

解説論文

マイクロ波選択加熱を利用した繊維内部選択的

機能性粒子合成プロセスの開発

Development of Functional Materials Synthesis inside Fiber using Microwave Selective Heating

西岡 将輝、宮川 正人、信楽 千鶴子

Masateru Nishioka, Masato Miyakawa, Chizuru Shigaraki

産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門  
〒989-3127 宮城県仙台市宮城野区苦竹 34-2-1

Research institute for Chemical Process Technology, National Institute of Advanced Science and Technology, AIST, 4-2-1, Nigatake, Miyagino-ku, Sendai, Miyagi, 983-8551, Japan

corresponding author\*, e-mail address : m-nishioka@aist.go.jp

キーワード:マイクロ波合成, 選択加熱, 天然繊維, 綿, 機能性材料, ナノ粒子

Keywords: microwave synthesis, selective heating, natural fiber, cotton, functional materials, nanoparticles

Abstract

We developed a method for in-situ fabrication of functional materials inside the fiber by microwave selective heating. The method has three steps: First, the raw material solution is absorbed to the fiber. Second, the fiber is immersed and pressurized in immiscible liquids with the raw material solution. Finally, the functional materials are in-situ fabricated inside of the fiber by the microwave selective heating. As a model reaction, we fabricated silver-nanoparticle-induced cotton fiber. The elemental silver was distributed inside of the fiber in a cross-sectional distribution as confirmed by SEM-EDS. The silver-induced cotton has ability of the antibacterial functions and launderability. We also fabricated zeolite particles inside porous PTFE fibers as another demonstration.

1. 緒言

衣服に使用される繊維は生活に密着した素材であり、古くから撥水性や抗菌性について、そして最近ではウェアブルデバイスに適する導電性など、様々な機能性付与技術が開発されてきている。機能性付与の一つとして、繊維へのナノ粒子等の機能性物質の導入が行わ

れている[1,2]。化学繊維などでは、紡糸原料となる樹脂の製造工程で機能性物質を混練する方法がとられている[3, 4]。しかし、混練の場合、機能付与の工程が製造時に限られるという課題があり、綿などの天然繊維への適応は困難であった。これに対し、製造後の繊維に含浸などで機能性物質をコーティングする技術もある[5-

8]。コーティングの場合は天然繊維を含めさまざまな繊維に対応できるが、主に繊維外表面に機能性物質を導入するため、繊維のもつ風合いの変化や、摩擦・摩耗によって性能が劣化しやすいなどの問題があった。

このような問題を解決する方法の一つとして、繊維外表面ではなく、繊維内部選択的に機能性材料を導入することが有効ではないかと考えられる。特に、天然繊維である綿（コットン）は Fig. 1 に示すような中空構造を有している。この中空部分選択的に機能性物質を導入することで、表面状態を維持し風合い変化を抑えることができるのではと考えた(Fig. 2) [9-12]。導入する機能性物質は繊維表面に露出していないため、洗濯や摩擦などによる機能性物質の脱落による性能劣化も抑制が期待される。

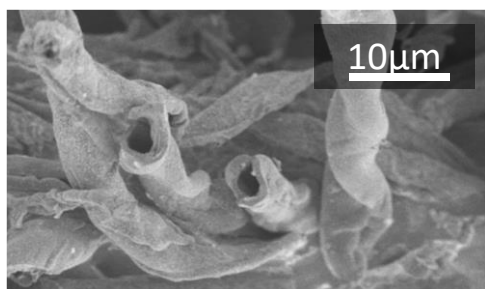


Fig. 1 Cross section of cotton fiber [9-11]

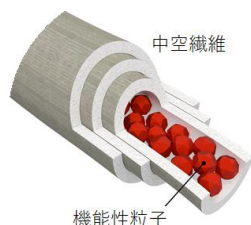


Fig. 2 Image of functional material introduced hollow fiber [9-11]

筆者らは、マイクロ波加熱装置を開発[13-16]する中で、マイクロ波の選択加熱の特徴を利用することで、繊維中空部分選択的に、機能性物質を導入する方法を考案した。これは、物質の誘電損失の違いによるマイクロ波吸収の差異を利用することで繊維内部選択的に発熱させ、その部分で機能性粒子の成長促進を狙った技術である。本手法は、Chemistry An Asian Journal,[6]、繊維機械学会論文集[16]で報告しているが、より詳細な条件や結果を追加し、解説論文としてまとめた。

## 2. 内部選択的機能粒子合成のコンセプト[9, 10]

マイクロ波の選択加熱を生かすことで、繊維内側さらには中空繊維の中空部分選択的に、機能性物質の合成反応を進行させるため、Fig. 3 に示す機能性粒子導入プロセスを考案した。あらかじめ、対象となる中空繊維を、親水性の原料溶液に浸漬し、繊維の空隙に原料溶液を浸透させる (Fig. 3①)。その後、繊維を取り出し、親水性の原料溶液と混合しない(非相溶)疎水性の溶媒に浸漬させる。この時の疎水性の溶媒を以降では「圧入溶媒」と呼称する。この時、脱気や加圧を行えば、原料溶液は繊維内側さらには、中空部分に移行することが期待される (Fig. 3②)。圧入溶媒にマイクロ波吸収の少ない溶媒を用いれば、マイクロ波加熱によって繊維内側に局在化している原料溶液を選択的に加熱できる。加熱による反応開始操作により、繊維の中空部分に所望の機能性物質を合成できると考えた (Fig. 3③)。

反応溶媒としては、水やアルコール溶媒が利用でき、圧入溶媒としては、これらと非相溶でありマイクロ波吸収の少ないヘキサンやフロリナートなどの非極性有機溶媒を用いることができる。

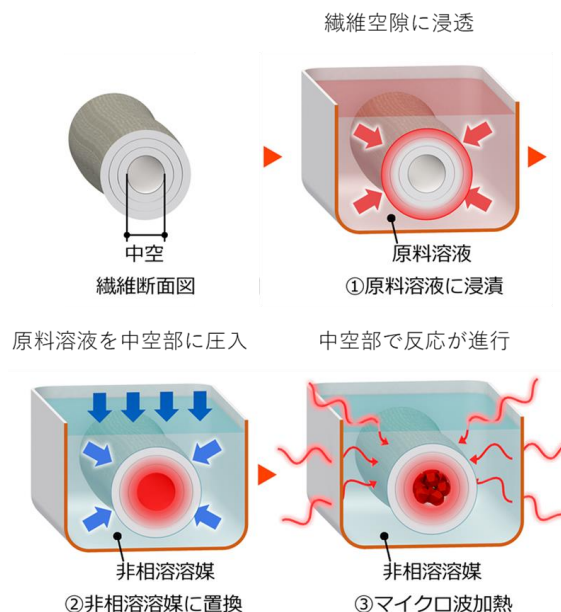


Fig. 3 Conceptual diagram for functional materials synthesis in the hollow fiber [9]

### 3. 圧入溶媒・反応溶液のマイクロ波加熱特性[16]

上記コンセプト通り、圧入溶媒中の反応溶液をマイクロ波により選択加熱が行えるか確認するため、誘電率とマイクロ波加熱特性を調べた。

誘電率測定は、摂動法[17]により自作の円筒型 TM<sub>010</sub>キャビティを用いて測定した。キャビティ側壁の中心部分に  $\phi 3.2\text{mm}$  の貫通孔を設けてあり、内径 1mm、外径 3mm の石英管を挿入した。石英管に測定対象の溶液を流通させた状態でネットワークアナライザー

Table 1 Dielectric properties of solutions [16]

No.	solution	$\epsilon'$	$\epsilon''$
1	Dodecane	2.21	0.04
2	Canola oil	2.76	0.15
3	Corn oil	2.57	0.15
4	Ethylene glycol (EG)	12.3	15.4
5	Silver nitrate 400 mM -EG solution	11.4	15.3

(Keysight 社製 E5071C)を用い S21 信号を実測し、複素誘電率を実測した。

Table 1 に本実験で用いた圧入溶媒(No. 1-3)および原料溶液(No. 4,5)の比誘電率  $\epsilon'$  および誘電損率  $\epsilon''$  を示す。圧入溶媒としては、非極性であり沸点の高いドデカン(富士フィルム和光純薬製; 特級沸点 B.P. 215°C)と、植物油であるキャノーラ油(日清オイリオ社製; 食用)、原料溶液としては、銀ナノ粒子の合成実績[14]のあるエチレングリコール(富士フィルム和光純薬製; 特級)および、それに硝酸銀(富士フィルム和光純薬製; 特級)を 400mM の濃度で溶解させたものを用いた。加熱されやすさを反映する誘電損率  $\epsilon''$  を比較すると、原料溶液である硝酸銀溶液(No. 5)は、圧入溶媒であるドデカン(No. 1)よりも 100 倍以上大きな値を示しており、マイクロ波加熱による原料溶液の選択加熱が期待される。

次に、マイルストーン社の MicroSYNTH を用い圧入溶媒および反応溶液の加熱特性を調べた。同装置専用の加圧可能なテフロン製反応容器(容量 200mL)に、測定試料を 100 mL 充填した状態で、目標温度 140°C、最大電力 1000W で 5 分間運転したときの、反応管内に挿入してある光ファイバ温度計の値を記録した。な

お、ヘキサン(B.P. 69°C)を添加しているのは、加熱により反応容器圧力が高くなりすぎるの防ぐためである。

Fig. 4 にマイクロ波照射時の温度上昇の様子を示す。圧入溶媒のみの条件では 5 分間で 10°C 程度しか温度上昇がみられないが、圧入溶媒中に原料溶液を染み込ませた綿布を加えたものは 5 分で設定温度の 140°C に到達している。なお、光ファイバ温度計は、圧入溶媒の平均温度を測定していると考えており、綿布中の原料溶液は 140°C 以上に発熱していると推測される。つまり、発熱した原料溶液からの熱伝導により、圧入溶媒が 140°C に加熱されていると考えている。

参考として、原料溶液を浸漬していない綿布を圧入溶媒と一緒にマイクロ波加熱した場合は 5 分後に 22°C から 66°C に到達している。原料溶液を浸漬した場合(22°C→140°C)に比べると温度上昇は小さいものの、圧入溶媒のみの場合(19°C→24°C)より大きな加熱作用を生じさせられることがわかる。

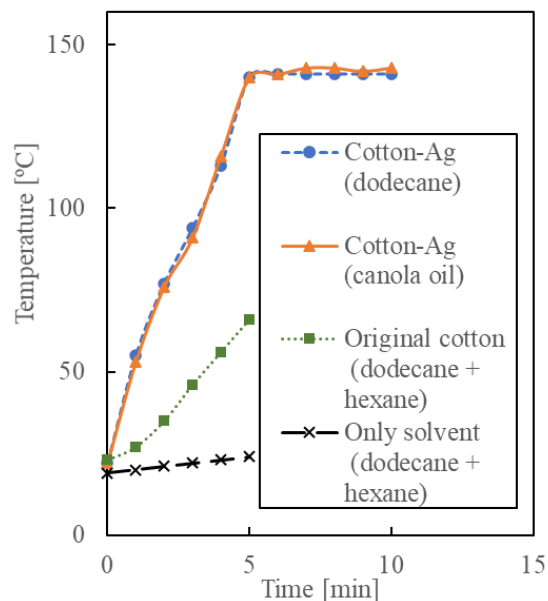


Fig. 4 Time profile of temperature for cotton cloth containing silver raw material solution by microwave heating. For reference, only immiscible liquids were heated under the same MW condition [16]

#### 4. 綿 (コットン) への銀ナノ粒子導入[9-12]

(コンセプトの確認)

本プロセスの適用例として抗菌作用があるとされている銀ナノ粒子を綿繊維の内側への導入を試みた。銀ナノ粒子の合成はポリオール法を参考にし[14]、原料溶液としてエチレングリコールに硝酸銀を 400 mM となるよう溶解したものをを用いた。試料の綿布として、綿ガーゼ(35 mm×600 mm, 1.5 g) をを用いた。試料綿布を原料溶液に 1 分間浸漬させたのち、取り出した綿布を軽く絞り余剰の原料溶液を取り除いた。その後、圧入溶媒としてドデカン 20mL、ヘキサン 20mL の混合溶液を満たした PTFE 製反応容器(容積 100 mL)中に浸漬させた。MicroSYNTH を用い 140 °C、5 分間マイクロ波照射 (最大出力 1000W で、140°Cを維持するよう温度設定) を行った。この反応容器の内圧は 300 kPa 以上であった。反応後の綿布は、エタノール中での超音波洗浄後、自然乾燥させた。

本手法により処理した綿布の SEM-EDX 結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5(A)中の矢印に沿った元素分析の結果 (Fig. 5 (B))では、綿の主成分である炭素の分布の内側に銀の分布が観察されていることから、繊維内部選択的に銀ナノ粒子が合成できていることが確認された。

対照実験として圧入溶媒を用いず電気炉加熱で行った場合の元素分析結果を Fig. 6 に示すが、この場合は綿繊維外表面を含む全面に銀が導入されている。このことから、圧入溶媒とマイクロ波選択加熱の利用で、銀ナノ粒子の成長箇所を制御できることが示された。

(植物油の利用可能性の確認) [16]

次に、圧入溶媒の種類について検討を行った。前期実験では有機溶媒であるドデカンを用いており、人体との接触が多い用途においては、製造工程での有機溶媒の利用リスクの一つとして捉えられる。そこで、ドデカンの代替として植物油で合成が可能か検討を行った。植物油としてキャノーラ油(日清オイリオ社製; 食品用)を用いた。誘電率測定(Table 1)や、マイクロ波加熱特性 Fig. 4)から、ドデカンの場合と同じような選択加熱が期待される。キャノーラ油を用いた綿布への銀ナノ粒子導入の合成条件はドデカンをキャノーラ油に変えた以外は同じとした。Fig. 7 得られた綿布の SEM-EDX

分析結果を示す。ドデカンを用いた場合と同様、セルロースを反映するカーボン成分の内側に銀成分は分布していることから、キャノーラ油系においても綿繊維内部に銀ナノ粒子を導入できていることがわかった。以上の結果より、ドデカンおよびキャノーラ油を用いた合成において、綿布の性状や銀ナノ粒子合成に与える影響の差は小さく、圧入溶媒として有機溶媒の代わりに植物油を用いることが可能であるといえる。Fig. 8 に、銀成分を含む綿布の ATR-FTIR スペクトルを示す。新品の綿布およびマイクロ波合成後の綿布において、セルロースの特徴を反映する 1430 cm<sup>-1</sup> および 1315 cm<sup>-1</sup> の C-H wagging、1370 cm<sup>-1</sup> の C-H bending、1109 cm<sup>-1</sup> の C-O-C asymmetric bridge stretching、そして 1161 cm<sup>-1</sup>、1055 cm<sup>-1</sup> および 1029 cm<sup>-1</sup> の C-O

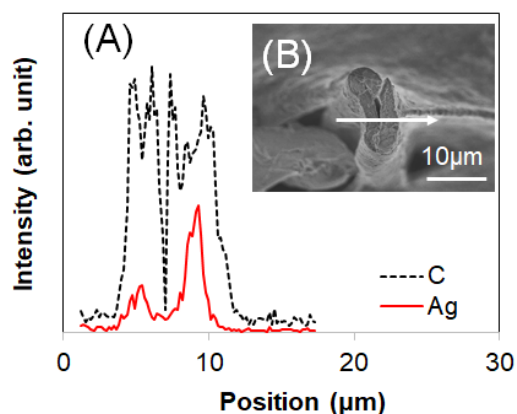


Fig. 5 Ag introduction into cotton cloth by MW process.

(A) EDX profile, (B) SEM image[10]

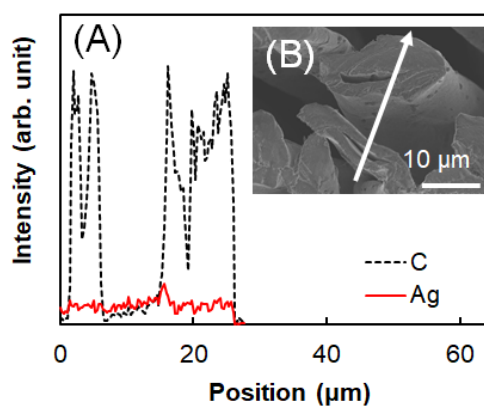


Fig. 6 Ag introduction into cotton cloth by electric furnace process.

(A) EDX profile, (B) SEM image[10]



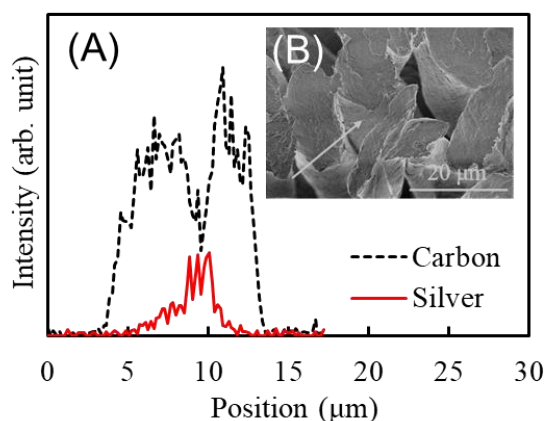


Fig. 7 Cross-sectional SEM image and elemental distribution observed by EDS for silver-containing cotton synthesized using canola oil as a pressurized solvent.[16]

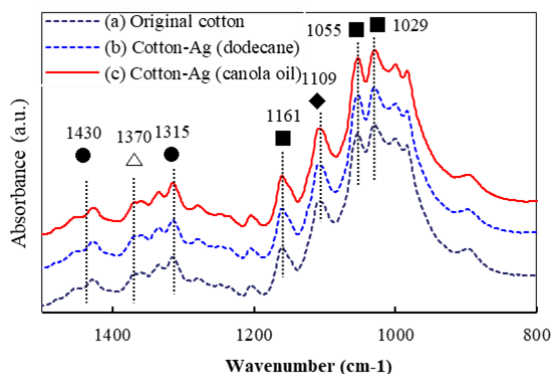


Fig. 8 ATR-FTIR spectra of (a) original cotton, silver-containing cotton synthesized using (b) dodecane or (c) canola oil as a pressurized solvent. [16]

stretching の各吸収ピークが確認された [18, 19]。ドデカンおよびキャノーラ油のいずれの圧入溶媒を用いても、マイクロ波加熱前後での吸収ピークに変化は見られず、セルロースの結晶状態はほとんど変化していないことが示唆された。

(機能性の確認)

本手法により銀ナノ粒子を導入した綿布の抗菌性評価(ボーケン品質評価機構)を行った。黄色ブドウ球菌 (NBRC 12732) を用いた菌液吸収法 (JIS L1902:2015) にて抗菌活性値を求めた。抗菌活性値は、2 以上で抗菌効果があるとされているが、綿布 1m<sup>2</sup> 当たりの Ag 導入量が 0.48mg/m<sup>2</sup> のサンプル (原料硝酸銀濃度

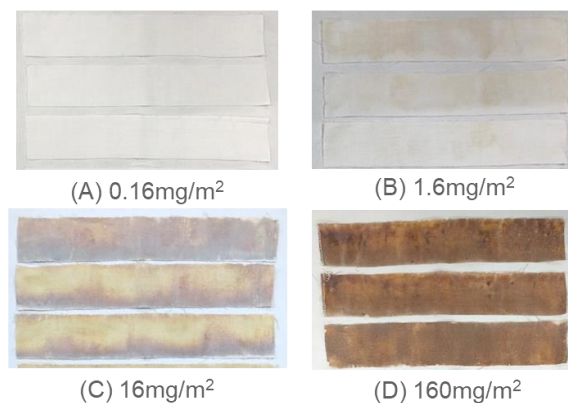


Fig. 9 Appearance photograph of different amounts of Ag induced cotton cloth.

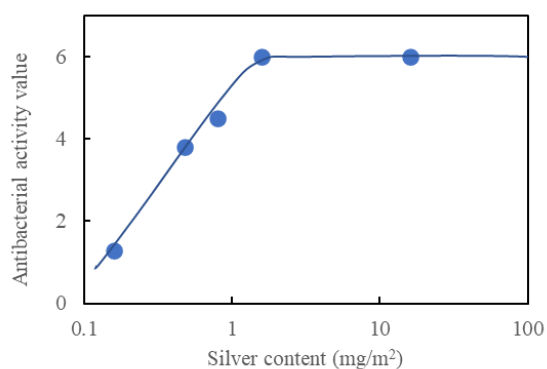


Fig. 10 Antibacterial activity test for AgNPs induced cotton cloth.

0.03mM) では抗菌活性値が 3.8 以上であった。繊維内側への銀ナノ粒子導入でも、抗菌性が発現することを確認できた。

(洗濯耐久性の確認) [10]

次に、洗濯による銀ナノ粒子の脱落について評価を行った。本手法で合成した綿布を市販の洗濯機(サンコー社製, SSWMANFM)を用い 1 回あたり 30 分間の洗濯と 5 分間の脱水操作とした。この操作を 8 回繰り返したときの綿布の色合いの変化を Fig. 11 に示す。洗濯前は銀ナノ粒子のプラズモン由来の薄い赤茶色の発色が確認されているが、本手法で合成したものは選択回数に関わらず色の変化が少ない。一方、電気炉加熱で合成した参照条件の綿布では、洗濯回数が増すにしたがい、色落ちが見られている。このことから、綿繊維の内側に導入することで、銀ナノ粒子の洗濯による脱落が

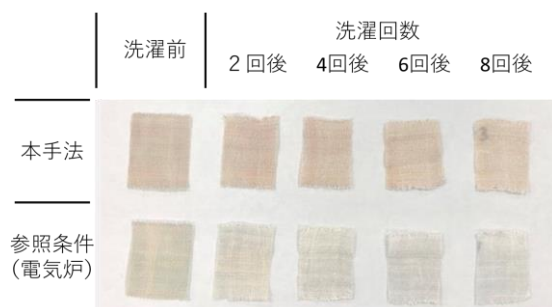


Fig. 11 Appearance photograph after washing test [10]

抑制されていることが推測される。

### 5. 化学繊維へのゼオライト導入[9, 10]

天然繊維に代わり、合成繊維へのナノ粒子導入例として、中空構造を有する多孔質フッ素系樹脂へのゼオライト合成を試みた。ゼオライトは調湿や脱臭作用があるとされており[20,21]、

合成樹脂繊維として、多孔質かつ中空構造を有している PTFE 製中空糸（住友電工ファイナポリマー社製 Poreflon™, 外径 4 mm, 内径 3 mm）を用いた。これを 40 mm の長さにかットし両端をバーナーにより封止した。原料溶液として、アルミン酸ナトリウム、コロイダルシリカを水酸化ナトリウム水溶液（いずれも富士フィルム和光純薬製）を用いた。目的ゼオライトとして、ソーダライトが合成できるよう、各元素の組成比が  $\text{Na} : \text{Al} : \text{Si} : \text{H}_2\text{O} = 4 : 1 : 1 : 53$  となるよう溶解し 24 時間攪拌混合したものを原料溶液とした。

圧入溶媒はドデカンとヘキサンの混合溶媒を用いた。中空糸は原料溶液に 1 分間浸漬したのち取り出し、圧入溶媒を満たしたマイクロ波合成用 PTFE 製反応容器（内容積 10 0mL）に浸漬させた。150°C 10 分間の条件でマイクロ波照射を行った。この時の容器内圧は 500 kPa であった。反応後、容器が室温に戻ったところで中空糸を取り出し、室温で 72 時間乾燥させた。

処理後の中空糸を切断し、その断面を光学顕微鏡で観察した結果を図 Fig. 12 (A)に示す。図矢印で示した中空糸内面の部分で強い散乱光が観察され、この部分粉末状の結晶が確認された。この粉末を取り出し SEM 分析した結果を Fig. 12 (B)に示す。10 μm の粒子径の

揃った球形の結晶であることが確認された。この結晶の XRD 分析を行ったところ (Fig. 12 (C)) 目的としていたソーダライト型のゼオライト構造を持つことが確認された。

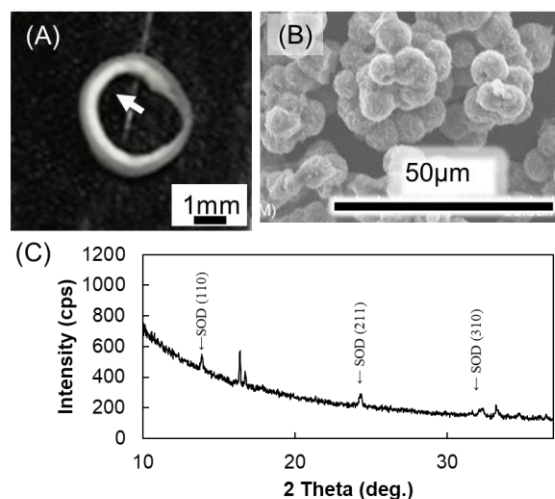


Fig. 12 (a) SEM image, (b–e) EDS elemental mapping, and (f) XRD pattern for inclusions in the porous PTFE tube. SOD-type zeolite particles were confirmed. [9, 10]

### 6. まとめ

溶媒の非相溶性と、マイクロ波の選択加熱を組み合わせることで、天然繊維である綿内部への銀ナノ粒子導入を確認できた。また、合成繊維としてフロン系多孔質中空繊維内に、ゼオライト（ソーダライト）の合成を試み、中空部分選択的にゼオライト合成が行われていることを確認した。

この方法は、天然繊維・化学繊維を問わず、原料溶液を含浸できることと、原料溶液が圧入溶媒と非相溶であれば適用できる。幅広い繊維素材に対し、様々な機能性物質を導入できる技術と考えている。

### 引用文献

- [1] P. J. Rivero, A. Urrutia, J. Goicoechea, F. J. Arregui, *Nanoscale Research Letters*, **10**, (2015), 501. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-1195-6>
- [2] A. K. Yetisen, H. Qu, A. Manbachi, H. Butt, M. R. Dokmeci, J. P. Hinestroza, M. Skorobogatiy, A. Khademhosseini, S. H. Yun, *ACS Nano*, **10**, (2016),

- 3042–3068.  
<https://doi.org/10.1021/acsnano.5b08176>
- [3] Y. Liu, S. Kumar, ACS Applied Materials & Interfaces, **6**, (2014), 6069–6087.  
<https://doi.org/10.1021/am405136s>
- [4] J. Cheng, Y. Jun, J. Qin, S. H. Lee, Biomaterials, **114**, (2017), 121–143.  
<https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2016.10.040>
- [5] F. M. Kelly, J. H. Johnston, ACS Applied Materials & Interfaces, **3**, (2011), 1083–1092.  
<https://doi.org/10.1021/am101224v>
- [6] M. M. Kabir, H. Wang, K. T. Lau, F. Cardona, Composites Part B: Engineering, **43**, (2012), 2883–2892.  
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.053>
- [7] D. Zhang, G. Zhang, L. Chen, Y. Liao, Y. Chen, H. Lin, Journal of Applied Polymer Science, **130**, (2013), 3778–3784.  
<https://doi.org/10.1002/app.39634>
- [8] M. Akbari, A. Tamayol, V. Laforte, N. Annabi, A. H. Najafabadi, A. Khademhosseini, D. Juncker, Advanced Functional Materials, **24**, (2014), 4060–4067.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201303655>
- [9] 産業技術総合研究所 プレスリリース, 2020/1/21,  
[https://www.aist.go.jp/aist\\_j/press\\_release/pr2020/pr20200121\\_3/pr20200121\\_3.html](https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2020/pr20200121_3/pr20200121_3.html)
- [10] M. Miyakawa, C. Shigaraki, M. Nishioka, Chemistry–An Asian Journal, **15**, (2020), 1937–1940.  
<https://doi.org/10.1002/asia.202000500>
- [11] 西岡将輝, Web Journal 2020-5, p. 15-18 (2020)
- [12] 西岡将輝, 宮川正人, 信樂千鶴, 岩渕涼子, 14th JEMEA シンポジウム講演要旨集, 2A09, pp. 84-85, (2020)
- [13] M. Nishioka, T. Okamoto, M. Yasuda, H. Odajima, M. Kasai, K. Sato, S. Hamakawa, Proceedings of Global Congress on Microwave Energy Applications, GCMEA2008, P4-07, (2008)
- [14] M. Nishioka, M. Miyakawa, H. Kataoka, H. Koda, K. Sato, T. M. Suzuki, Nanoscale, **3**, (2011), 2621–2626.  
<https://doi.org/10.1039/c1nr10199d>
- [15] M. Nishioka, M. Miyakawa, K. Sato, A. Miyazawa, T. M. Suzuki, Chemistry Letters, **42**, (2013), 1096–1098.  
<https://doi.org/10.1246/cl.130417>
- [16] M. Nishioka, M. Miyakawa, C. Shigaraki, Journal of Textile Engineering, Accepted (2021)
- [17] 「高周波領域における材料定数測定法」, 橋本修著, (2003), 第5章, 森北出版, 東京
- [18] C. Chung, M. Lee, E. K. Choe, Carbohydrate Polymers, **58**, (2004), 417–420.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2004.08.005>
- [19] Q. B. Xu, W. S. Zheng, P. P. Duan, J. N. Chen, Y. Y. Zhang, F. Y. Fu, H. Y. Diao, X. D. Liu, Carbohydrate Polymers, **204**, (2019), 42–49.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.089>
- [20] 「ゼオライトの科学と工学」, 小野嘉夫, 八嶋建明著, 講談社, (2000).
- [21] 國澤直子, 杉山公寿, 繊維機械学会誌, **55**(10), (2002), P399-402.

Manuscript received: Jul. 13, 2021

Revised: Aug. 8, 2021

Accepted: Sep. 15, 2021