

経年戸建住宅及び各種機械用回転軸の高耐震化技術の発展と 地下埋設パイプの健全性評価技術の確立に関する研究グループ

ナノファイバーによる樹脂と強化材の界面特性の向上

邊 吾一（日大生産工・教授）

今村 仙治（工学部・教授）

1 緒言

近年、新材料としてナノファイバーが注目を集めている。ナノファイバーは繊維直径がナノサイズオーダーからサブミクロンサイズオーダーの $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 、長さが繊維直径の100倍以上のファイバー状物質であり、主に構成する物質は高分子材料である。ナノファイバーには、第1に内部の高分子鎖が一直線上に並ぶ超分子配列効果、第2に同じ重量の繊維に比べ100~1万倍に表面積が増大する超比表面積効果、第3に市販の極細繊維に比べて繊維直径が $1/10\sim 1/1000$ となるため発現する3つの固有のナノ効果¹⁾が付与される。これら3大効果から生じる特性として、分子認識性・吸着特性・流体力学特性・光力学的特性・電気的特性・力的特性・熱力学特性などが挙げられる。また、以前の研究²⁾結果から繊維強化プラスチック（Fiber Reinforced Plastics；以下、FRP）の繊維と樹脂の界面にナノファイバーを挿入することでFRPの強度向上を図ることができることが明らかにされた。今回はナノファイバーをグリーンコンポジット開発に応用することを試みた。

本研究では、ナノファイバーの生成方法の検討及びナノファイバーを塗布したケナフ繊維と非食用バイオマスを中心に使用した不飽和ポリエステルからなるグリーンコンポジットの開発とその引張特性評価を目的とする。

2 エレクトロスピンニング法

数ある紡糸法の中で、容易にナノファイバーを生成できる技術として、エレクトロスピンニング法が注目されている。エレクトロスピンニング法は基

本的に溶液紡糸法であり、原理はポリマー溶液にプラスの高電圧を印加させ、アースやマイナスに帯電したターゲット上に溶液を塗布する過程で繊維化を起こさせる方法³⁾である¹⁾。そのとき、ノズル先端から引き出されたポリマー溶液は溶媒が揮発し、電気的な延伸を経てナノファイバー化されていく（Fig.1）。エレクトロスピンニング法にはFig.2に示すカトーテック株式会社製のエレクトロスピンニング装置を用いた。

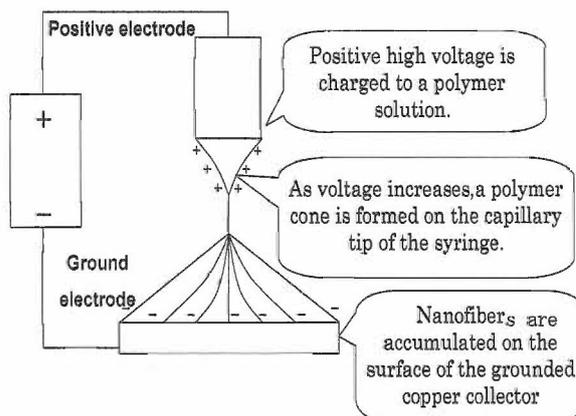


Fig.1 Principle of electro spinning



Fig.2 Electro spinning machine

3 ナノファイバーの生成

3.1 ナノファイバーの材料

ナノファイバーの材料には、植物由来であるポリ乳酸 (Poly lactic acid, PLA) (三井化学製, レイシア H-440), ポリアミド6 (Poly amide 6, PA6) (東レ, アミラン CM1007), ポリエーテルサルフォン (Poly Ether Sulphone, PES) (住友化学, スミカエクセル PES4100G) の3種類を用いた。

3.2 PLA ナノファイバー

エレクトロスピンニング法でナノファイバーを生成する場合、ポリマー溶液を作製する必要がある。PLA ポリマー溶液は溶質に PLA を用い、溶媒にはクロロホルムとアセトンを 2:1 の割合で混合した混合溶媒⁴⁾を用いた。混合溶媒を用いた理由には溶媒の揮発性⁵⁾が挙げられる。PLA ポリマー溶液は溶媒がクロロホルム単体でも作製することができるが、クロロホルムでは揮発性が高く、PLA ナノファイバーを生成するのは困難である。そこで、クロロホルムにアセトンを混合することで溶媒の揮発性を下げ、PLA ナノファイバーの生成を容易にした。また、ナノファイバーを生成するにあたって、ポリマー溶液の濃度が特に重要となる。濃度が低すぎるとファイバー化せずにビーズと呼ばれる粒子状の物質が生成され、濃度が高すぎるとファイバー化はするがファイバー径が大きくなる。そのため、最適な濃度を選定する必要がある。そこで、PLA ナノファイバーを生成するための最適濃度を選定するために 5wt%, 10wt%, 12wt% の3種類の PLA ポリマー溶液を用いてナノファイバーを生成した。そして、得られた PLA ナノファイバーを走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, SEM) を用いて観察した結果を Fig.3 に示す。Fig.3 (a) が溶液濃度 5wt%, Fig.3 (b) が溶液濃度 10wt%, Fig.3 (c) が溶液濃度 12wt% の観察結果である。Fig.3 より溶液濃度 10wt% の PLA ポリマー溶液から生成した PLA ナノファイバーはビーズもなく、ファイバー径も最も小さくなったため、溶液濃度 10wt% が最適であると決定

した。

エレクトロスピンニング装置で PLA ナノファイバーを生成するための塗布条件を Table 1 に示す。また、この段階では、強化繊維上にナノファイバーを生成するのではなく、市販のアルミ箔上に生成を行った。この理由として、アルミ箔は SEM 観察が容易であり、ナノファイバーの生成条件を選定するに当たって非常に適しているためである。生成後は、Fig.3 (b) のようなナノファイバーの不織布ができ、ファイバー径はおよそ 380nm~900nm であった。

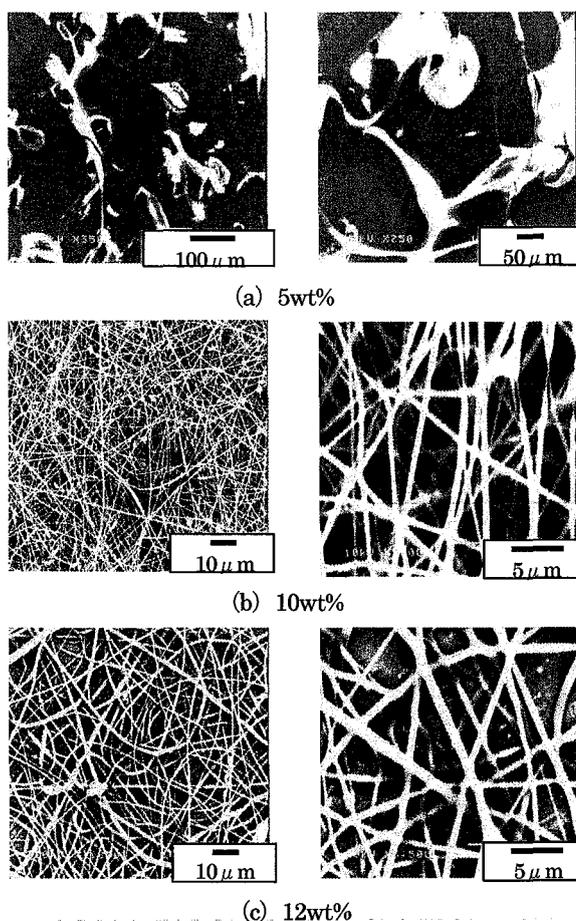


Fig.3 PLA nano structure formed with electrospinning

Table 1 Electrospinnig condition of PLA nanofibers coating

Target speed	7.00m/min
Traverse speed	25.00cm/min
Syringe speed	0.08mm/min
Distance to target	16cm
Voltage	16kV

3.3 PA6 ナノファイバー

PA6 ポリマー溶液は溶質 PA6 を用い、溶媒にギ酸を用いた。PA6 ナノファイバーを生成するための最適濃度を選定するために 17wt%、20wt%、23wt%の3種類のPA6ポリマー溶液を用いてナノファイバーを生成した。そして、得られたPA6ナノファイバーをSEMで観察した結果をFig.4に示す。Fig.4 (a)が溶液濃度17wt%、Fig.4 (b)が溶液濃度20wt%、Fig.4 (c)が溶液濃度23wt%の観察結果である。Fig.4より溶液濃度20wt%のPA6ポリマー溶液から生成したPA6ナノファイバーはビーズもなく、ファイバー径も最も小さくなったため溶液濃度20wt%が最適であると決定した。

エレクトロスピンニング装置でPA6ナノファイバーを生成し、アルミ箔に塗布するための条件をTable 2に示す。生成後はFig.4 (b)のようなナノファイバーの不織布ができ、ファイバー径はおよそ170nm~700nmであった。

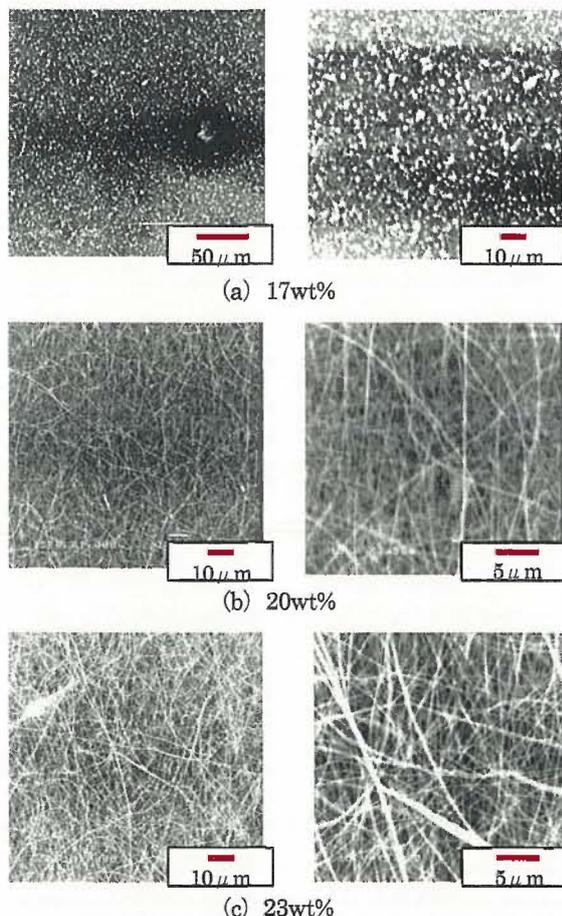


Fig.4 PA6 nano structure formed with electrospinning

Table 2 Electrospinning condition of PA6 nanofibers coating

Target speed	7.00m/min
Traverse speed	25.00cm/min
Syringe speed	0.08mm/min
Distance to target	16cm
Voltage	16kV

3.4 PES ナノファイバー

PES ポリマー溶液は溶質 PES を用い、溶媒にジメチルホルムアミドを用いた。PES ナノファイバーを生成するための最適濃度を選定するために20wt%、22wt%、24wt%の3種類のPESポリマー溶液を用いてナノファイバーを生成した。そして、得られたPESナノファイバーをSEMで観察した結果をFig.5に示す。Fig.5 (a)が溶液濃度20wt%、Fig.5 (b)が溶液濃度22wt%の観察結果である。溶液濃度24wt%のPESポリマー溶液はポリマー溶液作製の段階で溶液濃度が高すぎたため、飽和しジェル状となったためナノファイバー生成することができなかった (Fig.6)。また、この時の塗布条件をTable 3に示す。

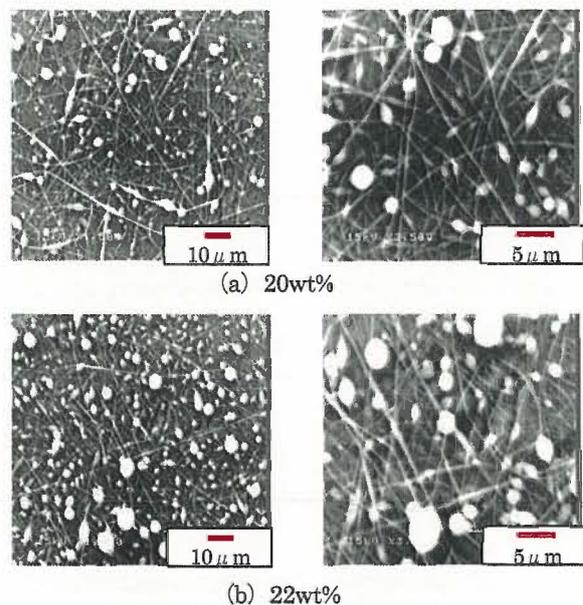


Fig.5 PES nano structure formed with electrospinning



Fig.6 PES polymer solution become gel (24wt%)

Table 3 Electrospinning condition of PES nanofibers coating

Target speed	7.00m/min
Traverse speed	25.00cm/min
Syringe speed	0.08mm/min
Distance to target	8cm
Voltage	8kV

Fig.5 より溶液濃度 22wt% の PES ポリマー溶液から PES ナノファイバーを生成することが可能であることを確認できた。しかし、ビーズや液滴（溶媒が揮発せず、ターゲット上に付着したもの）といった粒子状物質が多く現れた。そこで、塗布条件及び溶液濃度を 22wt% に固定し、PES ポリマー溶液に NaCl を 0.2wt% 添加させた。この理由としては、NaCl を添加させることでポリマー溶液の導電性が向上し、ビーズの発生を抑える効果が期待できるためである。その結果得られた PES ナノファイバーを SEM で観察した結果を Fig.7 に示す。Fig.7 は NaCl を添加することによりビーズが減少したことを示している。したがって、溶液濃度 22wt%、NaCl を 0.2wt% 添加した条件が最適であると決定した。

生成後は Fig.7 のようなナノファイバーの不織布ができ、ファイバー径はおおよそ 100nm~800nm であった。

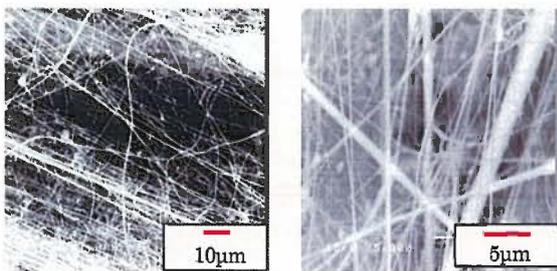


Fig.7 PES nano structure formed with electrospinning (addition of NaCl)

4 ナノファイバーを界面に用いた FRP の作製

4.1 FRP の構成材料

FRP の構成材料は、強化繊維に撚り糸状ケナフ繊維束を平織りにしたケナフ織物(旭織物)(Fig. 8),

母材にバイオマス由来の不飽和ポリエステル(日本ユピカ)を用いた。また、ナノファイバーの塗布は FRP 成形前のケナフ織物に行った(Fig. 9)。

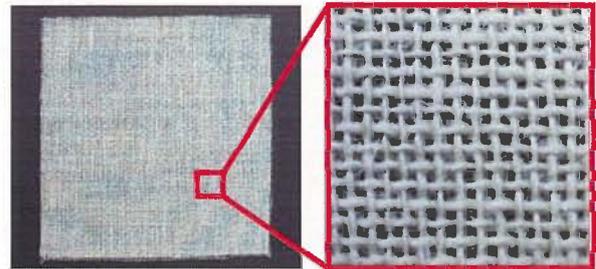


Fig.8 Kenaf textile

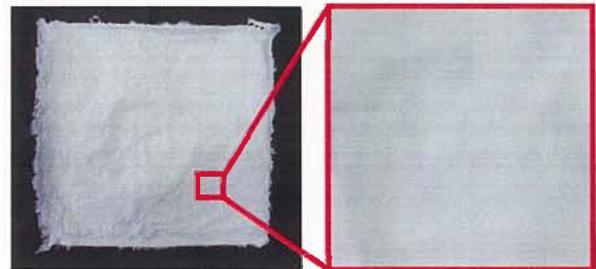


Fig.9 Kenaf textile coated nanofibers

4.2 FRP の成形方法

片面のみにナノファイバーを塗布したケナフ繊維織物 2 枚を用意し、塗布した面どうしが重なるように積層した(Fig. 10)。下型(Fig.11 (c))と枠型(Fig.11 (b))を重ね、枠型の寸法 300×300mm にくり抜かれた部分に積層したケナフ織物を敷き、その上にバイオマス由来の不飽和ポリエステルを流し込んだ。人力でバイオマス由来の不飽和ポリエステルをケナフ繊維に含浸させた後、上型(Fig.11 (a))を閉じて金型全体をフィルムで包んだ。そして、フィルムを密閉し、真空ポンプでフィルム内を真空状態にしなが、ホットプレスを用いて加熱温度 30℃、圧力 3MPa の条件で加熱圧縮成形を行った(Fig. 12)。成形品は「ナノファイバー塗布なしの成形品」、「PLA ナノファイバー塗布の成形品」、「PA6 ナノファイバー塗布の成形品」、「PES ナノファイバー塗布の成形品」の 4 種類用意し、成形品の繊維体積含有率は 4 種類とも約 20%であった。また、Table 4 に成形品の重量と塗布したナノファイバーの重量の割合を示す。

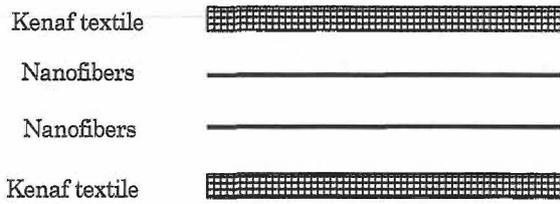


Fig.10 Stacking sequence

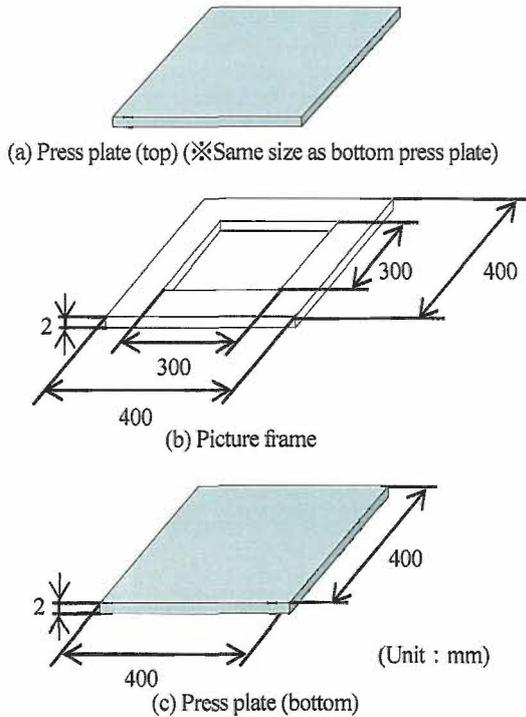


Fig.11 Press plates and picture frame

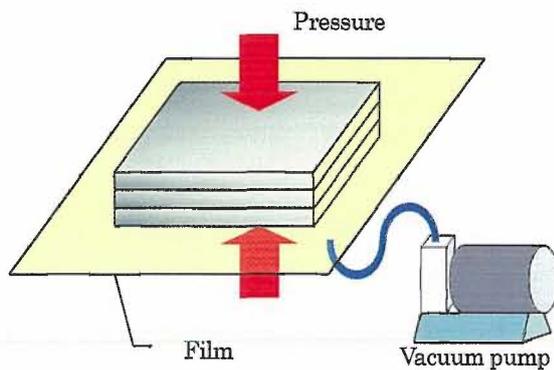


Fig.12 Molding technique

Table 4 Weight ratio of each condition

Condition	Weight ratio
PLA nanofibers	0.93wt%
PA6 nanofibers	0.77wt%
PES nanofibers	0.52wt%

5 静的引張試験

5.1 試験条件

成形品の評価は JIS K 7113 に従い、静的引張試験を行った。試験片形状は幅 25mm、厚さ 2mm、長さ 250mm とし、標点間距離が 150mm となるように両端にタブを接着し試験片とした (Fig.13)。また、各条件に 5 本ずつ試験片を用意し、試験速度 1mm/min で引張試験を行った。

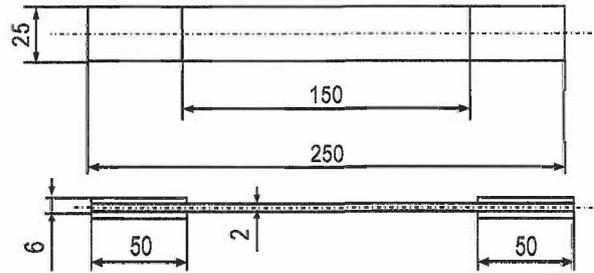


Fig.13 Dimension of specimen

5.2 試験結果

静的引張試験結果を Fig.14 に示し、比較のため代表的な応力-ひずみ線図を Fig.15 に示す。Fig.14 より「ナノファイバー塗布なしの試験片」に比べ「ナノファイバー塗布の試験片」は強度が高く、破断ひずみ大きいことが示されている。

「ナノファイバー塗布なしの試験片」に比べ「PLA ナノファイバー塗布の試験片」は強度 27%向上、破断ひずみ 15%向上、「PA6 ナノファイバー塗布の試験片」は強度 47%向上、破断ひずみ 44%向上、「PES ナノファイバー塗布の試験片」は強度 50%向上、破断ひずみ 58%向上を示した。ヤング率の変化は誤差の範囲内であった。また、Fig.15 よりひずみ 0.2%以降は「ナノファイバー塗布なしの試験片」に比べ「ナノファイバー塗布の試験片」は非線形性が小さく、破断ひずみが向上していることがわかる。

強度および破断ひずみが向上した理由としては、ケナフ繊維とバイオマス由来の不飽和ポリエステル界面にナノファイバーが挿入されたことにより、両者の界面接着性が向上したこと、および FRP 内部のナノファイバー層が亀裂の進展を遅延させたことなどが考えられる。

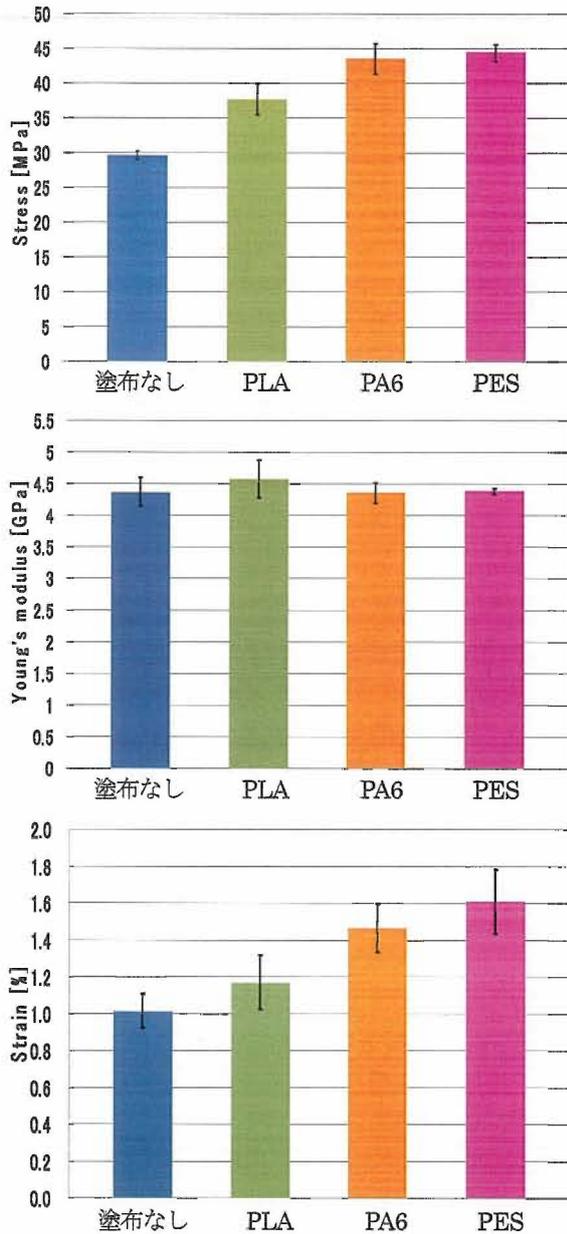


Fig.14 Result of Tensile test

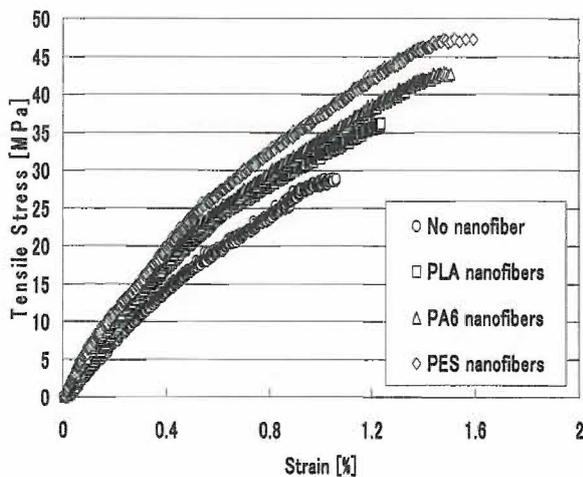


Fig.15 Stress-Strain curve

6 結言

- 1) PLA ナノファイバーを生成するためのポリマー溶液は溶媒にクロロホルムとアセトンを 2:1 の割合で混合した混合溶媒を用い、最適濃度は 10wt%である。生成された PLA ナノファイバーのファイバー径はおよそ 380nm~900nm であった。
- 2) PA6 ナノファイバーを生成するためのポリマー溶液は溶媒にギ酸を用い、最適濃度は 20wt%である。生成された PA6 ナノファイバーのファイバー径はおよそ 170nm~700nm であった。
- 3) PES ナノファイバーを生成するためのポリマー溶液は溶媒にジメチルホルムアミド、添加剤に NaCl を 0.2wt%用い、最適濃度は 22wt%である。生成された PES ナノファイバーのファイバー径はおよそ 100nm~800nm であった。
- 4) 「ナノファイバー塗布なしの試験片」と比較して、「PLA ナノファイバー塗布の試験片」は強度 27%向上、破断ひずみ 15%向上、「PA6 ナノファイバー塗布の試験片」は強度 47%向上、破断ひずみ 44 向上、「PES ナノファイバー塗布の試験片」は強度 50%向上、破断ひずみ 58%向上した。

参考文献

- 1) 本宮 達也, ナノファイバーテクノロジー 新産業発掘戦略と応用, 株式会社 シーエムシーシー出版, (2004), pp.20-23
- 2) 邊 吾一, 江川 達也, 研究集会報告 20ME-S8 ナノ複合材料等次世代複合材料の創製及び評価, (2009), pp.18-21
- 3) 山下 義裕, エレクトロスピンニング最前線 ナノファイバー創製への挑戦, 株式会社 繊維社企画出版, (2007), pp.2-3
- 4) 山下 義裕, 加工技術, Vol.41, No.9, (2006), pp.541-545.
- 5) 江川 達也, 邊 吾一, 日本機械学会第 17 回機械材料・材料加工技術講演会論文集, (2009), 202.