

## SPM-Nanoaが叶える！ CNF／高分子複合ファイバーの分散状態評価

飯田 栄治

### ユーザーベネフィット

- ◆ 複合材料表面のCNFの分散状態を、ナノスケールで簡便に評価できます。
- ◆ 複合材料表面の定量的な弾性率分布を、高画素で可視化できます。

### ■はじめに

セルロースナノファイバー（CNF）はセルロースをナノメートルサイズまで解繊したもので、これを補強材として用いた軽量で高強度な複合材料への応用が進んでいます。CNF／高分子複合材料の機械特性向上のためには、高分子材料中におけるCNFが均一に分散している必要があります。その評価には走査型プローブ顕微鏡 [SPM (AFM)] が用いられています。

本稿では、SPM-Nanoaとナノ物性評価ソフトウェア「ナノ3Dマッピング™Fast」を用いて、複合ファイバー表面のCNFの分散状態評価を、定性的な位相像観察と、定量的な高速物性マッピングで実施した事例をご紹介します。

### ■ SPM-Nanoa

SPMは、試料表面を微小なプローブ（カンチレバー）で走査し、試料の三次元形状や局所的な物性を高倍率で観察・測定する顕微鏡です。SPM-Nanoaは先進の高感度検出系と自動観察機能を標準搭載し、あなたの「観たい」をもっと簡単に、もっと詳細に、もっと迅速に叶える新しいSPMです。微小領域の形状観察から物性測定まで力強くアシストします。SPM-Nanoaの外観を図1に示します。SPM-Nanoaの特長は以下の3点です。

- ①自動観察：レーザーの光軸調整と観察中の条件設定、画像処理を自動化
- ②高機能：光学顕微鏡からSPMまで鮮明に捉える
- ③時間短縮：ハイスループット観察・高速物性マッピング

本稿では、③時間短縮の1つである高速物性マッピングについてご紹介します。高速物性マッピングには、ナノ物性評価ソフトウェア「ナノ3DマッピングFast」を使用します。「ナノ3DマッピングFast」は、探針を試料表面へ垂直方向に押し込み引き離す際に探針に働く力を測定（フォースカーブ測定<sup>1)</sup>）します。これを指定した領域の各点で高速で行い、弾性率や吸着力を算出します。従来装置では画素数：256×256の物性マッピングに24時間を要しますが、SPM-Nanoaではわずか20～60分で完了できます。測定時の試料への荷重が微小であるため、ナノインデントで測定困難な薄膜や、弾性率が数kPa～1 GPa程度のやわらかい材料に対して威力を発揮します。

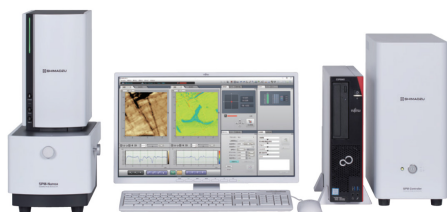


図1 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa™

### ■位相像観察による分散状態評価

CNF水溶液（1 wt%）とポリビニルピロリドン（PVP）水溶液（30 wt%）を、1：2で混合した複合溶液を用意しました。これをエレクトロスピンニング法でシリコン基板上へ射出したCNF／PVP複合ファイバーを観察しました。観察条件は表1の通りです。エレクトロスピンニング法は、ノズル中の複合溶液に高電圧を印加し、ノズルから射出してファイバーを生成する方法です。

表1 観察条件

装置	: 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa
スキャナ	: HTスキャナ (10 μm)
観察モード	: 位相モード
観察視野	: 4 μm×4 μm
画素数	: 512×512

CNF／PVP複合ファイバーの形状像と位相像の重ね合わせ3D表示を図2に示します。平坦な部分はシリコン基板で、複合溶液由来と推測されるコントラストが見られます。視野左側には橙色枠で示すCNF／PVP複合ファイバーが見られ、ファイバー表面におけるCNFとPVPの物性の違いが、水色領域（白矢印部分）と紺色領域（黒矢印部分）のコントラストの違いとして表れています。粒子解析ソフトウェアで複合ファイバー全体と複合ファイバー上の紺色領域の表面積を算出すると、複合ファイバー全体の22.1%を紺色領域が占めています。複合溶液にCNFよりもPVPが多く含まれていることを考慮すると、紺色領域がCNFであると推測できます。このように位相像観察によって簡便に分散状態を評価できます。

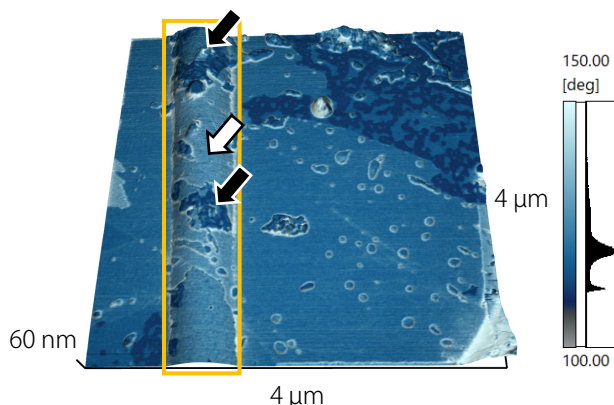


図2 CNF／PVP複合材料の形状像＋位相像

## ■高速物性マッピングによる分散状態評価

PVP水溶液のみを用いてエレクトロスピンニング法でPVPファイバーを作成しました。前章で測定に用いたCNF/PVP複合ファイバーとPVPファイバーに対して高速物性マッピングを行いました。測定条件は表2の通りです。弾性率の算出には、JKR2点法<sup>2)</sup>を用いました。

表2 測定条件

装置	: 走査型プローブ顕微鏡 SPM-Nanoa
スキャナ	: 中域スキャナ (30 μm)
測定モード	: ナノ3DマッピングFast
観察視野	: 0.3 μm×0.3 μm (PVPファイバー) : 4 μm×4 μm (CNF/PVP複合ファイバー)
画素数	: 256×256
スイープ速度	: 20 Hz (測定時間: 55分)
弾性率算出方法	: JKR2点法

PVPファイバーの (a) 光学顕微鏡像と、円柱頂上付近を拡大観察・測定した (b) 形状像と弾性率像の重ね合わせ3D表示を図3に、CNF/PVP複合ファイバーの (a) 光学顕微鏡像と (b) 形状像と弾性率像の重ね合わせ3D表示を図4に示します。図3 (a) では直線的なPVPファイバーが見られ、(b) ではPVPファイバーの表面がとても滑らかである様子が見られます。弾性率は約100 MPaです。視野右側の一部で弾性率が高い傾向にあるのは、PVPファイバーの曲面が影響していると考えられます。

図4 (a) では複合ファイバー同士が絡み合っている様子が見られます。(b) では図2同様に平坦な部分はシリコン基板で、複合液由来と推測される青色と水色のコントラストが見られます。視野中央には橙色枠で示すCNF/PVP複合

ファイバーが見られ、複合ファイバー表面に弾性率が周囲よりも高い黄色領域 (白矢印部分) が明瞭に見られます。CNFは200~400 MPa<sup>3)</sup>であることが知られているため、250~300 MPaである黄色領域はCNFであると推測できます。また、粒子解析ソフトウェアで複合ファイバーと黄色領域の表面積を算出すると、複合ファイバー全体の28.2%を黄色領域が占めています。これは位相像観察の結果と良く対応します。

このように、高速物性マッピングによる定量的な弾性率測定から、CNFの分散状態と弾性率を簡単に評価することができます。

## ■まとめ

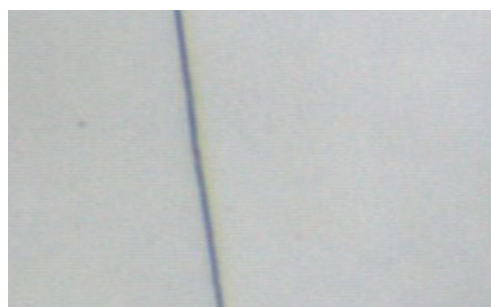
SPM-Nanoaでは、複合材料表面における分散状態評価を定性的な位相像観察と定量的な弾性率測定の両方で実施できます。簡便に分散状態を評価したい場合には位相像観察を、分散状態に加えて正確に弾性率を評価したい場合には高速物性マッピングを推奨します。SPM-Nanoaであなたの「観たい」を叶えます。

<参考文献>

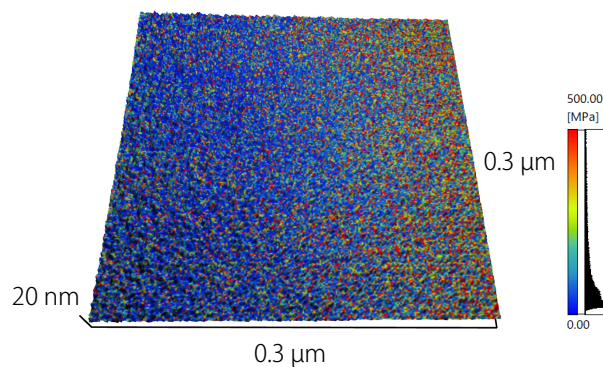
- 1) 秋永 広幸 ほか: 走査型プローブ顕微鏡入門, オーム社, 76 (2013)
- 2) K. L. Johnson, K. Kendall and A. D. Roberts, Proc. R. Soc. Lond. A324, 301-313 (1971).
- 3) Application News No.S54 「セルロースナノファイバーの弾性率評価」

<謝辞>

本測定を行うにあたり、三重大学 生物資源学研究所 中井 毅尚 教授から試料をご提供いただきました。深く感謝申し上げます。

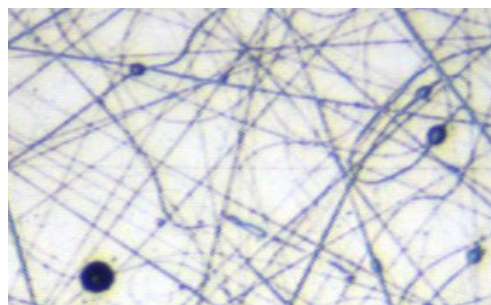


(a) 光学顕微鏡像

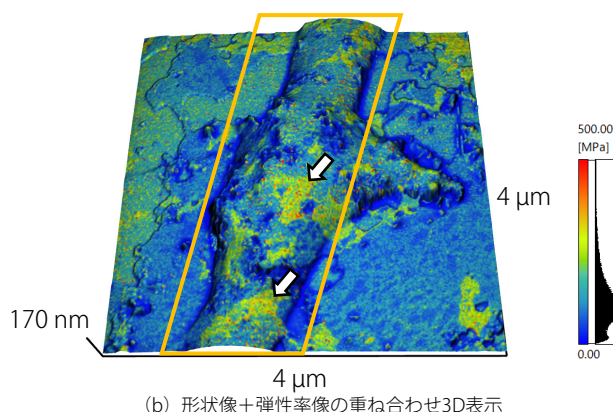


(b) 形状像+弾性率像の重ね合わせ3D表示

図3 PVPファイバーの観察結果



(a) 光学顕微鏡像



(b) 形状像+弾性率像の重ね合わせ3D表示

図4 CNF/PVP複合ファイバーの観察結果

SPM-Nanoaおよびナノ3Dマッピングは、株式会社島津製作所またはその関係会社の日本およびその他の国における商標です。

**株式会社 島津製作所**

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

01-00150-JP

初版発行: 2022年 3月

島津コールセンター ☎ 0120-131691

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

最新版は、島津製作所>分析計測機器の以下のサイトより閲覧できます。

<https://www.an.shimadzu.co.jp/apl/index.htm>

会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録いただけますと、毎月の最新情報をメールでご案内します。

新規登録は、<https://solutions.shimadzu.co.jp/> よりお願いします。

© Shimadzu Corporation, 2022