

【緒言】

エレクトロスピンニングとは高電圧を用いた紡糸技術である。シリンジ内の高分子溶液または溶融体に高電圧を印加し、接地した収集板との間に発生した静電気力により試料を伸長することで極細繊維の不織布が作製される(Fig.1)。極細繊維の不織布は非常に大きな表面積を持つという特性から高性能フィルターや医学的な応用が期待されているが、一般的に広く研究が行われている溶液エレクトロスピンニングは、溶媒として主に有機溶媒使用するため環境面に劣る。一方で溶媒が不必要な熔融エレクトロスピンニングは、環境負荷、更にはコスト面に優れることが特徴である。しかし溶液よりも粘度の高い溶融体は、作製される繊維が比較的太いことなどから熔融エレクトロスピンニングに関する報告数は非常に少なく、繊維径に対する各種条件の影響の研究もほとんど行われていない。

以前に *Atactic* ポリプロピレンよりも *Isotactic* ポリプロピレンを用いた方が細い繊維が作製されたという結果が報告されている[†]。また、*Isotactic* ポリプロピレンについては熔融粘度が *Atactic* ポリプロピレンよりもはるかに高い場合においても細い繊維が作製されることが本実験室の研究から分かった(Fig.2)。そこで本研究では、その要因として結晶化度、さらに繊維中の結晶配向に注目し、得られる繊維径との関連性について調査を行った。

【実験】

使用した *Isotactic* ポリプロピレン(H-IPP)および *Atactic* ポリプロピレン(A-PP)の重量平均分子量(Mw)はそれぞれ 205,000、19,600 である。熔融粘度の測定結果を Fig.3 に示した。ここで結晶化度が繊維径に与える影響がより顕著に発現するように、熔融粘度が近い Mw=12,000 の *Isotactic* ポリプロピレン(L-IPP)を用い、重量比で 75:25、50:50、25:75 の割合で混練機を用いてそれぞれ熔融混練させ、結晶化度を調節し熔融エレクトロスピンニングを行った。混練した試料は、L-IPP の割合に従い LPP75、LPP50、LPP25 とする。作製したそれぞれの試料の熔融粘度を Fig.4 に示す。実験条件は印加電圧 12kV、極板間距離 2cm、紡糸時の試料温度は 180°C である。各試料の結晶化度は示差走査熱量計(DSC)にて測定し、繊維の観察には走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。

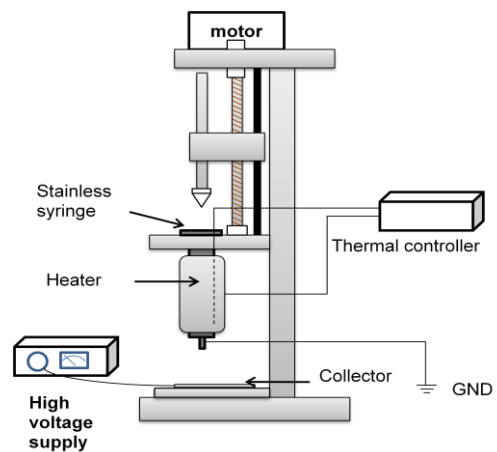


Fig.1 Scheme of melt-electrospinning apparatus

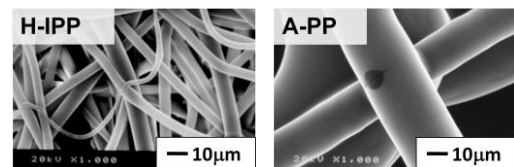


Fig.2 SEM images of melt-electrospun fibers of H-IPP and A-PP

Relationship between fiber diameters fabricated by melt-electrospinning and crystal characteristics of PP's with different tacticities.

Yasuhide MARUYAMA¹, Masataka SUGIMOTO¹, Takashi TANIGUCHI¹, and Kiyohito KOYAMA¹
(¹Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, 992-8510, Japan)

[†]Tel: 0238-26-3058, [†]FAX: 0238-26-3411, [†]E-mail: ymaruyama@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

Key Word: melt-electrospinning / polypropylene / crystal orientation

Abstract: Electrospinning is a technology that enables us to fabricate ultra-fine fibers via a high voltage. We examined the influence of the crystallinity of melt-electrospinning on the fiber diameter. It is known that thinner fibers are fabricated by using isotactic polypropylene than atactic one. Therefore we focus on the crystallinity of polypropylene as an essential of the phenomenon. We submit what relation exists to the diameter and crystallinity. When we adjust the blend ratio of isotactic polypropylene and atactic one, thinner fibers were obtained in high isotactic mixture ratio. It is also found that a polypropylene sample results in thinner fiber has a higher crystallinity. Furthermore, we pay attention for the crystal orientations in the fabricated fiber sample and it is evaluated by an X-ray diffraction device. In this experiment, the fibers are arranged with a rolling drum. In this case, a clear relationship isn't seen between the crystallinity and the average diameter, however crystal orientation is seen in polypropylene having a high blend ratio of atactic.

また通常エレクトロスピンニングにより作製される繊維はランダムに堆積した不織布であるため、繊維中の結晶配向の測定に関しては繊維の収集に金属板の代わりに金属製の回転ドラムを使用し、繊維を配列させ広角 X 線回折装置にて評価を行った。ニードルから回転ドラム頂点までの距離は金属板を用いた時と同じ 2cm、印加電圧を 12kV とし、回転速度は 1400rpm (≒周速度 6.6m/s) とした。

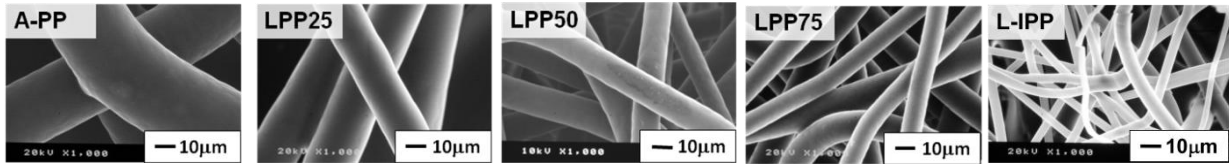


Fig.3 SEM images of melt-electrospun polypropylene fibers at different compositions of L-IPP.

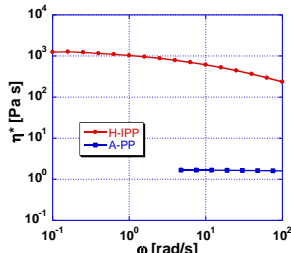


Fig.4 Melt viscosity of H-IPP and A-PP.

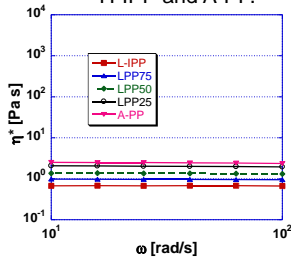


Fig.5 Melt viscosity of each sample

[結果]

それぞれの試料から得られた繊維の SEM 画像を Fig.3 に示した。L-IPP の割合が高い試料ほど細い繊維が作製されることが分かる。一方、DSC 測定より各試料の結晶化度は L-IPP の割合に従って線形的に増加していた。そしてその結晶化度と SEM 画像から測定したそれぞれの平均繊維径との関係を Fig.7 に示した。より細い繊維が作製される試料ほどその結晶化度が高いことが分かった。

また、繊維の収集に回転ドラムを使用して配列させた繊維の SEM 画像を Fig.6 に示した。繊維の収集に金属板を用いた Fig.3 の繊維と比較すると、Atactic の割合が高い試料ほど繊維は細くなりやすい傾向が見られた。紡糸過程を観察した結果より、Atactic の割合が高い PP ほど回転ドラムに巻き取られやすく、したがってより延伸されやすいため、金属板を使用した場合と比較して結晶化度と繊維径に相関は得られなかったと考えられる (Fig.8)。また配列させた試料を広角 X 線回折により得られた回折像を Fig.9 に示した。それぞれの試料に強い回折ピークはみられなかったが、Atactic の割合が高く、延伸されやすいポリプロピレンは比較的結晶配向していることが分かった。

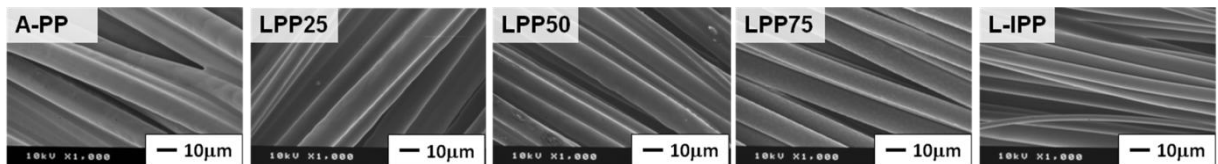


Fig.6 SEM images of each fiber at different compositions of L-IPP collected by rolling drum.

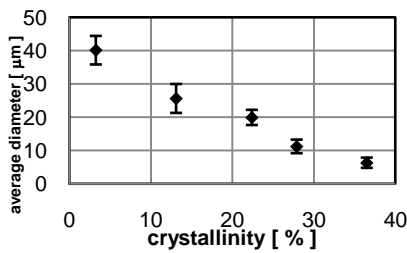


Fig.7 Relationship between crystallinity and average fiber diameter.

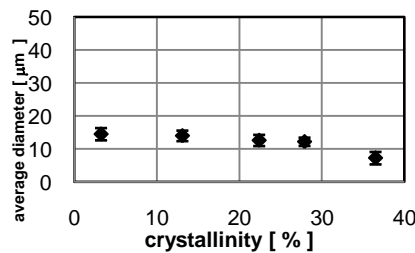


Fig.8 Relationship between crystallinity and average fiber diameter collected by rolling drum.

[結論]

PP の熔融エレクトロスピンニングにおいて Isotactic の割合が高く結晶化度の高いポリプロピレンを用いるほど細い繊維が作製される。また回転ドラムを使用した場合、A-PP の割合が高い PP はより延伸されやすく、若干の結晶配向が見られた。

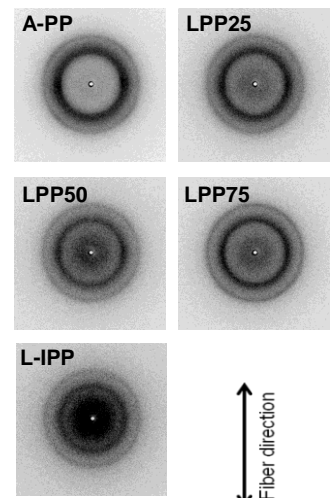


Fig.9 X-ray images for the samples (A-PP, LPP25-75, L-IPP).

†) J. Lyons, C. Li, F. Ko, *Polymer*, **45**, 7597, (2004)