

## ナノファイバーを添加したプラスチックの成形と力学的特性評価

日大生産工(院) ○佐藤 宏祐 日大生産工 邊 吾一 日大生産工 平林 明子

### 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おり, 世界各国で活発な開発が行われている. ナノファイバーとは, 繊維径が $1\text{nm}$ ~ $1\mu\text{m}$ , アスペクト比 (繊維長/繊維径) が100以上の主に高分子材料で構成されるファイバー状の物質である. ナノファイバーの特徴には, まず超比表面積効果が挙げられる. また, ファイバー内部の高分子が真っ直ぐ並ぶことにより生じる超分子配列効果やナノサイズ効果が知られ, 高性能フィルターや燃料電池など幅広い分野での利用が期待されている<sup>1)</sup>. これらの効果をいかし, 著者らは過去の研究<sup>2-4)</sup>で, 繊維強化プラスチック (以下, FRP) の界面にナノファイバーを応用することで, FRPの機械的特性が向上することを実験的に検証している. しかしながらナノファイバーがマトリクス樹脂単体に与える影響についても不明な点が多いことや, この新材料の機械的特性を詳細に評価したデータは, 現状のところ十分に出揃っていないのが現状である.

そこで本研究では, 代表的な熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル (UP) をマトリクスとし, 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ォン (Poly Ether Sulphone, PES) トリアセチルセルロース (Tri Acetyl Cellulose, TAC) の4種類

の熱可塑性樹脂を材料としたナノファイバーを創製し, それらをUPに添加した樹脂板を成形した. そして, 静的引張試験と破断面の走査型電子顕微鏡 (以下, SEM) 観察することにより力学的特性を評価し, ナノファイバーを添加したUPの有効性について検討した.

### 2 ナノファイバーの創製

#### 2.1 エレクトロスピンニング法

本研究ではエレクトロスピンニング法 (以下, ES法) を用いた. ES法は溶液紡糸法であり, 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ポリマー溶液を塗布する過程で繊維化を起こさせる方法である. この場合にノズル先端から引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).

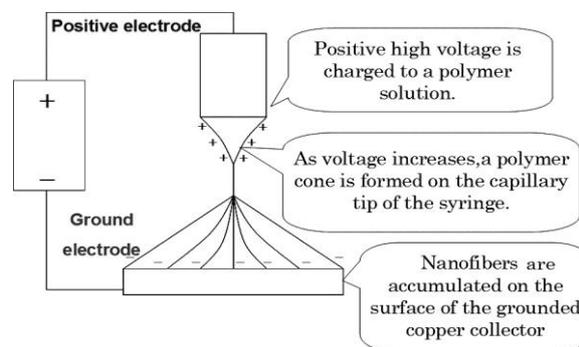


Fig.1 Electrospinning method

### Fabrication and Evaluation of Mechanical Properties of a Plastic with the Addition of Nanofibers

Kosuke SATO, Goichi BEN and Akiko HIRABAYASHI

Table 1 Electrospinning conditions of four types of nanofibers

Material	PLA	PA6	PES	TAC
Solvent	Chloroform Acetone	Formic Acid	N,N- dimethylformamide	Dichloromethane N,N- dimethylformamide
Additive	----	----	Nacl	----
Concentration (wt %)	10	20	22	8
Temperature (°C)	30	30	50	50
Humidity (%)	20~30	20~30	90~	90~
Target speed (m/min)	7	7	7	7
Traverse speed (cm/min)	25	25	25	25
Syringe speed (mm/min)	0.08	0.08	0.08	0.08
Distance to target (cm)	16	16	8	8
Voltage (kV)	16	20	16	14

## 2.2 ナノファイバーの原料

ES法を用いたナノファイバーの創製の特徴の1つに、溶解できる樹脂であればナノファイバー化が可能であることが上げられる。そこで本研究では以下の4種類の材料をナノファイバーの原料とした。1)PLA (Nature Works 製, 2003D): 代表的なバイオマスプラスチックの1つであり、生分解性も持つ。2)PA6 (東レ製, アミラン CM1007): エンジニアリングプラスチックの一種で耐熱性に優れる。3)PES (住友化学製, スミカエクセル PES4100G): スーパーエンジニアリングプラスチックの一種で耐熱性が非常に優れ、電気電子部品にも使用される。4)TAC (富士フィルム製 TAC フィルム): 液晶ディスプレイの偏光板保護膜に使用されるフィルムで近年のデジタル化に伴い廃棄量が増加しているため TAC フィルムを粉碎し再資源化した。

## 2.3 ナノファイバーの創製条件

ES法でナノファイバーを創製する場合、ポリマー溶液を作製する必要がある。濃度や溶媒の

揮発速度などがナノファイバー創製の重要な要素となる<sup>5)</sup>。Table 1にPLA, PA6, PES, TAC ナノファイバーを創製するポリマー溶液とES装置の諸条件<sup>3)</sup>を示す。Fig.2にTable 1の条件で創製したナノファイバーのSEM画像を示す。

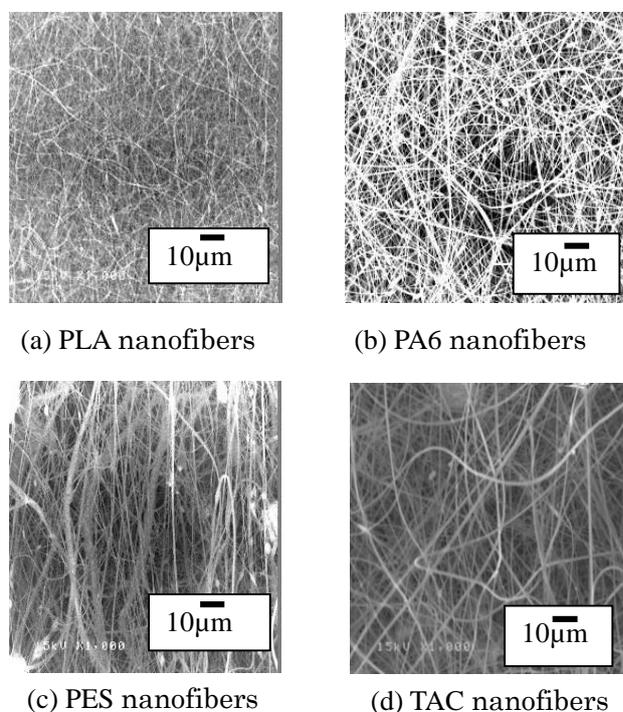


Fig.2 SEM observation results of four types of nanofibers

### 3 ナノファイバーを添加した樹脂板の成形

構成材料の母材には UP (PC-740, DH マテリアル製) を用いた。樹脂中にナノファイバーを添加し、樹脂板を成形する手順を以下に示す。

1)ES装置を用いてナノファイバーの不織布を創製。2)寸法 $300 \times 300 \times 2\text{mm}$ の金型内にナノファイバーの不織布を敷き、樹脂を含浸させた。3)金型全体をフィルムで密封し、ホットプレスを用いて圧力を $3\text{MPa}$ とし、室温で90分の条件で硬化させた。成形品はナノファイバーを添加していない「UP」とナノファイバーを添加した「UP/PLA」「UP/PA6」「UP/PES」「UP/TAC」の5種類とした。ナノファイバーの添加量はすべて $0.6\text{wt}\%$ に揃えた。

## 4 試験方法及び結果

### 4.1 静的引張試験

評価はJIS K 7162 に準拠した。試験片形状はFig.3 に示すJIS K7162 1B号形とした。ここで、 $L$  は全長、 $L_0$  は平行部長さ、 $t$ は試験片厚さである。試験速度を $1\text{mm}/\text{min}$ とし、試験は成形した種類ごとに各5本行った。試験結果をTable 2, なお表中の括弧内は変動係数を示す。また、代表的な応力-ひずみ線図をFig.4に示す。

Table 2より試験片の引張強さはナノファイバーを添加していない「UP」に対してナノファイバーを添加した全ての試験片で引張強さが $4\sim 47\%$ 程度向上した。Fig.4より最も引張強さが大きくなった試験片は「UP/PA6」であり引張強さが $47\%$ 向上した。

### 4.2 破断面のSEM観察

引張試験後の破断面の様子をSEM により観

察した。Fig.5に各試験片の破断面のSEM画像を示す。「UP」では比較的平坦な破断面が観察された (Fig.5(a)) 。

しかし、Fig.5(b),(c),(d),(e)の「UP/ナノファイバー」の破面にはナノファイバーの引抜けた後のような痕跡が観察された。また、「UP/ナノファイバー」の破断面には微細な凹凸が多数確認できるが、「UP」には凹凸がみられない。つまり、「UP」の場合は、き裂の進展が抑制されることなく、マトリクス樹脂中をそのまま伝播し、やがて破断に至ると考えられる。

一方で、「UP/ナノファイバー」の場合には、き裂の伝播をナノファイバーが抑制することにより、破断面に多くの凹凸が確認されたと推測される。これは、すべての「UP/ナノファイバー」で同様の結果である。

以上の結果より、マトリクス中にナノファイバーを添加すると、ナノファイバーによる補強効果により機械的特性が向上する。さらに、UPマトリクス内におけるき裂の進展がナノファイバーにより抑制されたことで機械的特性が向上すると考えられる。

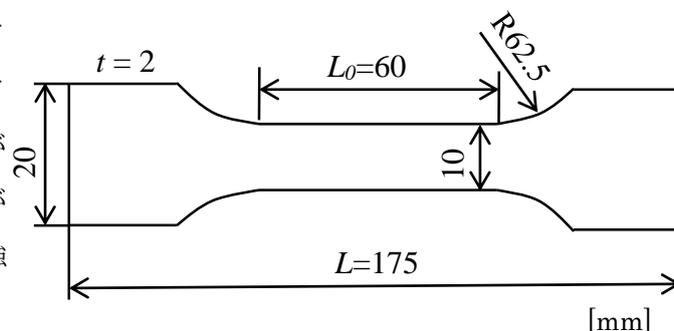


Fig.3 Dimension of the specimen for the tensile test

## 5 結言

- 1) エレクトロスピンニング装置を用いた PLA, PA6, PES, TAC ナノファイバーの創製条件を示した.
- 2) 創製したナノファイバーを不飽和ポリエステルに添加することで機械的特性評価が向上し, 特に引張強さでは最大 47%向上した.

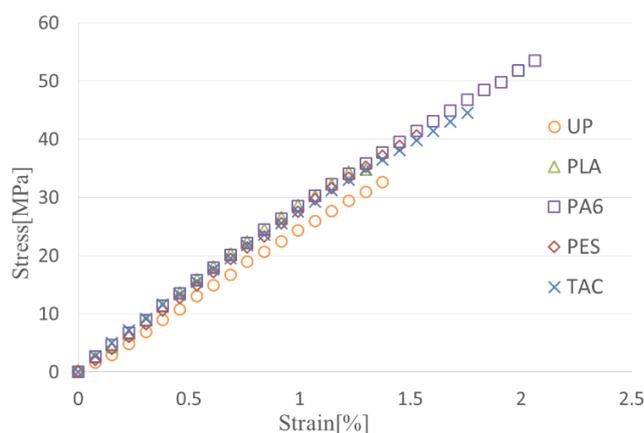


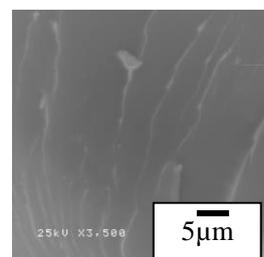
Fig.4 Stress-strain curves

## 参考文献

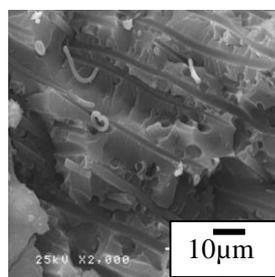
- 1) 本宮 達也: ナノファイバーテクノロジー 新産業発掘戦略と応用, 株式会社 シーエムシー出版, (2004), pp.20-23
- 2) 江川 達也, 邊 吾一: 日本機械学会第 17 回機械材料・材料加工技術講演会論文集, (2009), 202.
- 3) Goichi BEN 他: Mechanical Properties of Kenaf Composites Coated with Several Nanofibers, Reinforced plastics & composites, Volume 32, Number 20, 2013
- 4) 瀧田裕一, 坂田憲泰, 邊吾一: 廃棄されたトリアセチルセルロースのナノファイバー化と FRP への応用, 第 36 回複合材料シンポジウム講演要旨集 P101-102
- 5) 山下 義裕: エレクトロスピン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・より細かいファイバーを作るには, 加工技術 Vol.41, No.11, (2006), pp1-2

Table2 Result tensile test

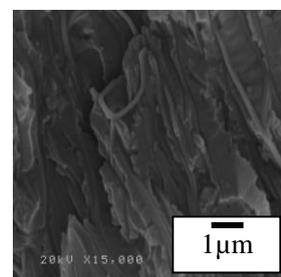
	UP	PLA	PA6	PES	TAC
Tensile strength [MPa]	33.7(6.85)	35.0(7.93)	49.7(6.53)	40.8(6.28)	44.5(6.39)
Young's modulus [GPa]	2.11(4.19)	2.47(5.16)	2.68(8.73)	2.57(4.16)	2.66(9.04)
Failure strain [%]	1.46(6.19)	1.44(6.66)	1.95(9.83)	1.62(9.70)	1.82(7.73)



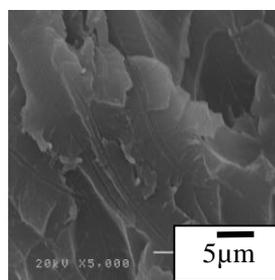
(a) UP



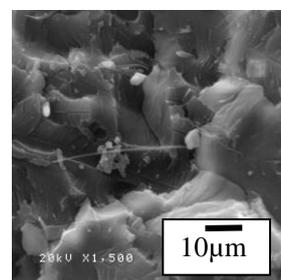
(b) UP/PLA



(c) UP/PA6



(d) UP/PES



(e) UP/TAC

Fig.5 SEM image of fracture surface