

課題番号 : F-13-TT-0047
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名 (日本語) : ナノファイバー状芳香族ポリアミド構造体の構造解析
 Program Title (English) : Structural analysis of aromatic polyamide nanofibers
 利用者名 (日本語) : 吉岡弥生
 Username (English) : Yayoi Yoshioka
 所属名 (日本語) : (地独) 大阪府立産業技術総合研究所
 Affiliation (English) : Technology Research Institute of Osaka

1. 概要 (Summary)

ナノファイバーを2・3次元的に集合・階層化した構造体は、ナノ材料の1つとして近年注目されており、例えば触媒担体、フィルター、センサーなどとしても現在利用されている。我々はこれまでに、トリフルオロメチル基を有する芳香族ポリアミドについて、沈澱重合法を用いることによってナノファイバー構造体が作製できることを見出し、その形成メカニズムや構造と特性との相関について検討してきた。しかしながら、その構造は非常に複雑であり、不明な点も多い。このようなことから、ナノファイバー状芳香族ポリアミド構造体における構造および特性との詳細な相関を明らかにするため、赤外スペクトルおよびX線回折を用い温度変化に伴う構造変化の解析を行った。

2. 実験 (Experimental)

沈澱重合法により作製し、100℃、2時間で真空乾燥を行った芳香族ポリアミドナノファイバー状構造体を測定試料に用いた。赤外スペクトル測定においては、Digilab製FTS7000Seriesおよびリンカム製顕微鏡ステージ10036を用い、室温から350℃までの温度範囲における昇温および降温過程を2℃/minあるいは5℃/minで測定した。分解能は2cm⁻¹で行い、約25秒ごとに1スペクトルを取得した。X線回折測定にはリガク製TTR-IIIIX線装置(検出器: Dtex)を用いた。室温から330℃までの昇温および降温過程を2℃/minあるいは5℃/minで測定し、同時にDSC測定も行った。入射ビームにはCu-Kα線を用い、測定角度範囲(2theta)を1~40°、走査速度を20°/minとし、温度変化2℃ごとに1スキャンを行った。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Fig.1(a)および(b)に、得られた構造体の昇温および

降温過程におけるX線回折パターンを示す。昇温過程においては、見かけ上非常にブロードな1本のピークが温度上昇とともにそのプロファイルを変化させ、250℃以上で複数の比較的鋭いピークおよびショルダーが観察されるようになった。このような回折パターンの変化は、試料温度を上昇させることによって、250℃付近で構造変化が起こり、かつ結晶化度も増加したためと考えられる。一方、降温過程においても回折パターンは変化し、250℃以下では主に2本のピークが観察された。これはいったん高温処理した後に試料冷却させていくことで、初期の昇温過程に比べ高い結晶化度を有しているためと考えられる。しかし、高温で鋭いピークは室温では比較的ブロードなピーク

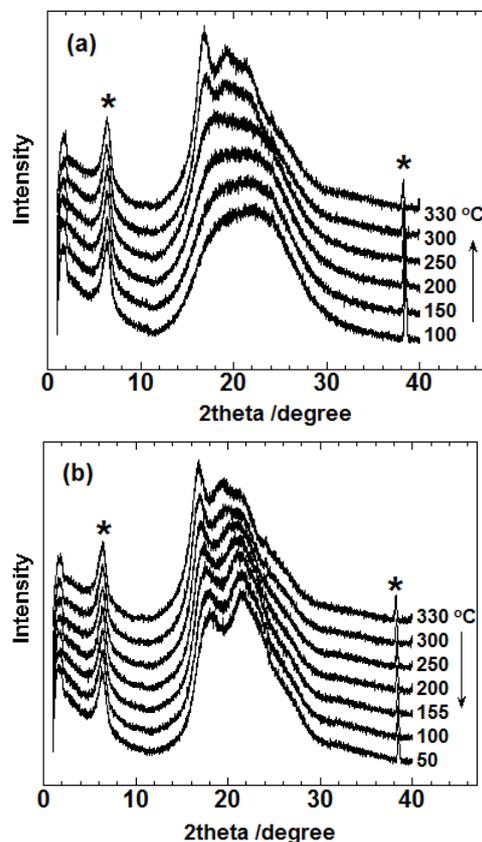


Fig.1 X-ray diffraction patterns in;

(a) heating process, (b) cooling process

クになっており、上記の不規則—規則構造変化が多少なりとも生じていると考えられる。また、これらは高分子の高次構造と密接に関係している可能性があることから、今後より詳細な解析を行っていく予定である。昇温および降温過程におけるDSC測定では、転移や融解に基づく明確なピークは見られなかった。

Fig.2(a)および(b)に、得られた構造体の昇温過程における赤外スペクトルを示す。温度上昇とともに、赤外スペクトルは変化し、特に 250~300°Cで顕著に変化した。例えば、アミド基やベンゼン環-アミド基間の面内・面外変角モードに基づく3本のバンド(860~940 cm^{-1})の強度比が変化し、Amide Aに基づくバンド(3346 cm^{-1})の波数も高波数側へシフトした。これらより、250°C付近ではベンゼン環-アミド基間のコンフォメーションの乱れが大きくなり、分子間水素結合も弱まっていくものと考えられる。また、この温度領域は、X線回折プロファイルの変化が見られる温度領域とも一致していた。300~350°Cの温度域では、Amide Aに基づくバンド強度が急速に低下し、波数も高波数側へ大きくシフトした。一方、降温過程では、バンド強度が急速に増加し、波数は低波数側へ大きくシフトした。このようなことから、この温度領域では融解に伴い分子間水素結合の強さと数が大きく変化するものと考えられる。しかしながら、上述したように本試料のDSC測定では融点に基づく顕著なピークが観察されなかったことから、これらの赤外バンドの変化は、大きな熱的変化を伴わずに、広い温度範囲で見かけ上連続的に生じていると考えられる。また、さらに温度を下げていくと、赤外スペクトルの変化より、250°C付近やその他の温度でも転移が生じることが分かった。

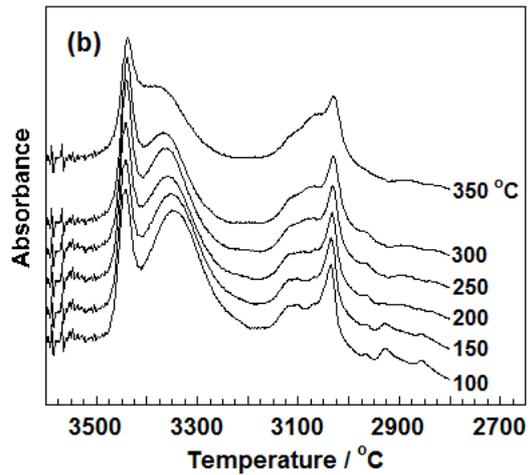
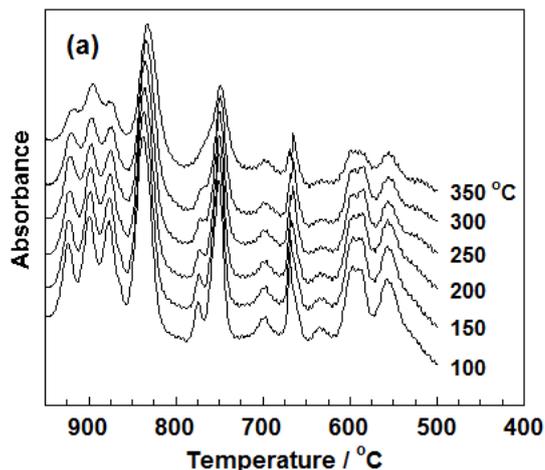


Fig.2 Infrared spectra in heating process; (a) 500 – 940 cm^{-1} region, (b) 2800 – 3580 cm^{-1} region

4. その他・特記事項 (Others)

(参考文献)

- 1) 吉岡弥生, *繊維学会予稿集*, **68 (2)**, 152 (2013)
- 2) Yayoi Yoshioka, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, **10**, 74-78 (2012)

本研究の一部は、科研費補助金(基盤研究(C)(No.00359407))の補助を受けて行ったものである。また、豊田工業大学大学院工学研究科極限材料専攻の田代孝二教授には、本測定および解析においてご指導およびご支援を、同研究室の山元博子博士にも測定においてご協力をいただきました。心より感謝致します。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

吉岡弥生, 田代孝二, 高分子学会 第60回高分子研究発表会(神戸) 平成26年7月24-25日(発表予定)

6. 関連特許 (Patent)

なし