## Electrospinning 法を用いたナノファイバー作製 と複合化による環境調和型複合材料の開発

平成30年度

黒川 成貴

### 主 論 文 要 旨

No.1

報告番号 甲 乙 第 号 氏 名 黒川 成貴

#### 主論 文題名:

Electrospinning 法を用いたナノファイバー作製と複合化による環境調和型複合材料の 開発

#### (内容の要旨)

本論文は、石油由来プラスチックの代替として期待されるバイオプラスチックの力学物性向上を目指し、Electrospinning 法によるナノファイバーの作製とその強化材としての有効性を示すこと、およびその複合化により環境調和型複合材料を開発することを目的としている.

第1章では、バイオプラスチックの現状と課題点について述べ、課題解決に向けて着目したナノファイバー作製法である Electrospinning 法、および繊維強化型複合材料について記述し、本研究の目的を述べた.

第2章では、Electrospinning 法により、高強度および優れた紡糸性を有するバイオプラスチックである Cellulose acetate のナノファイバー (CA-NF) を作製し、バイオプラスチックの一種である Poly(butylene succinate) (PBS) へ複合化して作製した CA-NF/PBS 複合材料の力学物性を評価した。 CA-NF と PBS は水素結合を形成するため親和性が良好であり、複合材料の弾性率は CA-NFの含有率増加にともない線形に上昇した。また、Electrospinning 時に高速回転コレクターを用いた際、430 m/min 以上の回転速度において CA-NF に配向性を付与することができ、これを強化材として用いた複合材料は未配向のものと比較して高い弾性率を示すことを明らかにした。

第3章では、Electrospinning 法により得られた CA-NF に鹸化処理を施し、化学構造中のアセチル基を水酸基へ変換することで水素結合を生じさせ、さらに高強度な強化材として再生セルロースナノファイバー (RC-NF) の作製を試みた。RC-NF を代表的なバイオプラスチックである Polylactide (PLA) へ複合化したところ、RC-NF は親水性で PLA は疎水性であるために、親和性はあまり良好ではないことが明らかになった。一方、RC-NF は CA-NF より高強度であるために、CA-NF と比較して高い補強効果を有することが示された。

第4章では、高透明性・高強度を有する複合材料の作製のため、Stereocomplex 結晶を有する PLA ナノファイバー (sc-PLA ナノファイバー) を Electrospinning 法で作製し、Poly(L-lactide) (PLLA) へ複合化することで、自己強化型 PLA 複合材料を開発した。Dichloromethane:Pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 7 wt%の溶液から、平均直径 367 nm の sc-PLA ナノファイバーを作製できることを示した。また、この自己強化型 PLA 複合材料は 75%以上の可視光透過率を示し、高い透明性を有していることを明らかにした。加えて、その弾性率および引張強度はナノファイバー含有率の増加にともない線形に上昇することが分かった。また、この複合材料はガラス転移点以上における貯蔵弾性率の低下を抑制することができ、80℃ においてその貯蔵弾性率は pure PLLA の 23.1 倍まで向上し、耐熱性を大幅に改善できることを示した。

第5章では、各章で得られた結果を総括し、本論文の結論を述べた.

Keio University

Nο

#### **Thesis Abstract**

				<del></del>
Registration	□("KOU") □ "OTSU"		Name	Naruki Kurokawa
Number	No.	*Office use only	ranio	Haraki Karokawa

Thesis Title

# Nanofiber fabrication via electrospinning for the development of environmentally-friendly bioplastic composites

#### Thesis Summary

Bioplastics which possess biodegradability and renewability are expected to be used as alternative materials for the conventional petroleum-based plastics. One of the drawbacks of the bioplastics is their poorer mechanical properties than those of the petroleum-based plastics. In this thesis, environmentally-friendly bioplastic composites with electrospun nanofibers were developed for the improvement of the mechanical properties of the bioplastics.

In Chapter 1, the backgrounds and the purpose of this thesis were introduced. The background includes the present situation and problems of the bioplastics, the mechanism of the nanofiber fabrication via the electrospinning, and the previous studies on fiber-reinforced composites. In Chapter 2, cellulose acetate nanofibers (CA-NF) were fabricated as the reinforcement material for poly(butylene succinate) (PBS). Moreover, the CA-NF could be aligned by collecting the CA-NF with a rotating mandrel at the rotating speed of 430 m/min or more, and the CA-NF/PBS composites with the aligned CA-NF exhibited higher Young's moduli compared with those of the composites with unaligned (random) CA-NF. In Chapter 3, in order to fabricate regenerated-cellulose nanofibers (RC-NF) with high Young's modulus, the electrospun CA-NF were saponified to convert the acetyl group of the CA-NF to the hydroxyl groups. The obtained RC-NF were compounded into polylactide (PLA) to the improve the mechanical property of PLA. It was revealed that the RC-NF possessed insufficient interfacial compatibility with PLA matrix, because RC-NF was hydrophilic and PLA was hydrophobic. Due to the compounding of different materials and the incompatibility between RC-NF and PLA, the transparency of the composites were drastically decreased by adding RC-NF. Meanwhile, since the RC-NF possessed higher Young's modulus than CA-NF, the RC-NF showed better reinforcing effect than CA-NF for the PLA composite. In Chapter 4, self-reinforced PLA composites were developed by compounding stereocomplex polylactide (sc-PLA) nanofibers into poly(L-lactide) (PLLA) matrix. The sc-PLA nanofibers were successfully fabricated by the electrospinning from the 7 wt% solution with dichloromethane:pyridine = 7:3 (wt/wt) mixture solvent. The self-reinforced PLA composite with the electrospun sc-PLA nanofibers exhibited high visible-light transmittance over 75%. The Young's modulus of the composites linearly increased as the nanofiber concentration increased. Moreover, the storage modulus of PLLA at 80°C increased by 23.1 times at the nanofiber concentration of 15 wt%, indicating the compounding of the sc-PLA nanofiber improved the heat resistance properties of PLLA matrix. In Chapter 5, the conclusions of this thesis were summarized.