

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655211

研究課題名(和文)電界紡糸法による高分子の完全伸びきり鎖結晶作製への挑戦

研究課題名(英文)Fabrication of extended-chain crystal nanofibers by electrospinning technique

研究代表者

吉岡 太陽 (Yoshioka, Taiyo)

豊田工業大学・工学(系)研究科(研究院)・研究員

研究者番号：90596165

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：電界紡糸法は高分子ナノファイバーの作製法としてナノテクノロジーの様々な分野より大きな注目を集めている。しかし実際には、繊維内部の構造の制御が出来ておらず、その結果、応用範囲は限られた分野に止まっている。本研究では、分子鎖が一方向に並び且つ伸びきった状態で結晶化した、伸びきり鎖結晶から成ると考えられる高配向ナノファイバーの作製法を考案し、そのために必要となる装置を開発するとともにその有効性を確かめた。今後、様々な機能性高分子に応用することで、分子鎖の一次構造から期待される機能的性質(例えば、強度、導電性、偏光特性、熱伝導性など)を維持したナノファイバーの作製が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Electrospinning has been attracting much attention in various fields regarding nanotechnology, in which the nanofibers with highly oriented inner structure, ultimately the extended-chain crystal (ECC), are required to achieve the best performance of mechanical and physical properties. In this study, a novel stretching technique is proposed and applied to polyethylene (PE), and the resultant fiber structure was investigated. In the technique, an electrostatic stretching-force, created by a parallel-electrode collector system, acts on the wet fibers. First, we developed an appropriate spinning system, which enables to make spinning from high-temperature solution stably and to control the evaporation rate of solvent by controlling the environmental temperature. Electron diffraction analysis revealed the formation of highly oriented fiber structure, which is considered to be composed of the ECC mainly. In addition, we have studied the formation mechanism of such highly oriented structure.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料科学、高分子・繊維材料

キーワード：電界紡糸 ナノファイバー 繊維構造 伸びきり鎖結晶

1. 研究開始当初の背景

近年のナノテクノロジーの発展に伴い、電子・光電子工学、半導体光学、センサー工学分野など様々な分野において、精密に高次構造が制御された、伸びきり鎖結晶 (ECC) から成る機能性ナノファイバーの需要が高まっている。高分子ナノファイバーを最も簡易に製造できる方法として 2000 年前後より注目を集めてきた電界紡糸法 (エレクトロスピンニング法) は、ECC ナノファイバーの作製法としても大きく期待された。しかし実際には、その細さ故に、繊維内部の高次構造解析は困難であり、十分な構造の議論は成されていなかった。当初、構造に関する報告の大部分は、繊維を平行に回収した繊維束より得られる平均情報に基づくもので、そこから導かれる結論として、電界紡糸ナノファイバーの配向性は非常に低いとされていた。しかし、繊維束内の繊維同士の平行配列性が完全ではないことや、繊維束内に含まれる繊維の直径に幅広い分布が存在することなどを考慮すると、繊維束からの平均情報ではなく、ナノファイバー一本からの構造解析が不可欠であると思われた。また、配向の向上を目的とした幾つかの高次構造制御法が提案されていたが、その効果は、解析法が適切でないために、十分には確認されていなかった。

本研究代表者らは、透過型電子顕微鏡 (TEM) による電子線回折 (ED) 法を用い、直径の異なる様々な繊維についてその構造を系統的に調べ、高次構造が繊維径に依存し、細い繊維ほど高い配向性を有することを初めて明らかにした。とくに、直径が 200nm 以下になると、ほぼ ECC から成ることを示した (Yoshioka T. et al., Polymer 2010, 51, 2383.)。さらに、ECC ナノファイバーを積極的に得るための延伸法として、Li が見出した平行電極を用いた回収法 (Li D. et al., Nano Lett. 2003, 3, 1167.) を応用した新規延伸法を考案した。コレクタ部に平行電極を用いると、ノズルコレクタ間の電界が分割され、その結果繊維は平行電極間に垂直に橋架け状に配列し回収される。これは、コレクタ到達直前の繊維が分割電界より静電的な電界延伸作用を受けていることを示している。そこで、繊維の溶媒が残存した状態でこの電界延伸を作用させれば、より効果的に延伸を作用させられるものと考えた。その結果、電界延伸作用による局所的なネッキングの形成が確認され、ED 解析より延伸部分における ECC の形成が結論された (Yoshioka T. et al., Macromol. Mater. Eng. 2010, 295, 1082.)。

以上のように、電界紡糸法においても ECC ナノファイバーの作製は十分に期待できることをこれまでに実証してきており、これらの知見をもとに、より安定した ECC ナノファイバーの作製法の構築を目指せるものと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は、電界紡糸法を応用することで、ECC ナノファイバーを安定して得るための紡糸・延伸機構の構築である。将来的には、導電性高分子など様々な機能性高分子に応用し、高分子の一次構造より期待される力学的あるいは物理的性質を損なうことなくナノファイバー化することで、ナノテクノロジーへの貢献を目指している。

3. 研究の方法

本研究では、ポリエチレン (PE) を材料として選んだ。高分子の中で最も単純な一次構造を有する PE は、配向結晶化や ECC 形成機構について既に多くの基礎研究が成されており、本研究においても最適な材料といえる。一方で、PE を室温で溶かす溶媒が存在しないため、高温溶液からの電界紡糸が必要であり、高電圧を印加可能なシリンジ部の加熱システムの構築が不可欠となる。このため、電界紡糸の分野ではこれまで避けられてきた。我々は、シリンジの加熱に加え、シリンジコレクタ間の雰囲気温度を制御することで、背景で述べた新規延伸法における溶媒蒸発速度の制御を行えると考えた。具体的には、シリンジ部を電氣的に加熱し、コレクタまでの雰囲気を赤外線ヒーターで加熱するデザインを考案し、株式会社 井元製作所の協力の下製作した。

背景で述べた様に、直径が細いほど結晶配向性が高いことを既に報告してきた。また、電界延伸を加えた試料についても高い配向性を示すことを報告してきた。今回我々は、高い配向性が延伸過程でどのように形成されるかを調べる為、ナノファイバーを加熱延伸した際の構造発展についても調べた。

1) 紡糸条件

高密度 PE (Mw: 125,000) (Aldrich) を p-キシレンに 125°C で攪拌溶解させ、ノズル先端の紡糸温度が 111°C に保たれた金属性シリンジに素早く移した。溶液には、導電性を上げるため、アンモニウム塩 (Tetrabutylammonium Bromide) を 0.1wt% 添加した。紡糸毎に最適な紡糸条件を調整した。コレクタ

には平行電極板を用い、場合によっては、平行に配列した繊維を更に加熱延伸を行うことで構造制御を行った。

2) 解析

繊維の結晶モルフォロジーを制限視野電子線回折 (SAED) により解析した。TEM 用銅グリッド上にカーボン支持膜を張ったグリッド上に繊維を回収し、場合によりカメラ長校正用リファレンスとしてアルミを真空蒸着した。TEM 観察には、JEOL JEM-1010 (加速電圧 100kV) または、JEOL JEM-3010 (加速電圧 300kV) を用いた。

4. 研究成果

1) 開発した高温電界紡糸装置

本研究において開発した電界紡糸装置を図 1 に示す。金属製のシリンジを電気ヒーターで囲い、シリンジ内の温度を ± 0.2 度程度の範囲で制御できるようになっている。シリンジとヒーターとの間に絶縁層を設けることで、シリンジノズル先端に高電圧を印加した際のヒーター側への印加を防いでいる。ノズル先端 (約 2mm) はヒーターから外にはみ出してあり、このままでは、シリンジ内部の温度より約 10°C 近く低い温度を示す。そのため、紡糸中にノズル先端で固化が生じ易く、

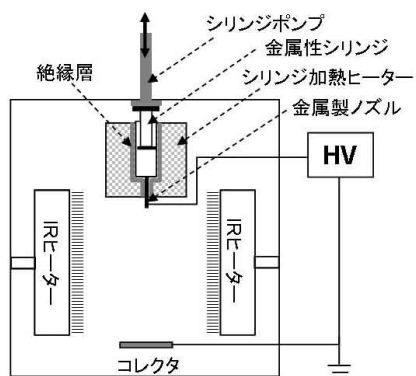
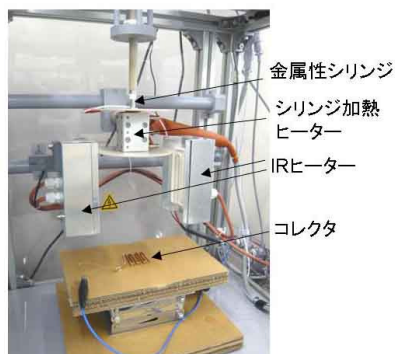


図 1 今回開発した高温紡糸用電界紡糸装置 (上) とその模式図 (下)

逆に、ノズルの温度が紡糸最適温度になるまでシリンジ温度を上げると、シリンジ先端での溶媒の蒸発速度が過剰となり、やはり先端で固化が生じ易くなる。一方、ノズル先端を左右より IR ヒーターにより加熱することで、シリンジ内部と同じ温度に維持することに成功した。これにより、10 分以上に亘り、直径 200nm 以下の繊維を多く含む安定した紡糸が達成された。IR ヒーターによる温度制御は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 程度と電気ヒーターによる制御に比べ劣ったが、紡糸の安定性を乱すような影響は現在のところ認められていない。

2) 繊維構造の解析

平行電極板により回収した、直径約 150nm の PE ナノファイバーの SAED パターンを図 2 に示す。二つの赤道反射の 200 および 110 反射がスポット状に観測されており、反射を与えている構造が単結晶様であることがわかる。現時点で、この様な単結晶様の構造が ECC であるか否かについては明らかにできていない。この点を明らかにするには、電子線あるいは X 線による小角散乱測定が有効であると考えており、今後、ECC 形成の有無を明確にしていきたいと考えている。

この様に高い配向性が形成される過程を調べるため、直径約 $1\mu\text{m}$ のナノファイバーを 120°C の炉内で 4-5 倍に加熱延伸し、試料に形成されたネッキングの各領域について SAED 解析を行った。図-3 に加熱延伸前後の繊維の SEM 写真を示す。繊維は溶媒の蒸発に十分な紡糸距離である紡糸距離 30cm で平行電極板状に回収した。加熱延伸により、周期的なネッキングが発生していることがわ

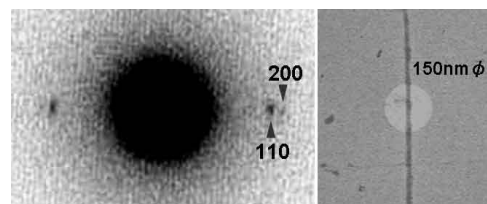


図 2 平行電極板により回収したナノファイバーの SAED パターン

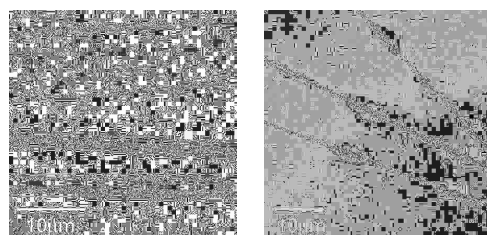


図 3 加熱延伸前後のナノファイバーの SEM 写真 ((左) 延伸前、(右) 延伸後)

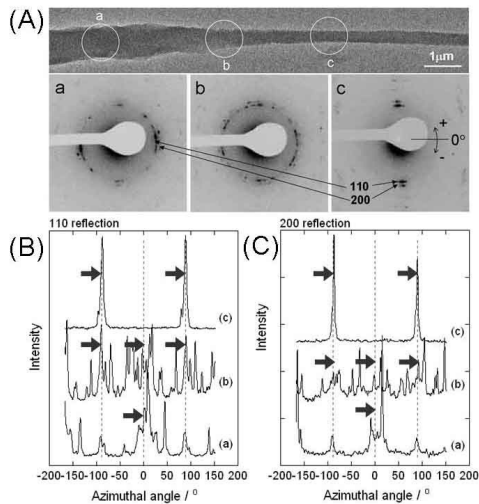


図 4 (A): 加熱延伸ナノファイバーのネックング領域における非ネック部(a)とネック部(c)およびその中間部(b)についての SAED パターン。(B), (C): SAED パターン(a)-(c)における 110 反射および 200 反射の方位角プロファイル。繊維方向および方位角プロファイ

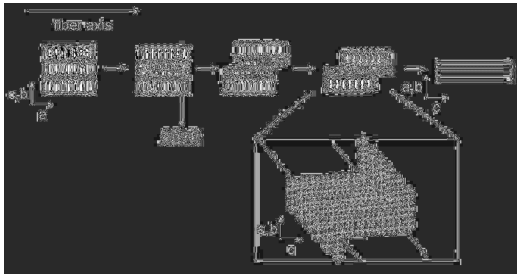


図 5 a 軸配向 PE の二軸延伸過程で生じるネックング領域でのキック形成に基づく配向転移モデル (田代孝二, 吉岡太陽 他, 高分子論文集 2012, 69, 213.)

かる。典型的なネックング領域を選び、非ネック部(a)、ネック部(c)、およびその中間部(b)について SAED 解析を行った(図 4(A))。また、110、200 各反射の強度を方位角に沿ってスキャンした方位角プロファイルを図 4(B)、(C)にそれぞれ示す。非ネック部(a)では $1\mu\text{m}$ 程度の太い繊維に典型的に認められる *b* 軸配向性を示しており、110 および 200 反射共にその強度は繊維軸方向(方位角プロファイルでは 0° 付近)に集中していることがわかる。一方、ネック部(c)では配向性は 90° 回転し、高度な *c* 軸配向性を示している。途中過程である(b)では、ばらけてはいるものの傾向として 0° と 90° の双方に配向のピークを有しているように見える。このことは、*b* 軸配向している微結晶が延伸により *c* 軸配向に 90° 回転させられるのではなく、田代らが PE の二軸延伸過程で生じる *a* 軸配向から *c* 軸配向への転移プロセスとして提案しているように(図 5)、ネックング過程で微結晶内にキックが発生することで 90° 配向が変化している可能性を示している。言い換え

ると、図 5 のモデルに従って ECC が形成されていると考えられる。

3) その他

ここまで、PE を材料とし、ECC 形成の可能性、その形成機構について述べてきた。一方、本科研費に関係する研究としては、ここで述べた以外に、シルクおよびポリビニルアルコールのナノファイバーを(室温で)紡糸し、湿度変化に伴う構造変化および収縮応力の発現についても調べてきた。また、その他の高分子についても繊維構造を調べる手段として電界紡糸を用いてきた。引き続き、これらの研究についても発展させ、ナノファイバーの構造と物性の関係を明らかにしていく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

1. Raita Hirose*, [Taiyo Yoshioka](#), Hiroko Yamamoto, Kummetha Raghunatha Reddy, Daisuke Tahara, Kensaku Hamada, [Kohji Tashiro*](#), “In-house Simultaneous Collection of SAXS, WAXD and Raman Scattering Data from Polymeric Materials”, *J. Appl. Crystallogr.* 2014, **47**, 922-930.

DOI:10.1107/S1600576714006724

2. Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, [Taiyo Yoshioka](#), Makoto Hanesaka, Tran Hai Ninh, [Kohji Tashiro*](#), Hye Jin Jeon, Kwang Bok Choi, Hak Seung Jeong, Hyun Hoon Song, Moon Hor Ree, “Microscopically-viewed relationship between the chain conformation and ultimate Young's modulus of a series of arylate polyesters with long methylene segments”, *Polymer* 2014, **55**, 1799-1808.

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.058

3. [Kohji Tashiro*](#), Hiroko Yamamoto, [Taiyo Yoshika](#), Tran Hai Ninh, Masafumi Tasaki, Shigeru Shimada, Takeshi Nakatani, Hiroyuki Iwamoto, Noboru Ohta, Hiroyasu Masunaga, “Hierarchical Structural Change in the Stress-Induced Phase Transition of Poly(tetramethylene terephthalate) As Studied by the Simultaneous Measurement of FTIR Spectra and 2D Synchrotron Undulator WAXD/SAXS Data”, *Macromolecules* 2014, **47**, 2052-2061.

DOI: 10.1021/ma402041r

4. Masafumi Tasaki, Hiroko Yamamoto, [Taiyo Yoshioka](#), Makoto Hanesaka, Tran Hai Ninh, [Kohji Tashiro*](#), Hye Jin Jeon, Kwang Bok Choi,

Hak Seung Jeong, Hyun Hoon Song, Moon Hor Ree, "Crystal structure analyses of arylate polyesters with long methylene segments and their model compounds on the basis of 2-D X-ray diffractions and infrared progression bands", *Polymer* 2014, **55**, 1228-1248.

DOI: 10.1016/j.polymer.2014.01.024

〔招待講演〕 (計 1 件)

1. 吉岡太陽, "再生シルクフィブロインの配向制御 -湿度応答型アクチュエータへの応用-", 農業生物資源研究所主催 第 8 回フィブロイン・セリシンの利用研究会, 2014 年 03 月 04 日, 東京.

〔学会発表〕 (計 8 件)

1. 吉岡太陽, 田代孝二, "周期的乾湿変化過程での伸縮応力、広角小角 X 線散乱・時分割同時測定に基づく再生シルクフィブロインおよびポリビニルアルコール配向試料の可逆的応力発現と構造変化の相関解明", 第 62 回高分子討論会, 2013 年 09 月 11-13 日, 金沢.

2. 田崎政文, 山元博子, 吉岡太陽, 田代孝二, "長いメチレン連鎖を有するアリレート型ポリエステル結晶構造と極限ヤング率との関わり: 結晶弾性率の実験ならびに理論計算に基づく考察", 第 62 回高分子討論会, 2013 年 09 月 11-13 日, 金沢.

3. 田代孝二, 山元博子, 吉岡太陽, 桜井孝至, 増永啓康, "透過赤外、放射光広角小角 X 線散乱同時測定に基づく PTMT-PTMO マルチブロック共重合体エラストマーの張力誘起結晶相転移と高次構造変化との相関解明", 第 62 回高分子討論会, 2013 年 09 月 11-13 日, 金沢.

4. 吉岡太陽, 田代孝二, "二重配向ポリビニルアルコール高次構造に著しい影響を及ぼす吸収水の効果", 平成 25 年度繊維学会秋季研究発表会, 2013 年 09 月 06 日, 名古屋.

5. Taiyo YOSHIOKA, Kohji TASHIRO, "Reversible Structure Change and the Related Stress Generation of Uniaxially- or Doubly-Oriented Poly(vinyl alcohol) Induced by Cyclic Humidity Change under Fixed-end Condition", Third International Conference: Frontiers in Polymer Science, 21-23 May 2013, Barcelona (Spain).

6. 吉岡太陽, 田代孝二, "固定端乾湿変化に伴う一軸および二重配向 PVA および再生シルクフィブロインの可逆的構造変化と応力発現に関する研究", 第 62 回高分子学会年次大

会, 2013 年 05 月 30 日, 横浜.

7. 田代孝二, 山元博子, 吉岡太陽, 中村晃, "赤外スペクトル・WAXD・SAXS 同時測定に基づくポリエチレン等温結晶化過程におけるメルト-六方晶-斜方晶の構造発展ルート検出", 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 05 月 30 日, 横浜.

8. 吉岡太陽, 田代孝二, Andreas K. SCHAPER, "伸びきり鎖結晶からなる電界紡糸ナノ繊維の作製: ポリエチレンナノ繊維の配向制御", 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 05 月 30 日, 横浜.

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉岡 太陽 (YOSHIOKA, Taiyo)
豊田工業大学・工学研究科・嘱託研究員
研究者番号: 90596165

(2)研究分担者

田代 孝二 (TASHIRO, Kohji)
豊田工業大学・工学研究科・教授
研究者番号: 60171691

(3)海外研究協力者

Andreas K. SCHAPER
(ドイツ) マールブルク大学・材料科学センター・研究室長