Title	異種のポリマ-ポリマ複合化を実現する新しい1次元分散型異方性複合材料の創製
Sub Title	A new anisotropic nanofiber/polymer composite made of different polymers for the AB-different polymer blending
Author	堀田, 篤(Hotta, Atsushi) 前田, 知貴(Maeda, Tomoki)
Publisher	
Publication year	2019
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2018.)
JaLC DOI	
Abstract	本研究では、異種のポリマ-ポリマ複合材料をポリマナノ分散型のポリマ複合材料で実現し, その複合効果を最大限に引き出すことで,理論弾性率に極めて近い 1 次元 (線状) ポリマ分散型複合材料を作製することを目的とした。具体的には,まずエレクトロスピニング法を 用いて作製したセルロースアセテートの線状ナノポリマ分散材に対して, 化学処理や熱処理を施すことで, 高弾性率を有するセルロースのナノポリマ分散材を作製した。つぎに, 作製したナノポリマ分散材に対して配向性の付与や表面改質を施した後, 生分解性ポリマに複合化することで, 従来よりも理論弾性率に近い弾性率を有する環境調和型の高機能複合材料を作製した。 Polymer composites containing polymer matrix with polymeric nanofibers made of different types of polymers were fabricated. We have enhanced the elastic moduli of the new types of polymer composites primarily by considering the reinforcing effects of the nanofibers. To achieve the goal, cellulose nanofibers (C-NF) with excellent mechanical property were fabricated through the saponification of electrospun cellulose-acetate (CA) nanofibers. It was also revealed that the elastic modulus of the nanofibers could be enhanced by annealing the CA nanofibers before the saponification. Additionally, to improve the reinforcing effects of the nanofibers, the orientation and the surface modification of C-NF were carried out. Successively the C-NF were compounded into biodegradable polycaprolactone (PCL) to eventually obtain eco-friendly composites. The new composites presessed high elastic modulus closer to the theoretical value, higher than that of the composites made by the conventional methods. 研究種目:基盤研究 (A) (一般) 研究期間: 2015~2018 課題番号: 15H02298
	研究分野:ポリマー材料・複合材料・表界面工学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15H02298seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって 保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the KeiO Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 元 年 5 月 2 9 日現在



機関番号: 32612	
研究種目: 基盤研究(A) (一般)	
研究期間: 2015~2018	
課題番号: 1 5 H 0 2 2 9 8	
研究課題名(和文)異種のポリマ ポリマ複合化を実現する新しい1次元分散型異方性複合材料の創製	
研究課題名(英文)A new anisotropic nanofiber/polymer composite made of different polymers for the AB-different polymer blending	
研究代表者	
城田 篤(HOTTA、Atsushi)	
慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授	
研究者番号:3 0 4 0 7 1 4 2	

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 34,100,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、異種のポリマ-ポリマ複合材料をポリマナノ分散型のポリマ複合材料で 実現し,その複合効果を最大限に引き出すことで,理論弾性率に極めて近い1次元(線状)ポリマ分散型複合材 料を作製することを目的とした。具体的には,まずエレクトロスピニング法を用いて作製したセルロースアセテ ートの線状ナノポリマ分散材に対して,化学処理や熱処理を施すことで,高弾性率を有するセルロースのナノポ リマ分散材を作製した。つぎに,作製したナノポリマ分散材に対して配向性の付与や表面改質を施した後,生分 解性ポリマに複合化することで,従来よりも理論弾性率に近い弾性率を有する環境調和型の高機能複合材料を作 製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 樹脂ポリマ材料の高強度化手法の1つとして、線状の繊維などの1次元ポリマ分散材の複合化が知られている。 このような複合材料は軽量性や強度の高さから航空機部品などに応用されている。本研究では、自然由来かつ高 強度のセルロースの線状ナノポリマ分散材を生分解性ポリマに複合化することで、環境に優しい新規なポリマ分 強度のとかは「大の家駅ゲッケボッマガ散将を生力解住ホッマに復日化することで、環境に優しい新焼なホッマガ 散型複合材料をデザインし、生分解性ポリマの応用範囲拡大の可能性を見出した。さらに、本研究で確立した新 しい複合化手法を、さまざまなポリマ分散型の複合材料に応用することで、異種のポリマとポリマを結びつけ, 従来よりも理論弾性率により近い弾性率を有する複合材料を作製するメソッドを新たに見出すことができた。

研究成果の概要(英文):Polymer composites containing polymer matrix with polymeric nanofibers made of different types of polymers were fabricated. We have enhanced the elastic moduli of the new types of polymer composites primarily by considering the reinforcing effects of the nanofibers. To achieve the goal, cellulose nanofibers (C-NF) with excellent mechanical property were fabricated through the saponification of electrospun cellulose-acetate (CA) nanofibers. It was also revealed that the elastic modulus of the nanofibers could be enhanced by annealing the CA nanofibers before the saponification. Additionally, to improve the reinforcing effects of the nanofibers, the orientation and the surface modification of C-NF were carried out. Successively the C-NF were compounded into biodegradable polycaprolactone (PCL) to eventually obtain eco-friendly composites. The new composites possessed high elastic modulus closer to the theoretical value, higher than that of the composites made by the conventional methods.

研究分野:ポリマー材料・複合材料・表界面工学

キーワード: 複合材料 コンポジット ファイバー 配向 エレクトロスピニング ポリマー

様 式 C-19,F-19-1,Ζ-19,CK-19(共通)

1.研究開始当初の背景

樹脂ポリマ材料の力学強度を向上させる手法の 1 つとして,ポリマ分散材の複合化が有効で ある,線状のポリマを分散した複合材料(1次元ポリマ分散型複合材料)は,複合化されるポリ マ分散材のアスペクト比(長さ/直径)が大きいほど,力学強度を効率的に向上させられること が知られている.そのため,直径がナノオーダである線状のナノポリマ分散材は,ポリマ分散型 複合材料の力学強度を向上させるのに極めて有用な手法であると考えられる .本研究では ,この 1 次元ナノポリマ分散材の研究を進め 理論値に極めて近い弾性率を有するポリマ分散型の複合 材料を創ることを目標とした.

2.研究の目的

本研究では,異種のポリマ-ポリマ複合材料をポリマナノ分散材/ポリマ母材型の複合材料で 実現させる .その1次元複合効果を最大限に引き出すことで ,理論弾性率に極めて近いポリマ分 散型の複合材料を作製することを目的とした.具体的には,エレクトロスピニング法により静電 気力を用いてポリマ溶液を引き伸ばし,ナノ線状化した繊維状ポリマ分散材を作製する,つづい て、条件最適化により、高アスペクト比の線状ナノポリマ分散材を作製する、このとき、ナノポ リマ分散材自体の力学強度を向上させる手法についても検討する.そして,作製したナノポリマ 分散材を 生分解性ポリマに複合化することで 環境調和型のポリマ分散型複合材料を作製する. 複合化の際には、線状分散材への配向性付与や表面改質などの複合化手法を検討していき、最終 的に生分解性ポリマを母材とした高弾性率を有する新規高機能複合材料の創製を目指した.

3.研究の方法

(1) エレクトロスピニング法による線状ナノポリマ分散材の作製

自然由来で,高弾性率を有するセルロ ースに対してエレクトロスピニング法 を用いて、セルロースの線状ナノポリマ 分散材の作製を試みた.しかし,セルロ -スは一般的な溶媒には溶けない.これ はセルロースが分子内にヒドロキシ基 (-OH) を多く有し,水素結合を形成するた めである .よって ,エレクトロスピニング 法で直接的にナノ線状化することはこ れまで困難であった.そこで,セルロー スの誘導体であるセルロースアセテー

ヒドロキシ基の一部がアセチル基 (-

OCOCH₃) に置換された化学構造を持つ。



ト (CA) に着目した.CAはセルロースの 図1 試料作製:a) エレクトロスピニング法による CA-NF, b) 鹸化処理による C-NF の作製

このため,一般的な溶媒に対しても高い溶解性を示すことが知られている.そこで,まずはエレ クトロスピニング法によるCAの線状ナノポリマ分散材 (CA-NF) の作製を目指した 具体的には, アセトン/N,N-ジメチルホルムアミド混合溶媒にCAを溶解させ,このCA溶液に対してエレクトロ スピニ ニング法を実施した .このとき ,エレクトロスピニング法をおこなう際の最適な作製条件を 求めた.最終的に,溶液の押出速度0.6 mL/h,針極板間距離15 cm,印加電圧12 kVと条件最適化 ができた.その後,作製したCA-NFに対して,アセチル基をヒドロキシ基に置換する鹸化処理を 施すことで,セルロースの線状ナノポリマ分散材(C-NF)を作製した.

(2) 熱処理によるナノポリマ分散材の高強度化

ポリマは低強度の非晶部分と高強度の 結晶部分から構成される .一般的に ,ポリ マに熱処理を施すと、非晶部分が流動的 に動いて結晶化が起こる.その結果,ポリ マの結晶化度は上昇し,力学強度も上昇 する.本研究では,C-NF の結晶化度を向 上させることで, C-NF のさらなる弾性率 の向上を試みた.しかし,(1) で述べた通 り,セルロースはヒドロキシ基を多く有す るため,分子構造が固定されており,熱処理





によって結晶化度を向上させることが困難であった.そこで,ヒドロキシ基の一部がアセチル基に 置換された CA-NF に対して熱処理を施すことで , まずは CA-NF の結晶化度を向上させた . その後 , こ の高結晶化 CA-NF に対して鹸化処理を施すことで,結晶化度の高い C-NF を作製した (図 2).また本 研究では,セルロースと極めて親和性が高いポリビニルアルコール(PVA)を母材としてC-NF を複合 化することで,C-NF/PVA 複合材料を作製した.そして,静的引張試験により,熱処理の時間を変化さ せた, それぞれの C-NF/PVA の弾性率を測定して比較した.これにより, CA-NF への熱処理が C-NF のポ リマ分散型複合材料の力学強度にどのような影響を与えるかを解析した.さらに, C-NF/PVA の弾性 率の結果から複合則の式を用いて, C-NFの弾性率を算出した.

(3) ナノポリマ分散材の配向化によるポリマ分散型複合材料の高強度化

ここでは,目的のポリマ分散型複合材料の力学強度を効率的に向上させるために,線状ナノポ リマ分散材の複合化手法について検討した.具体的には,従来の線状ナノポリマ分散材は異方性 (繊維が定まった方向を向く性質)を有するが,この配向性を制御することができれば,荷重の 負担方向が統一され,ポリマ分散型複合材料の力学強度をさらに向上させることにつながると 考えた.まず,(1) で確立した作製条件のもと,エレクトロスピニング法によりCA-NF を作製す る際にコレクタを回転させ,その回転速度を上昇させて CA-NF を巻き取ることで配向化を検討 した.この時,回転速度は0 m/min ~ 500 m/minまで変化させ,得られた CA-NF に対して走査 型電子顕微鏡 (SEM) による画像解析を実施し,配向度を評価した.そして配向していない CA-NF と配向化した CA-NF を,生分解性ポリマでありながら CA と親和性が高いポリプチレンサクシ ネート (PBS) にそれぞれ複合化した.つづいて静的引張試験によって,これら無配向(ランダ ム)および配向化した CA-NF/PBS の弾性率をそれぞれ測定して比較した.このようにして,ナノ ポリマ分散材の配向性が複合材料の力学強度へ与える影響を解析した.

(4) ナノポリマ分散材の表面改質によるポリマ分散型複合材料の高強度化

このポリマ分散型複合材料の力学強度の さらなる向上に向けて,線状ナノポリマ分 散材の表面改質についても検討した.まず, (2) で作製した熱処理を施した C-NF を, PBS よりも低コストな生分解性ポリマであ るポリカプロラクトン (PCL) に複合化す ることで,新しい複合材料 C-NF/PCL を作製 した.この時,先の報告より,ポリマどう



図3 PCL の C-NF への表面改質

しの親和性が低い場合,ポリマ分散型複合材料の力学強度が効率的に向上しないという知見に も着目した.今回の場合,C-NFは親水性であるのに対して,PCLは疎水性であるため,両者の親 和性は低い.そのため,C-NF/PCLの弾性率が効率的に向上していない,と考えた.そこで,本研 究ではPCLのモノマーである -カプロラクトン(-CL)をC-NFに表面修飾することで,C-NF とPCLの親和性の改善を試みた(図3).このように表面改質したC-NF-g-PCLをPCLに複合化す ることで複合材料 C-NF-g-PCL/PCL を作製した.そして,静的引張試験によって,改質前の C-NF/PCL と改質後の C-NF-g-PCL/PCL のそれぞれの弾性率を測定し比較した.このようにして,1 次元ナノポリマ分散材の表面改質が複合材料の力学強度へ与える影響を解析した.

4. 研究成果

(1) エレクトロスピニング法における1次元ナノポリマ分散材の作製条件の最適化

|溶液濃度が 15 wt% , 20 wt% , 25 wt%の 3 種 類の CA 溶液を作製し, それぞれに対してエ レクトロスピニング法を実施することで3種 類の CA-NF を作製した.そして,それぞれの CA-NF に対して, SEM による形状解析を実施 した.得られた SEM 画像を図4に示す.図4 より,溶液濃度15 wt%では,CA-NFに大きな 節が存在していた.溶液濃度20 wt%では,節 がなく,平滑な表面を有する平均直径 429 nm の CA-NF を作製できていることがわかった. 一方,溶液濃度25 wt%のCA-NFは,そのファ イバ直径がマイクロオーダーにまでなるも のがあった.さらには線状のポリマ分散材形 状をもたないものも多く存在した.以上より, 溶液濃度 20 wt%を最適条件とし ,その条件下 でエレクトロスピニングを施した.そこで作 製したCA-NFを用いて実験をすることとした.

その後,CA-NF に対して NaOH/エタノール 溶液 (0.05 M) に 24 h 浸漬させる鹸化処理 を施した.こうして,CA-NF がもつアセチル 基をヒドロキシ基に置換することを試みた.



図 4 CA-NFの SEM 画像:a) 溶液濃度 15 wt%, b) 溶液濃度 20 wt%, c) 溶液濃度 25 wt%





そして,鹸化処理前後における CA-NF のそれぞれに対して,フーリエ変換赤外分光法(FTIR)を 実施することで,化学構造の変化をみた.その結果を図5に示した.図5より,鹸化前の CA-NF では波数1700 cm⁻¹付近にアセチル基固有のピークが存在したのに対して,鹸化後はそのピーク が消えていた.また,鹸化後には,波数3600 cm⁻¹ ~ 3500 cm⁻¹付近のヒドロキシ基固有のピー クが増加していた.以上より,化学構造分析の観点から,CA-NF への鹼化処理によって,C-NF を 作製できたことが示された. (2) 熱処理によるナノポリマ分散材の高強度化とその複合化によるポリマ分散型複合材料の力 学強度評価

C-NFの結晶化度上昇に向けて,まずは熱処 理によって CA-NF の結晶化度を上昇させた. 熱処理の条件は 50°Cの真空環境下で0h~ 24 h とした.そして,これらの CA-NF に対し て鹸化処理を施すことで C-NF を作製した. その後,熱処理時間を変化させた C-NF に対 して X 線回折を実施することで, CA-NF の熱 処理時間とC-NFの結晶化度の関係を解析し, その結果を図 6 に示した,図 6 より, CA-NF のときに熱処理を施していないC-NFの結晶化 度は37%であることがわかった.そして,CA-NFの 熱処理時間の増加に応じて C-NF の結晶化度は増 加し,熱処理時間12h以上で41%となり,ほぼ一 定となった.以上より,熱処理を施した CA-NF を 経由することで、C-NFの結晶化度を向上させるこ とができた.

その後,熱処理前後のC-NF をそれぞれ PVA に複 合化することで,複合材料C-NF/PVA を作製した. CA-NF への熱処理時間とC-NF/PVA の弾性率の関係 を図7に示した.まず, PVA 単体の弾性率は1.46 GPa であり,熱処理をしていないC-NF の複合化に より,C-NF/PVA の弾性率は2.07 GPa まで向上し た.そして,4hの熱処理によりC-NF/PVA の弾性 率は2.59 GPa まで向上し,12 h以上の熱処理で 3.0 GPa になり,その後ほぼ一定になった.以上の C-NF/PVA の弾性率の結果から,複合則の式 (1)を用いて C-NF の弾性率を算出した.



図 7 CA-NF の熱処理時間と C-NF/PVA の弾性率の関係

$$E_{2D} = \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T$$
(1)

ここで,上記の E₂₀はポリマ分散型複合材料の弾性率,E₁は引張弾性率,E₇は縦弾性率である.その結果,CA-NFの時に熱処理をしていないC-NFは7.72 GPaであったのに対し,12 h以上の熱処理では約3倍である24.0 GPaまで向上したことが計算により推察された.

(3) ナノポリマ分散材の配向化とそれを複合したポリマ分散型複合材料の力学強度評価

エレクトロスピニング法による CA-NF の作 製時に,コレクタを高速で回転させて巻き取る ことで,CA-NF への配向性の付与を試みた.具 体的には,コレクタの回転速度を調整し,CA-NF が配向化する回転速度を分析した.回転速 度 0 m/min,221 m/min,424 m/minの際の CA-NFの SEM 画像を図 8 に示した.図 8 より,回 転速度が 424 m/min の際に,CA-NF に配向性 を付与できることがわかった.

その後,加熱圧縮成形法により,ランダム (未配向)および配向化した CA-NF に対して, それぞれ含有率を変化させて PBS に複合化す ることで,複合材料 CA-NF/PBS を作製した. そして,これらの PBS 複合材料に対して,静 的引張試験を実施し,弾性率を測定した.そ の結果を図9に示した.図9より,PBS の弾 性率(322 MPa)は,ランダムおよび配向化 のどちらの CA-NF を複合化した場合について も,含有率の増加に応じて弾性率も増加し (a) 1 <u>µ</u>m 図 8 CA-NF の SEM 画像:a) 回転速度 0 m/min ,

b) 回転速度 221 m/min , c) 回転速度 424 m/min



た.また,含有率5 wt%以降は,配向化した CA-NF/PBSの弾性率はランダムな CA-NF/PBSの弾性 率よりも高い値を示した.そして,含有率20 wt%において,ランダムの CA-NF を複合化した際 には弾性率が 646 MPa まで向上したのに対し,配向化した CA-NF を複合化した際には 778 MPa ま で向上させることができた. (4) 表面改質したナノポリマ分散材の複合化によるポリマ分散型複合材料の高強度化

本研究では, C-NF を PCL に複合化することで, PCL の力学強度の向上を目指した.特に, C-NF に 対して母材と同種の PCL を表面修飾することで, PCL 複合材料の弾性率を効率的に向上させること を試みた.

まず, C-NF を PCL で表面改質した際に, 表面改 質前後の C-NF を FTIR により化学構造解析を実施 し, その結果を図 10 に示した.図 10 より, 表面 改質後の C-NF では, 波数 1700 cm⁻¹付近に C-NF で は見られなかった PCL の有するカルボニル基 (>C=0) 由来のピークが現れることがわかった. 以上より, 化学構造の観点から C-NF に PCL が表 面改質された C-NF-g-PCL を作製できたことがわ かった.

次に, C-NF および C-NF-g-PCL に対して, それ (e 600 ぞれ含有率を変化させて PCL に複合化することで 複合材料 C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL を作製 (H 400 した.そして, これらの PCL 複合材料に対して, 200 静的引張試験を実施することで弾性率を測定し (D 200) た.その結果を図 11 に示した.図 11 より, PCL の 0 弾性率は 250 MPa であるのに対して, C-NF/PCL お よび C-NF-g-PCL/PCL は両者ともに含有率の増加 に応じて弾性率も増加したことがわかった.また, 図 1 どの含有率においても, C-NF-g-PCL/PCL の弾性率 は C-NF/PCL の弾性率よりも高い値を示した.そ して,含有率 15 wt%の際に, C-NF/PCL の弾性率は 488 MPa まで向上したのに対して, C-NF-g-PCL/PCL は 572 MPa まで向上した.

最後に, PCL 複合材料の内部構造を分析するた めに,静的引張試験後の C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL の破断面を SEM により観察した.その結 果を図 12 に示す.図 12 より, C-NF/PCL と比較し て,C-NF-g-PCL/PCL は線状ナノポリマ分散材の引 き抜けた跡が少ないことから,C-NF への表面改質











図 12 C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL の破 断面の SEM 画像

により, PCL と C-NF の親和性が向上したことが示された.以上の結果より, C-NF-g-PCL/PCL では, C-NF-g-PCL が荷重をより効率的に分担して負担することで, PCL 複合材料全体の弾性率を向上させたことが考えられる.

- 5.主な発表論文等
- 〔雑誌論文〕(計32件)

H. Ichimura, N. Kurokawa, <u>A. Hotta</u>, Enhancement of the mechanical property of poly(-caprolactone) composites with surface-modified cellulose nanofibers fabricated via electrospinning, 査読有, Vol. 4, 2019, 385-391

DOI: 10.1557/adv.2019.4

N. Kurokawa, <u>A. Hotta</u>, Thermomechanical properties of highly transparent selfreinforced polylactide composites with electrospun stereocomplex polylactide nanofibers, 査読有, Vol.153, 2018, 214-222

DOI: 10.1016/j.polymer.2018.08.018

S. Inukai, N. Kurokawa, <u>A. Hotta</u>, Annealing and saponification of electrospun cellulose-acetate nanofibers used as reinforcement materials for composites, 査読 有, Vol.113, 2018, 158–165

DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.07.028

〔学会発表〕(計111件)

H. Ichimura, N. Kurokawa, <u>A. Hotta</u>, Surface-modified cellulose nanofibers for the effective reinforcing materials of poly(-caprolactone) composites, MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018年, Boston (U.S.A.)

H. Ichimura, N. Kurokawa, <u>A. Hotta</u>, Enhancement of the mechanical property of poly(-caprolactone) composites with surface-modified cellulose nanofibers, MRS

Fall Meeting & Exhibit, 2018年, Boston (U.S.A.) S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta, Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Composites with Electrospun Cellulose Nanofibers Annealed at Different Temperatures, MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018年, Boston (U.S.A.) 〔図書〕(計11件) 犬飼駿也,黒川成貴,堀田篤,技術情報協会,2018,416-423 〔産業財産権〕 出願状況(計2件) 名称: 固体(ポリ(2-メトキシエチルアクリレート) 発明者: 堀田篤, 田澤俊介, 前田知貴 権利者:学校法人慶應義塾 種類:特許 番号: 特願 2018-35438 号 出願年: 2018 年 2 月 28 日出願 国内外の別: 国内 6.研究組織 (1)研究分担者 研究分担者氏名:前田 知貴 ローマ字氏名:(MAEDA, Tomoki) 所属研究機関名:茨城大学 部局名:フロンティア応用原子科学研究センター 職名:助教 研究者番号(8桁):00754730