

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K13678

研究課題名(和文)機能性ナノシートの連続創成とそのトライボロジー特性評価

研究課題名(英文) Mass production of functionalized nanosheets and evaluation of its tribological characteristics

研究代表者

砂見 雄太 (Sunami, Yuta)

東海大学・工学部・講師

研究者番号：10709702

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：ナノシートは、接着剤を使用することなく、複雑な凹凸表面を有する表面にきれいに貼り付けることができる。したがって、厚さと表面積の比率は非常に広く、摩擦との関係は、ウェアラブルデバイスや創傷被覆材などの生物医学用途のナノシートテクノロジーでは非常に大きいと考えられる。本研究では、マイクログラビア印刷法を用いてナノシートを作製し、摩擦係数の観点からナノシートと人間の指先皮膚の接触メカニズムを解明する。膜厚測定の結果から、マイクログラビア印刷法を用いて任意の厚さのナノシートを作製することができた。摩擦測定は、ナノシートの摩擦係数が $F_z = 2\text{N}$ より高い垂直荷重を除いて減少したことを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究成果は、ナノシートのトライボロジー特性を一部明らかにしたものである。超薄膜とヒト指間の摩擦特性について初めて取り組んだものであり、学術的意義は極めて高い。また、ナノシートの応用範囲を広げようと考えた場合に、その摩擦特性を理解しておくことは重要であると考えられる。また、トライボロジーの観点から見た場合でも新規性があるものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this research is to fabricate nanosheets using a micro gravure printing method and to investigate the contact mechanism between the nanosheets and human fingertip skin from the viewpoint of the coefficient of friction. From the results of the film thickness measurement, it was possible to fabricate nanosheets of any thickness using the micro gravure printing method. Friction measurements showed that the coefficient of friction of the nanosheets decreased except for vertical loads higher than $F_z = 2\text{N}$. Also, the coefficient of friction increased as the contact area increased. Furthermore, it was confirmed that the coefficient of friction increased as the thickness of the nanosheet increased.

研究分野：トライボロジー

キーワード：ナノシート ロール・ツー・ロール 摩擦 印刷 ウェブハンドリング 大量調製

様式 F - 19 - 2

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノテクノロジー分野においてサイズアスペクト比（サイズ - 膜厚さ）が 10^6 を超すナノシートが注目されている。ナノシートは、膜厚さがナノメートルであるがゆえに柔軟かつ貼りたい界面の凹凸に追従して面接触吸着できることから高い接着性を有し、接着剤なしで濡れた皮膚や臓器表面などに対して貼付できる優れた特長を持つ。また、切開部位に生体適合性に優れたナノシートを貼ることで縫合術の代替となり、かつ癒痕・癒着などを引き起こすことなく、欠損した組織を修復する外科手術用創傷被覆材としての高いポテンシャルを有している。このようにナノシートの特性は、バイオマテリアルの表面改質材として応用できる可能性を秘めている。しかしながら、ナノシートが高い接着力と優れたバイオ特性を有していることは先行研究において認められているが、それらのメカニズムは学術的に明らかにされていない。このため、本研究においてナノシートのトライボロジー特性を明らかにし、さらにナノシートの更なる高性能化を図ることができれば、それを医用技術に応用することで、創傷被覆材としての使用範囲の拡大や新たな医療材料、細胞の足場材料、化粧品材料などの開発につながるものと考えられる。

2. 研究の目的

高齢化社会や Internet of Things (IoT), Machine to Machine (M2M) を駆使したスマート社会では、患者への負担を軽減可能な医療技術やセンサによって人間の生体・行動情報などをリアルタイムにモニタリングする新たなシステムが求められている。これらの課題に対して、膜厚さ数十～数百 nm の高分子超薄膜（以後、ナノシート）は、縫合技術の代替やフレキシブルセンサ、化粧品としての材料として応用可能な高いポテンシャルを秘めている。そこで本研究課題では、ナノシートの有するトライボロジー特性を明らかにすることを主たる目的とする。

3. 研究の方法

図1にナノシートの作製に用いた薄膜塗工機を示す。また、図2にナノシートを作製する際に応用した方法を示す。本手法は犠牲膜法と呼び、二つの層（基板とナノシート）の間に形成

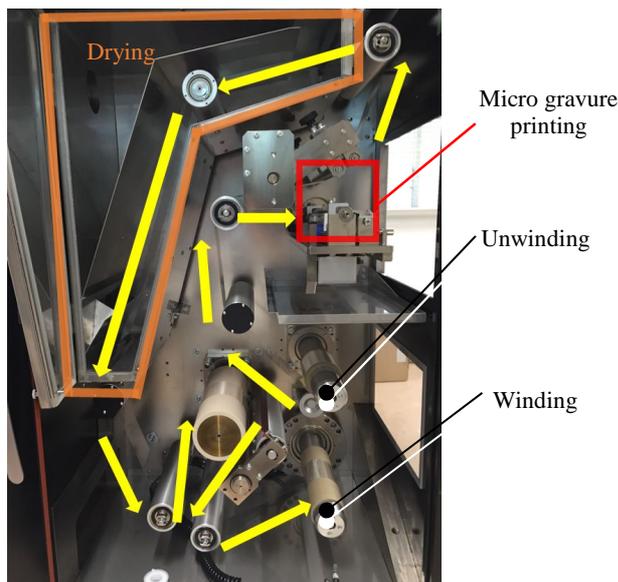


Fig. 1 Internal structure of roll-to-roll

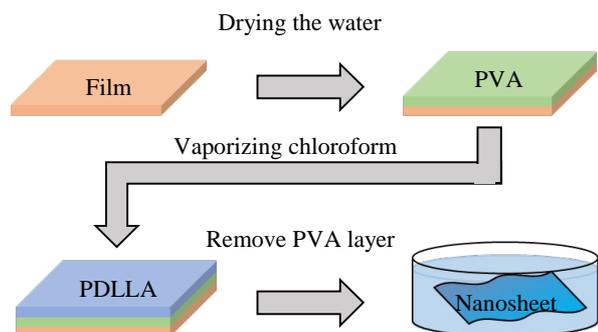


Fig. 2 Sacrificial film method

Table 1 Experimental condition

	PVA	PDLLA
Solvent	Ultrapure water	Chloroform
Solution concentration [mg/ml]	10	10, 20
Conveying speed [mpm]	1.0	4.0
Rotational speed of MGR [rpm]	64	
Peripheral speed ratio	1.0	0.3, 0.6, 1.0, 1.2

させた中間層を除去することでナノシートを剥離できるプロセスである．薄膜塗工機によって MG 印刷を行う際，溶液濃度および周速比率を変化させることで膜厚の調整を行った．周速比率は MG ロールの回転速度をフィルムの搬送速度で割ることにより求めることができる．また，塗工する際は溶液タンクに入れるために薄膜化する材料を溶液にする必要がある．これより，使用する高分子とその溶媒を記す．まず，中間層にはポリビニルアルコール（以下，PVA と称す）を用いた．PVA は水溶性であるため超純水を溶媒にした．この時の PVA/超純水の溶液濃度は 20mg/ml である．次にナノシートの材料に PDLLA を用い，溶媒をクロロホルムとした．PDLLA/クロロホルムの溶液濃度は 10, 20mg/ml である．薄膜塗工機にロール状に巻き取られたフィルム基板を巻出しにセットする．初めに PVA/超純水溶液を塗工し，乾燥させた．しかしながら，この薄膜塗工機は連続した塗工と乾燥を繰り返せないため，PVA/超純水溶液を塗工，乾燥後に巻取りロールを巻出しロールに付け替え PDLLA/クロロホルム溶液を塗工，乾燥を行った．作製条件を表 1 に示す．作製した 3 層のフィルム(フィルム基板，PVA，PDLLA)を超純水に浸すことにより，中間層である PVA を溶解させ，フィルムから PDLLA ナノシートを剥離させた．

フィルム基板の幅は 100 mm である．フィルムの両端は表面張力により厚みムラが生じるため両端 5mm は使用しないものとした．そのため，フィルムから剥離させたナノシートを 10 mm × 90 mm で切り取りナノシートのみを剥離させ，シリコン基板の上に貼り付けた．測定箇所は 10 mm 間隔で 9 点測定した．測定装置には触針式表面形状測定器(Dektak, BRUKER)を用いた．測定時は軸方向（以下，CD と称す）にピンセットで溝を作製し，その凹凸の差を膜厚とした．

ナノシートと皮膚との間の摩擦力を測定するために図 3 の 3 分力計（ATI F/T Sensor Gamma, ATI Industrial Automation）を用いた．また，2cm × 2cm のナノシートを乗せたシリコン基板は両面テープを用いて 3 分力計に固定した．摩擦測定はフィルムの搬送方向への摺動実験を行い，指の腹をナノシートに押し付け，摺動させた．摩擦測定中の摺動速度は可能な限り一定に保つために摺動距離を 20 mm とし，安定した測定値を取るために 5 s 間の摺動を行った．また，測定前に皮膚に起こる汗および油分を除去するために試験指を石鹸で綺麗に洗い，エアスプレーを用いて指表面の水分を除去した．本実験での変更パラメータは垂直荷重とナノシートの膜厚であり，垂直荷重は 0.4, 0.8, 1.0, 2.0 N，膜厚は 50, 100, 150, 200 nm でそれぞれ動摩擦係数を測定した．図 4(a)に測定値を示す．このグラフは横軸に測定時間，縦軸に荷重を示しており，3 分力計によって F_x , F_y , F_z の 3 軸方向の荷重が検出される． F_x および F_y は水平方向の荷重， F_z は垂直荷重を示している．図 4(a)より赤枠で囲ったところを測定値として扱い，青枠および緑枠のような垂直荷重のかけ始めおよび終わりの値は測定値から外した．測定により得

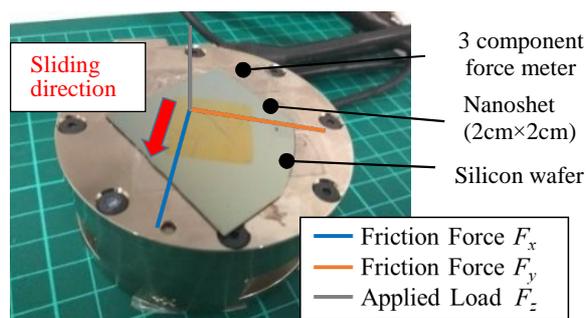


Fig. 3 Friction measurement in vivo

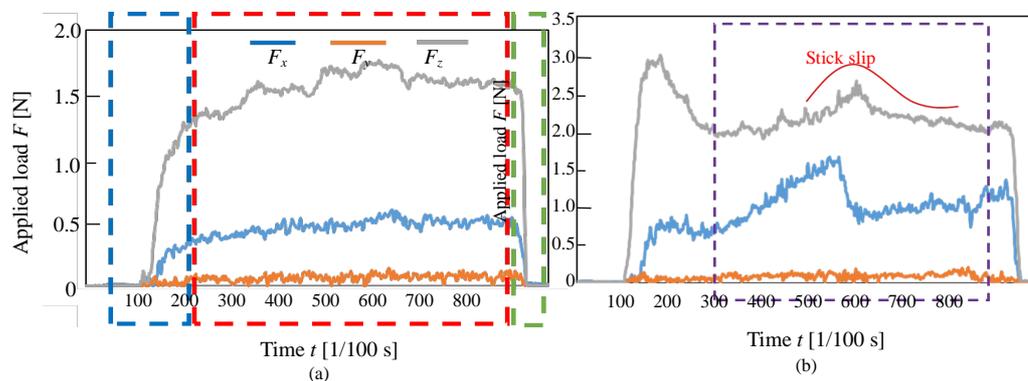


Fig. 4 Friction Force measurement (a)Main data;(b)No put in the data

られた F_x と F_y の力の合成を摩擦力 F_t とした．合成摩擦力 F_t は摩擦力(摺動方向) F_x と F_y を(1)式に代入し算出した．また，(2)式に摩擦力 F_t と F_z を代入し摩擦係数を算出した．

$$F_t = \sqrt{F_x^2 + F_y^2} \quad (1)$$

$$\mu = F_t / F_z \quad (2)$$

この際，図 4(b)のようにスティックスリップが起きた測定結果は計算から除外した．

4. 研究成果

図 5 にナノシートの膜厚測定結果を示す．横軸は軸方向の測定位置，縦軸に膜厚を示している．膜厚測定の結果より，100 nm 以下では膜厚が均一なナノシートの作製ができた．しかしながら，100 nm 以上のナノシートは均一なナノシートの作製が出来なかった．その原因としては，図 6 に示すようにフィルムと MG ロール間には液溜まりが生成されるが，それが溶液濃度の増加かつ周速比率が 1.0 より大きくなったことで液溜まりの表面張力が不安定になり厚さの均一なナノシートが作製できなかったと考えられる．

図 7 にナノシートとヒト皮膚指紋間の各荷重における摩擦係数および接触面積率を示す．このプロットはそれぞれ 10 回実験の平均，エラーバはそのばらつきを示している．折れ線は接触面積率を示している．

同図より，垂直荷重の増加に伴い摩擦係数が減少することが見て取れる．しかしながら， $F_z=2.0\text{N}$ の時，摩擦係数は増加した．また，垂直荷重の増加に伴い，接触面積も増加した． $F_z=0.4\text{N}$ を見てみると接触面積率が低いにも関わらず，摩擦係数が高かった．その原因としては指紋表面とナノシート表面が凝着し，荷重が小さいことによって原子が滑るほどの応力が作用しな

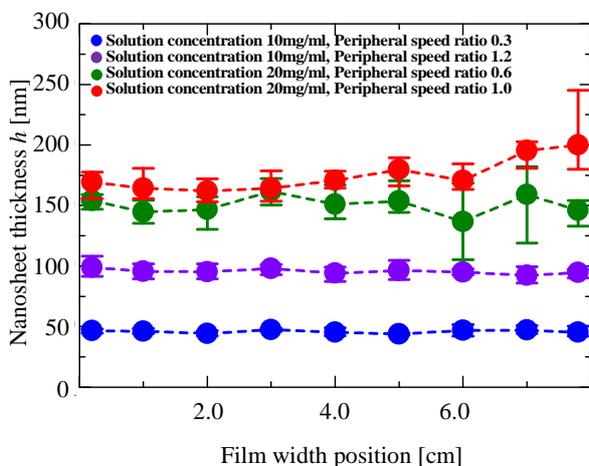


Fig. 6 Nanosheet thickness measurement results

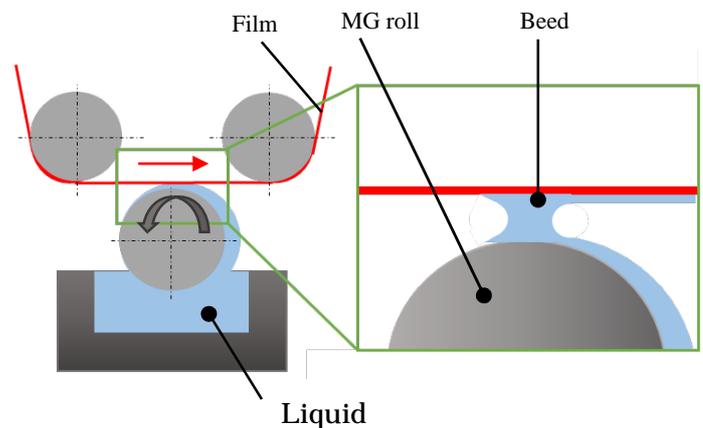


Fig. 7 Overview of micro gravure printing

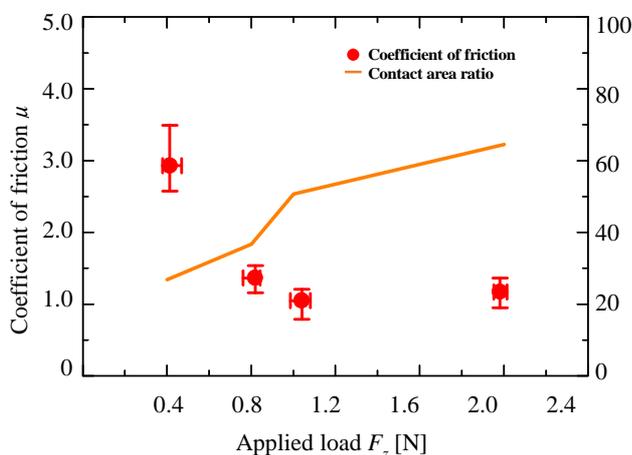


Fig. 8 Coefficient of friction under applied load

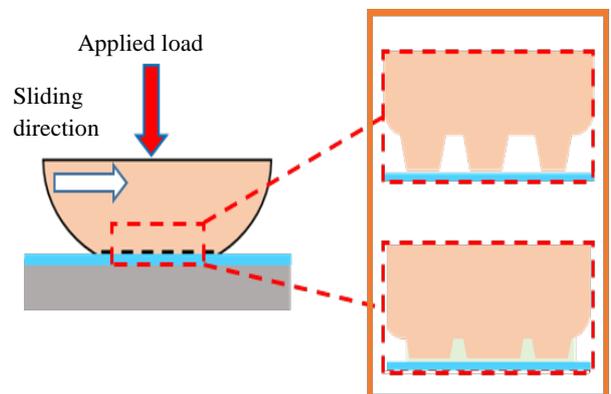


Fig. 9 Consideration of contact between nanosheet and finger part

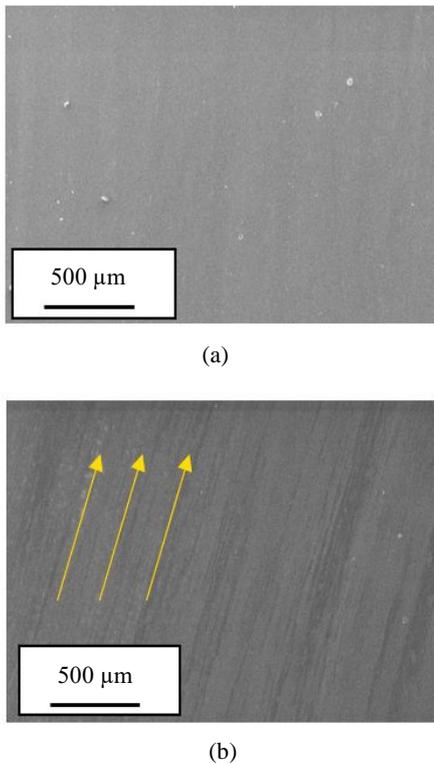


Fig. 9 Nanosheet surface before and after the experiment; (a) Nanosheet surface before sliding; (b) Nanosheet surface after sliding

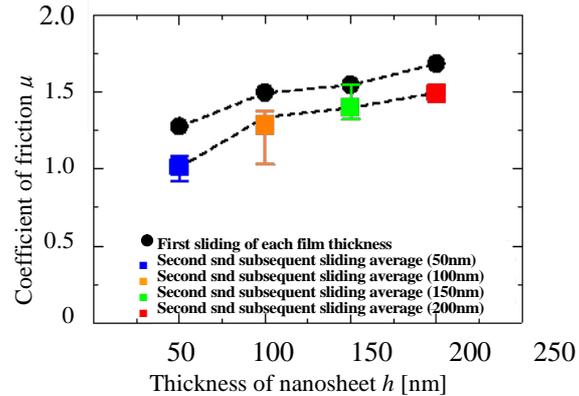


Fig. 10 Coefficient of friction in thickness of nanosheet

ったために皮膚表面とナノシート表面が接合している部分の原子の移動を阻止したのだと考えられる。 $F_z=0.4 \sim 1.0$ N 付近では、指先とナノシート間は混合潤滑状態にあったと考えられる。ナノシートと指先間の摩擦係数は $F_z=2.0$ N と比較し、 $F_z=1.0$ N がわずかに増加したため垂直荷重の増加に伴い、指先が熱を持ったことにより、身体が体温を維持しようと冷却機能を果たす皮脂が生じ、図 8 のように、指紋の凹部に皮脂が入り込むことで皮脂が潤滑剤の役割をし、摩擦係数がわずかに増加させたのだと考えられる。

次に卓上走査型電子顕微鏡 (NeoScopeTM, JCM-6000Plus, JEOL) を用いて摺動前後のナノシート表面の観察を行った。図 9 に観察画像を示す。図 9(a)は摺動前、同図(b)は摺動後である。図 9(b)より、摺動方向に沿って油分が含まれている摩耗痕が観察できる。この油分には皮脂や汗が含まれていると考えられる。図 10 に垂直荷重 $F_z=1.0$ N 時の各膜厚における摩擦係数を示す。横軸はナノシートの膜厚を、縦軸は摩擦係数を示している。丸いプロットは各膜厚の 1 回目の摺動を示し、四角のプロットは 1 回目の摺動以降の摺動による摩擦係数を示している。図 10 より、ナノシートの膜厚が増加するに伴い、摩擦係数も増加することがわかった。摩擦係数の増加の原因としては膜厚が 100 nm 以降で不均一になったことにより、ナノシートと指先間の接触面積が増加したことによるものだと考えられる。

本研究ではマイクログラビア印刷方式によりナノシートを作製し、ナノシートとヒト皮膚間のトライボロジー特性の解明を目的とし、摩擦係数の観点から接触メカニズムの検討を行った。以下に本研究により得られた知見を示す。

1. $F_z=2.0$ N より高い垂直荷重を除いて垂直荷重の増加に伴い、摩擦係数が減少することを確認した。
2. $F_z=1.0$ N を超えた時、摩擦係数がわずかに増加することを確認した。
3. 接触面積の増加に伴い、摩擦係数が減少することを確認した。
4. ナノシートとヒト皮膚間では摩耗跡に含まれていた皮脂が摩擦に影響を及ぼしたと考えられる。
5. 1 回目の摺動とそれ以降では、異なる摩擦係数が認められた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang Sheng, Kai Yoshitomo, Sunami Yuta	4. 巻 8
2. 論文標題 Tactile Sliding Behavior of R2R Mass-Produced PLLA Nanosheet towards Biomedical Device in Skin Applications	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanomaterials	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） https://doi.org/10.3390/nano8040210	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 仲野駿佑、Sheng Zhang、砂見雄太
2. 発表標題 R2R生産法を用いて作製したPDLLA超薄膜の皮膚応用における生体医用デバイスへの触覚スライディング
3. 学会等名 東海大学マイクロ・ナノ啓発会【Tune】第9回学術講演会（熊本）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 仲野駿佑、Sheng Zhang、Mohd Danial Ibrahim、砂見雄太、橋本巨
2. 発表標題 ロール・ツー・ロール生産方式を用いて作製したPDLLA超薄膜の皮膚応用における生体医用デバイスへの触覚スライディング挙動
3. 学会等名 日本トライボロジー会議2018秋
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Shunsuke Nakano, Sheng Zhang, Yuta Sunami, Hiromu Hashimoto
2. 発表標題 Tactile Sliding Behavior on Biomedical Devices in Skin Application of PLLA Nanosheet Produced by R2R Production System
3. 学会等名 ASME/JSME 2018 Joint Conference on Information Storage and Processing Systems and Micromechatronics for Information and Precision Equipment（国際学会）
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

橋本・落谷・砂見研究室
http://www.mech.u-tokai.ac.jp/~hashimoto_lab/index.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----