

## 研究論文

## 取扱性向上を目的とした無機系ナノファイバーのナノ構造最適化

行木啓記\*1

## Development of Nano-structure Controlled Flexible Inorganic Nanofiber for Improvement of Its Handling

Hirofumi NAMEKI\*1

Mikawa Textile Research Center\*1

無機系ナノファイバーの欠点である脆さを克服すべく、ナノ構造を設計し可撓性および柔軟性を付与した酸化チタンナノファイバー合成を検討した。電界紡糸処理によりシート状として得られた試料は柔軟性を有しピンセットで掴み振り回しても破損しにくく、通常の酸化チタンナノファイバーとは異なった。SEM 観察では、試料は繊維状構造ではなく、塊相を不定形相が三次元的に繋いでいる構造が確認された。この相分離を抑制し目的となる繊維構造を実現させるため、EDX 局所分析により対策を考察した。

## 1. はじめに

ナノファイバーは特異な性質を有することから、各種工業製品への応用が期待されている。酸化物等のナノ無機繊維で構成される無機系ナノファイバーも、触媒やフィルターへの応用が検討されている。しかし無機物は可撓性、柔軟性に極めて乏しいことから、無機系ナノファイバーについてはピンセット掴む等ですら破損してしまい、単独でシート状として取り扱うことが困難である。そのため、このことが無機系ナノファイバーの実用化への大きな障壁となっている。

ナノファイバーに限らず無機系材料全般としての脆い原因としては、多結晶から構成されているためにそれを繋ぐ粒界が強度的に弱く、破壊の拠点となるためと考えられている<sup>1,2)</sup>。これを克服するため、意図的に粒界に不純物を析出させる<sup>3)</sup>、粒界不定相の結晶化<sup>4)</sup>、粒子どうしをカップリング剤で繋ぐ<sup>5,6)</sup>など、粒界構造のコントロールに関する研究がなされている。

本研究では、粒界(粒子間)構造をコントロールし、可撓性、柔軟性を付与することで脆さを克服、取扱性を向上させ、応用範囲を飛躍的に広げた無機系ナノファイバーの開発を試みた。無機系ナノファイバーとして、著者らは独自の方法で多孔質酸化チタンナノファイバーを製作し、粉末状微粒子高活性酸化チタンと同レベルの光触媒性能を確認している<sup>7)</sup>。そこで本研究ではこの多孔質酸化チタンナノファイバーをターゲットとし、柔軟性を有するマトリックス材で酸化チタン粒子を繋ぐことで柔軟性の向上を試みることにした(図1)。このマトリックス物質として、無機系で耐熱性を有し柔軟性に優れたシ

リコン系のポリジメチルシロキサン(PDMS)を選択した。酸化チタンの表面は基本的に水酸基(OH)で覆われているとされ、PDMS末端のOHと脱水縮合反応が期待される。ただしこの場合、粒子間結合の一部では水素結合を形成すると考えられ、熱的あるいは強度的に共有結合から構成された粒子・マトリックス生成物よりも不利と考えられる。共有結合でPDMSマトリックスと粒子とを繋ぐため、ここではアルコキシド(チタンテトライソプロポキシド(TTIP)あるいはテトラエトキシシラン(TEOS))も用いることとした。

実際の手法としては、まず良好なマトリックス相の合成を検討、最適化されたマトリックス相の合成条件を基に、酸化チタンとの複合化を検討、最終的な柔軟性酸化チタンナノファイバーの合成を目指すこととする。

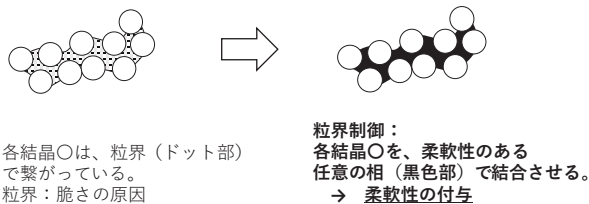


図1 ナノファイバーへの柔軟性付与イメージ

## 2. 実験方法

## 2.1 試料合成

## 2.1.1 マトリックス相合成

所定量のPDMSと溶媒を混合、そこへTTIPまたはTEOSを添加、アルコキシドがTEOSの場合には濃硝酸を添加し攪拌した。

\*1 三河繊維技術センター 産業資材開発室

### 2.1.2 酸化チタン粒子-マトリックス相による柔軟性酸化チタンナノファイバー合成

PDMSのテトラヒドロフラン(THF)溶液に対し、所定量のTEOSを加え、次に濃硝酸を滴下(滴下量は後述)、48時間攪拌した。そこへ酸化チタンスラリー(TKD)(テイカ(株)製TKD701 アナターゼ微結晶分散(結晶子径6nm)、濃度17wt%イソプロパノール(IPA)分散溶液)を添加、30分間攪拌後所定量のTTIPを加えた。溶液をさらに48時間攪拌した後、電界紡糸処理を行った。

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 マトリックス相の検討

まず、粒子を入れないマトリックス相のみの合成を検討した。PDMSとTTIPあるいはTEOSとの反応については、水系での反応が報告されている<sup>8)</sup>。溶媒に水が含まれていると、アルコキシドどうしの重合とポリマー-アルコキシドの反応が同時に起こりうる。本研究では、より優れ安定した力学的特性発現を考慮し、PDMSとアルコキシドとの効率的な結合を介した化合物合成を行うこととするため、有機溶媒系で反応させることとした。PDMSとTTIP、TEOSとを有機溶媒中で反応させた報告はほとんどなく、まず両者の反応から検討を行った。

#### 3.1.1 PDMS-TTIP 系でのマトリックス相合成

PDMSとアルコキシドとしてチタン系であるTTIPとの反応結果について表1に示す。#1はアセチルアセトンなしの系で、PDMSとTTIPとを混合すると速やかに反応し、液相とゲル相との分離状態となった。この液相は、余剰TTIPあるいは生成物のIPAと考えられる。結果より両者の速やかな架橋反応が確認できたが、単純に混ぜただけでは反応が速すぎて即ゲル化し、以降の工程が継続不能となった。そこで反応抑制剤としてアセチルアセトンをTTIPへ加え、この混合溶液をPDMSへ添加した。アセチルアセトンが少ない場合は(#2)、黄色溶液となり一部がゲル化した。黄色液体はアセチルアセトンとTTIPとの錯体と考えられPDMSとのゲル化に寄与しないTTIPがアセチルアセトンと反応したと考えられる。#3は無色透明な溶液状であることから、TTIPは主としてPDMSと相互作用を及ぼし、アセチルアセトンとの錯体は比較的少ないと推定される。#4については#3と比較してPDMS量に対するTTIP量が多く、PDMSと相互作用を及ぼしあっていない余剰のTTIPがアセチルアセトンと錯形成して黄色を呈したと考えられる。#2と#3とではPDMSとTTIPとの量関係は同じであるが、#3が均一溶液となったのは、#2ではTTIP量に対しアセチルアセトンが少ないため錯形成しないTTIPが溶液中に存在し、これがPDMSと反応

し即ゲル化したと考えられる。

表1 PDMSとTTIPとの反応結果

	PDMS	TTIP	アセチルアセトン	
	/mL	/mL	/mL	
#1	3.0	0.15	—	ゲル化、相分離
#2	3.0	0.15	0.05	黄変、ゲル化、相分離
#3	3.0	0.15	0.10	透明溶液、均一
#4	1.5	0.15	0.10	黄色溶液、均一

#3と#4の試料について、アセチルアセトン沸点以上である150℃にて2時間加熱乾燥したところ、いずれも無色透明なゴム状生成物が得られた。これは加熱によりアセチルアセトンが揮散し、アルコキシドが架橋して三次元構造を形成したためと考えられる。このゴム状生成物は指で丸めることができるなど粘土状であるが、丸めたものを静置するとゆっくりと潰れるように変形した(図2)。

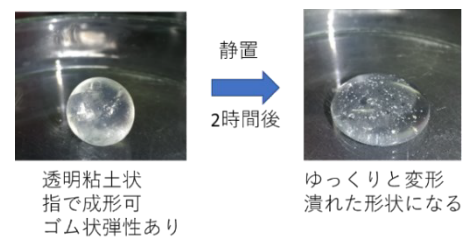


図2 PDMS-TTIP 反応生成物の様子

このことから、PDMS-TTIP生成物は柔軟性を必要とする本研究でのマトリックスの性能に適していると考えられた。そこで#3の溶液を用いて電界紡糸を行った。紡糸時ノズルの先から糸状生成物がターゲットに飛ぶ状態にはなったが、ターゲットに付着した生成物是不織布状ではなくマット状となった。これはファイバー状であったものがターゲット上で変形し潰れ、一体化することでマット状になったと考えられる。以上より、PDMS-TTIPは優れた柔軟性は有しているものの、ゆっくりと変形するため形状が固定できず不適と判断された。

#### 3.1.2 PDMS-TEOS 系でのマトリックス相合成

次にアルコキシドとしてTTIPの代わりにTEOSを用いて合成を検討した。TEOSはTTIPと反応性が大きく異なり、安定剤等添加しない状態でも加水分解せず、酸あるいはアルカリの存在下で反応する。ただし添加水量が多いと重合が進むので、添加量(滴下量)はTEOS1molに対し最大水4molとなるようにし、酸触媒としてそれに対応した体積量の濃硝酸を添加することとした。反応結果を表2に示す。

表2 PDMS と TTIP との反応結果

	PDMS/mL	溶媒/mL	TEOS/mL	HNO <sub>3</sub> /mL	結果
#5	3.0	3.0(エタノール)	0.2	0.024	白濁→二相分離
#6	3.0	3.0(エタノール)	0.4	0.048	白濁→二相分離
#7	3.0	3.0(エタノール)	0.8	0.096	白濁→二相分離
#8	3.0	3.0(THF)	0.2	0.024	透明
#9	3.0	3.0(THF)	0.4	0.048	透明
#10	3.0	3.0(THF)	0.8	0.096	HNO <sub>3</sub> 添加途中で白濁
#11	3.0	3.0(THF)	0.8	0.048	透明

溶媒としてはエタノールまたはTHFを用いた。エタノール溶媒の場合(#5-7)、酸添加前は均一透明であったが、酸添加後速やかに白濁し、さらに静置すると透明な液相の二相分離となった。溶媒がTHFの場合(#8,9)、酸添加後も二相分離せず均一な状態であった。この結果からは、溶媒がエタノールでもTHFでもPDMSとTEOSとが反応し、反応生成物がエタノールには混合しにくくTHFには良く混合すると考えられる。またTHF溶媒である#10でも白濁したが、エタノールの場合とは異なり二相分離とはならなかった。また、#10から濃硝酸を減らした#11では白濁しなかった。THFの系には水が混合しにくいことから、#10の白濁は濃硝酸に含まれる水が原因と推定される。

均一、透明な溶液試料の得られた#8,9について、反応生成物をPDMS-TTIP系と同様に150℃2時間乾燥させたところ、透明な柔軟性物質が得られた。乾燥試料はPDMS-TTIP系試料のようなゴム状の弾力性は示さず、静置しても変形しなかった。そこで#8,9について電界紡糸を行ったところ、ノズルから溶液が糸として飛ばなかった。これは溶液の粘性不足によるためと考えられる。溶液の粘性を増大すべく加熱し反応を促進させたところ、粘性が急激に増大し即ゲル化したため制御が困難であった。そのため、この系では電界紡糸は不適と判断した。

### 3.2 酸化チタン粒子-マトリックス相による柔軟性酸化チタンナノファイバー合成

3.1の結果から、PDMSとのネットワーク形成のためのアルコキシドとして

- ・電界紡糸に係る粘性制御にはTTIP
- ・変形しない形状安定化にTEOS

の両者を用いることとし、まずPDMSの末端をTEOSで修飾し(TEOS末端)、それと粒子とをTTIPとで結合させる手順で行った。なお、この系にアセチルアセトンを加えると(TTIP1mLあたり0.67mL)、透明なマット状生成物が得られた。これはノズルから出た反応液が紡糸過程で固化していないことを示し、TTIPの反応が抑制されすぎていると判断された。そこでこの系ではアセチルアセトンを添加しないこととした。

各配合比にて合成した結果を表3に示す。組成によってはTTIP添加後ゲル化する場合もあったが、数時間程度で再度溶液となった。粒子凝集が見られた#16以外は粒子分散が損なわれず均一な溶液が得られ、比較的粘性もあったため概ね紡糸処理が可能であった。

得られた電界紡糸試料は柔軟性を有し、ピンセットで持ち軽く振っても切断せず、通常の脆い無機ファイバー試料とは大きく異なる状態であった(#12、図3)。

電解紡糸後の#12,14,17のSEM像を図4に示す。繊維状構造ではなく、塊状相を不定形相が網目状に繋ぐ構造

表3 電界紡糸処理用PDMS、TEOSおよびTTIP系反応溶液の組成

	PDMS/mL	THF/mL	TEOS/mL	HNO <sub>3</sub> /mL	TKD/mL	TTIP/mL	備考
#12	3.0	3.0	0.2	0.024	1.3	0.6	
#13	3.0	3.0	0.2	0.024	3.2	0.6	
#14	3.0	3.0	0.2	0.024	6.4	0.6	
#15	3.0	3.0	0.2	0.024	3.2	1.0	
#16	3.0	3.0	0.2	0.024	6.4	2.5	粒子凝集
#17	3.0	3.0	0.4	0.048	1.3	0.6	
#18	3.0	3.0	0.4	0.048	1.3	0.8	
#19	3.0	3.0	0.4	0.048	1.3	1.2	



図3 紡糸後の#12と通常の酸化チタンナノファイバー

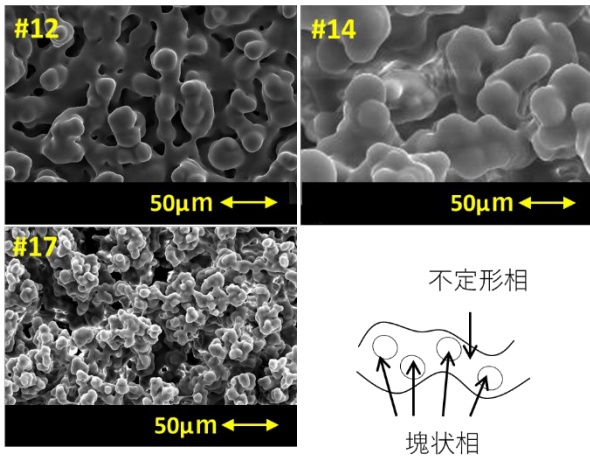


図4 紡糸後の#12,14,17のSEM像

が観察された。

次に不定形相と塊状相に含まれる成分を調べるため、#12のSEM-EDXを用いた点分析を行った(図5)。

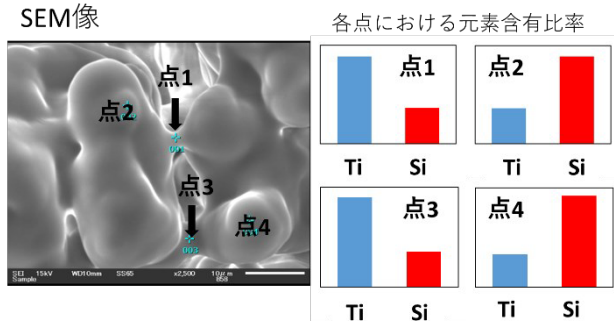


図5 紡糸後の#12のEDX点分析

不定形相(点1、3)、塊状相の上部(点2、4)の計4か所を分析した。その結果、点1および点3はTiが高濃度、点2および点4はSiが高濃度であった。組成成分のうちTiを含む化合物はTTIPおよびTi粒子、Siを含む化合物はPDMSおよびTEOSである。不定形相は全体として網目状に広がっているため、試料の柔軟性からPDMSが含まれていると考えられる。しかし、EDXの分析結果からこの部分はTi成分も多く含まれているので、「PDMSは部分によらず試料全体に含まれているが、Ti成分は塊状部に少ない」と考えられる。このことは、PDMSとTi含有物(酸化チタン粒子あるいはTTIP)との反応生成物が不定形部を形成、余剰のPDMSが塊状となって析出したと推定される。この原因として、PDMSについて、 $\text{TiO}_2$ 粒子との反応性や $\text{TiO}_2$ 分散溶液の溶媒であるIPA

との混合性が関与していると考えられる。

PDMS析出を減らして塊相を少なくすることで、ファイバー構造を実現させることができると考えられるため、次の対策が考えられる。

- ・PDMSと酸化チタン粒子表面との反応促進
- ・酸化チタン粒子分散溶液の溶媒等検討(IPA以外でPDMSと相性の良いトルエン等)。

今後、これら対策を含めた合成条件最適化を行うことでファイバー構造の実現を目指し、柔軟性を有する酸化チタンナノファイバーを得た上で、触媒性能の向上も図り、実用化材料として展開を目指すこととする。

#### 4. 結び

- (1) 無機系ナノファイバーの欠点である脆さを克服すべく、ナノ構造を設計し可撓性および柔軟性を付与した酸化チタンナノファイバー合成を検討した。その結果、電界紡糸処理の生成物はシート状として得られた。この試料は柔軟性を有しピンセットで掴み振り回しても破損しにくく、従来の酸化チタンナノファイバーとは異なった。
- (2) SEM観察では、試料は繊維状構造ではなく、塊相を不定形相が三次元的に繋いでいる構造が確認された。SEMによる局所元素分析から、PDMSとTi含有物(粒子あるいはTTIP)との反応生成物が不定形部を形成、余剰のPDMSが塊状となって析出したと推定される。
- (3) 塊相を減らし不定形相を増やすことで、目的となるファイバー構造に近づくと考えられる。そのためには、カップリング剤と粒子との反応を促進する、酸化チタン粒子の分散状態あるいはそれぞれの相が均一となるような溶媒系の検討などを行っていく必要がある。

#### 文献

- 1) 松永克志, 井誠一郎, 岩本知広, 山本剛久, 幾原雄一: までりあ, **44**, 302(2005)
- 2) ナノファイバー, **67**(2014), (株)東レリサーチセンター
- 3) 河本邦仁: 表面科学, **5**, 61(1984)
- 4) 藤沢良昭, 松末勝利, 高原北雄: 材料, **35**, 1112(1986)
- 5) N. Yamada, I. Yoshinaga, S. Katayama: *J. Ceram. Soc. J.*, **107**, 1160(1999)
- 6) Q. Chen, N. Miyata, T. Kokubo, T. Nakamura: *J. Biomed. Mater. Res.* **51**, 605(2000)
- 7) 行木啓記, 松田喜樹, 渡邊竜也: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **10**, 132(2021)
- 8) Y. Aoki: *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **539**, 363(2011)