

## 極小角 X 線散乱による高分子ナノファイバーの荷電紡糸過程の直接観測 In-situ Experiment of Ultra-Small-Angle X-ray Scattering on Electrospinning Process of Polymer Nanofiber

谷口 信志, 船城 健一, 靄野 吉弘, 平岡 真希子, 橋本 香菜, 小田 勝二,  
福島 靖憲, 西村 浩和, 村瀬 浩貴

Nobuyuki Taniguchi, Kennichi Funaki, Yoshihiro Tsuruno, Makiko Hiraoka, Kana Hashimoto, Shoji Oda,  
Yasunori Fukushima, Hirokazu Nishimura, Hiroki Murase

東洋紡績株式会社  
TOYOBO CO., LTD.

荷電紡糸法によるナノファイバー生成プロセスの極小角 X 線散乱による直接観測を試みた。荷電紡糸機を実験ハッチ内に設置し、散乱光の観測を試みたものの、散乱強度が非常に弱く、試料由来の散乱を観測することはできなかった。ナノファイバーの観測では、繊維径が揃っている場合には高次ピークに渡る散乱が観測された。細い棒のモデルを用いて解析したところ、棒の直径と SEM 写真で測定した繊維径は概ね一致し、荷電紡糸によるナノファイバーサンプルの観測にも、放射光が有効であることが今回初めて示された。

キーワード： ナノファイバー、繊維、ソフトマテリアル、極小角 X 線散乱、その場観察

### 背景と研究目的：

直径が数 100 から数 10nm の繊維はナノファイバーと呼ばれ、近年活発に研究が行なわれている。ナノファイバーは、高分子溶液に数 10kV の電圧を印加し、クーロン力によって溶液が繊維状に引き伸ばされる現象を利用した方法（荷電紡糸）によって作られる[1]。荷電紡糸過程において繊維径が nm レベルまで低下するメカニズムは諸説存在しているものの現在でも明確になっていないため、製造パラメータは経験に頼っているのが現状である。荷電紡糸過程では、ナノファイバーの繊維径は数 10 $\mu$ m から数 10nm まで変化するため、高速度カメラを備えた顕微鏡システムを用いても、可視光を使用する限り、その全過程を追跡することはできない。そこで、荷電紡糸による細化過程を極小角 X 線散乱にて解析することを試みることにした。紡糸工程で起こる変化を解析することでできれば、繊維径の減少モードを知ることができ、荷電紡糸過程の原理につながる。その結果、工業化への基盤が整うことが期待される。

### 実験：

実験は、シリンジ型荷電紡糸機を BL19B2 の第二ハッチ、ディテクターを第三ハッチに設置することによって実施した。ビームの波長は 18keV(0.689 Å)、試料-ディテクター間距離は 38.4m、検出器には Pilatus((株)リガク)を使用した。

紡糸溶液としては、ポリビニルアルコール(PVA) (和光純薬(株)、平均重合度 1500~1800、けん化度 78~82 mol%) 8wt%水溶液を用いた。

これとは別に、ナノファイバーそのものの観測も実施した。上記と同じ PVA の水溶液 (8wt% および 10wt%)、並びにポリアクリロニトリル(PAN)/ジメチルアセトアミド(DMAc) 8wt%溶液の荷電紡糸から得られたナノファイバーについても、測定を実施した。

### 結果および考察：

荷電紡糸を実施しながら、ノズルとコレクター間に形成中の繊維に放射光を照射し、試料からの散乱光検知を試みた。しかし散乱強度が非常に弱く、空気散乱を最小にする努力（ノズルからの溶液吐出量アップ、荷電紡糸機へのヘリウムガス導入など）を実施したものの、サンプル由来の散乱を観測することはできなかった。荷電紡糸の過程を直接観測するためには、さらにバックグラウンドの散乱を低減すること、より明るい光源を利用するなどの工夫が必要であることが明

らかとなった。今後の検討課題としたい。

今回は、荷電紡糸過程の繊維を直接(in-situ)で観測することは成功しなかったが、紡糸後の繊維の繊維径を極小角 X 線散乱で解析できることを ex-situ で確認しておくことは、今後の検討の為に必要である。紡糸後のナノファイバーの測定結果について、ナノファイバーの SEM 写真を図 1 に、それぞれの極小角 X 線散乱プロファイルを図 2 に示す。繊維径の揃った試料 (PVA 8wt%水溶液、PAN 8wt%溶液) では高次に渡る鋭いピークを観測し、繊維径バラツキの見られる試料ではなだらかな散乱カーブが得られた。これは、繊維径が揃っていないため、各ピークの散乱がブロードになったためである。

図 2 を見ると、散乱ピークは、散乱ベクトル  $q$  ( $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ;  $\theta, \lambda$  はそれぞれサンプル中の散乱角と波長) 約  $0.02\sim 0.1\text{nm}^{-1}$  の範囲において高次まで持続して観察される (PVA 8wt%では 5 次まで)。今回用いたナノファイバーの繊維径は数 100nm 台であることから、繊維径を  $d$  とすると、これらの散乱ピークは  $1/d$  よりも広角側に位置している。従って、これらの散乱ピークはサンプル界面を反映した領域となる。SEM 写真からもわかるように、ナノファイバー表面は概ね平滑であるため、散乱強度  $I$  の  $q$  依存性は  $-4$  乗となり、Porod 則に従っていることがわかる。ピークの鋭さは繊維径のバラツキを反映している。

散乱プロファイルの小角側のデータについて、Gunier プロットによる解析を行なった。細い棒のモデルを用いて棒の直径を算出したところ、PVA(8wt%)からの試料では 551nm、PAN(8wt%)からの試料では 322nm となった。当該サンプルの SEM 写真(10000 倍)から繊維を 20 本ランダムに抽出して計測した平均繊維径はそれぞれ 480nm および 308nm であった。いずれの場合も若干のずれがあるものの、概ね近い値となっている。即ち、ナノファイバーの繊維径が放射光で解析可能であることが示された。

#### 今後の課題：

荷電紡糸によるナノファイバーサンプルの観測にも、放射光が有効であることが今回初めて示されたので、今後の有効活用が望まれる。一方、紡糸過程の in-situ 観測には、紡糸空間中のサンプル量の抜本的増大が望まれる。これには異なった紡糸装置の利用等が必要である。また、より明るい光源の利用も有効と推定される。

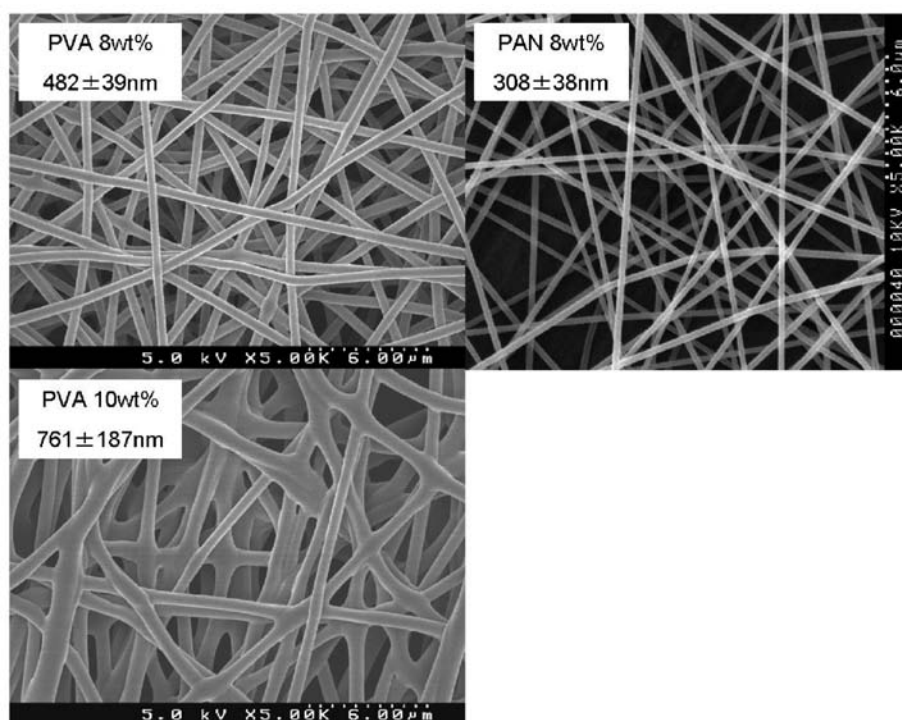


図 1：観察に用いたナノファイバーサンプルの SEM 写真

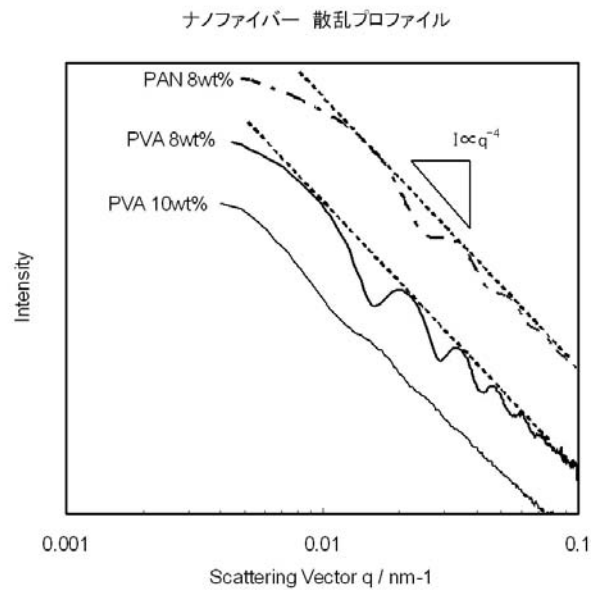


図 2 : ナノファイバーサンプルの散乱プロファイル

**参考文献 :**

- [1] 山下 義裕 「エレクトロスピンニング最前線—ナノファイバー創製への挑戦—」, 繊維社(2007)