and collection of toxic gas (ポリマーナノファイバーの有害ガス吸着評価結果)」
第18回ISRP国際会議 横浜大会 神奈川、ホテルニューグランド横浜、2016年11月
10日

3.「アミン含有高分子ナノファイバーによるガス状有害化学物質の光検出」 日本分析化学会第66年会、東京、東京理科大学、2017年9月10日

4. 「Formaldehyde Gas Sensing by Amine Contained PMMA Nanofiber (アミノ基含有 PMMA ナノファイバーによるホルムアルデヒドガスセンシング)」
The Irago Conference 2017、東京、電気通信大学、2017 年 11 月 1 日

1.5 研究実施体制とマネジメント

設備及び装置について

本研究で使用した設備のうち、走査型電子顕微鏡(SEM)、NMR分光計、紫外可視分光 光度計、蛍光分光光度計は豊橋技術科学大学教育研究基盤センターの設備を借用した。ナノ ファイバー作製のためのエレクトロスピニング装置、ガス状有害化学物質吸着評価のための QCM 測定装置は自作した。また、紫外可視分光光度計及び蛍光分光光度計を用いてガス状 有害化学物質の吸着評価を行う際に必要となるガス導入部及び試料セルも自作した。当初、 ナノファイバーシートの厚膜化の際に帯電ガンによる電荷中和が必要と想定していたが、実 際には帯電ガンを使わずに厚膜化することができたので、帯電ガンの導入は見送った。

人員について

平成 27 年度から平成 28 年度 9 月までは研究代表者(加藤)、研究分担者(石井)、研 究補助者(大学院修士課程学生、学生アルバイト)の3人で遂行していた。しかしながら、 雇用していたアルバイトの学生が最終学年になり、修士論文執筆等で多忙になる上、平成 29 年 3 月で本プロジェクトから外れることとなった。そのため、引継ぎの期間なども考慮 し平成 28 年度 10 月より平成 30 年 3 月まで 1 名研究補助者を雇用し、研究の遂行に支障を きたさないよう体制を整えた。

研究実施者間の連絡について

研究代表者、研究分担者、研究補助者は全て同一の大学に所属していた為、電子メール、 電話、また時には直接会って議論及び情報の共有を行うことができた。

1.6 経費の効率的執行

効率的な資金の運用を行うため、大型設備については豊橋技術科学大学教育研究基盤セン ターの共同利用機器を利用料を払って借用した。

小型設備のうち、ナノファイバー作製に必要なエレクトロスピニング装置は本研究経費を 使用して部品を購入し、自作した。吸着評価のシステムのうち、QCM 測定装置は本研究経 費を使用して購入した。ナノファイバー作製装置及び評価装置は外注に回すことなくなるべ く自作し経費の効率的な執行に努めた。ナノファイバーシートの厚膜化の際に帯電ガンによ る電荷中和が必要と想定していたが、実際には帯電ガンを使わずに厚膜化することができた ので、帯電ガンの購入は見送り、ナノファイバーの作製及び評価に必要な消耗品及び薬品類 の購入に充てた。

2. 平成29年度(報告年度)の実施内容

2.1 平成 29 年度の実施計画

①アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーの作製と形状評価 アミノ基、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーを、エレクトロスピニング 装置を用いて作製する。作製したナノファイバーのファイバー径、ビーズ欠陥等の有無を電 子顕微鏡観察から評価する。この形状評価の結果、またはフィードバックされた④の吸着挙 動評価の結果をもとに、ガス状有害化学物質に対して高い吸着効果を有するナノファイバー を作製する。

②突起構造を有するナノファイバーの作製

平成28年度に引き続き、突起構造を有するアミノ基含有メタ系アラミドナノファイバー を作製する。低揮発性溶剤を用いてナノファイバーを作製し、真空条件下に置くことで突起 構造の発現を試みる。用いる溶剤の種類、真空条件(圧力、配置時間)を変えることで、ナノ ファイバーの突起の数及び大きさについての条件を明らかにする。

③ナノファイバーシートの厚膜化の検討

堆積中のナノファイバーシートに、帯電ガンでエレクトロスピニング法の電圧と逆極性と なるイオンを照射し、厚膜化を阻害する静電反発の影響を低減することにより、ナノファイ バーシートを厚膜化する。平成28年度及び④、⑤、⑥のガス状有害化学物質の吸着挙動評 価結果をもとに、吸着効果が高いナノファイバーを用いて、膜厚 100 μm 以上のナノファイ バーシートを作製する。

④アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーへの有害化学物質の吸 着挙動評価

①で作製したアミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーに対する ガス状有害化学物質の吸着挙動を評価する。吸着は QCM 法及び紫外可視分光光度計、吸着量 の時間変化は QCM 法により評価する。有害化学物質は、具体的には塩化水素、ホルムアルデ ヒド、メチルイソチオシアナートとする。含有する色素及び径の異なるナノファイバーにつ いて吸着挙動を評価し、吸着応答の構造依存性及びファイバー径依存性を明らかにする。

また、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーについては、上記のガス状有害 化学物質の吸着挙動評価に加え、吸着による色調変化を紫外可視分光光度計で評価する。

⑤ナノファイバーへの有害化学物質吸着に対する温度、湿度の影響評価

PMMA ナノファイバーに関する平成28年度の評価結果及び、④のアミノ基含有メタ系ア ラミドナノファイバーの評価結果より、ガス状有害化学物質の吸着効果が高いナノファイバ ーを選定する。これらのナノファイバーに対して、温度、湿度がガス状有害化学物質の吸着 に与える影響を評価する。 温度の影響については、QCM 測定装置や分光測定装置の試料室に送るガスを 20-60℃の範囲で調整し、ナノファイバーに対するガス状有害化学物質の吸着挙動を QCM 法及び紫外可視分光光度計で評価する。

湿度の影響については、高湿度の空気とガス状有害化学物質を混合し、QCM 測定装置や紫 外可視分光光度計のフローセル内に導入し、ガス状有害化学物質のナノファイバーに対する 吸着挙動を QCM 法及び紫外可視分光光度計で評価する。

⑥突起構造を有するナノファイバーへの有害化学物質の吸着挙動評価

③で作製した突起構造を有するナノファイバーに対するガス状有害化学物質の吸着挙動 を QCM 法及び紫外可視分光光度計で評価し、高い吸着量、吸着速度となる条件を検討する。

また、突起構造を有するナノファイバーと、同様の溶媒、試料、試験条件で作成した突起 構造を有しないナノファイバーの有害化学物質の吸着性能を比較し、突起構造付与の効果を 確認する。

⑦厚膜化したナノファイバーへの有害化学物質の吸着評価

②で厚膜化したナノファイバーのガス状有害化学物質の吸着挙動を紫外可視分光光度計 により評価し、厚膜化がガス状有害化学物質の吸着に与える影響を明らかにする。

アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーシートに関しては、ガス状有害化学物 質が吸着することで、数秒程度で色調変化し、ガス状有害化学物質の存在が検出されること を確認する。色調変化については、紫外可視分光光度計で測定する。

2.2 平成 29 年度の研究実施日程

	宝				龂			н		积		
業務項日			入		700	1				기포		
术小方口	4月	5月	6月	7月	8月	9月	10	11	12	1月	2月	3月
		- / •				•	月	月				
① アミノ												
基含有、ア												
ミノ基・色												
素含有メタ	◀											
系アラミド												
ナノファイ												
バーの作製												
と形状評価												
2 突起構												
造を有する	•											
ナノファイ												
バーの作製												
③ ナノフ												
アイバーシ												
ートの厚膜	•											
化の検討												
④ アミノ												
基含有、ア												
ミノ基・色												
素含有メタ												
系アラミド	•											
ナノファイ												
バーへの有												
害化学物質												
の吸着挙動												
評価												

38

⑤ ナノフ						
アイバーへ						
の有害化学						
物質吸着に						 ►
対する温						
度、湿度の						
影響評価						
⑥ 突起構						
造を有する						
ナノファイ						
バーへの有						
害化学物質						
の吸着挙動						
評価						
⑦ 厚膜化						
したナノフ						
アイバーへ			•			
の有害化学						
物質の吸着						
評価						

2.3 平成 29 年度の研究成果の説明

2.3.1 アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーの作製と形 状評価

ナノファイバーシートの厚膜化を検討した。ファイバー母材は、機械強度、耐熱性、耐有機溶媒性 に優れたメタ系アラミドとした。添加する高分子量アミンはメタ系アラミドに溶解し、かつ塩化水素及び ホルムアルデヒドに応答するドデシルアミンとした。ドデシルアミンの含有量は、ビーズ欠陥の出現や、 ファイバー形状の不均一化が顕著にみられない濃度として 20wt%までとした。

メタ系アラミド(446521-100G, Sigma-Aldrich 社)を DMAc に溶解させた。そして、メタ系アラミドの 溶解性を高めるために LiCl を添加した。各材料の混合比は次の通りである。

メタ系アラミド(x g)、LiCl(y g)、DMAc(w g)、 $y/x \times 100=20$ 、 $x/(x+w) \times 100=12$

上記溶液にドデシルアミンの比率を変えて添加し試料溶液とした。メタ系アラミド/ドデシルアミンの 比率は次の通りである。ファイバーの作製に際しては、ニードル-基板間距離を 5.5cm とした。

メタ系アラミド/ドデシルアミン = 95/5、90/10、85/15、80/20(重量比)

図 2-1にドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーの SEM 画像を示す。ドデシルアミンの含 有量が 5wt%ではビーズ欠陥がほぼ見られないが、10wt%からビーズ欠陥が出現し始め、ドデシルアミ ン含有量が増えるにしたがってビーズ欠陥の量が増えていった。ナノファイバーの平均直径について は、ドデシルアミン含有量との相関関係はほぼ見られなかった。





メタ系アラミド:ドデシルアミン=85:15



メタ系アラミド:ドデシルアミン=80:20

図2-1.ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーのSEM画像. 比率は全て重量比. 試料を白金コート後測定.白金コート膜厚は5 nm.

突起構造を有するナノファイバーの作製 2.3.2

低揮発性溶剤を用いてナノファイバーを作製し、真空条件下に置くことで突起構造の発現を検討 した。真空条件下の圧力、配置時間、用いる溶剤の種類を変化させ突起構造の発現を検討した。

メタ系アラミド(446521-100G, Sigma-Aldrich 社)を低揮発性溶剤である DMAc(沸点約 165 ℃)と DMF(沸点約 153℃)の混合溶剤に溶解させ試料溶液とした。なお、メタ系アラミドの溶解性を高める ために LiCl を添加した。DMAc(w1g)と DMF(w2g)に溶解させるメタ系アラミド(xg)と LiCl(yg)の混合 比は次の通りである。

 $x/[x+w_1+w_2] \times 100=18$ wt%, x/y=100/20, $w_2/(w_1+w_2)=0.00$, 0.25, 0.50, 0.75, 1.00 なおファイバーの作製に際しては、ニードル・基板間距離を 5.5 cm とした.

2.3.2.1 用いる溶剤の種類に関する条件の検討

平成 27 年度の成果報告書において, メタ系アラミドが DMAc には溶解するものの, アセトン, メタノ

ール, クロロホルム, 純水には溶解しないことを報告した. 平成 29 年度は, 平成 28 年度に引き続き 低揮発性溶剤として N,N-ジメチルホルムアミド(DMF:沸点約 153℃)を選定し、溶解性を検討した。図

2-2 に DMF と DMAc の異なる混合比の混合溶 剤で攪拌したメタ系アラミドの写真を示す. DMAc のみを用いた場合 [DMF/(DMF+DMAc)=0.00]には、メタ系アラミド が溶解していることが分かる。また、DMF と DMAc の混合比が DMF/(DMF+DMAc)=0.25 の 場合でもメタ系アラミドが溶解することが分かった。

一方で、DMFとDMAcの混合比が

DMF/(DMF+DMAc)=0.50、0.75、1.00の場 合、一定量の溶け残りが確認された。従って, DMFとDMAcの混合比が

DMF/(DMF+DMAc)=0.25 の場合のメタ系アラミ ド溶液を用いてファイバーを作製し、突起形成を 検討した。



図2-2. DMFとDMAcの異なる混合比の混合溶剤 で攪拌したメタ系アラミドの写真. DMFの混合重 量比[DMF/(DMF+DMAc)]は左から, 0.00, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0.なお, 各瓶には攪拌の為 の回転子が入っている.

2.3.2.2 圧力に関する条件の検討

真空容器内に、作製したメタ系アラミドナノ ファイバーを配置し、突起構造の形成を検討 した。真空容器内への配置時間は3時間とし、 真空圧力を(a)大気圧、(b)80-90 kPa、 (c)40-50 kPa、(d)1-10 kPa と変化させた.図 2-3 にそれぞれの真空圧力下に配置した後の メタ系アラミドナノファイバーの SEM 像を示す。 いずれのファイバーにおいても突起構造の形 成は確認されなかった。





(c) 40-50 kPa

(d) 1-10 kPa

図2-3. 異なる圧力の真空下に配置した後のメタ系アラミドナノ ファイバーのSEM像.

2.3.2.3 配置時間に関する条件の検討

作製したメタ系アラミドナノファイバーを、異なる時間真空容器内に配置した後、SEM を用いて観察した。なお、真空圧力は1-10 kPaとし、配置時間は0時間、0.5時間、1時間、3時間とした。図2-4 に異なる時間真空容器内に配置したメタ系アラミドナノファイバーの SEM 像を示す。いずれのファイバーにおいても突起構造の形成は確認されなかった。



(a) 0時間



(b)0.5時間



(c)1.0時間

(u) 0.04∰[E

図2-4 異なる時間真空下に配置した後のメタ系アラミドナ ノファイバーのSEM像.

2.3.3 ナノファイバーシートの厚膜化の検討

ナノファイバーシートの厚膜化を検討した。ファイバー母材は、機械強度、耐熱性、耐有機溶媒性 に優れたメタ系アラミドとした。添加する高分子量アミンはメタ系アラミドに溶解し、かつ塩化水素及び ホルムアルデヒドに応答するドデシルアミンとした。ドデシルアミンの含有量は、ビーズ欠陥の出現や、 ファイバー形状の不均一化が顕著にみられない濃度として 20wt%までとした。

メタ系アラミド(446521-100G, Sigma-Aldrich 社)をDMAcに溶解させ試料溶液とした。なお,メタ系 アラミドの溶解性を高めるために LiCl を添加した。各材料の混合比は次の通りである.

メタ系アラミド(x g)、LiCl(y g)、DMAc(w g)、y/x×100=20、x/(x+w)×100=18

研究計画段階では、エレクトロスピニング法の紡糸過程において、堆積するファイバーの帯電と静 電反発により、ファイバーの連続堆積が阻害されると考えていた。しかし、メタ系アラミドファイバーの 堆積においてはこのような静電反発による連続堆積の阻害は確認できなかった。これは、LiCl の添 加によりファイバーの導電性が向上し、除電されたためであると考えられる。従って、帯電ガンによるフ ァイバーの帯電電荷の中和は不要と判断し、メタ系アラミドファイバーの堆積時間を変化させて作製 した。

図 2-5 に堆積時間を変化させて作製したメタ系アラミドファイバーシートの断面の光学顕微鏡像を 示す。また、図 2-6 に同シートの膜厚の体積時間依存性を示す。堆積時間 120 分において平均膜厚 50.2 µm のファイバーシートが得られた。図 2-6 より,堆積時間(t)の増加に伴いシート膜厚(T)がおお よそ比例関係で増加していることが分かる。この結果は、堆積したファイバーによる静電反発から生じ る堆積率の低下が起こらないことを示唆しており、堆積時間に比例して厚膜化が可能であることを示 している。原点を通る1 次関数でのフィッティングにより、T=0.415t の関係が得られた。従って、241 分 以上ファイバーを堆積させればシート膜厚 100 µm のファイバーシートを作製可能であることが分かっ た。本検討では、1本の標準的なニードルを用いて紡糸を行ったが、マルチノズル化または量産用の 紡糸装置を用いることにより大幅に堆積時間を低減できるものと考える。

メタ系アラミドファイバーを120分堆積させて作製したファイバーシートを、4枚積層させて厚膜化を 検討した(図 2-7)。全体の膜厚が 300 µm 以上のナノファイバーシートが作製出来ていることが分かる。 各ファイバーシートの膜厚が約 50 µm であり,4 枚積層すると約 200 µm となるはずであるが、300 µm 以上の厚膜が得られた。これは、ファイバーシート間に空隙が存在するためであると考えられる。空隙 は有害ガス吸着には影響がないと現時点では考えているが、その証明には長時間堆積で作製した 厚膜シート(例えば、50 µm)と折りたたんで作製したシート(例えば、25 µm を二つ折り)を測定し、比 較検討する必要があると思われる。

また、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーシートの厚膜化は実施していない。



(b) 30分



(c) 60分



(d) 120分

図2-5 異なる堆積時間で作製したメタ系アラミドナノファ イバーシートの断面の光学顕微鏡像.



図2-6 異なる堆積時間で作製したメタ 系アラミドナノファイバーシートの膜厚.



図2-7 4枚積層したメタ系アラミドナ ノファイバーシート(各シートの堆積 時間:120分)の断面の光学顕微鏡像.

2.3.4 アミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーへの有害化 学物質の吸着挙動評価

2.3.1項にて作製されたアミノ基含有、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイ バーについて、ホルムアルデヒド、メチルイソチオシアナート、塩化水素の各ガス状有害化 学物質の吸着挙動を評価した。

2.3.4.1 ホルムアルデヒドの吸着挙動評価

ホルムアルデヒドの吸着挙動について、アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーを用 いての QCM 測定、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーを用いての吸収スペク トル及び蛍光スペクトル測定を行った。色素としては、吸収スペクトル測定にはブロモクレ ゾールパープルを、蛍光スペクトル測定にはローダミン6Gを用いた。アミノ基含有メタ系 アラミドナノファイバーは、2.3.1 項で作製したものと同じ条件により作製されたものを用 いた。

アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子を用いた QCM 測定結果を 図 2-8、図 2-9 に示す。ホルムアルデヒドの濃度は 5.7ppm であった。ホルムアルデヒド導 入前に窒素ガスを導入し、周波数変化が落ち着いてからホルムアルデヒド含有窒素ガスを導 入した。図では、ホルムアルデヒド含有窒素ガス時点での時間を 0 としている。ホルムアル デヒド含有窒素ガス導入後、2-3 秒して重量増加を示す周波数の減少が見られたが、次第に 重量減少を示す周波数の増加が見られるようになった。この結果は、ナノファイバーとホル ムアルデヒドが接触後直ちに相互作用していることを示唆しているが、時間をおいて重量減 少を示した理由は不明である。水晶振動子上への堆積時間(堆積量及び膜厚と相関あり)及 びドデシルアミン含有量の増加に伴い周波数の減少幅は大きくなった。この現象は、ナノフ ァイバー内のドデシルアミン量の増加に伴いより多くのホルムアルデヒドが反応してナノ ファイバー内部に留まることが可能になったからであると考えられる。



含有量(wt%) 25 5% 20 10% 15 周波数変化/Hz 15% 20% 10 5 0 -5 -10 -15 50 150 200 0 100 時間/秒

図2-8 ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に伴う ドデシルアミン5%含有メタ系アラミドナノファイバー 堆積水晶振動子の周波数変化.ホルムアルデヒド 濃度は5.7ppm.

図2-9 ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に伴う ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆 積水晶振動子の周波数変化ドデシルアミン含有 量は5-20wt%.ホルムアルデヒド濃度は5.7ppm.

更に、吸収スペクトル測定の結果を図 2-10、図 2-11 に示す。ホルムアルデヒド含有窒素 ガス接触に伴い、直ちに 605 nm に極大吸収波長を示す吸収帯の吸光度が減少し、400 nm 付 近の吸収帯の吸光度が増加した。これはブロモクレゾールパープルと反応していたアミノ基 が、侵入してきたホルムアルデヒドと相互作用したため、アミノ基と反応して塩基性型にな っていたブロモクレゾールパープルが酸性型に変化したため、などが考えられる。

しかしながら、ホルムアルデヒド通気後、ホルムアルデヒドを含まない窒素ガスを通気す ると、400 nm 付近の吸収帯の吸光度が減少に転じ、605 nm を中心とする長波長側の吸収帯 の吸光度が増加した。このことから、ホルムアルデヒドとアミンとの反応は可逆的である、 又はホルムアルデヒドとアミンとの反応には時間がかかる事が考えられる。

図2-10 ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン・ブロモクレゾール パープル含有メタ系アラミドナノファイバー の吸収スペクトル変化.青線が接触前、赤 線が50分接触後の吸収スペクトル.

図2-11 ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン・ブロモクレゾール パープル含有メタ系アラミドナノファイバー の吸光度の経時変化.測定波長は605 nm.

2.3.4.2 メチルイソチオシアナートの吸着挙動評価

平成 28 年度の評価結果より、メチルイソチオシアナートに対しては応答が出ないことを 確認したため、応答を観測するために種々の試験を試みた。

まず、7種のアミン、及び10種の色素を用いてジメチルホルムアミド溶液中におけるメ チルイソチオシアナートに対する応答試験を行った。その結果を図2・12に示す。試したア ミンの中ではアミノ基の窒素原子にアルキル基が2個結合したジアルキルアミンがメチル イソチオシアナートと応答することが判明した。特に、尿素樹脂の原料として用いられるジ イソシアナートの検出試薬として用いられる1-(2-ピリジル)ピペラジンが有望ではないか と考えられた。さらに、ジドデシルアミンのジメチルアセトアミドへの溶解性が低いことが 溶解度テストから明らかとなり、ジドデシルアミンはメタ系アラミドナノファイバーへ添加 する高分子量アミンとして不適であると判断した。

* 色素は左から ブロモクレゾールパープル(BCP) ブロモチモールブルー ブロモフェノールブルー チモールブルーナトリウム エオシンY ローダミン6G(R6G) メチルオレンジ 酸性フクシン αナフトールオレンジ 5,10,15,20-メソテトラフェニルポルフィリン(TPP)

色素+アミン類+メチルイソチオシアナート

*アミン類は上から 無添加(ブランク) ドデシルアミン ジドデシルアミン 4-オクチルアニリン 1-(2-ピリジル)ピペラジン アニリン 4-ブロモアニリン

図2-12 種々の色素-アミンの組み合わせによる、イソチオシアネート化合物存在 下における色素の発色テスト、色素濃度は0.5 mM, アミン類の濃度は5 mM, イソ チオシアネート化合物の濃度は15 mM. 溶媒はDMF.

次に溶液内における 1-(2-ピリジル)ピペラジンとイソチオシアナート類との反応性を確 かめるため、図 2-13 に示す数種類のイソチオシアナート化合物と 1-(2-ピリジル)ピペラジ ンとをジメチルホルムアミド及びアセトニトリルに常温で溶解して混合し、反応の進行を薄 層クロマトグラフィーで追跡しつつ、生成物を NMR 分光法にて確認した。その結果、すべ てのイソチオシアナート化合物について早いもので数分程度、遅くとも1時間以内に反応が 進行しイソチオシアナート化合物の消失と対応するチオ尿素化合物の生成が確認された。し たがって、1-(2-ピリジル)ピペラジンの有効性が確認できた。しかしながら、1-(2-ピリジル)ピペラジンは融点が低く揮発性があると考えられるので、ピリジン部位にアルキル基な どを導入し揮発性を低下させる必要があると考えられる。

図2-13 反応性確認試験に用いたイソチオシアナート化合物の構造

2.3.4.3 塩化水素の吸着挙動評価

塩化水素の吸着挙動評価については、アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーを用い てのQCM測定、アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーを用いての吸収スペク トル及び蛍光スペクトル測定を行った。含有するアミノ基としてはドデシルアミンを用い、 その含有量は5-20wt%とした。色素としては、吸収スペクトル測定にはブロモクレゾールパ ープルを、蛍光スペクトル測定にはローダミン6Gを用い、その含有量はメタアラミド+ド デシルアミンの重量に対し1wt%とした。導入する塩化水素ガスは、濃塩酸水溶液より揮発 した塩化水素ガスを高純度窒素ガスにより約20ppmになるよう希釈したものを用いた。塩 化水素ガスの導入速度は50ml/分とした。

アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーを用いた QCM 測定結果を図 2·14 に示す。 塩化水素含有窒素ガス導入後、直ちに重量の増加を示す周波数の減少が観測された。この結 果はナノファイバー内部に浸透した塩化水素がアミノ基と反応しナノファイバー内部に留 まったことを示唆している。周波数変化が飽和に達した後、窒素ガスに切り替えると重量の 減少を示す周波数の増加が多少見られた。これは、アミノ基とは反応していない過剰の塩化 水素がナノファイバーから離れたために起きたと考えられる。以上より、アミノ基含有メタ 系アラミドナノファイバーは、ガス状塩化水素を直ちに、再放出の無い強固な相互作用によ り吸着することが明らかとなった。

図2-14 HCl含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン 含有メタアラミドナノファイバー堆積水晶振動子の 周波数変化.水晶振動子上への堆積量に対する周 波数変化の関係.ドデシルアミン含有量は15%.流速 は50ml/min.

アミノ基・色素含有メタ系アラミドナノファイバーを用いた吸収スペクトル測定結果を図 2・15、図 2・16 に示す。塩化水素含有窒素ガス接触に伴い、直ちに 605 nm に極大吸収波長を 示す吸収帯の吸光度が減少し、400 nm 付近の吸収帯の吸光度が増加した。これはブロモク レゾールパープルと反応していたアミノ基が、侵入してきた塩化水素と反応したため、アミ ノ基と反応して塩基性型になっていたブロモクレゾールパープルが酸性型に変化したため と考えられる。50 分通気後窒素ガスを通気したが、吸収スペクトルの戻りは観測されなか った。この結果からもアミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーは、ガス状塩化水素を直 ちに、再放出の無い強固な相互作用により吸着すると考えられる。

図2-15 塩化水素ガス接触に伴う、ドデシルアミン、 BCP含有メタアラミドナノファイバーの吸収スペクトル変化.青が塩化水素接触前、赤が塩化水素接触後.塩化水素の濃度は20ppm.接触時間は50分.

図2-16 塩化水素ガス接触に伴う、ドデシルア ミン、BCP含有メタアラミドナノファイバーの吸 光度の経時変化.塩化水素の濃度は20ppm.

2.3.5 ナノファイバーへの有害化学物質吸着に対する温度、湿度の影響評価

2.3.4項より、塩化水素、ホルムアルデヒドを吸着することが確認されているドデシル アミン含有メタ系アラミドナノファイバーを用いて温度及び湿度の影響を評価した。

2.3.5.1 アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーへの有害化学物質吸着に対する温度の影響評価

40℃、60℃における塩化水素、ホルムアルデヒドの吸着挙動を QCM 測定により評価した。 図 2-17 に 40℃における、ホルムアルデヒド接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミド ナノファイバー堆積水晶振動子の周波数変化を示す。ガスの流速は 50ml / min とした。常 温の時と比べ、周波数が不安定であった。ホルムアルデヒド接触に伴い周波数変化は増加(重 量は減少)した。図 2-18 に塩化水素接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノフ ァイバー堆積水晶振動子の周波数変化を示す。ガスの流速は 50ml / min とした。塩化水素 接触に伴い周波数変化は増加(重量は減少)した。上記の結果から、ドデシルアミンと有害 化学物質との反応生成物が加熱により揮発している可能性が示唆される。

図2-17 HCHO含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子の周波数変化.ドデシルアミン含有量は20%.温度は40℃.

図2-18 塩化水素含有窒素ガス接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆 積水晶振動子の周波数変化.ドデシルアミン含 有量は20%.温度は40℃.

2.3.5.2 アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーへの有害化学物質吸着に対す る湿度の影響評価

加湿した窒素ガスに塩化水素又はホルムアルデヒドを添加した混合ガス中の塩化水素、ホ ルムアルデヒドの吸着挙動を QCM 測定により評価した。まず、加湿した窒素ガス接触に対す る挙動、すなわち水の吸着挙動を QCM 測定により評価した。図 2-19 に加湿した窒素ガス導 入に伴う QCM 測定の結果を示す。加湿した窒素ガス導入に伴い、周波数変化は大きく減少、 すなわち重量は大きく増加した。この結果から、ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノフ ァイバーは水分子を多く吸着するという事が明らかとなった。

図2-19 加湿窒素ガス接触に伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆積水晶振動子の周波数変化.ドデシルアミン含有量は5%.湿度は40%.

次に図 2-20 に水分存在下ホルムアルデヒド接触に伴う水晶振動子の周波数変化を示す。 ホルムアルデヒド導入によりわずかに周波数の減少は認められたが、応答にかかる時間は水 分が不在の時よりも長かった。水分子によりアミノ基との反応が阻害されていることが予想 される。水分存在下塩化水素接触に伴う水晶振動子の周波数変化を図 2-21 に示す。塩化水 素ガス導入に切り替えると周波数は直ちに減少した。さらに 2 段階の吸着を示唆するショル ダーが出現した。塩化水素は水分子との親和性が高いので、吸着した塩化水素が水分子の吸 着を促進した可能性がこの応答曲線から示唆される。

図2-20 ホルムアルデヒド含有窒素ガス接触に 伴うドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイ バー堆積水晶振動子の周波数変化.ドデシル アミン含有量は5%.湿度は40%.

図2-21 塩化水素含有窒素ガス接触に伴うドデ シルアミン含有メタ系アラミドナノファイバー堆 積水晶振動子の周波数変化.ドデシルアミン含 有量は20%.湿度は40%.

2.3.6 突起構造を有するナノファイバーへの有害化学物質の吸着挙動評価

本項目は、突起構造を有するアミノ基含有、アミノ基・色素含有ナノファイバーを作製することが出来なかった為、実施することが出来なかった。

2.3.7 厚膜化したナノファイバーへの有害化学物質の吸着評価

ろ紙への堆積時間を 60 分、120 分とし $25 \mu m$ 、 $50 \mu m$ の膜厚を持つ直径 4cm のドデシ ルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーシートを作製し、通気試験を通じて厚膜化ナノ ファイバーシートの吸着挙動を評価した。評価した有害化学物質は塩化水素とし、濃度は 50ppm とした。この塩化水素含有窒素ガス 1.5L を 2 つ口のコックがあるサンプリングバッ グに充填し、その間にナノファイバーシートと循環ポンプを接続して 1.5L のガスを循環し ながら通気してナノファイバーシートに吸着させ吸着挙動を評価しつつナノファイバーシ ートの吸着量の見積もりを試みた。流速は 50ml/min、通気時間は 60 分(通気した体積は 3L)とした。その結果として通気前後の塩化水素濃度の測定結果を図 2・22 に示す。直径 4 cm、膜厚 25 μ mのナノファイバーでは、通気前 50ppm であった塩化水素濃度が通気後ほ ぼ 0 になっていることが判明した。50ppm の塩化水素ガス 1.50中の塩化水素(約 1.22×10⁻⁴ g)が直径 4 cm、膜厚 25 μ mのナノファイバーによりちょうど全て吸着されたことが確かめ られた。

通気前濃度:50ppm

通気後濃度

60分堆積(膜厚25μm):<5ppm

120分堆積(膜厚50µm):検出されず

図2-22 ドデシルアミン含有メタ系アラミドナノファイバーシート通気前後での塩化 水素濃度変化.50ppmの塩化水素含有窒素ガス1.50を循環しながらナノファイバー シートを通気、通気速度は50 ml/min. 通気時間は60分.

3. 成果の外部への発表及び活動

1.「高分子ナノファイバーを用いたガス状有害化学物質の検出」 日本分析化学会第65年会、北海道、北海道大学、2016年9月16日

2. 「Fabrication of amine contained PMMA nanofiber for detection and collection of toxic gas (ポリ マーナノファイバーの有害ガス吸着評価結果)」
第18回 ISRP 国際会議 横浜大会 神奈川、ホテルニューグランド横浜、2016 年 11 月 10 日

3.「アミン含有高分子ナノファイバーによるガス状有害化学物質の光検出」 日本分析化学会第66年会、東京、東京理科大学、2017年9月10日

4. 「Formaldehyde Gas Sensing by Amine Contained PMMA Nanofiber (アミノ基含有 PMMA ナノファイバーによるホルムアルデヒドガスセンシング)」
The Irago Conference 2017、東京、電気通信大学、2017 年 11 月 1 日

4. まとめ、今後の予定

本研究では、ホルムアルデヒド、塩化水素、メチルイソチオシアナート等のガス状有害化 学物質が迅速に吸着し、しかも再放出のない有害ガス吸着シートの開発を目的に、ポリマー ナノファイバーに高分子量アミンを担持させたアミノ基含有ポリマーナノファイバーを作 製し、更にそれをシート状に堆積したポリマーナノファイバーシートを作製した。ナノファ イバー内に担持された高分子量アミンは、それ自身の持つアミノ基とアルデヒドや塩化水素 を始めとする酸性物質等幾つかの有害化学物質と化学結合の形成ないし酸塩基反応に伴う 静電的相互作用により強力に結合・吸着し再放出しない状態になると期待し、ホルムアルデ ヒド、塩化水素を中心とした有害化学物質の吸着挙動を水晶振動子マイクロバランス(QCM) 測定で評価した。更に、アミノ基含有ポリマーナノファイバーに酸塩基指示薬の一つである ブロモクレゾールパープルを同時に含有し、有害化学物質の吸着を色素の色変化により目視 で判定可能であり、かつ吸着速度などの吸着挙動を吸収スペクトル測定により評価可能なア ミノ基・色素含有ポリマーナノファイバーシートを作製し、その有害化学物質の吸着応答挙 動を吸収スペクトル測定により評価した。

QCM 測定結果から、本研究で作製したアミノ基含有ポリマーナノファイバーは塩化水素、 ホルムアルデヒドを吸着しナノファイバーの重量が増加していることが水晶振動子の周波 数の減少より明らかとなった。その吸着速度は早く、接触直後から迅速に吸着し始めている ことが明らかとなった。

吸収スペクトル測定では、塩化水素、ホルムアルデヒド接触に伴い、600 nm 付近の長波 長側に出現した、高分子量アミンと色素との反応に伴う吸収帯が吸着した上記物質と高分子 量アミンとの反応に伴う色素の遊離に伴い消失し、代わりに 400 nm 付近に遊離した色素に 由来する短波長側の吸収帯が出現した。更に上記反応の進展に伴い、ポリマーナノファイバ ーシートの色調も青色から黄色へと変化し吸着の有無を目視により検出することが可能で あることが示された。

上記の結果は、アミノ基を有する化学物質をポリマーナノファイバーに導入することで、 ナノファイバーの高い比表面積に由来する迅速な浸透という特性を生かしつつ、従来ポリマ ー単独では吸着が困難であった酸性物質、特に塩酸などの高極性な無機酸等へと吸着可能な 物質の範囲を広げることに成功したといえる。この吸着原理、発色原理を応用すれば PMMA など低極性のポリマーナノファイバーでは吸着困難である高極性化合物に対し吸着能を発 現させることが可能であると期待される。

一方で、ホルムアルデヒドについては、アミノ基含有メタ系アラミドナノファイバーへの 吸着において、再放出の可能性を示唆する周波数変化及び吸収スペクトル変化の戻りが確認 されている。更にメチルイソチオシアナートについては QCM 測定における周波数変化も小 さく、高分子量アミンとの反応に基づく吸収スペクトル変化が見られなかった。今後実用化 へ向けてこれら問題の解決が必要となる。また、高温多湿条件下における、耐久性に関する 研究についてはまだ十分とは言えず、実用化に向けては更なる研究が必要であると考えられ る。今後は上記の研究課題の解決に向けてアミノ基の種類や含有量、色素の選定などを進め メチルイソチオシアナートも吸着可能な新規アミノ基含有ポリマーナノファイバー、アミノ 基・色素含有ポリマーナノファイバーの作製を行いたい。更に測定系の見直しも含めた高温 多湿条件下における吸着挙動の解明を進めていきたい。