

平成 21 年 6 月 1 日現在

研究種目：若手研究(B)
研究期間：2007年～2008年
課題番号：19760079
研究課題名（和文） その場ナノファイバー引張試験片創製と機械的特性評価手法の開発
研究課題名（英文） In-situ Fabrication of Single Nanofiber Tensile Test Specimens and Development of Evaluation Method of Their Mechanical Properties
研究代表者
田中 和人 (TANAKA KAZUTO)
同志社大学・生命医科学部・准教授
研究者番号：50303855

研究成果の概要：直径が微小であるナノファイバーは、相対的な表面積が広く、分子配列が期待できるなど、優れた特性を持つためさまざまな分野において注目されている。しかし、その微小さから、ハンドリングが困難であり、破壊荷重が微小であることから、その機械的特性の詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、エレクトロスピンニング法によりナノファイバーを紡糸する際に電位差を用いて、その場で引張り試験片を創製する方法を開発し、創製した繊維の機械的特性評価を行った。

## 交付額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	0	2,300,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	300,000	3,600,000

研究分野:工学

科研費の分科・細目:機械工学・機械材料・材料力学

キーワード:ナノファイバー, ポリ乳酸, エレクトロスピンニング法, 単繊維引張試験, 引張強度, 弾性率

## 1. 研究開始当初の背景

ナノファイバーは直径が微小であるため、相対的な表面積が広く、分子配列が期待できるなど、優れた特性を持ち、さまざまな分野において新たな材料として注目されている。しかしながら、その微小さから、ハンドリングが困難であり、また破壊荷重が微小であることから、その機械的特性評価はあまり進んでいない。

これまで、ナノファイバーの機械的特性評価手法として、AFMによる三点曲げ試験が行われ

ている。曲げ試験は、試験片のチャッキングが比較的容易であるため、試験し易いというメリットがあるが、引張強度を算出することは出来ない。また、引張試験の準備段階として、機械的特性評価を行う試験片の作成する過程においても、試験片のハンドリング、すなわちナノファイバー単繊維を取出す方法、試験機に固定する方法など、解決すべき課題は多い。

ナノファイバーの材料として、熱可塑性ポリマーや、生分解性ポリマーのナノファイバーの作

成が報告されている。中でも、環境問題の観点から、生分解性ポリマーの中でも成形加工性に優れたポリ乳酸(PLA)に注目が集まっている。実用化におけるポリ乳酸の問題点としては、融点が180℃と、エンジニアリングプラスチックに比べ低い点が挙げられる。ポリ乳酸には、通常よく用いられているポリ-L-乳酸とは別に、光学異性体であるポリ-D-乳酸が存在する。この2種類のポリマーを熔融法により、混合することで、ステレオコンプレックス化させ、融点を230℃まで上昇させることが可能であるという報告もあり、耐熱性の高分子材料への実用化が期待されている。

現在、最も一般的なナノファイバーの製造方法としてエレクトロスピンニング法がある。エレクトロスピンニング法は熔融樹脂に高電圧を印加し、電位差を用いてナノファイバーを紡糸する方法である。この製造方法はFig.1に示すような不織布のような多量のファイバーを紡糸するのに適した方法である。これまでの研究において、単繊維引張試験片を作成する時には、ナノファイバーの不織布から先端が尖ったガラス棒を用いてナノファイバーを取り出す手法などが利用されている。しかし、取り出し時にファイバーに荷重がかかるため、その後の引張試験に試験片作成過程が影響を及ぼしている可能性があり、不織布状ではなく単繊維の状態で紡糸する方法を開発する必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では、エレクトロスピンニング法の原理である電圧を印加させて、ファイバーを紡糸させる点に着目し、紡糸のための高電圧とは別に、新たな電圧を負荷させることにより、意図的な電位差を発生させ、ファイバーの紡糸を制御可能にする手法を開発する。さらに、開発したナノファイバー単繊維紡糸法を用いて、ステレオコンプレックス型PLAナノファイバーの引張試験片を作成し、引張強度特性を明らかにすることを目的とした。

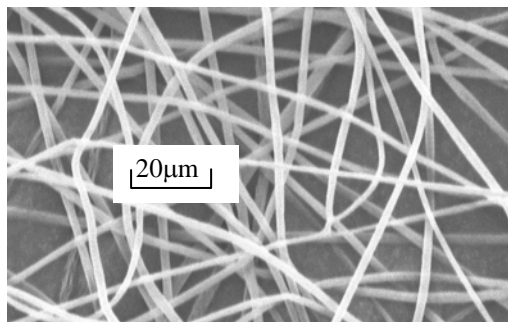


Fig.1 SEM image of nanofibers.

## 3. 研究の方法

### (1) エレクトロスピンニング法によるステレオコンプレックス型PLAナノファイバーの紡糸

エレクトロスピンニング法は、Fig.2に示すように高電圧(10 – 500 kV)をポリマー溶液に印加し、マイナスに帯電したターゲットに紡糸する方法である。この時、紡糸されるファイバーは、約10µm程度であるが、ターゲット電極に近づくと、静電反発でさらに細繊維化されるとともに、溶媒が蒸発することでナノファイバーが創製される。

本研究では、装置に、ナノファイバーエレクトロスピンニングユニット(NEU, Kato tech)を使用した。印加電圧は15kVとした。ターゲットに導電性の高い金属である銅板を用いた。帯状の銅板を2枚使い、銅板間の距離を30mmとし、両端を絶縁性のあるアクリルで接着したターゲットを用意しFig.3(a)に示すように設置した。電極および回路はFig.3(b)に示すように設置し、2つの帯状の銅板に3Vの電位差を与えた。ポリマーにポリ乳酸、溶媒にDichloromethane(DCM)、Dimethylformamide(DMF)を使用した。溶液の濃度は8%、溶媒の比率はDCM:DMF=8:2とし、吹付け時間は1秒間程度として紡糸した。

### (2) ナノファイバーの引張試験

#### ①引張試験片の作成方法および試験条件

前節で作成したナノファイバーを用いてFig.4に示すように、次に示す手順で試験片の作成を行った。

1. 二つのアルミタブを、ペーパータブに両面テープで固定する。
2. 二つのアルミタブ上に導電性テープを貼り付ける。
3. アルミタブ上の導電性テープの部分に、銅板の間に紡糸したナノファイバーを、裏から押し当て仮固定する。
4. 仮固定したナノファイバーを接着剤で固定する。

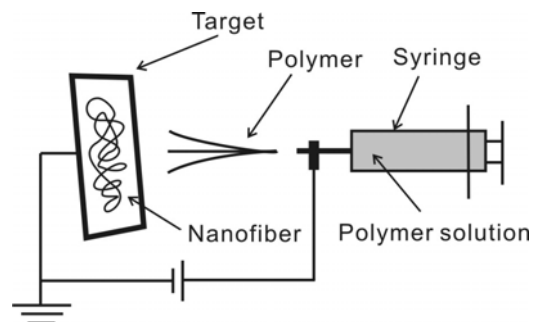


Fig.2 Principle of electrospinning.

本研究では、引張試験機に Fig.5 に示す Nanotensile® (Hysitron, Inc) を用いた。ロードセルの荷重容量は 500mN で、ノイズレベルが 3 $\mu$ N である。

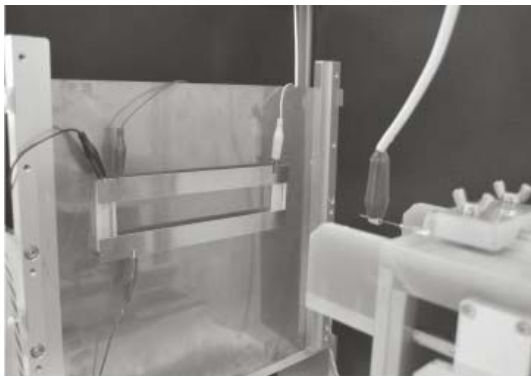
試験後のタブ上部の導電性テープに付着したナノファイバーを、SEM により表面を観察することにより、直径の測定を行った。一本のナノファイバーにつき、5 点の直径を測定し、その平均値をナノファイバーの直径として算出した。

以上のように、この手法では、試験前のナノファイバーに荷重がほとんど加わらないこと、一本ごとに SEM による直径測定が可能であること、接着材によって固定されていることという利点があり、ナノファイバーの引張試験に適した手法といえる。

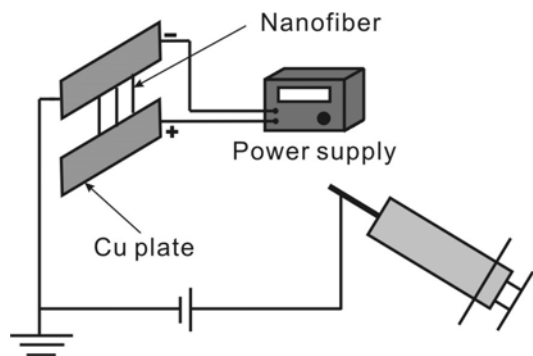
#### 4. 研究成果

##### (1) エレクトロスピング法によるステレオコンプレックス型 PLA ナノファイバーの紡糸

銅板の間に付着したナノファイバーの光学顕



(a) Fabrication device for single nanofibers.



(b) Schematic drawing of fabrication device for single nanofibers.

Fig.3 Electrospinning device.

微鏡観察結果を Fig.6 に示す。この画像から銅板間を橋渡しする少数のナノファイバー単繊維の紡糸に成功していることが確認できる。

##### (2) ナノファイバーの引張試験

PLA ナノファイバーの引張試験における応力-ひずみ線図の一例を Fig.7 に示す。弾性的な変形の後、大きな塑性変形が確認された。本研究で得られた全ての試験結果の引張強度とその試験片の直径の関係を Fig.8 に示す。PLA ナノファイバーの直径は  $1.0 \pm 0.42 \mu\text{m}$  であり、引張強度は、 $223 \pm 122 \text{MPa}$  と大きくばらついた。

##### (3) まとめ

本研究では、エレクトロスピング法を用いてナノファイバー単繊維の紡糸法を開発した。この手法を用いて紡糸した PLA ナノファイバーの引張試験を行った。その結果、以下のことが明らかになった。

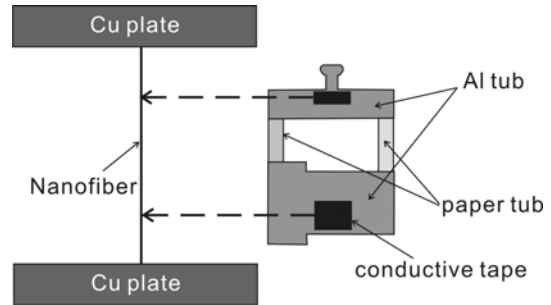


Fig.4 Specimen preparation.

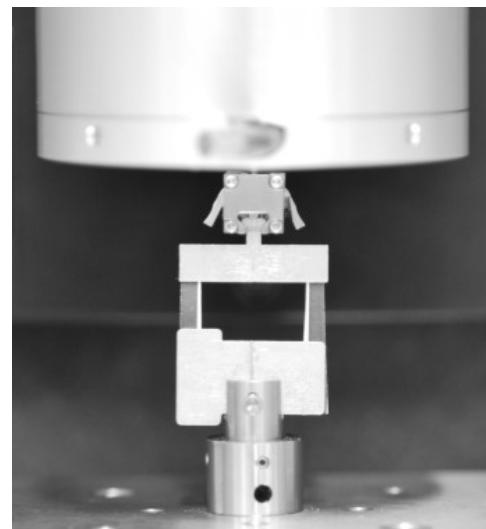


Fig.5 Specimen fixed on Nanotensile.

1. ターゲットの金属板間に電位差を印加する方法を用いたエレクトロスピンニング法により、ナノファイバー単繊維紡糸が可能であることを示し、その場ナノファイバー単繊維引張試験片の創製に成功した。
2. 創製したステレオコンプレックス型 PLA ナノファイバーの引張強度は、 $223 \pm 122$  MPa となった。

5. 主な発表論文等  
[学会発表] (計 6 件)

① Kazuto Tanaka, Yuki Tateyama, Tomohiro Kawasaki, Tutao Katayama, Suong-Hyu Hyon, Effects of Water Absorption on Mechanical Properties and Surface Morphology of Stereocomplex-type Poly (lactic Acid) Fiber, IWGC-5, Fifth International Workshop on Green Composites, pp.121-124, 2008, 査読無し

② Kazuto Tanaka, Yuuta Miyoshi, Tsutao Katayama, Evaluation of Mechanical Properties of a Single Electrospun SCPLA Nanofiber, IWGC-5, Fifth International Workshop on Green Composites, pp.13-16, 2008, 査読無し

③ Kazuto Tanaka, Tomohiro Kawasaki, Tsutao Katayama, Suong-Hyu Hyon, Environmental degradation of stereocomplex-type polylactic acid fiber, 13th European Conference on Composite Materials (ECCM13), Paper Number. 0239, 2008, abstract 査読有り

④ Tomohiro Kawasaki, Kazuto Tanaka, Tsutao Katayama, Suong-Hyu Hyon, Influence of Water Absorption on Mechanical Properties of Stereocomplex-type Polylactic Acid Fiber, Second China-Japan Joint Seminar on Green Composites, pp.G24-G26, 2007, 査読無し

⑤ 三好雄大, 田中和人, 片山傳生, エレクトロスピンニング法によるポリ乳酸ナノファイバーの創製と機械的特性評価, JCOM-37-材料・構造の複合化と機能化に関するシンポジウム-講演論文集, pp.162, 2007, 査読無し

⑥ 立山優貴, 川崎智洋, 田中和人, 片山傳生, 玄丞休, 熔融紡糸法を用いたステレオコンプレックス型ポリ乳酸繊維の創製と機械的特性評価, JCOM-37-材料・構造の複合化と機能化に関するシンポジウム-講演論文集, pp.5-8, 2007, 査読無し

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中和人 (TANAKA KAZUTO)

同志社大学・生命医科学部・准教授

研究者番号: 50303855

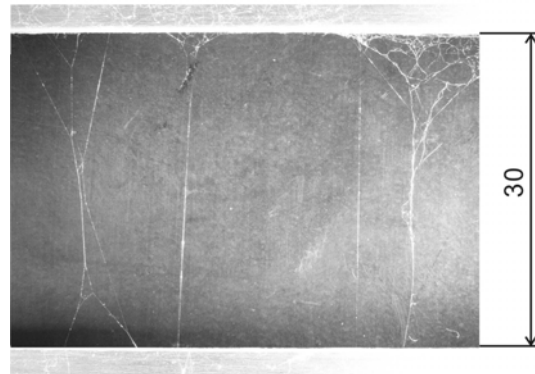


Fig.6 Electrospun nanofibers between metal plates.

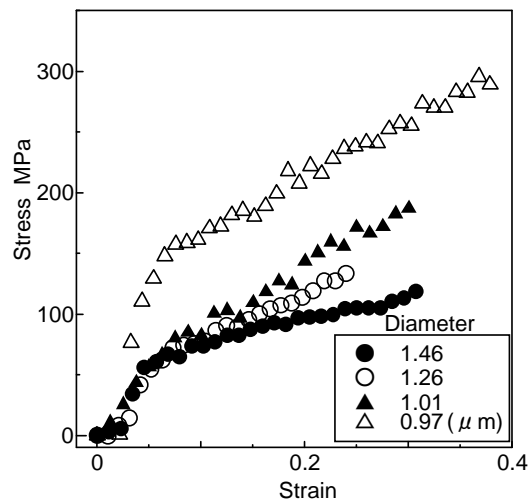


Fig.7 Stress-strain curve of single nanofibers.

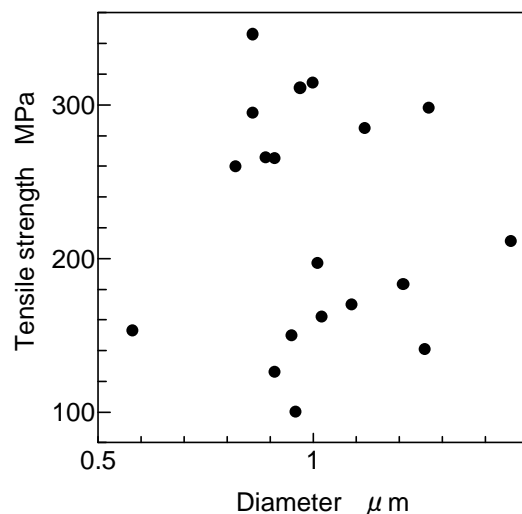


Fig.8 Relationship between tensile strength and diameter of nanofibers.