

電界紡糸によるポリフッ化ビニリデンナノファイバの 固体 ^{19}F MAS NMR 法を用いた結晶構造解析

東工大院理工 ○滝上 義康・黒木 重樹・松本 英俊・谷岡 明彦・安藤 慎治

【緒言】ポリフッ化ビニリデン(PVDF)の結晶多形は、これまでも各種の構造解析法の対象とされ、さらに特定の結晶形が強誘電性を示すことから結晶構造制御が重要である。Nasir [1]らは電界紡糸法により PVDF をナノファイバ化することで、強誘電性を示す β 晶が優先的に得られることを報告している。本研究では半結晶性高分子の電界紡糸に有用な知見を得るため、PVDF ナノファイバの結晶構造について調べるとともに、溶液中での分子鎖の凝集状態とナノファイバの固体構造の關係に着目して解析を行った。

【実験】ナノファイバは、PVDF ペレット (クレハ, KF-1100)の N,N -ジメチルアセトアミド(DMAC)溶液(18~28 wt%)を調製し、電圧 15 kV、電極間距離 15 cm、流量 0.010~0.002 ml/min の条件下で電界紡糸法により調製した。なお PVDF/DMAc 溶液は電界紡糸の前に 50~60℃にて数時間攪拌を行った。温度を記していない試料は室温にて電界紡糸を行った。固体 NMR 測定は日本電子 EX-300 (^{19}F 共鳴周波数 282.65 MHz)を用い、MAS 回転数=16 kHz, ^1H デカップリング($\gamma B_1/2\pi=100$ kHz), 温度可変条件にて測定を行った。

【結果と考察】シリッジ流量 0.005 ml/min で PVDF 溶液 (26 wt%) から調製したナノファイバの DSC 曲線を Fig. 1 に示す。1st run では 50~60℃付近に幅広な吸熱ピークが観察されるが、2nd run では結晶融解に対応する吸熱ピークのみが 173℃に観察される。前者はバルク PVDF を熱処理した場合に観察される低温結晶化の吸熱ピークに類似している[2]。ナノファイバ調製から DSC 測定まで熱処理はしていないため、これは PVDF 溶液中で形成された微結晶あるいは凝集構造に起因すると推定される。特に、電界紡糸前に PVDF 溶液を 50~60℃にて加熱・攪拌を行っていることから、溶液中に存在した微結晶が電界紡糸の際にも溶解せず残したため、DSC 低温側に吸熱ピークが観測された可能性がある。

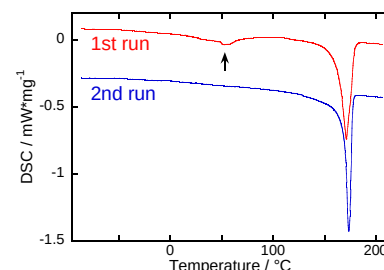


Fig. 1 DSC thermograms of PVDF nanofiber prepared by electrospray deposition of DMAc solution (26 wt%).

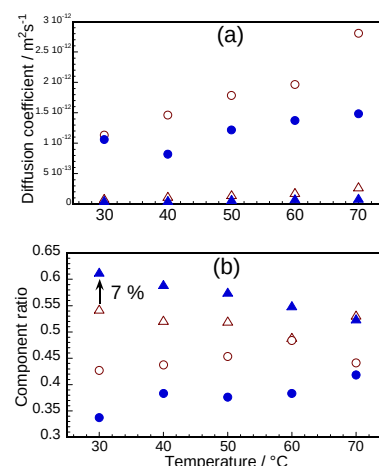


Fig. 2 Temperature dependences of (a) diffusion coefficients and (b) component ratios for DMAc solution of PVDF at 18 wt% (Δ : slow diffusing component, $\circ$: fast diffusing component) and 26 wt% ($\blacktriangle$: slow diffusing component, $\bullet$: fast diffusing component).

Solid state ^{19}F MAS NMR Characterization of the Crystalline Structure of Polyvinylidenefluoride Nanofiber Fabricated by Electrospray Deposition

Yoshiyasu Takiue, Shigeki Kuroki, Hidetoshi Matsumoto, Akihiko Tanioka, and Shinji Ando (Department of Chemistry of Materials Science, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S1-21, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan) Tel: +81-3-5734-2889, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: ytakiue@polymer.titech.ac.jp

Keyword: Polyvinylidenefluoride, Crystalline structure, Electrospray deposition, Nanofiber, ^{19}F MAS NMR

Summary: The crystalline structure of polyvinylidenefluoride (PVDF) nanofiber prepared by electrospray deposition (ESD) of DMAc solution associated with the chain dynamics of PVDF in solution have been investigated using ^{19}F NMR spectroscopy with aid of thermal analysis. DSC thermogram of nanofiber showed an endothermic peak at 50~60°C for the 1st run, and NMR diffusion measurements of ^{19}F nucleus exhibited slow and fast components. The endothermic peak and the slowly diffusing component are attributable to small crystallites or aggregates formed in PVDF/DMAc solution. A series of PVDF nanofiber were prepared by ESD with varying the concentration of PVDF. With increasing the concentration, the degree of crystallinity was not appreciably varied, whereas the content of β -crystalline component was significantly increased, which is due to the strong shear stress induced by ESD process. It can be concluded that ESD is a useful and versatile method to control the crystalline structure of PVDF.

PVDF 溶液中の微結晶の動力学を解析するため、 ^{19}F 核の拡散移動挙動を溶液 ^{19}F NMR にて測定した。PVDF/DMAc 18 wt%, 26 wt%での拡散係数と成分比の温度依存性を Fig. 2 (a), (b) に示す。どちらの濃度でも速い拡散成分(○, ●)と遅い拡散成分(△, ▲)が観察され、それぞれ溶媒中に孤立状態で分散している PVDF 鎖と微結晶として分散している PVDF に対応すると推測される。Fig. 2 (b) において 26 wt% は 18 wt%に比べて 60°C 以下での結晶分率が約 7 %高いことも上記の推測を支持している。

さらに溶液状態での PVDF の構造を調べるため、高い運動性を有する成分を検出する ^{13}C PST/MAS NMR 測定を行った。粉末の PVDF 及び 18 wt%, 26 wt%溶液のスペクトルを Fig. 3 に示す。溶液では $-\text{CH}_2-$ に帰属される 44 ppm の singlet 信号と、 $-\text{CF}_2-$ に帰属される 121 ppm を中心とした triplet 信号(^1H のみデカップルのため)が観察された。これら PVDF 由来の信号は粉末スペクトルでも幅広い信号として確認できる。溶液スペクトルの強度は $-\text{CF}_2-$ の最も先鋭な信号で規格化した。高濃度の 26 wt%では 120 ppm を中心とした粉末の $-\text{CF}_2-$ 信号に似た幅広い信号が観測されるが、この信号は 26 wt%溶液においてバルクに近い運動性の(すなわち運動性の遅い) PVDF 鎖が存在することを示唆している。このことは Fig. 1 で推定された溶液中での微結晶の存在とも符合する。

次に 26 wt%溶液を 40°C に保ち、流量を 0.010, 0.005, 0.002 ml/min と変化させてナノファイバを作製した。得られた試料の SEM 像を Fig. 4 に示す。流量が低くなるにつれビーズ量が明らかに減少し、形態の揃ったナノファイバが得られた。流量 0.002, 0.005, 0.010 ml/min にて作製した試料の ^{19}F MAS NMR スペクトルを Fig. 5 に示す。低流量の 0.002 ml/min では α 晶に帰属される -79 ppm の信号が消失し、 β 晶に帰属される -93 ppm の信号強度が増加している、このことから(ビーズ形状でない)ナノファイバ中では *all-trans* コンホメーションの β 晶が主成分である。電界紡糸法を用いてナノファイバを作製する際、ビーズが形成される条件下では α 晶が主成分となるが、均一なファイバが形成される条件下ではシリンジのノズルにて強いせん断応力がかかり、分子鎖が繊維軸方向に延伸されるため β 晶が主成分になると考えられる。

最後に、ナノファイバ中の結晶分率の溶液濃度依存性を Fig. 6 に示す。これらの試料は均一なファイバを作製するため、流量を 0.002 ml/min に固定し、溶液温の調整を行った。結晶化度は 53~56%となり、明確な濃度依存性を示さなかったが、結晶分率は、濃度増加に伴って β 晶が徐々に増加するものの、最高濃度である 28 wt%では逆に β 晶の分率が減少している。SEM 像より 28 wt%から得られたナノファイバでは径の増加が観測されたことから(図に SEM 像は示していないが、ファイバ径は 26 wt%で 200~600 nm, 28 wt%で 400~700 nm であった)この原因を考えると、ファイバ中心部の分子鎖に十分なせん断応力がかからず、 α 晶が増加し β 晶分率が減少したと説明できる。

【文献】 [1] M. Nasir, *et al.*, *J. Polym. Sci. B* **2006**, 44, 779. [2] M. Neidhöfer, *et al.* *Polymer* **2004**, 45, 1679.

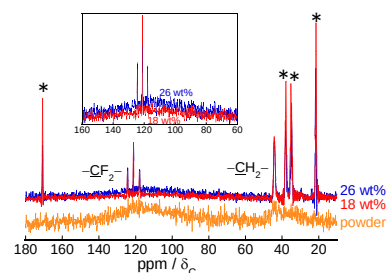


Fig. 3 ^{13}C PST/MAS NMR spectra of DMAc solution (26 and 18 wt%) (*DMAC signals) and powder of PVDF.

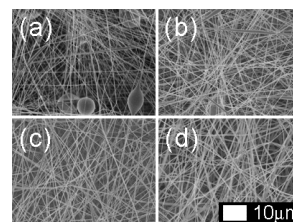


Fig. 4 SEM images of PVDF nanofiber prepared with the feed rate of 0.010 ml/min at (a) ambient temperature and (b) 40°C , (c) with 0.005 ml/min at 40°C , and (d) with 0.002 ml/min at 40°C .

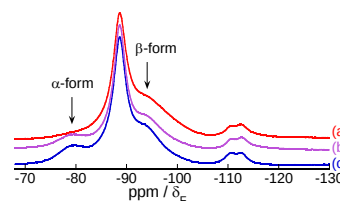


Fig. 5 ^{19}F MAS NMR spectra of PVDF nanofiber prepared with the feed rates of (a) 0.002, (b) 0.005 and (c) 0.010 ml/min.

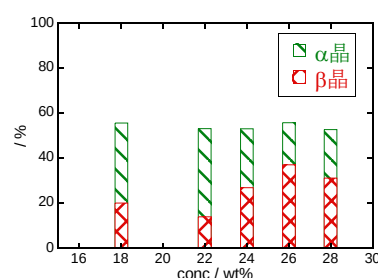


Fig. 6 Variations of the crystalline components in PVDF nanofiber estimated by ^{19}F MAS NMR spectra. The nanofibers were prepared from DMAc solutions with different concentrations.