

機関番号：13301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21750215

研究課題名（和文） 溶融エレクトロスピンニング法による新規ナノファイバーの調製法の確立とその物性評価

研究課題名（英文） Preparation and physical properties of the polyolefin nano-fibers by melt-electrospinning methods

研究代表者

河村 幸伸 (Kawamura Takanobu)

金沢大学・自然システム学系・助教

研究者番号：20377401

研究成果の概要（和文）：

本研究では、溶融エレクトロスピンニング法によるイソタクチックポリプロピレン(iPP)ナノファイバーの調製、および物性評価を目的とし、様々な紡糸条件や、試料で紡糸を行い、これらがファイバー径に与える影響について検討した。また、このようにして得られたファイバーの物性を評価するために、DSC 測定および引張試験を行った。以下に本研究で得られた結果を示す。

- ・ ES 法での iPP ナノファイバーの紡糸に成功した。
- ・ 電場強度が弱いほど、より細いファイバーを多く紡糸することがわかった。
- ・ 紡糸温度を変化させて実験を行った結果、最適の紡糸温度があることがわかった。
- ・ 分子量が低いほど、より細いファイバーを紡糸することがわかった。
- ・ 分子量分布が比較的狭い試料では、ファイバー径分布が狭くなることがわかった。
- ・ これらよりファイバー径には、溶融粘度や表面張力が大きく関係していると示唆される。
- ・ DSC 測定により溶融 ES 法によって紡糸されたファイバーはメソフェーズ相を持つことがわかった。
- ・ 引張試験によって得られたヤング率よりファイバーは細いものほど配向し、強度が上昇していることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

We prepared isotactic polypropylene (iPP) nanofibers by melt-electrospinning methods. The effects of spinning conditions such as electric field strength and temperature for various iPP samples with different molecular weights and molecular weight distribution on the thermal behavior and on tensile behavior were investigated. We found followings.

The fine fibers with the diameter in the submicron order were successfully prepared by melt-electrospinning methods.

The average of the fiber diameter decreased with weakening the electric field strength and with decreasing the molecular weight.

The DSC charts of the prepared nanofibers showed the existence of the mesophase structure.

The iPP chains in the nanofibers were oriented to the spinning direction, which causes the high mechanical strength with the low strain at break.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：繊維材料・ポリオレフィン・溶融エレクトロスピンニング

1. 研究開始当初の背景

イソタクチックポリプロピレン (iPP) は、軽量、安価である一方で、優れた力学特性を有する汎用プラスチックであり、人体に無害であり環境負荷が小さいことから、フィルター等の不織布への展開が期待され、将来の中心的な材料になると考えられている。しかし、従来の紡糸法では直径 4~5 μm のマイクロファイバーが限界であり、フィルターの性能を飛躍的に向上させるナノファイバー化は達成されておらず、更なる高性能化のために iPP のナノファイバー紡糸法の早期確立が望まれている。近年盛んに研究が行われるようになったエレクトロスピンニング法は、数十~数百 nm オーダーのナノファイバーを効率的に調製する方法であるが、そのナノファイバーの調製例は溶媒を用いた限られたポリマー種に対する方法のみであり、より安全な溶融エレクトロスピンニング法においては、未だ数 μm オーダーの紡糸にしか成功していない。本研究では、ナノファイバー調製の新手法である溶融エレクトロスピンニング法を用いて直径 100nm レベルの iPP ファイバーの調製法を確立し、ナノファイバーの配向性や延伸強度などの構造および力学物性を検討する。

2. 研究の目的

ナノファイバー調製の新手法である溶融エレクトロスピンニング法を用いて直径 100nm レベルの iPP ファイバーの調製法を確立し、ナノファイバーの配向性や延伸強度などの構造および力学物性を検討する。

3. 研究の方法

試料(Melt-electrospinning)

試料には分子量や分子量分布の異なる 7 種類の iPP を用いた。以下の表に試料のサンプル名、重量平均分子量および分子量分布を示す。電場強度、紡糸温度の影響を調べるため

の実験および物性評価(引張試験、示差走査熱量測定)には重量平均分子量 26 万の iPP を用いた。また分子量および分子量分布がファイバー径に与える影響を調べるために分子量および分子量分布の異なる iPP を用いた。

上の 3 つは従来の Ziegler-Natta 触媒で重合した iPP で、下の 4 つは新規 metallocene 触媒で重合された分子量分布の比較的せまい iPP である。なお試料の末尾の数字は分子量を万のオーダーで表示している。これらのペレットを溶融混練し、押し出したものを巻き取ることで細い試料を作製した。この作製した試料を装置のニードルに挿入し、加熱溶融させ紡糸を行った。

Table4-1 Molecular characteristics of iPP samples.

	Sample	Mw/10 ⁴	Mw/Mn
electric field strength and spinning temperature dependence	ZN-iPP26	26	4.1
	ZN-iPP26	26	4.1
molecular weight dependence	ZN-iPP38	38	4.6
	ZN-iPP56	56	5.8
	m-iPP17	17	2.7
	m-iPP24	24	3.1
	m-iPP33	33	3.0
DSC Tensile test	m-iPP40	40	3.0
	ZN-iPP26Q0	26	4.1

溶融 ES 装置はニードル先端に試料を装着するため、紡糸に先立ち、ニードル先端に装着可能な細い試料の作製を行う。先に示したペレット状の iPP を DSM 社製の Micro 15cc

Twin Screw Compounder を使い、高温で 5 分間 50 rpm で混練を行った後、以下に示す条件で調製し、押し出したものを巻き取ることで直径約 0.5 mm の細い試料を作製した。この作製した試料を装置に装着し、ナノファイバー化を行った。

紡糸装置

紡糸装置を図 2-1 に紡糸中心の概略図を図 2-2 に示す。装置には本研究室とカトーテック社共同で開発した、Nanofiber Electrospinning Unit を用いた。従来の熔融エレクトロスピニング法の装置から改良した部分は、試料加熱部である。近年、高出力レーザーを用いた加熱装置が考案されているが、試料を均一に過熱することは困難である。本研究ではこの加熱部に赤外線ヒーターの一種であるセラミックヒーターを用い、凹面鏡を使用することで、試料装着部に赤外光を集光することで、部分的に 350°C まで過熱できる装置を開発した。

この装置に、先ほど作成した iPP スtrand を装着し、上部のセラミックヒーターで選択的に加熱することで、高温で熔融させた。ニードルの先端とターゲット間には高電圧が印加されており、熔融された iPP が生じた電場の引力によって引き付けられ紡糸され、ターゲット上に堆積させる。

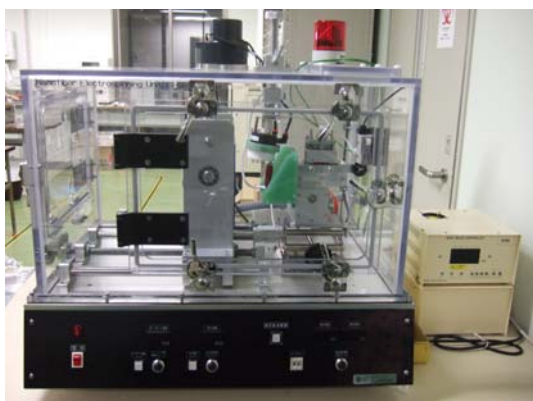


Fig.1 Photograph of melt-electrospinning.



Fig.2 Photograph of melt-electrospinning unit.

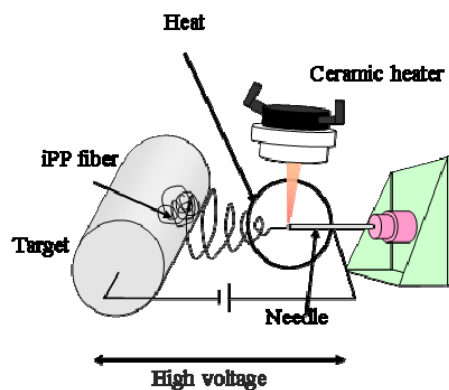


Fig.3 Images of the melt-electrospinning units.

4. 研究成果

紡糸特性評価

ニードルとターゲット間距離を 3.0 cm に固定し、紡糸条件がファイバー径に与える影響について検討するために、電場強度を大幅に変化させて紡糸実験を行った。また試料の分子量および分子量分布がファイバー径に与える影響について検討した。ヒーター電流値は紡糸温度に対応し、値が大きいほど高温である。以下にそれぞれの紡糸条件を示す。

Table1 Spinning conditions

	electric field strength kV/cm	Current value / A
electric field strength dependence	2.6-4.5	8.5
Spinning temperature dependence	3.5	7.5-9.0
molecular weight and distribution dependence	3.5	8.5

実験で得られた iPP ファイバーの形状や直径、ビーズの有無および紡糸の安定性の評価のために SEM 像観察を行った

紡糸条件がファイバー径に与える影響やファイバー径の分布を評価するために、得られた SEM 像から各条件で 500 本のファイバーの直径を測定し、データ区間を 0.2 μm ごとで以下に示すようなヒストグラムを作成した。さらに定量的に評価するために得られたヒストグラムから幾何平均径を見積もった。

まず各条件で 500 本のファイバー径を調べ、データ区間を $0.2\mu\text{m}$ ごとでヒストグラムを作成し、電場強度がファイバー径に与える影響について調べた。電場強度が低いものでは $600\text{--}800\text{ nm}$ のファイバーが多く紡糸され、高くなるにつれてファイバー径は太くなることがわかった。またピーク幅に対応するファイバー径のばらつきは、電場強度が高くなるほど大きくなった。

さらに定量的に評価するために幾何平均径を見積もった。電場強度が 3.5 kV/cm 以下では平均径が $1\mu\text{m}$ 以下であり、 4.0 kV/cm 以降では $2\mu\text{m}$ 以上となり、電場強度が $3.5\text{--}4.0\text{ kV/cm}$ の間で大きく変化することがわかった。これより、 3.5 kV/cm 以下の電場強度で効率的にサブミクロンオーダーの紡糸が可能であることが明らかとなった。

電場強度が弱くなるにつれてファイバー径が太くなることの理由は、紡糸される際の初速に関係があると考えられる。これまで電場強度が強いものほど噴射されたポリマーの速度は速いと考えられてきたが、Reneker は高速度カメラを用いて、より詳細なノズル先端の観察を行った結果、電圧を下げて細いファイバーをスプレーした方が、ファイバーの初速度が速いことを見出した。これは、電圧をより細いファイバーを作ることに繋がらないことを暗示している。よって本研究で電場強度が低いものほど細いファイバーが紡糸されたことは、電場強度が低いものほど初速が速く、紡糸された瞬間に、より延伸がかかったためであると考えられる。さらに高分子鎖の緩和時間や、せん断粘性もまたファイバー化に大きな影響を与えると考えられる。また、電場強度によるポリマーの帯電量によって、Taylor cone の形状やニードルからファイバーが紡糸された後、ファイバー表面に帯電した電荷どうしの反発がファイバーのうねりを引き起こすベンディングインスタビリティにも影響を与えると考えられ、それらが結果的にファイバー径に影響を与えることも考えられる。

次に、試料 ZN-iPP26 を用いて、印加電圧 10.5 kV 、ターゲット間距離 3.0 cm に固定し、ヒーター電流値を変化させて紡糸温度がファイバー径に与える影響について検討した。なお、ヒーター電流値は紡糸温度に対応し、値が大きいほど高温である。

電流値が大きくなるにつれて、ファイバー径が太くなりビーズや節が増加した。これより低温でファイバーがより安定して紡糸されることが考えられる。しかし 7.5 A より低い電流値では紡糸することができなかった。これは温度が低く十分にポリマーを溶融させることができなかったためであると考えられる。

SEM 画像を元に、ファイバー径についての

ヒストグラムを作成し幾何平均径を求めた。ヒーター電流値が 8.0 A でファイバー径の細いものが多く紡糸されていることがわかった。 7.5 A と 8.5 A では 8.5 A のほうが細いものが多く見られたが、 8.0 A と比較すると両方ともピーク位置が右側にシフトした。この結果より 8.0 A 付近でより細いものを紡糸できることが示唆された。これらより、紡糸する際の最適な溶融温度があり、すなわち、最適なポリマーの溶融粘度や表面張力などが関係していると考えられる。よって、ポリマー温度が低すぎると、ポリマーの粘度が高すぎることによって緩和時間が遅いことや、延伸が十分にかからないことなどが原因でファイバー径が太くなることが考えられる。また、温度が高い場合には、表面張力の方が大きくなったため、ファイバーにならず、ビーズが多発したことやファイバー径が太くなったことが考えられる。

次に、印加電圧 10.5 kV 、ターゲット間距離 3.0 cm ヒーター電流値 8.5 A に固定し、さまざまな試料を用いて分子量および分子量分布がファイバー径に与える影響について検討した。

分子量の異なる ZN-iPP のファイバーでは、分子量が高くなるにつれてファイバー径が太くなり、ビーズや節が増加する傾向が見られた。よってこの試料では分子量が低いものほどより安定して紡糸できることが考えられる。SEM 画像を元に作成したヒストグラムより、分子量が小さいものほど細いファイバーが多く紡糸されることがわかった。さらに分子量が低いものほどファイバー径分布が小さくなることがわかった。この理由として、分子量が増加することで分子鎖のからみ合いが大きくなり、溶融粘度が大きくなったためであると考えられる。一般的にポリマーを含め一般の物質では溶融粘度は温度によって変化することが知られているが、ポリマー溶液の場合、分子量と粘度の関係は次の 3.4 乗則に比例することが知られている。したがって本実験ではポリマーの分子量が高くなることで溶融粘度が上昇し、ファイバー径が太くなったと考えられる。

次に分子量分布の比較的狭い m-iPP を試料とした場合、ZN-iPP に比べ分子量によるファイバー径の明確な差は見られなかったが、ZN-iPP のものと比較するとファイバー径分布が狭くなる傾向が見られた。このことは、m-iPP が ZN-iPP よりも分子量分布が比較的狭いことや、低分子量成分、温度に対する粘度の勾配が小さいことに原因があると考えられる。

ファイバー物性評価実験

紡糸条件

ファイバーに物性評価をするために以下の Table 3-2 に示す条件で紡糸を行った。なお物性評価には最も安定して細いファイバーを紡糸できた ZN-iPP26 を試料として用いた。

Table3-2 Spinning condition for mechanical characteristics of fiber

Electric strength / kV · cm-1	field Current value / A
3.0	8.0

iPP ファイバー物性評価として熱的特性を評価するために DSC 測定を行った。示差走査熱量測定には Perkin Elmer 社製 Diamond DSC を用いて窒素雰囲気下で昇温速度 20°C/min、温度範囲 50-230°C で測定を行った。

ファイバーの力学特性の評価を行うために引張試験を行った。ファイバーの引張試験はフィルム引張試験とは異なり、わずかの荷重で延伸されるため、非常に取り扱いが難しく、正確な評価が行いづらい。そのため、本研究では次に示すような方法で引張試験を行った。なお引張試験には INSTRON 社製引張試験機 MODEL4466 を用いて、引張速度 5.0 mm/min 初期長 10 mm、温度 25°C の条件で行った。またファイバーの断面積として光学顕微鏡観察より最も細い径を読み取った。

ファイバーの DSC 曲線は α 結晶相から構成される試料と良く似た曲線を示すが、100°C 付近に発熱ピークが見られた。この発熱ピークはメソフェーズ相が α 結晶相に転移する際によく観測されるものである。メソフェーズ相は結晶の中間の凝集状態であり、スメクチック液晶のような構造である。一般に iPP では熔融状態から温度勾配が大きい条件で急冷固化することにより、このようなメソフェーズ相を形成することが知られている。メソフェーズ相は非晶と結晶の中間の秩序状態を示し、結晶相と比較すると構造の秩序性が低く不安定である。そのため DSC 測定による昇温の途中でメソフェーズから α 結晶相への結晶化が起こっていることが予想される。このピークが観測されたことから、紡糸したファイバーがメソフェーズ相を形成していることを示唆している。本研究で紡糸されたファイバーは径が非常に細く、220°C から急速に室温まで冷却されることでメソフェーズを形成したとも考えられる。

また、メソフェーズから結晶化させたフィルム状試料と iPP ファイバーの融解の吸熱ピークを比較すると、iPP ファイバーの方がピーク温度はわずかに低い傾向にある。これは、メソフェーズからの結晶化の場合、フィ

ルム状の試料と比較するとファイバーでは比表面積が非常に大きいことと、ラメラ晶厚が iPP ファイバーの方が薄いためだと考えられる。通常、融液中で分子が配向している状態から結晶化させた場合ラメラは厚くなる。これは、無配向融液からの結晶の 2 次核形成と比較し、分子が配向した状態からの 2 次核形成は核形成速度が速くなり、結果的にラメラ幅が広くなると考えられる。しかし、ファイバーでのメソフェーズから α 結晶を形成する場合には、ファイバー径が非常に細いためラメラ晶を形成する際に直径方向への結晶の成長に制約がかかるため、結晶が十分に成長せず、ラメラ晶幅が狭くなることが考えられる。また、ファイバーが紡糸されてすぐに急冷固化されるため、メソフェーズが成長できず、小さい構造単位で存在していることが考えられ、それが昇温によって結晶相に転移する際に、その小さい構造単位のまま結晶化するため、小さなラメラ晶が形成されることが考えられる。よって、ラメラ晶幅が狭いため Gibbs-Thomson の式より、融点がわずかに低下したと考えられる。

ファイバーの応力-ひずみ曲線には、フィルム状の一軸引張試験でも見られる降伏、ネック伝播、ひずみ硬化が見られ、ひずみ硬化を経て破断することがわかった。しかし、全体的な応力値はメソフェーズ相を有するフィルム状試料に比べ高くなっており、また、フィルム状の試料より低ひずみでひずみ硬化領域に入ることがわかった。これらの結果はファイバー中の分子鎖が紡糸方向に配向していることを示唆している。また、ファイバー径が 10 μm 以下になると応力-ひずみ曲線が乱れ、測定がうまくできていないことがわかる。さらにフィルム状のものと比較すると、ひずみ硬化中での応力の起伏や破断点ひずみのバラつきが見られる。これらは、現在使用している装置では感知する荷重よりも電気ノイズの方が大きいため、細いファイバーではうまく測定ができていないと考えられる。また応力の起伏や、破断ひずみに差が生じる理由としては、ファイバーには節やファイバー径にムラがあることから、均一に応力が負荷されないことや結晶度が不均一であることが原因であると考えられる。

得られたファイバーの応力-ひずみ曲線からヤング率、降伏応力をファイバー径に対してプロットした結果、ファイバー径が細くなるほどヤング率および降伏応力ともに増加する傾向にあることがわかった。これはファイバーが紡糸された際に分子鎖が紡糸方向に配向したためであると考えられる。

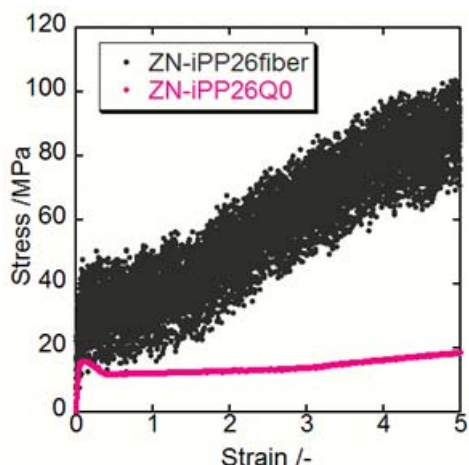


Fig.4 Stress-strain curves of the fiber and film samples .

そこで本研究で調製したファイバーの配向特性を、引張試験から得られたヤング率より、ファイバーの配向関数を算出することで評価した。配向関数とは分子鎖の遠心軸方向への配向の度合いを表す関数であり、分子鎖が引張方向に平行に配向したとき $f=1$ となり、分子鎖の方向がランダムなとき $f=0$ となる。また本実験では引張方向はファイバーの紡糸方向に対応する。

見積もった配向関数のファイバー径依存性を Fig.5 に示す。ファイバー径の太い $18.27 \cdot 19.25 \cdot \mu\text{m}$ の 2 点をのぞき、ファイバー径が細いものほど配向関数が大きくなるのがわかり、より分子鎖が紡糸方向に対して配向していることが示唆された。紡糸された後、ファイバーが室温まで急速に冷却される際に、ファイバー径が細いと表面積に比べファイバーの体積は非常に小さく、ファイバー中で温度ムラは少なく、中心部も大きな温度勾配で急冷される。しかし、ファイバー径がある程度大きくなると、ファイバーの中

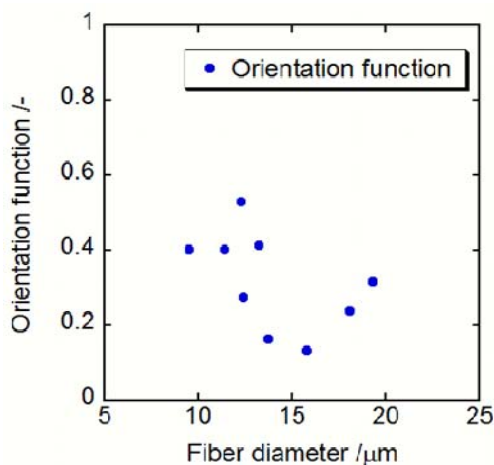


Fig.5 Relationship between diameter and orientation function of iPP fiber.

で温度ムラが生じることが考えられる。すなわち、太いファイバーではファイバーの外側では大きな温度勾配で急速に冷却されるが、ファイバー中心部では温度勾配が小さくある程度の結晶化が起きていることが考えられる。よって外れているファイバー径の大きい 2 点はファイバー径が太いため冷却時に結晶化したことが原因であると考えられる。

5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

①布施充貴、河村幸伸、新田晃平、溶融エレクトロスピンニング法によるポレオレフィンナノファイバーの調製、第 59 回高分子学会年次大会、2010 年 5 月 27 日 (横浜市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

河村 幸伸 (Kawamura Takanobu)
金沢大学・自然システム学系・助教
研究者番号：20377401

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし