

ナノファイバーの創製と FRP への応用

日大生産工(院) ○江川 達也

日大生産工 邊 吾一

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, 第一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, 第二に内部の高分子鎖が一直線上に並ぶ超分子配列効果, 第三に市販の極細繊維に比べて繊維直径が $1/10\sim 1/1000$ となるため従来の物理・化学では説明できない現象であるナノサイズ効果と 3 つの固有の効果が付与される. また, 各々の効果ごとに各種特性が向上する. 超比表面積効果は分子認識性・吸着特性, 超分子配列効果は力学的特性・電気的特性・熱的特性, ナノサイズ効果は流体力学特性・光学特性が向上する. 今回この 3 つの効果のうち主に機械的特性が向上する超分子配列効果に注目する. そして, この効果を繊維強化プラスチック (Fiber Reinforced Plastics, FRP) 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および強化繊維にナノファイバーを塗布した FRP の開発と引張特性を実験で評価することを目的とする. ナノファイバーの材料にはポリ乳酸 (Poly lactic acid, PLA) とポリアミド 6 (Poly Amide 6, PA6), ポリエーテルサルホン (Poly ether sulphone, PES) を用いた.

2. エレクトロスピンニング法 (電界紡糸法)

数ある紡糸法の中で, 簡単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塗布する過程で繊維化を起こさせる事である. 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せていく (Fig.1). エレクトロスピンニング法は Fig.2 に示すエレクトロスピンニング装置を用いた.

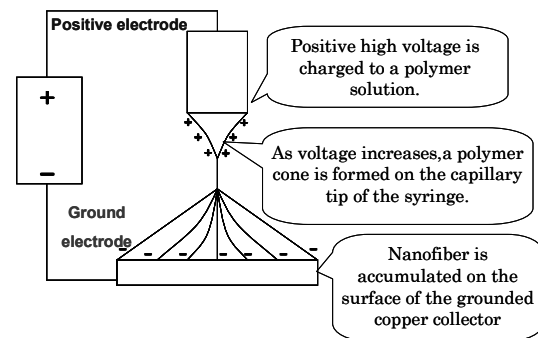


Fig.1 Principle of electro spinning



Fig.2 Electro spinning machine

Creation of Nanofibers and Their Application to FRP

Tatsuya EGAWA, Goichi BEN

3. ナノファイバーの生成

3.1 PLA ナノファイバーの生成

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、ポリマー溶液を作成する必要がある。PLA ポリマー溶液は溶質に植物由来である 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を用いた¹⁾。今回混合溶媒を用いた理由に溶媒の揮発性が挙げられる²⁾。PLA ポリマー溶液は溶媒がクロロホルム単体でも作成することが可能であるがクロロホルムの揮発性は高く、PLA ナノファイバーを生成するのに困難である。そこで溶媒の揮発性を下げるためにクロロホルムにアセトンを混合することで 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。PLA ポリマー溶液の場合は濃度 10wt%が最適であった。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。塗布後は、Fig.3 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。

Table 1 Electrosprinnig 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

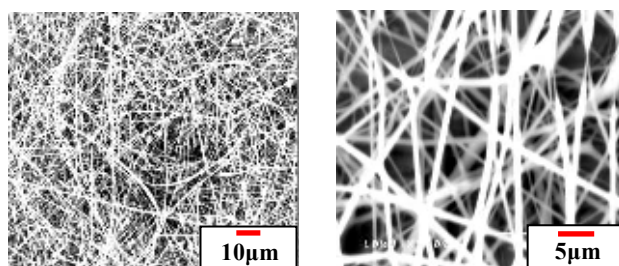


Fig.3 PLA nanofibers

3.2 PA6 ナノファイバーの生成

PA6 ポリマー溶液は溶質 PA6 を用い、溶媒にギ酸を用いた。PA6 ポリマー溶液の最適な濃度は 20wt%であった。

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するための塗布条件を Table 2 に示す。塗布後は PLA ナノファイバー生成時と同様に不織布ができ、ファイバー径はおよそ 170nm~700nm であった。ナノファイバー生成後の様子を Fig.4 に示す。

Table 2 Electrosprinnig 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

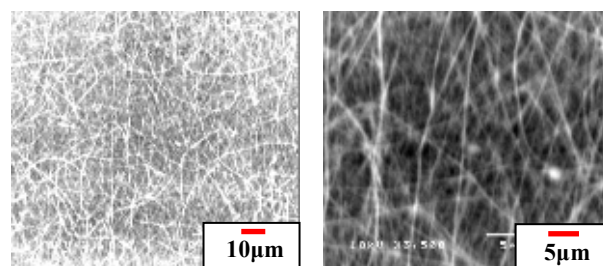


Fig.4 PA6 nanofibers

3.3 PES ナノファイバーの生成

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 ポリマー溶液の最適な濃度は 22wt%であった。

エレクトロスピンニング装置で PES ナノファイバーを生成するための塗布条件を Table 3 に示す。塗布後は前文に示したナノファイバー生成時と同様に不織布ができたが、非常にビーズ（ダマ形状でナノファイバーの欠陥）や液滴（溶媒が揮発せず、ターゲット上に付着したもの）が多く存在した。ファイバー径はおよそ 100nm~700nm であった。ナノファイバー生成後の様子を Fig.5 に示す。

Table 3 Electrospinnig 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

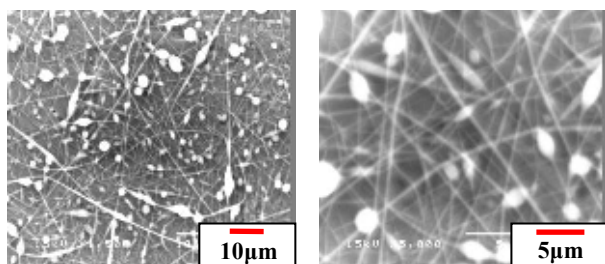


Fig.5 PES nanofibers

4. ナノファイバーを塗布した FRP 開発

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，母材に不飽和ポリエステルを用いた．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．

4.2 FRP 成形方法

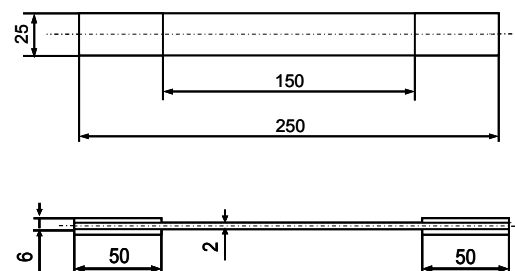
寸法 300×300×2mm の金型内にナノファイバーを塗布した 2 枚のケナフ繊維織物に母材となる不飽和ポリエステルを含浸させ，金型全体をフィルムで包んだ．フィルムを密閉し，真空ポンプでフィルム内を真空状態にしなが，2 時間 1MPa の圧力をかけた．成形品は「ナノファイバー塗布なし」，「PLA ナノファイバー塗布」，「PA6 ナノファイバー塗布」，「PES ナノファイバー塗布」の 4 種類用意し，成形品の繊維体積含有率は 4 種とも約 20%であった．また，Table4 に成形品の重量と塗布したナノファイバーの重量の割合を示す．

Table 4 Weight ratio of each condition

Condition	Weight ratio
PLA nanofibers	0.78wt%
PA6 nanofibers	0.50wt%
PES nanofibers	0.52wt%

5. 静的引張試験

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.6)．また，各条件に 5 本ずつ試験片を用意し，試験速度を 2mm/min で引張試験を行った．



(unit : mm)

Fig.6 Dimension of specimen

6. 結果および考察

静的引張試験結果を Table5 に示し，比較のため代表的な応力-ひずみ線図を Fig.7 に示す．また，PA6 ナノファイバーを塗布した試験片断面内にナノファイバーの層を観察できたので Fig.8 に示す．Table 5 よりナノファイバーを塗布していない試験片に比べナノファイバーを塗布した試験片は強度が高いことが示されている．「PLA ナノファイバーを塗布した試験片」は「ナノファイバーを塗布していない試験片」に比べ強度 25.2%向上，「PA6 ナノファイバーを塗布した試験片」は「ナノファイバーを塗布していない試験片」に比べ強度 42.3%向上，「PES ナノファイバーを塗布した試験片」は「ナノファイバーを塗布していない試験片」に比べ強度 44.8%向上した．ヤング率は「ナノファイバーを塗布していない試験片」・「PLA ナノファイバーを塗布した試験片」・「PA6 ナノファイバーを塗布した試験片」・「PES ナノファイバーを塗布した試験片」の 4 種共に非常に近い値を示した．破断ひずみについては「ナノファイバーを塗布していない試験片」・「PLA

ナノファイバーを塗布した試験片」・「PA6 ナノファイバーを塗布した試験片」・「PES ナノファイバーを塗布した試験片」の順に値が大きくなっており、特に「PES ナノファイバーを塗布した試験片」は「ナノファイバーを塗布していない試験片」に比べ、2 倍近くの値を示した。

このような結果を得られた理由については、ケナフ繊維と不飽和ポリエステル界面強度が低く、ナノファイバーの効果によって界面強度が向上したものと思われる。また、破断ひずみへの影響については、ナノファイバー化させた材料そのものの破断ひずみが関わっていると考えられる。PLA・PA6・PES の順に破断ひずみが大きくなっており、今回得られた結果と一致していることがわかる。

7.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の最適濃度は 10wt%であり、生成された PLA ナノファイバーのファイバー径はおおよそ 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の最適濃度は 20wt%であり、生成された PA6 ナノファイバーのファイバー径はおおよそ 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の最適濃度は 22wt%であり、生成された PES ナノファイバーのファイバー径はおおよそ 100nm~700nm であった。
- 4) 「ナノファイバーを塗布していない試験片」と比較して、「PLA ナノファイバーを塗布した試験片」は強度 25%向上、破断ひずみ 21% 向上、「PA6 ナノファイバーを塗布した試験片」は強度 42%向上、破断ひずみ 51%向上、「PES ナノファイバーを塗布した試験片」は強度 45%向上、破断ひずみ 80%向上した。また、「ナノファイバーを塗布していない試験片」・「PLA ナノファイバーを塗布した試験片」・「PA6 ナノファイバーを塗布した試験片」・「PES ナノファイバーを塗布した試験片」のヤング率は近い値を示した。

Table 5 Reasult of Tensile test

	Average	Standard deviation
	Tensile Strength(MPa)	
No nanofiber	32.6	1.63
PLA nanofiber	40.8	1.46
PA6 nanofiber	46.4	1.32
PES nanofiber	47.2	0.91
	Young' modulus(GPa)	
	Average	Standard deviation
No nanofiber	4.22	0.270
PLA nanofiber	4.44	0.097
PA6 nanofiber	4.20	0.298
PES nanofiber	4.02	0.078
	Breaking strain(%)	
	Average	Standard deviation
No nanofiber	1.13	0.080
PLA nanofiber	1.36	0.190
PA6 nanofiber	1.71	0.140
PES nanofiber	2.00	0.129

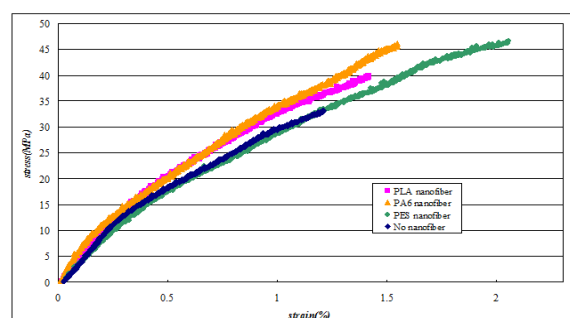


Fig.7 Stress-strain curves

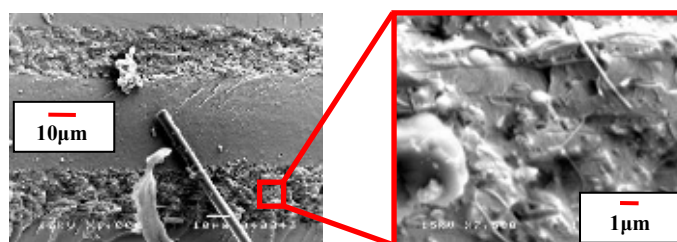


Fig.8 Layer of nanofibers in test piece

参考文献

- 1) 山下 義裕, “エレクトロスピニング法によるナノファイバー作成技術”, 加工技術, Vol.41, No.9, (2006), pp.541~545
- 2) 山下 義裕, “エレクトロスピニング法によるナノファイバーの創製”, 加工技術, Vol.40, No.3, (2005), pp.167~171