

エレクトロスピンニング法によるポリイミドナノファイバーの 作製とその細径化

首都大学東京大学院 都市環境科学研究科 分子応用化学域 川上研究室
○新井 拓磨、田中 学、川上 浩良

要旨

ポリイミドナノファイバーの細径化を目指すために、エレクトロスピンニング法のパラメータである溶液の電気伝導度に着目した。電気伝導度を増加させる手法として、ポリマー溶液に有機塩としてテトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)を添加した。エレクトロスピンニングパラメータの最適化により、直径 50nm 以下の極細ポリイミドナノファイバーの作製に成功した。

1. 緒言

ナノファイバーはナノオーダーの直径を有し、マイクロファイバーでは示すことがない三大効果、すなわち超比表面積効果、ナノサイズ効果、超分子配列効果を発現することが知られている[Ref. 1]。同重量あたりナノファイバーの表面積がマイクロファイバーの数千倍となることを超比表面積効果と呼び、この特性により優れた分子認識性や吸着特性を示す。ナノサイズ効果は、ファイバーがナノオーダーの直径を有することで光透過や圧力損失の軽減など特異な光学特性や流体特性を示すことを意味する。超分子配列効果は、ナノファイバー形成時の延伸現象によりナノファイバー内でポリマー鎖がファイバー軸方向に配向する効果であり、ポリマー鎖の配向による力学的・熱的・電気的特性の向上が報告されている[Ref. 2-4]。これら三大効果はいずれも直径に依存しており、ナノファイバーの性能向上には、ナノファイバーの細径化が必要不可欠である。

エレクトロスピンニング法は、容易にナノファイバーが作製可能な手法である(Fig.1)。ポリマー溶液とコレクター間に高電圧を印加し、溶液の表面張力に静電引力が上回った時にポリマーJetが噴出し、コレクターに到達するまでにJetにかかる二つの力によりナノファイバーを形成する。第一の力は静電反発であり、静電反発はJetの分裂を促し、Jetが分裂することでファイバーの直径は減少する。第二の力は静電引力であり、この力によりファイバーは伸長する。これらのことから、ポリマー溶液中の静電反発を増加させることが可能であればナノフ

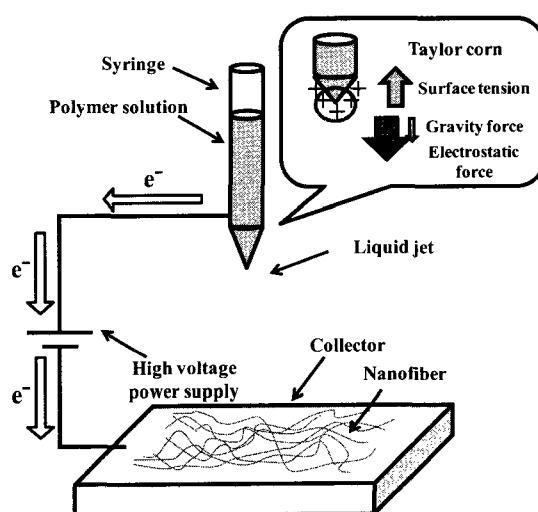


Fig. 1 Diagram of the electrospinning method.

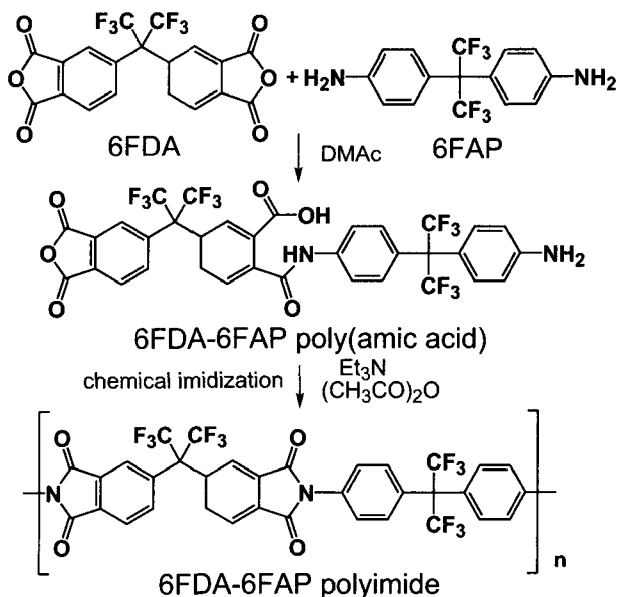
ファイバーの細径化ができることが予想される[Ref. 5]。

そこで本研究では、ポリマー溶液に有機塩(TBAB)を加えることでポリマー溶液の電気伝導度を増加させ、静電反発の増加を促し、この溶液をエレクトロスピンニングすることでナノファイバーの作製を行った。ナノファイバーの直径・形態は走査型電子顕微鏡(SEM)により評価した。

2. 実験

2.1. 6FDA-6FAP の合成 (Scheme 1)

2,2-bis(3,4-carboxyphenyl)hexafluoropropane (6FDA), 2,2-diaminodiphenyl hexafluoro-propane (6FAP)はセントラルガラスより購入し、6FDA は昇華法、6FAP は再結晶法により精製した。窒素フローした三つ口フラスコに 6FAP (6.04 g, 18 mmol)を入れ減圧蒸留により精製した DMAc (60 mL)を加えて 6FAP が完全に溶けるまで攪拌した。続いて 6FDA (8.03 g, 18 mmol)を加え、更に DMAc (42 mL)を加えた。この反応溶液を室温で 6 時間程度攪拌し各種分子量のポリアミック酸を得た。



Scheme 1. Synthesis of 6FDA-6FAP.

得られたポリアミック酸の脱水・閉環反応を行うため、触媒として無水酢酸(8.6 mL)とトリエチルアミン(12.6 mL)を1秒に1滴ほどの速度で滴下した。約12時間攪拌した後、貧溶媒を用いて反応溶液の沈殿処理を行った。得られたポリマーを150℃で15時間真空乾燥し、 $^1\text{H-NMR}$ 、FT-IRより構造解析、GPCより分子量を測定した。

2.2. エレクトロスピンニング

合成したポリイミドをDMFに溶解させ(2-20wt%)、一日攪拌しポリマー溶液を調製した。調製したポリマー溶液を印加電圧30 kV、溶液流量2.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、コレクター間距離15 cmの条件でエレクトロスピンニングを行った。作製したナノファイバーの直径・形態をSEMにより評価した。

2.3. 塩添加したポリマー溶液のエレクトロスピンニング

合成したポリイミドと種々の量のTBABをDMFに溶解させ、二日攪拌しポリマー溶液を調製した。調製したポリマー溶液を印加電圧30 kV、溶液流量2.0 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、コレクター間距離15 cmの条件でエレクトロスピンニングを行った。作製したナノファイバーの直径・形態をSEMにより評価した。

3. 結果と考察

3.1 ^1H -NMR、GPC 結果

^1H -NMR、FT-IR より目的のイミド閉環体構造の形成を確認し、GPC 測定より分子量 $M_w = 1.7 \times 10^5 - 5.5 \times 10^5$ の高分子量体であることを明らかにした。

3.2 ファイバー径の分子量依存性

Fig.2 にナノファイバー直径に与える分子量の影響を示す。Fig.2 から分子量の増加に伴い作製されたナノファイバー直径は減少した。これは分子量の増加によりポリマー溶液中のポリマーのからみ合いが増加したため、低ポリマー濃度において溶液粘度の減少が見られ、結果得られたナノファイバーの直径が減少したと考えられる。

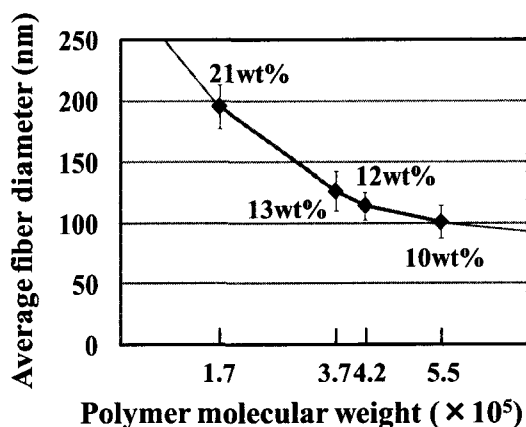


Fig. 2 Effect of polymer molecular weight on diameter of nanofiber.

3.2 塩添加ポリマー溶液のエレクトロスピンニング

Table 1 に TBAB 添加量によるナノファイバー直径の影響を示す。TBAB 添加量 0.1wt% のときに最大の効果(最小ファイバー径 98 nm)を示した。ナノファイバー直径が添加量に依存しない理由として、溶液の電気伝導度の増加に伴う溶液粘度の増加が考えられる。溶液粘度の増加はファイバーを分裂させにくくするため、電気伝導度の効果を打ち消してしまい、ナノファイバー直径の減少が観察されなかったと考えられる。

Table 1. Effect of TBAB concentration on diameter of nanofiber.

TBAB concentration (wt%)	Fiber diameter (nm)
0	186
0.1	98
0.5	149
1.0	155
2.0	151
3.0	152

Fig.4 に作製したナノファイバーの SEM 画像を示す。装置パラメータの最適化、分子量の最適化、TBAB 添加量の最適化により、最終的に 46 ± 5 nm の極細ポリイミドナノファイバーが作製された。

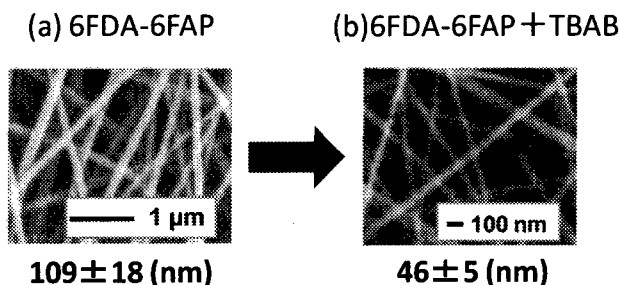


Fig. 4 SEM images of 6FDA-6FAP nanofiber (a) without TBAB and (b) with TBAB.

4. 結論

本研究では、ポリイミドナノファイバーを作製するためにエレクトロスピニング法を用いた。エレクトロスピニングにおいてポリマーの分子量の増加は、ナノファイバー直径を減少するパラメータであることが明らかとなった。またさらなる細径化を目指し、ポリマー溶液の電気伝導度を増加させるために有機塩であるテトラブチルアンモニウムブロマイド(TBAB)を用いた。TBAB 添加量は 0.1wt%のときに最大の効果を示し、エレクトロスピニングパラメータの最適化により最終的に 46 ± 5 nm の極細ポリイミドナノファイバーの作製に成功した。

参考文献

1. 本宮達也『図解よくわかるナノファイバー』日刊工業新聞社 (2006).
2. M. Kotaki, *SEN'I GAKKAISHI*, **66**, 398-403 (2010).
3. Z.-M. Huang, Y.-Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, *Compos. Sci. Tech.*, **63**, 2223–2253 (2003).
4. T. Tamura and H. Kawakami, *Nano Lett.*, **10**, 1324–1328 (2010).
5. S. Fukushima, Y. Karube and H. Kawakami, *Polym. J.*, **42**, 514-518 (2010).