

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電界紡糸ナノ繊維の形状特徴を利用した機能材料の開発
Title(English)	
著者(和文)	東啓介
Author(English)	Keisuke Azuma
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10447号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:戸木田 雅利,安藤 慎治,扇澤 敏明,古屋 秀峰,松本 英俊
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10447号, Conferred date:2017/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

平成 28 年度 学位論文

電界紡糸ナノ繊維の形状特徴を利用した
機能材料の開発

東 啓介

東京工業大学大学院理工学研究科
有機・高分子物質専攻

目次

第1章 序論 電界紡糸ナノ繊維

1. 種々の機能材料に関する背景.....	1
1.1. 液晶エラストマー.....	1
1.2. 液晶配向材料.....	1
1.3. 透明導電膜.....	2
2. ナノ繊維を用いた機能材料の作製.....	2
2.1. 超分子配列効果を利用したモノドメイン液晶エラストマー.....	3
2.2. ナノファイバーの表面及び微小空隙を利用した液晶配向不織布.....	3
2.3. ナノファイバーのネットワーク構造・ナノサイズ効果を利用した透明導電膜.....	3
3. 電界紡糸法.....	3
3.1. 特殊な電界紡糸.....	6
4. 本論文の構成.....	8
参考文献.....	10

第2章 電界紡糸法による主鎖型液晶エラストマーナノロッドの調製及びその熱伸縮挙動

1. 緒言.....	15
2. 実験.....	17
2.1. 材料.....	17
2.2. 主鎖型液晶性高分子 BB/PDA-5 の合成.....	17
2.3. 液晶エラストマー配列ナノファイバーの作製.....	18
2.4. 液晶エラストマーナノロッドの作製.....	18
2.5. 測定.....	19
3. 結果と考察.....	21
3.1. 液晶エラストマー配列ナノファイバー.....	21
3.2. 液晶エラストマーナノロッド.....	24
4. 結論.....	26
参考文献.....	27

第3章 シリカナノファイバー不織布を用いたネマチック液晶の配向制御

1. 緒言	45
2. 実験	47
2.1. 材料	47
2.2. シリカナノファイバーの作製	47
2.3. 液晶 (6OCB-1-ene) とシランカップリング剤 (6OCB-TEOS) の合成	47
2.4. シリカナノファイバー/スライドガラスへのシランカップリング修飾	48
2.5. 液晶セルの作製	49
2.6. 測定	50
3. 結果と考察	51
3.1. 表面修飾スライドガラス	51
3.2. 表面修飾シリカナノファイバー	51
3.3. ラマンスペクトルによる配向評価	54
3.4. 相転移温度	56
4. 結論	56
参考文献	57

第4章 電界紡糸ナノ繊維をマスクとしたエッチングによる金属ナノワイヤーネットワークの作製

1. 緒言	75
2. 実験	77
2.1. Alナノワイヤーネットワークの作製	77
2.2. 測定	78
3. 結果と考察	78
3.1. Alナノワイヤーネットワークの作製	78
3.2. 透過率と被覆率の関係	79
3.3. シート抵抗と被覆率の関係	79
3.4. 透明導電膜としての性能評価	80
4. 結論	81
参考文献	81

第5章 総括

発表文献リスト	93
---------	----

第1章

序論 電界紡糸ナノ繊維

1. 種々の機能材料に関する背景

はじめに本論文で取り扱う種々の機能材料についてその特徴と解決すべき課題について概説する。

1.1. 液晶エラストマー

液晶エラストマーは、液晶の有する秩序構造とエラストマーが有するエントロピー弾性が融合した材料を指す。このような材料は、熱や光、電場などの外場による刺激に対し可逆な応答を示すことから、アクチュエータとしての実用化が望まれている。特に、主鎖型液晶性エラストマーは、メソゲンとアルキル鎖が交互に連結しており、メソゲンの変化が高分子主鎖に直接影響を及ぼすため、高い熱機械特性が期待されている。これまでに光架橋部位を導入した主鎖型液晶性エラストマーを合成し、等方相からの機械延伸によるモノドメインエラストマーの作製が報告されているが¹、光架橋可能なモノドメイン薄膜配向フィルムの調製は極めて困難であり、代替となる作製方法が求められている。

1.2. 液晶配向材料

液晶分子は、分子の長軸方向と単軸方向における屈折率に差があり（複屈折）、電場、磁場などの外場や基板表面処理によって配向変化を誘起させることで、偏光の透過率に変化をもたらすことができる。液晶ディスプレイでは、注入した液晶分子の配向を電場印加により変化させることで、偏光フィルターを通過したバックライト光の透過、遮断を制御している。このため電場印加のない状態においては、印加時とは異なる方向に液晶分子が配向している必要がある。現在量産されている液晶ディスプレイの配向制御には、ラビング法が広く用いられている。これは、基板上に塗布したポ

リイミドなどの高分子に対し、レーヨン・ナイロン・ポリエチレンなどの布で覆われたラビングローラーによって表面を一定方向に擦ることで配向膜を作製する手法である。しかし、この手法は物理的な摩擦を生じるプロセスであるため、静電気の発生や発塵によって液晶分子の配向が乱れてしまう。² このような背景から、近年ではラビングフリーな配向制御が求められている。

1.3. 透明導電膜

透明導電膜は太陽電池や液晶ディスプレイ、タッチパネルなどのディスプレイ材料に広く応用されている。前者では、太陽光を遮らずに電子を取り出す、後者ではバックライト強度を損なわずに素子の ON・OFF の切り替えを行うため、透明性と導電性を両立させる必要がある。これまでの透明導電材料として、材料そのものが透明性と導電性を兼ね揃えている酸化インジウムスズ (ITO) が用いられてきた。しかし ITO は、レアメタルであるインジウムを使用しているためにコストが高い、作製に真空プロセスを用いるため生産性が低い、脆弱でありフレキシブルデバイスへの応用には曲げ耐性が不足している、などの理由から代替物質が求められている。

2. ナノ繊維を用いた機能材料の作製

ナノ繊維 (ナノファイバー) は繊維径が 100 nm 以下である繊維材料である。実用的な側面を考慮して、サブミクロンオーダーの繊維径もナノファイバーに含まれる場合があり、本研究で定義するナノファイバーもこれに従う。本研究は第一節で取り上げた種々の機能材料が有する数々の課題に対し、電界紡糸ナノ繊維の形状特徴を利用することにより解決している。

2.1. 超分子配列効果を利用したモノドメイン液晶エラストマー

電界紡糸のプロセスにおいて、繊維はナノスケールに引き伸ばされる。このような微小な領域では、繊維内部の高分子鎖は繊維軸に対し高度に配向する (超分子配列効

果). このように高分子の配列を制御することで, 優れた電気的特性, 力学的特性³⁻⁶や熱的特性を有する材料を作製できる. 本論文第2章においては, この超分子配列効果を利用して, 光架橋部位を導入した液晶高分子をナノ繊維化する手法により一軸配向液晶を作製し, 光照射で一様に架橋することでモノドメイン液晶エラストマーを調製している.

2.2. ナノファイバーの表面及び微小空隙を利用した液晶配向不織布

ナノファイバーの特徴として, 比表面積が大きいことがあげられる(超比表面積効果). 直径が 50 nm のナノファイバーの表面積は, 直径 50 μm 程度の毛髪と比較すると, 同じ体積に対し表面積が 1000 倍大きい. ナノファイバー表面には官能基があるため, 液晶配向能を有する分子を無数に修飾することができる. また, ナノファイバー内部の空間は微小であり, 本論文第3章においてはこの緻密なネットワーク内部に液晶分子を注入することで, 液晶の運動単位を小さくしている. また, ナノファイバー表面に分子を修飾することで, 配向を制御している.

2.3. ナノファイバーのネットワーク構造を利用した透明導電膜

ナノファイバーは光の波長より直径が小さいため, 光の乱反射を抑えることが可能であり, 優れた透明性を有している. また, ナノファイバー不織布は連続的なランダムネットワークを構築している. 本論文第4章では, この要素に着目し, ナノファイバーをマスクとして, 金属蒸着膜をエッチングする手法によりナノワイヤーネットワークによる透明導電膜を作製している.

3. 電界紡糸法

ナノファイバーの作製法は多岐に渡り存在し, 気相成長法や超分子自己集積法などのボトムアップ的なアプローチと, 複合熔融紡糸, メルトブロー法, テンプレート重合紡糸や電界紡糸法などのトップダウン的なアプローチに大別される. 特に後者は基

本的には分子構造を変化させずに形状を加工するため直接細繊維化することが可能であり、大量生産に優れている。このため工業的にも応用価値が高い。

他のナノ繊維作製プロセスであるメルトブロー法や複合溶融紡糸法などと比較すると、電界紡糸法は(1)合成高分子、生体高分子、無機材料といった様々な材料に幅広く適用できること、(2)マイクロ-ナノメートルスケールで精度の高い繊維径制御が可能であること、(3)流動場を利用したプロセスであるため、繊維内部の分子配向制御ができること、(4)溶液紡糸に関しては、常温で紡糸可能であることなどの利点がある。したがって、本研究ではこの電界紡糸法を使用してファイバー試料を作製した。以下、電界紡糸法の詳細について説明する。

電界紡糸(Electrospinning)法は溶液または熔融状態にある高分子から直径数十ナノメートル~数十マイクロメートルの繊維を連続的に作製することのできる長繊維作製技術である。⁷⁻¹⁰ この方法は数千~数万ボルトという高い電圧を利用した紡糸技術であり基板(対電極)上にワンステップで極細繊維を集積させることができる。一般的な設計では、電界紡糸装置は、高電圧電源、金属ニードルつきシリンジおよび導電性コレクタの3つの主要構成要素(Figure 1)からなる。紡糸溶液は、金属ニードルに接続されたシリンジに充填される。シリンジは基本的にシリンジポンプに接続されており、一定で調節可能な溶液の吐出量を維持している。水系の紡糸溶液や紡糸中に反応を伴うセラミックナノファイバー(後述)の電界紡糸などでは、周囲の湿度や雰囲気の影響を受けやすい。このため制御可能な様式で変化させることができるように、室内空間のコントロールや装置を密閉ボックス内に配置する必要がある。また、紡糸に伴い溶媒蒸発や微粒子の飛散などにより人体に影響を及ぼす可能性があるため、紡糸中は局所排気装置やマスクの着用が望ましい。得られる繊維の最終用途に応じて、様々な材料および様々な構成で構築することができる。

電気紡糸に関わる複雑な電気流体力学は、理論的な観点から多くの研究グループによって幅広く研究されている。^{8,11,12} ここでは、電界紡糸プロセスの基本的な原理を簡単に紹介する。エレクトロスプレーと同様に、エレクトロスピンニングは静電相互作用

用に基づく技術である。紡糸液がシリンジポンプにより押し出されている状態を Figure 2 に示す。電圧を印加しない状態であれば、紡糸液には表面張力と重力のみが作用し、紡糸液は液滴となって落ちていく (Figure 2a)。一方、電圧を印加すると液滴の表面に電荷がたまる。印加電圧が一定以上になると、液滴表面の静電反発力によりある一点が突出したような円錐型を形成する (Figure 2b)。これは、テーラーコーンと呼ばれるものである。^{13,14} 対電極からは静電引力が働いているため、さらに印加電圧を上げていくとテーラーコーンの先の部分は特に強い力を受け、対電極へ向かってジェットとして飛んでいく (Figure 2c)。ジェット中の電荷の静電反発力により繊維の延伸・細径化がおこる。紡糸プロセス中は溶媒が急速に蒸発し、ファイバーの直径は常に減少し続け、極細繊維が形成される。熔融紡糸法などの従来の紡糸プロセスとは異なり、電界紡糸における繊維の延伸および細径化は、ジェット中の電荷の静電反発によってなされ、非接触延伸プロセスとなる。最終的に、帯電した繊維は静電引力により、接地またはニードルと逆に帯電した対電極上に堆積される。溶液のレオロジー特性および電圧、吐出量、基板間距離など他の紡糸パラメータを変化させることで、得られる繊維の直径を数十ナノメートルから数マイクロメートルまで変化させることができる。

電界紡糸の操作は一見して非常に単純であるように思われるが、この技術を高品質の繊維の製造に応用するにはいくつかの課題がある。特に、ポリマー溶液の濃度を低下させることによって極細の繊維を作製する場合、球状または紡錘状のビーズが発生してしまう。ビーズの除去は、電界紡糸において最も困難な課題の一つである。電界紡糸繊維の形状に影響を及ぼすパラメータには、粘度、表面張力、および溶液の電気伝導度が含まれる。表面張力は、紡糸中のジェットの表面エネルギーを常に最小にするために球形の液滴に変化する傾向がある。一方、ジェット上の表面電荷間の静電反発力は表面積を増加させる傾向があり、ビーズよりもジェットの細径化を助長する。溶液粘度もまた、形状の急激な変化に抵抗する。繊維の最終的な形態はこれら3つの主要な力の相互作用により決定される。これらの力は、ジェットの伸びおよび溶媒の

蒸発に伴い、紡糸プロセスの間に変化するに留意しなければならない。特に、ジェットが減衰するにつれて、表面張力が他の力より顕著になることがある。結果として、表面張力がプロセスを支配し、ビーズの形成をもたらす可能性がある。安定した繊維を紡糸するためには、最適なパラメータを求める必要がある。さらに、後述するセラミックスナノファイバーの電界紡糸の場合には、加水分解や縮合などの化学反応がジェット形成および紡糸プロセス同時におこるため、紡糸プロセス中の溶液の特性の変化を十分に考慮する必要がある。

3.1. 特殊な電界紡糸

本研究の第2章および第3章では、基本的な電界紡糸により作製される高分子ナノファイバーの不織布以外の形態でナノファイバーを利用する。それぞれの紡糸法について解説する。

3.1.1. 配列ファイバーの作製（第2章）

電界紡糸によって作製されるナノファイバーは基本的にはランダムに配列する。このため、超分子配列効果により配向したファイバーを X 線などにおいて測定可能な状態で捕集するためにはコレクタに工夫を施す必要がある。効率的な捕集方法として、対電極に回転コレクタを用いる研究が数多くされている。¹⁵⁻¹⁹ 特殊な装置を用いて回転コレクタ上に帯電させる手法により、配列したファイバーを得ることができる。ここでは電界紡糸の種々の紡糸条件に加え、回転コレクタの速度は重要なパラメータとなることも留意されたい。Matthew によって報告された poly(ϵ -caprolactone)の電界紡糸によると、コレクタの速度によって以下の4つの異なる状態のファイバーが得られることが知られている。¹⁹ (1) コレクタの速度が紡糸速度より遅い場合、ファイバーは部分的に配列するのみである。(2) コレクタの速度が大きくなると、ファイバーは回転コレクタにより機械的延伸がなされ、そのときに生じる張力によりコレクタ上に高度に配列したファイバーが堆積される。(3) 更に速度が大きくなると、繊維の延伸により内部分子の配向が向上する(4) 一定の速度以上になると、ファイバーの

破断につながり、結晶配向は低下する。このように、高度に配向及び配列したファイバーを得るためには、適度な紡糸速度を選択することが肝要である。これらの配列ファイバーは、ナノファイバーの単繊維では測定が難しい X 線回折像を得る方法として有用である。また、高度に配向したファイバーが、高度に配列していることから、力学特性、電気特性、熱的特性に優れた材料などの作製、応用がされている。

他の手法としては、数百 μm ～数 cm のギャップを設けた対電極に紡糸することで、配列ファイバーを作製している例がある。^{20,21} ギャップのある対電極に対し電界紡糸を行うとギャップ間において相反する静電引力が働く。電界紡糸中の帯電した繊維はまず片方の対電極に拘束される。ギャップ間にはみ出した繊維は、もう片方の対電極に対し静電引力が働く。繊維の一端は拘束されているため、対電極の最も近い距離に橋かけされるように堆積する。対電極が平行に配置されている場合、ギャップに対し垂直に堆積する。このようにして配列ファイバーを得ることができる。より配列した繊維を得るため、ギャップ感に電位差を設ける研究もされている。

本論文の第 2 章において、液晶エラストマーレポリマーの配列ファイバーを作製する際には、これらの手法を用いている。回転コレクタを用いて得られる配列ファイバーは X 線回折測定などの強度や量を必要とする測定及びマクロスコピックな伸縮挙動の観察に、四角枠状の電極を用いて得られる配列ファイバーはミクロスコピックな相転移挙動及び伸縮挙動を顕微鏡観察による観察に使用される。

3.1.2. 無機材料の電界紡糸（第 3 章）

シリカや金属酸化物などの無機材料は、高分子とは異なり溶解性を示さない。また、繊維状に加工するには $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ を超える温度条件が必要であり、無機材料そのものを加工してナノファイバー化することは困難を極める。したがって、このような無機材料をナノファイバー化するにはゾルゲル法を用いて電界紡糸を行うことが一般的である。ゾルゲル法を用いた電界紡糸は高分子のように初めから長鎖が展開されているわけではなく、紡糸中に高分子量化（ゲル化）が行われる系である。まず、アルコキ

シド（前駆体）、バインダー高分子、酸、水を混合させたものを溶液（ゾル）として用いる。電気伝導度の調整のため塩を添加する場合がある。電界紡糸中にアルコキシドの縮合反応が進行する。このとき副生成物として水が生じるが、溶媒蒸発プロセスと同様に水もまた蒸発するのでゲル化が進行する。電界紡糸中は、バインダー高分子により繊維形状を維持することができる。最後に得られた繊維を高温で焼成することで、バインダー高分子を除去し、セラミックスナノファイバーを得ることができる。この手法により、シリカや酸化チタン、酸化スズ、酸化バナジウムなどの金属酸化物をナノファイバー化することができる。^{20,22}

本研究の第3章においては、上記の手法により得られるシリカナノファイバーを利用している。その主な理由としては、(1) シリカナノファイバーはガラス基板と同様にシランカップリング処理による表面処理が容易に行える (2) シリカはアモルファスであり固有複屈折を有さないため、偏光顕微鏡観察において注入した液晶のみの配向を知ることができる (3) 熱膨張係数が小さく、温度変化による伸縮挙動を示さないため、注入したサーモトロピック液晶の相転移挙動観察において繊維の熱膨張による液晶分子の流動が起きにくい。などがあげられる。

4. 本論文の構成

本論文は全5章で構成されている。第1章では既存の機能材料についてその問題点を挙げ、電界紡糸ナノ繊維の数々の形状特徴を挙げ、これらを利用して機能材料の手法を説明している。

第2章“電界紡糸法による主鎖型液晶エラストマーナノロッドの調製及びその熱伸縮挙動”では、電界紡糸ナノ繊維の超分子配列効果を利用した液晶エラストマーナノロッドを開発している。架橋剤を添加した主鎖型液晶性高分子を熔融重縮合により合成し、紫外線架橋処理及びレーザーパターニングによって主鎖型液晶エラストマーのナノロッドを作製している。作製したナノロッドについて、偏光顕微鏡観察により液晶相-等方相転移において可逆な伸縮挙動を示していることを見出している。加えて、

ロッドの形状が相転移により棒状から弧状に変化することについて、形状発現メカニズムについて考察している。また、電界紡糸ファイバーを回転コレクタにより捕集した配列ファイバーに同様に架橋処理し、エラストマー配列フィルム作製している。相構造の変化や巨視的な伸縮について広角 X 線回折測定及び熱機械分析によってエラストマー配列フィルムの物性を評価しており、ナノロッドとの伸縮挙動の違いについて考察している。

第 3 章 “シリカナノファイバー不織布を用いたネマチック液晶の配向制御” では、電界紡糸ナノ繊維の表面及び内部空間を利用した液晶分子の配向制御に成功している。電界紡糸によって作製したシリカナノファイバーの不織布にネマチック液晶を注入し、その配向挙動を偏光顕微鏡観察及びコノスコープ観察により評価している。液晶性シランカップリング剤を合成し、シリカナノファイバーの表面に修飾することにより、内部に注入した液晶分子が基板に対し垂直配向することを見出している。種々の液晶について配向制御可能性を検討し、シアノビフェニル系の液晶についてこの表面処理が有効であることを見出している。また、アルキル鎖を同様にナノ繊維表面に修飾し、液晶の配向制御を試みている。これらの配向メカニズムについて、ナノ繊維のネットワークが擬二次元的であり、ファイバー内の微小空隙のサイズが面内方向と面外方向で異なることに着目し考察している。

第 4 章 “電界紡糸ナノ繊維をマスクとしたエッチングによる金属ナノワイヤーネットワークの作製” では、電界紡糸ナノ繊維のネットワーク構造を利用した機能材料を開発している。電界紡糸したナノ繊維をマスクとして用いて、アルミニウム蒸着膜を湿式エッチングする手法により、継ぎ目のないナノワイヤーの 2 次元ネットワークを作製している。作製された 2 次元ナノワイヤーネットワークは高い透過率とシート抵抗を有しており、透明導電膜として実用に耐えうる性能を実現している。また、種々の被覆率について 2 次元ナノワイヤーネットワークを作製し、透過率とシート抵抗が被覆率の関数で表せることを見出している。特にシート抵抗と被覆率の関係については、パーコレーション的な挙動を示しており、回帰分析を行うことで、シート抵抗が

被覆率の-2乗に比例することを見出している。更にこの2次元ナノワイヤーネットワークは、被覆率の閾値が0%であり、常に導電パスを形成している。すなわち、アルミニウム2次元ナノネットワークのシート抵抗は、被覆率と元のアルミニウム蒸着膜のシート抵抗によって決定できることを解明している。

第5章“総括”では本研究の成果について結論を概括している。

参考文献

- (1) Ishige, R.; Tokita, M.; Naito, Y.; Zhang, C. Y.; Watanabe, J. Unusual Formation of Smectic A Structure in Cross-Linked Monodomain Elastomer of Main-Chain LC Polyester with 3-Methylpentane Spacer. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2671–2676.
- (2) van Haaren, J. Wiping out Dirty Displays. *Nature* **2001**, *411* (6833), 29–30.
- (3) Huang, C.; Chen, S.; Reneker, D. H.; Lai, C.; Hou, H. High-Strength Mats from Electrospun Poly(p-Phenylene Biphenyltetracarboximide) Nanofibers. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (5), 668–671.
- (4) Lu, J.-W.; Zhang, Z.-P.; Ren, X.-Z.; Chen, Y.-Z.; Yu, J.; Guo, Z.-X. High-Elongation Fiber Mats by Electrospinning of Polyoxymethylene. *Macromolecules* **2008**, *41* (11), 3762–3764.
- (5) Pedicini, A.; Farris, R. J. Mechanical Behavior of Electrospun Polyurethane. *Polymer* **2003**, *44* (22), 6857–6862.
- (6) Cheng, M.-L.; Chen, P.-Y.; Lan, C.-H.; Sun, Y.-M. Structure, Mechanical Properties and Degradation Behaviors of the Electrospun Fibrous Blends of PHBHHx/PDLLA. *Polymer* **2011**, *52* (6), 1391–1401.
- (7) Doshi, J.; Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J. Electrostat.* **1995**, *35* (2), 151–160.
- (8) Li, D.; Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* **2004**, *16* (14), 1151–1170.

- (9) Yoon, K.; Hsiao, B. S.; Chu, B. Functional Nanofibers for Environmental Applications. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (44), 5326.
- (10) Greiner, A.; Wendorff, J. H. Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (30), 5670–5703.
- (11) Reneker, D. H.; Chun, I. Nanometre Diameter Fibres of Polymer, Produced by Electrospinning. *Nanotechnology* **1996**, *7* (3), 216–223.
- (12) Huang, Z.-M.; Zhang, Y.-Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (15), 2223–2253.
- (13) Taylor, G. Electrically Driven Jets. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **1969**, *313* (1515), 453–475.
- (14) Yarin, A. L.; Koombhongse, S.; Reneker, D. H. Taylor Cone and Jetting from Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers. *J. Appl. Phys.* **2001**, *90* (9), 4836.
- (15) Fennessey, S. F.; Farris, R. J. Fabrication of Aligned and Molecularly Oriented Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibers and the Mechanical Behavior of Their Twisted Yarns. *Polymer* **2004**, *45* (12), 4217–4225.
- (16) Mohan, S. D.; Mitchell, G. R.; Davis, F. J. Chain Extension in Electrospun Polystyrene Fibres: A SANS Study. *Soft Matter* **2011**, *7* (9), 4397.
- (17) Lee, K.-H.; Kim, K.-W.; Pesapane, A.; Kim, H.-Y.; Rabolt, J. F. Polarized FT-IR Study of Macroscopically Oriented Electrospun Nylon-6 Nanofibers. *Macromolecules* **2008**, *41* (4), 1494–1498.
- (18) Moon, S.; Choi, J.; Farris, R. J. Preparation of Aligned Polyetherimide Fiber by Electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109* (2), 691–694.
- (19) Edwards, M. D.; Mitchell, G. R.; Mohan, S. D.; Olley, R. H. Development of Orientation during Electrospinning of Fibres of Poly(ϵ -Caprolactone). *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (6), 1175–1183.

- (20) Li, D.; Wang, Y.; Xia, Y. Electrospinning of Polymeric and Ceramic Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays. *Nano Lett.* **2003**, *3* (8), 1167–1171.
- (21) Kakade, M. V.; Givens, S.; Gardner, K.; Lee, K. H.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F. Electric Field Induced Orientation of Polymer Chains in Macroscopically Aligned Electrospun Polymer Nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (10), 2777–2782.
- (22) Li, D.; Herricks, T.; Xia, Y. Magnetic Nanofibers of Nickel Ferrite Prepared by Electrospinning. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83* (22), 4586.

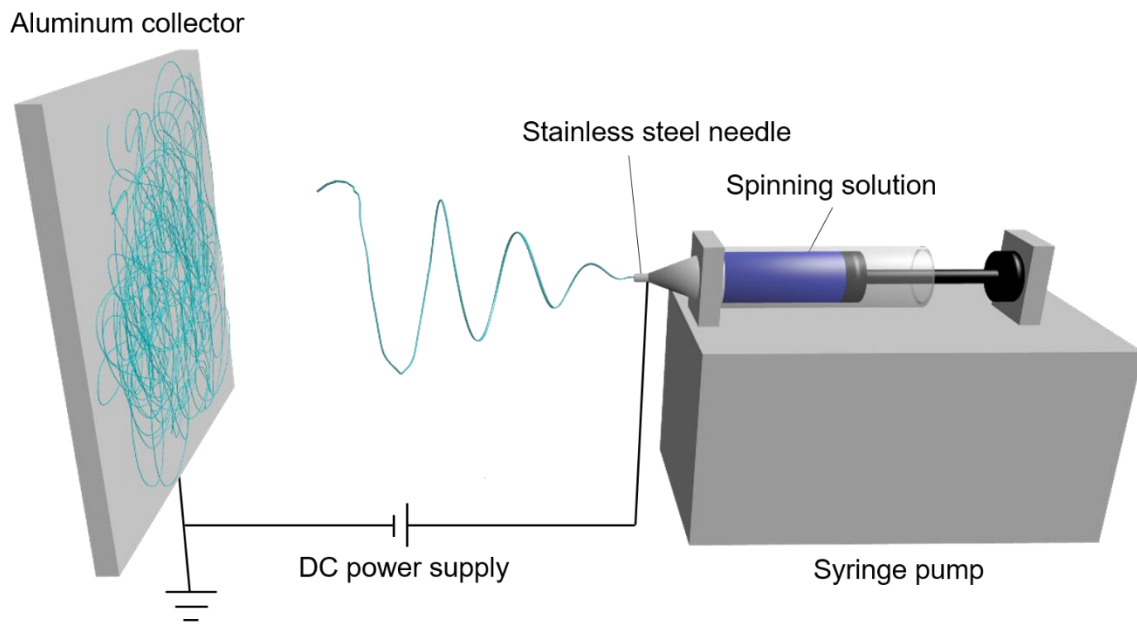


Figure 1. Schematic of the electrospinning setup.

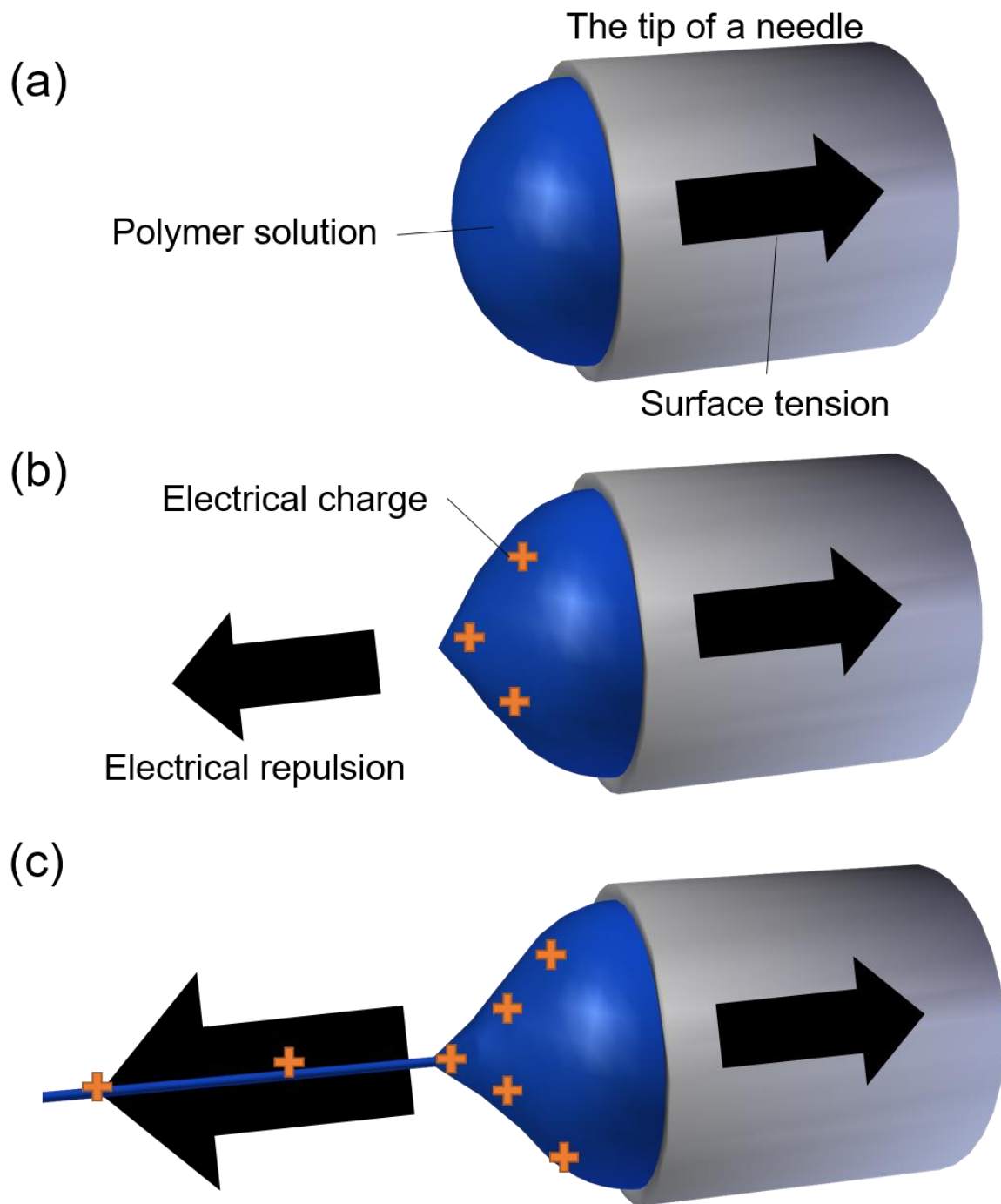


Figure 2. The droplet shape of the polymer solution at the tip of a needle (a) in the absence of an applied voltage (b) under an applied voltage, and (c) under an applied voltage exceeded a threshold with a jet.

第2章

電界紡糸法による主鎖型液晶エラストマーナノロッド の調製及びその熱伸縮挙動

概要

架橋部位を導入した液晶性高分子を電界紡糸によりナノファイバー化し，UV 照射によりナノスケールの液晶エラストマーの作製に成功した．回転コレクタによりナノファイバーを束ねた液晶エラストマー配列ナノファイバーおよび四角棒状のコレクタとレーザーパターニングにより単繊維の液晶エラストマーナノロッドをそれぞれ作製し，その温度変化に伴う形状変化を観察した．

1. 緒言

液晶エラストマーは，エラストマーの性質であるエントロピー弾性と液晶の性質である自己組織化を組み合わせた材料である．このような機構は，生体システムや筋肉に類似した物理的特性を発現するとして De Gennes によって提唱され¹のちに Finkelmann によって実現された．² 液晶エラストマーの特筆すべき特徴は，熱，光³⁻⁶や磁場^{7,8}など外場に対し可逆な応答を示すことである．このことから，人工筋肉やセンサー，リソグラフィ材料や記憶材料などへの応用が期待されている．⁹ 特に近年では MEMS デバイスへの応用や人工筋肉の実現へ向け，マイクロ-ナノスケールへのエラストマーの微細加工が望まれている．

液晶エラストマーを構成する液晶性高分子には，剛直なメソゲンと柔軟なアルキル鎖が交互に結合した主鎖型と，高分子主鎖からメソゲンが分岐した側鎖型に分類することができる．特に主鎖型液晶エラストマーに関しては，主鎖にメソゲンが直接結合しているため，後述する機構により著しい伸縮性能を示すことが知られている．¹⁰⁻¹²

主鎖型液晶エラストマーの配向変化による動作機構を Figure 1 に示す．ここではモノドメイン液晶エラストマーを例に取る．液晶状態では，メソゲンの配向秩序により

高分子主鎖は液晶配向方向に引き伸ばされている (Figure 1a). 一方, 液体状態ではランダムコイルの形態をとる (Figure 1b). したがって液晶→液体相転移に伴い液晶配向方向に著しく収縮する. このような一軸配向液晶状態で架橋処理を施すことで形状を記憶させ, 液体→液晶転移で形状が回復させることができる. つまり, 昇温・降温過程で可逆な伸縮挙動を示すことができる. これまでの研究において Ishige らはこのモノドメインエラストマーを光化学反応による架橋を利用して調製することに成功している.¹³ この手法は等方相温度のサンプルを延伸, 液晶温度でアニーリング処理を行うものである. しかし, 一般的な液晶エラストマーの作製法である機械的延伸ではマイクロスケールでの一軸配向試料の作製は困難とされており, 異なるアプローチが必要である.^{11,14} 例えば, Zentel らの研究グループは, 加熱したシリコンオイルの流動場中で合成を行う手法によりマイクロスケールでの一軸配向エラストマー作製に成功している.¹⁵⁻¹⁹ この手法は, 液晶モノマーと架橋剤及び光開始剤を熔融状態においてマイクロキャピラリーにより流動方向に同軸に注入し, 形成された液滴を液晶温度まで冷却, 光照射により重合を行うものである. 他の研究例として, キャピラリー内での微小成形 (Micro-moldings in capillaries; MIMIC) を用いたエラストマーが報告されている.²⁰ これは数十 μm の微細な溝を有するパターンを基板側に設置し, 流体を毛細管現象により充填する手法である. 液晶モノマーおよび光開始剤を熔融状態で注入し, 液晶温度で光重合を行うことで配向した液晶エラストマーが作製可能である. これらの手法により作製される液晶エラストマーは, 数十から数百マイクロメートルの微小なサイズでありながら最大で約 100%の伸縮率を有している.

本研究ではさらなるサイズダウンを図るため, 電界紡糸法に着目した. 電界紡糸では高分子をナノスケールに加工できるだけでなく, 紡糸中のジェットにおいて高分子鎖が大きく引き伸ばされるため, 高度に配向した繊維を得ることができる. 実際に Nakashima らは電界紡糸法による液晶性高分子の配向ナノファイバーの調製に成功している.²¹ 本研究では, 光架橋部位としてシンナモイル基を導入した主鎖型液晶性高分子を合成し, 電界紡糸法により配列液晶ナノファイバーを作製し, 紫外線(UV)照

射により配列液晶エラストマーナノファイバーを作製した。回転コレクタを用いて液晶エラストマー配列ナノファイバーを、四角棒状のコレクタおよびレーザーパターンニングにより液晶エラストマーナノロッドをそれぞれ作製し、熱伸縮挙動を測定、比較を行った。

2. 実験

2.1. 材料

dimethyl *p,p'*-bibenzoate はイハラケミカル工業株式会社から購入した。*p*-phenylenediacylate, 1,5-pentanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol および titanium isopropoxide は東京化成工業株式会社から購入した。1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol は Sigma-Aldrich 株式会社から購入した。Pyridine は和光純薬工業から購入した。いずれの試薬に関しても、精製を行わずに使用した。

2.2. 主鎖型液晶性高分子 BB/PDA-5 および BB/PDA-5(3Me)の合成

液晶性高分子の合成は Ishige らの報告を参考に行った。¹³ dimethyl *p,p'*-bibenzoate (BB) 4.85g (18 mmol), *p*-phenylenediacylate (PDA) 0.50 g (2 mmol), 1,5-pentanediol 2.92 g (28 mmol)を用いたエステル交換反応による熔融重縮合を行い、主鎖型液晶性高分子 BB/PDA-5 を合成した。反応には titanium isopropoxide を触媒とした (Scheme 1)。合成は 220 °C-240 °C, 窒素雰囲気下で行い、過剰分のジオールは合成終盤に真空脱気することにより取り除いた。得られたプレポリマーをクロロホルムに溶かし、メタノールに再沈殿させた後、真空乾燥することで精製された BB/PDA-5 プレポリマーを得た。同様の手法により BB 4.41g (16 mmol), PDA 0.45g (1.8mmol)および 3-methyl-1,5-pentanediol 2.57 g (22mmol) より BB/PDA-5(3Me)を合成した。

ポリスチレンを基準物質としたゲル透過クロマトグラフィーにより重量平均分子量および分子量分布 (PDI) を測定した結果, BB/PDA-5 では $M_w=51200$ であり $PDI=1.95$, BB/PDA-5(3Me)では $M_w=49000$, $PDI=2.31$ であった。¹H-NMR により BB と PDA が

仕込み比通りに合成されていることを確かめた。BB における芳香族のプロトンは $\delta = 8.0$ と $\delta = 7.6$ に現れ、PDA のアルケンのプロトンは $\delta = 6.3$ に現れる。これらの強度比をプロトン数を考慮して計算した結果 $\phi_{\text{PDA}} = 0.093$ であり、ほぼ仕込み比通りに合成されていることが判明した。また、シクロアルカン由来のピークが現れないことからシンナモイル基の二重結合は反応中に消失していないことを確認した。

本研究では巨視的な系として配列ナノファイバー、微視的な系として単繊維を裁断したナノロッドの 2 種類について作製した。それぞれの作製方法を以下に説明する。

2.3. 液晶エラストマー配列ナノファイバーの作製

Figure 2 に液晶エラストマー配列ナノファイバーフィルムの作製方法を示す。まず、BB/PDA-5 を 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol に濃度 12 wt% となるよう調製し、電解質として 0.05 wt% の pyridine を添加して紡糸溶液を作製した。この紡糸液を用いて直径 250 mm の回転コレクタ上に電界紡糸を 3 時間行い、BB/PDA-5 の配列ファイバーを得た (Figure 2a)。この時の紡糸条件は基板間距離 100 mm、印加電圧 10~12.5 kV、吐出量 0.2 mL/h、回転コレクタ速度 1500 rpm であった。得られた配列ポリマーを数センチ程度に切断し、端をスライドガラス上に固定した状態で UV 照射による光架橋を行った (Figure 2b)。このときの照射強度は 48.6 mW/cm^2 、またホットプレートを用いて $100 \text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した状態で架橋処理を行った。

2.4. 液晶エラストマーナノロッドの作製

Figure 3 に液晶エラストマーナノロッドの作製方法を示す。2.3 節の液晶エラストマー配列ナノファイバーと同様の紡糸液を用い、枠内の大きさがスライドガラスサイズ (幅 2.5 cm、長さ 7.5 cm) である四角枠上の電極に対し電界紡糸を行った (Figure 3a)。この時の紡糸条件は基板間距離 100 mm、印加電圧 5~7.5 kV、吐出量 0.2 mL/h であった。ファイバー同士の重なりを防ぐため、数十秒~数分程度の短時間紡糸を行った。四角枠内に得られた配列ファイバーをテフロンフィルム上にすくい取り、 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ で

48.6 mW/cm² の UV 照射により架橋処理を施した (Figure 3b). 得られたエラストマーナノファイバーを等方相温度まで加熱し, 室温まで戻して架橋前の内部構造の履歴を除去した後裁断を行った. YAG レーザー (LWL-3030-T06, シグマ光機株式会社) を用いてテフロンテープ上に配列させたファイバーの繊維軸に垂直にレーザーを照射することで繊維の裁断を行った (Figure 3c). この時のレーザー中心波長は 356 nm, レーザー径は 2 μm, ピッチ長は 30 μm あるいは 60 μm の条件で行った. 裁断された液晶エラストマーナノロッドをシリコンオイル中に分散させ, ホールスライドガラス上に滴下した (Figure 3d).

2.5. 測定

2.5.1. 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

電界紡糸された配列ナノファイバーについて JCM-5700 (日本電子) を用いて表面観察を行った. 観察試料の帯電を防止するため, ファインコーター (JFC-1600, 日本電子) を用いて試料表面に 30 mA, 40 秒間 Pt スパッタコーティングを行った. 得られた画像を ImageJ (NIH, Bethesda, MD) を用いた画像解析より繊維径の計測 (n=100) および配列度の評価を行った.

2.5.2. 顕微ラマン分光による架橋度評価

本研究で使用する PDA はシナモイル基がベンゼン環の両端に結合した分子である. シナモイル基の C=C 結合は紫外線を照射することで [2+2] 付加環化反応により二量化し, シクロブタン環を形成する. このシクロブタン環が架橋点となり, エラストマーの三次元ネットワーク構造が構築される. したがって, C=C 結合の減少を評価することで架橋度を算出することができる. 本研究では, ラマン分光光度計 (NRS-5100, 日本分光) により C=C 結合の散乱強度から BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーフィルムおよび裁断 (ナノロッド化) 前の BB/PDA-5 エラストマーナノファイバーの架橋度を評価した. サンプルはレーザーの偏光方向と繊維配向軸方向が平行になるよう設置した.

2.5.3. 示差走査熱量測定 (DSC)

紡糸前の BB/PDA-5 配列プレポリマーナノファイバーおよび架橋後の BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーの相転移点を DSC (Pyris1, Perkin elmer 社製) により調べた。窒素雰囲気下において昇温および降温速度は 10 °C/min とした。BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーに関しては、細断した状態でサンプルパンに入れ測定を行った。

2.5.4. 広角 X 線回折 (WAXD)

作製した液晶エラストマー配列ナノファイバーの内部構造を広角 X 線回折装置 (D8 DISCOVER, ブルカー社) によって求めた。このとき METTLER TOLEDO 社の FP82HT を用いて温度調節を行った。十分な散乱強度を得るため、BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーを長さ (繊維軸方向) 約 10 mm, 幅 2 mm に切断し、数十層積層させて測定を行った。

2.5.5. 熱分析装置 (TMA)

液晶エラストマー配列ナノファイバーの温度変化による伸縮率は熱分析装置 (TMA7100C, 日立ハイテクサイエンス株式会社) によって求めた。室温から等方相温度まで窒素雰囲気下, 昇温・降温速度は 2 °C/min の条件で測定を行った。また, 試料のたわみを防ぐため, 1.0 kPa の荷重をかけて測定を行った。サンプル厚は約 20 μm であり, 長さ (繊維軸方向) 約 10 mm, 幅約 2 mm に切断した。伸縮率は等方相のサンプル長を l_0 とし l/l_0 から求めた。

2.5.6. 偏光顕微鏡 (POM)

液晶エラストマーナノファイバー及びナノロッドの温度変化による伸縮変形挙動を OLYMPUS 製の BX53 を用いて観察した。このとき METTLER TOLEDO 社の FP82HT を用いてシリコンオイルの温度調節を行った。得られた POM 画像からナノロッドの長軸長さを測定した。湾曲したナノロッドに関しては, ナノロッドをセグメントに細分化し, 各セグメントの合計の長さをナノロッドの長軸長さとした。また, 曲率計測においてはナノロッドに円をフィッティングし, その直径から算出した。曲

率が一樣でないロッドに関しては、最も曲率の高い部分を採用した。極端に曲率の低いもの、S字型などの特殊なロッドは除外した。

3. 結果と考察

3.1. 液晶エラストマー配列ナノファイバー

3.1.1. SEM 観察

電界紡糸した BB/PDA-5 ナノファイバーの SEM 画像より、ビーズのないナノファイバーが得られていることがわかる (Figure 4a)。また、回転コレクタを用いることで縦方向に配列したナノファイバーが得られた (Figure 4b)。それぞれの平均繊維径を画像解析により求めた結果、不織布は 615 ± 184 nm、配列ファイバーは 468 ± 168 nm であった。配列ファイバーの配列度合いを評価するため、SEM 画像に対し高速フーリエ変換を行った結果、水平方向にブロードなピークを有する画像を得た (Figure 4b)。これは、SEM 画像が水平方向に無数の周期的な構造を有している、すなわち縦方向に繊維が配列していることを表している。最も強いピークを中心として、垂直方向 (column) と水平方向 (row) のピクセル強度についてプロットした (Figure 4c)。ガウス関数でフィッティングを行い半値幅 (FWHM) を比較した結果、 $FWHM_{\text{column}}/FWHM_{\text{row}} = 0.40$ を得た。したがって、水平方向に関する周期的構造が垂直方向より多い、すなわちナノファイバーは高度に配列していることを確認した。

次に、光架橋及び熱サイクル後のモルフォロジーの変化を観察した (Figure 5)。光架橋後のファイバーは互いの接点において融着していることがわかる (Figure 5b)。さらに、 180°C に昇温、室温まで冷却したサンプルは、ファイバー同士が融着に加えて繊維がたわんでいることがわかる。これは、等方相転移による収縮したファイバーが、接点の融着により液晶相転移による膨張を阻害されたためであると考えられる。

3.1.2. 顕微ラマン分光による架橋度評価

得られた液晶エラストマー配列ナノファイバーについて、UV 照射時間によるラマン散乱の変化を Figure 6 に示す。 1184 cm^{-1} 、 1288 cm^{-1} 、 1608 cm^{-1} のピークはそれぞれ

ベンゼン環に由来する C-H 面内変形, ビフェニル接続部分の C-C 伸縮振動およびベンゼン環の C-C 伸縮振動である (ν_{9a} , ν_3 , ν_{8a}). 1634 cm^{-1} のピークは C=C 結合の伸縮振動に由来するピークであり, UV 照射時間の増加するとともにピーク強度が減少していることがわかる. BB のピーク強度は UV 照射の影響を受けないため, 最も強度の大きい 1608 cm^{-1} のピークにより各サンプルについて規格化を行い, 式 (1) によって架橋度を算出した. ただし, 1608 cm^{-1} のピークは強く 1634 cm^{-1} のピークと重なるため, 波形分離を行ってから算出した.

$$\text{架橋度} = 1 - \frac{(I_{1634}/I_{1608})_{\text{cross-linked}}}{(I_{1634}/I_{1608})_{\text{prepolymer}}} \quad (1)$$

UV 照射時間を 1 分, 10 分, 1 時間, 4 時間に変化させることで, 架橋度がそれぞれ 45%, 67%, 89%, 96%へと変化した. 測定は液晶エラストマー配列ナノファイバーの表面付近から行ったが, 照射面およびその反対側において同様の結果が得られた. よって, UV 照射を 4 時間行うことにより架橋処理はほぼ完全に進行することがわかる.

3.1.3. DSC 測定

Figure 7 に DSC サーモグラムの測定結果を示す. BB/PDA-5 プレポリマーについては $T_m=166\text{ }^\circ\text{C}$, $T_i=201\text{ }^\circ\text{C}$ の明瞭なピークが確認された. また, $34\text{ }^\circ\text{C}$ にガラス転移点を確認した. 一方, 架橋後の BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーにおいてはガラス転移点はより高温側で現れていることがわかる ($46\text{ }^\circ\text{C}$). これは, 架橋点の形成により分子鎖の易動度が低下するためである. また, $175\text{ }^\circ\text{C}$ 付近でピークが上下していることがわかる. これは, 等方相転移に伴いファイバーの形状が変化したためであると考えられる. モノドメインの配列ファイバーがランダムに充填されているため, 一様なピークが得られなかったのではないかと考えられる. また, 等方相転移温度が低下したのは架橋処理により秩序構造が乱されたためであると考えられる.

3.1.4. WAXD 測定

BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーの温度変化による内部構造の変化を観察するため, WAXD 測定を行った. まず, 架橋前の BB/PDA-5 プレポリマー配列ナノ

ファイバーについて室温から等方相まで昇温させたときの相構造の変化を調べた (Figure 8). 熱処理前の BB/PDA-5 配列ナノファイバーでは小角側, 子午線方向に鋭い反射を, 広角側, 赤道方向にブロードなピークを確認した (Figure 8a). これらはそれぞれ, レイヤースペーシングおよびメソゲン間距離 ($=4.5 \text{ \AA}$) に由来するピークである. レイヤースペーシングを計測した結果 15.3 \AA および 7.6 \AA であり, $2:1$ の関係であることから 7.6 \AA のピークは2次反射である事がわかる. 偶奇効果およびピークの広がりを考慮すると, 層間距離 15.3 \AA のスメクチック CA 相であると考えられる. 層線反射が繊維軸にあることから, この BB/PDA-5 プレポリマー配列ナノファイバーの主鎖方向は繊維軸に平行であることがわかる. このファイバーを $100 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温すると, メソゲンによる反射が鋭い3つのピークに別れている (Figure 8b). これは, ガラス転移点以上の温度において, BB/PDA-5 が結晶化が進行したためである. さらに $180 \text{ }^\circ\text{C}$ まで昇温すると, メソゲン由来の反射がブロードに変化した (Figure 8c). これは, 結晶融解温度 ($T_m=164 \text{ }^\circ\text{C}$) を超えたため, 液晶相に転移したためである. 等方相温度以上においては, メソゲンのピークおよびレイヤースペーシングのピークが完全に消失した (Figure 8d).

次に, 架橋処理後の BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーにおける WAXD 測定を行った (Figure 9). 室温では架橋前と同様の構造を取ることがわかる. 等方相温度である $180 \text{ }^\circ\text{C}$ に昇温しても, レイヤースペーシングのピークは消失せず, 配向が維持されていることがわかる (Figure 9b). また, ここから室温に降温すると, 熱処理前と同様のレイヤースペーシングを確認した (Figure 9c). これは, 架橋処理により配向が記憶されていることに加え, ファイバー同士の接点が融着しているために一部のファイバーは等方相温度においても伸び切り鎖の状態を維持しているためであると考えられる.

3.1.5. POM 観察

架橋処理後の BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーの相転移に伴う配向変化を POM 観察により確認した (Figure 10). サンプルは $2 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}^2$ の小片に切断

し、シリコンオイル中に展開した。液晶相温度から等方相温度に昇温すると、全体的に暗視野になるが、一部のファイバーにおいては配向が維持されていることが確認された (Figure 10b)。WAXD の結果を考慮すると、これらのファイバーは接点の融着により等方相温度においても伸び切り鎖の状態が維持されているためであると考えられる。再び液晶相温度に降温すると、全体の配向は回復することが確認された (Figure 10c)。

3.1.6. TMA 測定

BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーを昇温・降温した際の繊維軸方向の試料長変化を測定した (Figure 10)。1st heating 過程では初期長の 75 %の長さまで収縮しているこれは、初期状態では分子が伸び切り鎖のコンフォメーションであったが、等方相転移に伴いランダムコイルの形態をとるためである。1st cooling 過程では初期長の 82%まで回復することを確認した。これは架橋部位により配向が記憶されているためである。2nd heating 以降の過程では、同様の結果を得ることを確認した。等方相におけるサンプル長を 1 として伸縮率を算出すると、1.40 であり、同様に作製した延伸フィルム (1.52) と比較すると非常に低い値である。SEM, WAXD, および POM 観察の結果から、ファイバー同士が接点において融着されたため、全体としての伸縮挙動が阻害されたためであると考えられる。

3.2. 液晶エラストマーナノロッド

3.2.1. ラマン分光による架橋度評価

レーザー加工によるナノロッド化前の BB/PDA-5 ナノファイバーについて、UV 照射によるラマン散乱の変化を Figure 12 に示す。1608 cm^{-1} のピークはベンゼン環に由来する C-C 伸縮振動である (ν_{8a})。1634 cm^{-1} のピークは C=C 結合の伸縮振動に由来するピークである。1720 cm^{-1} のピークは、エステル結合の C=O 伸縮振動に由来する。BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーと同様に、最も強度の大きい 1608 cm^{-1} のピークを用いて、C=C 結合のピークとの比より式 (1) を用いて架橋度を算出した。

結果, C=C 結合のピークは UV 照射により完全に消失していることを確認した. よって, BB/PDA-5 ナノファイバーの単繊維においても, UV 照射を 4 時間行うことにより BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーと同様に架橋処理がほぼ完全に進行することが判明した.

3.2.2. POM 観察

BB/PDA-5 エラストマーナノファイバーをレーザーパターニングによりピッチ長 $30\ \mu\text{m}$ に裁断し, ナノロッドを作製した. 作製したナノロッドをシリコンオイル中に分散させ, POM によって温度変化による伸縮挙動を観察した (Figure 13). 熱処理前のナノロッドは長軸長さが $28.3 \pm 1.18\ \mu\text{m}$ の完全な棒状粒子であり, レーザーパターニングのピッチ長とほぼ一致していることを確認した (Figure 13a). また, クロスニコルでの観察において繊維軸に配向していることを確認した (Figure 13b). このナノロッドを $180\ ^\circ\text{C}$ まで昇温すると, $12.9 \pm 2.03\ \mu\text{m}$ まで収縮した (Figure 13c). クロスニコルでの観察において配向が解消されており, BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーと同様に $180\ ^\circ\text{C}$ で等方相であることを確認した (Figure 13d). 液晶相温度である $80\ ^\circ\text{C}$ に降温すると, $18.0 \pm 2.64\ \mu\text{m}$ までロッド長が回復し, (Figure 13e) クロスニコルでの観察から配向も回復していることがわかる (Figure 13f). よって BB/PDA-5 エラストマーナノロッドは等方相転移により初期長の 46% まで収縮し, 液晶相温度に戻すと初期長の 64% まで回復する. 等方相におけるサンプル長を 1 とし伸縮率を算出すると, 1.40 であり, BB/PDA-5 配列エラストマーナノファイバーの TMA 測定結果 (1.03) と比較すると, ナノロッドの方が伸縮率が大きいことがわかる. これは, 配列ファイバーとは異なり, 接点同士の融着が発生せず, 伸縮挙動が阻害されないためであると考えられる.

このナノロッドは, 単軸方向がサブミクロンオーダーであり既存の手法によるマイクロスケールのエラストマーと比較すると 100 分の 1~1000 分の 1 程度の極めて微小であり¹⁵⁻²⁰, 電界紡糸法により大幅なスケールダウンに成功している.

ナノロッドの等方相転移において, 伸縮挙動とともに弧状への変形挙動も確認され

た. この挙動について詳細な測定を行うため, またピッチ長を変化させる事による伸縮挙動への影響を調べるため, ピッチ長を $60 \mu\text{m}$ にして同様にナノロッドを作製した (Figure 14). 熱処理前のナノロッドはほぼすべてが棒状であり, ロッド長は $58.1 \pm 3.05 \mu\text{m}$ であった. これは, レーザーパターニングのピッチ長とほぼ一致している (Figure 14a). 等方相温度では, ほぼすべてのロッドが緩やかな弧状に変化し, ロッド長は $27.6 \pm 2.55 \mu\text{m}$ に収縮した (Figure 14b). 室温まで戻すとロッド長は $36.3 \pm 2.96 \mu\text{m}$ まで回復するが, 形状は弧状のままであった (Figure 14c). これらの伸縮率は初期長の 48%および 63%であり, ピッチ長を変化させても同様の結果が得られることが判明した. また, 円形フィッティングにより曲率を算出すると, 等方相では $0.043 \pm 0.026 \mu\text{m}^{-1}$, 液晶相では $0.045 \pm 0.026 \mu\text{m}^{-1}$ であり, 曲率の変化は認められなかった. 昇温過程においてロッドが弧状に変化するということは, 繊維内で収縮率に偏りが発生している. これは, UV 架橋時にファイバー内に表裏が生じたため, ロッド内で架橋密度が異なるためであると考えられる.

4. 結論

本章では, 架橋部位を導入した主鎖型液晶性高分子を電界紡糸し, UV 照射により液晶エラストマーナノファイバーを作製した. 回転コレクタを用いて液晶エラストマー配列ナノファイバーを, 四角棒状のコレクタおよびレーザーパターニングにより液晶エラストマーナノロッドを作製し, それぞれの熱伸縮挙動を測定した. 液晶エラストマー配列ナノファイバーは架橋処理及び等方相温度においてファイバー同士の接点が融着されるため全体としての伸縮挙動が阻害されるため, 単繊維から作製されるナノロッドよりも伸縮率が低い. また, ナノロッドに関しては昇温過程に伴う収縮時に弧状に形状変化した. これはロッド内で架橋密度に偏りが生じているためであると考えられる.

参考文献

- (1) de Gennes, P.-G. *Comptes Rendus Académie Sci.* **1975**, *281b*, 101.
- (2) Finkelmann, H.; Kock, H.-J.; Rehage, G. Investigations on Liquid Crystalline Polysiloxanes 3. Liquid Crystalline Elastomers — a New Type of Liquid Crystalline Material. *Macromol. Rapid Commun.* **1981**, *2* (4), 317–322.
- (3) Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. Photomechanics: Directed Bending of a Polymer Film by Light. *Nature* **2003**, *425* (6954), 145–145.
- (4) Yamada, M.; Kondo, M.; Mamiya, J.; Yu, Y.; Kinoshita, M.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (27), 4986–4988.
- (5) Yamada, M.; Kondo, M.; Miyasato, R.; Naka, Y.; Mamiya, J.; Kinoshita, M.; Shishido, A.; Yu, Y.; Barrett, C. J.; Ikeda, T. Photomobile Polymer Materials—various Three-Dimensional Movements. *J Mater Chem* **2009**, *19* (1), 60–62.
- (6) Sánchez-Ferrer, A.; Merkalov, A.; Finkelmann, H. Opto-Mechanical Effect in Photoactive Nematic Side-Chain Liquid-Crystalline Elastomers. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (8), 671–678.
- (7) Haberl, J. M.; Sánchez-Ferrer, A.; Mihut, A. M.; Dietsch, H.; Hirt, A. M.; Mezzenga, R. Liquid-Crystalline Elastomer-Nanoparticle Hybrids with Reversible Switch of Magnetic Memory. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (12), 1787–1791.
- (8) Kaiser, A.; Winkler, M.; Krause, S.; Finkelmann, H.; Schmidt, A. M. Magnetoactive Liquid Crystal Elastomer Nanocomposites. *J Mater Chem* **2009**, *19* (4), 538–543.
- (9) Ohm, C.; Brehmer, M.; Zentel, R. Liquid Crystalline Elastomers as Actuators and Sensors. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (31), 3366–3387.
- (10) Bispo, M.; Guillon, D.; Donnio, B.; Finkelmann, H. Main-Chain Liquid Crystalline Elastomers: Monomer and Cross-Linker Molecular Control of the Thermotropic and Elastic Properties. *Macromolecules* **2008**, *41* (9), 3098–3108.

- (11) Yang, H.; Buguin, A.; Taulemesse, J.-M.; Kaneko, K.; Méry, S.; Bergeret, A.; Keller, P. Micron-Sized Main-Chain Liquid Crystalline Elastomer Actuators with Ultralarge Amplitude Contractions. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (41), 15000–15004.
- (12) Kondo, Y.; Onozuka, K.; Imai, S.; Hiraoka, K. Mesomorphic Properties of Main-Chain Chiral-Smectic Elastomers Cross-Linked in Different Phases. *Ferroelectrics* **2012**, *431* (1), 48–58.
- (13) Ishige, R.; Osada, K.; Tagawa, H.; Niwano, H.; Tokita, M.; Watanabe, J. Elongation Behavior of a Main-Chain Smectic Liquid Crystalline Elastomer. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7566–7570.
- (14) van Oosten, C. L.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J. Printed Artificial Cilia from Liquid-Crystal Network Actuators Modularly Driven by Light. *Nat. Mater.* **2009**, *8* (8), 677–682.
- (15) Braun, L. B.; Hessberger, T.; Zentel, R. Microfluidic Synthesis of Micrometer-Sized Photoresponsive Actuators Based on Liquid Crystalline Elastomers. *J Mater Chem C* **2016**, *4* (37), 8670–8678.
- (16) Fleischmann, E.-K.; Ohm, C.; Serra, C.; Zentel, R. Preparation of Soft Microactuators in a Continuous Flow Synthesis Using a Liquid-Crystalline Polymer Crosslinker. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, *213* (18), 1871–1878.
- (17) Ohm, C.; Serra, C.; Zentel, R. A Continuous Flow Synthesis of Micrometer-Sized Actuators from Liquid Crystalline Elastomers. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (47), 4859–4862.
- (18) Ohm, C.; Kapernaum, N.; Nonnenmacher, D.; Giesselmann, F.; Serra, C.; Zentel, R. Microfluidic Synthesis of Highly Shape-Anisotropic Particles from Liquid Crystalline Elastomers with Defined Director Field Configurations. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (14), 5305–5311.
- (19) Ohm, C.; Fleischmann, E.-K.; Kraus, I.; Serra, C.; Zentel, R. Control of the Properties of Micrometer-Sized Actuators from Liquid Crystalline Elastomers Prepared in a Microfluidic Setup. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (24), 4314–4322.

- (20) Wei, R.; He, Y.; Wang, X.; Keller, P. Nematic Liquid Crystalline Elastomer Grating and Microwire Fabricated by Micro-Molding in Capillaries. *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34* (4), 330–334.
- (21) Nakashima, K.; Tsuboi, K.; Matsumoto, H.; Ishige, R.; Tokita, M.; Watanabe, J.; Tanioka, A. Control over Internal Structure of Liquid Crystal Polymer Nanofibers by Electrospinning. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31* (18), 1641–1645.

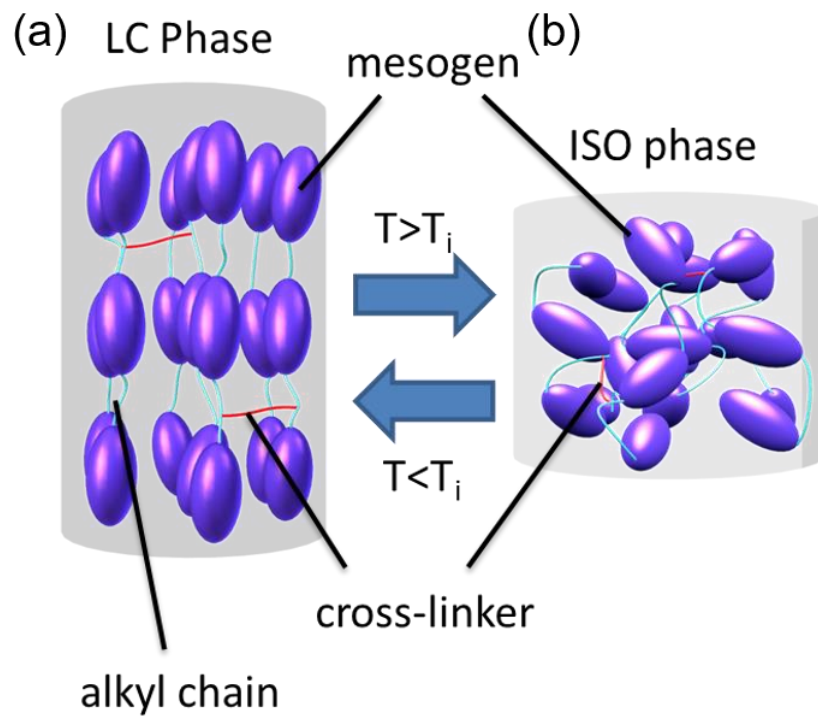
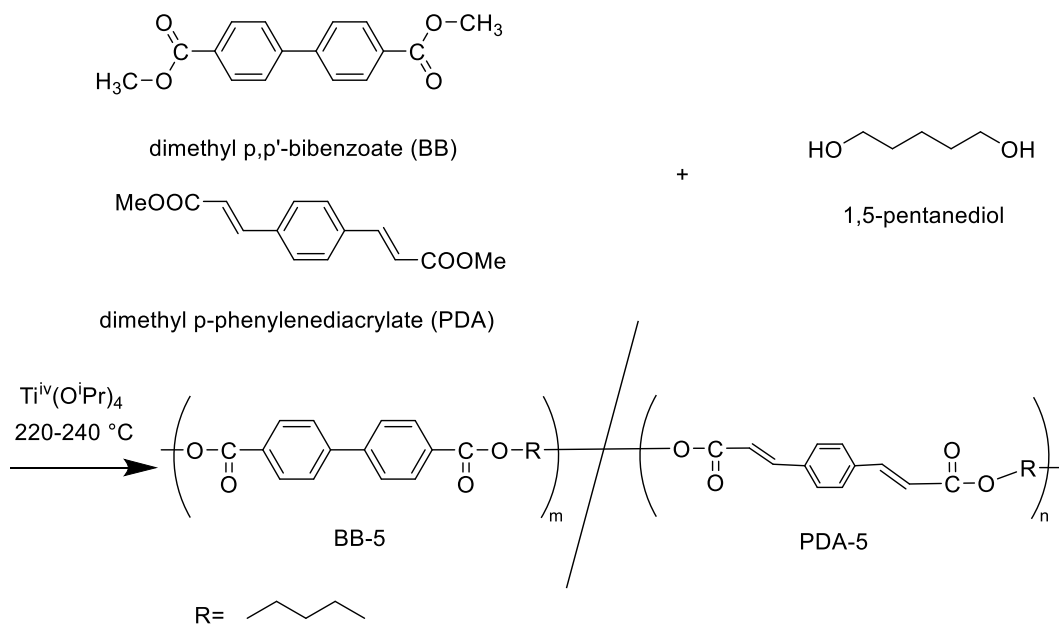


Figure 1. Schematic diagram of the shape deformation by phase transition between (a) the liquid crystalline phase and (b) the isotropic phase.



Scheme 1. Synthesis of liquid crystalline elastomer prepolymer BB/PDA-5 by melt polymerization.

(a) electrospinning onto a rotating drum (b) UV irradiation of aligned nanofibers

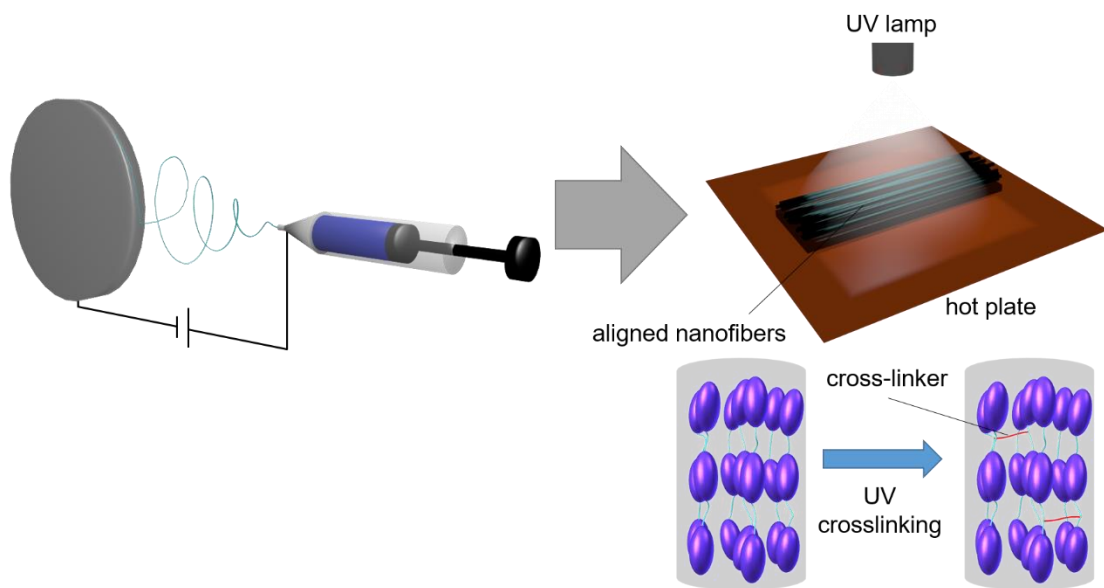


Figure 2. Fabrication method of liquid crystalline elastomer nanofibers. (a) electrospinning onto a rotating drum. (b) UV irradiation of obtained aligned nanofibers.

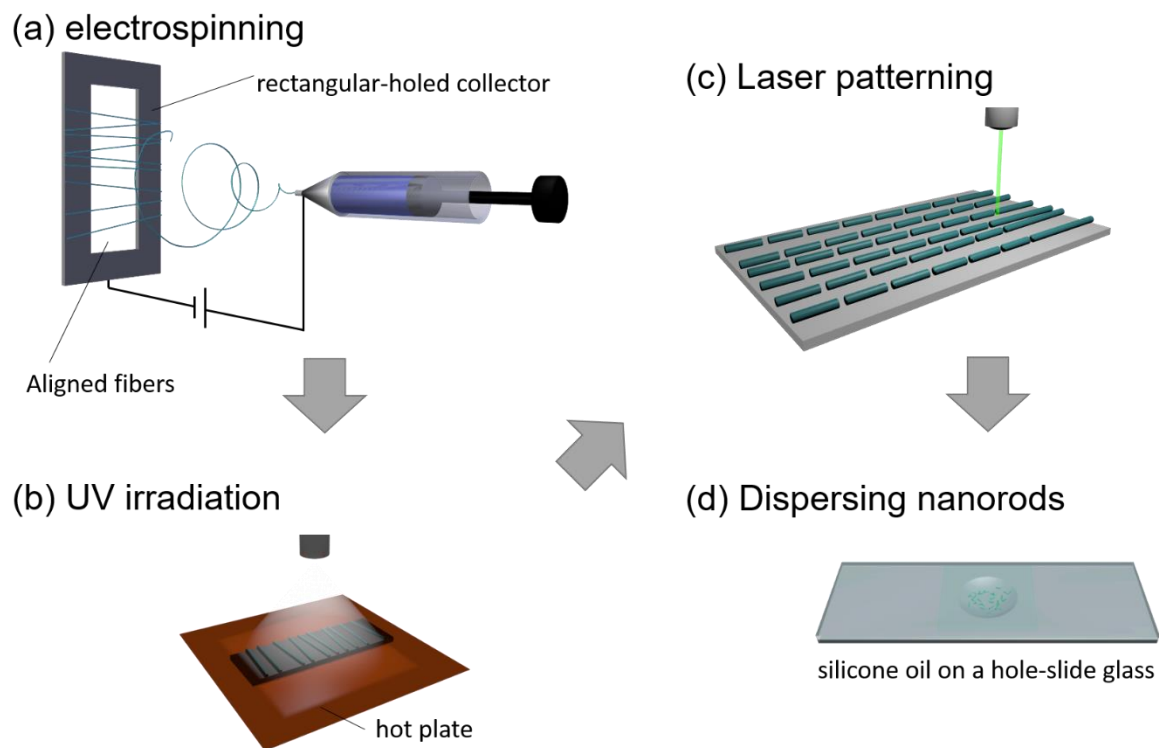


Figure 3. Fabrication method of liquid crystalline elastomer nanorods. (a) electrospinning on a rectangular-holed collector (b) UV irradiation of obtained aligned nanofibers (c) the fibers were cut into nanorods using laser patterning (d) the nanorods were dispersed into silicone oil.

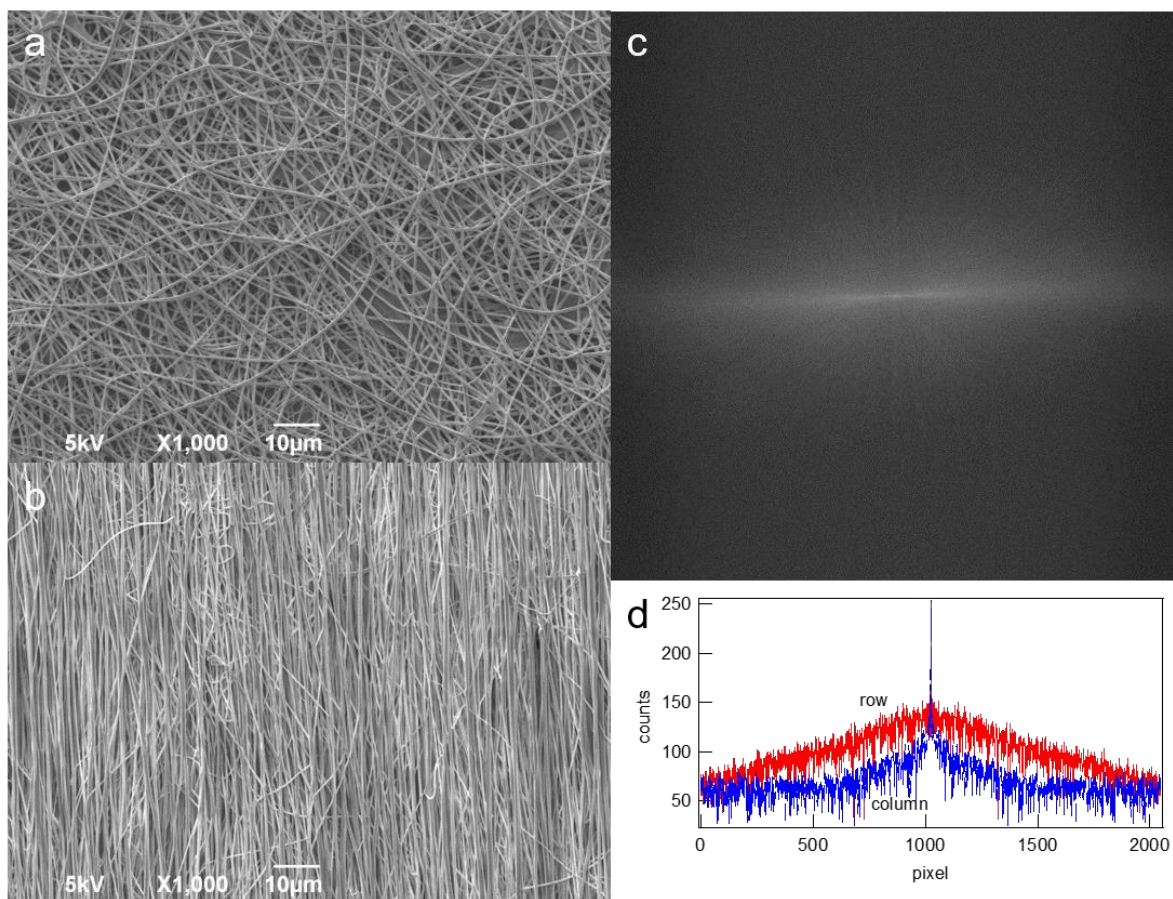


Figure 4. SEM image of electrospun BB/PDA-5 (a) nonwoven (b) aligned nanofibers using rotating collector. (c) fast fourier transformed image of the SEM image of BB/PDA-5 aligned nanofibers. (d) pixel intensities of a horizontal (row) and vertical (column) cut. The brightest point in the image is centred.

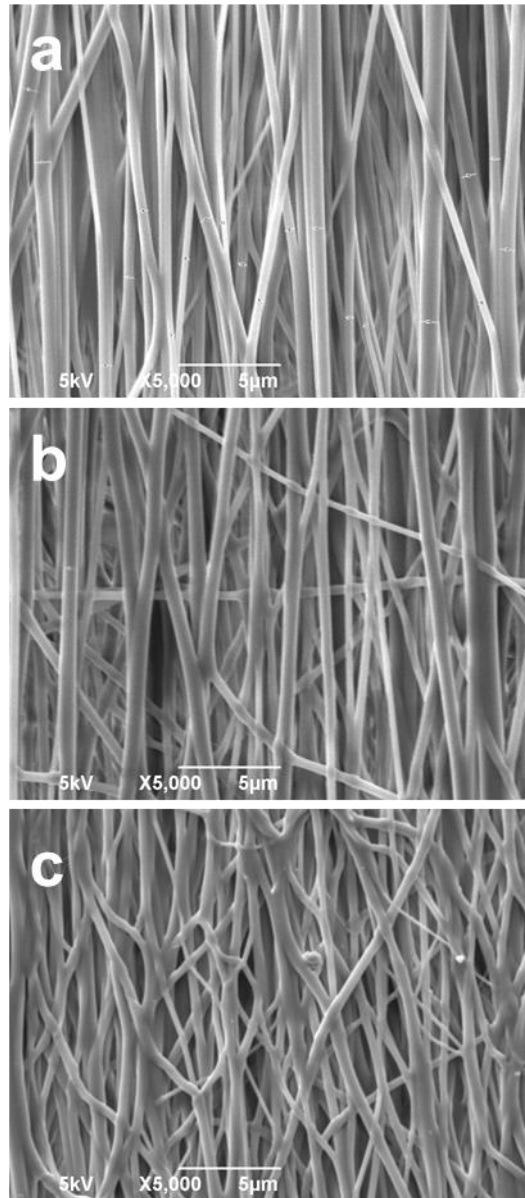


Figure 5. SEM images of BB/PDA-5 nanofibers (a)as-spun (b) crosslinked (c) after thermal cycle.

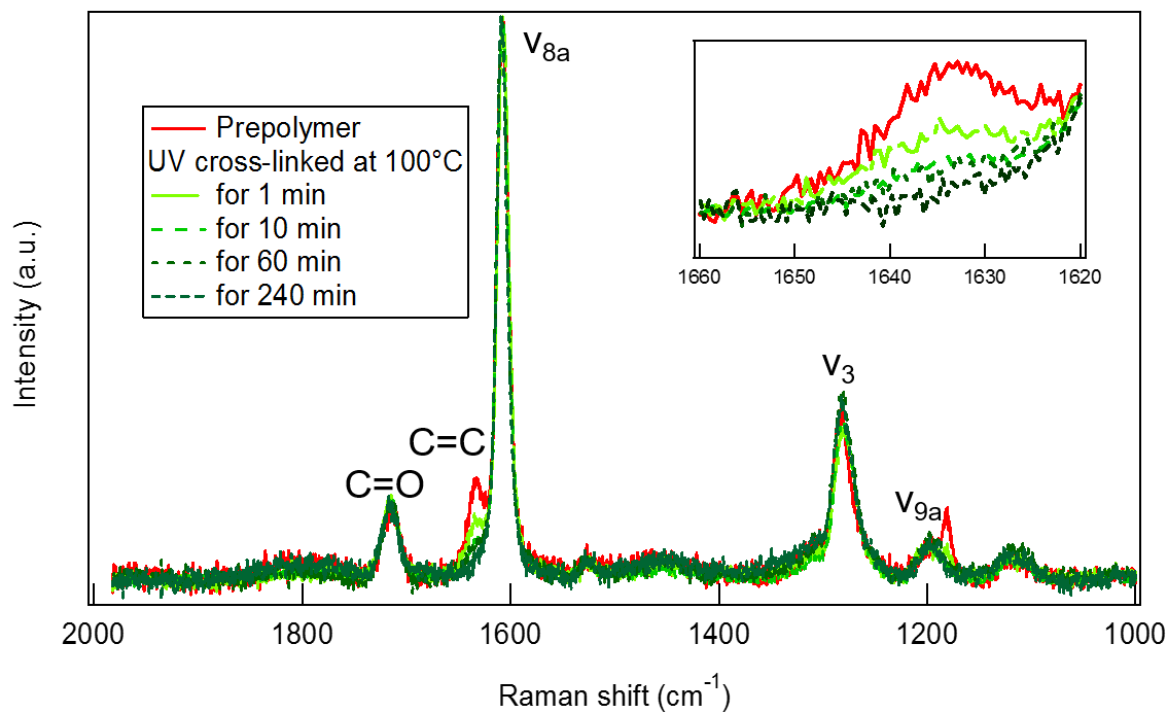


Figure 6. Raman spectra of BB/PDA-5 aligned nanofibers. Inset: Magnified spectra from 1620 to 1660 cm⁻¹.

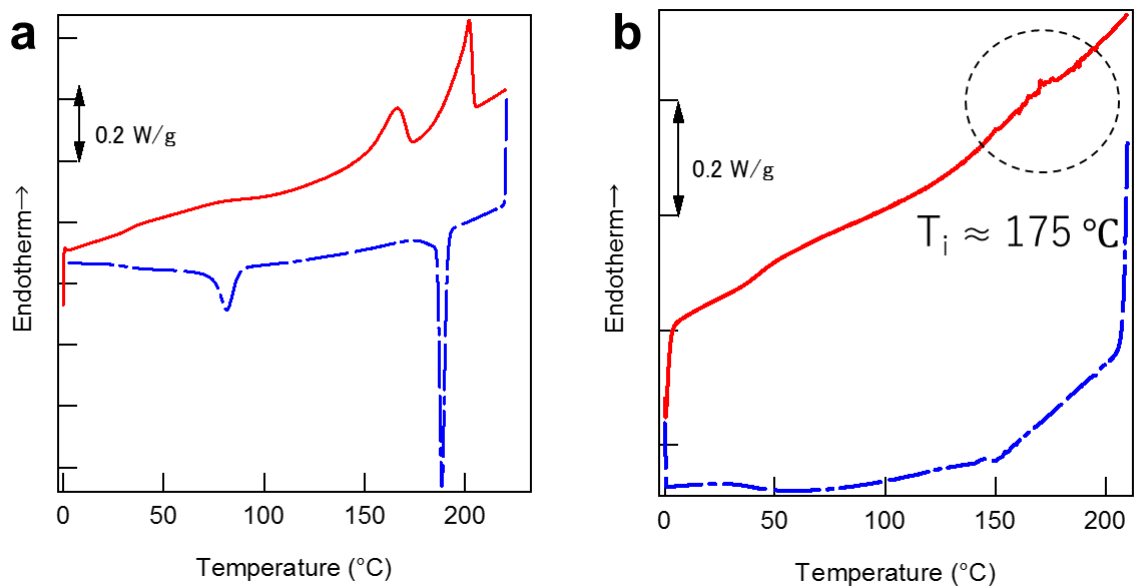


Figure 7. DSC thermograms of (a) prepolymer and (b) cross-linked BB/PDA-5 aligned elastomer nanofibers.

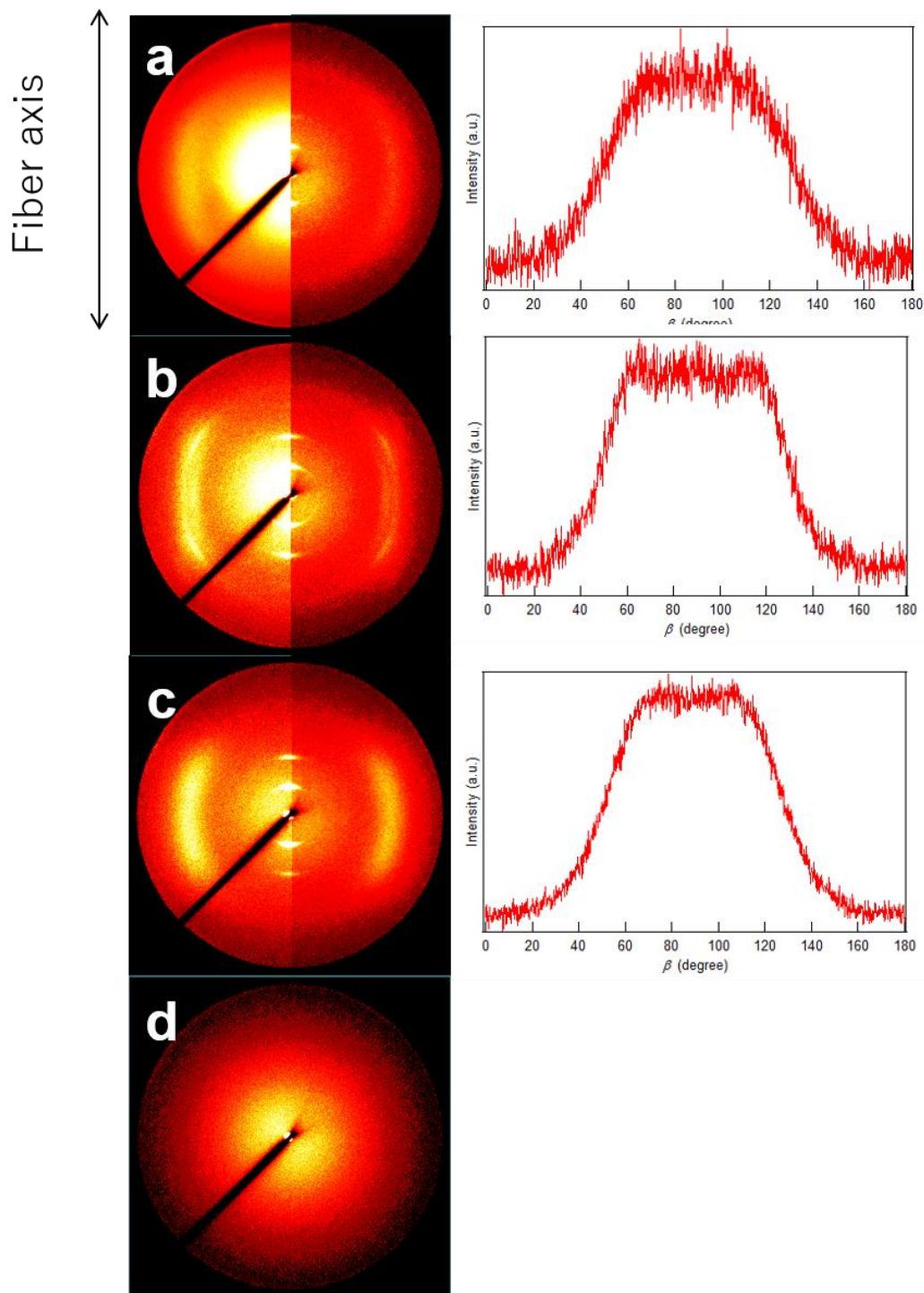


Figure 8. X-ray diffraction pattern of the BB/PDA-5 prepolymer nanofibers: (a) at room temperature, (b) in the crystalline phase at 100 °C, (c) in the liquid crystalline phase at 180 °C, (d) in the isotropic phase at 210 °C. The intensity distribution measured as a function of the azimuthal angle (β) at a diffraction angle of $2\theta = 20.5^\circ$ is shown on the right side of the pattern. The meridian direction corresponds to $\beta = 0^\circ$.

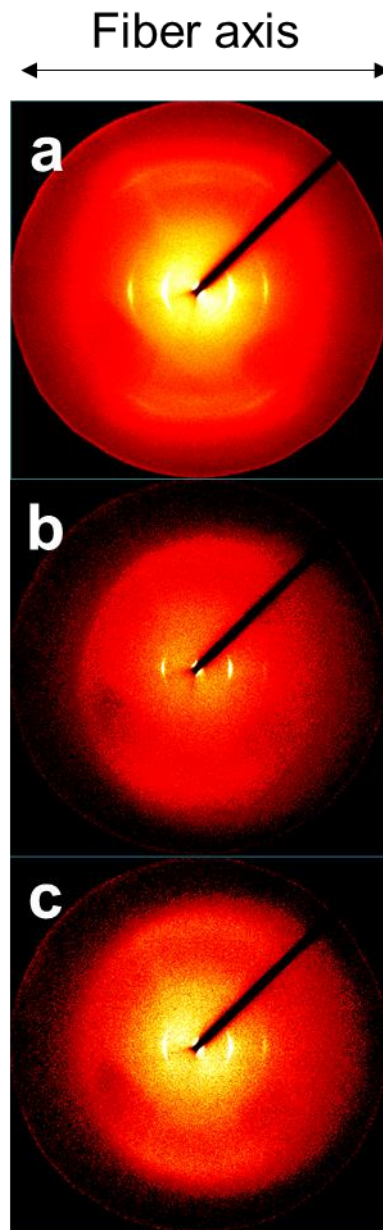


Figure 9. X-ray diffraction pattern of the cross-linked BB/PDA-5 elastomer nanofibers: (a) at room temperature, (b) in the isotropic phase at 180 °C, (c) in the liquid crystalline phase at RT cooled from the isotropic phase.

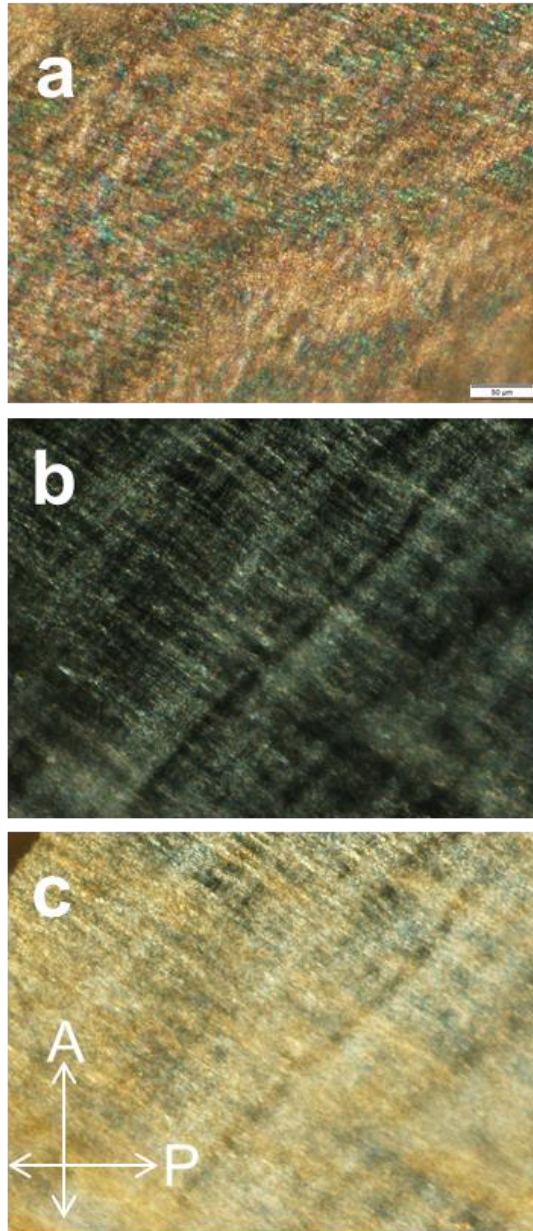


Figure 10. POM image of BB/PDA-5 crosslinked elastomer nanofibers in silicone oil (a) in the liquid crystalline phase at 160 °C (b) in the isotropic phase at 180 °C heated from the liquid crystalline phase (c) in the liquid crystalline phase at 150 °C cooled from the isotropic phase.

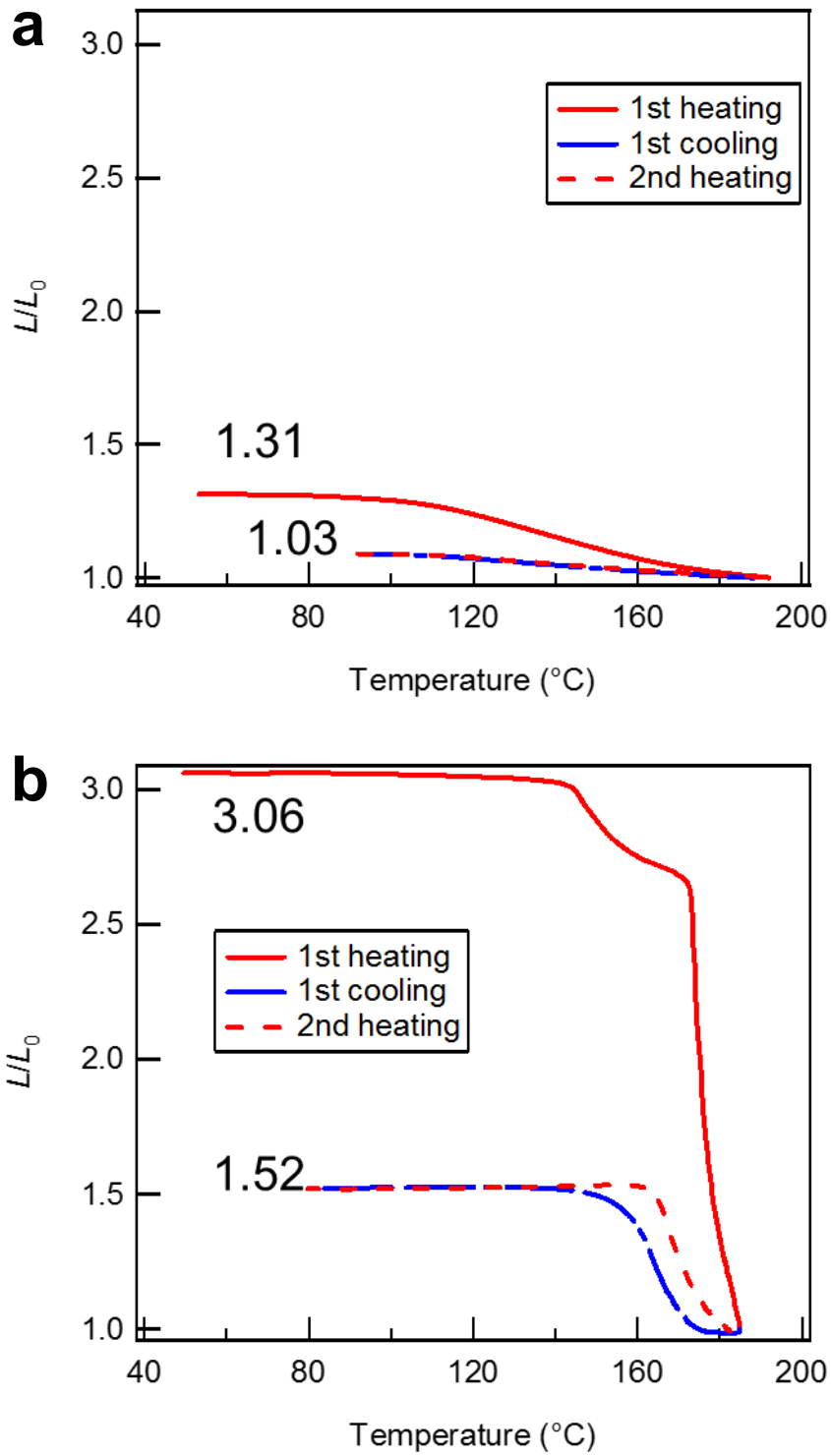


Figure 11. Change of strain l / l_0 along the fiber direction of the cross-linked BB/PDA-5 (a) elastomer nanofibers (b) stretched film. l_0 is the sample length of the elastomer at isotropic temperature.

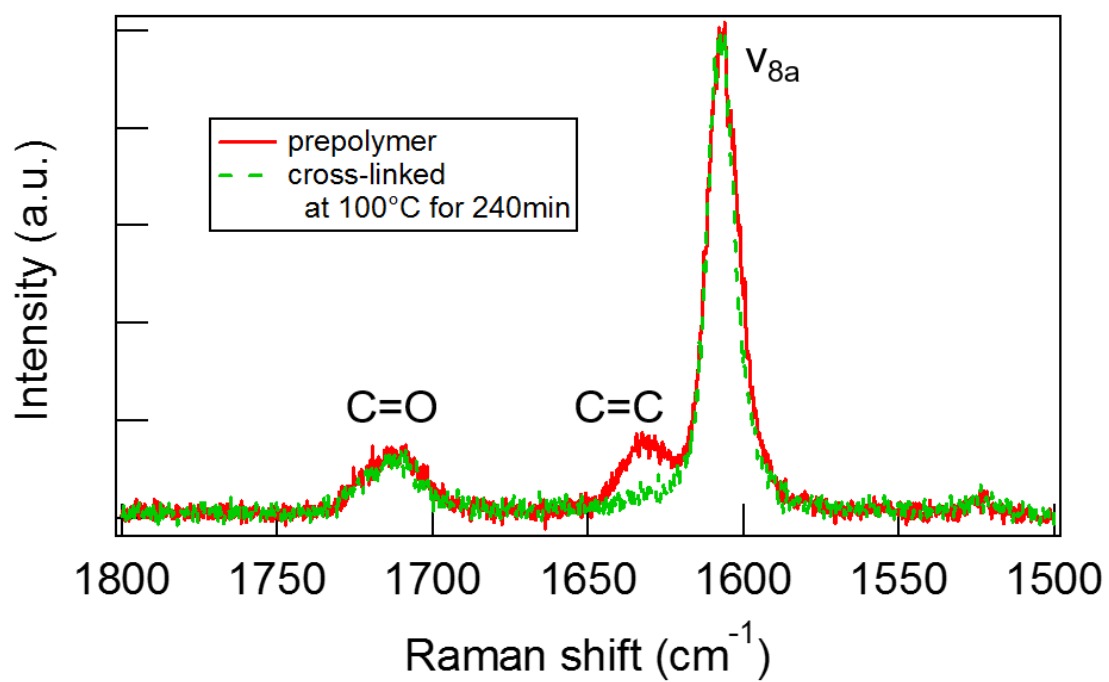


Figure 12. Raman spectra of a single BB/PDA-5 nanofiber before and after cross-linking.

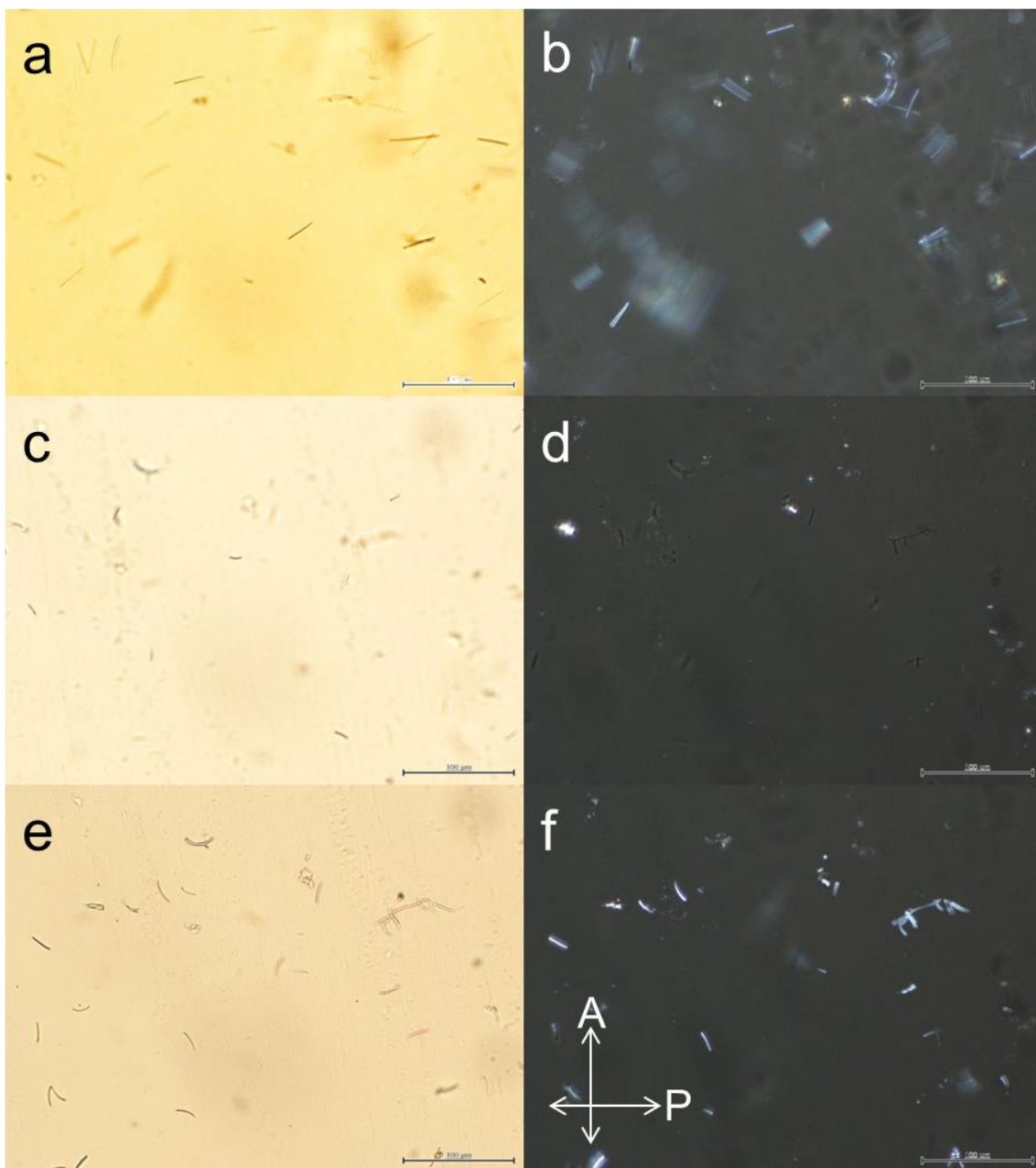


Figure 13. POM images of BB/PDA-5 elastomer nanorods (a)(b)at room temperature (c)(d) isotropic phase at 180 °C (e)(f) in the liquid crystalline phase at 80 °C cooled from the isotropic phase. The images of (b),(d) and (f) are observed under the cross nicol condition.

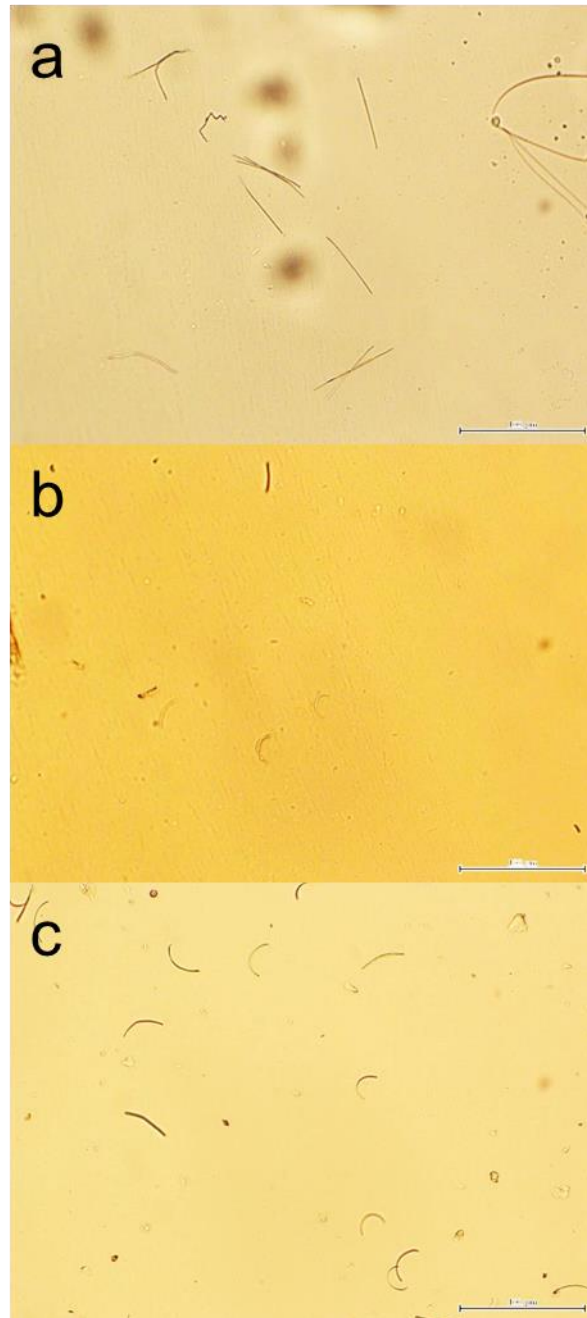


Figure 14. POM images of BB/PDA-5 elastomer nanorods (a) at room temperature (b) isotropic phase at 180 °C (c) in the liquid crystalline phase at 80 °C cooled from the isotropic phase.

第3章

シリカナノファイバー不織布を用いた

ネマチック液晶の配向制御

概要

液晶分子を表面修飾ナノファイバー内に注入する手法により、液晶配向を制御することに成功した。液晶シランカップリング剤を合成し、シリカナノファイバー不織布表面に液晶分子を修飾した。このナノファイバー内部にネマチック液晶を注入すると、液晶分子は全体としてホメオトロピック配向した。これは液晶分子は最も近い繊維表面に垂直に配向する傾向があり、不織布内部における面直方向の微小空隙は面内方向よりも小さいからである。この配向制御はナノファイバーマトリックスから誘起されるため、基板処理や外場印加を必要としない。

1. 緒言

液晶分子は分子の長軸方向と短軸方向で屈折率が異なる（複屈折）ため、偏光の透過率は液晶分子の配向に大きく影響を受ける。このため液晶の配向制御は液晶ディスプレイを始めとする光学デバイスへの応用を目指し、数十年に亘って広く研究されてきた。また、液晶性高分子の場合、液晶分子の配向は熱伝導率¹⁻³、電気伝導度⁴、機械的強度⁵などの材料特性に直接影響を与えるため、配向の制御は材料設計の上で極めて重要なパラメータである。

一般に、液晶分子の配向は電界、磁界、流動場などの外場により制御される。液晶ディスプレイは、電場印加のON・OFFにより液晶分子を配向させることで、透過率を制御し、画像情報を表示させることができる。また、液晶の分子配向は、基板表面の環境によって大きく影響を受ける。例えば、ガラス基板に非常に薄いラビングされたポリマー層上のネマチック液晶は、ラビング方向によって配向が決定される。このラビング法は、簡便なプロセスで作製できるため、主にディスプレイ用途に使用され

ている。また、界面活性剤やフッ素系ポリマーによる基板表面のコーティングが挙げられる。⁶ このように表面処理された基板上では、液晶分子は基板平面に垂直に配向する。

液晶内部からの配向制御も盛んに行われている。例えば、液晶中にナノ粒子を導入すると、基板表面に集まりホメオトロピック配向を誘起させる研究が報告されている。⁷⁻⁹ また、高分子液晶においては、ブロック共重合体のマイクロ相分離を利用した配向制御が可能である。ブロック共重合体では、各セグメントが互いに分離された 10 nm オーダーのマイクロドメイン構造を形成する。ここで片方のブロックが液晶相を形成すると、この液晶は他のブロックとの界面と接触する。ネマチック液晶は、材料内の界面によって配向することができるので、ブロック共重合体内部からの配向制御が可能となる。当研究室ではこれまでの研究で、側鎖型液晶-ポリスチレン (PS) ジブロックコポリマーにおいて、ネマチック液晶が PS マイクロシリンダーに平行に配向することを確認した。¹⁰ このように側鎖型液晶セグメントを有する液晶ブロック共重合体においては、液晶相は一般に、ラメラ状およびシリンダー状のマイクロドメインの界面に平行な方向に形成される。ただし、このような系において均一な液晶配向を実現するには、マイクロドメインの巨視的な配向が必要である。

最近の研究では、液晶のドメインサイズをナノスケールに分割することで、光学的等方相を作製する研究が注目を集めている。このような液晶セルでは、微視的にはネマチック的な配向を維持しているが、それぞれのドメインにおいては異なる方向に配向しているため、巨視的には光学的に等方相と同様に振る舞う。さらに、液晶の相互作用が減少するため、電場印加時において応答速度が上昇し駆動電圧が減少することが報告されている。¹¹ したがって、液晶ディスプレイへの応用として大いに期待されている。Yamamoto と Tanaka は、ネマチック液晶中に界面活性剤と水を添加することで逆ミセルを作製し、界面活性剤のアルキル鎖により液晶をミセルに垂直に配向させることで、光学的等方相を得ることに成功している。¹² また、液晶中でポリマーを重合させ、3次元のポリマーネットワークを構築することで液晶のドメインサイズを小

さくする研究が Yang らにより報告されている。¹³ 液晶中にゲル化剤を添加し、ゾルゲル反応により同様に 3 次元ネットワークを構築し、光学的等方相を得る研究が Mizoshita らにより報告されている。¹¹

本研究では、ネマチック液晶を表面修飾したシリカナノファイバー内部に挿入する手法により、液晶分子の配向を制御した。この手法は、ナノファイバーマトリックスが液晶分子を配向させるため、外場や基板など外部要因ではなく内部から配向制御することに成功した。

2. 実験

2.1. 材料

ポリビニルピロリドン (PVP; $M_w = 1,000,000$) および白金触媒 (カルステッド触媒) 溶液は、Sigma Aldrich から入手した。ネオチック液晶である 4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル、テトラエトキシシラン (TEOS)、6-ブロモヘキセン、水酸化カリウム、ヨウ化カリウム、28%アンモニア水溶液は和光純薬工業株式会社より購入した。トリエトキシシランとドデシルトリエトキシシランおよび 4-シアノ-4'-ヒドロビフェニルは東京化成工業株式会社から購入した。塩酸は関東化学株式会社から購入した。ネマチック液晶 JC-5051XX は JNC Corporation から購入した。

2.2. シリカナノファイバーの作製

電界紡糸は、Esprayer ES-2000 (Fuence, Japan) を用いて行った。PVP をモル比で TEOS : エタノール : 水 : HCl = 4 : 200 : 4 : 1 の混合溶媒に 3.55 wt% の濃度となるよう調製した。電界紡糸条件は、流量 2.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ 、印加電圧 13 kV、基板間距離 150 mm、紡糸時間 6 h とした。回収した繊維を空気雰囲気下で室温から加熱速度 : 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ で 550 $^\circ\text{C}$ まで昇温し 3 時間保持することで焼成を行った。

2.3. 液晶 (6OCB-1-ene) とシランカップリング剤 (6OCB-TEOS) の合成

まず、我々は Racht らによって報告された液晶シランカップリング剤の合成をもとに、6OCB-1-ene を合成した (Scheme 1).¹⁴ 水酸化カリウム 1.72g (31.2mmol), 4-シアノ-4'-ヒドロビフェニル 6.0 g (30.7 mmol) および触媒量のヨウ化カリウムを 50 mL のエタノールに添加し、90 °C に加熱した。この溶液に 6-ブロモ-1-ヘキセンを滴下し、一晚還流した。未反応の原料を分液により除去し、固体を抽出して有機層を蒸発させた。得られた固体をクロマトグラフィーにより精製し、(溶離液: クロロホルム/ヘキサン), エタノール中で-18°C で再結晶させることにより白色固体の 6OCB-1-ene を得た (収率 40%)。NMR の個々のピークを以下に列挙する。

(δ_{H} , CDCl_3): 7.68 (dd, 4H, $J = 12.4, 8.6$ Hz), 7.54 (d, 2H, $J = 8.8$ Hz), 7.00 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 5.95–5.75 (m, 1H), 5.15–4.95 (m, 2H), 4.03 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz), 2.16 (q, 2H, $J = 6.9$ Hz), 1.95–1.75 (m, 2H), 1.70–1.50 (m, 2H).

液晶性シランカップリング剤 6OCB-TEOS 分子を、以下の反応から合成した (Scheme 2). 6OCB-1-ene 2.8g (10 mmol), 触媒量の白金をトリエトキシシラン 5.5mL (30 mmol) 中に室温で一晩攪拌した。過剰のトリエトキシシランを減圧蒸留により除去した。得られた液体を、アルミナクロマトグラフィーおよびシリカクロマトグラフィーにより精製した (溶離液: ジクロロメタン)。サンプルを真空中で乾燥させ 4'-((6-(triethoxysilyl)hexyl)oxy)-4-carbonitrile (6OCB-TEOS) の白色固体を得た (収率 60%)。NMR の個々のピークを以下に列挙する。

(δ_{H} , CDCl_3): 7.66 (dd, 4H, $J = 13.9, 8.5$ Hz), 7.52 (d, 2H, 8.8 Hz), 6.99 (d, 2H, $J = 8.7$ Hz), 4.00 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 3.82 (q, 6H, $J = 6.9$ Hz), 1.85–1.75 (m, 2H), 1.52–1.43 (m, 6H), 1.23 (t, 9H, $J = 7.0$ Hz), 0.65 (t, 2H, $J = 7.8$ Hz). (δ_{C} , CDCl_3): Si- $\underline{\text{C}}\text{H}_2$: 22.97; Si-O $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}\underline{\text{H}}_3$: 18.53; aliphatic carbons: (10.63; 25.89; 29.35; 33.04); $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-O}$: (68.41); Si-O $\underline{\text{C}}\text{H}_2$: (58.55); aromatic carbons and $\underline{\text{C}}\text{N}$ (110.30; 115.35; 119.32; 127.31; 128.54; 131.51; 132.78; 145.55; 160.07).

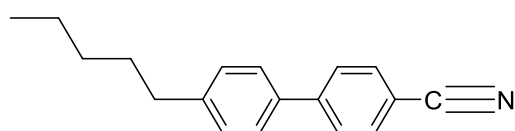
2.4. シリカナノファイバー/スライドガラスへのシランカップリング修飾

シランカップリング剤 100 mg を 4.73 mL のエタノールに溶解させ、シリカナノファイバーこの溶液に浸漬させた。この溶液に 3.0 mL の 28 wt%アンモニア水を添加し、室温で一晩放置した (Scheme 3)。得られたシリカナノファイバーをクロロホルムで洗浄し、6OCB 修飾シリカナノファイバー (6OCB-SiNF) およびアルキル鎖修飾シリカナノファイバー (12-SiNF) を得た。スライドガラスについては、20 mm × 20 mm に切断し、同様の手順にて行い 6OCB 修飾ガラス (6OCB-SiO₂) およびアルキル鎖修飾ガラス (12-SiO₂) を作製した。

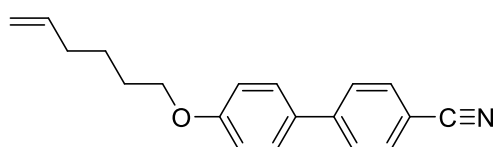
2.5. 液晶セルの作製

シリカナノファイバーを 2 枚のスライドガラス (20 mm × 20mm) の間に挟み、UV 硬化樹脂により接着した。ここにネマチック液晶を等方相温度にて注入し、液晶セルを作製した。このときのセルの厚さは約 5~10μm であった。スライドガラスセルについては、直径 2 μm のシリカ粒子をスペーサーとし、スライドガラスの修飾面を向かい合わせに貼り合わせてセルギャップ約 2 μm の 6OCB-SiO₂ セルおよび 12-SiO₂ セルを作製した。

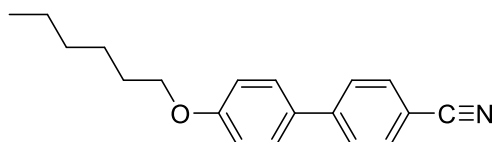
注入したネマチック液晶は以下の 4 種類である。それぞれの化学構造及びネマチック-等方相転移温度 (昇温過程) を以下に示す。JC5051XX においては、複数の液晶分子の混合物である。



5CB : $T_i = 35^\circ\text{C}$,



6OCB-1-ene : 52°C



6OCB : 77 °C

JC5051XX : 109 °C

2.6. 測定

2.6.1. 接触角

スライドガラスの接触角の測定には共和界面化学株式会社製の dropmaster 500 を用いた。液体には 2.0 μL の純水を使用し、滴下一秒後の画像を撮影し、接触角を求めた ($n=5$)。

2.6.2. 偏光顕微鏡 (POM)

OLYMPUS 製の BX53 を用いて液晶のモルフォロジー及びコノスコープ観察を行った。このとき METTLER TOLEDO 社の FP82HT を用いて温度調節を行った。

2.6.3. 赤外分光

赤外分光光度計 (FT/IR-6300, 日本分光) により、シリカナノファイバーの構造を調べた。

2.6.4. 熱重量分析 (TG-DTA)

リガク社製の TG 8120 により重量減少率からナノファイバーの表面に修飾された分子の量を測定した。

2.6.5. 走査型電子顕微鏡 (SEM)

焼成後および表面修飾後のナノファイバーについて JCM-5700 (日本電子) を用いて表面観察を行った。観察試料の帯電を防止するため、ファインコーター (JFC-1600, 日本電子) を用いて試料表面に 30 mA, 40 秒間 Pt スパッタコーティングを行った。得られた画像を ImageJ を用いた画像解析より繊維径を計測した ($n=100$)

2.6.6. ラマン分光

顕微ラマン分光光度計 (NRS-5100, 日本分光) により等方相温度と液晶相温度における液晶セルのピークを比較し配向度合いを相対的に評価した. レーザー中心波長 532 nm, レーザー強度 0.8 mW, 照射時間 60-300 秒で測定を行った.

3. 結果と考察

3.1. 表面修飾スライドガラス

まず, シランカップリングが液晶分子の配向制御に寄与することを確認するため, カップリング処理を施したスライドガラスについて, 液晶セルを作製した. 表面修飾がされているか水の接触角測定により確認した (Figure 1). 未処理のスライドガラスの接触角は $6.6 \pm 0.7^\circ$ であり, 親水性を示した. 一方, 6OCB 修飾スライドガラス ($6OCB-SiO_2$) およびドデシルアルキル修飾スライドガラス ($12-SiO_2$) の接触角それぞれ $82.6 \pm 1.2^\circ$, $109.5 \pm 0.2^\circ$ であった. これは, スライドガラス表面に液晶分子あるいはアルキル鎖が修飾され, 表面自由エネルギーが減少したためである. よって, シランカップリング反応が進行したことを確認できた.

Figure 2a に 5CB の POM 画像を示す. 液晶分子が面内に関してランダムに配向していることを示すシュリーレン組織が観察された. 一方, $6OCB-SiO_2$ 内に注入した 5CB は暗視野であり, コノスコープ観察によりアイソジャイア(十字線)を確認した. この結果から, $6OCB-SiO_2$ が 5CB をホメオトロピックに配向させることを示している. $6OCB-TEOS$ の中間体である $6OCB-1-ene$ や 6OCB の場合も同様の結果が得られた (Figure 2c, 2d, 2e, 2f). 一方, 市販の液晶である JC-5051XX は, 配向変化を示さなかった (Figure 2g および 2h). これらの結果より, $6OCB-SiO_2$ がシアノビフェニル系の液晶分子をホメオトロピック配向させることを確認した. 一方, アルキル鎖を修飾した $12-SiO_2$ 中の液晶分子は, いずれも配向の変化が認められなかった (Figure 3).

3.2. 表面修飾シリカナノファイバー

次に、マトリックスとして用いるシリカナノファイバーについて、カップリング処理前後の FT-IR スペクトルを調べることにより、表面に分子が修飾されているか確認した (Figure 4). 3447 cm^{-1} における強く広範な吸収ピークは、シリカ表面に吸着した水分子の OH 伸縮振動に起因する。ただしその一部は Si-OH に起因する吸収ピークが含まれていると考えられる。SiNF において、 1096 , 961 , 803 および 472 cm^{-1} の IR バンドは、それぞれ Si-O-Si 結合の非対称伸縮振動, Si-OH の対称伸縮振動, Si-O-Si の変角振動およびネットワーク状の Si-O-Si の変角振動に由来する。¹⁵ SiNF において、C-H 結合の伸縮振動に起因する 2934 cm^{-1} および 2856 cm^{-1} の IR バンドが確認されなかったことから、シリカナノファイバー中の PVP 分子は焼成後に消失した事がわかる。従って、ナノファイバーは純粋な SiO₂ で構成されているといえる。表面処理後にはこれら SiNF のバンドに加えて、6OCB-SiNF あるいは 12-SiNF 特有のバンドが現れる。6OCB-SiNF, 12-SiNF 共に現れる 2934 cm^{-1} および 2856 cm^{-1} の IR バンドは C-H 結合の伸縮振動に由来しており、アルキル鎖が結合されていることを示している。よって、12-SiNF にはアルキル鎖、すなわちドデカン分子が修飾されていることが確認された。また、6OCB-SiNF には加えてシアノ基の C≡N 結合の振動による 2226 cm^{-1} の IR バンド及びフェニル基の振動による 1495 cm^{-1} の IR バンドが現れている。これらの振動は 6OCB 分子に起因することから、SiNF の表面上に 6OCB 分子が修飾されていることが確認された。6OCB 分子及びドデカン分子の IR ピーク強度は SiO₂ 分子の IR ピーク強度よりも相対的に弱い、これは 6OCB 分子及びドデカン分子がシリカナノファイバー表面の 1 分子のみに修飾されているためである。定量的な 6OCB 分子の修飾割合は、熱重量測定によって行われた。Figure 5 に、SiNF および 6OCB-SiNF の熱重量測定結果を示す。H₂O 吸着の寄与を避けるために $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ で規格化した。6OCB-SiNF 中の 6OCB 分子は、 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ から $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで徐々に分解した。 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ における重量%の差から、6OCB-SiNF 上の 6OCB 分子の量は $5.4\text{ wt}\%$ であった。12-SiNF においても同様な傾向が見られ、 $4.4\text{ wt}\%$ 程度のドデカン分子が表面に修飾されていることが判明した。

焼成後及び表面修飾後のシリカナノファイバーについて、繊維径およびモルフォロジーの変化を確認するため、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。Figure 6 より焼成後に得られた繊維が均一なランダムネットワーク構造を形成していることがわかる。また、焼成後のナノファイバーの直径 (d) は 92 ± 30 nm であり、表面修飾後の 6OCB-SiNF および 12-SiNF の直径はそれぞれ $d= 93 \pm 25$ nm および $d= 97 \pm 34$ nm であった。極端な繊維径変化がなく、シランカップリング剤同士が反応したゲルなどの存在が認められなかったため、繊維表面にのみ分子が修飾されていることがわかる。この 5CB をナノファイバーに挿入し偏光光学顕微鏡 (POM) により観察した (Figure 7)。ナノファイバーを含まない 5CB の POM 画像とは異なり、ネマチック液晶特有のシュリーレン組織は観察されなかった。これはナノファイバーによって 5CB のドメインサイズがマイクロ-ナノスケールに分割されているためである。ガラス界面に沿う性質がある 5CB 分子は、ナノファイバーに沿って配向しており、明視野画像が得られたと考えられる。一方、6OCB-SiNF に注入した 5CB は暗視野像を示した。さらに、コノスコープ観察によりアイソジャイアが確認された。これらの画像より、6OCB-SiNF 中の 5CB はランダム配向ではなく、ホメオトロピック配向であることを示している。6OCB-TEOS の中間体である 6OCB-1-ene や 6OCB の場合も同じ結果が得られた (Figure 7c, 7d, 7e, 7f)。一方、市販の液晶 JC-5051XX は、配向変化を示さなかった (Figure 7g および 7h)。これらの結果より、6OCB-SiNF がホメオトロピック配向を誘起させるのは、シアノビフェニル系の液晶であることが判明した。しかし、これらの結果は一見すると、6OCB-SiO₂ が 5CB をホメオトロピックに配向するという事実と矛盾しているように感じられる。もし 5CB が各繊維に垂直に配向するのであれば、液晶分子の配向は全体として等方的になるべき、すなわち光学的等方相を発現すべきである。この問題を考察するため、ナノファイバーネットワークの構造について考える。電界紡糸されたナノファイバーは対電極上に不織布の状態に堆積される。ここで得られたファイバーの繊維軸が面内方向にあるため、ネットワーク構造は三次元的ではなく擬二次元的である。Figure 8 に、得られたナノファイバーの断面図から撮

影した SEM 画像を示す。Figure 6a と比較すると、各繊維間の厚さ方向の間隔は、面内方向よりもはるかに小さい事がわかる。それぞれの画像について最近接繊維 3 本に内接する円の直径を測定することにより微小空隙の大きさを評価したところ ($n=20$)、面内方向では 598 ± 150 nm、面外方向では 266 ± 46 nm であり、微小空隙の大きさは面内方向と面外方向で 2 倍以上の差があることが確認できる。5CB 分子は、すべての繊維表面に対し垂直に配向するが、より近い界面に制約される。したがってネマチック液晶のダイレクターは繊維の両側に $-1/2$ の楔形のディスクリネーションを伴い、全体としてホメオトロピック配向すると考えられる (Figure 9)。ただし、繊維が重なっている部分など、最も近い繊維が面内方向に配置されている部分に関しては、ホメオトロピックではなく面内配向することに留意されたい。Figure 7 にある数々の輝点は、部分的に面内配向していることを表している。また、12-SiNF に注入した結果も 6OCB-SiNF と同様にシアノビフェニル系の液晶分子に関しホメオトロピック配向を示した (Figure 10)。12-SiO₂ では面内に配向されるにも関わらず、シリカナノファイバーに修飾することでホメオトロピック配向を示している。Uline らの界面活性剤を用いた理論的研究によると、アルキル鎖が表面に一定密度以上修飾されていると、液晶分子の入り込む隙間がなく、面内に配向することがわかっている。¹⁶ また、密度が低い場合においても面内配向であり、液晶分子が適度に入り込める密度条件においてホメオトロピック配向する。シリカナノファイバーの表面に適度に分子が修飾された、あるいは円筒形状のファイバーに修飾したため、ファイバーの外側に液晶分子の入り込める隙間が生じ、結果ホメオトロピック配向を誘起させたのではないかと考えられる。

最後に、配向状態の一覧を Table 1 に総括した。6OCB-SiO₂、6OCB-SiNF、12-SiNF はシアノビフェニル系のネマチック液晶に対しホメオトロピック配向を誘起させることがわかる。

3.3. ラマンスペクトルによる配向評価

Figure 7, Figure 8 について 6OCB-SiNF と 12-SiNF 中のシアノビフェニル系液晶の

偏光顕微鏡画像およびコノスコープ観察結果を比較すると、12-SiNF よりも 60CB-SiNF 内の液晶の方がアイソジャイアが明瞭であることからホメオトロピック配向能が高いように見える。本研究ではこれらの液晶配向能を定量的に評価するため、顕微鏡ラマン分光を用いて評価を行った。一般的にラマン分光では直線偏光したレーザー光を用いて測定を行うため、偏光軸に沿った分子振動のピークが強くなる。したがって、液晶の配向とラマンスペクトルのピーク強度には相関がある。実際に 5CB セルに関してラマン散乱強度のホモジニアス配向の角度依存性や、ホメオトロピック配向とホモジニアス配向での強度の差を議論した報告例によると、液晶分子がレーザーの偏光方向と平行にホモジニアス配向している場合に最もピークが強くなり、ホメオトロピック配向では強度は下がる傾向がある。¹⁷⁻¹⁹ 本研究では照射強度、照射時間、測定箇所を統一して温度変化による等方相-ネマチック相でのラマン散乱強度の変化を調べた。ガラスの寄与を防ぐため、また散乱強度を得るため焦点をシリカナノファイバーの表面から下げていき、最もピーク強度が大きい部分、すなわちセルの厚み方向の中心部分を選択した。Figure 11 に 12-SiNF に挿入した 5CB のラマンスペクトルを示す。1183 cm⁻¹、1287 cm⁻¹、1607 cm⁻¹ のピークはそれぞれベンゼン環に由来する C-H 面内変形、ビフェニル接続部分の C-C 伸縮振動およびベンゼン環の C-C 伸縮振動である (ν_{9a} , ν_3 , ν_{8a})。また、2226 cm⁻¹ のピークは C≡N 伸縮振動であり、これらすべてのピークは 5CB のシアノビフェニルに由来する。いずれのピークにおいても等方相からネマチック相へ転移すると強度が下がることがわかる。ナノファイバーマトリックスは面内方向に関し等方的であること、偏光顕微鏡観察で暗視野像が得られたことを考慮すると、液晶分子は分子がホメオトロピック配向しているためであると考えられる。C≡N 伸縮振動ピークは液晶の配向方向と平行であるため、本研究では等方相-ネマチック相での C≡N 伸縮挙動の変化を調べた。等方相温度における C≡N 結合のピークを基準とし、以下の式によって配向変化率を設定した。

$$\text{配向変化率} = 1 - \frac{I_{2226_nematic}}{I_{2226_isotropic}} \quad (1)$$

ただし、6OCB-SiNF に関しては、ファイバー表面由来の C≡N 結合のピーク強度を差し引いて計算を行った。なお、測定温度は以下の通りである。

5CB : 40 °C (等方相), 30 °C (液晶相)

6OCB-1-ene : 60 °C (等方相), 40 °C (液晶相)

6OCB : 80 °C (等方相), 60 °C (液晶相)

種々の液晶分子の測定結果に対し式 (1) を用いて計算を行った結果を Table2 に示す。SiNF へ注入した液晶分子における変化率はすべて負の値を示していることがわかる。これは、液晶分子が面内配向をしたため、等方相状態よりもレーザーの偏光方向に並ぶ分子が多くなったためである。一方、表面処理を施したナノファイバー内では、いずれの配向変化率も正の値を示している。先に挙げたとおり、液晶分子がホメオトロピック配向することによりレーザーの偏光方向に並ぶ分子が少なくなり、強度が低下したと考えられる。また、6OCB-SiNF 内の液晶における配向変化率は 12-SiNF 内の液晶分子よりも 1.3 倍程度高く、6OCB-SiNF の方がシアノビフェニル系液晶の配向能が高いことがわかる。

3.4. 相転移温度

最後に、シリカナノファイバー内部に液晶を注入することによる相転移温度の変化を確認した。Table 3 に測定結果を示す。いずれの液晶分子においてもナノファイバーの導入により、相転移温度が 0~2°C 程度低下した。これは、ナノファイバーによって液晶分子の運動単位が区切られるためであると考えられる。また、表面修飾により相転移温度の低下が緩和されている。液晶分子が表面にアンカリングされたためである可能性が考えられるが、さらなる調査が必要である。

4. 結論

本章では表面修飾シリカナノファイバーを導入することによって、シアノビフェニル系のネマチック液晶分子の配向を制御できることを実証した。シランカップリングに

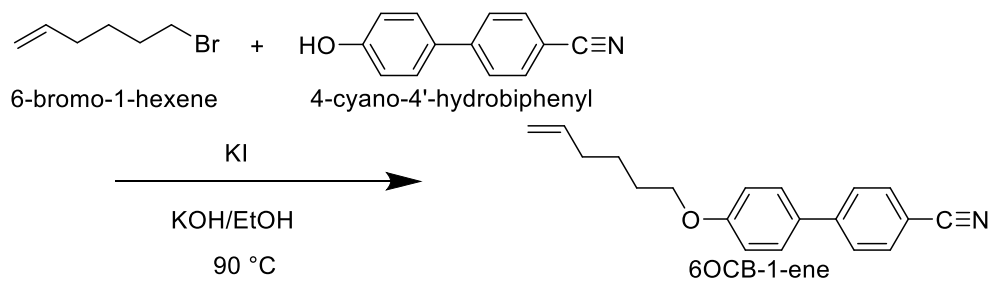
より液晶分子, アルキル鎖をナノファイバーの表面に修飾することで, 液晶分子をホメオトロピック配向させることに成功した. これはナノファイバー内の空間は異方性であり, 面直方向の空隙は面内方向の空隙よりも小さい. 挿入された液晶分子は, 最も近いナノファイバーの表面に垂直に配列する傾向があり, 結果として液晶分子は全体としてホメオトロピックに配向したと考えられる. 等方相温度のピークを基準とし液晶分子とアルキル鎖の配向度合いをラマン分光により比較すると, 液晶分子を修飾したナノファイバーの方がアルキル鎖を修飾したよりもより高度にホメオトロピック配向していることが判明した. 本研究の手法は, 配向がナノファイバーマトリックスの内部から誘導されるものであり, 外場も基板処理も必要としない.

参考文献

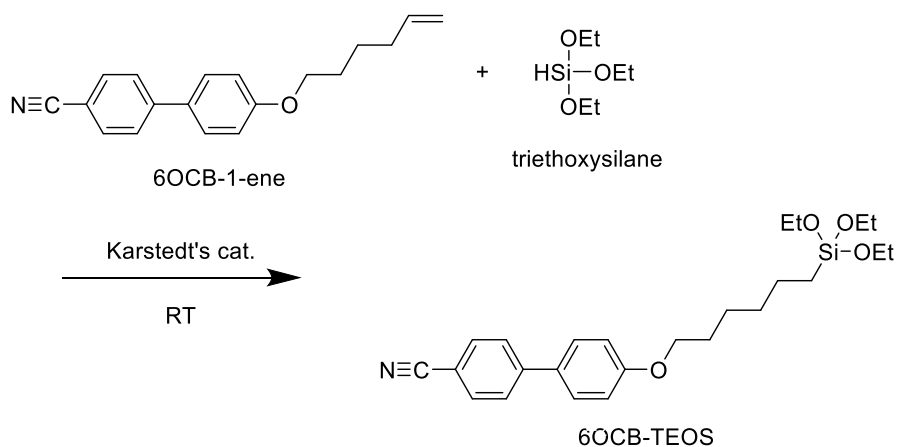
- (1) Yoshihara, S.; Sakaguchi, M.; Matsumoto, K.; Tokita, M.; Watanabe, J. Influence of Molecular Orientation Direction on the in-Plane Thermal Conductivity of Polymer/Hexagonal Boron Nitride Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (3), 39768.
- (2) Wang, M.; Wang, J.; Yang, H.; Lin, B.-P.; Chen, E.-Q.; Keller, P.; Zhang, X.-Q.; Sun, Y. Homeotropically-Aligned Main-Chain and Side-on Liquid Crystalline Elastomer Films with High Anisotropic Thermal Conductivities. *Chem Commun* **2016**, *52* (23), 4313–4316.
- (3) Shin, J.; Kang, M.; Tsai, T.; Leal, C.; Braun, P. V.; Cahill, D. G. Thermally Functional Liquid Crystal Networks by Magnetic Field Driven Molecular Orientation. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (8), 955–960.
- (4) Govindaiah, T. N. Studies on Anisotropic Molecular Orientation and Mesophase Stability in a Ternary Mixture of Liquid Crystalline Materials. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *626* (1), 141–150.
- (5) Chivers, R. A.; Moore, D. R. Influence of Fibre Reinforcement on the Mechanical

- Anisotropy of Liquid Crystal Polymers. *Polymer* **1991**, 32 (12), 2190–2198.
- (6) Jeong, S. M.; Kim, J. K.; Shimbo, Y.; Araoka, F.; Dhara, S.; Ha, N. Y.; Ishikawa, K.; Takezoe, H. Perfluoropolymer Surface for Shock-Free Homeotropic Alignment of Smectic Liquid Crystals. *Adv. Mater.* **2010**, 22 (1), 34–38.
 - (7) Jeng, S.-C.; Kuo, C.-W.; Wang, H.-L.; Liao, C.-C. Nanoparticles-Induced Vertical Alignment in Liquid Crystal Cell. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, 91 (6), 061112.
 - (8) Zhao, D.; Zhou, W.; Cui, X.; Tian, Y.; Guo, L.; Yang, H. Alignment of Liquid Crystals Doped with Nickel Nanoparticles Containing Different Morphologies. *Adv. Mater.* **2011**, 23 (48), 5779–5784.
 - (9) Hwang, S.-J.; Jeng, S.-C.; Yang, C.-Y.; Kuo, C.-W.; Liao, C.-C. Characteristics of Nanoparticle-Doped Homeotropic Liquid Crystal Devices. *J. Phys. Appl. Phys.* **2009**, 42 (2), 025102.
 - (10) Koga, M.; Abe, K.; Sato, K.; Koki, J.; Kang, S.; Sakajiri, K.; Watanabe, J.; Tokita, M. Self-Assembly of Flexible–Semiflexible–Flexible Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2014**, 47 (13), 4438–4444.
 - (11) Mizoshita, N.; Hanabusa, K.; Kato, T. Fast and High-Contrast Electro-Optical Switching of Liquid-Crystalline Physical Gels: Formation of Oriented Microphase-Separated Structures. *Adv. Funct. Mater.* **2003**, 13 (4), 313–317.
 - (12) Yamamoto, J.; Tanaka, H. Transparent Nematic Phase in a Liquid-Crystal-Based Microemulsion. *Nature* **2001**, 409 (6818), 321–325.
 - (13) Yang, Y.-C.; Yang, D.-K. Electro-Optic Kerr Effect in Polymer-Stabilized Isotropic Liquid Crystals. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, 98 (2), 023502.
 - (14) Racht, V.; Lahlil, K.; Bérard, M.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P. Coupling of Liquid Crystals to Silica Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129 (30), 9274–9275.
 - (15) Bertoluzza, A.; Fagnano, C.; Morelli, M. A.; Gottardi, V.; Guglielmi, M. Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving toward Glass. *J. Non-Cryst. Solids* **1982**, 48 (1),

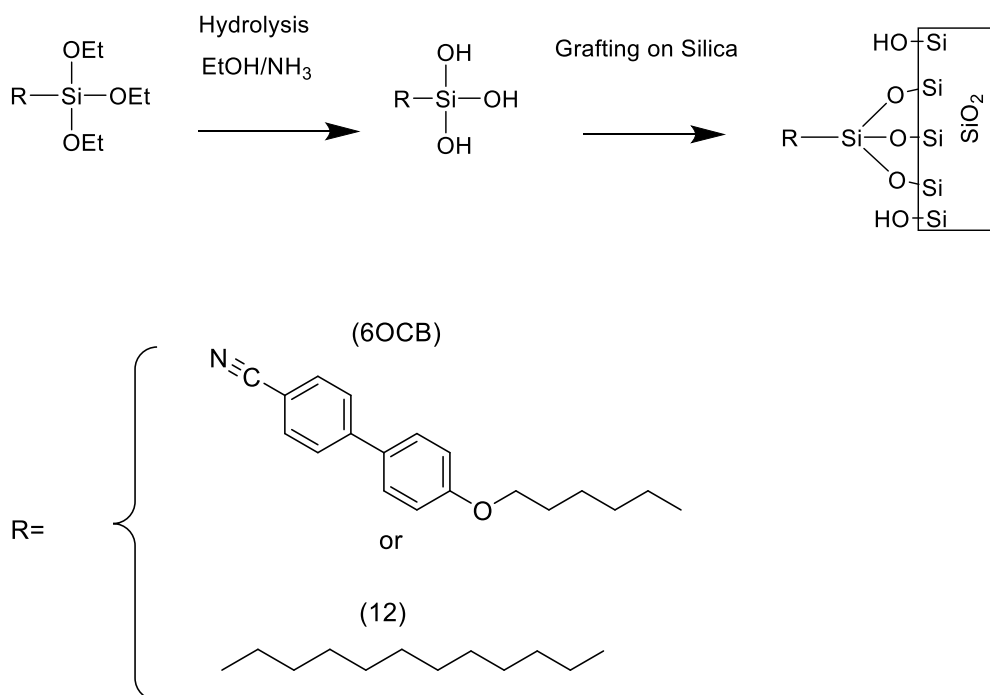
- 117–128.
- (16) Uline, M. J.; Meng, S.; Szleifer, I. Surfactant Driven Surface Anchoring Transitions in Liquid Crystal Thin Films. *Soft Matter* **2010**, *6* (21), 5482.
- (17) Jeremy Jones, W.; Thomas, D. K.; Thomas, D. W.; Williams, G. On the Determination of Order Parameters for Homogeneous and Twisted Nematic Liquid Crystals from Raman Spectroscopy. *J. Mol. Struct.* **2004**, *708* (1–3), 145–163.
- (18) Büyüktanir, E. A.; Zhang, K.; Gericke, A.; West, J. L. Raman Imaging of Nematic and Smectic Liquid Crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2008**, *487* (1), 39–51.
- (19) Lim, J. K.; Kwon, O.; Kang, D. S.; Joo, S.-W. Raman Spectroscopy Study and Density Functional Theory Calculations of the Nematic Liquid Crystal 4-N-Pentyl-4'-Cyanobiphenyl under an Electric Field. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423* (1–3), 178–182.



Scheme 1. Synthesis of the cyano-biphenyl liquid crystal (6OCB-1-ene)



Scheme 2. Synthesis of the cyano-biphenyl liquid crystal silane coupling agent (6OCB-TEOS)



Scheme 3. Silane coupling of 6OCB / dodecane molecule onto silica nanofiber or slide glass.

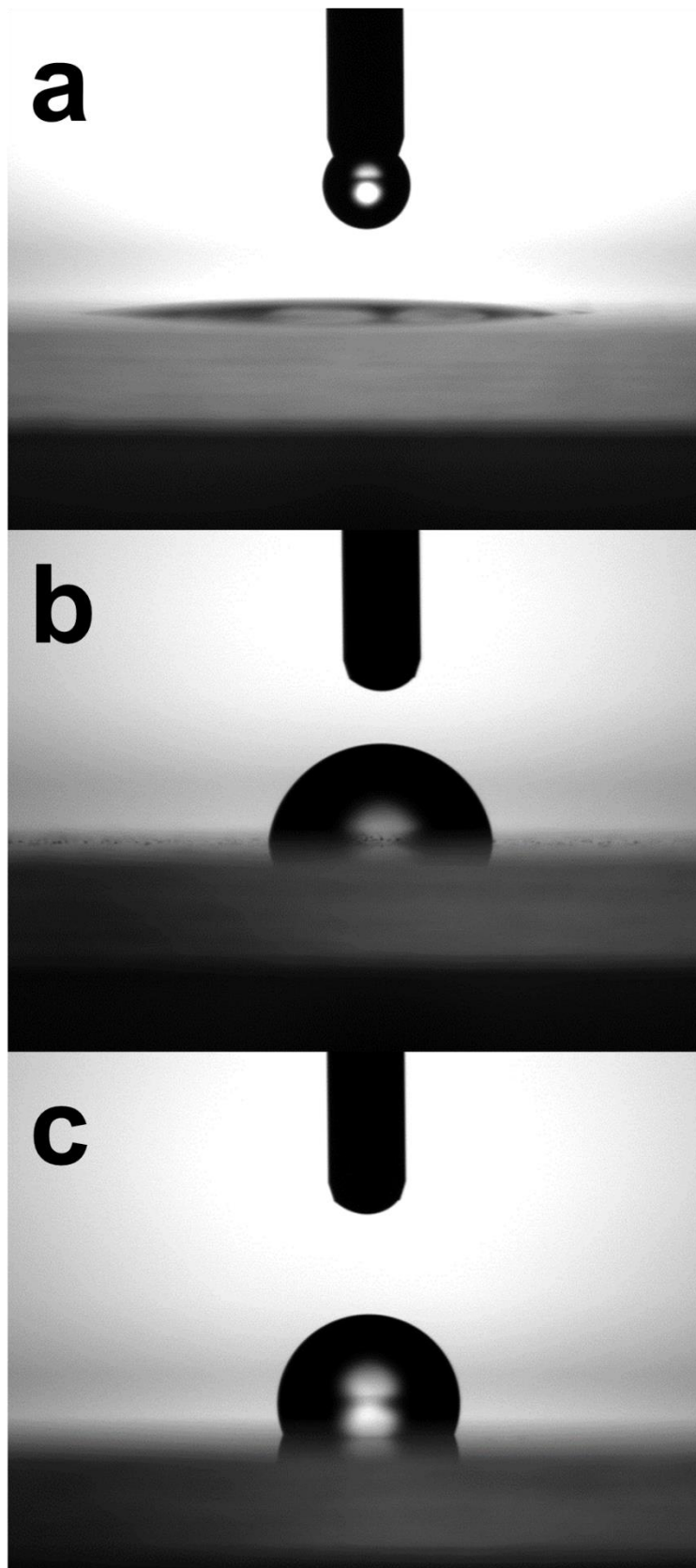


Figure 1. The shapes of water drops and contact angle on the (a) SiO_2 , (b) 6OCB- SiO_2 , and (c) 12- SiO_2 .

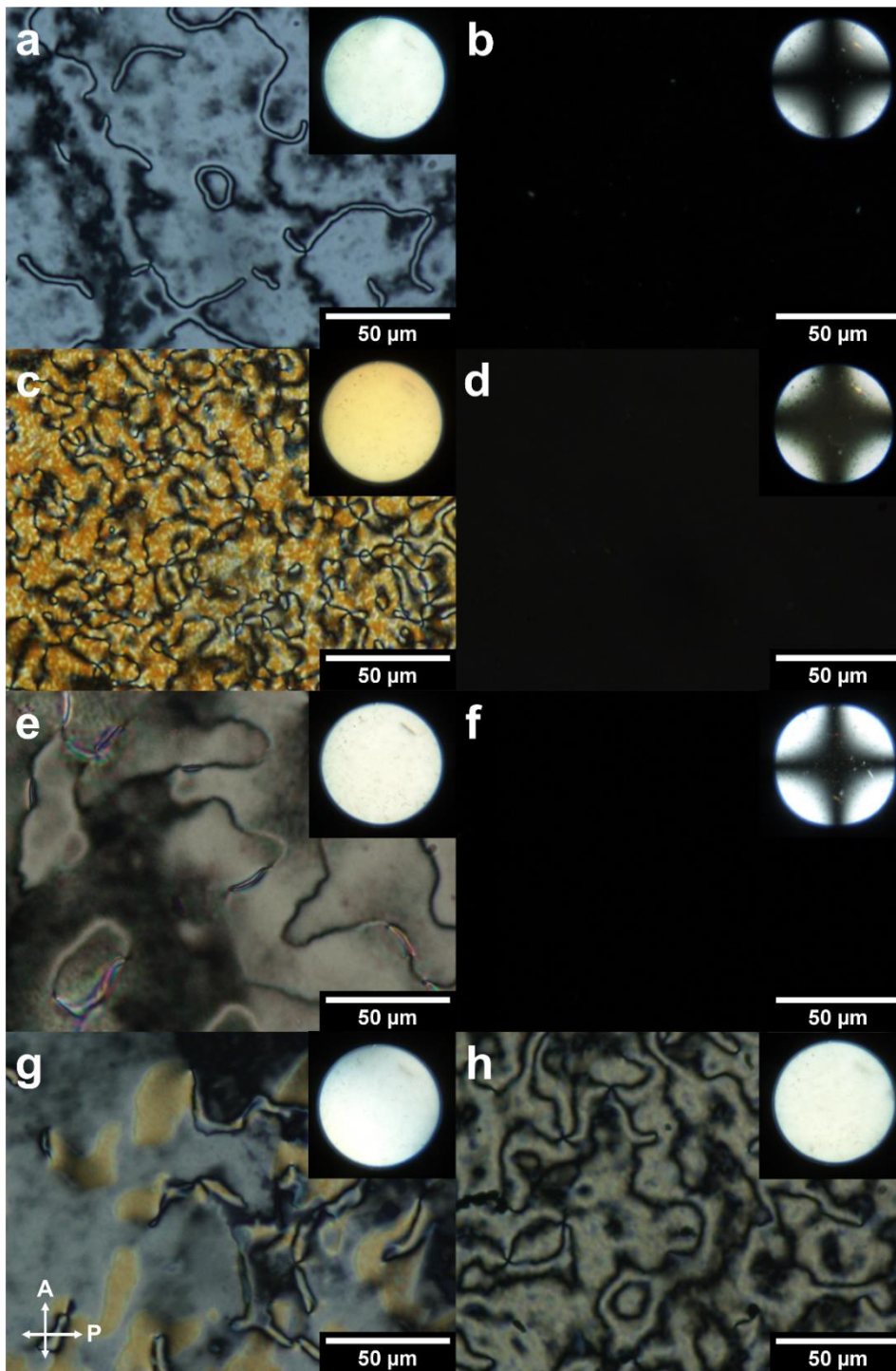


Figure 2. (a)POM image of 5CB (b) 5CB was inserted between the 6OCB-SiO₂. (c) POM image of 6OCB-1-ene (d) 6OCB-1-ene was inserted between the 6OCB-SiO₂. (e) POM image of 6OCB (f) 6OCB-1-ene was inserted between the 6OCB-SiO₂. (g)POM image of JC5051XX (h) JC5051XX was inserted between the 6OCB-SiO₂. The distance between two slide glasses was around 2 μm (6OCB-SiO₂). Inset: conoscopic observation.

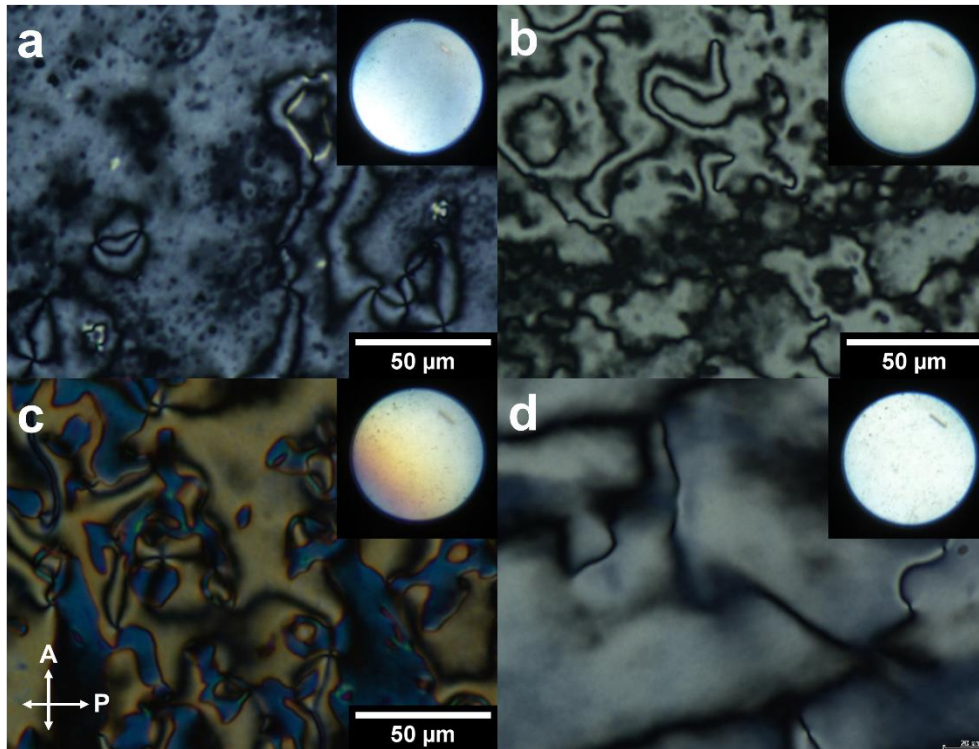


Figure 3. (a)POM image LC inserted between 12-SiO₂ cells. (a)5CB (b)6OCB-1-ene (c) 6OCB (d) JC5051XX

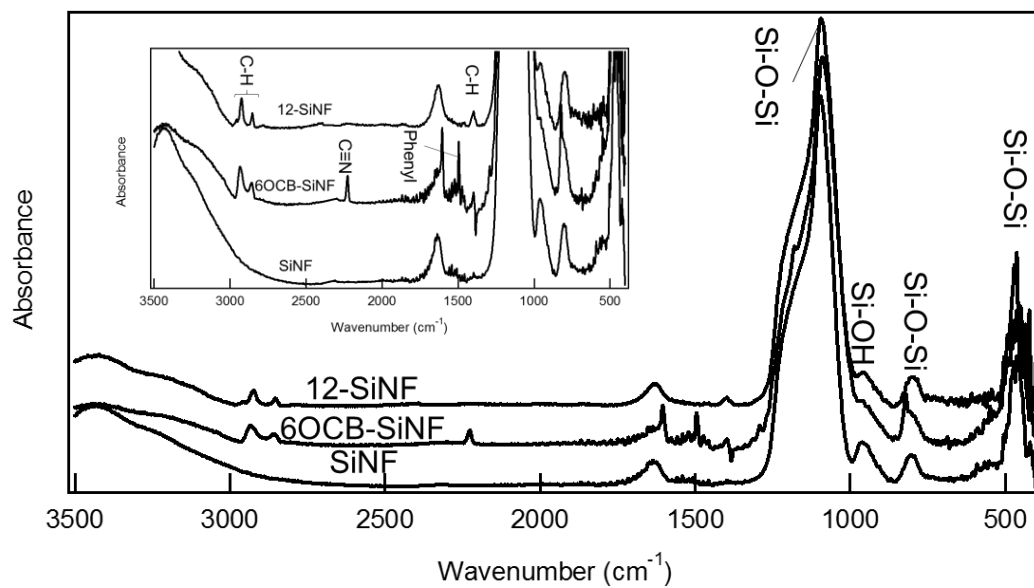


Figure 4. FT-IR spectra of SiNF, 6OCB-SiNF and 12-SiNF. Inset: Magnified spectra.

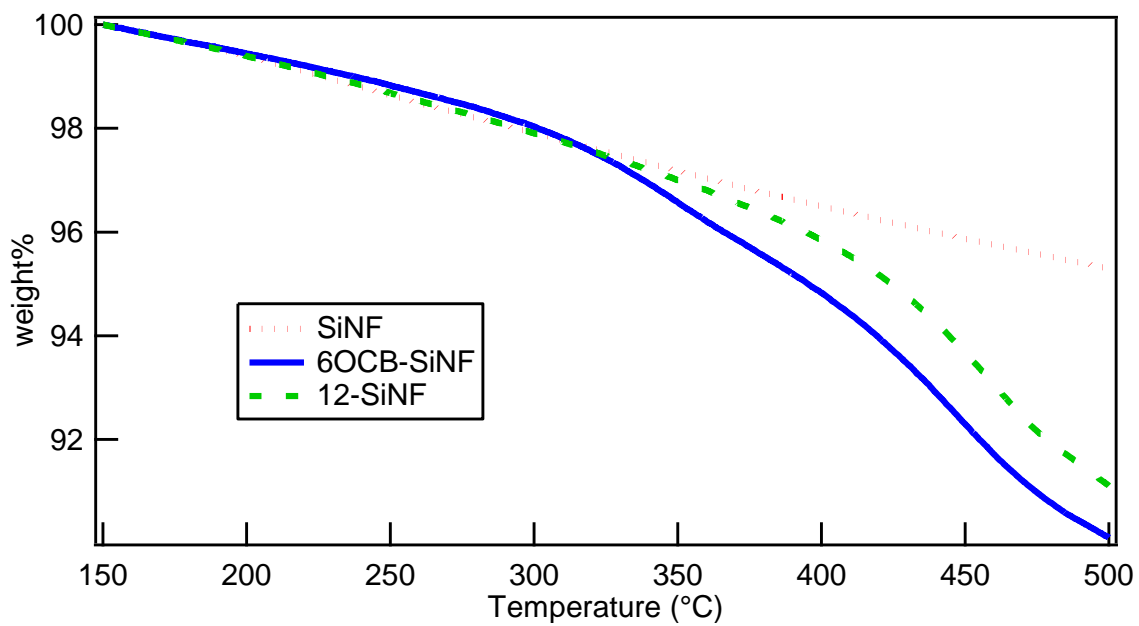


Figure 5. Thermal decomposition analysis of various SiNFs. The data were normalized at 150 °C.

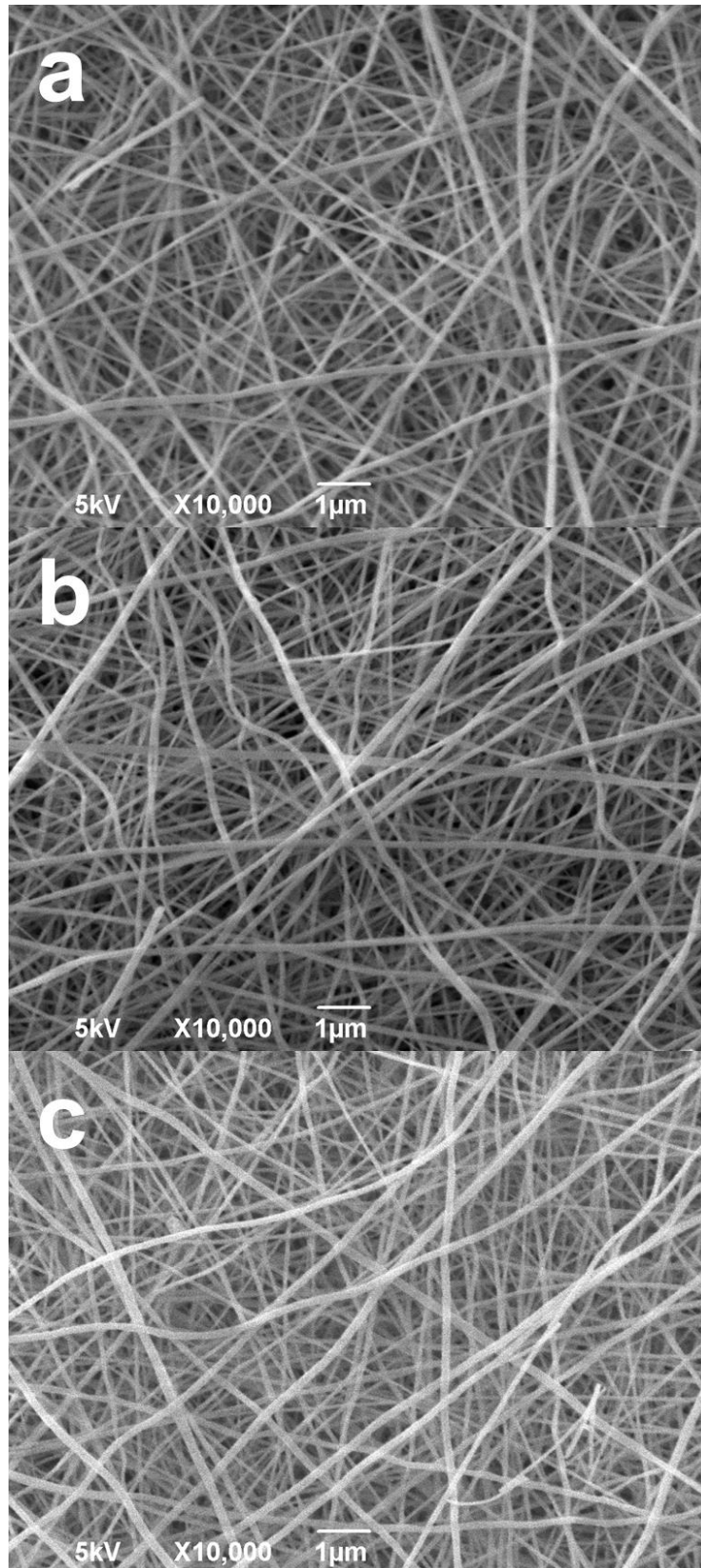


Figure 6. SEM images of fabricated silica nanofibers (a) as-calcined (b) 6OCB-SiNF (c) 12-SiNF.

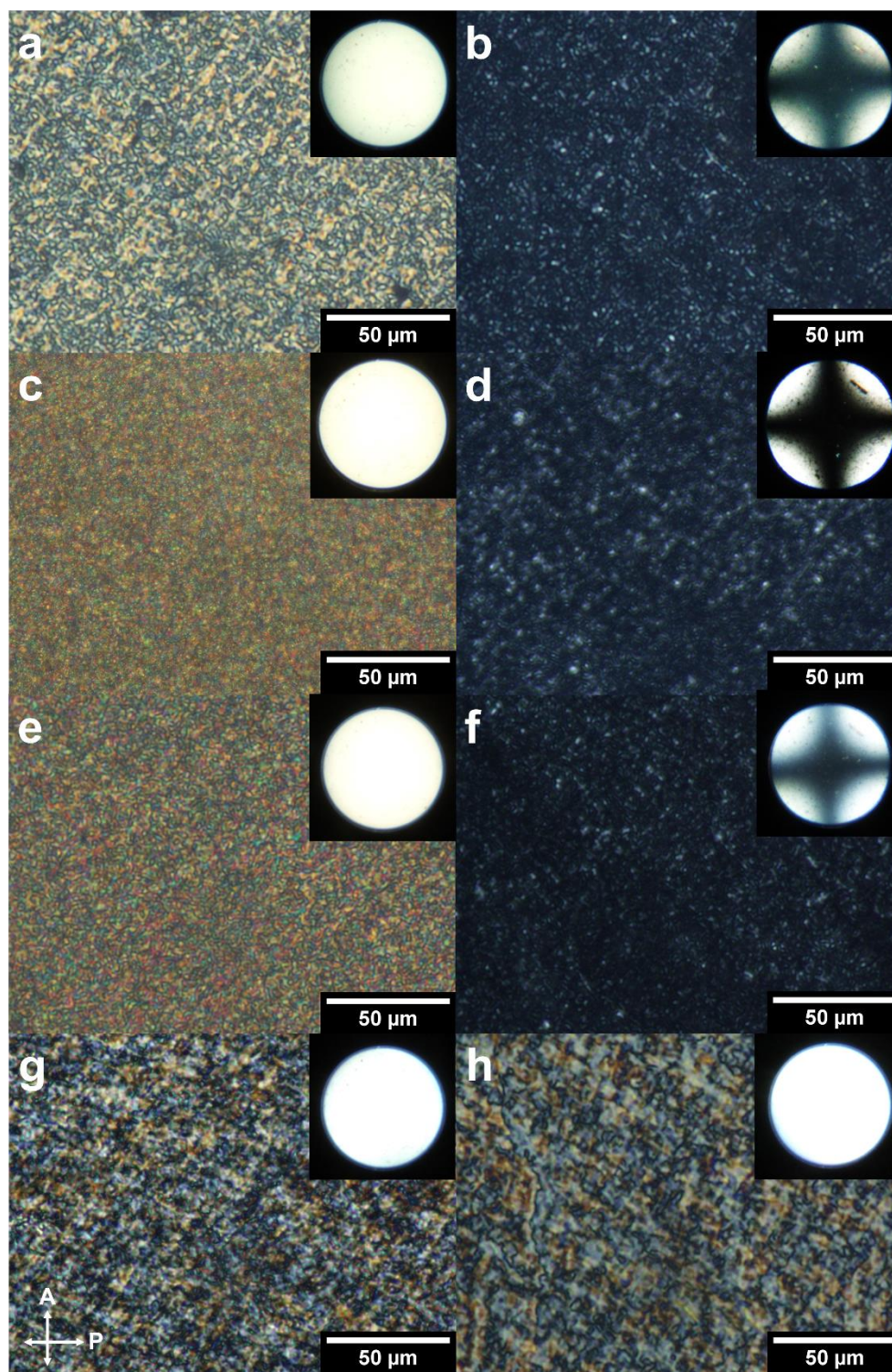


Figure 7. POM images of LC inserted nanofibers. 5CB was inserted into (a) SiNF (b) 6OCB-SiNF. 6OCB-1-ene was inserted into (c) SiNF (d) 6OCB-SiNF. 6OCB was inserted into (e) SiNF (f) 6OCB-SiNF. JC-5051XX was inserted into (g) SiNF (h) 6OCB-SiNF. Inset: conoscopic observation.

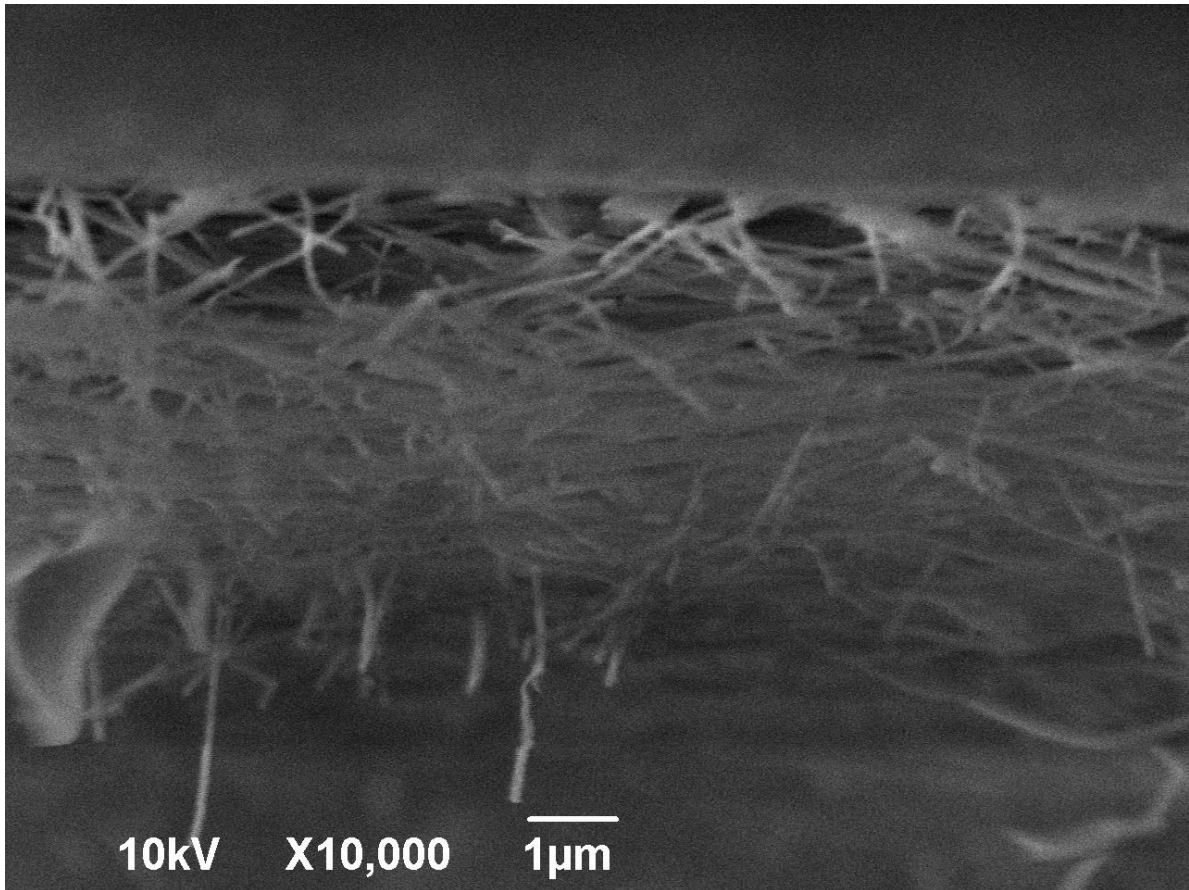


Figure 8. SEM image of obtained SiNF from a cross sectional view.

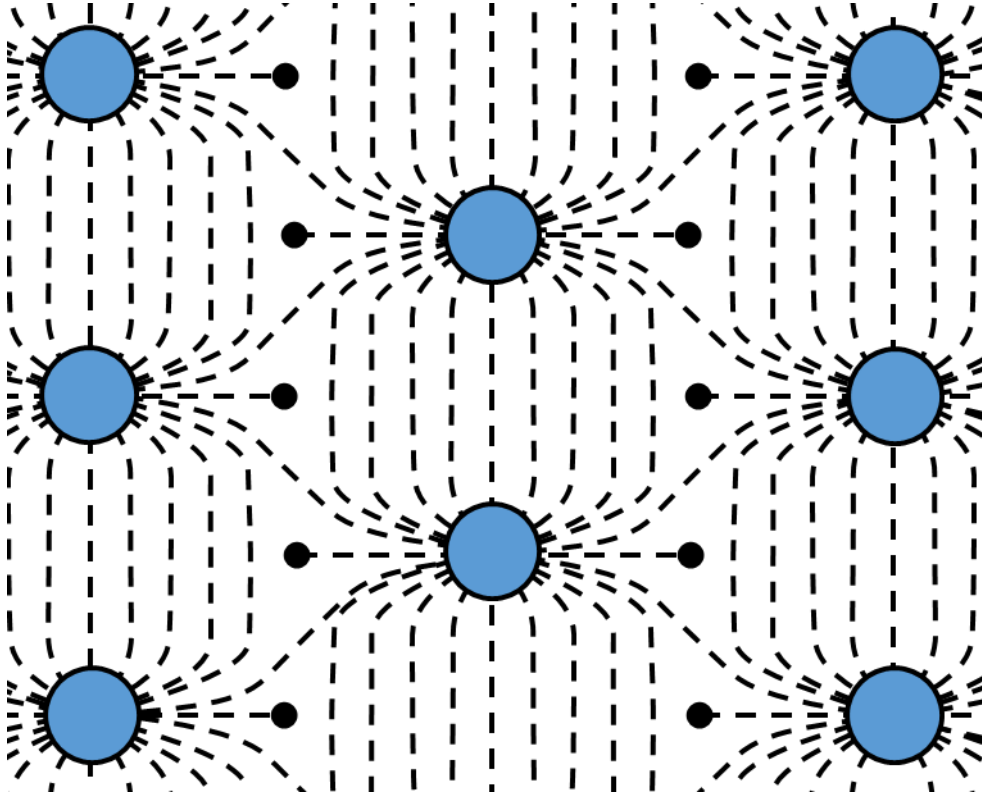


Figure 9. Director field lines of the nematic LC filling vacant spaces in surface-treated SiNF nonwovens. The thickness direction of nonwoven is vertical.

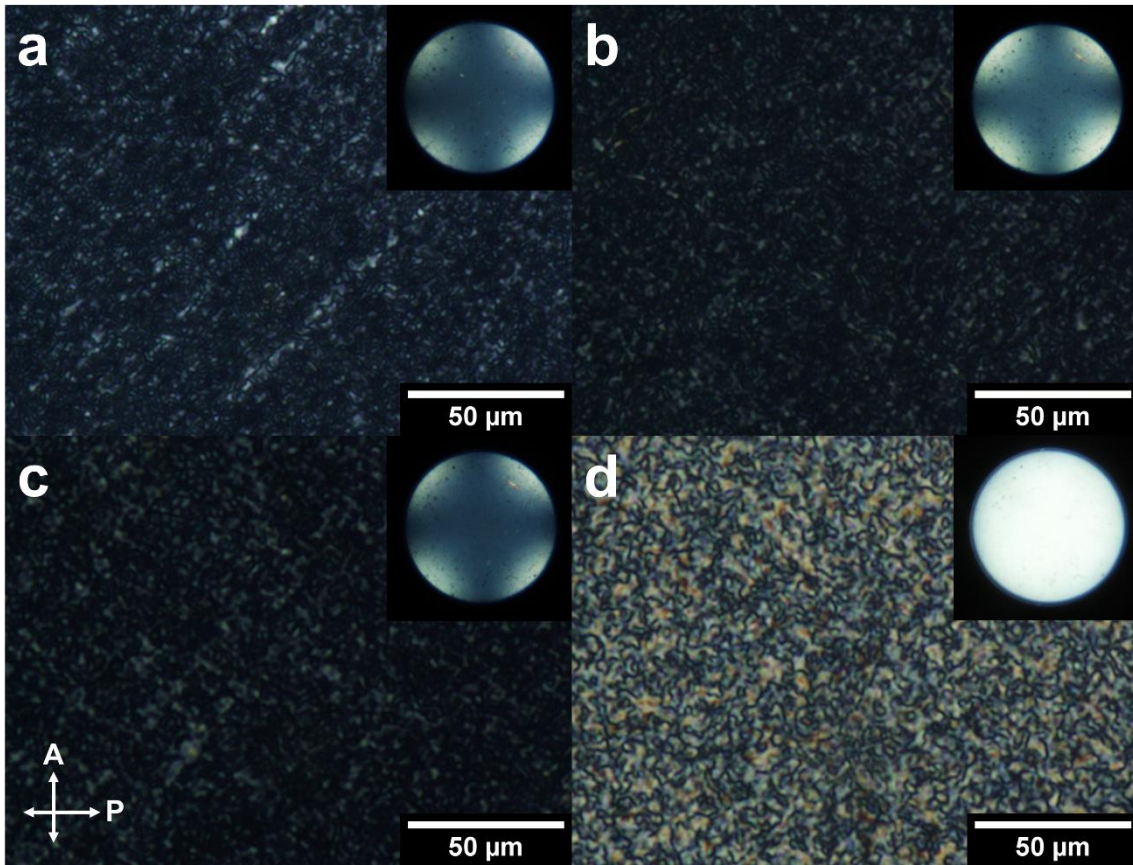


Figure 10. POM images of LC inserted into 12-SiNFs. (a)5CB, (b) 6OCB-1-ene, (c) 6OCB and (d) JC-5051XX. Inset: conoscopic observation.

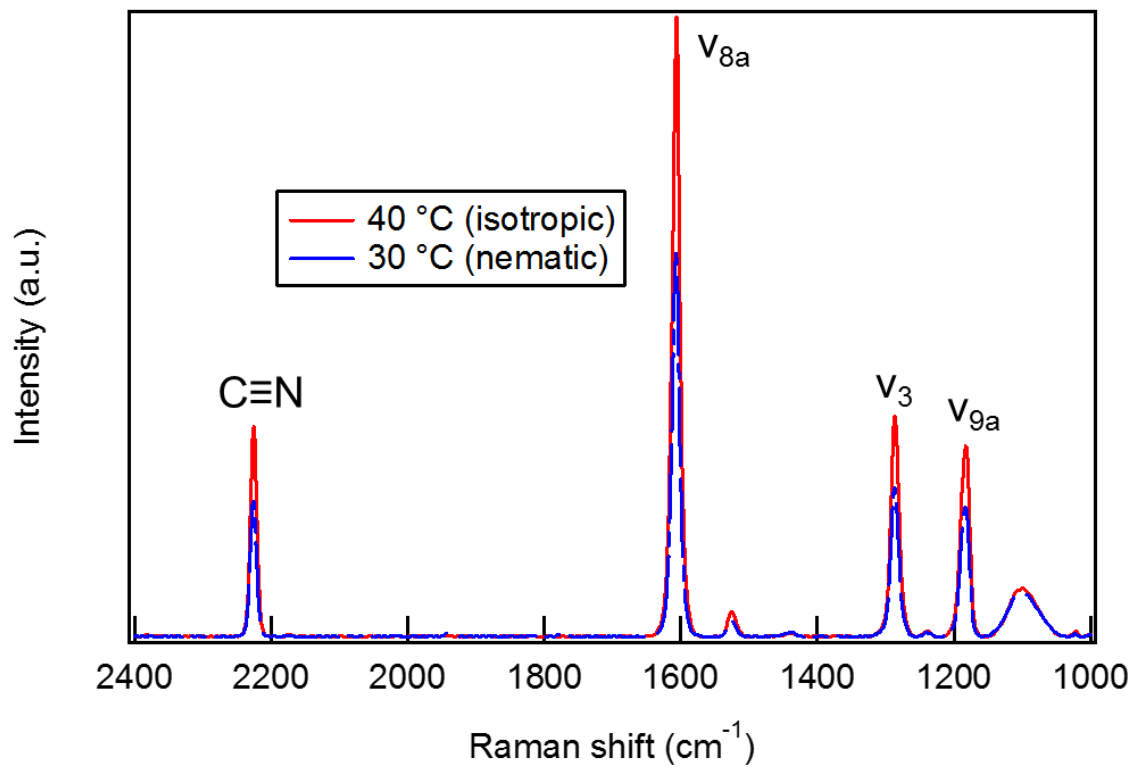


Figure 11. Raman spectra of 5CB inserted into 12-SiNF.

Table 1. Orientation classification of LC inserted into SiNF or SiO₂ cells.

		inserted LC			
		5CB	6OCB-1-ene	6OCB	JC5051xx
	SiNF	planar	planar	planar	planar
SiNF	6OCB-SiNF	homeotropic	homeotropic	homeotropic	planar
	12-SiNF	homeotropic	homeotropic	homeotropic	planar
	6OCB-SiO ₂	homeotropic	homeotropic	homeotropic	planar
SiO ₂	12-SiO ₂	planar	planar	planar	planar

Table 2. Orientation change rates of cyano biphenyl LCs in the various SiNFs.

		Inserted LC		
		5CB	6OCB-1-ene	6OCB
Nanofiber	SiNF	-36.0%	-8.0%	-2.3%
	6OCB-SiNF	48.3%	53.3%	63.7%
	12-SiNF	35.3%	41.8%	46.6%

Table 3. Nematic-Isotropic phase transfer temperature of LCs. (Heating and cooling rate = 2 °C/min)

			Inserted LC			
			5CB	6OCB-1-ene	6OCB	JC5051XX
Nanofiber matrix	None	heating	34.9	52.1	76.7	108.7
		cooling	34.6	51.9	76.4	107.5
	SiNF	heating	34.3	50.8	75.0	106.7
		cooling	34.4	50.8	75.4	106.4
	6OCB-SiNF	heating	34.6	51.3	75.5	106.7
		cooling	34.7	51.3	75.5	106.5
	12-SiNF	heating	34.2	51.7	76.0	107.2
		cooling	34.4	51.8	76.1	107.2

(unit: °C)

第4章

電界紡糸ナノ繊維をマスクとしたエッチングによる 金属ナノワイヤーネットワークの作製

概要

電界紡糸ナノファイバーをマスクとして、厚さ 50 nm の Al 蒸着フィルムを湿式エッチングする手法により、380 nm から 1410 nm までの幅 (W) を有する継ぎ目のないアルミニウムナノワイヤの 2 次元ネットワークを作製した。紡糸時間を 1250 秒まで調整することで被覆率 (ϕ) を 3% から 34% に増加させると、透過率 (T) およびシート抵抗 (R_s) は 99% から 75% および 800 から 10 Ω/sq に減少した。特に $\phi = 21\%$ のネットワークは、実用的な透明導電膜として十分な $T = 91\%$ 、 $R_s = 31 \Omega/\text{sq}$ の性能を示した。このネットワークについてパーコレーション理論に基づいて導電率の被覆率依存性を分析すると、パーコレーション指数は 2 であり、パーコレーション閾値が 0% であった。

1. 緒言

透明導電膜は、その名の通り透明性と導電性を両立させたフィルムであり、タッチパネル、液晶ディスプレイ、太陽電池などの多くの電子材料へ実用されている。透明導電膜として重要なパラメータはシート抵抗および透過率であり、要求される特性はアプリケーションによって異なる。例えば、太陽電池や大面積ディスプレイの電極では、シート抵抗は 20 Ω/sq より小さくする必要がある^{1,2}。一方、タッチパネル用途には透過率が 95% 以上であることが要求されるが、シート抵抗は 400~600 Ω/sq 程度でよい³。従来の透明導電膜には、優れた透明性と導電性を有する酸化インジウムスズ (ITO) が使われていたが、希少金属であるインジウムを用いているために価格が高く、無機化合物であるために脆性がありフレキシブルデバイスには不向きである。

さらに、真空条件下でスパッタリングを行う必要があり、発生する飛沫が人体に有害であり、生産性も低い。このような背景から近年ではITOに代わる透明導電材料が強く求められている。代替物質の例として、アルミニウムドープ酸化亜鉛⁴があげられる。この物質はITO同様に透明性と導電性を併せ持つが、インジウムを使用しないことでコストを抑えることに成功している。また、ポリチオフェン系のPEDOT⁵やポリアニリン⁶などの導電性高分子を用いる研究もおこなわれている。これらの高分子物質は、ITOと比べると透明導電膜としての性能は劣るものの資源的に豊富に存在しており、また無機化合物特有の脆性などの欠点を改善できることからフレキシブルデバイスへの応用が期待されている。

とりわけ近年では、ナノワイヤを用いた透明導電膜の開発が有望視されている。ナノワイヤは直径がナノスケールである細いワイヤ状の材料の総称を指す。そのような一次元(1D)ナノ材料は、透明性、剛性、大きな比表面積、量子効果などの優れた特性を有しているために近年注目を集めている。ナノワイヤの最も重要な特徴の1つは、分散されたときに導電ネットワークパスを構築することである。先に挙げた透明性と合わせることにより、透明導電膜用途として広く検討されている。例えば、カーボンナノチューブ⁷⁻⁹や金属ナノワイヤ¹⁰⁻¹³といった導電性ナノワイヤのランダムネットワークを用いた透明導電膜の開発が行われている。しかし、このようなナノワイヤによってランダムネットワークを構築するためには幾つかの欠点が存在する。例えば、ナノワイヤが互いに凝集する傾向があるため、均一なランダムネットワークを形成することは困難である。さらに、ナノワイヤのランダムネットワークの電導パスは、クロスジャンクションで接触する形となる。クロスジャンクションで導電性が低減される。また、ナノワイヤは長さが有限であるため、効率の良い電導パスを構築する上で不利である。

これまでの研究で我々は、電界紡糸されたナノファイバーをマスクとしてアルミニウム蒸着ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムをエッチングすることにより、アルミニウム(AI)ナノワイヤネットワークを作製した¹⁴。この手法により作製され

たナノワイヤーは、継ぎ目のない完全な2次元ランダムネットワーク構造であり、ナノワイヤーの積み重ねによってクロスジャンクションが形成される従来のランダムネットワークとは全く異なる。さらに、一次元ナノワイヤーとは異なり、このAlナノワイヤーネットワークには凝集がない。これは、電界紡糸されたファイバーマスクの形がシームレス二次元ナノネットワークの最終的な形状を決定するためである。

本章では、この手法により作製した種々のAlナノワイヤーネットワークについて透過率とシート抵抗を測定することにより透明導電膜の性能を評価した。さらに、パーコレーション理論を用いてAlナノワイヤーネットワークの被覆率とシート抵抗との依存性を解析することにより、パーコレーション閾値およびパーコレーション係数を求めた。

2. 実験

2.1. Alナノワイヤーネットワークの作製

電界紡糸は、Esprayer ES-2000 (Fuence, Japan) を用いて行った。作製の概略図を Figure 1 に示す。ポリスチレン ($M_w=23,000,000$) をテトラヒドロフランと N, N-ジメチルホルムアミドの 1:1 (w/w) 混合溶媒に溶解させることにより紡糸溶液を調製した。この紡糸溶液をシリンジに入れ、電界紡糸によってポリスチレンナノファイバーをAl蒸着膜 (メタルミーTS, $R_s=1.2 \Omega/\text{sq}$, 東レフィルム加工株式会社) 表面にネットワーク状に堆積させた。この時の印加電極は 8 kV, 基板間距離 150 mm, 吐出量は 30 $\mu\text{L}/\text{min}$, ニードル径は 0.21 mm であった。また、ナノファイバーを均一に堆積させるために、Al蒸着膜を移動ステージ (動作速度 50 mm/s 動作範囲: $200 \times 160 \text{ mm}^2$) 上に設置し、紡糸を行った。次にAl蒸着膜表面にナノファイバーを接着させるために 150 °C の空気雰囲気下で一時間熱処理を行い、0.1M 水酸化ナトリウム水溶液中に 2.5 分間浸漬して、ナノファイバーによってマスクされていない Al 領域を除去した。最後に、ナノファイバーマスクをクロロホルムで除去した。

2.2. 測定

2.2.1. 共焦点レーザー走査顕微鏡 (CLSM)

Al ナノワイヤネットワークの形状およびワイヤ幅は, CLSM (VK-X200, KEYENCE 株式会社) によって測定した. Al ナノワイヤの被覆率は, ImageJ 分析ソフトウェア (NIH, Bethesda, MD) によって CLSM 画像の解析により計測した. CLSM 画像の測定範囲は $540 \times 720 \mu\text{m}^2$ であり, 5 枚の画像解析の平均値から被覆率を計算した.

2.2.2. 透過率

透過率は, UV-Vis 分光光度計 (U4100, 日立ハイテック株式会社) を用いて測定した. 以後に示されるデータはすべて基板 PET フィルムの寄与を差し引いたものである.

2.2.3. シート抵抗

Al ナノワイヤのシート抵抗は, 4 探針法 (Loresta-GX MCP-T700, 株式会社三菱化学アナリテック) により評価した.

これらの結果をもとに, Igor Pro 5.0.3 ソフトウェア (WaveMetrics, Lake Oswego, OR) を用いて, 透過率・シート抵抗の被覆率依存性を回帰分析により求めた.

3. 結果と考察

3.1. Al ナノワイヤネットワークの作製

得られた Al ナノワイヤネットワークの CLSM 画像を Figure 2 に示す. 紡糸された PS ナノファイバーは連続的な構造であるため, 得られた Al ナノワイヤもまた連続的である. また, 熱処理後に PS ナノファイバーマスクが 2D ネットワーク構造を形成するため, Al ナノワイヤは継ぎ目のない完全な 2D ネットワークを形成している. これは PS ナノファイバーマスクが, PS のガラス転移温度 (100°C) よりも高い 150°C での熱処理により, Al 表面上にナノファイバーが広がり接着するためである. また繊維が互いに積み重なった部分では繊維同士が融合しクロスジャンクションを形成する. このようにして得られた Al ナノワイヤは, シームレスな 2 次元ナノネットワークを形成していると考えられる.

0.05,0.075,0.10,0.20 wt%の濃度の PS 溶液からそれぞれ 380 ± 89 , 714 ± 117 , 878 ± 108 , 1410 ± 72 nm の幅 (W) を有するナノワイヤネットワークが得られた. 熱処理前後の電界紡糸繊維の直径を Table1 に示す. Al ナノワイヤの W は, 熱処理後の繊維の直径 (幅) とほぼ同じであり, 紡糸されたナノ繊維の直径の約 1.3 倍であった. 熱処理前後の繊維の広がりについて, 以前の研究¹⁴と比較して比較的低い, これは熱処理温度が以前の研究 (200 °C) と比べ低いためであると考えられる. 以上の手法により, Al ナノワイヤネットワークの W は, 紡糸溶液の濃度によって容易に制御することができる. ここで, 実際の Al ナノワイヤネットワークの導通試験を行った写真を Figure 2d に示す ($W = 380 \pm 89$ nm ; 被覆率 17.6 %). このように作製された Al ナノワイヤネットワークは透明性, 導電性, 柔軟性, および PET 基材への強接着性を有しており, 透明導電膜として機能することがわかる. 透過率, シート抵抗より透明導電膜としての具体的な性能評価については後述する. Al ナノワイヤネットワークの被覆率は, 堆積時間を制御することによって 2 ~ 34 % の範囲で調製した (Figure 3). 繊維径によって上昇度合いは異なるが, 被覆率は紡糸時間に比例していることが分かる.

3.2. 透過率と被覆率の関係

すべての Al ナノワイヤネットワークにおいて, 400 nm ~ 700 nm の可視光領域全体にわたって一定の透過率を示している (Figure 4a). このような透過率安定性は黄色や赤銅色を呈する ITO や Cu と比べて, 色補償フィルムの必要がないためディスプレイ用途において望ましいといえる. Al ナノワイヤネットワークの 550 nm の透過率 (T) は, ワイヤ幅に関係なく被覆率の増加に伴い減少していることがわかる (Figure 4b). すべてのワイヤ幅において透過率を被覆率の関数として表すと, 透過率は被覆率の増加に伴って直線的に減少していることがわかる. しかし, 元の Al 蒸着膜 ($\phi = 1$) の透過率は 0 % であり, 近似直線の外挿とは一致しない. これは, 被覆率の増加に伴い散乱強度が強くなるためではないかと考えられる.

3.3. シート抵抗と被覆率の関係

シート抵抗と被覆率の関係の場合、シート抵抗は被覆率の減少に伴って指数関数的に増加することがわかる (Figure 5a). これは典型的なパーコレーション的な挙動である。したがって、これらの関係はパーコレーション理論によって説明することができる。本節ではこの挙動について詳しく追求する。パーコレーション理論は、物質のつながり方が系の特性に与える影響について論じたものあり、ネットワーク構造を考察する際に有用である。

ここで、元の Al 蒸着膜のバルク伝導率は σ_0 である。したがって、規格化された電気伝導度はシート抵抗によって以下のように表すことができる。

$$\sigma/\sigma_0 = R_{S\phi=1}/R_S \quad (1)$$

ここで、 $R_{S\phi=1}$ は元の Al 蒸着膜($\phi=1$)のシート抵抗 (=1.2 Ω/sq) である。

パーコレーション閾値 ϕ_c およびパーコレーション指数 t は、データを以下の式の直線に当てはめることによって決定することができる。

$$\log(\sigma/\sigma_0) = t \log(\phi - \phi_c) + \text{const.} \quad (2)$$

これを用いて Al ナノワイヤネットワークのデータに対してフィッティングを行うと、 $\log(\sigma/\sigma_0)=2 \log \phi$ の直線が得られる (Figure 5b). これは ϕ_c が実質的にゼロであることを示唆している。また、 $t=2$ の指数を持つべき乗則の挙動は、と高密度領域 ($\phi \gg \phi_c$) において見出されることが報告されている¹⁵⁻¹⁷。常に $t=2$ である本研究のシームレス 2 次元 Al ナノワイヤネットワークの特徴であるといえる。したがって、Al ナノワイヤネットワークの導電率は、 ϕ 範囲全体にわたって ϕ^2 に比例する。すなわち、シート抵抗は被覆率の-2 乗に比例することがわかる。

3.4. 透明導電膜としての性能評価

作製した Al ナノワイヤネットワークの 550 nm における透過率およびシート抵抗を CNT⁹, Ag ナノワイヤ¹⁰, Cu ナノファイバー¹¹, および Cu ナノトラフ¹² などの他研究の透明導電膜と比較した (Figure 6). Al そのものの電気伝導度はグラフェン, Cu または Ag よりも低い、透過率 91 % およびシート抵抗 31 Ω/sq のような Cu ナノファイバーに匹敵する性能を示している。これは、無限のアスペクト比および継ぎ目の

ないクロスジャンクションを有する Al ナノワイヤネットワークによって効率的な電導パスが構築されているからである。さらにこの性能は、Cu, Ag, Au などのより電気伝導度の高い材料を使用することによる改善が期待できる。また、Al の材料特性より、本研究の Al ナノワイヤ透明導電膜は、良好な導電性、酸化皮膜による大気雰囲気酸化での安定性、および相対的に低コストといった数々の利点を有している。以上より、Al ナノワイヤネットワークは、透明導電膜にとって有望であると言える。

4. 結論

本章では、電界紡糸されたナノファイバーをマスクを用いて Al 蒸着膜をウエットエッチングにすることによって、連続したナノワイヤの二次元ネットワークが製造されることを実証した。450~1000 nm の直径を有するビーズを含まない PS ナノファイバーのマスクを用いた湿式エッチングにより、380~1410nm および 0.03~0.34 の範囲の W および ϕ をそれぞれ有する 2 次元 Al ナノワイヤネットワークを作製し、ネットワークの透過率とシート抵抗を調べた。紡糸時間が 60 秒から 1250 秒に増加するとネットワークの被覆率も増加する。被覆率が 0.34 まで増加すると、ナノワイヤネットワークの 550 nm での透過率はワイヤ幅にほぼ独立して 75% に減少する。シート抵抗も被覆率の増加とともに減少するが、同じ被覆率でワイヤ幅がより大きいナノワイヤの場合には小さくなる。シート抵抗の逆数である導電率は被覆率の二乗に比例し、ナノワイヤネットワークが事実上被覆率 0 でパーコレートされることを示唆している。これは、継ぎ目のないナノワイヤからなるネットワークの特徴であると考えられる。

参考文献

- (1) Rowell, M. W.; Topinka, M. A.; McGehee, M. D.; Prall, H.-J.; Dennler, G.; Sariciftci, N. S.; Hu, L.; Gruner, G. Organic Solar Cells with Carbon Nanotube Network Electrodes. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 233506.
- (2) Convers Wyeth, N. Sheet Resistance Component of Series Resistance in a Solar Cell as

- a Function of Grid Geometry. *Solid-State Electron.* **1977**, *20*, 629–634.
- (3) Hu, L.; Hecht, D. S.; Grüner, G. Percolation in Transparent and Conducting Carbon Nanotube Networks. *Nano Lett.* **2004**, *4*, 2513–2517.
 - (4) Phillips, J. M.; Cava, R. J.; Thomas, G. A.; Carter, S. A.; Kwo, J.; Siegrist, T.; Krajewski, J. J.; Marshall, J. H.; Peck, W. F.; Rapkine, D. H. Zinc-Indium-Oxide: A High Conductivity Transparent Conducting Oxide. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 2246–2248.
 - (5) Kim, W. H.; Mäkinen, A. J.; Nikolov, N.; Shashidhar, R.; Kim, H.; Kafafi, Z. H. Molecular Organic Light-Emitting Diodes Using Highly Conducting Polymers as Anodes. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 3844.
 - (6) Gustafsson, G.; Treacy, G. M.; Cao, Y.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. The “plastic” Led: A Flexible Light-Emitting Device Using a Polyaniline Transparent Electrode. *Synth. Met.* **1993**, *57*, 4123–4127.
 - (7) Dan, B.; Irvin, G. C.; Pasquali, M. Continuous and Scalable Fabrication of Transparent Conducting Carbon Nanotube Films. *ACS Nano* **2009**, *3*, 835–843.
 - (8) Doherty, E. M.; De, S.; Lyons, P. E.; Shmeliov, A.; Nirmalraj, P. N.; Scardaci, V.; Joimel, J.; Blau, W. J.; Boland, J. J.; Coleman, J. N. The Spatial Uniformity and Electromechanical Stability of Transparent, Conductive Films of Single Walled Nanotubes. *Carbon* **2009**, *47*, 2466–2473.
 - (9) King, P. J.; Higgins, T. M.; De, S.; Nicoloso, N.; Coleman, J. N. Percolation Effects in Supercapacitors with Thin, Transparent Carbon Nanotube Electrodes. *ACS Nano* **2012**, *6*, 1732–1741.
 - (10) De, S.; Higgins, T. M.; Lyons, P. E.; Doherty, E. M.; Nirmalraj, P. N.; Blau, W. J.; Boland, J. J.; Coleman, J. N. Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent, Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratios. *ACS Nano* **2009**, *3*, 1767–1774.
 - (11) Wu, H.; Hu, L.; Rowell, M. W.; Kong, D.; Cha, J. J.; McDonough, J. R.; Zhu, J.; Yang,

- Y.; McGehee, M. D.; Cui, Y. Electrospun Metal Nanofiber Webs as High-Performance Transparent Electrode. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4242–4248.
- (12) Wu, H.; Kong, D.; Ruan, Z.; Hsu, P.-C.; Wang, S.; Yu, Z.; Carney, T. J.; Hu, L.; Fan, S.; Cui, Y. A Transparent Electrode Based on a Metal Nanotrough Network. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 421–425.
- (13) Kang, M.-G.; Kim, M.-S.; Kim, J.; Guo, L. J. Organic Solar Cells Using Nanoimprinted Transparent Metal Electrodes. *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4408–4413.
- (14) Azuma, K.; Sakajiri, K.; Matsumoto, H.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Facile Fabrication of Transparent and Conductive Nanowire Networks by Wet Chemical Etching with an Electrospun Nanofiber Mask Template. *Mater. Lett.* **2014**, *115*, 187–189.
- (15) Keblinski, P.; Cleri, F. Contact Resistance in Percolating Networks. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*.
- (16) Žeželj, M.; Stanković, I. From Percolating to Dense Random Stick Networks: Conductivity Model Investigation. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*.
- (17) Li, J.; Zhang, S.-L. Conductivity Exponents in Stick Percolation. *Phys. Rev. E* **2010**, *81*.

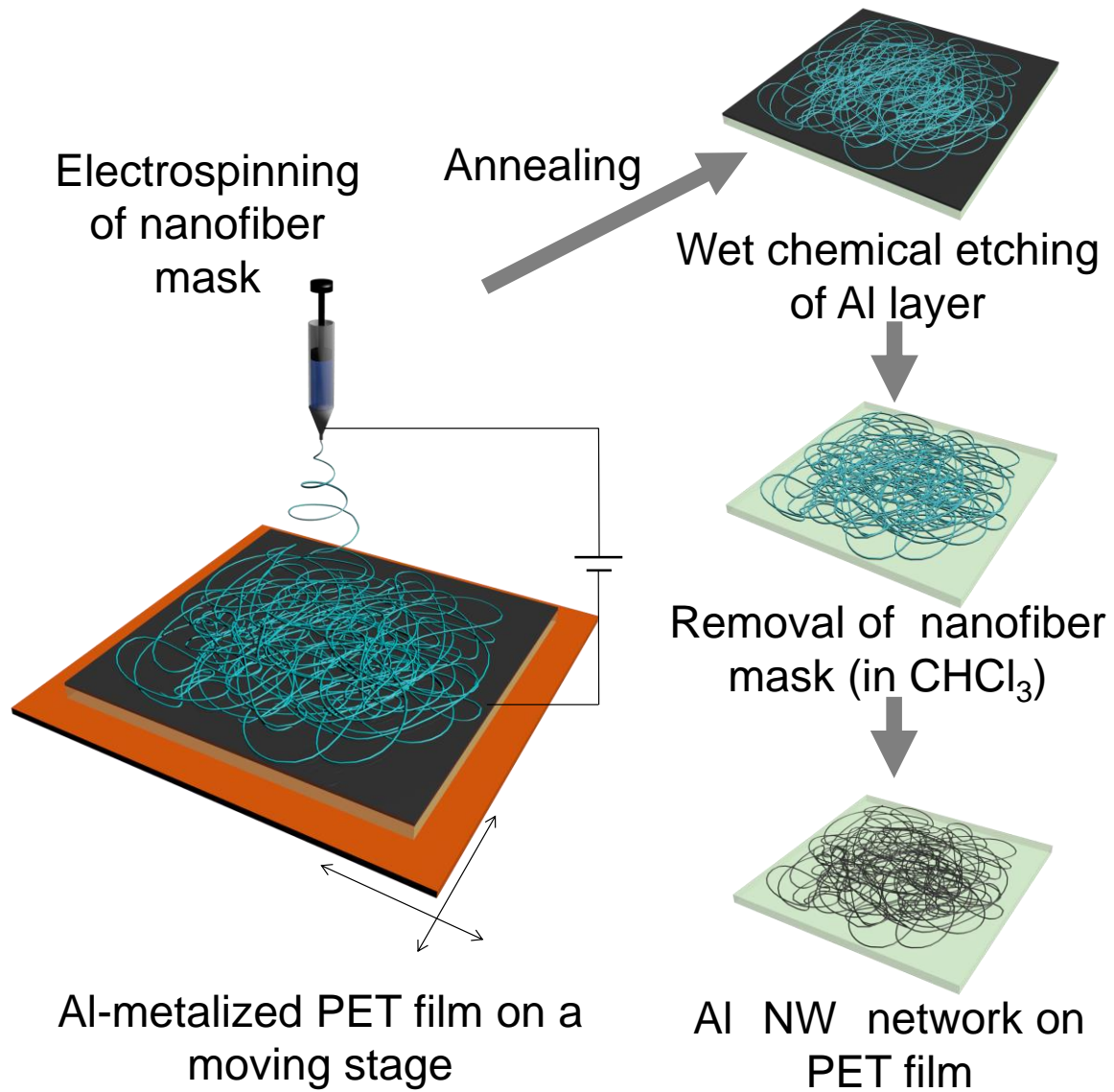


Figure 1. Schematic of the fabrication method of the Al NW networks on a PET film.

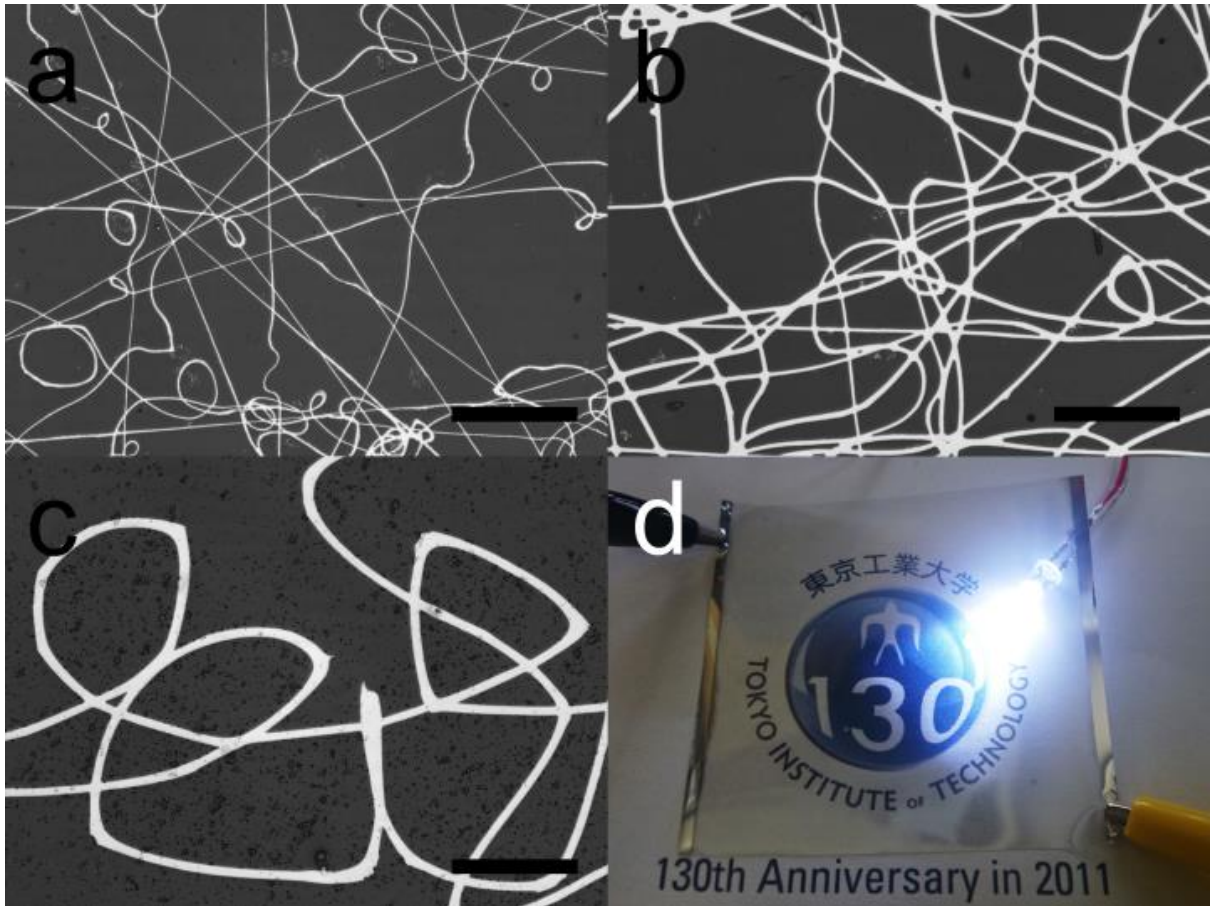


Figure 2. Typical CLSM images of Al NW networks on PET films with a width of (a) 400 nm (b) 700 nm (c) 1400 nm, respectively (scale bar = 20 μm). (d) A photographic image of Al NW network with width of 400 nm on PET film ($\phi = 0.176$).

Table 1. Measurements of PS fiber diameter and wire width of Al NWs prepared from different solution concentrations.

PS concentration (wt%)	fiber diameter (nm)		wire width of Al
	as-spun	annealed	NW (nm)
0.050	450	550	380
0.075	550	700	714
0.10	650	800	878
0.20	1000	1500	1410

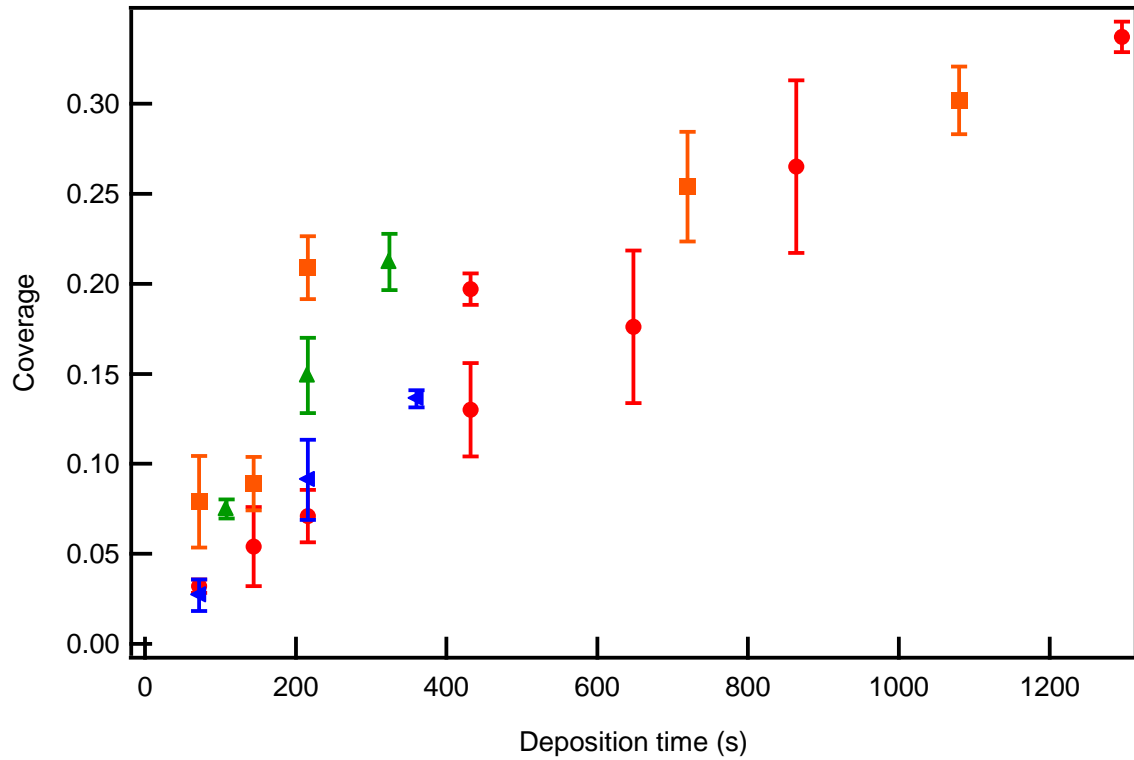


Figure 3. Variation of coverage on PS NF mask deposition time for Al NW networks with $W = 380$ nm (circles), 714 nm (squares), 878 nm (triangles), and 1410 nm (left-pointing triangles). The error bars indicate standard deviations.

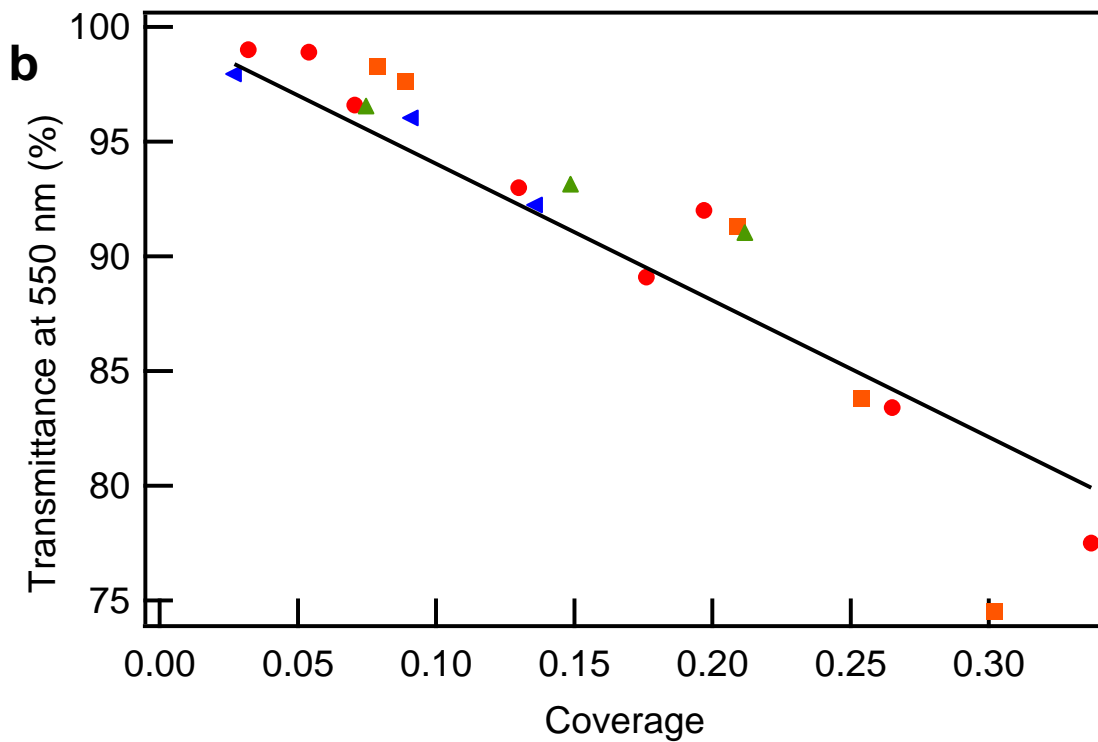
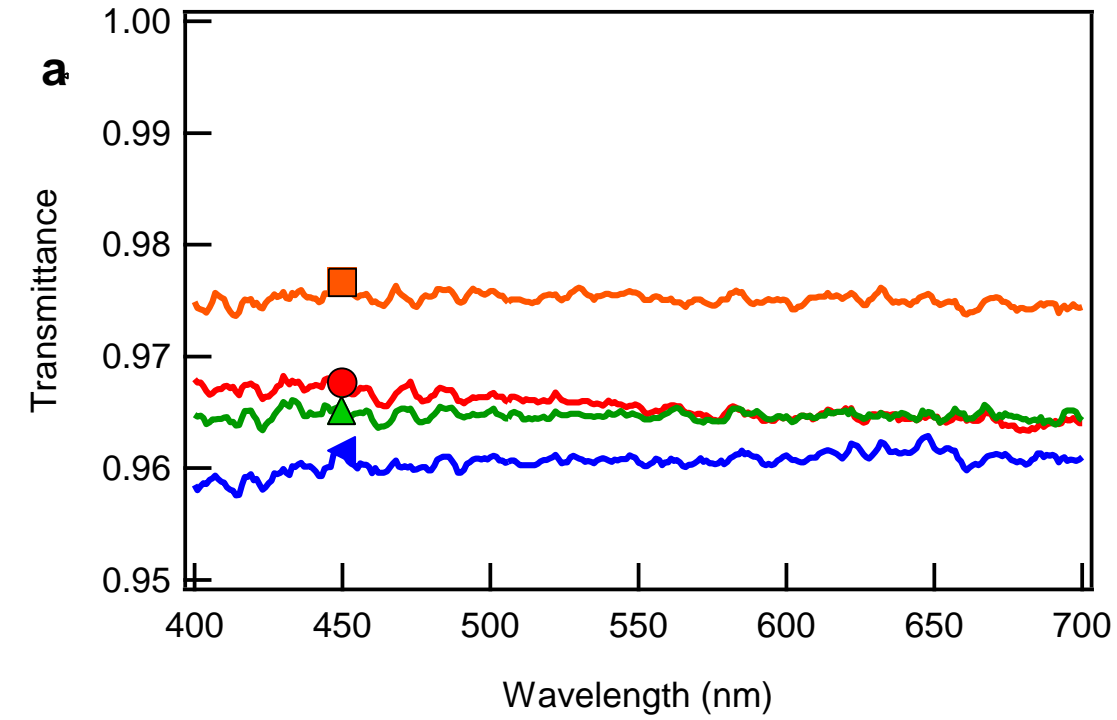


Figure 4. (a) Transmittance spectra and (b) the transmittance at 550 nm plotted against the coverage for Al NW networks with $W = 380$ nm (circles), 714 nm (squares), 878 nm (triangles), and 1410 nm (left-pointing triangles).

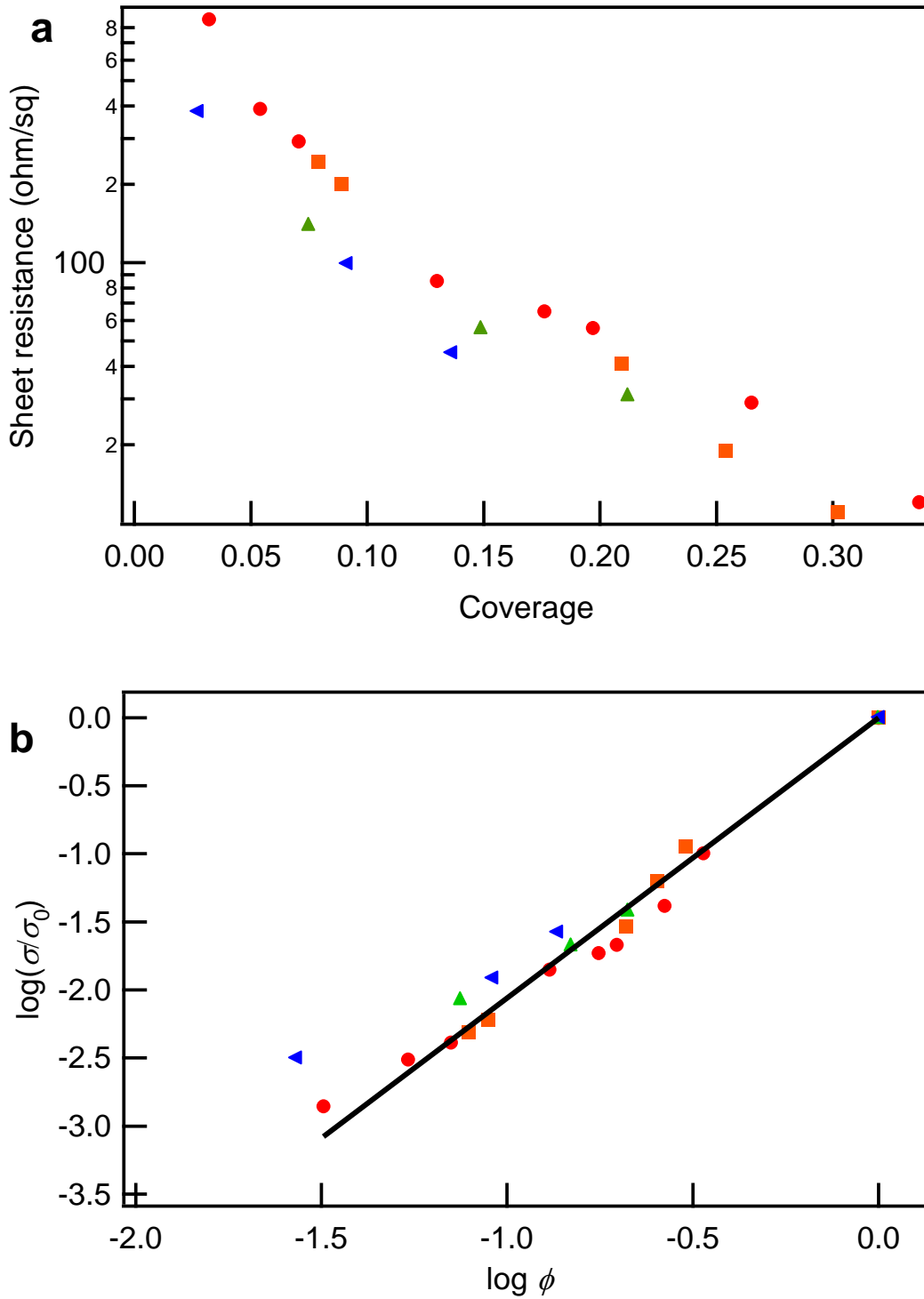


Figure 5. Variations of (a) sheet resistances and (b) normalized conductivities on coverage for Al NW networks with $W = 380$ nm (circles), 714 nm (squares), 878 nm (triangles), and 1410 nm (left-pointing triangles).

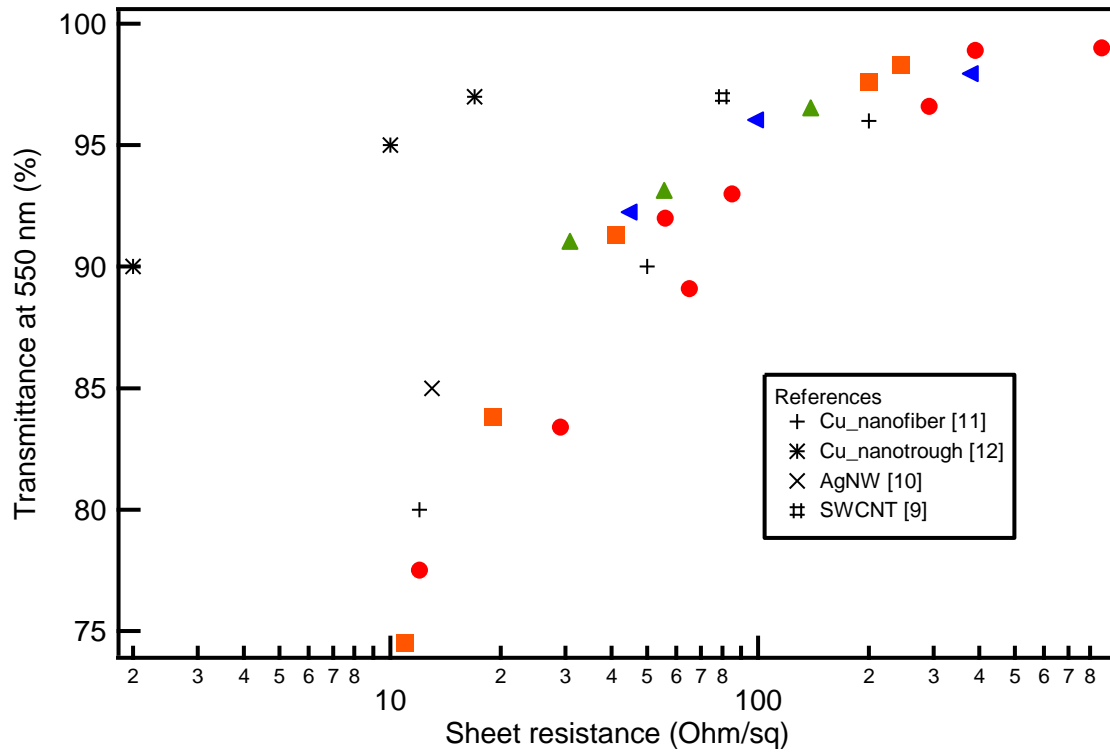


Figure 6. Performance comparison of Al NW networks with $W=380$ nm (circles), 714 nm (squares), 878 nm (triangles), and 1410 nm (left-pointing triangles) to the values reported for conventional conductors.

第 5 章

総括

本研究では、電界紡糸ナノファイバーの有する様々な形状特徴を利用し、多岐にわたる用途を展開した。電界紡糸ナノ繊維の内部配向（超分子配列効果）を用いたエラストマーナノロッド、超比表面積効果および内部空間を利用した液晶配向不織布、そしてネットワーク構造を用いた透明導電膜をそれぞれ作製した。

第 2 章では架橋部位を導入した主鎖型液晶性高分子を合成し、電界紡糸、UV 照射により繊維軸方向に高度に配向した液晶エラストマーナノファイバーを作製した。ここでは電界紡糸ナノファイバーが有する超分子配列効果を利用している。回転コレクタを用いて束ねた配列ナノファイバー、四角枠状のコレクタおよびレーザー加工機を用いた単繊維ナノロッドの二種類を作製し、その相転移に伴う伸縮挙動を調査した結果、ナノロッド単体は配列ファイバーより 2 倍以上の伸縮挙動を示すことが判明した。これは、配列ファイバー中にある配列方向と垂直に堆積したファイバーが、伸縮挙動を阻害しているためであると考えた。また、ナノロッドに関しては等方相転移に伴い弧状へと変化した。

第 3 章ではシリカナノファイバーの表面に液晶分子あるいはアルキル鎖を修飾することにより、注入したネマチック液晶を配向制御させることに成功した。ここでは電界紡糸ナノファイバーにおける超比表面積効果および微小な内部空間を利用している。繊維に対し垂直配向能を有する分子を修飾させることで内部に注入した液晶が全体としてホメオトロピック配向を示すことを見出した。これは、シリカナノファイバーが擬二次元的に堆積しており、繊維間の距離が面厚方向に小さいからであると考えられる。また、ラマン分光により配向の度合いを相対的に評価した結果、アルキル

鎖よりシアノビフェニルを修飾したファイバーの方がより高度にホメオトロピック配向を誘起させることが判明した。

第4章では電界紡糸ナノファイバーそのものを使用せず、アルミニウム蒸着 PET フィルムに対しマスクとして使用し、ウエットエッチングを行うことで、ナノファイバーネットワークをアルミニウムに転写している。これは、ナノファイバーのネットワーク構造を利用した新規手法である。作製したアルミニウムの二次元ランダムネットワーク構造について、被覆率とシート抵抗の関係についてパーコレーション理論による解析を行った結果、被覆率の $\cdot 2$ 乗に比例していることが判明した。散乱理論を交えて理論研究を深めることで被覆率の透過率に対する影響を明らかにすれば、本研究のような二次元ナノワイヤネットワーク構造において透過率とシート抵抗を1対1に対応させる式ができ、透明導電膜の設計指針となることが期待される。

以上の研究結果より本研究は、電界紡糸ナノ繊維の形状特徴を活用した機能材料を設計、作製し、その機能を評価することで、ナノ繊維を活用した工業材料設計の基礎的指針と知見を与えるものである。

発表文献リスト.

1. 投稿論文

- Azuma, K.; Sakajiri, K.; Matsumoto, H.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Facile Fabrication of Transparent and Conductive Nanowire Networks by Wet Chemical Etching with an Electrospun Nanofiber Mask Template. *Materials Letters* **2014**, *115*, 187–189.
- Azuma, K.; Sakajiri, K.; Okabe, T.; Matsumoto, H.; Kang, S.; Watanabe, J.; Tokita, M. Zero conductivity threshold in seamless metal nanowire networks. *RSC Advances* (Submitted)
- Azuma, K.; Iwata, N.; Takano, Y.; Matsumoto, H.; Tokita, M. "Uniaxial alignment of nematic liquid crystals filling vacant spaces in surface-treated nanofiber non-wovens" *in preparation*

2. 特許

- 「導電性ナノワイヤーネットワーク及びこれを利用した透明電極の製造方法」
特願 2013-03100,
発明者：坂尻浩一，東啓介，松本英俊，渡辺順次，戸木田雅利，
出願人：東京工業大学
出願日：2013年2月20日
PCT（国際）出願済

3. 学会発表

1) 国際学会

i) 口頭発表

- “Facile Fabrication of Transparent and Conductive Metal Nanowire Networks by Wet Chemical Etching with an Electrospun Nanofiber”

Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita.

The Second International Education Forum on Environment and Energy Science. California, USA, December 13-17, 2013.

- “Percolation in transparent and conducting two-dimensional nanowire networks”

Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita.

International Symposium on Fiber Science and Technology 2014. Tokyo, Japan, September 28- October 1, 2014.

- “Percolation in Two-dimensional Aluminum Nanowire Networks”

Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita.

The Fourth International Education Forum on Environment and Energy Science. Maui, USA, December 6-10, 2015.

ii) ポスター発表

- “Facile fabrication of transparent metal nanowire networks using wet chemical etching with an electrospun nanofiber”

Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita.

247th ACS National Meeting & Exposition, Dallas, USA, March 16-20, 2014.

- “Facile Fabrication of Transparent Conductors Based on 2D Aluminum Nanowire Networks by Wet Etching with a Nanofiber Mask Template”

Keisuke Azuma, Koichi Sakajiri, Hidetoshi Matsumoto, Sungmin Kang, Junji Watanabe, Masatoshi Tokita.

International Workshop on Photonics Polymer for Innovation, Nasu, Japan, October 10-

13, 2016.

2) 国内学会

i) 口頭発表

- 「ナノファイバーを利用した透明導電膜」

東啓介

新規事業研究会第 250 回月例研究会，東京工業大学(大岡山)蔵前会館 3 階手島精一記念会議室，平成 25 年 5 月 11 日（招待講演）

- 「ナノファイバーを用いたウエットエッチング法によるナノワイヤー透明導電膜作製法」

東啓介，坂尻浩一，松本英俊，姜聲敏，渡辺順次，戸木田雅利

第 62 回高分子討論会，金沢大学，2013 年 9 月 11-13 日

- 「電界紡糸法による主鎖型液晶エラストマーナノロッドの調製とその温度応答性形状変化」

東啓介，松本英俊，戸木田雅利

平成 28 年度繊維学会年次大会，タワーホール船堀，2016 年 6 月 8-10 日。

ii) ポスター発表

- 「ナノファイバーを利用した金属ナノワイヤーネットワークと透明導電膜の開発」

東啓介，坂尻浩一，松本英俊，姜聲敏，渡辺順次，戸木田雅利

第 22 回ポリマー材料フォーラム，タワーホール船堀，2013 年 11 月 28-29 日。

- 「パーコレーション理論による二次元ナノワイヤネットワーク構造の解析」

東啓介，坂尻浩一，松本英俊，姜聲敏，渡辺順次，戸木田雅利

第 64 回高分子討論会，東北大学，2015 年 9 月 16 日。

「電界紡糸法による主鎖型液晶エラストマー棒状粒子の調製とその熱伸縮挙動」

東啓介, 松本英俊, 戸木田雅利

第 46 回繊維学会夏季セミナー, 福井駅西口再開発ビル, 2016 年 7 月 19-21 日

4. 学術雑誌等又は商業誌における解説, 総説

- 「ナノファイバーを利用したフレキシブル透明導電フィルムを開発」

東啓介, 坂尻浩一, 松本英俊, 姜聲敏, 渡辺順次, 戸木田雅利

高分子, **2013**, 62, 760.

- 「安価で容易に作製できるフレキシブル透明導電膜」

東啓介, 坂尻浩一, 松本英俊, 渡辺順次, 戸木田雅利

機能材料, **2014**, 34, 36-40.

- 「ナノ加工した「アルミ蒸着 PET フィルム」～安価な ITO 代替透明導電フィルムの可能性～」

坂尻浩一, 東啓介, 松本英俊, 渡辺順次, 戸木田雅利

MATERIAL STAGE, **2014**, 14, 15.

- 「ナノファイバーを利用したアルミニウム透明導電膜の開発」

坂尻浩一, 東啓介, 松本英俊, 渡辺順次, 戸木田雅利

ケミカルエンジニアリング, **2014**, 59, 44-47.

- 「ナノファイバーの意外な活用例～安価な ITO 代替フレキシブル透明導電膜の可能性～」

坂尻浩一, 東啓介, 渡辺順次, 松本英俊, 戸木田雅利

Web Journal, **2014**, 155, 12-14.

- 「電界紡糸ナノファイバーをマスクにしたウエットエッチングによるフレキシブル透明導電フィルムの簡便な製造法」

戸木田雅利, 渡辺順次, 坂尻浩一, 松本英俊, 東啓介

セラミックス, **2014**, 49, 56.

5. 新聞記事

- 「アルミ透明導電フィルム開発 ITO 並みシート抵抗」

化学工業日報, 2013 年 9 月 2 日 朝刊 8 面.

- 「ITO と同等性能 安価な透明導電フィルム」

日刊工業新聞, 2013 年 9 月 17 日朝刊 11 面.

- 「金属配線から波長変換膜まで大学発の新技术が続き エッチングでナノワイヤ形成」

日経エレクトロニクス, 2013 年 9 月 16 日 14-15 面.