

ナノファイバーを応用した FRP の機械的特性評価

日大生産工(院) ○小林 ゆり 日大生産工 坂田 憲泰 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。ナノファイバーは纖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 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 、長さが纖維直径の 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 に同じ重量の纖維に比べ $100 \sim 1\text{万倍}$ に表面積が増大する超比表面積効果、第 3 に市販の極細纖維に比べて纖維直径が $1/10 \sim 1/1000$ となるため発現するナノサイズ効果の 3 つの固有の効果が付与される¹⁾。これら 3 大効果により向上する特性として、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。

纖維強化プラスチック(Fiber Reinforced Plastics, FRP)はガラス纖維や炭素纖維を強化材として、不飽和ポリエステルやエポキシをマトリックスとした複合材料である。近年、FRP は工業製品や日常品など、様々な分野で応用されているが、樹脂原料が枯渇資源の石油であること、焼却廃棄が困難であることが問題視されている。そこで、天然纖維と生分解性の樹脂を用いたグリーンコンポジットが注目されており、環境負荷低減型複合材料として様々な成型方法が開発されている。

本研究では、ポリ乳酸 (Poly lactic acid, PLA)、ポリアミド 6 (Poly Amide 6, PA6)、ポリエーテルサルファン (Poly ether sulphone, PES) の 3 種類の樹脂を材料としたナノファイバーを生成し、それらを界面強さが弱いケナフ纖維と植物由来の不飽和ポリエステルを用いたグリーンコンポジットに応用し、引張り特性に与える影響を評価した結果について報告する。

2. ナノファイバーの生成

2.1 エレクトロスピニング法

本研究ではエレクトロスピニング法(以下、ES 法)を用いてナノファイバーを生成した。ES 法は溶液紡糸法であり、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帶電したターゲット上にポリマー溶液を塗布する過程で纖維化を起こさせる方法である。そのとき、ノズル先端から引き出された

ポリマー溶液の溶媒が揮発し、電気的な延伸を経てナノファイバー化されていく(Fig.1)。本研究で用いた ES 装置を Fig.2 に示す。

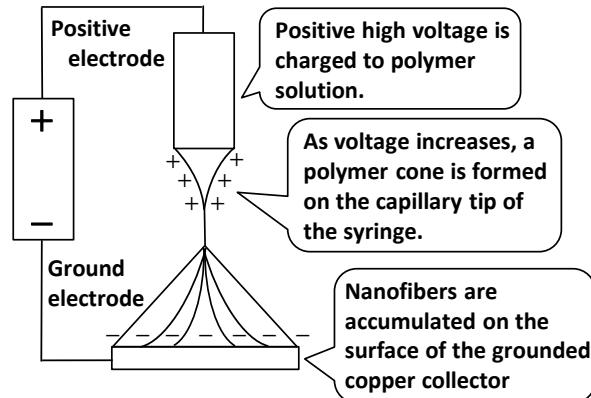


Fig.1 Principle of electrospinning



Fig.2 Electrospinning apparatus

2.2 PLA ナノファイバーの生成

ES 法によりナノファイバーを生成するために、ポリマー溶液を作製する必要がある。ポリマー溶液は熱可塑性樹脂を有機溶媒に溶解することで作成した。PLA ポリマー溶液は溶質に PLA(三井化学製、レイシア H-440)を用い、溶媒にはクロロホルムとアセトンを混合した混合溶媒を用いた²⁾。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なとなる。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。ES 装置の塗布条件を Table1 に示す。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 より、最適濃度は最もビーズが少なく、ファイバー径が小さい Fig.(b) の溶液濃度 10wt% で、ファイバー径はおよそ 380nm~900nm であった。

2.3 PA6 ナノファイバーの生成

PA6 ポリマー溶液は溶質に PA6(東レ製、アミラン CM1007)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

Table 1 Electrospinnig condition of PLA nanofibers

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

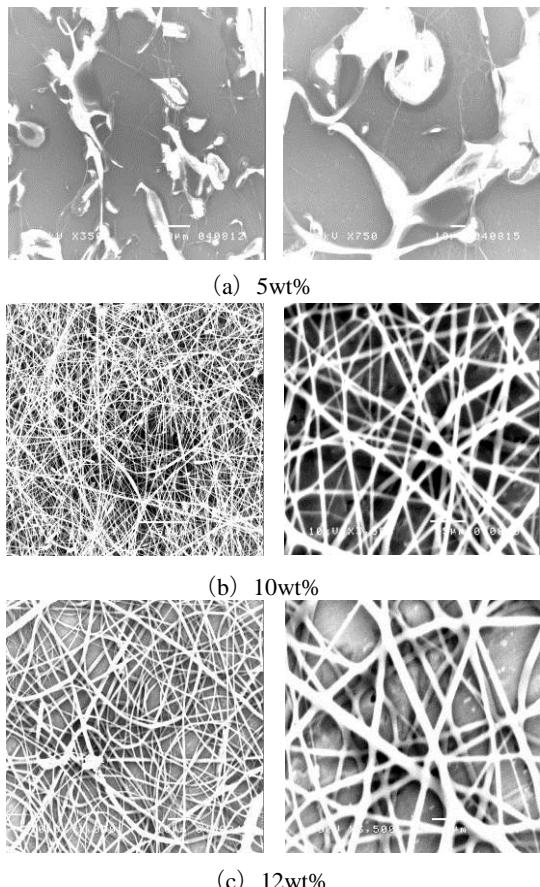


Fig.3 Results of SEM observation(PLA)

液を用いてナノファイバーを生成した。ES 装置の塗布条件を Table2 に示す。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 より最適濃度は最もビーズが少なく、ファイバー径が小さい Fig.4(b) の溶液濃度 20wt% で、ファイバー径はおよそ 170nm~700nm であった。生成後は Fig.4 (b) のような不織布ができた。

2.4 PES ナノファイバーの生成

PES ポリマー溶液は溶質に PES(住友化学製、スミカエクセル PES 4100G)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。ES 装置の塗布条件を Table3 に

Table 2 Electrospinnig condition of PA6 nanofibers

Target speed	7.00 m/min
Traverse speed	25.00 cm/min
Syringe speed	0.08 mm/min
Distance to target	16 cm
Voltage	20 kV

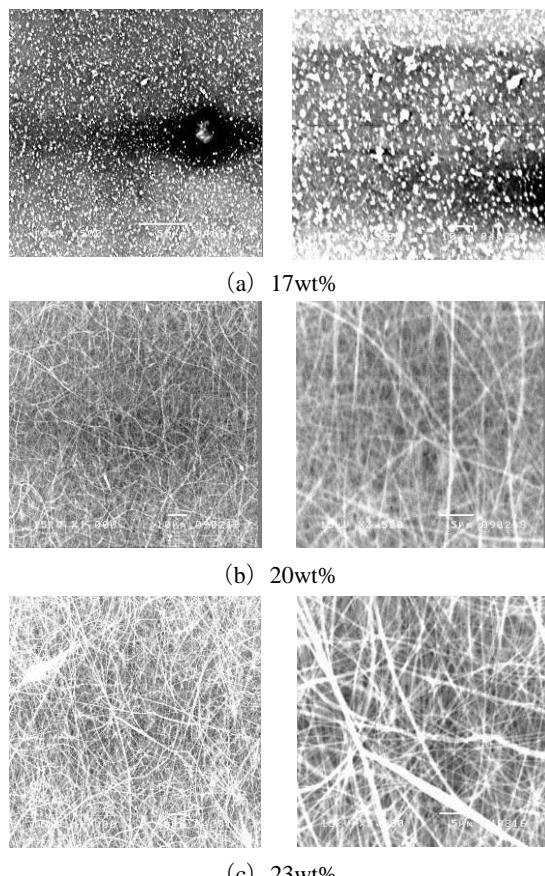


Fig.4 Results of SEM observation(PA6)

示す。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 より溶液濃度が高くなるにつれてビーズが減少しファイバー化が促進されていることがわかる。しかし、溶液濃度 24wt% では PES ポリマー溶液が飽和しジェル状となつたためナノファイバーが生成できなくなつた。したがつて PES では溶液濃度の調節によってビーズを完全になくすことはできないと考えられる。そこで、溶液濃度を 22wt% に

Table 3 Electrospinnig conditions of PES nanofibers

Target speed	7.00 m/min
Traverse speed	25.00 cm/min
Syringe speed	0.08 mm/min
Distance to target	8 cm
Voltage	14 kV

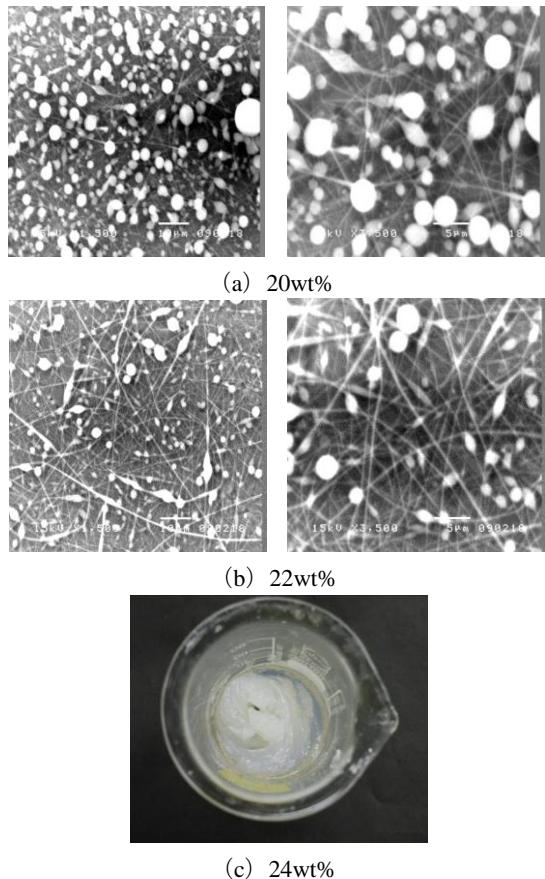


Fig.5 Results of SEM observation(PES)

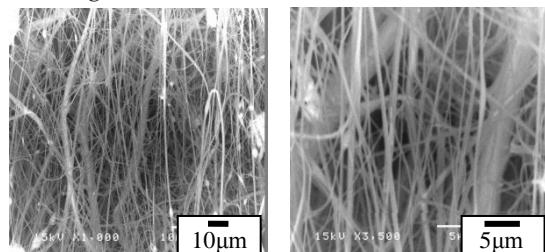


Fig.6 Results of SEM observation

(PES 22wt%, NaCl 0.1wt%)

固定し、PES ポリマー溶液に NaCl を 0.1wt% 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、ビーズの発生を抑制する効果が期待できるためである³⁾。得られた PES ナノファイバーを SEM で観察した結果を Fig.6 に示す。Fig.6 より、NaCl を添加することによりビーズが減少したことがわかる。したがつて、溶液濃度 22wt%，NaCl を 0.1wt% 添加した条件が最適となり、ファイバー径はおよそ 100nm~800nm となつた。

3. ナノファイバーを応用した FRP の作製

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(旭織物製、BIOMUP 772APT)を用い、以下の手順で成型を行つた。1) ES 装置のターゲット部分にケナフ繊維を巻き付け、片面にナノファイバーを直接塗布した。塗布後、ケナフ繊維を 40°C、12 h の条件で乾燥させた。2) 寸法 300×300×2mm の金型内に、ナノファイバーを塗布した面を向かい合わせた 2 枚のケナフ繊維を積層し、不飽和ポリエステルを含浸させた。3) 金型全体をフィルムで密封し、真空状態にしながらホットプレスで圧力 3MPa、室温で 3 時間の条件で成形を行つた。成形品は、ナノファイバーを塗布していない「No nanofibers」、ナノファイバーを塗布した「PLA nanofibers」「PA6 nanofibers」「PES nanofibers」の 4 種類とした。成形品のケナフ繊維の繊維体積含有率は 4 種類とも約 20% であった。Table 4 に成形品の中のナノファイバーの重量の割合を示す。

Table 4 Weight ratio of each conditions

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

4. 試験方法及び結果

4.1 静的引張試験

成形品の評価は JIS K 7113 に準拠し、静的引張り試験を行つた。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た。また、各条件で試験片数は 5 本とし、試験速度は 1mm/min とした。

4.2 試験結果

静的引張り試験の結果として代表的な応力-ひずみ線図を Fig.7 に示す。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では引張り強度が高く、破断ひずみが大きくなつてゐる

ことがわかる。「PLA nanofibers」では引張り強度が27%向上、破断ひずみは15%向上した。「PA6 nanofibers」では引張り強度が47%向上、破断ひずみは44%向上した。「PES nanofibers」では引張り強度が50%向上、破断ひずみは58%向上した。また、Fig.7よりナノファイバーを塗布した試験片ではひずみ0.2%以降において「No nanofiber」に比べて非線形性が小さくなり破断にまで至っていることがわかる。これらは、ケナフ繊維と不飽和ポリエステルの界面に挿入したナノファイバーが両者の界面接着性を向上させたためだと考えられる。そこで、静的引張り試験により破断した「No nanofiber」と引張り強度が最も向上した「PES nanofibers」の破断面観察を行った結果をそれぞれFig.8、Fig.9に示す。Fig.9(b)およびFig.9(c)はFig.9(a)のナノファイバーの層(白色点線で囲まれた部分)を部分的に拡大した画像である。Fig.8より、「No nanofiber」の引き抜けたケナフ繊維の表面は、樹脂の付着がみられずに滑らかであった。一方、Fig.9(c)ではケナフ繊維の表面に樹脂の付着が多くみられ、繊維と樹脂の接着性が向上していることがわかる。

5. 結言

本研究では、エレクトロスピニング法によりナノファイバーを生成し、それらをFRPの繊維と樹脂の界面に応用した。さらに、成型したFRPの引張り特性を評価した結果、以下の結論を得た。

- 1) エレクトロスピニング法を用いて、PLA・PA6・PESの3種類のナノファイバーを生成することができ、各ナノファイバーの最適生成条件を示した。
- 2) グリーンコンポジットのケナフ繊維と不飽和ポリエステルの界面にPLA・PA6・PESナノファイバーを挿入させた結果、ナノファイバーを応用した全ての試験片で引張り強度と破断ひずみが向上した。

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) 山下 義裕：加工技術、Vol.41, No.9, (2006), pp.541-545.
- 3) 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製技術 ②ビーズをなくすには・より細いファイバーを作るには、加工技術 Vol.41, No.11, (2006), pp1-2

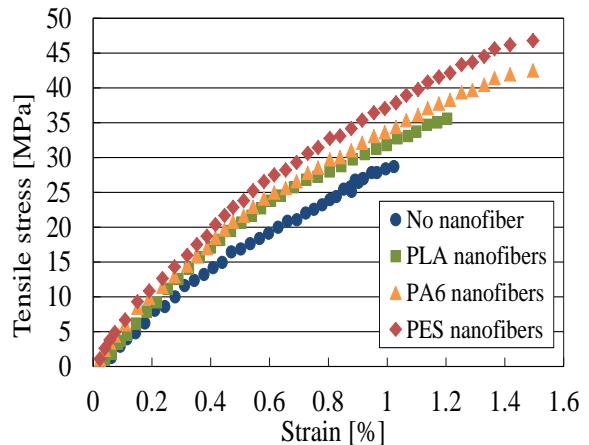


Fig.7 Stress-strain curve

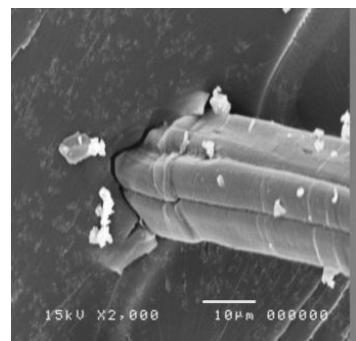
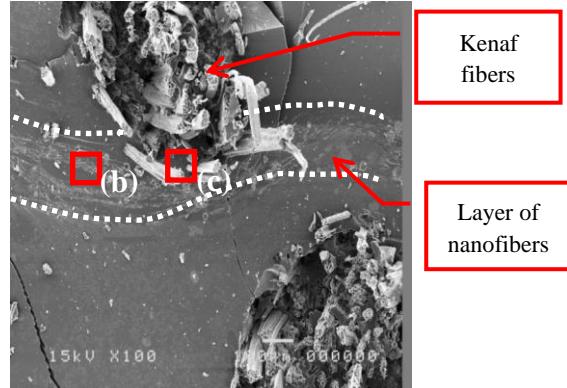
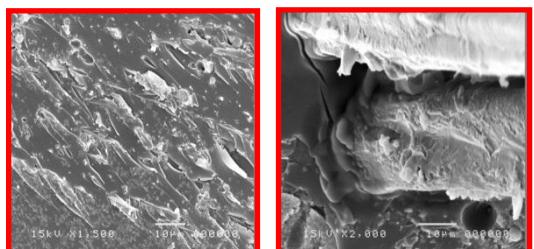


Fig.8 Fracture surface of No nanofibers



(a) Fracture surface



(b) Layer of nanofibers

(c) Surface of kenaf fiber

Fig.9 Fracture surface of PES nanofibers