

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

学位論文 博士（工学）

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

慶應義塾大学大学院理工学研究科

黒川 成貴

目次

第 1 章	序論	1
1.1	バイオプラスチック	1
1.1.1	プラスチック産業の発展	1
1.1.2	プラスチックがもたらす環境問題およびバイオプラスチックの必要性	3
1.1.3	代表的なバイオプラスチック	8
1.2	高分子系複合材料	12
1.2.1	複合材料の概要と歴史	12
1.2.2	粒子強化型複合材料と繊維強化型複合材料	13
1.2.3	強化材のサイズが複合材料へもたらす影響	13
1.2.4	強化材の表面状態が複合材料へもたらす影響	15
1.2.5	繊維強化型複合材料の弾性率理論式	16
1.4	Electrospinning 法	21
1.4.1	Electrospinning 法の概要と歴史	21
1.4.2	Electrospinning 法の原理	22
1.4.3	ナノファイバー化の利点と応用が期待される分野	26
1.5	本論文の目的	28
	第 1 章に関する参考文献	30
第 2 章	Electrospinning 法により作製した Cellulose acetate ナノファイバーを用いた Poly(butylene succinate) 複合材料	35
2.1	研究背景と目的	35
2.2	試料作製および測定方法	37
2.2.1	試料	37
2.2.2	Cellulose-acetate nanofibers (CA-NF) の作製	37
2.2.3	CA-NF への配向性付与	39
2.2.4	CA/PBS 複合材料の作製	40
2.2.5	CA-NF および CA/PBS 複合材料の構造解析	40
2.2.6	CA/PBS 複合材料の熱物性評価	40

2.2.7	CA/PBS 複合材料の力学物性評価	41
2.3	結果および考察	42
2.3.1	Electrospinning 法により作製した CA-NF の構造	42
2.3.2	高速回転コレクターを用いた CA-NF への配向性付与	44
2.3.3	CA/PBS 複合材料の構造解析	46
2.3.4	CA/PBS 複合材料の熱物性評価	49
2.3.5	CA/PBS 複合材料の力学物性評価	51
2.4	結言	56
	第 2 章に関する参考文献	58

第 3 章	鹼化処理を用いた官能基置換による Cellulose nanofiber の作製およびそれを複合化した Poly lactide 複合材料	63
3.1	研究背景と目的	63
3.2	試料作製および測定方法	65
3.2.1	試料	65
3.2.2	PLA の合成	66
3.2.3	Cellulose-acetate nanofibers (CA-NF) の作製	66
3.2.4	CA-NF の鹼化による再生セルロースナノファイバー (RC-NF) の作製	67
3.2.5	CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の作製	67
3.2.6	PLA の特性評価	68
3.2.7	ナノファイバーおよび複合材料の構造解析	68
3.2.8	CA-NF および RC-NF の化学構造解析	69
3.2.9	CA-NF および RC-NF の結晶構造解析	69
3.2.10	CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の透明性評価	69
3.2.11	CA-NFPLA および RC-NF/PLA/複合材料の力学物性評価	69
3.3	結果および考察	70
3.3.1	PLA の合成および化学構造解析	70
3.3.2	CA-NF および RC-NF の構造解析	72
3.3.3	CA-NF および RC-NF の化学構造解析	75
3.3.4	CA-NF および RC-NF の結晶構造解析	76
3.3.5	CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の構造解析	77

3.3.6	CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の透明性評価	78
3.3.7	CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の力学物性評価	81
3.4	結言	86
	第 3 章に関する参考文献	88
第 4 章	Stereocomplex 結晶を有するナノファイバーを用いた自己強化型 Polylactide 複合材料	91
4.1	研究背景と目的	91
4.2	試料作製および測定方法	95
4.2.1	試料	95
4.2.2	Electrospinning 法による sc-PLA ナノファイバーの作製	95
4.2.3	加熱圧縮成形法による sc-PLA/PLLA 複合材料の作製	96
4.2.4	sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の構造解析	96
4.2.5	sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の熱物性評価	96
4.2.6	sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の結晶構造解析	96
4.2.7	sc-PLA/PLLA 複合材料の透明性評価	97
4.2.8	sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性評価	97
4.3	結果および考察	99
4.3.1	sc-PLA ナノファイバーの作製条件最適化	99
4.3.2	sc-PLA ナノファイバーの結晶構造解析	111
4.3.3	sc-PLA ナノファイバーの熱物性測定	113
4.3.4	sc-PLA/PLLA 複合材料の破断面構造解析	114
4.3.5	sc-PLA/PLLA 複合材料の結晶構造解析	115
4.3.6	sc-PLA/PLLA 複合材料の熱物性解析	117
4.3.7	sc-PLA/PLLA 複合材料の透明性評価	119
4.3.8	sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性評価	121
4.4	結言	125
	第 4 章に関する参考文献	127
第 5 章	総論	132

謝辞.....	135
---------	-----

本論文に関する発表論文.....	137
------------------	-----

LIST OF FIGURE

FIGURE 1.1 ATMOSPHERIC DISTILLATION OF CRUDE PETROLEUM.	2
FIGURE 1.2 CLASSIFICATION OF THE BIOPLASTICS.	5
FIGURE 1.3 CARBON CYCLE FOR CARBON NEUTRAL SYSTEM.....	7
FIGURE 1.4 SYNTHESIS FLOW OF POLYLACTIDE.....	9
FIGURE 1.5 CHEMICAL STRUCTURE OF (A) L-LACTIC ACID, AND (B) D-LACTIC ACID.....	9
FIGURE 1.6 CHEMICAL STRUCTURE OF POLY(BUTYLENE SUCCINATE).....	10
FIGURE 1.7 CHEMICAL STRUCTURE OF POLYHYDROXYBUTYLATE.	12
FIGURE 1.8 LONGITUDINAL ELASTIC MODULUS (E_L) AND TRANSVERSE ELASTIC MODULUS (E_T) FOR COMPOSITES WITH UNIAXIAL ORIENTED FIBERS.	18
FIGURE 1.9 YOUNG'S MODULUS FOR THE COMPOSITES WITH RANDOMLY ORIENTED FIBERS (E_{2D}).....	20
FIGURE 1.10 ELECTROSPINNING METHOD.	22
FIGURE 2.1 CHEMICAL STRUCTURES OF (A) POLY(BUTYLENE SUCCINATE) AND (B) CELLULOSE ACETATE.	38
FIGURE 2.2 (A) ELECTROSPINNING SETUP FOR THE FABRICATION OF CA-NF AND (B) COMPRESSION MOLDING FOR THE FABRICATION OF CA/PBS COMPOSITES.	38
FIGURE 2.3 THE PROCESS FOR MAKING THE FIBER-ANGLE HISTOGRAMS OF ALIGNED CA-NF FABRICATED BY USING A ROTATING COLLECTOR.	39
FIGURE 2.4 SEM MICROGRAPHS OF ELECTROSPUN CA FIBERS OBTAINED FROM SEVERAL CA SOLUTIONS WITH THE SOLUTE CONCENTRATIONS OF (A) 15 WT%, (B) 20 WT%, AND (C) 25 WT%. 43	
FIGURE 2.5 SEM MICROGRAPHS OF ALIGNED CA-NF WITH THE FIBER-ANGLE HISTOGRAMS USING A ROTATING COLLECTOR AT THE ROTATING SPEEDS OF (A) 0 M/MIN, (B) 220 M/MIN, (C) 340 M/MIN, (D) 430 M/MIN, AND (E) 500 M/MIN.	45
FIGURE 2.6 HISTOGRAM OF THE FIBER DIAMETER OF RANDOM CA-NF AND ALIGNED CA-NF.	46
FIGURE 2.7 CROSS-SECTIONAL SEM MICROGRAPHS: PURE PBS FILMS MAGNIFIED AT (A) X1000 AND (B) X5000, R-CA/PBS COMPOSITE FILMS AT (C) X1000 AND (D) X5000, AND A-CA/PBS COMPOSITE FILMS SECTIONED (E) PERPENDICULAR AND (F) PARALLEL TO THE DIRECTION OF THE NANOFIBERS.	48
FIGURE 2.8 DSC RESULTS OF THE PURE PBS, THE R-CA/PBS, AND THE A-CA/PBS. BOTH COMPOSITES WERE AT THE FIBER CONCENTRATION OF 15 WT%.....	50

FIGURE 2.9 MECHANICAL PROPERTIES OF THE R-CA/PBS AND THE A-CA/PBS (HORIZONTAL AND VERTICAL DIRECTION) COMPOSITE FILMS: (A) TYPICAL STRESS-STRAIN CURVE OF PURE PBS, R-CA/PBS, A-CA/PBS COMPOSITE FILMS AT THE FIBER CONCENTRATION OF 15 WT%, AND CA FILM, (B) FRACTURE STRESS, (C) STRAIN AT BREAK, (D) YOUNG'S MODULUS AS A FUNCTION OF THE FIBER CONCENTRATION.	54
FIGURE 2.10 ENTIRE STRESS-STRAIN CURVES OF PURE PBS, R-CA/PBS, A-CA/PBS COMPOSITE FILMS AT THE FIBER CONCENTRATION OF 15 WT%, AND THE CA FILM.	55
FIGURE 3.1 CHEMICAL STRUCTURES OF (A) POLYLACTIDE, (B) CELLULOSE ACETATE, AND (C) CELLULOSE.	65
FIGURE 3.2 (A) ELECTROSPINNING SETUP FOR THE FABRICATION OF CA-NF, (B) SAPONIFICATION OF CA-NF TO OBTAIN RC-NF, AND (C) COMPRESSION MOLDING FOR THE FABRICATION OF CA-NF/PLA AND RC-NF/PLA COMPOSITE FILMS.	67
FIGURE 3.3 NMR SPECTRUM OF SYNTHESIZED PLA.	70
FIGURE 3.4 GPC CURVE OF SYNTHESIZED PLA.	71
FIGURE 3.5 DSC CURVE OF SYNTHESIZED PLA.	71
FIGURE 3.6 SEM MICROGRAPHS OF THE OBTAINED (A) CA-NF AND (B) RC-NF.	73
FIGURE 3.7 HISTOGRAMS OF THE NANOFIBER DIAMETERS OF CA-NF AND RC-NF.	74
FIGURE 3.8 FT-IR SPECTRA OF (A) CA-NF AND (B) RC-NF.	75
FIGURE 3.9 XRD SPECTRA OF (A) CA-NF AND (B) RC-NF.	76
FIGURE 3.10 SEM MICROGRAPHS OF (A) PURE PLA, (B) CA-NF/PLA AT 5 WT%, (C) RC-NF/PLA AT 5 WT%, (D) CA-NF/PLA AT 15 WT%, (E) RC-NF/PLA AT 15 WT%.	77
FIGURE 3.11 VISIBLE LIGHT TRANSMITTANCE OF (A) CA-NF/PLA AND (B) RC-NF/PLA COMPOSITES. .	80
FIGURE 3.12 TYPICAL STRESS-STRAIN CURVES OF PURE PLA, CA-NF/PLA AND RC-NF/PLA COMPOSITES AT THE NANOFIBER CONCENTRATION OF 5.0 WT%.	82
FIGURE 3.13 STRAIN SWEEP TEST OF SYNTHESIZED PLA AT 30°C.	83
FIGURE 3.14 TEMPERATURE DEPENDENCE ON THE STORAGE MODULI OF (A) CA-NF/PLA, (B) RC-NF/PLA COMPOSITES WITH VARIOUS NANOFIBER CONCENTRATIONS.	84
FIGURE 4.1 STEREOCOMPLEX POLYLACTIDE.	93
FIGURE 4.2 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM SOLUTION WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 6 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF (A) 12 kV (x3000), (B) 12 kV (x10000), (C) 15 kV (x3000), (D) 15 kV, (x10000), (E) 18 kV (x3000), AND (F) 18 kV (x10000).	100

FIGURE 4.3 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM SOLUTION WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 9 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF (A) 12 kV (x3000), (B) 12 kV (x10000), (C) 15 kV (x3000), (D) 15 kV, (x10000), (E) 18 kV (x3000), AND (F) 18 kV (x10000).....	101
FIGURE 4.4 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM SOLUTION WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 12 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF (A) 12 kV (x3000), (B) 12 kV (x10000), (C) 15 kV (x3000), (D) 15 kV, (x10000), (E) 18 kV (x3000), AND (F) 18 kV (x10000)	102
FIGURE 4.5 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM/DMSO SOLUTION WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 8 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF 15 kV: (A) x1000, (B) x3000, AND (C) x10000	103
FIGURE 4.6 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM/DMSO SOLUTION 30 MIN AFTER THE STIRRING, WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 8 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF 15 kV: (A) x1000, (B) x3000, AND (C) x10000	104
FIGURE 4.7 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM/DMSO SOLUTION 60 MIN AFTER THE STIRRING, WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF 8 WT% AT APPLIED VOLTAGES OF 15 kV: (A) x1000, (B) x3000, AND (C) x10000	105
FIGURE 4.8 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM/DMF SOLUTION AT APPLIED VOLTAGE OF 12 kV WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF (A) 4 WT% (x3000), (B) 4 WT% (x10000), (C) 5 WT% (x3000), (D) 5 WT% (x10000), (E) 6 WT% (x3000), (F) 6 WT% (x10000), (G) 7 WT% (x3000), AND (H) 7 WT% (x10000)	107
FIGURE 4.9 ELECTROSPUN PRODUCTS FABRICATED FROM CHLOROFORM/DMF SOLUTION AT APPLIED VOLTAGE OF 18 kV WITH THE SOLUTE CONCENTRATION OF (A) 4 WT% (x3000), (B) 4 WT% (x10000), (C) 5 WT% (x3000), (D) 5 WT% (x10000), (E) 6 WT% (x3000), (F) 6 WT% (x10000), (G) 7 WT% (x3000), AND (H) 7 WT% (x10000)	108
FIGURE 4.10 SEM MICROGRAPHS OF THE SC-PLA FIBERS OBTAINED FROM THE DCM/PYRIDINE RATIOS OF (A) 10:0, (B) 7:3, AND (C) 4:6, AND (D) THE HISTOGRAM OF THE SC-PLA NANOFIBER DIAMETERS OBTAINED FROM THE DCM/PYRIDINE SOLUTION AT THE MIXED SOLUTION RATIO OF 7:3.	109
FIGURE 4.11 ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF DCM/PYRIDINE MIXTURE SOLVENTS WITH DIFFERENT PYRIDINE CONCENTRATIONS.	111
FIGURE 4.12 WAXS PROFILES OF (A) PLLA NANOFIBERS, (B) PDLA NANOFIBERS, AND (C) SC-PLA NANOFIBERS.....	112
FIGURE 4.13 WAXS PROFILE OF AS-SPUN SC-PLA NANOFIBERS.....	112

FIGURE 4.14 DSC CURVES OF (A) PLLA NANOFIBERS, (B) PDLA NANOFIBERS, AND (C) SC-PLA NANOFIBERS.....	113
FIGURE 4.15 CROSS-SECTIONAL SEM MICROGRAPHS: (A) PURE PLLA AND (B) SC-PLA/PLLA COMPOSITE FILMS.	114
FIGURE 4.16 WAXS PROFILES OF (A) PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA COMPOSITE FILMS AT THE SC-PLA NANOFIBER CONCENTRATIONS OF (B) 5 WT%, (C) 10 WT%, AND (D) 15 WT%.	116
FIGURE 4.17 SAXS PROFILES OF (A) PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA COMPOSITE FILMS AT THE SC-PLA NANOFIBER CONCENTRATIONS OF (B) 5 WT%, (C) 10 WT%, AND (D) 15 WT%.	116
FIGURE 4.18 DSC CURVES OF PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA COMPOSITES.	117
FIGURE 4.19 FUSION ENTHALPY OF SC-PLA CRYSTAL IN PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA COMPOSITES.	118
FIGURE 4.20 EXACT SC-PLA NANOFIBER CONCENTRATIONS CALCULATED FROM THE FUSION ENTHALPY OF THE SC-PLA CRYSTAL IN THE COMPOSITES.	118
FIGURE 4.21 APPEARANCE OF THE SC-PLA/PLLA COMPOSITE FILMS: (A) PURE PLLA, (B) SC-PLA/PLLA 5.0 WT%, (C) SC-PLA/PLLA 10 WT%, (D) SC-PLA/PLLA 15 WT%, AND (E) SC-PLA.	119
FIGURE 4.22 (A) LIGHT TRANSMITTANCE OF PURE PLLA, SC-PLA/PLLA COMPOSITE, AND SC-PLA FILMS, AND THE LIGHT TRANSMITTANCE AT THE LIGHT WAVELENGTHS OF (B) 750 NM AND (C) 400 NM WITH DIFFERENT FIBER CONCENTRATIONS.	120
FIGURE 4.23 TYPICAL STRESS-STRAIN CURVES OF PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA WITH VARIOUS SC-PLA NANOFIBER CONCENTRATIONS.	122
FIGURE 4.24 TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE STORAGE MODULI OF PURE PLLA, SC-PLA COMPOSITES, AND PURE SC-PLA.	123
FIGURE 4.25 STORAGE MODULI OF THE SC-PLA COMPOSITE FILMS AT 80°C AS A FUNCTION OF THE SC-PLA NANOFIBER CONCENTRATION.	124

LIST OF TABLES

TABLE 2.1 MELTING POINTS AND CRYSTALLINITY OF PURE PBS AND CA/PBS COMPOSITES MEASURED BY DSC.....	50
TABLE 3.1 TENSILE MECHANICAL PROPERTIES OF PURE PLA, CA-NF/PLA AND RC-NF/PLA COMPOSITES WITH VARIOUS NANOFIBER CONCENTRATIONS.	82
TABLE 4.1 TENSILE MECHANICAL PROPERTIES OF PURE PLLA AND SC-PLA/PLLA COMPOSITES.	122

第1章 序論

1.1 バイオプラスチック

1.1.1 プラスチック産業の発展

現在, プラスチックは快適な生活を送るための資材として, 我々が営む社会の隅々まで浸透している. しかし, プラスチックの歴史は浅く, その利用が拡大したのは第二次世界大戦後である. 1870 年, 米国の John Wesley Hyatt が発明した Celluloid が世界初のプラスチックとして工業化された. Celluloid は, Cellulose を原料として合成された Nitrocellulose に樟脳を加えたものである. 当時, 高価であった象牙の代替としてビリヤード玉などに広く用いられ, また映画用のフィルムとしても利用されていたが, 発火性が大変高く火事の原因となることが多かった. 1907 年, 米国の Leo Hendrik Baekeland により石炭から得られる炭化水素をもとにして熱硬化性プラスチックであるフェノール樹脂 (Bakelite) が開発され, “人工絶縁材料” として利用された. これは, 動植物を原料としない世界初の人工的合成樹脂である. この功績から, Baekeland は「プラスチックの父」と呼ばれている. 1917 年には, Celluloid の弱点であった発火性を改善した Cellulose acetate が開発され, 広く用いられるようになった. その後, Polystyrene (PS), Polypropylene (PP), Polyethylene (PE), Poly(ethylene terephthalate) (PET) などの現在汎用的に用いられているさまざまな種類のプラスチックが生み出された. 第二次世界大戦 (1939~1945 年) には, 軍事利用により銅や鉄, アルミといった金属が貴重になり, その代替としてプラスチックの需要が世界的に増加した. 第二次世界大戦後には, 石油化学と触媒化学の著しい進歩とともに, 多くの有用なプラスチック素材が開発され大量生産が開始された. プラスチックは, その種類や構造によってさまざまな性能を発揮するとともに, 低コストかつ使い捨てが可能であるという利便性から, あらゆる分野において利

用されていくことでプラスチック市場は急速に発展していった。

現在、プラスチックは主に石油を精製することで得られるナフサを原料として合成されている。石油を常圧蒸留装置により蒸留すると、蒸留温度の低い順に、石油ガス (LPG)、ナフサ、灯油、軽油、重油、アスファルトを得ることができる (Figure 1.1)。このように得られるもののうち、沸点範囲が 30～180℃ 程度のものがナフサであり、粗製ガソリンとも呼ばれる。ナフサのうち、沸点範囲が 30～80℃ 程度のものを軽質ナフサ、80～180℃ 程度のものを重質ナフサと呼ぶ。重質ナフサはさらに精製され、自動車燃料のガソリンとして主に用いられている。

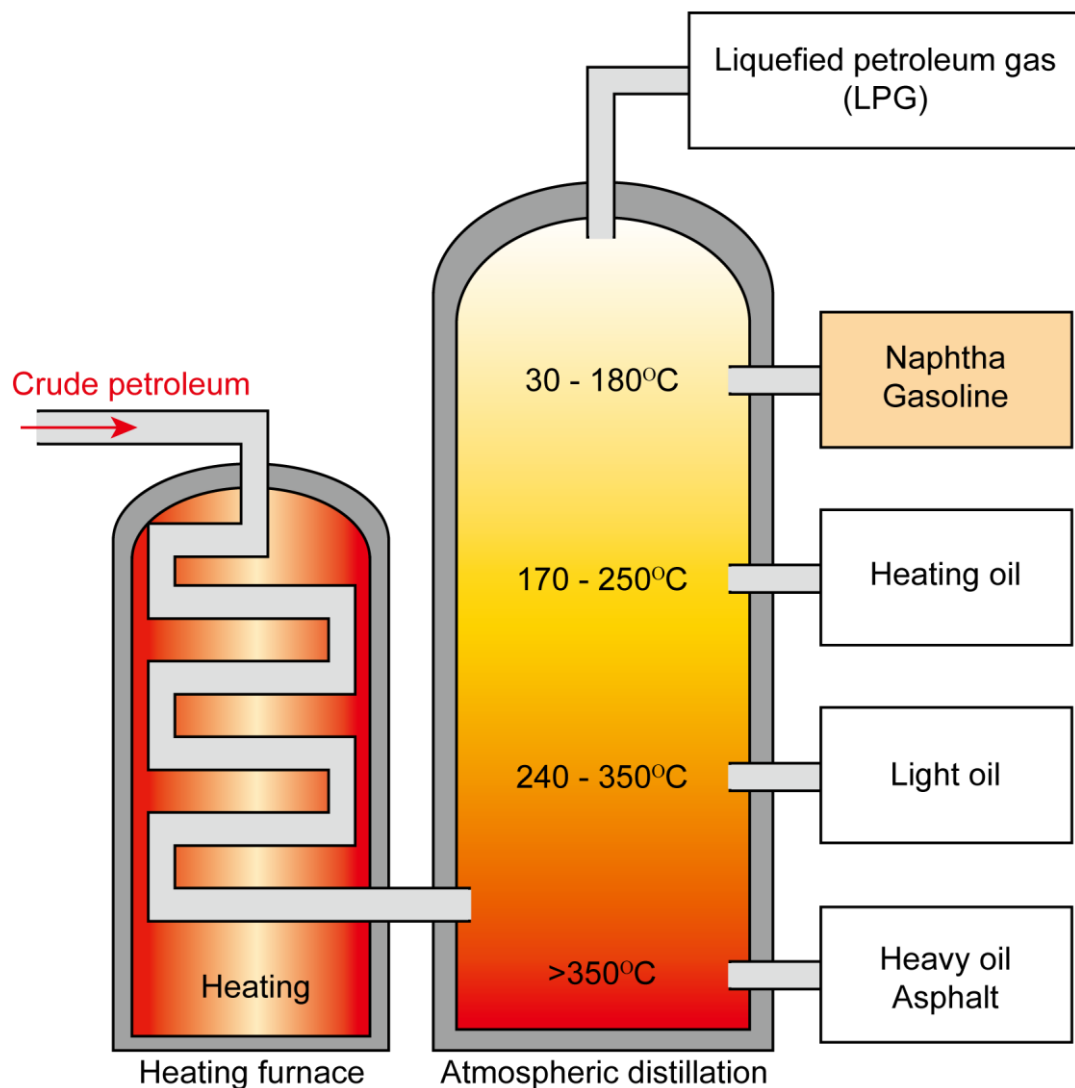


Figure 1.1 Atmospheric distillation of crude petroleum.

一方、軽質ナフサは 700～800℃ 程度で熱分解することで、Ethylene, Propylene, Butylene, Benzene, Toluene などの化学物質へ変換することが可能である。現在のプラスチック産業では、これらを原料とした PE, PP, PS などの汎用性プラスチックが主に流通しており、我々の生活の基盤は石油に大きく依存しているといつて過言ではない。

1.1.2 プラスチックがもたらす環境問題およびバイオプラスチックの必要性

1.1.2.1 プラスチックがもたらす環境問題

・二酸化炭素排出と地球温暖化

プラスチック産業および石油化学産業の発展の裏で、地球温暖化の進行が顕著になっている。現在、プラスチックの大半は前述のとおり石油から作られており、使用後はリサイクルされるか、埋め立て、もしくは焼却により処理される。日本では主に焼却処理が一般的であり、プラスチック使用量の増加にともなう二酸化炭素排出量の増加は、大気中の温室効果ガス濃度を上昇させ最終的には地球温暖化につながる。地球全体の平均気温は次第に上昇し、100 年あたりに 0.68℃ 上昇している。二酸化炭素 (CO₂) の平均濃度も、1990 年から 2012 年にかけて約 40 ppm 上昇し、393 ppm となった。さらに、地球温暖化の影響のためか、平均海面水位も 20 世紀を通じて 17 cm 上昇していることが確認され、近年においても海面水位の上昇速度は加速傾向にある^[4]。地球温暖化にともなう海面上昇や干ばつといった急激な気候変動が世界各所で観察されており、これは生態系を破壊し、最終的な人類への影響は計り知れないものとなる。

日本における気温上昇は、100 年あたりに 1.15℃ と世界の上昇率よりも大きい。2012 年における温室効果ガスの総排出量は 13 億 4300 万トン-CO₂ 換算で、京都議定書の第一約束期間 (2008～2012 年) における総排出量平均は 12 億 7800 万トン-CO₂ 換算、基準年 (1990 年) の 1.4%増となっている。

国連気候変動枠組条約 (UNFCCC) においては各国の温室効果ガスの排出について取り決めをおこなっている。ドイツ、スイスといった環境政策に積極的な国々では、2010 年までに 1995 年の二酸化炭素排出量に対して 20%の削減を達成し、環境問題に関して他国の見本となる環境大国となった。二酸化炭素の排出を抑制することは、地球温暖化とそれにとともなう気候変動といった地球環境問題の対策としてではなく、現在では国際政策の一部として考慮されるべき課題となっている。

・石油枯渇問題

プラスチックの原料となる石油の枯渇が言及されるようになり久しい。石油などの化石資源は、数億年前に生存していた生物の死骸が元となっていると考えられている。古代生物の大量の死骸が長い年月をかけ、地中において地質学的変化を経て石油となるため、これらの化石資源は有限である。

石油の使用が始まった 20 世紀より石油の枯渇問題は言及されてきた。その一方で、新しい油田の発見や、技術の発展により採掘が困難であった石油を採掘可能となったことなどから、利用可能な石油量は以前の予測から大きく異なり増加してきた。しかし、上記のように石油などの化石資源は有限であるために、遠くない将来において石油に依存しない社会の構築が余儀なくされることは間違いないと考えられる。

・海洋流出によるマイクロプラスチック化と生物への影響

海洋に流出したプラスチックごみに関する初めての報告は 1970 年代におこなわれていた^[2-4]が、科学コミュニティ内においては当時あまり注目されてはいなかった。しかし、近年になり、プラスチックごみの海洋流出による生態系への影響が、多く問い込まれ始めた。特に有名な話としては、亀や海鳥などの生物が海洋に浮かぶプラスチック片を餌と間違え誤飲してしまうことが挙げられる^[5-8]。これらのプラスチックは体内で消化されることがなく、排泄することも困難となるために胃中に残留して消化器系を詰まらせてしまうことで、最終的には胃が膨れているにもかかわらず栄養失調状態となり餓死してしまう。実際にこれらの生物の死骸を開き胃の中を観察すると、ビニール袋などの包装材、漁網、ペットボトルの蓋などの破片を多く見つけることができる。

海洋流出したプラスチックごみの問題は、我々人間の身体に対しても全く無関係というわけではない。海洋中のプラスチックは、日光や潮の動き、微生物といったものの力によって徐々に分解していき、そのサイズがマイクロオーダーのマイクロプラスチックとなり、世界中に存在することが報告されている^[9]。マイクロプラスチックは、海洋に存在する疎水性の有害物質を取り込み濃縮していくと考えられており、その後プランクトンや小魚の体内に取り込まれることで濃縮された有害物質が生体内に蓄積されていき、食物連鎖的に人間の体内にまで入り込んでくると考えられている。マイクロプラスチックは他の海洋ごみと異なり肉眼で見ることが難しく、その大きさからネットやフィルターなどを用いて回収することも困難である。これまで、このようなマイクロプラスチックによる人間の身体への直接的な影響は報告されていないが、今後このようなマイクロプラスチックが増加していく

とその悪影響は無視できないものとなると考えられている。

1.1.2.2 バイオプラスチックの必要性

地球温暖化の要因となる温室効果ガス排出の抑制, 化石資源からの脱却, 生態系の保護といった観点から, 石油由来の汎用性プラスチックの代替としてバイオプラスチックが注目されている。バイオプラスチックとは, 生分解性を有するプラスチックである「生分解性プラスチック」と, 再生可能資源から得られるプラスチックである「バイオマスプラスチック」の総称である (Figure 1.2)。

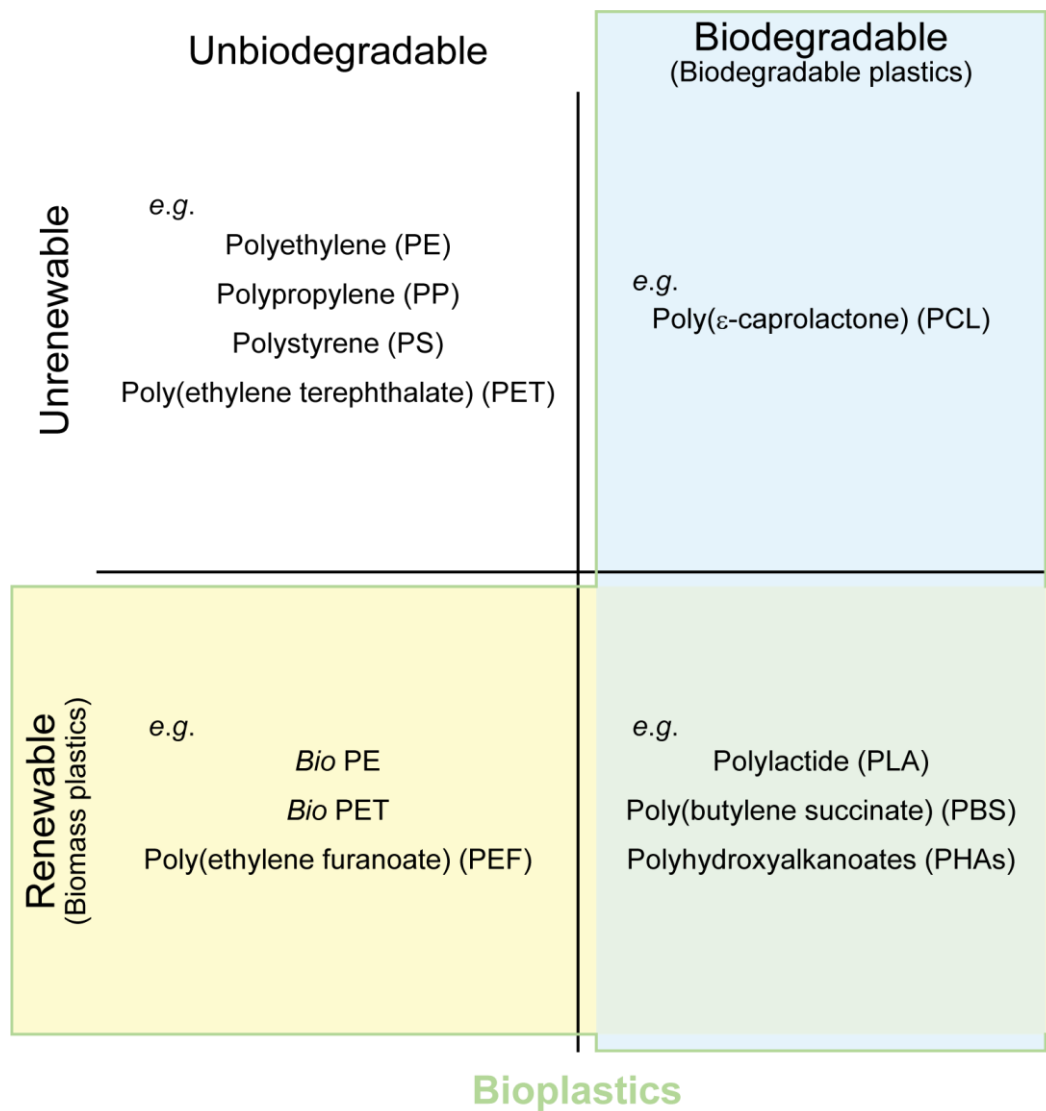


Figure 1.2 Classification of the bioplastics.

生分解性プラスチックは、主鎖骨格にエステル結合などの分解可能な構造を有しているため、ある一定の温度、湿度条件下において、主に土壌中の微生物の働きを利用し、加水分解と微生物分解により最終的には二酸化炭素と水にまで分解することが可能である。使用条件下において適切な期間で分解するように設計することで、使用後の資材を廃棄物として回収する必要をなくすることができる。そのため、農業・園芸用資材のように生分解性を製品の機能として活用する場合や、家庭用の生ごみや食品廃棄物などの有機性廃棄物を堆肥化処理により資源化するための利用資材として用いることで、有機性廃棄物の回収を容易にするといった用途において普及促進が望まれている。一方で、日本では欧州諸国とは異なり、堆肥化処理施設の設備・体制が整っていないことから、上記の利用用途の普及は限定された状況であり、現在は市場規模として経済性を得られるまでには至っていない。また、生分解性プラスチックは、食品包装材として用いることによって非意図的に自然界に散逸した場合においても、分解により水と二酸化炭素に還元されるため、環境に対する悪影響を抑えることができると期待されている。一方で、生分解性プラスチックは土壌中では分解が可能ではあるが、海洋に流出した場合には分解を促進する微生物が存在しないためか、分解があまり生じない可能性が示唆されている。生分解性がプラスチックのごみ問題の万能薬であるとする主張は、生分解性の特徴と適用範囲を十分理解していないことが多く、そのため生分解性プラスチック普及の阻害要因となる場合が多い。

バイオマスプラスチックは、枯渇化の問題が懸念されている化石資源を使用せず、再生可能資源（バイオマス）を原料としたプラスチックを示す。プラスチックには、出発原料が石油のものとバイオマスのものがあり、現代社会で用いられているプラスチックの多くは石油を出発原料としたものである。バイオマスを原料として有用なプラスチック素材を開発できれば、我々の生活に必要とされるプラスチックの利便性を確保できるとともに、石油などの化石資源からの脱却、および温室効果ガスの増加により生じる地球温暖化の抑制を可能にすることから、バイオマスプラスチックは世界的に注目されている。植物が大気中の二酸化炭素を固定化することで得られる糖などのバイオマスを活用することにより、廃棄後の処理によって二酸化炭素に戻ったとしても、大気中の二酸化炭素濃度の上昇につながらないとする、Figure 1.3 に示すような「カーボンニュートラル」のコンセプトから将来の環境配慮型素材として応用範囲の拡大が期待されている。バイオマスプラスチックとして現在最も知名度が高いものは、植物の多糖類から得られる Lactic acid を原料とする Polylactide (PLA) である。一方で、これまで石油を原料として合成されてきた汎用性プラスチックを再生可能資源から合成しようとするという取り組みも多くなされてきている。

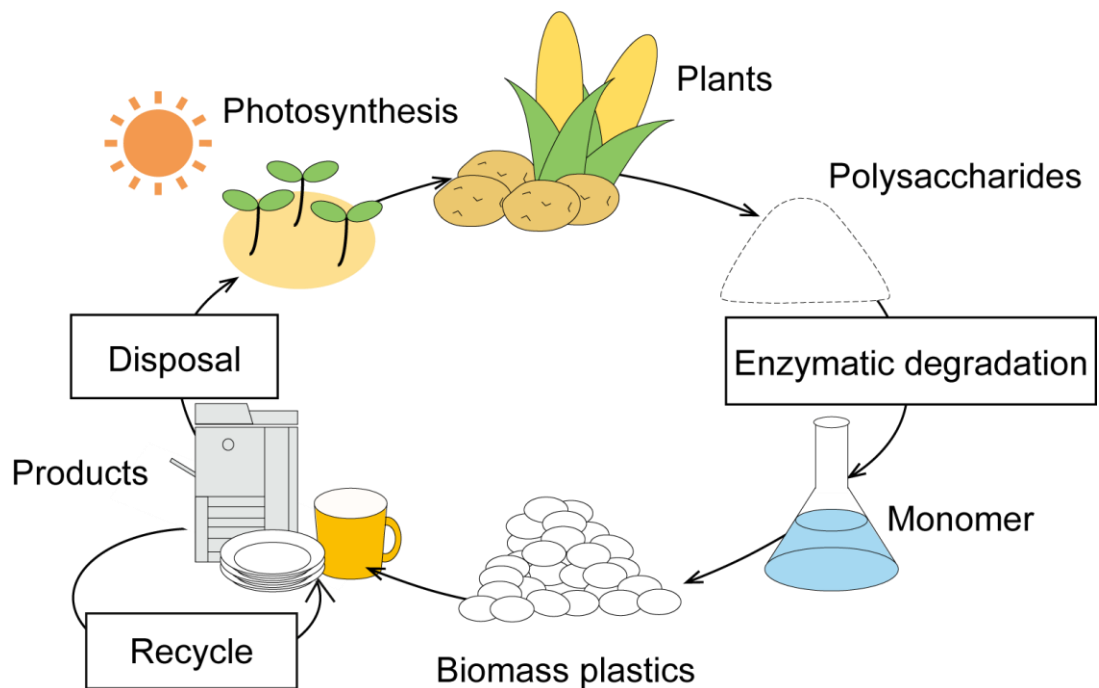


Figure 1.3 Carbon cycle for carbon neutral system

例えば、現在ではバイオ燃料として注目されているバイオエタノールを原料として Ethylene などのモノマーを合成し、PE などのプラスチックを得ることを可能としている^[10]。南米ブラジルに本社を置く Braskem 社は、バイオエタノールを原料とした PE (Bio PE) を製造、販売している。日本では豊田通商と双日プラネットが Braskem 社の Bio PE の販売代理店として活動し、レジ袋などの包装材を主体として販売拡大をおこなっている。また、バイオマスプラスチックの中には、石油由来成分と再生可能資源由来成分を配合して製造されるものもある。Poly(ethylene terephthalate) (PET) は Ethylene glycol と Terephthalic acid の脱水縮合により合成されるが、Coca Cola 社は Ethylene glycol をサトウキビのしぼり汁から発酵法により作られた Ethanol を原料として合成し、それを用いて開発した PET ボトルを PlantBottle という名称で使用している。これは、分子構成のうち 30%が再生可能資源由来の高分子とされ、世界初のバイオ由来のボトル容器となった。

1.1.3 代表的なバイオプラスチック

1.1.3.1 Polylactide (PLA)

Polylactide (PLA) は、トウモロコシなどの植物から得られる糖の発酵と化学合成により製造される (Figure 1.4). 前半の発酵法では、分離・精製されたでんぷんを酵素あるいは酸によって加水分解することにより Glucose を得て (糖化)、糖を基質とする乳酸発酵によって Lactic acid が生合成される。後半の化学合成法では、Lactic acid の脱水縮合反応により Lactic acid のオリゴマーを合成し、熱による解重合で Lactide (Lactic acid の環状二量体) に変換した後に、Lactide をモノマーとした開環重合法により高分子量の PLA を合成するといった過程を経る。

PLA の原料となる Lactic acid には光学異性体である L 体と D 体が存在する (Figure 1.5). 自然から得られる Lactic acid の多くは L 体であり、D 体はごく少量である。L 体からなる PLA を Poly(L-lactide) (PLLA), D 体からなる PLA を Poly(D-lactide) (PDLA) と呼ぶ。両者の物理的性質は全く同じであり、唯一結晶内の分子鎖らせん構造のらせん回転方向が逆であるという違いしかない。現在、PLLA の原料となる L-lactic acid は世界で 40~50 万トン生産されているが、光学異性体である D-lactic acid はほとんど生産されていない (1000 トン程度)。そのため、世に出回る PLA の多くは PLLA である。また、L 体と D 体を 1:1 の割合で分子鎖内にランダムに有する PLA は Poly(D,L-lactide) (PDLLA) と呼ばれ、前述の 2 種類の PLA が結晶性高分子であるのに対し、非晶性高分子となる。

PLA は、現在市場に出回る生分解性を有するバイオプラスチックの中で最も多用されている。PLA が注目された背景には、量産化に取り組むメーカーが増えたことが大きい。2001 年にはカーギル・ダウ社 (アメリカ、現ネイチャーワークス社) が年間生産 14 万トンのプラントを建設し、2007 年には帝人が資本参入を発表し、同じく 2007 年に中国では浙江海正生物材料股份有限公司が年間生産 5000 トンの設備を稼働させた。世界的に生産体制が構築されていくことで、コストダウンの研究および実用化の検討に拍車がかかっている。

PLA は透明性と成型性に優れることから、食品容器、フィルム、自動車内装、電子機器部品などへの応用が期待されている。PLA の製品化は、その生分解性を活かした食品包装材料のようなディスポーサブル製品、および通常のプラスチック材料と同様の使用法である長寿命製品としての 2 種類に大別できる。PLA が注目された当初は、その生分解性という特徴から前者のディスポーサブル製品としての利用へ向けた研究開発が進められていたが、近年においては植物由来であるカーボンニュートラルという特徴に着目され、環境負荷の

少ない材料として自動車内装や建築素材などの長期的な用途への利用へ向けた研究開発も進められている。

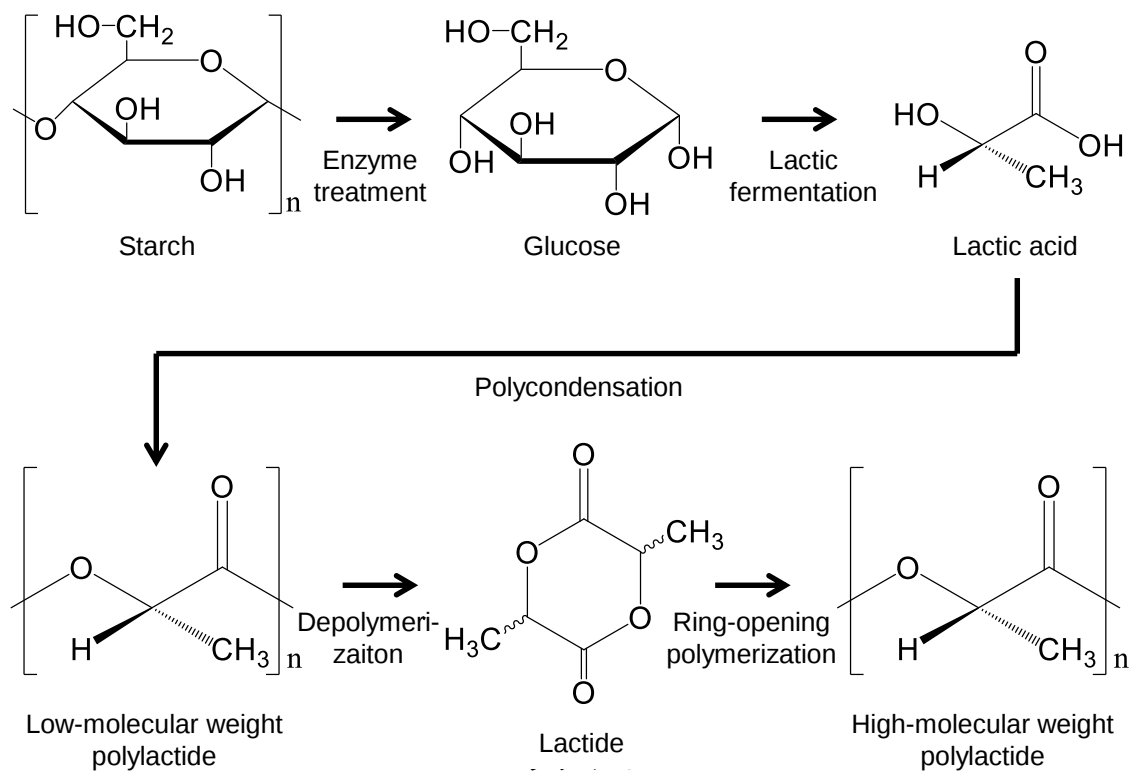


Figure 1.4 Synthesis flow of polylactide.

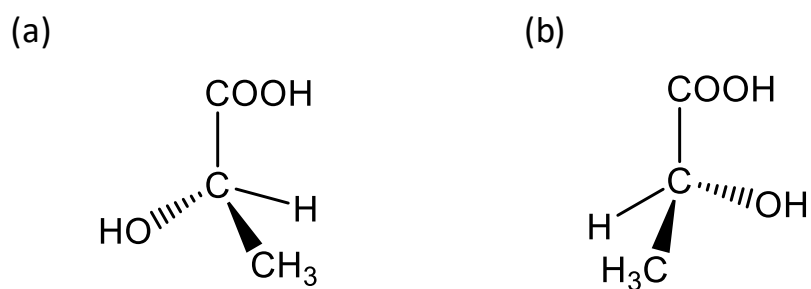


Figure 1.5 Chemical structure of (a) L-lactic acid, and (b) D-lactic acid.

1.1.3.2 Poly(butylene succinate) (PBS)

Poly(butylene succinate) (PBS) は Succinic acid と 1,4-butanediol の重縮合によって合成される。Figure 1.6 に PBS の化学構造を示す。柔軟性に優れ、Polyethylene (PE) や Polypropylene (PP) と類似した力学物性と熱物性を有する。成型加工性がこれらと類似しているため、同種の成型加工機を用いることが可能である。この特徴から、PBS は PE や PP の代替材料としての利用が検討されている。現在では、フィルムなどの包装材料として利用されている。

1980 年頃においては、脂肪族ポリエステルは通常为重縮合法では分子量が 5 kg/mol 程度までしか進まず、生分解性はあるが工業的な高分子材料としての利用は不可能であった。これは、分子量が増加するにつれて末端のグリコール基の濃度が下がり、芳香族ポリエステルの場合と違い、逆反応である加水分解反応も生じ、分子量の低下を招くことが原因である。昭和電工および昭和高分子は触媒などを利用して分子量を向上することに加えて、Diisocyanate などの結合剤で分子をつなぐことで、分子量を数万から数十万まで増加させることを検討した。この系から得られる PBS は”Bionolle”という商標で販売されていたが、2018 年現在では販売を中止している。

Succinic acid は一般に Maleic acid anhydrate から Maleic acid を経由して合成されるが、バイオマスを原料とした方法としては、デンプンから得られる Glucose を経由して合成することが可能である。三菱化学と味の素は 2003 年以降、この方法から得られる Succinic acid を原料とした PBS 系樹脂を植物系脂肪族ポリエステルとして開発した。その後、タイの PTT MCC Biochem Co., Ltd. は三菱ケミカルと共に、完全に再生可能資源由来の PBS を共同開発し、産業用プラスチックとしての販売を始めている。また、独立行政法人地球環境産業技術研究所においては、古紙から抽出したセルロースを出発物質として、Glucose を経由し、Succinic acid を合成する手法を開発した。

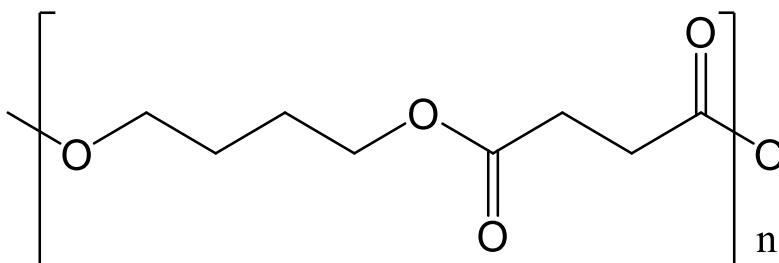


Figure 1.6 Chemical structure of poly(butylene succinate).

1.1.3.3 Polyhydroxybutyrate (PHB)

Polyhydroxybutyrate (PHB) は微生物が生産するポリエステルであり、石油系のプラスチックと全く異なった特徴を有するため、非常に興味深いバイオプラスチックとして多くの研究がなされてきた。Figure 1.7 に PHB の化学構造を示す。Pasteur 研究所は 1925 年には微生物体内において分子量の大きな高分子がエネルギー源として貯蔵されており、それが脂肪族ポリエステルであることを理解していたといわれている。微生物由来のプラスチックの生産性はあまり高くなく、培養液を用いても生産性の向上がみられないために実用化が遅れていた。また、天然に存在する PHB は力学物性が低く、かつ物性が改良された PHB は生産性が従来よりも低下した。PHB は多くの自然環境下で非常に速い生分解速度となることが知られている。これは PHB が自然環境中に天然物質として存在しているため、それを分解する能力を有する微生物が多く存在するためだと考えられている。

ICI 社（英）は、1975 年より工業資材としての PHB の開発をはじめた。グルコースを炭素源として、微生物（水素細菌：Ralstonia eutropha）が体内で形成する PHB の開発を進めていたが、高結晶体であるために硬いが脆く、また成型加工性が低いことが問題であった。そこで、炭素源としてプロピオン酸を共存させた Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (P(HB-co-HV)) が開発され、“BioPol”という商標で販売した。しかし、製造コストが見合わないということおよびその性質が汎用性プラスチックであるポリプロピレン (PP) に匹敵しなかったことから事業から撤退した。この事業権は 1990 年に Zeneca 社（英）、次いで 1993 年に Monsanto 社（米）に譲渡されたが、1999 年には生産性の低さによる高製造コストのために事業凍結し、Metablix 社（米）が 2001 年に事業を買収した。それに伴い、2004 年の初めには細菌から PHB を製造していた Monsanto 社の培養施設は閉鎖された。現在では、遺伝子組み換え技術を適用した菜種などの植物体内蓄積法による開発を進め、穀物メジャー ADM 社（米）と連帯し、“Mirel”として開発をおこなっている。

これらとは別に、工業的な実用をしているケースがある。ブラジルの PHB インダストリー社ではサトウキビ由来の糖を炭素源とした微生物体内蓄積法による PHB の合成をおこない、欧米へ供給している。また、日本国内では三菱ガス化学が天然ガス由来メタノールを炭素源とした“Biogreen”を開発し、単独もしくは主材としての展開ではなく、PCL や PBS とのブレンドによって軟質系のバイオプラスチックに嫌気性生分解性と硬質性を付与させるための副材として用途開発していたが、現時点では事業を凍結している。

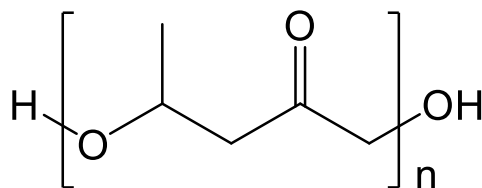


Figure 1.7 Chemical structure of polyhydroxybutyrate.

1.2 高分子系複合材料

1.2.1 複合材料の概要と歴史

複合材料とは、一般的に2つ以上の材料の組み合わせにより構成される、より高い力学物性などの機能を発揮することを目的として作製される材料のことである。食品容器などの廉価なものから、建材に用いられる藁を入れた日干し煉瓦やコンクリートなど、複合材料の応用先は多岐にわたる。また、生物を構成している骨などの生体材料も広義の意味で複合材料といえる。合金などは2つ以上の金属を混合して作製されるが、設計時には均質な等方性材料として扱われることが多く、一般には複合材料に加えられない。また、鉄筋コンクリートは複合材料の理論を応用することも可能であるが、一般には2種類の構造材料からなる複合構造物と考えられ、複合材料には分類されない。

材料の複合化は、人類の長い歴史の中で作り上げられた生活の知恵であった。最も古いものでは、古代エジプトの日干し煉瓦や木造建築の土壁の内部に藁を混ぜ込むことで壊れにくくしたものが発見されている。日本においても、縄文時代の遺跡の約12,000年前の地層から、粘土の中に鹿などの動物の毛を混入した土器が発掘されている。これは、食物を入れた土器に火をかけたときに熱が伝わりやすくするため、より薄く頑丈な土器を作製することを目指し縄文時代の人々が編み出した技術である。これらが複合材料の生活用具への応用の始まりといえる。

複合材料は母材の種類により大きく高分子系、金属系、セラミックス系のように分類できる。また、強化材の形態により、粒子強化型、繊維強化型の2種類に分類することができる。母材と強化材の組み合わせを用途に合わせて設計することにより、使用用途に適した複合材料を作製することが求められる。高分子系複合材料の代表的な例としては、内部にガラ

ス繊維を複合化したガラス繊維強化型高分子材料 (GFRP) や、炭素繊維を複合化した炭素繊維強化型高分子材料 (CFRP) などが存在する。

1.2.2 粒子強化型複合材料と繊維強化型複合材料

複合材料は、強化材の形態によって粒子強化型複合材料と繊維強化型複合材料の 2 種類に大別される。

粒子強化型複合材料は、もともと金属材料を母材としたときに内部の欠陥移動を抑制することで力学強度を向上させるといった用途で用いられていた。一般的な例としては、砂利などをセメントで固めてつくられるコンクリートなどがある。高分子を母材とした粒子強化型複合材料も開発されており、その例としてはカーボンブラックやシリカナノ粒子を混合したタイヤのゴムなどが挙げられる。粒子強化型複合材料の多くは、力学強度を向上させる意味合いもあるが、主には母材の使用量を減らすために低コストなものを混合することによる体積の水増しといった目的で用いられることが多い。

繊維強化型複合材料は、力学強度の高い繊維を母材内部に混合し、母材に負荷される荷重を繊維に分担させることで、力学強度の向上を目的とした複合材料である。繊維強化型複合材料の最大の特徴は、作製された複合材料の重量を母材のものと大きく変化させることなく力学強度を大幅に向上できる点である。繊維材料は金属と比較して質量が低いにもかかわらず、高い強度や弾性率を示す材料が数多く存在する。現在の飛行機の翼に強化材として用いられている炭素繊維は、軽量であるにもかかわらず金属と同等かそれ以上の力学強度を有しており、機体の重量を増加させることなく力学強度を向上できる有用な強化材として利用されている^[11]。

1.2.3 強化材のサイズが複合材料へもたらす影響

以前は加工の簡易性などのメリットから、強化材としてマイクロレベルのサイズの材料を用いることが多かった。しかし、近年ではナノテクノロジー技術の発展により、従来のものよりもさらに小さなナノレベルのサイズの材料を作製することが簡易にできるようになった。これにより、ナノレベルのサイズのものを強化材として用いられた研究が進んできている^[12-16]。強化材がナノレベルサイズであり、母材が高分子である複合材料(コンポジット)を高分子系ナノコンポジットと呼ぶ。ナノメートル (nm) は、 $1 \times 10^{-9} \sim 10^{-6} \text{ m}$ にあたるオーダーで、赤血球や髪の毛のサイズが $1 \times 10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ m}$ のマイクロオーダーであることから、

人間の肉眼では確認できないほど微小な領域となる。

強化材をナノサイズにすると、強化材と母材の界面となる面積が非常に大きくなる。高分子系ナノコンポジットの中でも、母材に結晶性高分子を用いているものは、ナノオーダーの強化材が内部に存在することで結晶核剤として働き、母材の高分子の結晶性に大きな変化を与えることが知られている。通常、高分子鎖は3次元的に自由に存在している。結晶性高分子においてはこの分子鎖が規則正しくパッキングされることにより結晶を作り出す。結晶性高分子内部に異物が存在する場合、異物との間に生じる界面上において分子鎖が並びやすくなるため、結晶成長速度が速くなる。さらに、最終的な結晶量が通常の場合と比較すると多くなり、結晶化度が向上することが知られている^[17-20]。強化材のナノ化により母材との界面の面積が大きくなるということは、この分子鎖の配列による結晶化を促進することに繋がる。このような特徴から、ポリマー系ナノコンポジットの技術は工業的によく用いられており、例えば結晶成長速度がとても遅いポリマーにナノオーダーの強化材を混ぜることで結晶成長速度を加速させ、物性が安定したポリマー材料を生産するといった応用がなされている。

一方、強化材のナノ化は、その複合材料の力学物性に大きく影響を与える。複合材料において、強化材が力学強度を向上させるのは、母材に負荷されている力を強化材が負担してくれるためである。このとき、母材から強化材への力の伝播は、母材と強化材の接触面において生じる。強化材のナノ化は、母材と強化材の接触面を増加することに繋がり、接触面が増加することによって強化材への力の伝播も大きくなる。例えば、スターバースト法という湿式粉碎法により Cellulose ファイバーのサイズを変化させ、強化材として利用した場合、Cellulose ファイバーが微細化されアスペクト比（＝長さ/直径）が高くなるほど、複合材料の力学強度が向上することが報告されている^[21]。また、Tang らの研究においても、微細なナノファイバーを用いるほうがヤング率、引張強度、および貯蔵弾性率の向上に効果を発揮することが報告されている^[22]。

微細な強化材を使用する利点には、結晶核材の働き、力学強度の向上の他に、透明性の維持を可能とすることも挙げられる。強化材のサイズが可視光領域の波長である 380～780 nm 以上のものを用いると、複合材料の内部で強化材が存在することによって光の透過が妨げられることになる。可視光領域よりも小さな強化材を用いることによって、その透明性を低下させずに維持することが可能となる。Tang らの先行研究においても、直径 520 nm のファイバーよりも直径 250 nm のファイバーを強化材として用いるほうが高い透明性を示すことが報告されている^[22]。また、Naganuma らは Epoxy 樹脂へ SiO₂ の粒子を複合化した際の透

明性を評価している^[23]. 粒子の直径がナノオーダーであるとき、複合材料の透明性は粒子直径が小さいほど透明になっていくことが報告されている. 以上の先行研究からも、強化材が小さくなるほど複合材料の透明性も向上することが実験的にも示されている.

1.2.4 強化材の表面状態が複合材料へもたらす影響

近年では複合材料、特に強化材がナノレベルの大きさであるナノコンポジットの分野において、強化材の表面特性が複合材料の物性へ与える影響についての研究が多くなされるようになった. 表面改質の方法としてよく用いられている手法としてはプラズマ処理やシランカップリング剤と呼ばれる接着剤の使用、母材と同様の材料を表面にグラフトする手法など、その方法は多岐にわたる.

複合材料の作製にあたり、力学物性の向上を目的とするのであれば強化材表面と母材の親和性を考慮する必要がある. 1.2.3 で前述したように、母材から強化材への力の伝播は、それらの接触面を介して生じる. 効率的な力の伝播を実現するためには、母材と強化材の間における接着強度を高くする必要がある. 接着強度の向上のためには、強化材の表面に母材と同種の性質を持たせるのが望ましい. Tang らは母材に Poly(vinyl alcohol) (PVA) を用いた際に、強化材として Cellulose acetate および Cellulose のナノファイバーを複合化したときの力学物性を評価している. Cellulose acetate は Cellulose の親水性の要因となるヒドロキシ基をアセチル化することで疎水性にしたものである. 母材の PVA は側鎖にヒドロキシ基を有する親水性材料であり、同じくヒドロキシ基を有する Cellulose のナノファイバーと水素結合を生じるために Cellulose acetate ナノファイバーと比較して強い力学物性を示した^[22]. 母材にポリ乳酸など疎水性材料を用いる場合には、Cellulose のような親水性材料をそのまま強化材として使用したとしても大きな力学物性の向上は見込むことができない. Huda らの研究では、主に繊維を得るために古来より栽培されているケナフと呼ばれる植物を Poly(L-lactide) (PLLA) へ複合化する際にシランカップリング剤の一種である 3-Aminopropyl triethoxysilane (APTES) を用いて表面修飾をおこなっている^[24]. APTES には-NH₂ 末端が存在し、PLLA の主鎖に存在する-COO-と水素結合を生じることができる. APTES は加水分解によりシラノールに変換され、ケナフ表面のヒドロキシ基と脱水縮合により化学結合する. ケナフと化学結合した APS が母材の PLLA と水素結合を組むことにより接着強度が向上し、複合材料の力学物性を向上することが報告されている. また、Li らの研究においては PLLA へ酸化グラフェンを複合化する際に、酸化グラフェンの表面に PLLA をグラフト重合することによりその力学物性を向上させている^[25].

強化材の表面状態は、複合化した際の透明性にも影響があることが報告されている。Tang らは疎水性表面の Cellulose acetate と親水性表面の Cellulose のナノファイバーを作製し、PVA を母材として複合化した際の透明性を測定した。この結果から、母材との親和性の良い表面を有する強化材のほうが透明性を維持することができることが示されている^[22]。また、Polystyrene (PS) を母材としてカーボンナノチューブ (CNT) を複合化する際に、CNT の表面に PS の分子鎖をグラフトすることでその透明性を向上したことを報告した先行研究もある。これらの研究で透明性が向上した要因としては、表面改質によって強化材の分散性が向上するため、また強化材と母材の界面における接着がよくなるために光の散乱の原因となる空隙の量が低下するためであると考察されている。

1.2.5 繊維強化型複合材料の弾性率理論式

多くの繊維強化型複合材料は異方性を有し、方向によって物性が異なる。これまで、さまざまな繊維強化型複合材料について、それらのヤング率を計算するための式が多く提案されてきた。繊維強化型複合材料のヤング率理論式の中で、有名なものとして Cox の式が挙げられる。Cox の式は以下の (1.1) 式で与えられる。

$$E_c = E_f \phi_f F(l/r) C_a + E_m (1 - \phi_f) \quad (1.1)$$

ここで、 $F(l/r)$ は以下の (1.2) 式、(1.3) 式で与えられ、

$$F(l/r) = 1 - \frac{\tanh\left(\frac{\beta}{2} \cdot \frac{l}{r}\right)}{\frac{\beta}{2} \cdot \frac{l}{r}} \quad (1.2)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_m \left(\phi_f^{-\frac{1}{2}} - 1\right)}} \quad (1.3)$$

である。以上の式 (1.1), (1.2), (1.3) において、 E_m と E_f はそれぞれ母材と繊維のヤング率、 ϕ_f はファイバーの体積分率、 G_m は母材のせん断弾性率であり、 l および r はそれぞれファイバーの長さおよび直径を表す。式中の $F(l/r)$ は 0 から 1 の値をとり、ファイバーの長さおよび直径の

比であるアスペクト比($= l/r$) の値が小さいほど 0 に近づき、大きいほど 1 へ漸近する。すなわち、(1.1) 式よりアスペクト比の大きな強化材を用いたほうが、より高ヤング率を有する複合材料が得られることがわかる。実際に、ファイバー含有率を 10 vol%としたときの $F(l/r)$ を算出すると、アスペクト比($= l/r$) の値が 1000 程度のときに 0.999 以上の値となる。

長繊維を用いた複合材料のヤング率の理論式は Halpin-Tsai 式でより正確に与えられる。ここではまず、一軸配向系の複合材料に関する理論式について論じる。一軸配向系とは、Figure 1.8 のように強化材となる繊維が一方方向にのみ異方性を有する場合を示す。縦方向には、複合材料に負荷される張力が繊維と母材を同じひずみだけ引っ張ることになる。それゆえ、繊維が非常に長く連続性を有する場合には、一軸配向系複合材料に関する引張の縦弾性率 E_L は (1.4) 式で正確に与えられる^[26]。

$$E_L = E_m \phi_m + E_f \phi_f \quad (1.4)$$

E_m と E_f はそれぞれ母材と繊維のヤング率、 ϕ_m と ϕ_f はそれぞれ母材と繊維の体積分率を示す。

一方、横弾性率 E_T については、多くの先行研究において計算されてきた。これらの中で最も便利なものは、(1.5) 式に示した Nielsen が修正した Halpin-Tsai 式である。

$$\frac{E_T}{E_m} = \frac{1 + AB\phi_f}{1 - B\psi\phi_f} \quad (1.5)$$

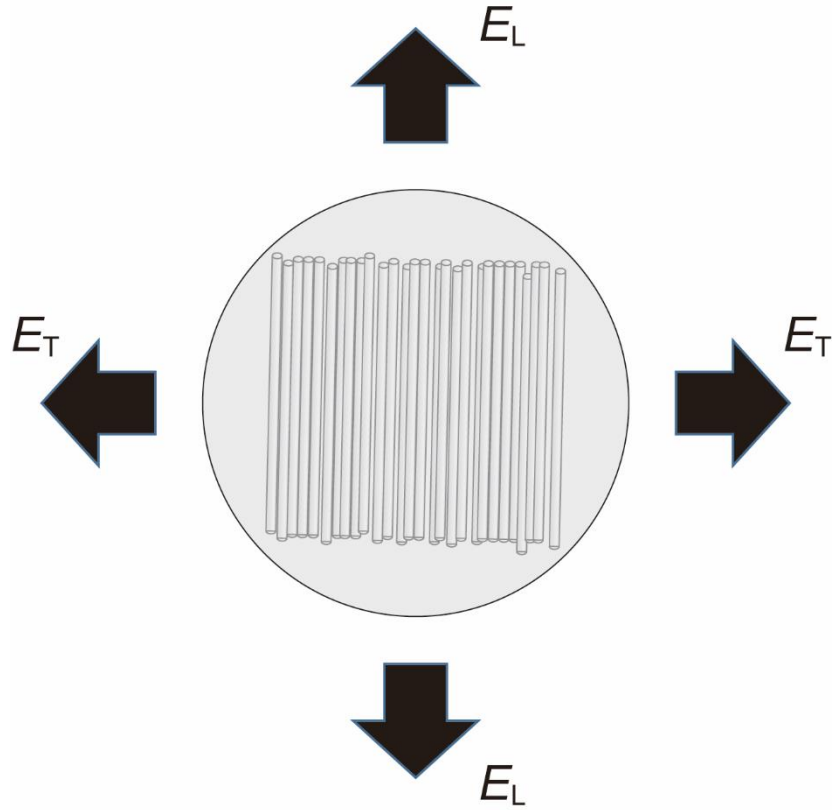


Figure 1.8 Longitudinal elastic modulus (E_L) and transverse elastic modulus (E_T) for composites with uniaxial oriented fibers.

ここで,

$$A = 0.5, \quad B = \frac{E_f/E_m - 1}{E_f/E_m + A} \quad (1.6)$$

$$\psi \approx 1 + \left(\frac{1 - \varphi}{\varphi^2} \right) \phi_m \quad (1.7)$$

以上の式では、係数 ψ は繊維の最大充填分率 φ を考慮に入れている．繊維が一軸方向に立方充填しているときには $\varphi = 0.785$ ，六方充填のときには $\varphi = 0.907$ となるが，一般に φ の値はこれらの限界値の間にあり，ランダム密集充填の $\varphi = 0.820$ に近い値となる．

式 (1.4) および (1.5) は、試料の引張方向が 90° 回転して E_L が E_T になると、ヤング率が劇的に変化することを示している．

一軸配向性の繊維強化型複合材料は、一つの方向においては非常に高いヤング率を有するが、その他の方向においては低いヤング率を示す。実際的な応用においては、一方向のみに大きい応力が作用するように部品を設計することは困難であるため、均等な方向に性能を良くするために、繊維をランダムに配向させるか、または一軸配向した繊維の角度を変えながら積み重ねて積層構造が作られている。このような複合材料は、一つの面内でほとんど等方性となる。ある面内でランダムに配向した長繊維を含有する複合材料は、荷重がこの面内で加えられるとき、どの方向にも高いヤング率を有する。Tsai は、Figure 1.9 のように、ある面内にランダムに配向した繊維を含有する複合材のヤング率を計算するための、簡単な方法を開発した。その式は以下の (1.8) 式に示した通りである。

$$E_{2D} \doteq \frac{3}{8}E_L + \frac{5}{8}E_T \quad (1.8)$$

この式中の縦弾性率 E_L および横弾性率 E_T は、一軸配向性の繊維強化型複合材料から求めた実験値でも、式 (1.4), (1.5) からの計算値でもよい。このとき、横弾性率 E_T を求めるときに用いる式 (1.7) 中の最大充填分率 φ は、繊維のランダム配向を想定した値として $\varphi = 0.52$ となる。

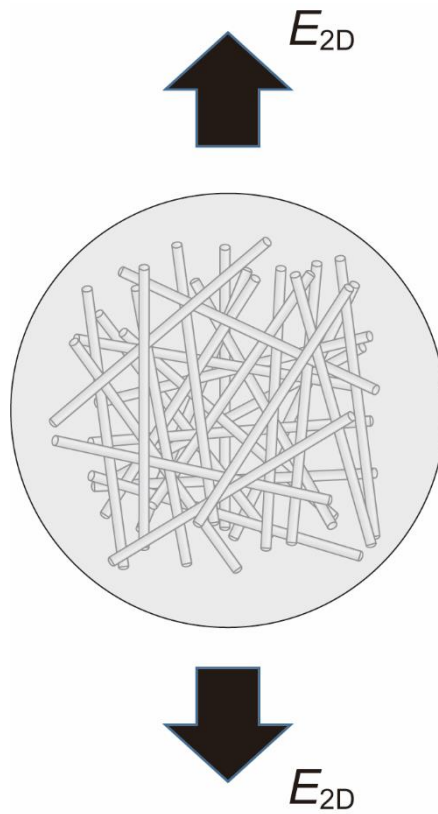


Figure 1.9 Young's modulus for the composites with randomly oriented fibers (E_{2D}).

1.4 Electrospinning 法

1.4.1 Electrospinning 法の概要と歴史

Electrospinning 法とは、静電気力を利用して簡易に高分子をサブミクロンからナノサイズファイバーに加工できる手法である。Electrospinning 装置の概略図を Figure 1.10 に示す。シリンジ内に高分子溶液を封入し、シリンジ針の先端に正電極を取り付け、同じく負電極を取り付けた導電性極板と対面する構造となっている。この両者間に 5~20 kV 程度の高電圧を印加しながら高分子溶液をシリンジから押し出すと、針先から極板に向かって高分子溶液が射出される。射出された高分子溶液は、極板に付着するまでの間に溶媒が揮発していくことで次第に固化していく。極板には溶媒が揮発し、固化したファイバーが付着する。

Electrospinning 法は、現在から 1 世紀以上前の 1902 年に Morton により発案されたといわれている。しかし、当初は顕微鏡技術が未発達であったために、ファイバーを正確に観測することができず、またナノテクノロジーの概念が確立されていなかったこともあり、その有用性は認識されていなかった。

このため、Electrospinning 法はそれほど重要な技術であるとはとらえられず、長い期間注目を浴びることはなかった。Electrospinning 法が再び世に出てきたのは 1934 年から 1944 年にかけて、静電気力を使った高分子繊維の作製方法が登場したのが契機である。これが Electrospinning 法の原型となり、1966 年に Simons が静電氣的紡糸技術を用いた細くて軽量な不織布製造機械の特許を取得した。続いて、1971 年に Baumgarten により静電気力を用いて 50~110 nm のアクリル繊維を紡糸する機械が開発された。その後、Electrospinning 法は簡易にナノオーダーの繊維を作製できる技術として注目を浴びるようになった^[27]。

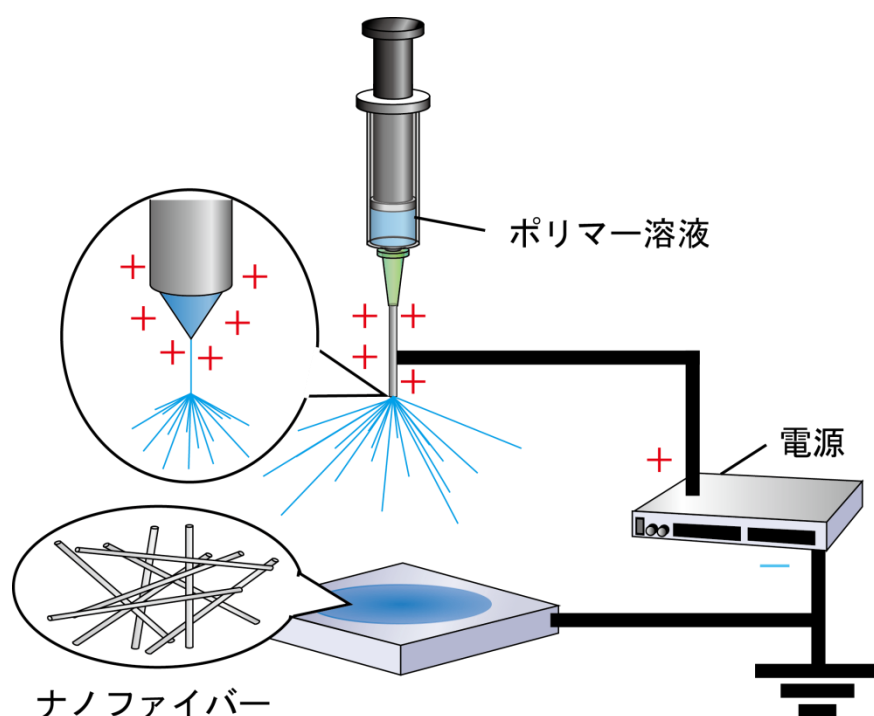


Figure 1.10 Electrospinning method.

1.4.2 Electrospinning 法の原理

Electrospinning 装置は、静電気力を利用して高分子繊維を紡糸する装置である。高分子溶液をシリンジ内に封入し、溶液を押し出ししながら針先に高電圧を印加することで、アースされた極板と呼ばれる導電体に向けて繊維が紡糸される。この紡糸現象を Electrospinning 現象と呼ぶ。以下にその原理の説明をする。

まず、針先への高電圧の印加により、針の先端の液面に正電荷が集まる。一方、極板には反対符号の負電荷が集まる。このため、針先と極板の間に電場が生じ、液体表面に蓄積された電荷と電場の相互作用により、針先の液面が半球状に盛り上がる。より高い電圧を印加すると、テイラーコーンと呼ばれる円錐状の液面が形成される。さらに高い電圧を印加し、電気的な力が液滴の表面張力を上回ると、溶液の一部がテイラーコーンの先端から飛び出し、液滴、もしくはファイバーの形状をとりながら、極板に向けて噴出される。噴出された溶液は強く帯電しているため、電場により極板へ引き寄せられる。このとき、そのサイズは非常に微小で表面積が大きいために、きわめて短時間のうちに高分子溶液の溶媒が蒸発する。そのため、極板には溶媒が蒸発し固化した溶質のみが付着する。このとき、極板には使用する高分子の種類や溶液濃度、溶媒の種類などさまざまな要素を因子として、サブミクロンから

ナノスケールの粒子状、紡錘状、繊維状などの構造をとることが知られている。一般に、分子量が比較的小さい分子は粒子状に、分子量が大きい分子は繊維状になりやすい。また、非晶性高分子を繊維状にすることは難しく、結晶性高分子は繊維状にしやすいことが知られている。これは、分子量が大きく結晶性があるほど、分子鎖の絡まりが多くなりかつ分子鎖の結合が強くなるためであると考えられている。高分子が繊維状に紡糸されている場合は、紡糸初期の高分子が針先から直進する部分 (Straight jet) と、紡糸後期の高分子がさらに細い繊維へと分かれていく部分 (Break point) に分類することができる。この Break point 以降の状態を高速度カメラで観察すると、電気的なイオン風の対流によって、紡糸された高分子が螺旋を描き広がりながら極板に向かう。この様子は Reneker らによって報告されている [28]。

Electrospinning 法は高分子ナノファイバーを簡易的に作製することができる手法であるが、その生成物であるファイバーの形状を決定づけるパラメータは複数にわたる。Electrospinning 法により得られる生成物はファイバーの他に、粒子状や粒子が繊維でつながったようなビーズ状のものが存在する。Electrospinning 中のパラメータを制御することによって、均一かつ微細なナノファイバーの作製条件を最適化することができる。

Electrospinning 法で用いるパラメータは主に装置パラメータと高分子溶液パラメータに大別することができる。これらのパラメータを制御することで、さまざまな種類の高分子をナノファイバー化したという報告がこれまで数多くなされてきた^[29-40]。以下に、Electrospinning 法において生成物であるファイバーの形状に影響を与える特徴的なパラメータについて説明する。

1.4.2.1 高分子溶液パラメータ

高分子溶液の濃度、導電性、および溶媒の揮発性といった高分子溶液の性質は、Electrospinning 法により得られる生成物の形状に大きく影響する。それぞれの高分子溶液パラメータが得られる生成物に与える影響について説明する。

・高分子溶液濃度

高分子溶液濃度は作製される生成物の形状に最も大きく影響する要因である。ファイバーの形状は、Electrospinning 中に噴出するジェットの延伸過程に依存する。ナノファイバーを Electrospinning 法で作製するためには、そのジェットの内部で高分子の分子鎖が絡み合いを生じる必要がある。高分子溶液濃度が低すぎる場合、ジェット中の分子鎖の絡み合いが少

なくなるためにファイバー形状を形成することができず、ジェットは霧状に噴出され生成物は粒子状になる。この現象は **Electrospray** と呼ばれ、高分子ナノ粒子を作製する手法として活用されている^[41, 42]。溶液濃度が増加すると、ジェット中の分子鎖が絡みあうようになり、粒子状からビーズ状へ、さらに濃度が増加するとビーズ状からファイバー状へと生成物の形状が変化していき、直径が均一なファイバーを得られるようになる。一方、溶液濃度が高すぎる場合、高分子溶液の粘度が上昇し高分子溶液が流れにくくなるために、ファイバーの形成が阻害される可能性もある。

高分子溶液濃度が適切な範囲に収まっているとき、均一な直径を有するファイバーを得ることができ、また溶液濃度が高いほうが直径の大きいファイバーを得ることができる。**Beachley** らは **Dichloromethane:Methanol (7:3 wt/wt)** の混合溶媒を用いて 8~20 wt% の溶液濃度の **Polycaprolactone (PCL)** 溶液を調製し、**Electrospinning** 法によって直径が 350~1000 nm の **PCL** ファイバーを作製した^[43]。**Tan** らは **Dichloromethane** と **Pyridine** の混合溶媒を用いて 1.25~4.0 wt% の **Poly(L-lactide) (PLLA)** 溶液を調製し、直径が 50~500 nm の **PLLA** ファイバーを作製している。以上のように、高分子溶液濃度を制御することによって、作製されるファイバーの直径を大きく変化させることができるという報告がこれまでも多くなされている^[38]。

・溶媒の揮発性

溶媒の揮発性はその溶媒の沸点と深く関係している。溶媒の沸点がとて高い場合、**Electrospinning** 法で噴出した高分子溶液の溶媒は、そのジェットが基板に付着するまでの間に十分に揮発することができず、液状で形状を維持できないファイバーを得ることになる。一方で、沸点がとて低い溶媒を用いた場合には、ジェット中の溶媒が早い段階で揮発し、固化してしまうために十分に延伸されないだけでなく、シリンジの針先を詰まらせる原因ともなる^[27]。比較的低い沸点を有する溶媒を用いる必要がある場合、沸点の高い溶媒を加えることにより溶媒の揮発速度をコントロールすることで、ファイバーの作製条件を最適化することが可能である。

・溶媒の導電性

溶媒の導電性を制御することで、**Electrospinning** により噴出したジェットにかかる張力を調整することが可能である。ここでは、誘電率も考慮すべき重要なパラメータとなる。さらに詳しく説明すると、高い誘電率を有する溶媒を用いると、それを用いて調製した高分子溶

液は高い導電性を有することになる。有機または無機の塩、または高い誘電率を有する界面活性剤などを加えることで、高分子溶液の導電性を向上させることができる^[44]。Tan らの研究においては、溶媒の導電性がファイバーの形状に与える影響について報告している^[38]。Poly(L-lactide-co-caprolactone) を溶解させる主な溶媒として Dichloromethane を用い、高分子溶液の導電性を向上させるために *N,N*-dimethylformamide または Pyridine を加えている。その結果、高分子溶液の導電性が 0.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ から 13.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ へ向上することで、ファイバーの直径は 300 nm から 100 nm まで低下した。高い導電率を有する溶液は低い導電性を有する溶液に比較して電荷を運ぶ能力が高い。そのため、高い導電率の溶液からなるジェットは電界中で強い張力によって延伸され、直径の小さなファイバーを得ることができる。一方で、強い電界中においては高い導電率の溶液は安定ではなくなり、ファイバー径がばらつく原因ともなる^[45]。

1.4.2.2 装置パラメータ

Electrospinning およびその生成物に大きく関与する他のパラメータとして、印加電圧、高分子溶液押し出し速度、針-極板間距離などの Electrospinning の装置パラメータが挙げられる。前述の高分子溶液パラメータと比較するとファイバーの直径に大きな影響を与えることはないが、これらのパラメータは射出されるジェットや生成されるファイバーの形状に非常に大きな影響を与える。

・印加電圧

印加電圧を制御することで、射出したジェットの延伸および加速によりファイバーの構造を変化させることができる。低い印加電圧においては、高分子溶液に十分な張力を与えることができず、ジェットを針先から噴出することができない。また、印加電圧が高すぎる場合には、溶液を封入したシリンジ中やシリンジ-極板間において放電現象が生じてしまい危険をとまなう。実際には、おおよそ 5 kV から 20 kV の間で効果的に針先からジェットを射出できる^[46]。弱い電界中においては生成物にビーズ形状が生じる可能性があり、またジェットの形状が不均一になるなどの致命的な問題を生じることがある。これまでなされてきた多くの先行研究において、各々の高分子溶液において適切な電界の強さの範囲があることがわかっている。電界が強すぎる場合も弱すぎる場合も、ビーズ形状の生成物が発生することが明らかになっている^[35, 47]。

- ・ 高分子溶液押出し速度

高分子溶液押出し速度はファイバーの形状と直径に少なからず影響を与えることが知られている^[36, 44, 48]。Megelski らの研究においては Polystyrene (PS) の溶液を用いてその押出し速度を変化させた際のファイバーの直径と構造に与える影響について報告している。0.10 mL/min 以上の押出し速度において、極板に付着するまでの間に溶媒が十分に揮発しなかったために、ビーズ状の生成物が生じることがわかっている。揮発が不十分である場合、ビーズ形状だけでなく、幅が広いリボン状のファイバーも得られることが報告されている^[44]。

- ・ 針-極板間距離

針と極板間の距離は、噴射したジェットが極板へ付着するまでの時間に直接関係してくるため、ファイバーの形状に影響することが知られている。噴射されたジェット中の溶媒は次第に揮発していき、ジェットは液状から固化してファイバーとなる。針-極板間距離のファイバー形状への影響を調査するため、Megelski らは他のパラメータをすべて統一した状態で針と極板間の距離を 5 cm から 35 cm まで変化させた。このとき、距離を 5 cm まで縮めたときに PS ファイバーは延伸されたようなビーズ形状が得られた。この現象は、極板の距離が短いことによりジェットが針と極板間を移動している時間が短く、溶媒の揮発が不十分だったために生じると考えられている^[36]。

1.4.3 ナノファイバー化の利点と応用が期待される分野

Electrospinning 法で作製されるナノファイバーの堆積により得られる不織布は、バルク状の材料にはないさまざまな機能性を有することが知られている。代表的な特徴としては、その多孔性、高比表面積、また分子鎖の配向がもたらす高力学物性などがある。これらの特徴は応用用途によって様々な有用性をもたらすため、工業分野、医療分野など多岐にわたるアプローチによる研究がなされている。

ナノファイバーを応用した利用法の代表的なものとしては、フィルター、化学物質センサーなどのデバイスがある。ナノファイバーの多孔性と高比表面積を利用することで、空気中に存在する粒子や化学物質などを効率的に吸着することが可能となる。

医療分野における応用先としては、ナノファイバー不織布を細胞培養足場として利用する例がある。Electrospinning 法で作製されるナノファイバー不織布は、生体内で細胞を支える骨格となっている細胞外マトリックスと類似した構造を有する。細胞外マトリックスを模擬した細胞足場を Electrospinning 法により作製し、その上に細胞を播種すると、フィルム

上に細胞を播種する場合と比較して、細胞の接着および増殖が進展しやすいことが報告されている。細胞が接着するには接着基板となる足場にまずタンパク質が付着する必要があるが、比表面積が大きくなることによりこのタンパク質が多く付着することが可能となり、このために細胞の接着性が向上すると考えられている。

近年においては、Electrospinning 法で作製したナノファイバーを強化材に利用した複合材料に関する研究が増加している。一方向に延伸されたナノファイバー内では、分子鎖が延伸方向に配向し、また結晶性ポリマーの場合はその配向により分子鎖が配列しやすくなり結晶化度が高くなることから、力学強度が向上することが報告されている。また、Electrospinning 法で作製されたナノファイバーの繊維長は数十 cm～数十 m までであるといわれており、直径が数百 nm 程度のナノファイバーにおいて、そのアスペクト比は $10^7 \sim 10^8$ のオーダーと非常に大きなものとなる。1.2.5 節に記載したように、繊維強化型複合材料の理論において、強化材として用いるナノファイバーのアスペクト比が 1000 以上となったとき、複合材料のヤング率は十分に向上することがわかる。Electrospinning 法で作製したナノファイバーのアスペクト比はそれよりも 10^4 以上大きな値をとるため、ナノファイバーを強化材として利用することの有用性は高いと考えられる。

1.5 本論文の目的

地球温暖化の抑制といった環境的観点から、バイオプラスチックは石油由来である汎用性プラスチックの代替材料としての利用普及が期待されている。一方、バイオプラスチックの力学物性は汎用プラスチックのものと比較して劣っているため、バイオプラスチックの利用普及に向けて、その力学物性を向上させることが課題となっている。繊維強化型複合材料により高分子材料を強化するにあたり、強化材として用いるファイバーのアスペクト比が大きいほど補強効果が高いことに着目し、Electrospinning 法により作製されるナノファイバーをバイオプラスチックの強化材として用いることを検討した。以上より、本論文では Electrospinning 法により作製したナノファイバーを強化材としてバイオプラスチックへ複合化することにより、環境調和型複合材料を開発することを目的とした。

第 1 章では、バイオプラスチックの現状と普及に向けた課題点について述べ、その課題解決に向けて着目したナノファイバーの作製法と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、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 を用いて、Electrospinning 法によるナノファイバー化を検討した。また、バイオプラスチックの一種である Poly(butylene succinate) へ複合化し、その力学物性を評価することで Electrospinning 法により作製したナノファイバーの強化材としての有用性を示した。加えて、ナノファイバーの配向性が複合材料の力学物性に与える影響を解析した。

第 3 章では、Electrospinning 法により得られた CA-NF に対し鹼化処理を施すことにより、化学構造中のアセチル基を水酸基に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。さらに、CA-NF および 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、強化材の化学構造と複合材料の力学物性と透明性の関係について論じた。

第 4 章では、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、PLA 母材へ複合化することにより自己強化型 PLA 複合材料を開発した。まず、Electrospinning 法における紡糸条件を検討し、可視光の波長 (380 nm) 以

下の直径を有する sc-PLA ナノファイバーを作製することを目指した．次に，作製した sc-PLA ナノファイバーを PLA 母材へ複合化することで高強度と高透明性を併せ持つ自己強化型 PLA 複合材料を作製し，その力学物性と透明性について評価した．

最後に，第 5 章では，各章で得られた結果をもとに，本論文を総括した．

第 1 章に関する参考文献

- 1-1. 大島一史, バイオプラスチック技術の最新動向. CMC 出版: **2014**.
- 1-2. Fowler, C. W., MARINE DEBRIS AND NORTHERN FUR SEALS - A CASE-STUDY. *Mar. Pollut. Bull.* **1987**, 18 (6B), 326-335.
- 1-3. Carpenter, E. J.; Anderson, S. J.; Miklas, H. P.; Peck, B. B.; Harvey, G. R., POLYSTYRENE SPHERULES IN COASTAL WATERS. *Science* **1972**, 178 (4062), 749-750.
- 1-4. Carpenter, E. J.; Smith, K. L., PLASTICS ON SARGASSO SEA-SURFACE. *Science* **1972**, 175 (4027), 1240-1241.
- 1-5. Bugoni, L.; Krause, L.; Petry, M. V., Marine debris and human impacts on sea turtles in southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* **2001**, 42 (12), 1330-1334.
- 1-6. Mascarenhas, R.; Santos, R.; Zeppelini, D., Plastic debris ingestion by sea turtle in Paraiba, Brazil. *Mar Pollut Bull* **2004**, 49 (4), 354-5.
- 1-7. Cadee, G. C., Seabirds and floating plastic debris. *Mar. Pollut. Bull.* **2002**, 44 (11), 1294-1295.
- 1-8. Mallory, M. L., Marine plastic debris in northern fulmars from the Canadian high Arctic. *Mar Pollut Bull* **2008**, 56 (8), 1501-4.
- 1-9. Barnes, D. K.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M., Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos Trans R Soc Lond B Biol Sci* **2009**, 364 (1526), 1985-98.
- 1-10. Morschbacker, A., Bio-Ethanol Based Ethylene. *Polymer Reviews* **2009**, 49 (2), 79-84.
- 1-11. Huang, Z. M.; Zhang, Y. Z.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63 (15), 2223-2253.
- 1-12. Amirian, M.; Nabipour Chakoli, A.; Sui, J. H.; Cai, W., Thermo-mechanical properties of MWCNT-g-poly (l-lactide)/poly (l-lactide) nanocomposites. *Polymer Bulletin* **2013**, 70 (10), 2741-2754.
- 1-13. Chen, D.; Wang, R.; Tjiu, W. W.; Liu, T., High performance polyimide composite films prepared by homogeneity reinforcement of electrospun nanofibers. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, 71 (13), 1556-1562.

- 1-14. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Ray, S. S.; Causin, V., Electrospun nylon fibers for the improvement of mechanical properties and for the control of degradation behavior of poly(lactide)-based composites. *J. Mater. Res.* **2012**, 27 (10), 1399-1409.
- 1-15. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Improvement of tensile properties and tuning of the biodegradation behavior of polycaprolactone by addition of electrospun fibers. *Polymer* **2011**, 52 (18), 4054-4060.
- 1-16. Tang, L.-C.; Wan, Y.-J.; Yan, D.; Pei, Y.-B.; Zhao, L.; Li, Y.-B.; Wu, L.-B.; Jiang, J.-X.; Lai, G.-Q., The effect of graphene dispersion on the mechanical properties of graphene/epoxy composites. *Carbon* **2013**, 60, 16-27.
- 1-17. Iwatake, A.; Nogi, M.; Yano, H., Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68 (9), 2103-2106.
- 1-18. Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H., The effect of crystallization of PLA on the thermal and mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced PLA composites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69 (7-8), 1187-1192.
- 1-19. Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H., Thermo-mechanical properties of microfibrillated cellulose-reinforced partially crystallized PLA composites. *Cellulose* **2010**, 17 (4), 771-778.
- 1-20. Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J. F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, 63 (9), 1317-1324.
- 1-21. Oishi, Y.; Nakaya, M.; Matsui, E.; Hotta, A., Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol). *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, 73, 72-79.
- 1-22. Tang, C.; Wu, M.; Wu, Y.; Liu, H., Effects of fiber surface chemistry and size on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with electrospun fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, 42 (9), 1100-1109.
- 1-23. Naganuma, T.; Kagawa, Y., Effect of particle size on the optically transparent nano meter-order glass particle-dispersed epoxy matrix composites. *Compos. Sci. Technol.* **2002**, 62 (9), 1187-1189.
- 1-24. Huda, M. S.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Misra, M., Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers.

- Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68 (2), 424-432.
- 1-25. Li, W.; Xu, Z.; Chen, L.; Shan, M.; Tian, X.; Yang, C.; Lv, H.; Qian, X., A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for PLLA nanocomposites. *Chemical Engineering Journal* **2014**, 237, 291-299.
 - 1-26. Nielsen, L. E., Mechanical properties of polymers and composites / Lawrence E. Nielsen (Monsano Company, St. Louis, Missouri), Robert F. Landel (Jet Propulsion Laboratory, California Insutitute of Tecnology, Pasadena, California). Second edition, revised and expanded.. ed.; Boca Raton : CRC Press, 1994.: Boca Raton, **1994**.
 - 1-27. 山下義裕, エレクトロスピンニング最前線 : ナノファイバー創製への挑戦. 繊維社企画出版: **2017**.
 - 1-28. Reneker, D. H.; Yarin, A. L.; Fong, H.; Koombhongse, S., Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning. *Journal of Applied Physics* **2000**, 87 (9), 4531-4547.
 - 1-29. Liang, D.; Hsiao, B. S.; Chu, B., Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Adv Drug Deliv Rev* **2007**, 59 (14), 1392-412.
 - 1-30. Maeda, T.; Takaesu, K.; Hotta, A., Syndiotactic polypropylene nanofibers obtained from solution electrospinning process at ambient temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133 (13), 43238.
 - 1-31. Nakano, A.; Miki, N.; Hishida, K.; Hotta, A., Solution parameters for the fabrication of thinner silicone fibers by electrospinning. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2012**, 86 (1 Pt 1), 011801.
 - 1-32. Maeda, T.; Hagiwara, K.; Yoshida, S.; Hasebe, T.; Hotta, A., Preparation and Characterization of 2-Methacryloyloxyethyl Phosphorylcholine Polymer Nanofibers Prepared via Electrospinning for Biomedical Materials. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131 (14), 6.
 - 1-33. Huan, S.; Liu, G.; Han, G.; Cheng, W.; Fu, Z.; Wu, Q.; Wang, Q., Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers. *Materials* **2015**, 8 (5), 2718-2734.
 - 1-34. Marsano, E.; Francis, L.; Giunco, F., Polyamide 6 nanofibrous nonwovens via electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 1754-1765.
 - 1-35. Meechaisue, C.; Dubin, R.; Supaphol, P.; Hoven, V. P.; Kohn, J., Electrospun mat of

- tyrosine-derived polycarbonate fibers for potential use as tissue scaffolding material. *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition* **2006**, *17* (9), 1039-1056.
- 1-36. Megelski, S.; Stephens, J. S.; Chase, D. B.; Rabolt, J. F., Micro- and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. *Macromolecules* **2002**, *35* (22), 8456-8466.
 - 1-37. Romo-Uribe, A.; Arizmendi, L.; Romero-Guzman, M. E.; Sepulveda-Guzman, S.; Cruz-Silva, R., Electrospun Nylon Nanofibers as Effective Reinforcement to Polyaniline Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (11), 2502-2508.
 - 1-38. Tan, S. H.; Inai, R.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer* **2005**, *46* (16), 6128-6134.
 - 1-39. Yang, T.; Wu, D.; Lu, L.; Zhou, W.; Zhang, M., Electrospinning of polylactide and its composites with carbon nanotubes. *Polym. Compos.* **2011**, *32* (8), 1280-1288.
 - 1-40. Zhong, S.; Teo, W. E.; Zhu, X.; Beuerman, R. W.; Ramakrishna, S.; Yung, L. Y., An aligned nanofibrous collagen scaffold by electrospinning and its effects on in vitro fibroblast culture. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2006**, *79* (3), 456-63.
 - 1-41. Venugopal, J.; Ramakrishna, S.; Zhang, Y. Z., Electrospun nanofibres: biomedical applications. *Proc. Inst. Mech. Eng. N J. Nanoeng. Nanosys.* **2004**, *218* (1), 35-45.
 - 1-42. Greiner, A.; Wendorff, J. H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46* (30), 5670-703.
 - 1-43. Beachley, V.; Wen, X., Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* **2009**, *29* (3), 663-668.
 - 1-44. Sill, T. J.; von Recum, H. A., Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* **2008**, *29* (13), 1989-2006.
 - 1-45. Hayati, I.; Bailey, A. I.; Tadros, T. F., Investigation into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *117* (1), 205-221.
 - 1-46. Boland, E. D.; Wnek, G. E.; Simpson, D. G.; Pawlowski, K. J.; Bowlin, G. L., Tailoring tissue engineering scaffolds using electrostatic processing techniques: A study of poly(glycolic acid) electrospinning. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **2001**, *38* (12), 1231-1243.

- 1-47. Deitzel, J. M.; Kleinmeyer, J.; Harris, D.; Tan, N. C. B., The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **2001**, *42* (1), 261-272.
- 1-48. Taylor, G., Electrically driven jets. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **1969**, *313* (1515), 453-&.

第2章 Electrospinning 法により作製した Cellulose acetate ナノファイバーを用いた Poly(butylene succinate) 複合材料

2.1 研究背景と目的

昨今の環境への意識の高まりとともに、学術的・工業的な分野において低環境負荷材料を開発する必要性が高まってきている^[1]。これまで社会で利用されてきた石油由来のプラスチックは、二酸化炭素排出による地球温暖化などの環境問題をもたらしてしまうため、バイオプラスチックの開発や、その物性の改善が求められている。Poly(butylene succinate) (PBS) はバイオプラスチックの一種であり、その生分解性、成型加工性、および再生可能資源から合成可能であることから大きな注目を集めている。PBS は、現在広く用いられている Polyethylene (PE) や Polypropylene (PP) と同様の、大変優れた熱成型加工性を有している^[2-5]。さらに、近年においては、PBS を構成する二つのモノマーである 1,4-butanediol および Succinic acid を再生可能資源から合成することが可能となってきた^[6,7]。Tachibana らは、非可食の農業廃棄物から得られる Furfural を用いることで、石油由来の原料を用いることなく再生可能資源のみから PBS を合成可能であることを報告している^[8]。タイの PTT MCC Biochem Co., Ltd. は三菱ケミカルと共に、完全に再生可能資源由来の PBS を共同開発し、産業用プラスチックとしての販売を始めている^[9]。以上のように、PBS は PE や PP といった石油由来プラスチックの代替として大変有用視されているバイオプラスチックである。一方で、工業的な用途のための材料として用いるには PBS の力学物性は十分ではなく、利用用途の幅を狭めている^[10-13]。

高分子材料の力学物性の向上のために、高分子中へのナノファイバーの複合化は効果的な手法の一つである^[14, 15]。ナノファイバーは非常に高いアスペクト比 (= 長さ/直径) を有

しており、これは得られる複合材料の機能性、特に力学物性の向上に大きく寄与することが知られている。連続性のある長繊維を複合化した複合材料は、粒子や短繊維などを複合化した場合と比較すると、優れた補強効果をもたらすことが知られている^[16]。このような高いアスペクト比を有するナノファイバーを強化材として用いる最大の利点の一つは、ナノファイバー内で分子鎖の配向が生じていることでもたらされる高い力学物性である。ナノファイバーの直径が小さいほど、分子鎖の配向性は向上していき、結果として高い力学物性が発現される。さらに、ファイバーのアスペクト比が高い場合、強化材のファイバーと母材との間での界面の比表面積が高くなるために、ファイバーと母材の接着性が向上することも利点の一つである。ナノファイバーの高比表面積は、軟質な母材から高強度を有するナノファイバーへの効果的な応力伝達を実現し、かつ複合材料中において効果的に応力分散を実現するにあたり非常に重要な要素である。特に、高分子のナノファイバーは極度に長く、直径を小さくすることが可能であり、アスペクト比を大きく増加させることが比較的容易である。特に、高ヤング率を有する配向した高分子ファイバーは、軟質な母材を高強度化するにあたり大変素晴らしい補強効果を示す^[17, 18]。

高分子のナノファイバーは **Electrospinning** 法によって簡易に作製することが可能である。**Electrospinning** 法は、マイクロオーダーからナノオーダーの直径を有する高分子ファイバーを作製できる有効な手法である。高電圧を高分子溶液に印加することによって、連続性のある長繊維を得ることができる。加えて、**Electrospinning** 法を実施する際に高速回転する円筒状コレクターを用いることによって、配向化したナノファイバーを得ることも可能である。このような異方性を有するナノファイバーを複合化することによって、力学物性を向上した異方性を有する複合材料を作製することができる。

本研究においては、非配向 (**Random**) および配向 (**Aligned**) **Cellulose acetate (CA)** ナノファイバー (**CA-NF**) を **Electrospinning** 法により作製し、それぞれを強化材として **PBS** 母材へ複合化することで、**PBS** の力学物性の向上を試みた。**CA** は **Cellulose** 誘導体の一種であり、高強度を有する反面、熱成型が困難なバイオプラスチックである。一方、有機溶媒への高い溶解性を有するため、その溶液から繊維を紡糸可能である^[19-21]。**CA-NF** の作製のため、**Electrospinning** 法における作製条件を最適化し、その後回転コレクターを用いることで **Random CA-NF** および **Aligned CA-NF** を作製した。**Random CA-NF** を複合化した **PBS** 複合材料 (**r-CA/PBS**) および **Aligned CA-NF** を複合化した **PBS** 複合材料 (**a-CA/PBS**) を加熱圧縮成型法を用いて作製した。**CA-NF** と **PBS** 母材の親和性は走査型電子顕微鏡 (**SEM**) を用いた破断面解析により評価し、最後に複合材料の力学物性を静的引張試験により評価した。

2.2 試料作製および測定方法

2.2.1 試料

Cellulose acetate (CA, $M_n = 30$ kg/mol, アセチル化度 39.8%) は Sigma-Aldrich 社製のものを
用いた. Poly(butylene succinate) (PBS, Bionolle #1020, $M_n = 1.4 \times 10^2$ kg/mol) は昭和電工株式
会社製のものをを用いた. CA および PBS の化学構造式を Figure 2.1 に示す. Acetone および
N,N-dimethylformamide (DMF) は和光純正試薬株式会社製のものをを用いた.

2.2.2 Cellulose-acetate nanofibers (CA-NF) の作製

Electrospinning 法による CA-NF の作製法について Figure 2.2 (a) に示す. 始めに,
Acetone/DMF (6/4 wt/wt) を混合溶媒として CA 溶液の調製をおこなった. CA 溶液は常温で
1 h 攪拌することにより, CA を完全に溶解させ, ステンレス針 (23 gauge) を付けたシリン
ジに封入した. 正電極をシリンジの針先へ取り付け, Electrospinning 装置 (1639, 井本製作
所) を用いて高電圧を印加することにより CA-NF を作製した. 作製条件は, 常温常圧下
において印加電圧 12.0 kV, 溶液押し出し速度 0.6 mL/h, 針-極板間距離 15 cm とした. このと
き, CA 溶液の溶質濃度をパラメータとして変化させ, CA-NF ナノファイバーの作製条件の
最適化を実施した.

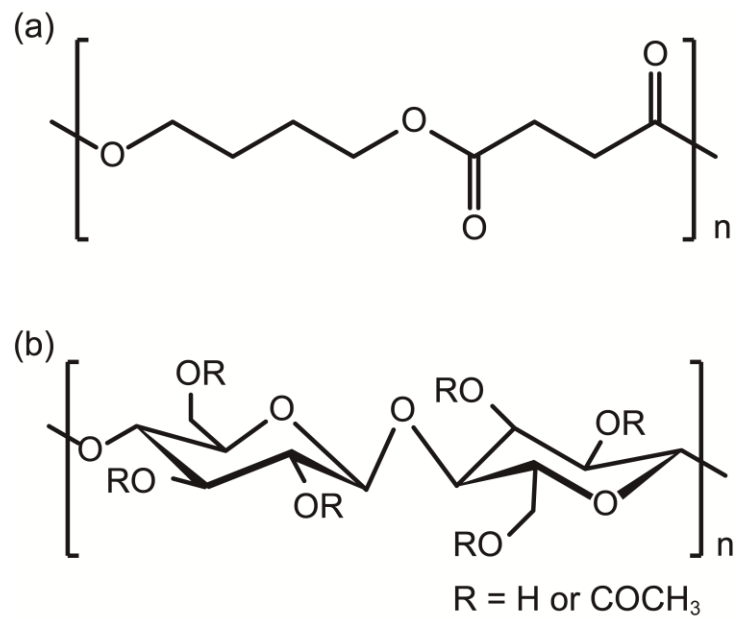


Figure 2.1 Chemical structures of (a) poly(butylene succinate) and (b) cellulose acetate.

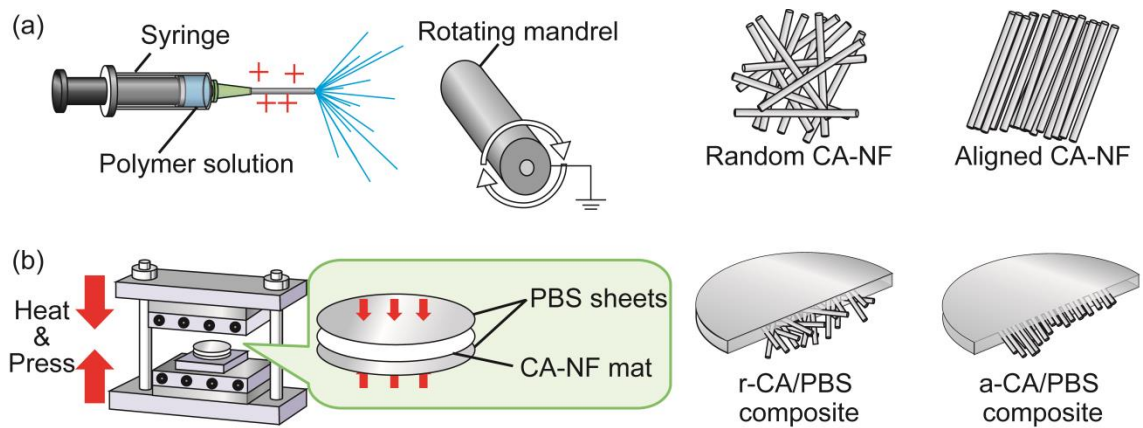


Figure 2.2 (a) Electrospinning setup for the fabrication of CA-NF and (b) compression molding for the fabrication of CA/PBS composites.

2.2.3 CA-NF への配向性付与

Electrospinning 法によるナノファイバー作製時に高速回転コレクターを用いることによって、CA-NF へ配向性を付与できるか検討した。このとき、高速回転コレクターの回転速度を 0~500 m/min まで変化させ、回転速度と CA-NF の配向性の関係について評価した。

配向性がランダムな CA-NF (Random CA-NF) および配向性を有する CA-NF (Aligned CA-NF) をそれぞれ回転コレクター速度 0 m/min と 430 m/min の条件で作製し、強化材として用いた。作製された CA-NF は 50°C、真空中において一晩乾燥させることで、残留溶媒を完全に除去した後に構造解析および複合化に用いた。

CA-NF の配向性評価に用いるヒストグラムの作成方法を Figure 2.3 に示す。まず、適当な基準線をナノファイバーの SEM 画像に与え、基準線とナノファイバーのなす角度 ($0^\circ < \theta < 180^\circ$) を測定する。その後、測定した角度から最頻値 θ_{mode} を算出する。この最頻値 θ_{mode} がナノファイバーの配向方向を示す。測定した角度から $\theta - \theta_{\text{mode}}$ を算出すると、得られるヒストグラムは Figure 2.3 に示すように、最頻値を 0 とするグラフに書き換えることができる。

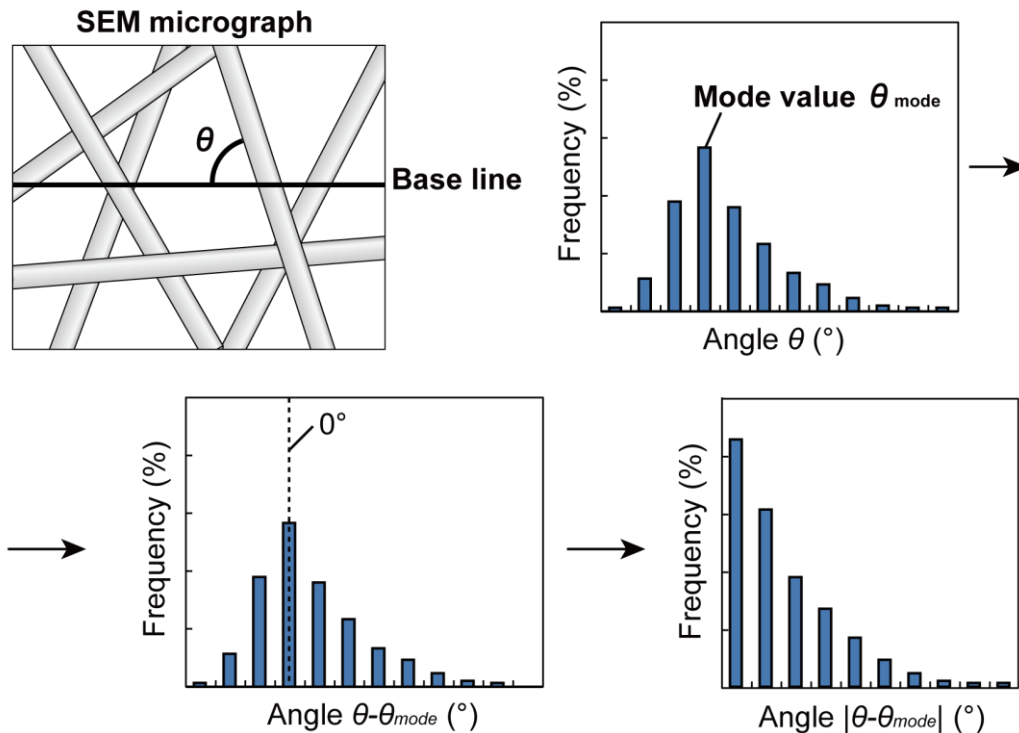


Figure 2.3 The process for making the fiber-angle histograms of aligned CA-NF fabricated by using a rotating collector.

ファイバーのなす角度は $\theta - \theta_{\text{mode}} = a$ のとき、および $\theta - \theta_{\text{mode}} = -a$ のときは同等の意味を有するとみなすことができるため、 $\theta - \theta_{\text{mode}}$ の絶対値をとることによってナノファイバーの配向性を評価するためのヒストグラムを作成した。

2.2.4 CA/PBS 複合材料の作製

加熱圧縮成型法による CA/PBS 複合材料の作製方法を Figure 2.2 (b) に示す。2 枚の PBS フィルムの間に CA-NF を挟み込み、5 MPa, 140 °C の条件で加熱圧縮成型を実施した。加熱により融解した PBS が CA-NF 間の空隙に浸透することにより、CA/PBS 複合材料を作製できる。得られた全てのサンプルは、加熱圧縮成型直後に 0 °C の冷水に投入することによって急冷し、CA/PBS 複合材料のフィルムを得た。CA/PBS 複合材料のナノファイバー含有率は 0~15 wt% まで変化させた。Random CA-NF を用いた PBS 複合材料を r-CA/PBS, Aligned CA-NF を用いた PBS 複合材料を a-CA/PBS と表記する。

2.2.5 CA-NF および CA/PBS 複合材料の構造解析

CA-NF および CA/PBS 複合材料の構造解析のため、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7600F, 日本電子株式会社) を用いてそれぞれの SEM 画像を得た。このとき、加速電圧を 5 kV とし、すべてのサンプルは観察前にオスミウムコート処理を 15 s おこなった。Electrospinning 法により作製した CA-NF については、ファイバー直径、配向性、およびファイバー表面の構造を得られた SEM 画像を解析することによって評価した。画像解析には Image J (ver. 1.47) を用い、150 点以上の箇所を計測した。CA/PBS 複合材料については、液体窒素に 30 min 浸漬して凍結させ、その後サンプルを破断させることで破面を作製した。SEM により破面を観察することにより、CA/PBS 複合材料の構造を解析した。

2.2.6 CA/PBS 複合材料の熱物性評価

CA/PBS 複合材料の熱物性を評価するため、示差走査熱量測定 (DSC, DSC822, Mettler Toledo 株式会社) を用いた。約 10 mg のサンプルをアルミニウムパンに封入し、測定に用いた。昇温速度は 10 °C/min とし、25~150 °C まで昇温することで、サンプルの融点および融解吸熱量を測定した。

2.2.7 CA/PBS 複合材料の力学物性評価

CA/PBS 複合材料の力学物性を評価するため、オートグラフ精密万能試験機 (AG-50NIS MS, 島津製作所) を用いて静的引張試験をおこなった。CA/PBS 複合材料は $16.5\text{ mm} \times 3\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ のダンベル片に切り出し、試験に用いた。a-CA/PBS の試験片を作製する際には、CA-NF の水平方向 (a-CA/PBS (Horizontal)), および垂直方向 (a-CA/PBS (Vertical)) に試料を切り出して用いた。ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ とした。得られた応力ひずみ線図より、ヤング率, 引張強度, 破断ひずみを算出し, CA-NF の配向性の有無およびナノファイバー含有率の力学物性への影響を評価した。

2.3 結果および考察

2.3.1 Electrospinning 法により作製した CA-NF の構造

Electrospinning 法によるナノファイバーの作製において、用いる高分子溶液の溶質濃度と得られるファイバー構造の関係は、数多くの高分子材料について広く報告がされている^[22-25]。Electrospinning 法により得られる形状は、一般的に高分子溶液の溶質濃度増加にともない、球状、ビーズ状、均一なファイバー構造、不均一なファイバー構造というように変化していく。Electrospinning 法では、高電圧の印加により高分子溶液を一方向へ延伸することでファイバーが形成される。そのため、連続性のあるナノファイバーを得るためには、噴出され引き伸ばされたジェット内部において高分子鎖が絡み合いを生じる必要がある。溶液の溶質濃度が極端に低い場合、ジェット内部で高分子鎖の絡み合いが足りず、高分子溶液が霧状に噴出することでファイバー形状ではなく球状の構造が形成される^[26, 27]。溶質濃度の増加にともない、次第に高分子溶液中で高分子鎖が絡み合いを生じるようになり、形成される構造がビーズ状からファイバー状へ変化し始める。さらに溶質濃度を増加することで、均一かつ平滑な表面を有するファイバーを得ることができる。一方、極端に高い溶質濃度のものを用いた場合、高分子溶液の粘性が高くなり流動性が低下するために、不均一なファイバーの形成などの副生成物が生じるようになる。

本研究では、Electrospinning 法によって均一な直径を有する CA-NF を作製するため、CA 溶液の溶質濃度をパラメータとして条件選定をおこなった。異なる溶質濃度を有する CA 溶液から作製された構造の SEM 画像を Figure 2.4 に示す。この結果より、CA 溶液の溶質濃度がビーズの形成、ビーズの密度やファイバーの均一性といった生成物の構造に大きな影響を有していることが明らかになった。溶質濃度が 15 wt% のとき、生成物にはビーズ構造が形成された。溶質濃度を増加させていくと、ビーズ構造の形成は次第に抑制されていき、溶質濃度 20 wt% のときに均一な直径を有する CA-NF を得られるようになった。一方で、溶質濃度を 25 wt% まで増加させた場合には不均一構造を有するファイバー構造が形成されることが明らかとなった。

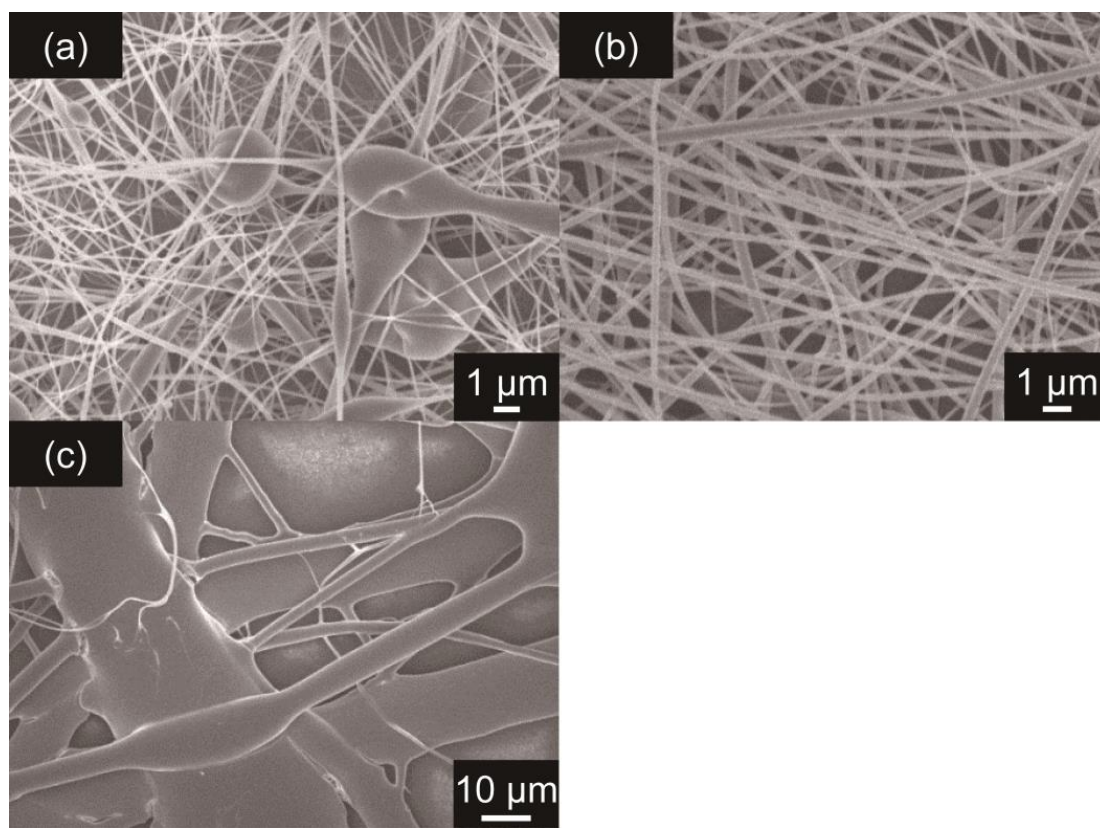


Figure 2.4 SEM micrographs of electrospun CA fibers obtained from several CA solutions with the solute concentrations of (a) 15 wt%, (b) 20 wt%, and (c) 25 wt%.

2.3.2 高速回転コレクターを用いた CA-NF への配向性付与

Electrospinning 法によって CA-NF を作製する際、回転コレクターの回転速度を変化させた際の CA-NF の配向性について評価した。Figure 2.5 に回転コレクターの回転速度を変化させた際の CA-NF の SEM 画像および配向角のヒストグラムを示す。回転速度が 220 m/min 以下のとき、CA-NF は配向性を有さずにランダムに存在した。回転速度を増加させるにつれ、CA-NF は次第に配向するようになった。回転速度が 430 m/min のとき、CA-NF は明確な配向性を示した。ファイバーの配向性への回転速度の影響は、他の先行研究においても報告されている。Wu らは、Electrospinning 法において噴出するジェットが回転コレクターの表面速度と一致するとファイバーの配向が生じると推測している^[28]。実際には、ファイバーに配向性を付与できる回転速度の閾値は、用いる高分子溶液の種類や Electrospinning 法の装置パラメータなどの系によって異なる。いくつかの研究グループにおいては~280 m/min において配向化が生じることが報告されているが^[29, 30]、他の研究グループではファイバーの配向化を生じさせるためには 600 m/min もの速度を必要とすると報告されている^[31]。本研究においては、CA-NF の配向化に必要な回転速度の閾値は 430 m/min であり、先行研究で報告された閾値の間程度の値となった。

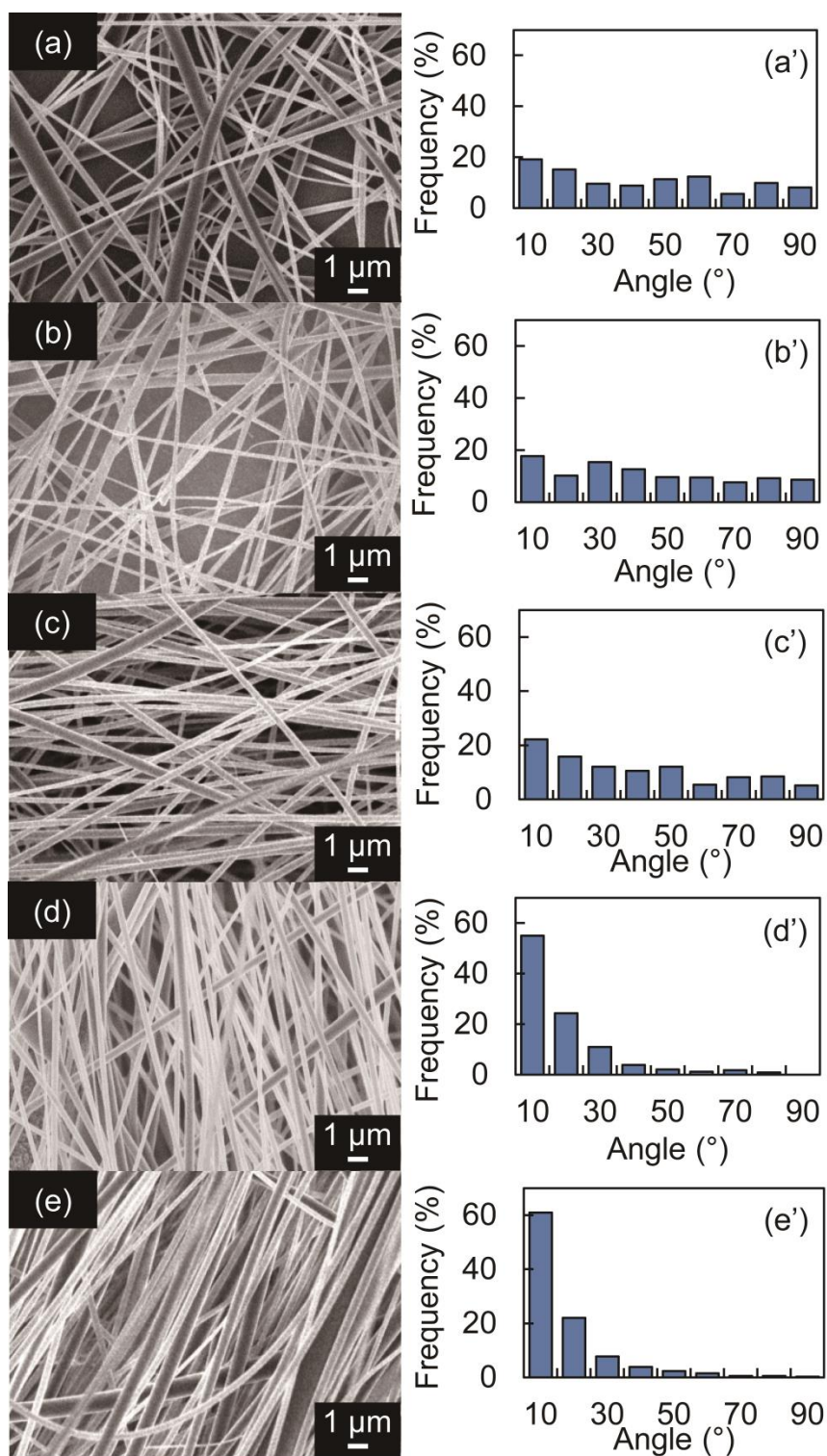


Figure 2.5 SEM micrographs of aligned CA-NF with the fiber-angle histograms using a rotating collector at the rotating speeds of (a) 0 m/min, (b) 220 m/min, (c) 340 m/min, (d) 430 m/min, and (e) 500 m/min.

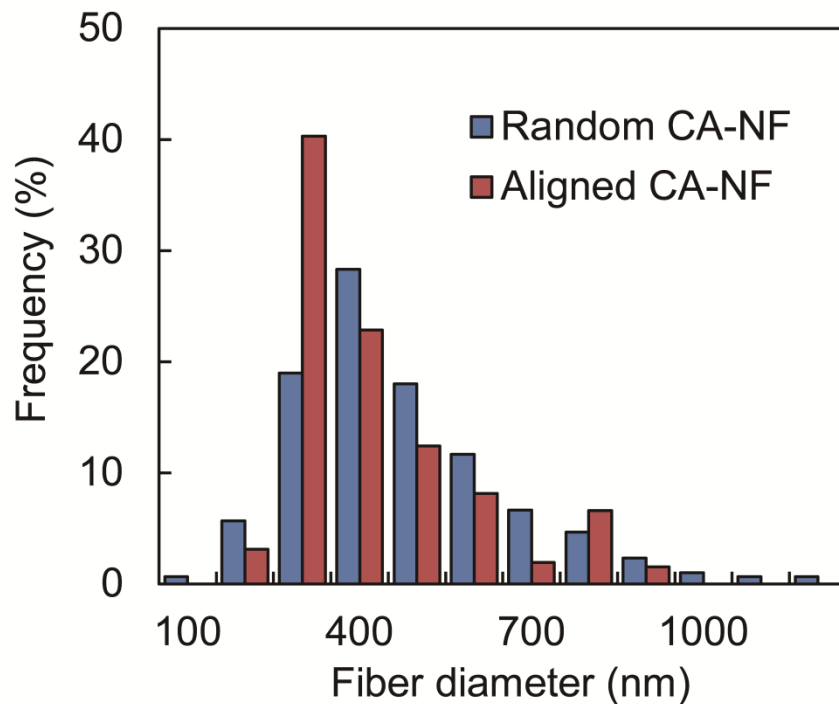


Figure 2.6 Histogram of the fiber diameter of random CA-NF and aligned CA-NF.

また、この配向化過程において CA-NF のファイバー直径にも影響を与えることがわかった。Figure 2.6 に Random CA-NF および Aligned CA-NF のファイバー直径のヒストグラムを示す。Aligned CA-NF のファイバー直径は、Random CA-NF と比較して低下していることがわかった。実際、Random CA-NF のファイバー直径の平均値は~430 nm であるのに対し、Aligned CA-NF の平均値は~400 nm であった。これは、Electrospinning 法で CA-NF を紡糸する際に高速回転コレクターを用いることで、CA-NF がコレクターに付着するときにさらにファイバーが延伸されるためであると考えられる。

2.3.3 CA/PBS 複合材料の構造解析

作製した r-CA/PBS 複合材料、a-CA/PBS 複合材料の内部構造を解析するために、それぞれのサンプルの破断面を SEM により観察した。Figure 2.7 に pure PBS フィルム、r-CA/PBS および a-CA/PBS 複合材料の破断面の SEM 画像を示す。Figure 2.7 (a), (b) において、pure PBS の破断面は平滑であり、内部に繊維構造は見られなかった。Figure 2.7 (c), (d) において

は、r-CA/PBS 複合材料の内部に直径~400 nm の繊維状構造が見られた。これらの結果はファイバーの形状を維持したまま、CA-NF を PBS へ複合化できたことを明確に示している。複合材料中におけるナノファイバーと母材の親和性についての評価は、複合材料の破断面を SEM で解析することにより、多くの先行研究で行われてきた^[12, 14, 15, 18, 32-46]。母材とファイバーの親和性が良好でない場合、母材とナノファイバーの間では界面剥離による隙間やナノファイバーの引き抜けが生じるため、母材とナノファイバー間において黒い線のように界面が明確に観察されたり、ファイバーの引き抜け穴を見ることができる。一方、母材とナノファイバー間の親和性が良い複合材料においては、上記のような界面剥離やナノファイバーの引き抜けが見られないために、SEM による解析をおこなったときにその界面は不鮮明に観察される。本研究においても、CA-NF と PBS の界面における境界が不鮮明であることから、CA-NF と PBS が非常に良い接着を有していることが示唆される。Figure 2.7 (e), (f) には、ファイバー方向に垂直および平行に試料を破断させた際の a-CA/PBS 複合材料の破断面を示す。Figure 2.7 (e) においては、r-CA/PBS 複合材料と比較すると、破断面に対し垂直に存在し、かつ複合材料の破断面において破壊されたナノファイバーの末端が多く見られる。一方、Figure 2.7 (f) においては、CA-NF は破断面に対して平行に存在している様子が確認された。これらの結果から、配向化された CA-NF は、複合化後においても配向性を維持したまま PBS へ複合化できることが示された。

先行研究において、Cellulose diacetate (CDA) と PBS の親和性について、ブレンドの系を用いて調査されている。Zhou らは PBS のカルボニル基と CDA の水酸基の間において相互作用が働くと考察しており、この相互作用は水素結合によるものであると推察している^[13]。彼らは、この水素結合の存在が CDA と PBS の良い親和性をもたらす要因であると考えている。本研究においても、CA/PBS 複合材料において、CA-NF と PBS の親和性が良かった要因は同様の理由からであると考えられる。

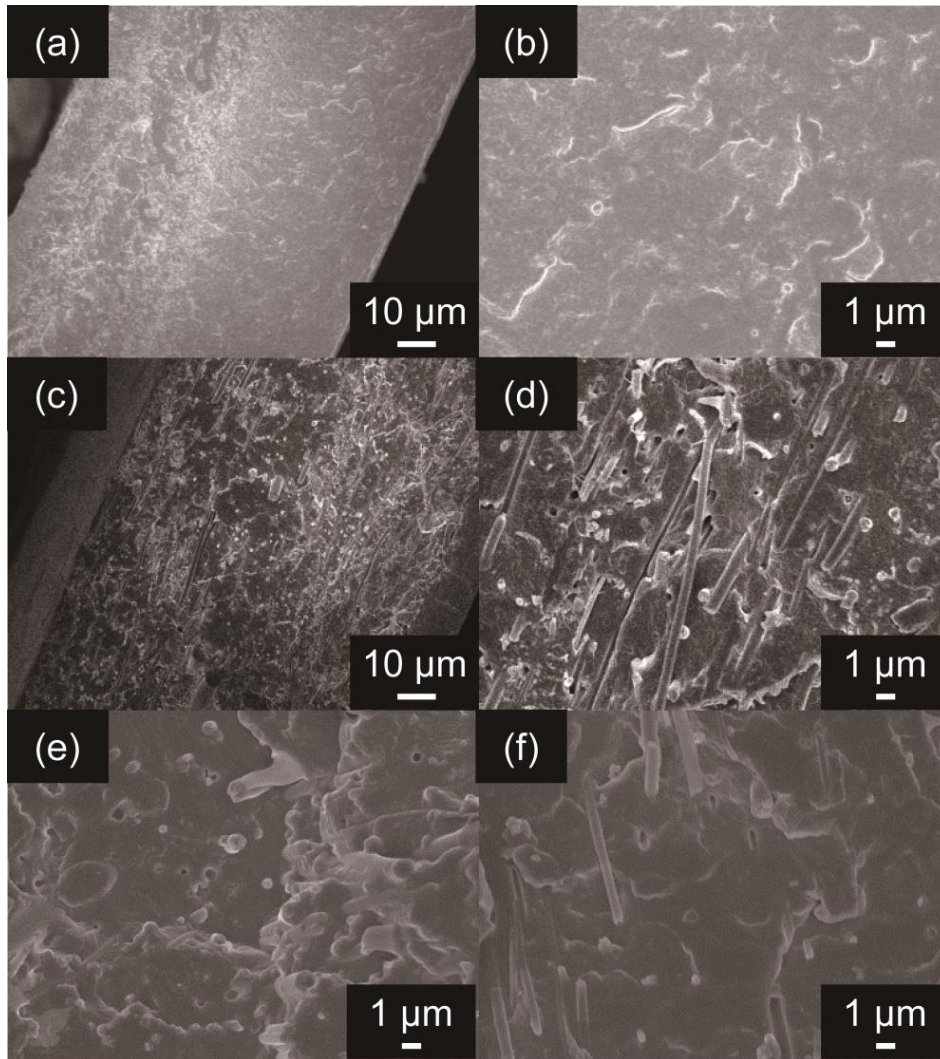


Figure 2.7 Cross-sectional SEM micrographs: pure PBS films magnified at (a) x1000 and (b) x5000, r-CA/PBS composite films at (c) x1000 and (d) x5000, and a-CA/PBS composite films sectioned (e) perpendicular and (f) parallel to the direction of the nanofibers.

2.3.4 CA/PBS 複合材料の熱物性評価

PBS は結晶性高分子であることから、その力学物性は結晶構造に大きく関係している。PBS 母材へ CA-NF を複合化することによる結晶性への影響を評価するために、DSC 測定を実施し、複合化によって生じる結晶化度の差異を評価した。Figure 2.8 には pure PBS、およびファイバー含有率を 15 wt%のときの r-CA/PBS、a-CA/PBS 複合材料の DSC 曲線を示す。これらの DSC 曲線は、同様のピークを有していることから、各サンプルの融点はほぼ同等で、 $\sim 116^{\circ}\text{C}$ であることが示された。pure PBS および CA/PBS 複合材料の結晶化度は下記の (2.1) 式より算出した。

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (2.1)$$

ここで、 ΔH_m は DSC 曲線より得られた融解エンタルピーであり、 ΔH_0 は PBS の結晶の融解エンタルピー (200 J/g) である^[47-49]。Table 2.1 に示したように、CA-NF を複合化した後においても、CA/PBS 複合材料の結晶化度は pure PBS のものと同等で 30%程度であった。CA-NF の複合化によって結晶化度に変化がなかったことから、複合材料の力学物性へ結晶性の影響はなく、CA-NF の補強効果のみによって力学物性が向上したことがわかった。

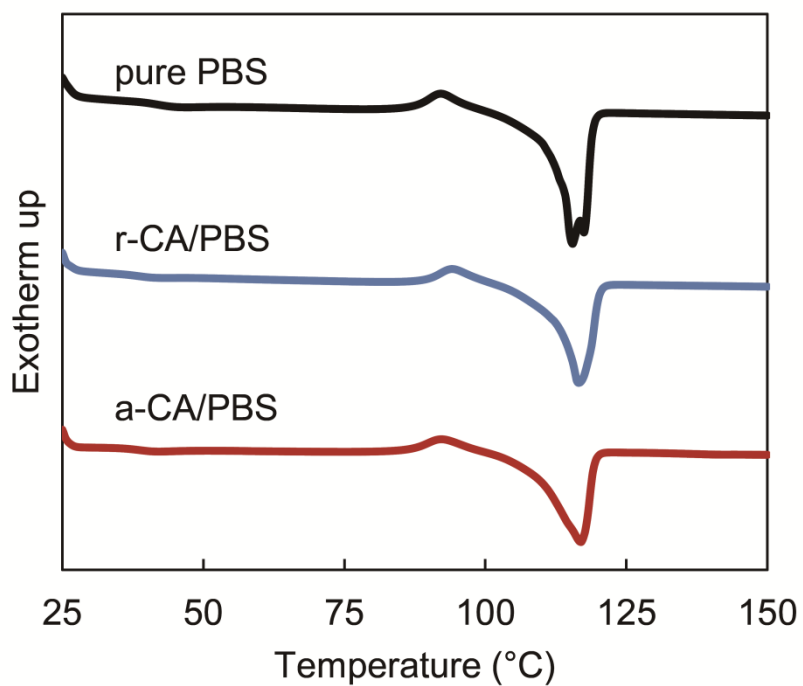


Figure 2.8 DSC results of the pure PBS, the r-CA/PBS, and the a-CA/PBS. Both composites were at the fiber concentration of 15 wt%.

Table 2.1 Melting points and crystallinity of pure PBS and CA/PBS composites measured by DSC.

Sample		T_m (°C)	X_c (%)
pure PBS		115.5 ± 0.1	29.7 ± 0.4
r-CA/PBS	5 wt%	116.8 ± 0.4	30.3 ± 0.5
	10 wt%	116.6 ± 0.6	30.2 ± 0.8
	15 wt%	116.9 ± 0.6	29.6 ± 0.2
	5 wt%	116.3 ± 0.1	30.3 ± 0.4
a-CA/PBS	10 wt%	117.5 ± 2.1	29.7 ± 0.2
	15 wt%	117.6 ± 0.8	29.1 ± 1.0

2.3.5 CA/PBS 複合材料の力学物性評価

CA/PBS 複合材料において、ナノファイバーの配向性および CA-NF の含有率が力学物性へ与える影響を解析するために、静的引張試験を実施した。Figure 2.9 に示したように、Random CA-NF および Aligned CA-NF はどちらも PBS の強化材として有用であり、またナノファイバーの配向性が補強効果に大きく影響することがわかった。pure PBS および CA-NF 含有率 15 wt% の CA/PBS 複合材料の代表的な応力ひずみ線図を Figure 2.9 (a) に示す。複合材料のヤング率は pure PBS よりも高い値を示し、破断ひずみはナノファイバーの複合化により低下したことがわかる。加えて、pure PBS においては、ひずみが 20% を越えたところからオスシレーション現象が観測された (Figure 2.10)。これは、Syndiotactic polypropylene (sPP) や、Poly(ethylene terephthalate) (PET) などにおいても頻繁にみられる現象である^[50, 51]。

引張強度は、応力ひずみ線図の中で最大の応力を示す。Figure 2.9 (a) の中では、降伏後に応力が低下する、もしくは降伏点において試料が破断することから、引張強度の値と降伏点の位置が一致している。Figure 2.9 (b) には、ナノファイバー含有率を変化させた際の r-CA/PBS, a-CA/PBS の引張強度を示す。pure PBS の引張強度は 23 MPa である。r-CA/PBS 複合材料について、その引張強度はナノファイバー含有率にかかわらず 30 MPa 程度で一定となった。一方、10 wt% 以下においては、ナノファイバー含有率の増加にともなって a-CA/PBS (horizontal) の引張強度が増加していく傾向が見られた。10 wt% 以上においては、a-CA/PBS (Horizontal) の引張強度は 34 MPa 程度で一定となった。この値は、pure PBS のものと比較して 1.5 倍ほど高い値である。一方で、ナノファイバー含有率が 10 wt% 以下のとき、a-CA/PBS (Vertical) の引張強度はナノファイバー含有率の増加とともに低下していく傾向を示し、その値は 10 wt% で 17 MPa 程度まで減少した。また、試料がどの時点で降伏するかという評価は、引張時の自由体積変化を測定することで可能である。高分子材料の降伏点に関する自由体積理論は、ガラス状態における自由体積が、材料への応力負荷により増加することでガラス転移点と同じ自由体積となったときに降伏が生じるという理論である。高分子材料の自由体積は、そのガラス転移温度以上において急激に増加するようになる。これは、ガラス転移温度を迎えることにより分子鎖の運動性が増加することに起因する。引張過程における降伏は、高分子材料中のせん断応力方向に沿って分子鎖の一部が移動することから始まる。つまりは、応力負荷により自由体積が増加し、ガラス転移点と同じ状態の自由体積となったとき、その分子鎖の運動性がガラス転移点と同等なものとなると考えることができ、結果と

して材料中で分子鎖の移動が生じるようになることで降伏が開始すると考えられる。一方、本論文中においては自由体積を測定できる陽電子消滅法を利用することができず、測定するまでは至らなかった。

Figure 2.8 (c) には r-CA/PBS, a-CA/PBS の破断ひずみの結果を示す。複合材料の破断ひずみは、ナノファイバーの配向性の有無およびその方向にかかわらず CA-NF を 2 wt% 複合化するだけで 50% からおよそ 15% 程度まで急激に低下した。その後、破断ひずみはナノファイバー含有率の増加とともに 7% 程度まで徐々に減少を続けた。このような急激な破断ひずみの減少は、Electrospinning 法により作製したナノファイバーを強化材として用いた複合材料に関する先行研究においてもよく見られている現象である^[17, 18, 40, 52]。これらの複合材料における破断ひずみの低下の要因は、ナノファイバーが比較的脆性な特徴を有しているためである。応力がサンプルに負荷されたとき、強化材として複合化されたナノファイバーは、複合材料内部で母材より先に破断する。これにより、複合材料内には空隙が生じ、母材が破断していく起点となる。Figure 2.9 (a) に示したように、CA film の破断ひずみはおよそ 6% である。ナノファイバーを複合化した複合材料の破断ひずみは、その強化材の破断ひずみに依存するために、このような急激な破断ひずみの低下がみられたと考えられる。

Figure 2.9 (d) には r-CA/PBS, a-CA/PBS のヤング率の結果を示す。pure PBS のヤング率は 320 MPa であった。r-CA/PBS のヤング率は、ナノファイバー含有率の増加とともに線形に向上していき、ナノファイバー含有率が 15 wt% のときにおいて ~600 MPa と、pure PBS のおよそ 1.9 倍の値まで向上した。a-CA/PBS 複合材料 (Horizontal) のヤング率も同様に、ナノファイバー含有率の増加とともに線形に向上していき、ナノファイバー含有率が 15 wt% のときにおいて 670 MPa と、pure PBS のおよそ 2.1 倍の値まで向上した。また、a-CA/PBS 複合材料 (Horizontal) のヤング率は、r-CA/PBS 複合材料のものよりも高い値を示した。一方で、a-CA/PBS (Vertical) においてもヤング率は若干の向上が見られ、15 wt% のときに 450 MPa と、pure PBS の 1.4 倍となった。この結果は、CA-NF が PBS 母材と界面において良い親和性を有しているために、効果的な補強効果を実現することができたことを示している。加えて、Random CA-NF と比較して、Aligned CA-NF は PBS の引張強度とヤング率を向上する効果が大きいことがわかる。複合材料において、延伸過程においてサンプルに負荷された応力は強化材のナノファイバーへ界面を通じて伝播する。Aligned CA-NF を複合化した複合材料について、配向した CA-NF のうち多数のファイバーが同時に応力を負担し、強化材として働く。一方で、Random CA-NF を複合化した複合材料においては、配向方向が統一されていないために比較的少ない量のファイバーしか同時に応力を負担しない。以上より、ファイバ

一の配向性が複合材料内の応力伝播にとって重要な要因となっており、PBS 複合材料の補強効果に影響を与えていることを示している。

上記のように、一方向に配向性を有するナノファイバーを用いた複合材料は、その引張方向により発現する力学物性に差が生じる。工業的に開発されている複合材料においては、このような引張方向における力学物性の差を是正するため、配向性を有するファイバーを角度を変化させながら積層させて複合化することにより、得られる複合材料において等方的な力学物性を実現している。一方で、本研究で得られた Aligned CA-NF は、そのナノファイバー膜の幅が 2 cm 程度のものしか得られておらず、上記のような配向性ファイバーを積層した複合材料を作製したとしても、得られる複合材料は力学試験に用いることができるほどのサイズを実現することが困難である。配向性ナノファイバーを等方的に積層させた複合材料の作製のためには、Electrospinning 法において大面積を有する配向性ナノファイバー膜を作製することが今後の課題となる。

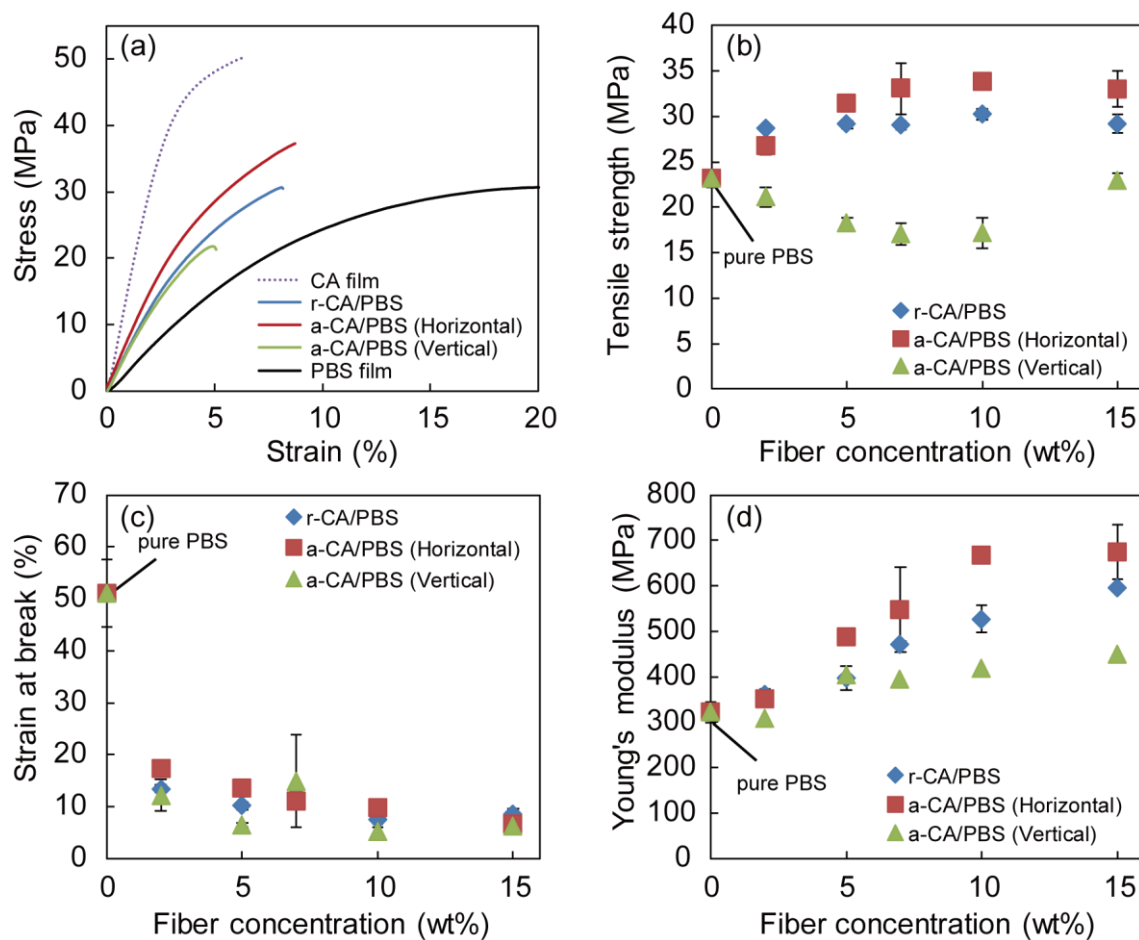


Figure 2.9 Mechanical properties of the r-CA/PBS and the a-CA/PBS (Horizontal and Vertical direction) composite films: (a) typical stress-strain curve of pure PBS, r-CA/PBS, a-CA/PBS composite films at the fiber concentration of 15 wt%, and CA film, (b) Fracture stress, (c) strain at break, (d) Young's modulus as a function of the fiber concentration.

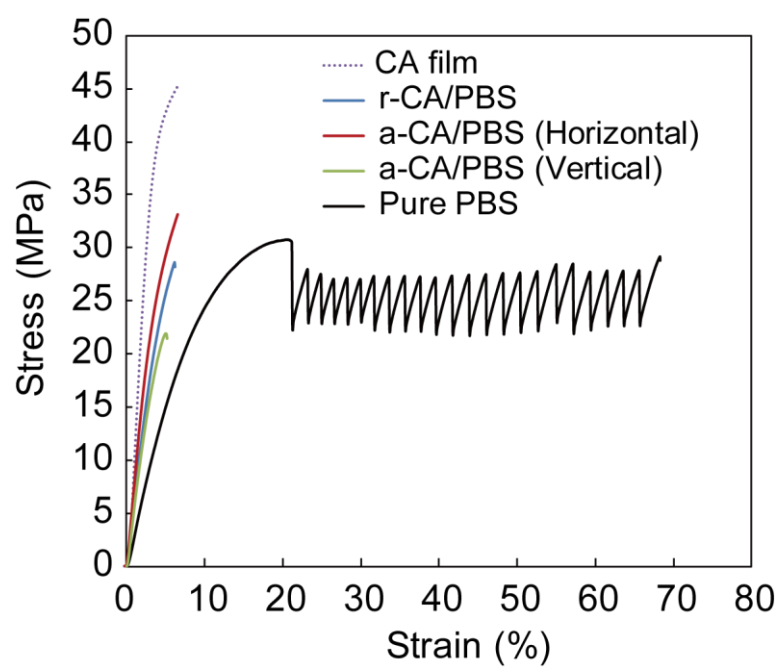


Figure 2.10 Entire stress-strain curves of pure PBS, r-CA/PBS, a-CA/PBS composite films at the fiber concentration of 15 wt%, and the CA film.

2.4 結言

本章では、高強度を有する自然由来材料である CA を Electrospinning 法によりナノファイバー化し、PBS 母材へ複合化したときの力学物性を評価した。このとき、Electrospinning 法を実施する際に高速回転コレクターを用いることで、CA-NF の配向性を制御し、その力学強度への影響について論じている。得られた結論を以下に列挙する。

1. Electrospinning 法によって、Acetone/DMF (6/4 wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 20 wt% の CA 溶液から、印加電圧 12 kV、押出し速度 0.6 mL/h、針-極板間距離 15 cm の条件下において均一な直径および平滑な表面を有する CA-NF を作製可能であることを示した。
2. 高速回転コレクターを用いて CA-NF の配向性制御を試みた。回転速度が 220 m/min 以下のとき、ファイバーの配向性は見られなかった。その後、430 m/min 以上の回転速度において配向性を有する CA-NF (Aligned CA-NF) を得ることができた。配向性を付与することにより、ナノファイバーの平均直径が 430 nm から 400 nm 程度まで低下することが確認された。これは、回転コレクターにナノファイバーが付着するときに、延伸力がさらに加わることによってナノファイバーがさらに引延ばされたことによると考えられる。
3. 破断面解析において、pure PBS では破断面に繊維状構造は見られなかったが、複合材料においては、破断面内部に直径 400 nm 程度の繊維状構造が見られた。これより、ナノファイバー形状が維持されたまま CA-NF を PBS 母材へ複合化が可能であることが示された。また、CA-NF と PBS 母材の界面が不鮮明であることから、両者の親和性が良好であることが示された。これは、CA と PBS の間において水素結合による相互作用が生じているためであると考えられる。
4. DSC 測定によって、複合材料の融点および結晶化度を評価した。CA-NF の複合化によって PBS の融点及び結晶化度に大きな変化は見られなかったことから、力学物性への影響は主に CA-NF を複合化したことによる直接の補強効果によるものであることが分かった。

5. 複合材料の力学物性評価のため、静的引張試験を実施した。引張強度およびヤング率は、CA-NF の複合化によって向上した。特に、配向性を有する **Aligned CA-NF** を複合化した PBS 複合材料は、**Random CA-NF** を複合化した場合と比較して高い値を示した。一方で、破断ひずみはナノファイバーの配向性によらず同様の傾向を示し、CA-NF の複合化によって急激に低下する様子が見られた。これらの結果は、CA-NF と PBS の親和性が良好であるためであると考えられる。

第 2 章に関する参考文献

- 2-1. Widiastuti, I., Polylactide nanocomposites for packaging materials: A review. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1708* (1), 030020.
- 2-2. Mizuno, S.; Maeda, T.; Kanemura, C.; Hotta, A., Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *117*, 58-65.
- 2-3. Fujimaki, T., Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *59* (1-3), 209-214.
- 2-4. Yoo, E. S.; Im, S. S., Melting behavior of poly(butylene succinate) during heating scan by DSC. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, *37* (13), 1357-1366.
- 2-5. Nikolic, M. S.; Djonlagic, J., Synthesis and characterization of biodegradable poly(butylene succinate-co-butylene adipate)s. *Polym. Degrad. Stab.* **2001**, *74* (2), 263-270.
- 2-6. Landucci, R.; Goodman, B.; Wyman, C., METHODOLOGY FOR EVALUATING THE ECONOMICS OF BIOLOGICALLY PRODUCING CHEMICALS AND MATERIALS FROM ALTERNATIVE FEEDSTOCKS. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45-6*, 677-696.
- 2-7. Zeikus, J. G.; Jain, M. K.; Elankovan, P., Biotechnology of succinic acid production and markets for derived industrial products. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1999**, *51* (5), 545-552.
- 2-8. Tachibana, Y.; Masuda, T.; Funabashi, M.; Kunioka, M., Chemical Synthesis of Fully Biomass-Based Poly(butylene succinate) from Inedible-Biomass-Based Furfural and Evaluation of Its Biomass Carbon Ratio. *Biomacromolecules* **2010**, *11* (10), 2760-2765.
- 2-9. Luthfi, A. A.; Manaf, S. F.; Illias, R. M.; Harun, S.; Mohammad, A. W.; Jahim, J. M., Biotechnological route for sustainable succinate production utilizing oil palm frond and kenaf as potential carbon sources. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2017**, *101* (8), 3055-3075.
- 2-10. Wang, X.; Yang, H.; Song, L.; Hu, Y.; Xing, W.; Lu, H., Morphology, mechanical and thermal properties of graphene-reinforced poly(butylene succinate) nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2011**, *72* (1), 1-6.
- 2-11. Someya, Y.; Nakazato, T.; Teramoto, N.; Shibata, M., Thermal and Mechanical Properties of Poly(butylene succinate) Nanocomposites with Various Organo-Modified Montmorillonites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *91* (3), 1463-1475.

- 2-12. Li, Y.; Sang, L.; Wei, Z. Y.; Ding, C.; Chang, Y.; Chen, G. Y.; Zhang, W. X.; Liang, J. C., Mechanical properties and crystallization behavior of poly(butylene succinate) composites reinforced with basalt fiber. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, *122* (1), 261-270.
- 2-13. Zhou, W. H.; Yuan, S. S.; Chen, Y. W.; Bao, L., Morphology and hydrogen-bond restricted crystallization of poly(butylene succinate)/cellulose diacetate blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124* (4), 3124-3131.
- 2-14. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Ray, S. S.; Causin, V., Electrospun nylon fibers for the improvement of mechanical properties and for the control of degradation behavior of poly(lactide)-based composites. *J. Mater. Res.* **2012**, *27* (10), 1399-1409.
- 2-15. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Poly(epsilon-caprolactone) filled with electrospun nylon fibres: A model for a facile composite fabrication. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (5), 968-976.
- 2-16. Zucchelli, A.; Focarete, M. L.; Gualandi, C.; Ramakrishna, S., Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (3), 339-349.
- 2-17. Liao, H.; Wu, Y.; Wu, M.; Zhan, X.; Liu, H., Aligned electrospun cellulose fibers reinforced epoxy resin composite films with high visible light transmittance. *Cellulose* **2011**, *19* (1), 111-119.
- 2-18. Cai, J.; Chen, J.; Zhang, Q.; Lei, M.; He, J.; Xiao, A.; Ma, C.; Li, S.; Xiong, H., Well-aligned cellulose nanofiber-reinforced polyvinyl alcohol composite film: Mechanical and optical properties. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *140*, 238-45.
- 2-19. Ghorani, B.; Russell, S. J.; Goswami, P., Controlled Morphology and Mechanical Characterisation of Electrospun Cellulose Acetate Fibre Webs. *Int. J. Polym. Sci.* **2013**, *2013*, 1-12.
- 2-20. Son, W. K.; Youk, J. H.; Lee, T. S.; Park, W. H., Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, *42* (1), 5-11.
- 2-21. Tungprapa, S.; Puangparn, T.; Weerasombut, M.; Jangchud, I.; Fakum, P.; Semongkhon, S.; Meechaisue, C.; Supaphol, P., Electrospun cellulose acetate fibers: effect of solvent system on morphology and fiber diameter. *Cellulose* **2007**, *14* (6), 563-575.

- 2-22. Huan, S.; Liu, G.; Han, G.; Cheng, W.; Fu, Z.; Wu, Q.; Wang, Q., Effect of Experimental Parameters on Morphological, Mechanical and Hydrophobic Properties of Electrospun Polystyrene Fibers. *Materials* **2015**, *8* (5), 2718-2734.
- 2-23. Maeda, T.; Takaesu, K.; Hotta, A., Syndiotactic polypropylene nanofibers obtained from solution electrospinning process at ambient temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (13), 43238.
- 2-24. Nakano, A.; Miki, N.; Hishida, K.; Hotta, A., Solution parameters for the fabrication of thinner silicone fibers by electrospinning. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2012**, *86* (1 Pt 1), 011801.
- 2-25. Marsano, E.; Francis, L.; Giunco, F., Polyamide 6 nanofibrous nonwovens via electrospinning. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *117*, 1754-1765.
- 2-26. Venugopal, J.; Ramakrishna, S.; Zhang, Y. Z., Electrospun nanofibres: biomedical applications. *Proc. Inst. Mech. Eng. N J. Nanoeng. Nanosys.* **2004**, *218* (1), 35-45.
- 2-27. Greiner, A.; Wendorff, J. H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46* (30), 5670-703.
- 2-28. Wu, Y.; Carnell, L. A.; Clark, R. L., Control of electrospun mat width through the use of parallel auxiliary electrodes. *Polymer* **2007**, *48* (19), 5653-5661.
- 2-29. Aviss, K. J.; Gough, J. E.; Downes, S., Aligned electrospun polymer fibres for skeletal muscle regeneration. *Eur. Cell. Mater.* **2010**, *19*, 193-204.
- 2-30. Bashur, C. A.; Shaffer, R. D.; Dahlgren, L. A.; Guelcher, S. A.; Goldstein, A. S., Effect of Fiber Diameter and Alignment of Electrospun Polyurethane Meshes on Mesenchymal Progenitor Cells. *Tissue Eng. Part A* **2009**, *15* (9), 2435-2445.
- 2-31. Zhong, S.; Teo, W. E.; Zhu, X.; Beuerman, R. W.; Ramakrishna, S.; Yung, L. Y., An aligned nanofibrous collagen scaffold by electrospinning and its effects on in vitro fibroblast culture. *J. Biomed. Mater. Res. A* **2006**, *79* (3), 456-63.
- 2-32. Huda, M. S.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Misra, M., Effect of fiber surface-treatments on the properties of laminated biocomposites from poly(lactic acid) (PLA) and kenaf fibers. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68* (2), 424-432.
- 2-33. Lu, T.; Liu, S.; Jiang, M.; Xu, X.; Wang, Y.; Wang, Z.; Gou, J.; Hui, D.; Zhou, Z., Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites. *Composites Part B: Engineering* **2014**,

- 62, 191-197.
- 2-34. Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J. F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (9), 1317-1324.
 - 2-35. He, B.; Tan, D.; Liu, T.; Wang, Z.; Zhou, H., Study on the Preparation and Anisotropic Distribution of Mechanical Properties of Well-Aligned PMIA Nanofiber Mats Reinforced Composites. *Journal of Chemistry* **2017**, *2017*, 1-7.
 - 2-36. Qian, S.; Zhang, H.; Yao, W.; Sheng, K., Effects of bamboo cellulose nanowhisker content on the morphology, crystallization, mechanical, and thermal properties of PLA matrix biocomposites. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *133*, 203-209.
 - 2-37. Li, B.; Pan, S.; Yuan, H.; Zhang, Y., Optical and mechanical anisotropies of aligned electrospun nanofibers reinforced transparent PMMA nanocomposites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2016**, *90*, 380-389.
 - 2-38. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Improvement of tensile properties and tuning of the biodegradation behavior of polycaprolactone by addition of electrospun fibers. *Polymer* **2011**, *52* (18), 4054-4060.
 - 2-39. Hossen, M. F.; Hamdan, S.; Rahman, M. R.; Islam, M. S.; Kiew Liew, F.; Lai, J. C. H.; Rahman, M. M., Improved thermal properties of jute fiber-reinforced polyethylene nanocomposites. *Polym. Compos.* **2017**, *38* (7), 1266-1272.
 - 2-40. Tang, C.; Wu, M.; Wu, Y.; Liu, H., Effects of fiber surface chemistry and size on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with electrospun fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (9), 1100-1109.
 - 2-41. Oishi, Y.; Nakaya, M.; Matsui, E.; Hotta, A., Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol). *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *73*, 72-79.
 - 2-42. Han, L.; Xu, H.; Sui, X. F.; Zhang, L. P.; Zhong, Y.; Mao, Z. P., Preparation and properties of poly(epsilon-caprolactone) self-reinforced composites based on fibers/matrix structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134* (16), 44673.
 - 2-43. Liu, L.; Yu, J.; Cheng, L.; Qu, W., Mechanical properties of poly(butylene succinate) (PBS) biocomposites reinforced with surface modified jute fibre. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2009**, *40* (5), 669-674.
 - 2-44. Lee, S.; Cho, D.; Park, W.; Lee, S.; Han, S.; Drzal, L., Novel silk/poly(butylene

- succinate) biocomposites: the effect of short fibre content on their mechanical and thermal properties. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65* (3-4), 647-657.
- 2-45. Zhao, J.; He, X.; Wang, Y.; Zhang, W.; Zhang, X.; Zhang, X.; Deng, Y.; Lu, C., Reinforcement of all-cellulose nanocomposite films using native cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *104*, 143-50.
 - 2-46. Zhang, J. F.; Sun, X. Z., Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (4), 1446-1451.
 - 2-47. Chen, R.-y.; Zou, W.; Zhang, H.-c.; Zhang, G.-z.; Yang, Z.-t.; Jin, G.; Qu, J.-p., Thermal behavior, dynamic mechanical properties and rheological properties of poly(butylene succinate) composites filled with nanometer calcium carbonate. *Polym. Test.* **2015**, *42*, 160-167.
 - 2-48. Papageorgiou, G. Z.; Bikiaris, D. N., Crystallization and melting behavior of three biodegradable poly(alkylene succinates). A comparative study. *Polymer* **2005**, *46* (26), 12081-12092.
 - 2-49. Miyata, T.; Masuko, T., Crystallization behaviour of poly(tetramethylene succinate). *Polymer* **1998**, *39* (6-7), 1399-1404.
 - 2-50. Ebener, H.; Pleuger, B.; Petermann, J., Stress and strain oscillations in syndiotactic polypropylene and in poly(ethyleneterephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71* (5), 813-817.
 - 2-51. Toda, A.; Tomita, C.; Hikosaka, M.; Yu, H.; Miyaji, H.; Nonomura, C.; Suzuki, T.; Ishihara, H., Thermo-mechanical coupling and self-excited oscillation in the neck propagation of PET films. *Polymer* **2002**, *43* (3), 947-951.
 - 2-52. Chen, G.; Liu, H., Electrospun cellulose nanofiber reinforced soybean protein isolate composite film. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *110* (2), 641-646.

第3章 鹼化処理を用いた官能基置換による Cellulose nanofiber の作製およびそれを複合化した Polylactide 複合材料

3.1 研究背景と目的

環境意識の高まりから、環境調和型材料に注目が集まっている^[1-4]。再生可能資源由来や、生分解性などの特徴を有するバイオプラスチックは、石油由来の汎用性プラスチックの代替材料としての期待が高まってきている^[5-8]。バイオプラスチックの開発と改良は、石油由来プラスチックの使用量削減によって二酸化炭素の排出量を低減させることで、地球温暖化を抑制するという目的のもと試みられてきた。バイオプラスチックの中でも、Polylactide (PLA) はその生分解性と再生可能資源から得られるという特徴から多くの注目を集めてきている。PLA は、Lactide の開環重合によって合成することができ、原料となる Lactide はデンプンのようなカーボンニュートラルなバイオマス原料をもとに合成することができる^[9]。また、PLA は加水分解可能な主鎖骨格を有しているのも特徴の一つである。PLA は脂肪族ポリエステル的一种であり、Polystyrene (PS) や Poly(ethylene terephthalate) (PET) と同様の剛性を有している。そのため、PLA は車部材や建設材、食品包装材料などに応用が検討されている。一方で、PLA の問題点として、産業的な応用をするには力学物性が不十分であることがあげられる。さらに、PLA はガラス転移温度以上において、その貯蔵弾性率が急激に低下することが知られており、これは高温環境下において変形をもたらす要因となる^[10-12]。

高分子材料の力学物性を向上させるためには、ナノファイバーを強化材として高分子材料へ複合化することが候補の一つとして挙げられる^[13-15]。連続性のある長繊維によって強化された複合材料は、強化材のアスペクト比が高く、粒子や短繊維を複合化したものよりも高い補強効果を示すことがよく知られている^[16]。高アスペクト比を有するナノファイバー

を強化材として用いる主な利点は、それらが高い力学強度と高比表面積を有することである。小さな直径を有するナノファイバーの内部においては、高分子鎖の配向が生じており、力学強度が通常のものよりも高くなることが知られている。ナノファイバーの高アスペクト比は比表面積を向上するために、ナノファイバー強化材と高分子母材との間における接着性を向上させることもできる。これにより得られる極度に高い比表面積は、高分子母材からナノファイバーへの効率的な応力伝達を実現するための重要な要因である。

Electrospinning 法を用いて作製される Cellulose acetate ナノファイバー (CA-NF) および Regenerated cellulose ナノファイバー (RC-NF) は、高分子材料の強化材の優れた候補として挙げられる。Electrospinning 法は連続性のあるナノファイバーを作製するために用いられる有力な手法であり、高分子溶液に高電圧を印加することによってナノファイバーを作製することができる^[16-19]。これまで、Cellulose およびその誘導体の高い力学強度に着目し、それらを強化材として用いるための研究が多くなされてきた^[20-24]。Cellulose acetate (CA) は、Cellulose の誘導体の一つであり、高い力学強度とその溶液からの紡糸加工性に優れている。我々の先行研究において、CA-NF を Electrospinning 法により作製し、Poly(butylene succinate) (PBS) の強化材として用いたところ、PBS のヤング率が 320 MPa から 650 MPa 程度まで、およそ 2 倍程度も向上することが明らかとなった^[1]。Liu ら、および Son らは、Electrospinning 法を用いて作製した CA-NF を鹼化処理することで RC-NF を得られることを報告している^[25,26]。加えて、Tang らは CA-NF と RC-NF を Poly(vinyl alcohol) (PVA) の強化材として用いた^[27]。彼らの報告によれば、CA-NF を複合化した PVA のヤング率は 0.23 GPa から 1.2 GPa 程度まで向上した一方で、RC-NF を複合化した場合、その補強効果は CA-NF よりも高く、ヤング率は 5.0 GPa まで急激に向上した。これらの結果は、RC-NF が CA-NF よりも優れた強化材としての機能を有していることを示している。

本研究では、CA-NF および RC-NF を PLA 複合材料の強化材として用いることで、PLA の力学強度の向上を試みた。RC-NF は CA-NF を 0.05 M の NaOH/Ethanol 溶液に浸漬することにより鹼化処理を施すことで得た。PLA の力学物性の向上のため、CA-NF と RC-NF をそれぞれ加熱圧縮成型法により PLA 母材へ複合化し、CA-NF を複合化した PLA (CA-NF/PLA) 複合材料および RC-NF を複合化した PLA (RC-NF/PLA) 複合材料を作製した。強化材としたナノファイバーと PLA 母材との界面における親和性は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた破断面解析により評価した。得られた複合材料の透明性は紫外-可視分光法 (UV-vis) により評価した。複合材料の力学物性は、静的引張試験および温度変化による動的粘弾性測定 (DMTA) により評価した。

3.2 試料作製および測定方法

3.2.1 試料

Cellulose acetate (CA, $M_n = 30$ kg/mol, アセチル化度 39.8 wt%) は Sigma-Aldrich 社製のものを用いた. Sodium hydroxide (NaOH) は関東化学株式会社製のものを用いた. Acetone, *N,N*-dimethylformamide (DMF), および Ethanol は和光純正試薬株式会社製のものを用いた. 母材として用いた PLA は, 開環重合法によって合成したものを用いた. *D,L*-lactide (LA) (モノマー) および 1,4-benzenedimethanol (BDM) (開始剤) は東京化成工業株式会社製のものを用いた. Tin(II) 2-ethylhexanoate ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (触媒) は Sigma-Aldrich 社製のものを用いた. Anhydrous toluene は JC Meyer solvent drying system を用いて精製したものを用いた. 合成された PLA の分子量 M_n , 分子量分布, およびガラス転移温度はそれぞれ 80 kg/mol, 1.51, 55.2°C であった. 本研究で用いた PLA, CA, および Cellulose の化学構造式を Figure 3.1 に示す.

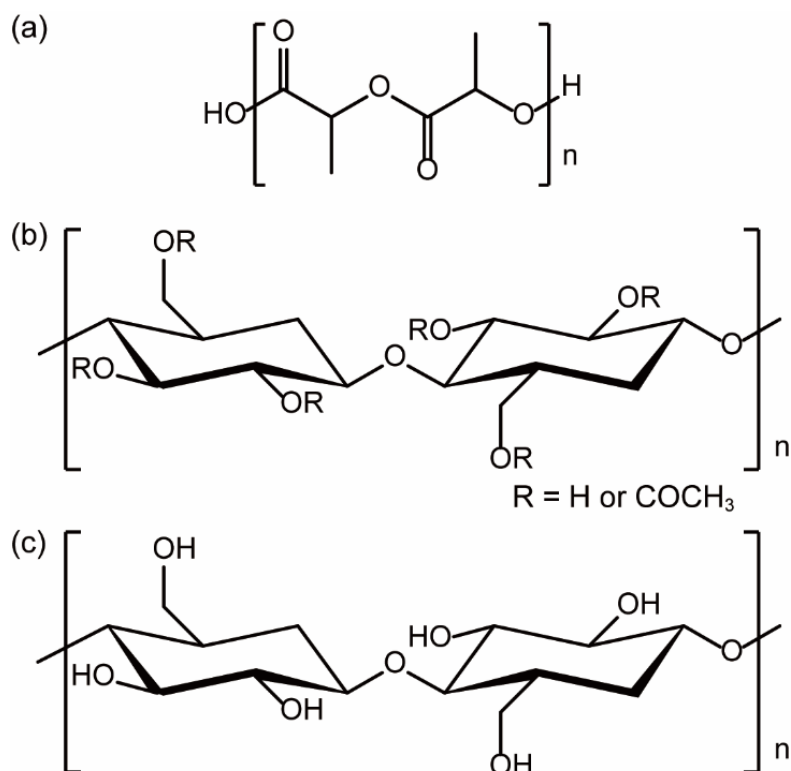


Figure 3.1 Chemical structures of (a) polylactide, (b) cellulose acetate, and (c) cellulose.

3.2.4 CA-NF の鹼化による再生セルロースナノファイバー (RC-NF) の作製

CA-NF を 0.05 M NaOH/Ethanol 溶液に 24 h 浸漬することにより鹼化し，再生セルロースナノファイバー (RC-NF) を作製した (Figure 3.2 (b)). 作製した RC-NF は純水を用いて 3 回洗浄し，NaOH を十分に除去した．その後，RC-NF は 50°C，真空下において一晩乾燥させることで，残留溶媒を完全に除去した．

3.2.5 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の作製

加熱圧縮成型法による CA-NF, および RC-NF を用いた PLA 複合材料の作製方法を Figure 3.2 (c) に示す．2 枚の PLA フィルムの間に CA-NF または RC-NF を挟み込み，10 MPa, 130 °C の条件で加熱圧縮をおこなった．加熱により融解した PLA がナノファイバー間の空隙に浸透することにより，複合材料を作製できる．得られた全てのサンプルは，加熱圧縮成型直後に 0 °C の冷水に投入することによって急冷し，複合材料のフィルムを得た．このとき，フィルム厚みはすべてのサンプルにおいて ~0.2 mm に統一した．ナノファイバー含有率は 0 – 15 wt% まで変化させた．今後，CA-NF を用いた PLA 複合材料を CA-NF/PLA，RC-NF を用いた PLA 複合材料を RC-NF/PLA と表記する．

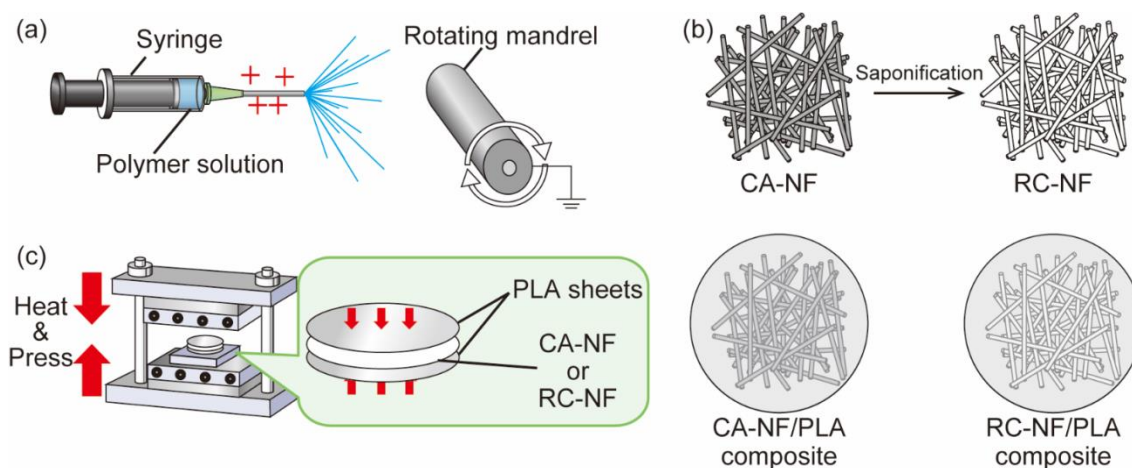


Figure 3.2 (a) Electrospinning setup for the fabrication of CA-NF, (b) saponification of CA-NF to obtain RC-NF, and (c) compression molding for the fabrication of CA-NF/PLA and RC-NF/PLA composite films.

3.2.6 PLA の特性評価

合成した PLA の化学構造解析のため、プロトン核磁気共鳴法 (^1H NMR) による測定を実施した。~20 mg のサンプルを 0.8 mL の *d*-chloroform (CDCl_3) に溶解させ、測定試料として用いた。測定には 500 MHz NMR spectrometer (ECA-500, JEOL RESONANCE Inc.) を用いた。測定により得られた NMR スペクトルより、合成した PLA の分子量を算出した。

PLA: ^1H NMR (500 MHz CDCl_3): $\delta = 1.50\text{--}1.62$ (m, 3425H), $\delta = 5.11\text{--}5.25$ (m, 1145H), $\delta = 7.31$ (s, 4H).

合成した PLA の分子量分布測定のため、ゲル浸透クロマトグラフ測定 (GPC) を実施した。~10 mg のサンプルを 1.0 mL の Chloroform へ溶解させ、測定試料として用いた。測定には高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (Prominence, 島津製作所株式会社) を用いた。測定条件は流速 1.0 mL/min, 温度 25°C とした。標準試料としては Polystyrene standards (Shodex STANDARD SM105, 昭和電工株式会社) を用いた。

合成した PLA のガラス転移温度測定のため、示差走査熱量測定 (DSC) を実施した。測定には DSC822 (Mettler Toledo, Ltd) を用いた。~10 mg のサンプルをアルミニウムパンに封入し、測定試料として用いた。測定温度範囲 0~100°C, 昇温速度 10°C/min の条件で測定を実施した。

3.2.7 ナノファイバーおよび複合材料の構造解析

CA-NF, RC-NF および CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の構造解析のため、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7600F, 日本電子株式会社) を用いてそれぞれの SEM 画像を得た。このとき、加速電圧を 5 kV とし、すべてのサンプルは観察前にオスミウムコート処理を 15 s おこなった。CA-NF および RC-NF については、ファイバーの構造を得られた SEM 画像を解析することによって評価し、ファイバー直径を算出した。画像解析には Image J (ver. 1.47) を用い、150 点以上の箇所を計測した。CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料については、液体窒素に 30 min 浸漬して凍結させ、その後サンプルを破断させることで破面を作製した。SEM により破面を観察することにより、複合材料の構造を解析した。

3.2.8 CA-NF および RC-NF の化学構造解析

鹼化処理前後におけるナノファイバーの化学構造解析のため，フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を用いた．測定は，反射法 (ATR) において FT-IR spectrometer (ALPHA, Bruker Co.) を用いておこなわれた．波数範囲は $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ とし，スペクトル解像度 4 cm^{-1} ，スキャン回数を 64 回として FT-IR のスペクトルを取得した．

3.2.9 CA-NF および RC-NF の結晶構造解析

鹼化処理前後におけるナノファイバーの結晶構造解析のため，X 線回折 (XRD) を用いた．測定には D8 ADVANCE (Bruker Co.) を使用し，測定条件は電圧 40 kV，電流 40 mA，測定範囲は $5 \sim 35^\circ$ とした．

3.2.10 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の透明性評価

CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の透明性を評価するため，紫外可視分光光度計 (UV-vis spectrometer, UV-3600, 島津製作所株式会社) を用いた．測定に用いた波長 λ は 380～780 nm まで変化させ，スキャン速度は 100 nm/min とした．

3.2.11 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の力学物性評価

CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の力学物性を評価するため，オートグラフ精密万能試験機 (AG-50NIS MS, 島津製作所) を用いて静的引張試験をおこなった．複合材料は $16.5 \text{ mm} \times 3.0 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$ のダンベル片に切り出し，試験に用いた．ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ とした．得られた応力ひずみ線図より，ヤング率，引張強度，破断ひずみを算出し，ナノファイバーの化学構造と含有率の力学物性への影響を評価した．

CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の粘弾性の温度依存性を測定するため，動的粘弾性測定をおこなった．複合材料は $16.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$ のダンベル片に切り出し，試験に用いた．測定は RSA-3 (TA Instruments, Inc) を用いて，昇温速度 3.0°C/min ，測定温度範囲 $40 \sim 140^\circ\text{C}$ ，治具間距離 5 mm，前負荷 10 g，周波数 1 Hz とし，引張モードで実施した．ひずみは $30 \sim 60^\circ\text{C}$ の範囲で 0.02， 60°C 以上において 0.2 として設定した．

3.3 結果および考察

3.3.1 PLA の合成および化学構造解析

再沈法による精製後の PLA の分子量, 分子量分布, ガラス転移温度をそれぞれ ^1H NMR, GPC, DSC によって測定した.

Figure 3.3 に合成した PLA の NMR スペクトルを示す. 開始剤である BDM 由来のピークが 5.11, 7.31 ppm のあたりに見られ, LA 由来のピークが 1.50, 5.11 ppm のあたりに見ることができる. その他の場所においては触媒やモノマー由来のピークは見られなかったことから, 精製によって十分純度の高い PLA を得られたことが示された. PLA の分子量は, BDM 由来の 7.31 ppm にあるピーク, および LA 由来の 5.11 ppm あたりのピークの積分値の比率より計算した. PLA の分子量は~80 kg/mol であった.

Figure 3.4 に合成した PLA の GPC 測定結果を示す. 単峰性のピークのみが見られたことから, PLA の合成は開始剤の BDM からのみ生じていることが確認された. また, その分子量分布は 1.51 であった.

Figure 3.5 には合成した PLA の DSC 測定結果を示す. Figure 3.5 の中には, 一つのガラス転移点のみが観測され, その値は 55.6°C であった.

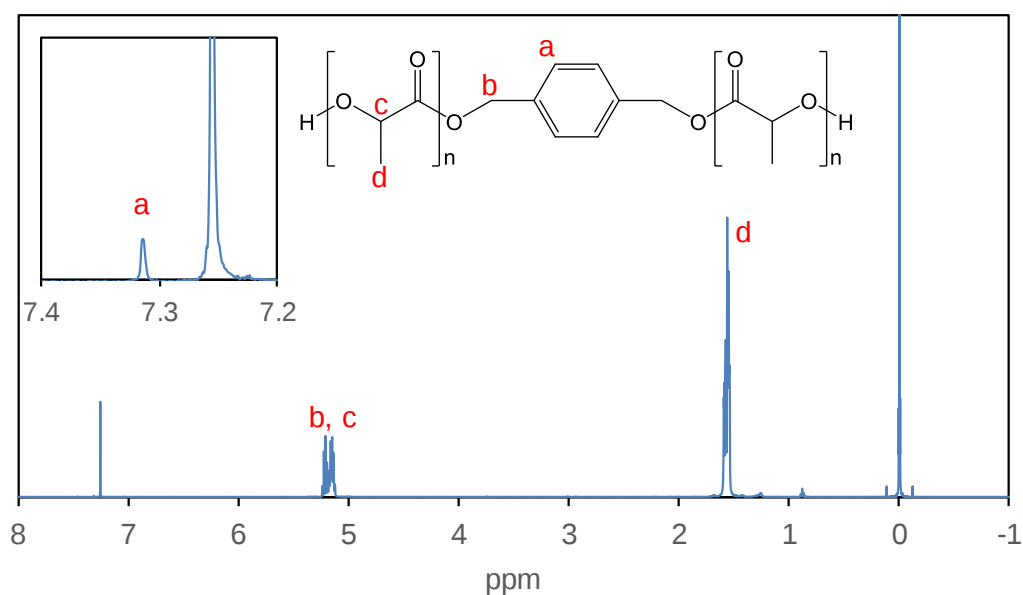


Figure 3.3 NMR spectrum of synthesized PLA.

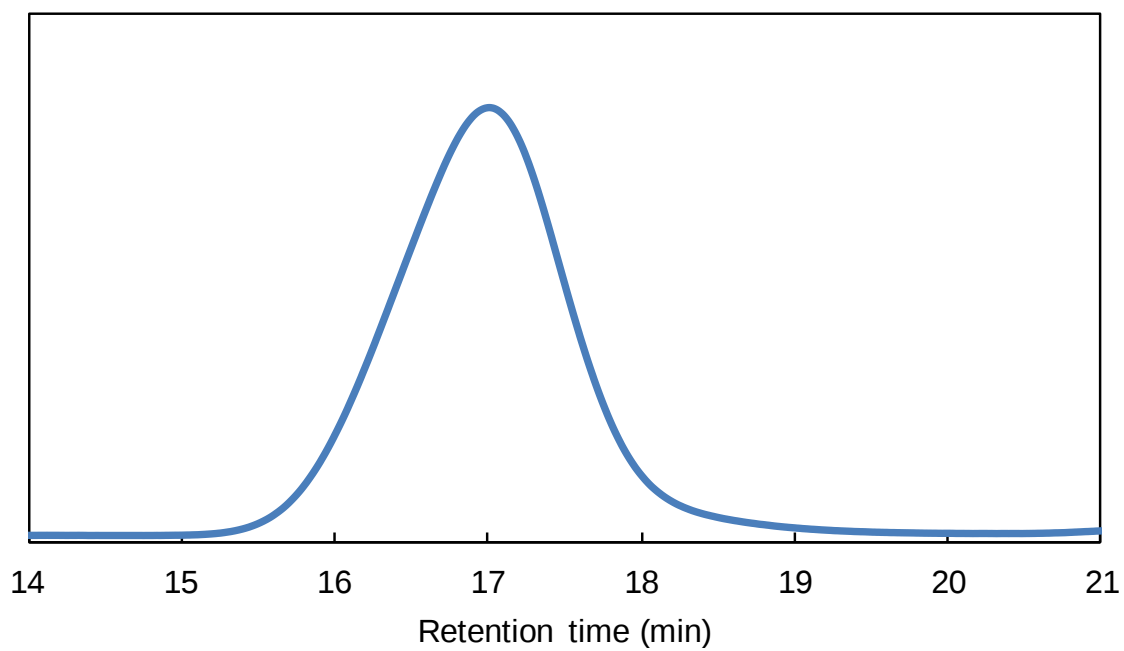


Figure 3.4 GPC curve of synthesized PLA.

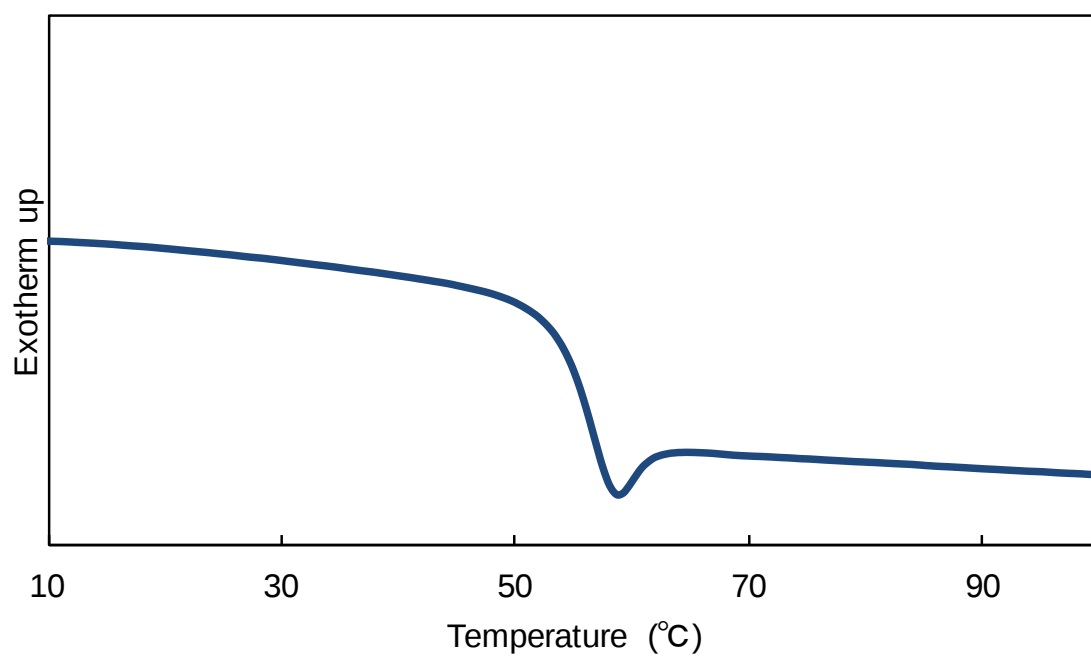


Figure 3.5 DSC curve of synthesized PLA.

3.3.2 CA-NF および RC-NF の構造解析

Figure 3.6 および Figure 3.7 に CA-NF, RC-NF の SEM 画像およびそれらのファイバー径のヒストグラムを示す. ナノファイバーの平均直径は画像解析によってファイバー径を 500 点程度計測し算出した. Figure 3.6 (a) より, CA-NF は Electrospinning 法によって作製でき, またその表面は平滑でありビーズ構造のような不均一構造を有していないことがわかった. Figure 3.6 (b) に示すように, 鹼化後においても構造に大きな違いは見られず, ナノファイバーはその形状を維持していた. Figure 3.7 において, CA-NF と RC-NF は同様のファイバー径の分布を有していたが, 一方で鹼化後に得られた RC-NF の全体のファイバー径はわずかに減少していることがわかった. CA-NF と RC-NF の平均直径はそれぞれ~470 nm および~430 nm であった. このわずかなファイバー径の減少は, 鹼化処理によってアセチル基が脱離することによるナノファイバーの体積の減少によるものであると考えられる.

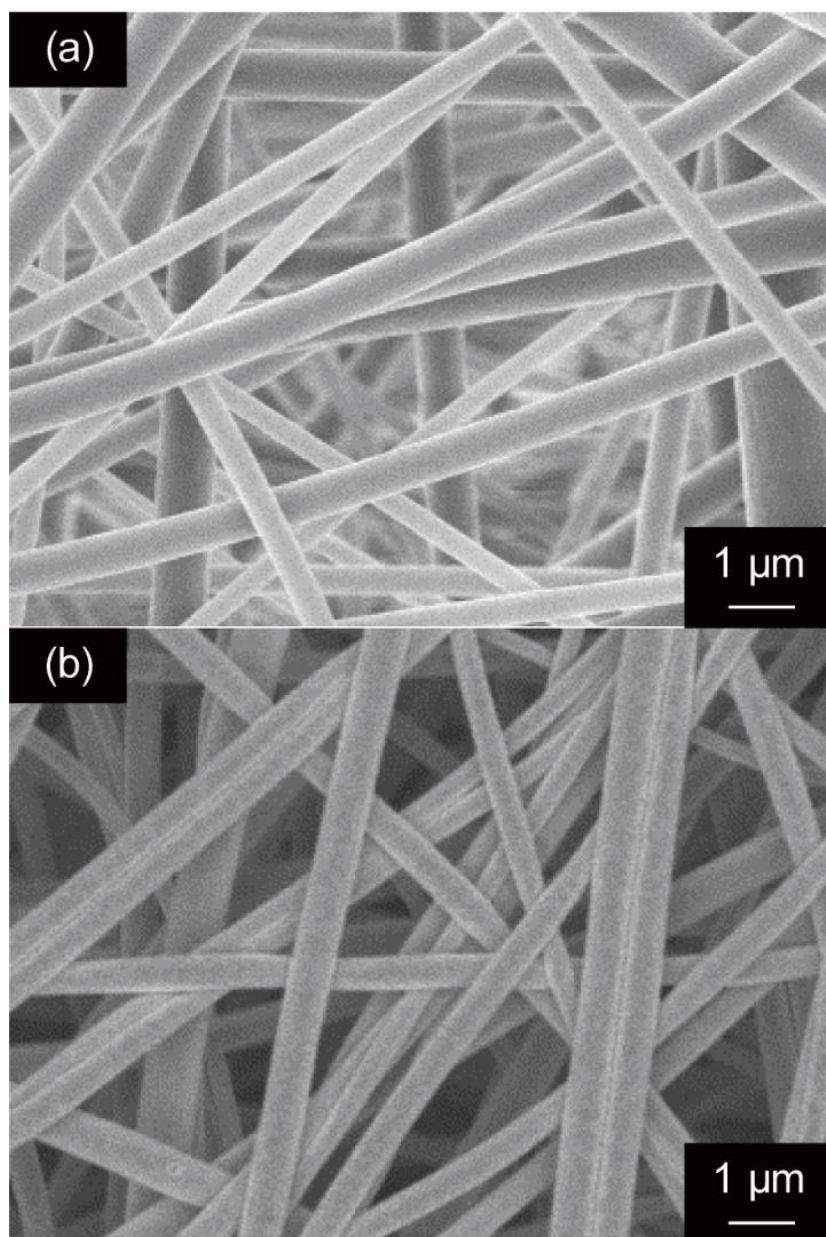


Figure 3.6 SEM micrographs of the obtained (a) CA-NF and (b) RC-NF.

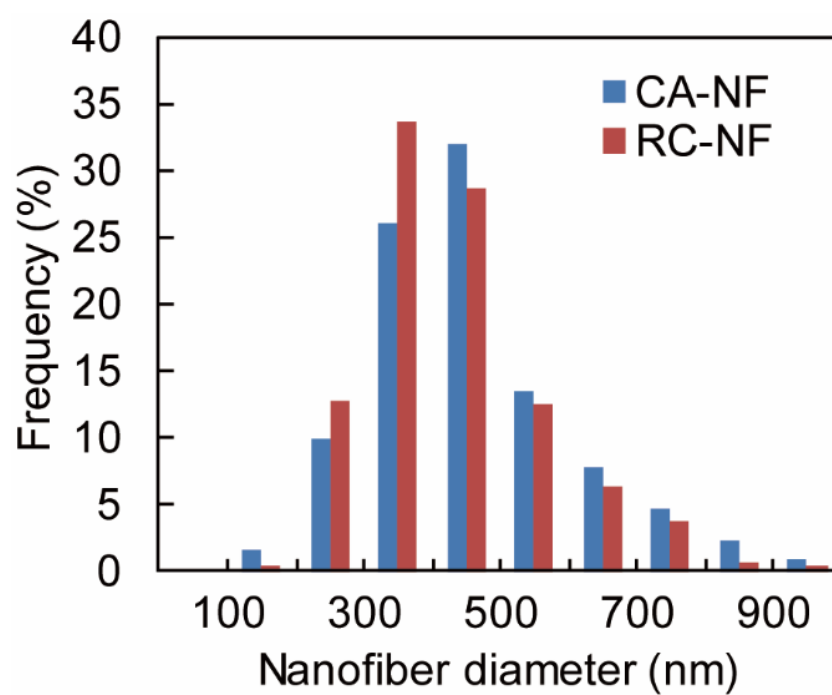


Figure 3.7 Histograms of the nanofiber diameters of CA-NF and RC-NF.

3.3.3 CA-NF および RC-NF の化学構造解析

鹼化処理前後によるナノファイバーの化学構造の変化を調査するため、FT-IR によってそれらの化学構造を解析した。Figure 3.8 には CA-NF および RC-NF の FT-IR スペクトルを示す。CA-NF については、 1751 cm^{-1} にカルボニル基の振動由来の吸収ピークが見られる。一方、鹼化後においてはカルボニル基由来のピークが消失し、 3400 cm^{-1} に水酸基由来の新しいピークが発現した。これらの結果から、CA-NF は完全に鹼化され、RC-NF が得られたことが確認された。

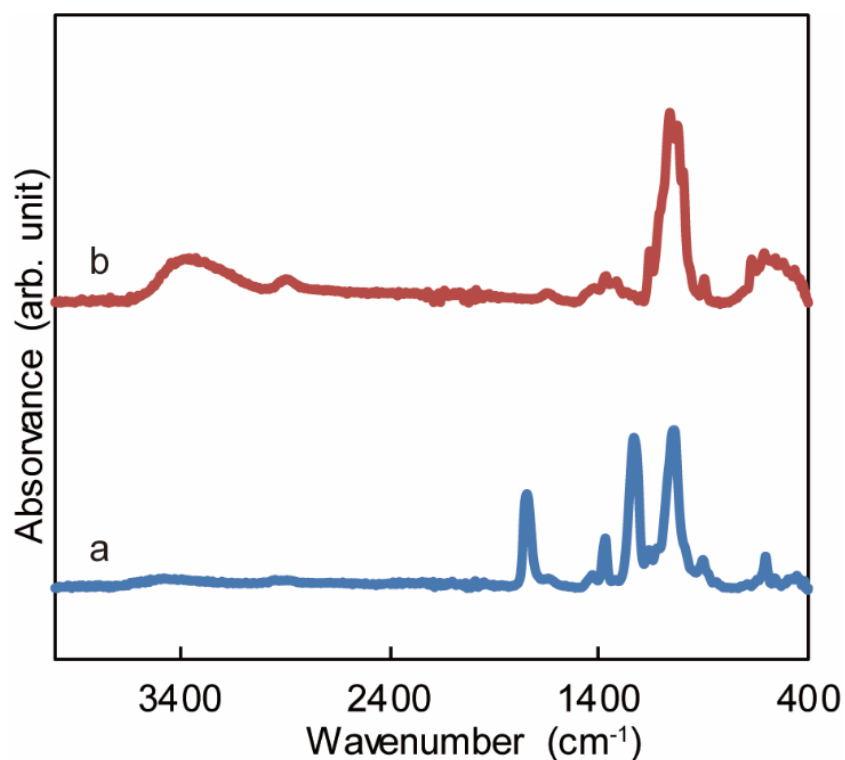


Figure 3.8 FT-IR spectra of (a) CA-NF and (b) RC-NF.

3.3.4 CA-NF および RC-NF の結晶構造解析

鹼化処理前後におけるナノファイバー中の結晶形態の変化を調査するため、XRD による結晶構造解析をおこなった。Figure 3.9 には、CA-NF、および RC-NF の XRD プロファイルを示す。先行研究において、CA については $2\theta = 10^\circ$ の位置にブロードな散乱ピークを有しており^[28]、再生セルロースが有する結晶である Cellulose II については $2\theta = 12, 20, 22^\circ$ に散乱ピークが生じることが報告されている^[29]。本研究において、CA-NF のピークは 10° に存在していることが確認され、鹼化後に得られた RC-NF においては $2\theta = 12, 20, 22^\circ$ に散乱ピークが見られたことから、RC-NF 中には Cellulose II の結晶が存在していることが確認された。以上より、鹼化処理によってナノファイバー中の結晶構造も変化することが確認された。

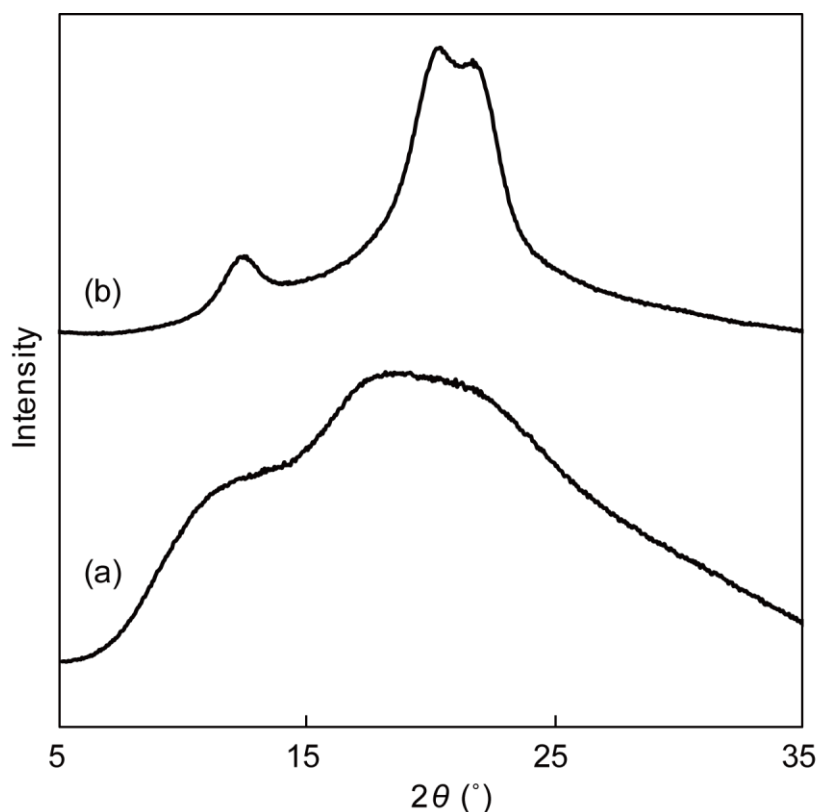


Figure 3.9 XRD spectra of (a) CA-NF and (b) RC-NF

3.3.5 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の構造解析

Pure PLA, CA-NF/PLA, および RC-NF/PLA 複合材料の内部構造の解析のため, SEM による破断面観察をおこなった. Figure 3.10 に Pure PLA, CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の破断面 SEM 画像を示す. Figure 3.10 (a) において, Pure PLA の破断面は平滑であり, フィルム内部には繊維状の構造は全く見られなかった. Figure 3.10 (b), (c) は, ナノファイバー含有率 5.0 wt%における CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の破断面 SEM 画像である. これらの画像から, CA-NF, RC-NF とともにファイバーが母材とよく密着している様子が見られ, また母材の破断面においてナノファイバーも破断している様子が見られたことから, 低いナノファイバー含有率においては PLA 母材と CA-NF, RC-NF の親和性は良かったことが示唆される. 一方, ナノファイバー含有率が 15 wt%のときには, CA-NF/PLA においては 5.0 wt%のときと同様に, 母材の破断面においてナノファイバーも一緒に破断している様子が見られるが (Figure 3.10 (d)), RC-NF/PLA においては多数のナノファイバーの引き抜け穴が観察された (Figure 3.10 (e)). 以上の結果より, CA-NF と PLA の親和性は比較的良好であるが, RC-NF と PLA の親和性は悪かったことが示唆される.

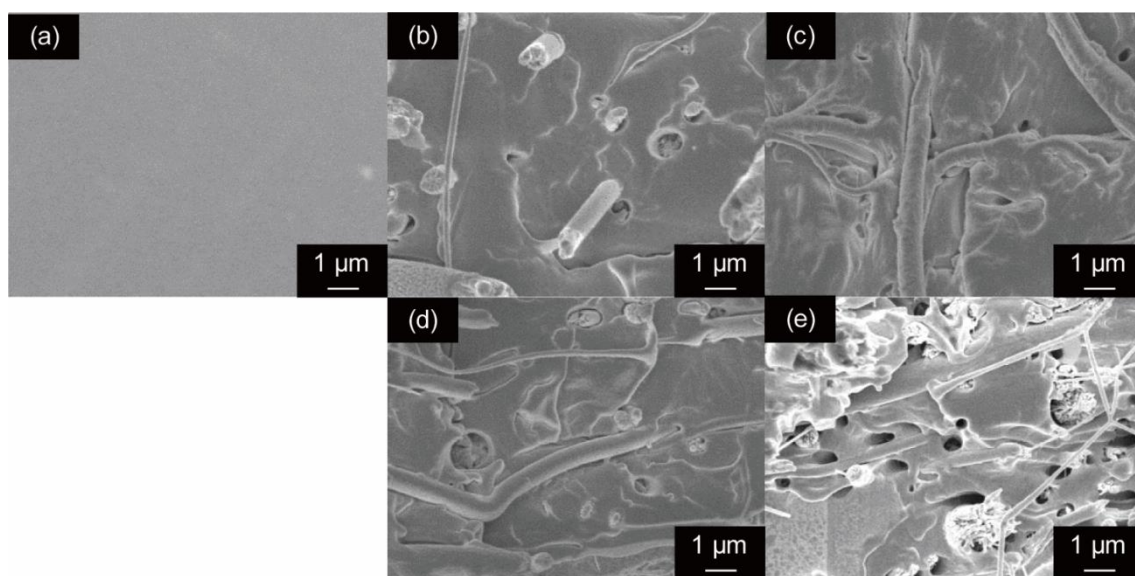


Figure 3.10 SEM micrographs of (a) pure PLA, (b) CA-NF/PLA at 5 wt%, (c) RC-NF/PLA at 5 wt%, (d) CA-NF/PLA at 15 wt%, (e) RC-NF/PLA at 15 wt%.

複合材料の内部において、ファイバーの引き抜けが生じるかは、ファイバーと母材の親和性およびファイバーのサイズによるものと考えられている。Figure 3.7 で示したように、CA-NF および RC-NF は同様のナノファイバー径の分布を有していたことから、CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の破断面構造の違いはナノファイバーのサイズによるものではないといえる。その反面、今回の系においてはナノファイバーと PLA 母材の親和性が重要な役割を果たしていると考えられる。PLA は、Figure 3.1 (a) に示すように、側鎖にメチル基を有する疎水性の材料である。また、Figure 3.1 (b) に示すように、CA もアセチル基を有することから疎水性である。一方、Cellulose は Figure 3.1 (c) に示すように、一つの無水グルコースユニットに 3 つの水酸基を有するため、高い親水性を示す。先行研究において、CA-NF は Poly(butylene succinate) と高い親和性を有していた^[1]。同様に、Ifuku らはアセチル基を Bacterial cellulose nanofiber に導入することで表面を疎水化し、疎水性の母材との親和性を改善できることを報告している^[30]。PLA と CA は疎水性材料であり、その表面自由エネルギーは 37.1 mJ/m^2 および 38.0 mJ/m^2 である^[27, 31]。一方、Cellulose は親水性材料であり、その表面自由エネルギーは 45.4 mJ/m^2 である^[27]。そのため、CA-NF は RC-MF よりも PLA との親和性が良好であったと考えられる。

3.3.6 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の透明性評価

Figure 3.11 に、ナノファイバー含有率を変化させた際の CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の光透過度の結果を示す。Pure PLA フィルムは高い透明性を有しており、どの光波長においても 90%以上の高い光透過率を有していた。CA-NF/PLA 複合材料については、ナノファイバー含有率の増加にともない、光透過率が徐々に低下していく傾向が見られた。ナノファイバー含有率が 15 wt%のとき、CA-NF/PLA 複合材料の光透過率は~50%となった。RC-NF/PLA 複合材料については、ナノファイバー含有率がわずか 2.5 wt%のときで、光透過率が~30%まで急激に低下してしまった。この値は、ナノファイバー含有率 15 wt%の CA-NF/PLA 複合材料よりも低い光透過率となっていた。その後、ナノファイバー含有率が増加するにつれて光透過率は徐々に低下し、ナノファイバー含有率が 15 wt%となったときには RC-NF/PLA 複合材料の光透過率はほぼ 0%となっていた。

複合材料の光透過率は、複合化しているナノファイバーの化学構造と形状、および母材との親和性に大きく関係している^[27]。光が物質に到達した際、透過、反射、屈折、散乱、吸収といった現象が物質内部や表面で生じる。ナノファイバー複合材料においては、ファイバーと母材の界面において生じる反射が光損失の大きな要因となっている。光の反射は、ファイ

バーと母材の屈折率の差が大きいほど増大していく^[32]. PLA, CA, Cellulose の屈折率はそれぞれ 1.46, 1.48, 1.54 である^[27, 33]. CA-NF と PLA の屈折率の差は, RC-NF と PLA の屈折率の差に比べて小さい. また, ファイバーのサイズが大きく, 親和性が悪いと, 光の反射はさらに強くなる^[24]. Liao らは可視光 (380 nm) よりも小さな直径を有し, かつ母材と良好な親和性を有する微細なファイバーを強化材として用いることで, 界面における光の反射や散乱による光損失を抑制できると主張している^[34]. 本研究においては, Figure 3.6 および Figure 3.7 に示したように, CA-NF と RC-NF は同様のファイバー形状を有しており, かつファイバー径の分布も類似しているため, CA-NF/PLA および RC-NF/PLA の透明性の差異を考えるにあたり, ナノファイバー形状の効果は除外するべきである. その反面, CA-NF と RC-NF の化学構造の違いが複合材料の透明性に関係していると考えられる. 3.3.3 で述べたように, CA-NF/PLA 複合材料は RC-NF/PLA 複合材料と比較して良好な親和性を有していた. そのため, CA-NF と PLA の屈折率の差が小さかったこと, およびそれらの親和性が高かったことが, CA-NF/PLA 複合材料が RC-NF/PLA 複合材料よりも高い透明性を有していた要因であるといえる. 一方で, RC-NF/PLA において, RC-NF の複合化による光透過性の急激な低下は, RC-NF と PLA の屈折率の差が大きかったこと, および親和性が悪かったことが要因であったと考えられる. 加えて, CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料のどちらにおいても, 光の波長の低下にともない光透過度も低下していく傾向が見られた. これは, Figure 3.7 に示したように, 複合材料の内部において 380 nm 以上の直径を有するファイバーがある程度の量存在しており, そのようなナノファイバーの存在によって光の散乱が生じていたためであると考えられる.

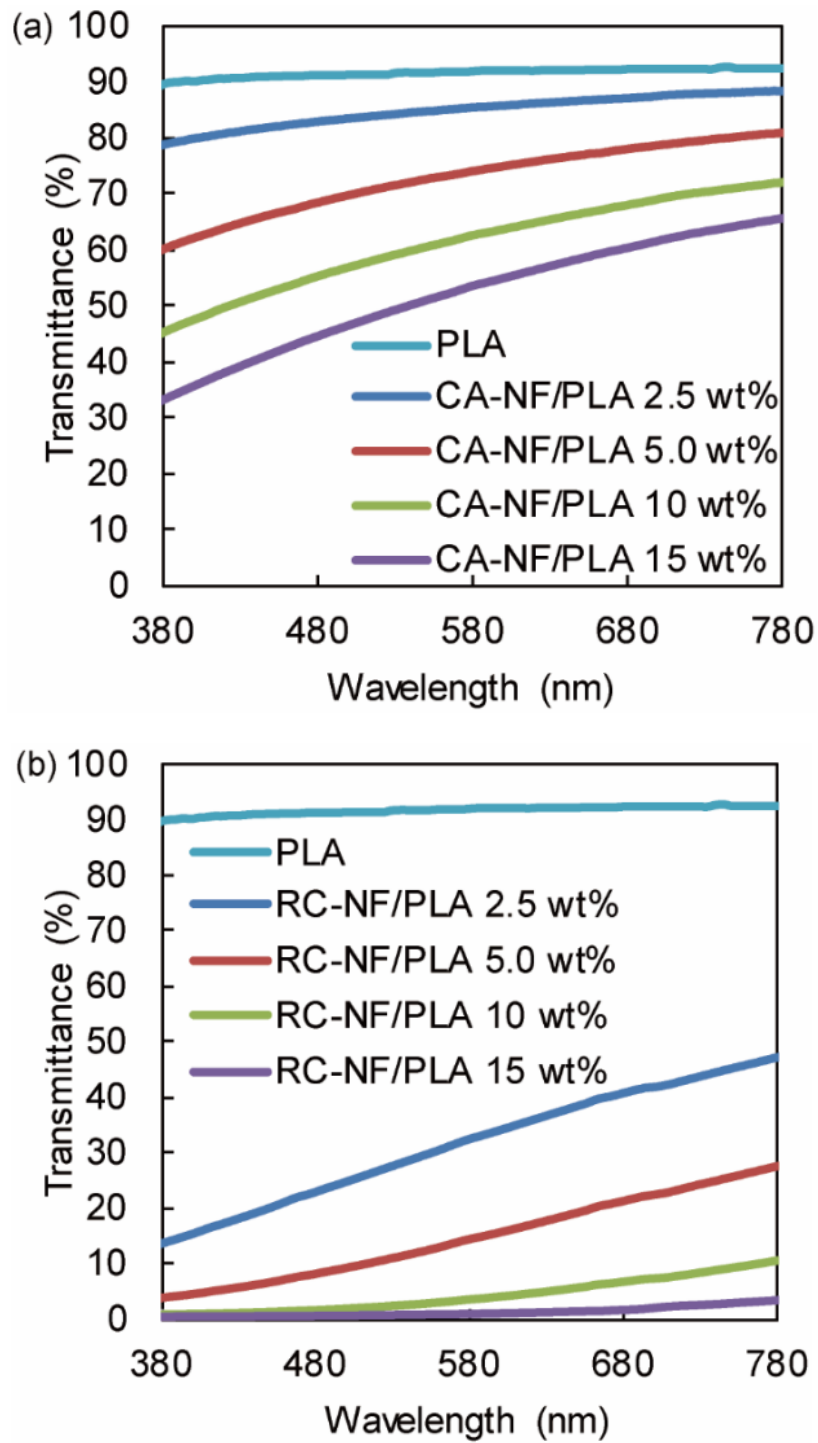


Figure 3.11 Visible light transmittance of (a) CA-NF/PLA and (b) RC-NF/PLA composites.

3.3.7 CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の力学物性評価

CA-NF, RC-NF を複合化した際の PLA の力学物性への影響を解析するため、静的引張試験によって複合材料の引張特性を評価した。

Figure 3.12 には Pure PLA, およびナノファイバー含有率 5 wt% の CA-NF/PLA, RC-NF/PLA 複合材料の応力ひずみ線図を示す。この結果より、CA-NF, RC-NF とともに PLA の強化材として有効であることが示された。複合材料のヤング率は PLA よりも高く、破断ひずみは低下した。Pure PLA および複合材料の力学物性について、ナノファイバー含有率を変化させた際の静的引張試験の結果を Table 3.1 にまとめた。pure PLA のヤング率は~1670 MPa であった。CA-NF/PLA 複合材料について、ナノファイバー含有率の増加にともない、複合材料のヤング率は線形に向上していく傾向が見られ、ナノファイバー含有率 15 wt% のときにそのヤング率は~1840 MPa となった。CA-NF/PBS 複合材料の先行研究において、複合材料のヤング率は本研究と同様に線形に向上していった^[4]。PBS に対して CA-NF が非常に良い補強効果を示した要因としては、CA-NF が PBS と親和性が良かったことが挙げられている。一方で、RC-NF/PLA 複合材料のヤング率は、ナノファイバー含有率 5.0 wt% にいたるまでに 1840 MPa まで急激に向上し、5.0 wt% 以上においては一定値となった。RC-NF/PLA 複合材料のヤング率は、CA-NF/PLA 複合材料のものと比較して、ナノファイバー含有率によらず高い値を示していた。また、CA-NF/PLA 複合材料の引張強度はナノファイバー含有率の増加にともない徐々に向上したが、RC-NF/PLA 複合材料においては引張強度の向上は見られなかった。pure PLA の引張強度は~50 MPa であった。Figure 3.10 に示したように、RC-NF/PLA 複合材料では、破断面においてナノファイバーの引抜けが生じており、これは RC-NF は親水性であり、PLA は疎水性であるため、RC-NF と PLA の親和性が悪いことが要因である。これが、RC-NF のほうが CA-NF よりもヤング率が高いにもかかわらず、PLA に対して有効な補強効果を十分に示さなかった要因であると考えられる。

複合材料の破断ひずみは、CA-NF, RC-NF 両者において同様の傾向を示し、~7% から~3% まで徐々に低下していった。このような破断ひずみの減少は、Electrospinning 法で作製したナノファイバーを複合材料の強化材に用いた先行研究において同様な現象が報告されている^[4, 27]。Electrospinning 法により作製したナノファイバーは、内部において分子鎖の配向が生じているために高いヤング率を有しているが、一方で母材の高分子よりも脆性となる。応力を印加した際に、ナノファイバーが複合材料内部で初めに破断し、それが複合材料内部において空隙を生む要因となり、複合材料の破断ひずみ低下に寄与していると考えられる。

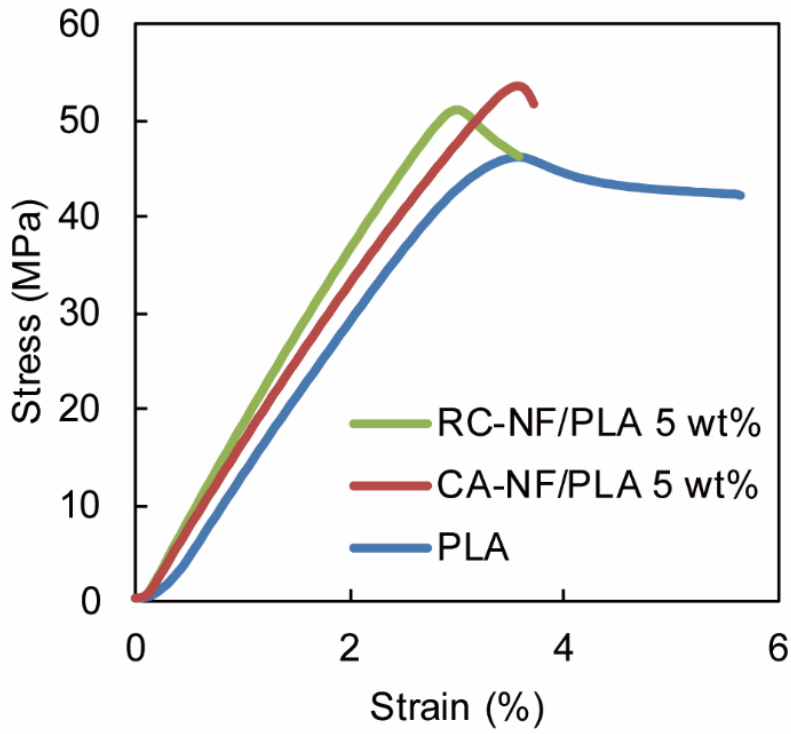


Figure 3.12 Typical stress-strain curves of pure PLA, CA-NF/PLA and RC-NF/PLA composites at the nanofiber concentration of 5.0 wt%.

Table 3.1 Tensile mechanical properties of pure PLA, CA-NF/PLA and RC-NF/PLA composites with various nanofiber concentrations.

Sample		Young's modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Fracture strain (%)
pure PLA		1670.6 $\pm$ 44.4	49.7 $\pm$ 2.4	7.1 $\pm$ 3.2
CA-NF/PLA	2.5 wt%	1718.8 $\pm$ 60.8	48.1 $\pm$ 2.7	5.7 $\pm$ 1.2
	5.0 wt%	1721.2 $\pm$ 57.4	55.0 $\pm$ 3.6	3.7 $\pm$ 0.2
	10 wt%	1806.6 $\pm$ 22.6	54.3 $\pm$ 1.1	3.4 $\pm$ 0.2
	15 wt%	1844.3 $\pm$ 45.1	56.5 $\pm$ 3.3	3.4 $\pm$ 0.3
RC-NF/PLA	2.5 wt%	1781.2 $\pm$ 40.2	47.5 $\pm$ 1.2	4.4 $\pm$ 2.3
	5.0 wt%	1837.1 $\pm$ 31.2	50.0 $\pm$ 1.5	4.2 $\pm$ 0.8
	10 wt%	1845.6 $\pm$ 29.7	50.7 $\pm$ 1.5	3.4 $\pm$ 0.3
	15 wt%	1847.9 $\pm$ 46.1	45.8 $\pm$ 2.0	2.7 $\pm$ 0.1

DMTA をおこなうためには、貯蔵弾性率が安定して測定できるひずみを用いる必要がある。そのため、貯蔵弾性率が一定値をとる領域（プラトー域）を決定するためにひずみスイープ動的粘弾性測定をおこなった。Figure 3.13 に 30°C における PLA のひずみスイープ動的粘弾性測定の結果を示す。ひずみが 8×10^{-3} 以下のとき、貯蔵弾性率は不安定な値となっていたが、 $8 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1}$ の間においては 1.7 GPa 程度で一定となった。 1×10^{-1} においてはその貯蔵弾性率は若干の低下が見られた。以上の結果より、温度スイープ動的粘弾性測定を行う際のひずみを、プラトー域であった 2×10^{-2} とした。

Figure 3.14 には、ナノファイバー含有率を変化させた際の CA-NF/PLA および RC-NF/PLA 複合材料の貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。Pure PLA については、ガラス転移温度 ($T_g = 58^\circ\text{C}$) 以下において貯蔵弾性率は~1.7 GPa で一定となった。PLA の T_g 以上の温度において、PLA の貯蔵弾性率は~1.6 MPa まで急激に低下し、その値は T_g 以下のときの 0.1%程度 の値となった。

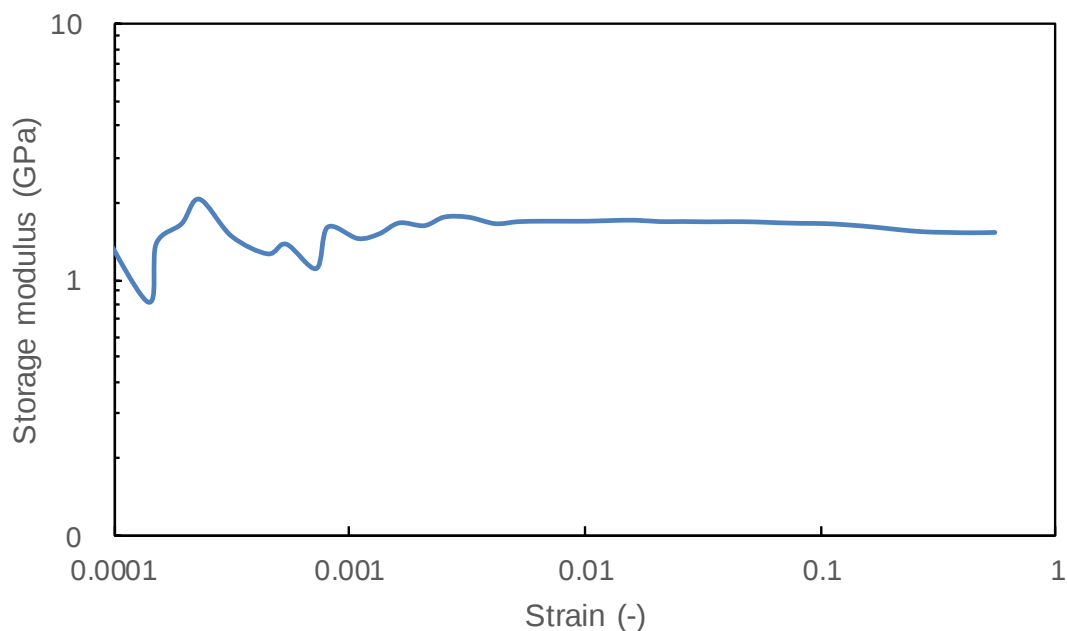


Figure 3.13 Strain sweep test of synthesized PLA at 30°C.

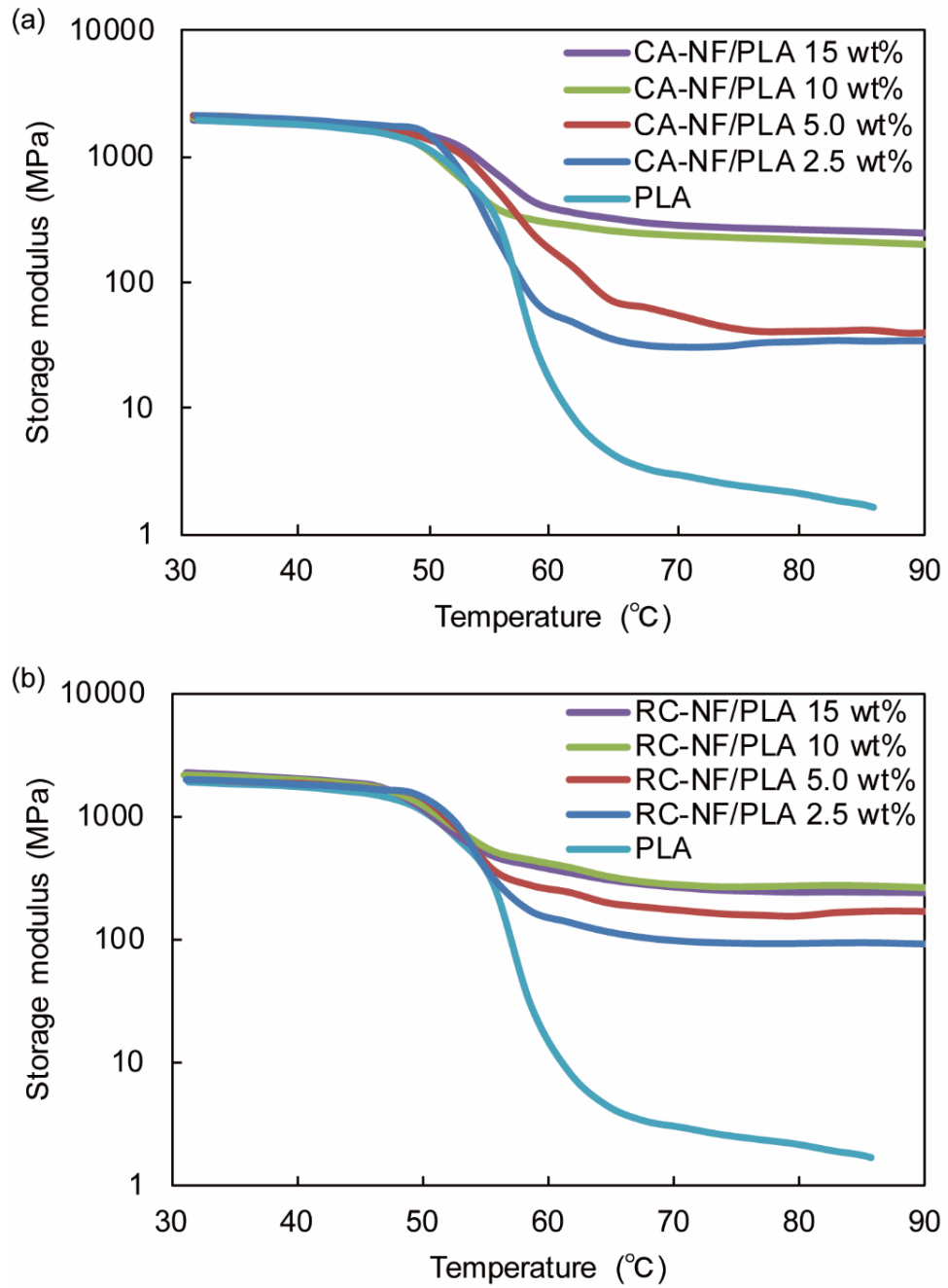


Figure 3.14 Temperature dependence on the storage moduli of (a) CA-NF/PLA, (b) RC-NF/PLA composites with various nanofiber concentrations.

CA-NF/PLA 複合材料において、常温付近の貯蔵弾性率の値はナノファイバー含有率の増加にともない大きな変化は見られなかった。一方、ガラス転移点以上の高温下においてはナノファイバー含有率の増加にともない、明確な貯蔵弾性率の向上が見られ、その値はナノファイバー含有率 15 wt% のとき、80℃において~1.6 MPa から~250 MPa まで、およそ 150 倍もの値を示した。RC-NF/PLA 複合材料においては、2.5 wt% という小さなナノファイバー含有率においても、貯蔵弾性率の急激な向上が見られた。しかし、10 wt% 以上のナノファイバー含有率においては、貯蔵弾性率は向上することなく~250 MPa で一定となった。

これらの力学物性の結果は、RC-NF と PLA の親和性が良くないとしても、RC-NF が CA-NF よりも高い強度を有しているために、PLA 母材に対して RC-NF が CA-NF よりも高い補強効果を有していることを示している。

3.4 結言

本章では、Electrospinning 法により作製した CA-NF、およびその鹼化処理によって得られた RC-NF を強化材として用いた PLA 複合材料の力学物性を評価し、その力学物性の向上の要因について検討した。得られた結論を以下に列挙する。

1. Acetone/DMF (6/4 wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 20 wt% の CA 溶液から、Electrospinning 法を用いて、印加電圧 12 kV、押出し速度 0.6 mL/h、針-極板間距離 15 cm の条件下において均一かつ平滑な表面を有する CA-NF を作製した。その後、0.05 M NaOH/Ethanol 溶液に CA-NF を浸漬することで鹼化処理をおこない、RC-NF を作製できることを示した。CA-NF、RC-NF のナノファイバー径はそれぞれ ~ 470 nm、 ~ 430 nm であった。
2. 破断面解析において、pure PLA では破断面に繊維状構造は見られなかったが、複合材料においては、破断面内部に直径 450 nm 程度の繊維状構造が見られた。ナノファイバー含有率 15 wt%において、CA-NF/PLA 複合材料においてはナノファイバーの引き抜けはあまり見られなかったが、RC-NF/PLA 複合材料においてはナノファイバーの引き抜け穴が多数見られた。これは、PLA と CA が疎水性材料であり、その表面自由エネルギーは 37.1 mJ/m^2 および 38.0 mJ/m^2 と近い値である一方で、Cellulose は親水性材料であり、その表面自由エネルギーは 45.4 mJ/m^2 と PLA の値と離れているためであると示唆される。
3. CA-NF/PLA 複合材料において、ナノファイバー含有率の増加とともに光透過率は徐々に低下していき、15 wt%においては 50%程度となった。RC-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率がわずか 2.5 wt%であったときにも光透過率が 30%程度まで急激に低下し、その後ナノファイバー含有率の増加とともに光透過率は減少し続け、15 wt%においては光透過率が 0%となった。CA-NF と RC-NF は同様のナノファイバー径を有していたことから、以上のような透明性の違いはナノファイバーと PLA 母材の界面における親和性の差異によるものであると考えられる。
4. CA-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率の増加にともないヤング率は

線形に向上することがわかり、また引張強度も同様に向上する一方で破断ひずみはわずかに減少した。一方、RC-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率 5 wt% までヤング率が急激に上昇し、その後含有率を増加させてもヤング率は一定となった。すべてのナノファイバー含有率において、CA-NF/PLA 複合材料よりも RC-NF/PLA 複合材料のほうが高いヤング率を示した。これは、温度を変化させた際の動的粘弾性測定から得られた貯蔵弾性率においても同様の傾向が見られた。これらの結果は、CA-NF が PLA 母材と親和性が良い一方で、RC-NF は PLA との親和性が悪いが CA-NF 以上の高強度を有していたことが要因であると考えられる。

第 3 章に関する参考文献

- 3-1. Kurokawa, N.; Kimura, S.; Hotta, A., Mechanical properties of poly(butylene succinate) composites with aligned cellulose-acetate nanofibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *135* (24), 45429.
- 3-2. Mizuno, S.; Maeda, T.; Kanemura, C.; Hotta, A., Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *117*, 58-65.
- 3-3. Oishi, Y.; Nakaya, M.; Matsui, E.; Hotta, A., Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol). *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, *73*, 72-79.
- 3-4. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35* (3), 338-356.
- 3-5. Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B., Aliphatic polyester block polymers: renewable, degradable, and sustainable. *Acc Chem Res* **2014**, *47* (8), 2390-6.
- 3-6. Martello, M. T.; Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A., Synthesis and Melt Processing of Sustainable Poly(ϵ -decalactone)-block-Poly(lactide) Multiblock Thermoplastic Elastomers. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2014**, *2* (11), 2519-2526.
- 3-7. Watts, A.; Kurokawa, N.; Hillmyer, M. A., Strong, Resilient, and Sustainable Aliphatic Polyester Thermoplastic Elastomers. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (6), 1845-1854.
- 3-8. Nakayama, Y.; Aihara, K.; Yamanishi, H.; Fukuoka, H.; Tanaka, R.; Cai, Z.; Shiono, T., Synthesis of biodegradable thermoplastic elastomers from ϵ -caprolactone and lactide. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2015**, *53* (3), 489-495.
- 3-9. Buffet, J.-C.; Kapelski, A.; Okuda, J., Stereoselective Polymerization of meso-Lactide: Syndiotactic Polylactide by Heteroselective Initiators Based on Trivalent Metals. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10201-10203.
- 3-10. Kontou, E.; Georgiopoulos, P.; Niaounakis, M., The role of nanofillers on the degradation behavior of polylactic acid. *Polym. Compos.* **2012**, *33* (2), 282-294.
- 3-11. Kontou, E.; Niaounakis, M.; Georgiopoulos, P., Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122*

- (3), 1519-1529.
- 3-12. Widiastuti, I., Polylactide nanocomposites for packaging materials: A review. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1708* (1), 030020.
 - 3-13. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Poly(epsilon-caprolactone) filled with electrospun nylon fibres: A model for a facile composite fabrication. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (5), 968-976.
 - 3-14. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Improvement of tensile properties and tuning of the biodegradation behavior of polycaprolactone by addition of electrospun fibers. *Polymer* **2011**, *52* (18), 4054-4060.
 - 3-15. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Ray, S. S.; Causin, V., Electrospun nylon fibers for the improvement of mechanical properties and for the control of degradation behavior of poly(lactide)-based composites. *J. Mater. Res.* **2012**, *27* (10), 1399-1409.
 - 3-16. Zucchelli, A.; Focarete, M. L.; Gualandi, C.; Ramakrishna, S., Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (3), 339-349.
 - 3-17. Greiner, A.; Wendorff, J. H., Electrospinning: a fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew Chem Int Ed Engl* **2007**, *46* (30), 5670-703.
 - 3-18. Maeda, T.; Takaesu, K.; Hotta, A., Syndiotactic polypropylene nanofibers obtained from solution electrospinning process at ambient temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (13), 43238.
 - 3-19. Nakano, A.; Miki, N.; Hishida, K.; Hotta, A., Solution parameters for the fabrication of thinner silicone fibers by electrospinning. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2012**, *86* (1 Pt 1), 011801.
 - 3-20. Kurihara, T.; Isogai, A., Properties of poly(acrylamide)/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose* **2013**, *21* (1), 291-299.
 - 3-21. Miao, C.; Hamad, W. Y., Cellulose reinforced polymer composites and nanocomposites: a critical review. *Cellulose* **2013**, *20* (5), 2221-2262.
 - 3-22. Oksman, K.; Skrifvars, M.; Selin, J. F., Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites. *Compos. Sci. Technol.* **2003**, *63* (9), 1317-1324.
 - 3-23. Siró, I.; Plackett, D., Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review.

- Cellulose* **2010**, *17* (3), 459-494.
- 3-24. Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K., Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Advanced Materials* **2005**, *17* (2), 153-155.
 - 3-25. Liu, H.; Hsieh, Y.-L., Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2002**, *40* (18), 2119-2129.
 - 3-26. Son, W. K.; Youk, J. H.; Lee, T. S.; Park, W. H., Electrospinning of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers: Studies of a New Solvent System and Deacetylation of Ultrafine Cellulose Acetate Fibers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2003**, *42* (1), 5-11.
 - 3-27. Tang, C.; Wu, M.; Wu, Y.; Liu, H., Effects of fiber surface chemistry and size on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with electrospun fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (9), 1100-1109.
 - 3-28. Zhou, W. T.; He, J. X.; Du, S.; Cui, S. Z.; Gao, W. D., Electrospun Silk Fibroin/Cellulose Acetate Blend Nanofibres: Structure and Properties. *Iran. Polym. J.* **2011**, *20* (5), 389-397.
 - 3-29. Isogai, A.; Usuda, M.; Kato, T.; Uryu, T.; Atalla, R. H., SOLID-STATE CP MAS C-13 NMR-STUDY OF CELLULOSE POLYMORPHS. *Macromolecules* **1989**, *22* (7), 3168-3172.
 - 3-30. Ifuku, S.; Nogi, M.; Abe, K.; Handa, K.; Nakatsubo, F.; Yano, H., Surface modification of bacterial cellulose nanofibers for property enhancement of optically transparent composites: Dependence on acetyl-group DS. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (6), 1973-1978.
 - 3-31. Jordá-Vilaplana, A.; Fombuena, V.; García-García, D.; Samper, M. D.; Sánchez-Nácher, L., Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *Eur. Polym. J.* **2014**, *58*, 23-33.
 - 3-32. Tang, C.; Liu, H., Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (10), 1638-1643.
 - 3-33. Garlotta, D., A literature review of poly(lactic acid). *J. Polym. Environ.* **2001**, *9* (2), 63-84.
 - 3-34. Liao, H.; Wu, Y.; Wu, M.; Zhan, X.; Liu, H., Aligned electrospun cellulose fibers reinforced epoxy resin composite films with high visible light transmittance. *Cellulose* **2011**, *19* (1), 111-119.

第4章 Stereocomplex 結晶を有するナノファイバーを用いた自己強化型 Polylactide 複合材料

4.1 研究背景と目的

近年における環境意識の高まりから、バイオプラスチックは多くの注目を集めている^[1-5]. その中でも、Poly(L-lactide) (PLLA) はバイオプラスチックの中でも比較的安価であり、石油由来のプラスチックの代替としての利用が期待されている^[6-8]. PLLA は生分解性の主鎖骨格を有する熱可塑性のポリエステルであり、トウモロコシの糖などから合成が可能である^[9]. また、非晶状態においては高い透明性を有している. PLLA は自動車内装、消音材、断熱材などの建築素材、食品包装材料など幅広い工業分野において利用が期待できる^[10-12]. 一方、PLLA は耐熱性に問題があり、応用範囲が制限されている^[9, 13, 14]. 非晶状態の PLLA は、ガラス転移点温度以上において、貯蔵弾性率が急激に低下してしまう. この問題の解決のため、Stereocomplex 化、ブレンド、複合化など多くの取り組みがなされてきた. 一方、大きな結晶構造の発生や、屈折率の異なる異種材料の複合化は透明性を悪化させることに繋がり、これは食品包装材料や電子光学材料などへの利用においては致命的な問題につながる^[15-17].

自己強化型複合材料 (SRC) は高分子材料の力学強度向上にともなう問題を解決すると同時に、材料本来の高い透明性を維持することのできる効果的な方法の一つである. SRC は、強化材として用いる粒子やファイバーを母材の材料と同種のものを用いた複合材料である. そのため、異種材料を複合化する通常の複合材料と比較して、使用後のリサイクル性などが担保される環境にやさしい材料として利用可能である. それ以外にも、SRC の利点としては、同種の材料を母材および強化材として利用することによって、母材と強化材における界面接着が比較的良いことが挙げられる^[18-21]. このような SRC のコンセプトは Capiati および Porter によって提言された^[22]. 彼らは、High-density polyethylene (HDPE) 母材と、延伸配向

化された HDPE のファイバー強化材の融点の違いに着目し、HDPE 自己強化型複合材料を作製した。同様に、Nishino らは Cellulose 母材と Cellulose ファイバーの溶解性の違いを利用し、Cellulose 自己強化型複合材料を開発した^[23]。加えて、いくつかの先行研究において、母材と親和性の良い強化材を用い、かつ強化材のサイズを可視光の波長以下に抑えることが、複合材料を作製した際にも高い透明性を維持するためには非常に有効であることが示されている^[24, 25]。Zhao らは直径~40 nm の Cellulose 微細繊維を強化材として Cellulose 自己強化型複合材料を作製することにより、力学強度の向上と透明性の維持を同時に達成できることを報告している^[26]。

Electrospinning 法は、高分子のナノファイバーを作製できる簡易的かつ非常に有効な手法である^[27-31]。Electrospinning 法において、高電圧を高分子溶液へ印加することによって連続性を有するナノファイバーを作製することが可能である。Electrospinning 法で作製されるナノファイバーは、非常に大きなアスペクト比を有していることから、複合材料の有効な強化材として利用が期待できる^[29-32]。大きなアスペクト比を有するナノファイバーを強化材として用いる利点は、その高い力学強度および比表面積である。ナノファイバーの内部においては、高分子鎖がファイバー方向に配向し、その結果高い力学物性を発揮することができる。さらに、高いアスペクト比を実現することで比表面積を増加させることができ、結果としてナノファイバー強化材と高分子母材の接着面積を向上することができる。そのため、ナノファイバーを強化材として利用する際に、アスペクト比を大きくすることが、母材からナノファイバーへの応力の効果的な伝達を実現するうえで重要である。

PLA 自己強化型複合材料を作製するにあたり、我々は強化材として Stereocomplex poly(lactide) (sc-PLA) ナノファイバーに着目した。Electrospinning 法を用いた sc-PLA ナノファイバーの作製については、Tsuji らによって最初に報告されている^[33]。sc-PLA 結晶は Figure 4.1 に示すように PLLA および PDLA の混合によって得られ、高強度、高耐熱性を有することから、複合材料の強化材として有用であることが見込まれる。Zhang らは PLLA/PDLA ブレンドのナノファイバーを Electrospinning 法により作製し、PLLA/PDLA の混合比を変化させたときのナノファイバーの力学物性について調査している^[34]。PLLA ナノファイバーのヤング率が 3.1 GPa であったのに対し、PLLA:PDLA = 1:1 (wt/wt) の混合比で作製されたナノファイバーのヤング率は 10.5 GPa で最大値となった。これは、PLLA と PDLA の混合によって、ナノファイバー中に高強度な sc-PLA 結晶が存在していたためである。また、彼らは Stereocomplex 化によってナノファイバーの融点が 180 °C から 230 °C まで大きく上昇することも明らかにしている。これまで、PLA を用いた自己強化型複合材料についてはいくつか

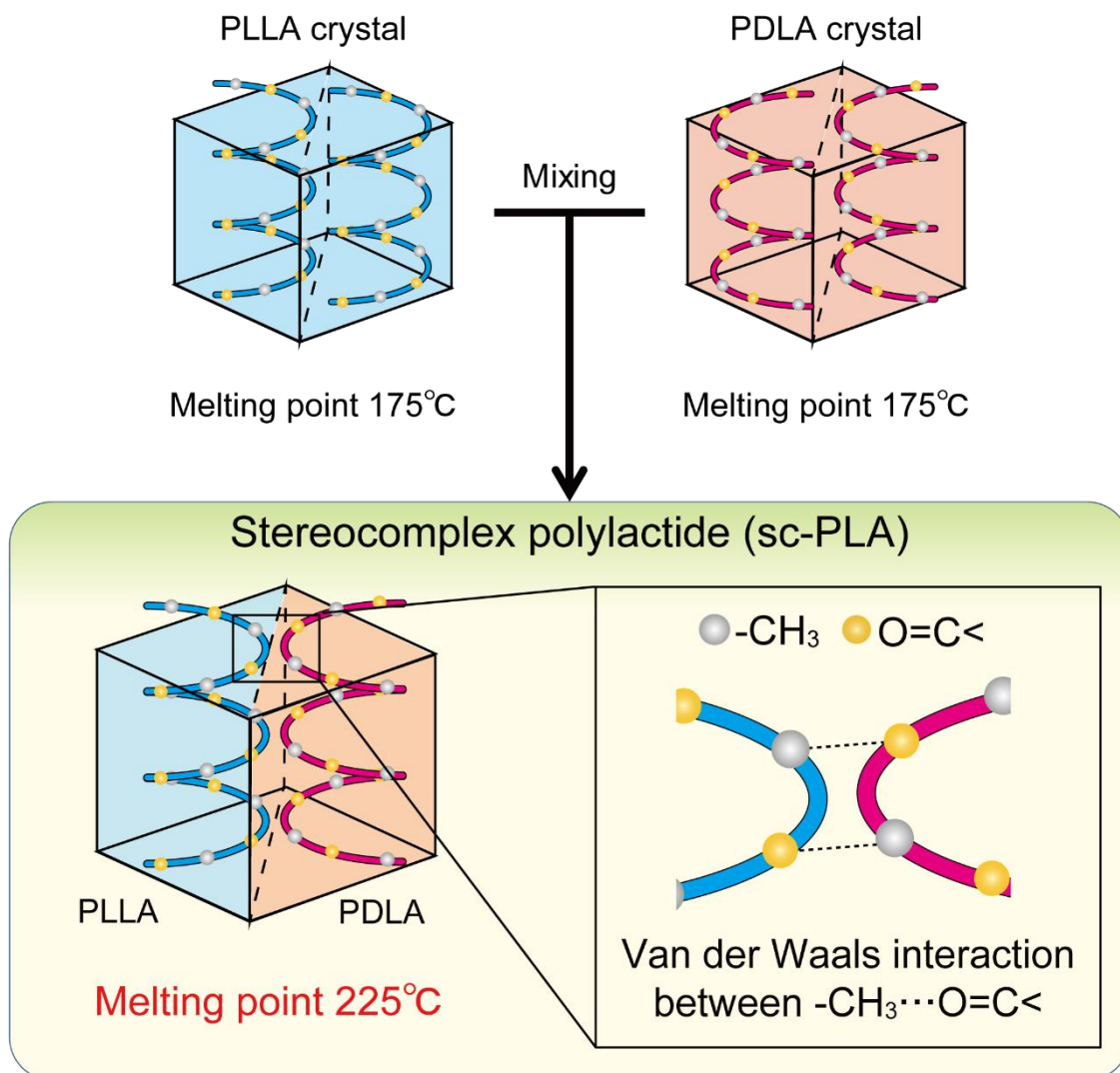


Figure 4.1 Stereocomplex poly(lactide)

の先行研究が報告されている^[35]。Li らは Meltspinning 法により作製した高結晶性の PLA マイクロファイバーを非晶性の PLA へ複合化することで PLA 自己強化型複合材料を作製し、ヤング率と引張強度の向上を達成している^[36]。

本研究においては、非晶状態で高透明性を有する PLLA の耐熱性の向上のため、sc-PLA ナノファイバーを強化材として用いた PLA 自己強化型複合材料を開発した。sc-PLA ナノファイバーは Electrospinning 法により作製し、加熱圧縮成型法を用いて PLLA 母材へ複合化した。本研究において作製した複合材料は、すべての材料が PLA でできているために、自然由来であり、リサイクル性、生分解性を有する低環境負荷な複合材料である。また、高強度

と高比表面積を有する **sc-PLA** ナノファイバーを **PLLA** の強化材として用いることにより、同種の材料を母材と強化材とすることで理想の親和性を実現し、母材からファイバーへの効果的な応力伝達を可能にする。この **PLA** 自己強化型複合材料は、耐熱性の向上および透明性の維持という二点を同時に達成できる可能性を有する。

4.2 試料作製および測定方法

4.2.1 試料

母材には Nature Works 社製の Poly(L-lactide) (PLLA, 4032D, $M_w = 2.1 \times 10^5$ kg/mol, $M_n/M_w = 1.73$) を用いた。強化材としてファイバー化した材料としては, Nature Works 社製の PLLA および武蔵野化学研究所社製の Poly(D-lactide) (PDLA, $M_w = 2.1 \times 10^5$ kg/mol, $M_n/M_w = 2.00$, L-isomer content ~0.5%) を用いた。Stereocomplex polylactide (sc-PLA) ナノファイバー作製時に用いた溶媒には, Sigma Aldrich 社製の Dichloromethane (DCM), 和光純薬工業株式会社製の Chloroform, *N,N*-dimethylformamide (DMF), Dimethyl sulfoxide (DMSO), Pyridine の中から適当なものを選んだ混合溶媒を用いた。

4.2.2 Electrospinning 法による sc-PLA ナノファイバーの作製

溶媒種, 溶媒混合比, 溶液濃度, 印加電圧といった作製条件をパラメータとし, sc-PLA ナノファイバーの作製条件の最適化をおこなった。溶媒種の選定は, PLLA ナノファイバーを作製している先行研究を参考にし, Chloroform, Chloroform/DMSO 混合溶媒, DCM/DMF 混合溶媒, DCM/Pyridine 混合溶媒を溶媒とした sc-PLA 溶液を調製し, Electrospinning 法に用いた。本研究においては井元製作所製の Electrospinning 装置を用いた。Electrospinning 法は常温常圧下において実施し, 混合溶媒種ごとに用いたその他のナノファイバー作製条件を以下に示す。

Chloroform のみを溶媒に用いたときは, 溶液濃度を 6, 9, 12 wt% となるように調製し, 印加電圧を 12, 15, 18 kV, 溶液押出し速度 1.0 mL/h, 針極板間距離 15 cm とした。

Chloroform/DMSO 混合溶媒を用いたときは, 溶液濃度を 7 wt%, 溶媒混合比を Chloroform:DMSO = 8:2 (wt/wt) となるように調製し, 印加電圧を 12, 18 kV, 溶液押出し速度 1.0 mL/h, 針極板間距離 15 cm とした。

DCM/DMF 混合溶媒を用いたときは溶液濃度を 4, 5, 6, 7 wt%, 溶媒混合比を DCM:DMF = 8:2 (wt/wt) となるように調製し, 溶液押出し速度 1.0 mL/h, 針極板間距離 15 cm とした。

DCM/Pyridine 混合溶媒を用いたときは溶液濃度を 7 wt%, DCM:Pyridine = 4:6, 6:4, 7:3, 8:2 (wt/wt) となるように調製し, 溶液押出し速度 1.0 mL/h, 針-極板間距離 15 cm とした。

4.2.3 加熱圧縮成形法による sc-PLA/PLLA 複合材料の作製

まず、厚さ 0.1 mm のアルミ板を金型として用いることで、厚さ 0.1 mm の PLLA フィルムを加熱圧縮成形により作製した。このとき、加熱圧縮条件は 180°C、圧力 8 MPa、予熱時間 5 min、加圧時間 5 min とした。

次に、sc-PLA ナノファイバーを 2 枚の PLLA フィルムの間に挟み込み、加熱圧縮成形を施すことで複合材料を作製した。加熱圧縮条件は加熱温度 180°C、圧力 8 MPa、予熱時間 5 min、加圧時間 5 min とした。その後、圧力を除荷し、アルミ板ごと試料を液体窒素で急冷することで sc-PLA/PLLA 複合材料を得た。試料の厚みは 0.2 mm とした。

4.2.4 sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の構造解析

sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の構造解析のため、電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM, JSM-7600F, 日本電子株式会社) を用いてそれぞれの SEM 画像を得た。このとき、加速電圧を 5 kV とし、全てのサンプルは観察前にオスミウムコート処理を 15 s おこなった。sc-PLA ナノファイバーについては、得られた SEM 画像を解析することによってファイバー直径およびファイバー表面の構造を評価した。画像解析には Image J (ver. 1.47) を使い、150 点以上の箇所を計測した。sc-PLA/PLLA 複合材料については、液体窒素に 30 min 浸漬して凍結させ、その後サンプルを破断させることで破面を作製した。SEM により破面を観察することにより、sc-PLA/PLLA 複合材料の構造を解析した。

4.2.5 sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の熱物性評価

CA/PBS 複合材料の熱物性を評価するため、示差走査熱量測定 (DSC, DSC822, Mettler Toledo 株式会社) を用いた。約 10 mg のサンプルをアルミニウムパンに封入し、測定に用いた。昇温速度は 10°C/min とし、25~250°C まで昇温することで、サンプルの融点および融解吸熱量を測定した。

4.2.6 sc-PLA ナノファイバーおよび sc-PLA/PLLA 複合材料の結晶構造解析

広角 X 線散乱法 (WAXS) および小角 X 線散乱法 (SAXS) による結晶構造解析は、あいちシンクロトロン光センター、ビームライン BL8S3 において実施された。検出器には

PILATUS 100K および Flat panel を使用し、サンプル-検出器距離は 77 mm (WAXS), および 2020 mm (SAXS) とした. 測定に用いた X 線の波長 (λ_1) は 0.092 nm に設定した. 得られた WAXS および SAXS の 2 次元 X 線回折イメージを散乱ベクトル q に関して積分し, 1D プロファイルを得た. WAXS 1D プロファイルにおいて, 散乱ベクトル q は以下の (4.1) 式を用いて散乱角 (θ_1) に変換した.

$$q = \frac{4\pi}{\lambda_1} \sin \theta_1 \quad (4.1)$$

次に, 散乱角 (θ_1) は以下の (4.2) 式を用いて, WAXS 測定で一般的に用いられる Cu-K α 線源の X 線の波長 ($\lambda_1 = 0.154$ nm) を用いた際の散乱角 (θ_2) に変換した.

$$\frac{\lambda_1}{\sin \theta_1} = \frac{\lambda_2}{\sin \theta_2} \quad (4.2)$$

4.2.7 sc-PLA/PLLA 複合材料の透明性評価

sc-PLA/PLLA 複合材料の透明性を評価するため, 紫外可視分光光度計 (UV-vis spectrometer, U-2810, 日立ハイテクサイエンス) を用いた. 測定に用いた波長 λ は 380~780 nm の範囲で変化させ, スキャン速度は 100 nm/min とした.

4.2.8 sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性評価

sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性を評価するため, オートグラフ精密万能試験機 (AG-50NIS MS, 株式会社島津製作所) を用いて静的引張試験を実施した. sc-PLA/PLLA 複合材料は 16.5 mm $\times$ 3 mm $\times$ 0.1 mm のダンベル片に切り出し, 引張試験に用いた. ひずみ速度は $1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ に設定した. 得られた応力ひずみ線図より, ヤング率, 引張強度, 破断ひずみを算出した.

sc-PLA/PLLA 複合材料の粘弾性の温度依存性を評価するため, 動的粘弾性測定を実施した. sc-PLA/PLLA 複合材料は 16.5 mm $\times$ 3 mm $\times$ 0.1 mm のダンベル片に切り出し, 試験に用

いた．測定は RSA-3 (TA Instruments Japan Inc.) を用いて，昇温速度 3°C/min，測定温度範囲 40～140°C，治具間距離 5 mm，前負荷 10 g，周波数 1 Hz とし，引張モードで実施した．ひずみは 30～60°C の範囲で 0.02，60°C 以上において 0.2 として設定した．

4.3 結果および考察

4.3.1 sc-PLA ナノファイバーの作製条件最適化

Electrospinning 法を用いて平均直径 380 nm 以下の均一な sc-PLA ナノファイバーを作製するために、溶媒種、溶媒混合比、溶液濃度、印加電圧を変化させることで sc-PLA ナノファイバーの最適な作製条件を模索した。このとき、先行研究において PLLA のナノファイバーを作製している条件を sc-PLA の場合でも適応できると考え、さまざまな先行研究で用いられている溶媒をもとに選定した。

・ Chloroform 溶媒を用いた際の生成物

最も簡易的な条件として、溶媒に Chloroform を用いて sc-PLA のファイバー化を試みた。今回は針-極板間距離を 15 cm で統一し、溶液濃度を 6~12 wt% とし、印加電圧を 12~18 kV まで変化させた。溶液濃度 6, 9, 12 wt% の sc-PLA 溶液より得られた生成物の SEM 画像をそれぞれ Figure 4.2, 4.3, 4.4 に示す。

Figure 4.2, 4.3, 4.4 より、Chloroform を溶媒として用いた際の生成物は直径がマイクロオーダーのポーラスファイバーとナノファイバーが混在したものが得られることが分かった。ポーラス構造が生じる原因としては、溶媒に用いた Chloroform の沸点が 61.2°C と比較的低く、揮発しやすいためであると考えられる。また、溶液濃度および印加電圧を変化させたとしても生成物の形状には大きな影響を与えず、同様の生成物が得られた。以上の結果より、Chloroform のみを溶媒として Electrospinning 法に用いた場合、直径が均一かつナノオーダーの sc-PLA ファイバーを得ることは困難であった。

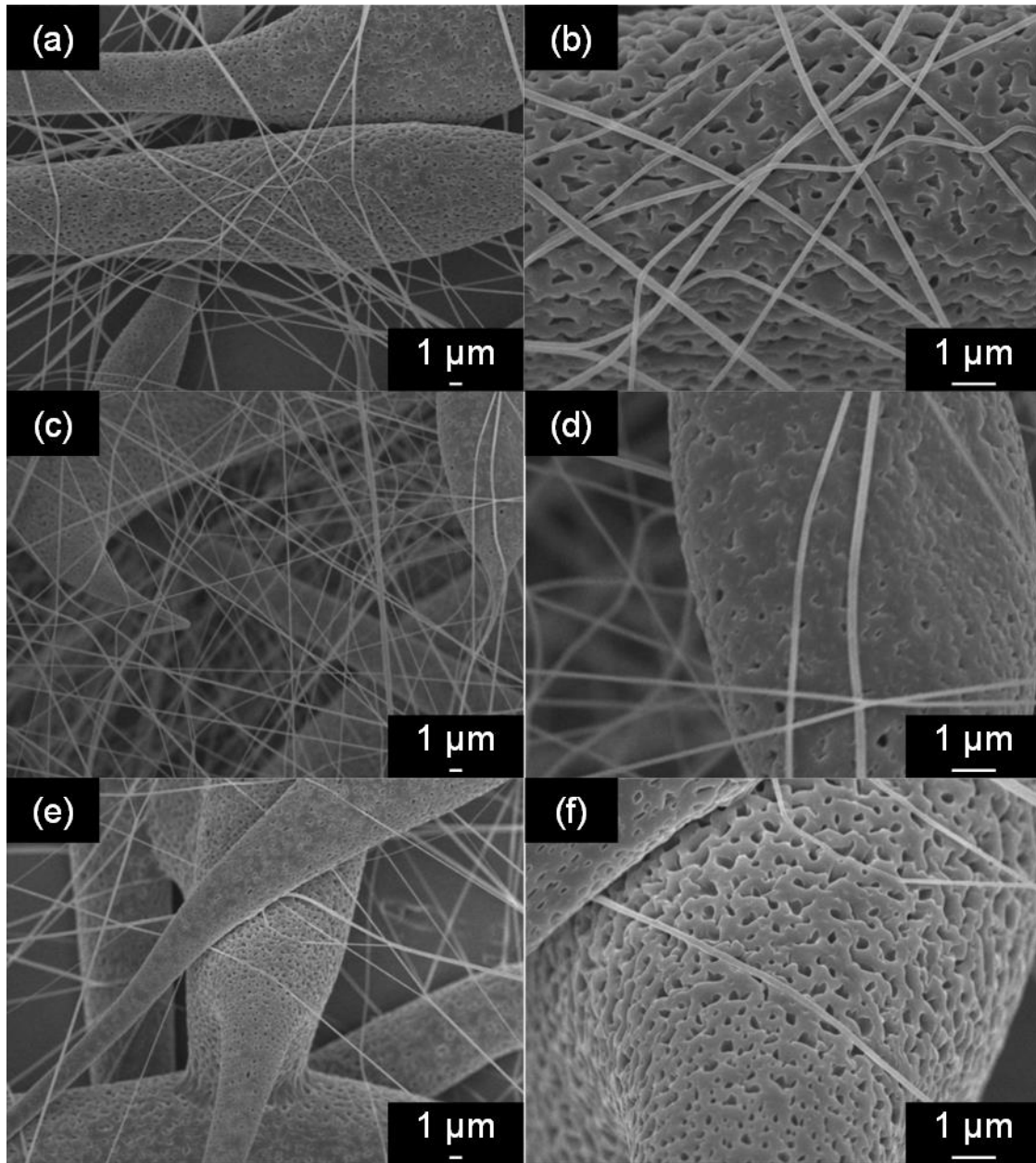


Figure 4.2 Electrospun products fabricated from chloroform solution with the solute concentration of 6 wt% at applied voltages of (a) 12 kV (x3000), (b) 12 kV (x10000), (c) 15 kV (x3000), (d) 15 kV, (x10000), (e) 18 kV (x3000), and (f) 18 kV (x10000)

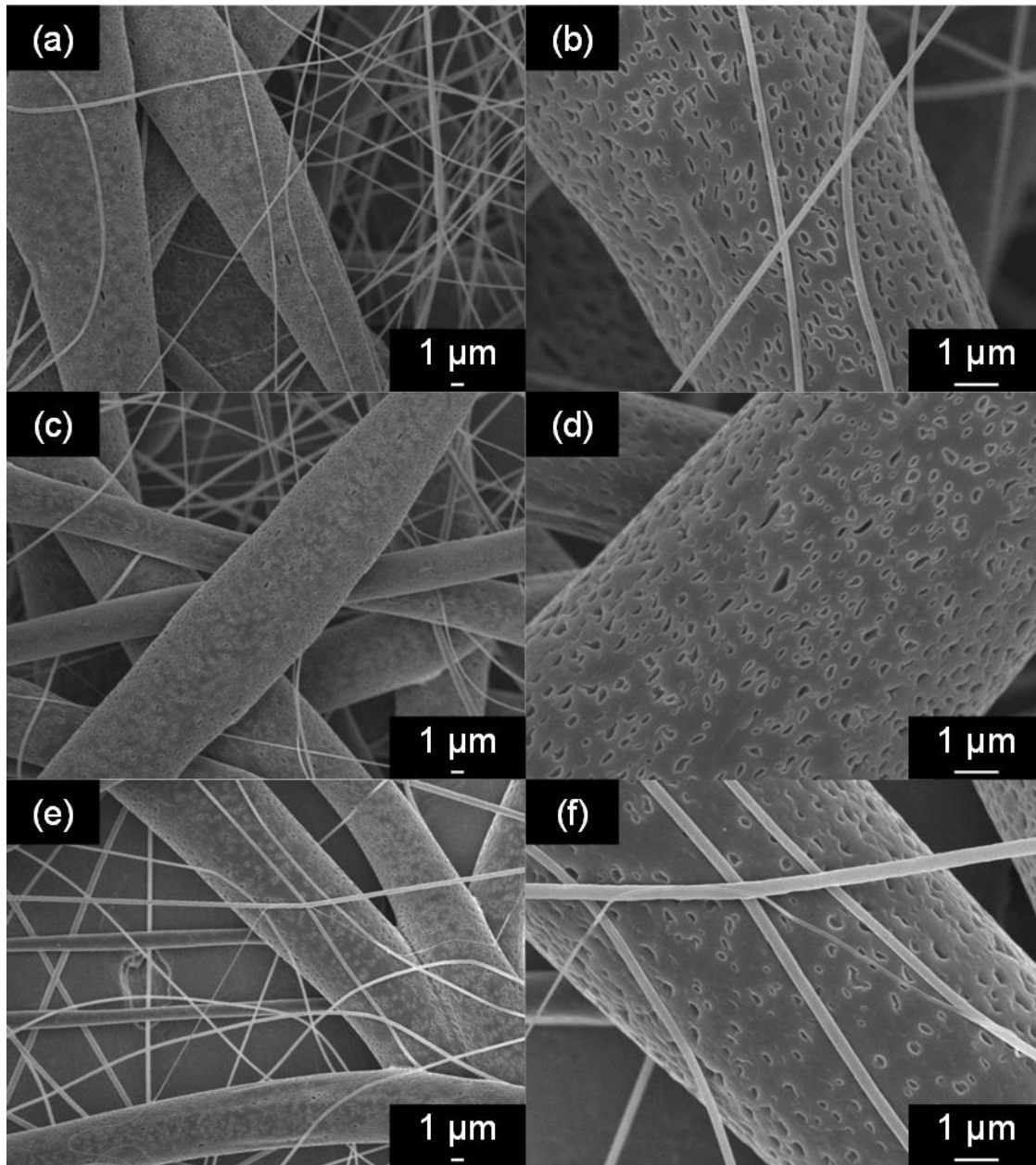


Figure 4.3 Electrospun products fabricated from chloroform solution with the solute concentration of 9 wt% at applied voltages of (a) 12 kV (x3000), (b) 12 kV (x10000), (c) 15 kV (x3000), (d) 15 kV, (x10000), (e) 18 kV (x3000), and (f) 18 kV (x10000)

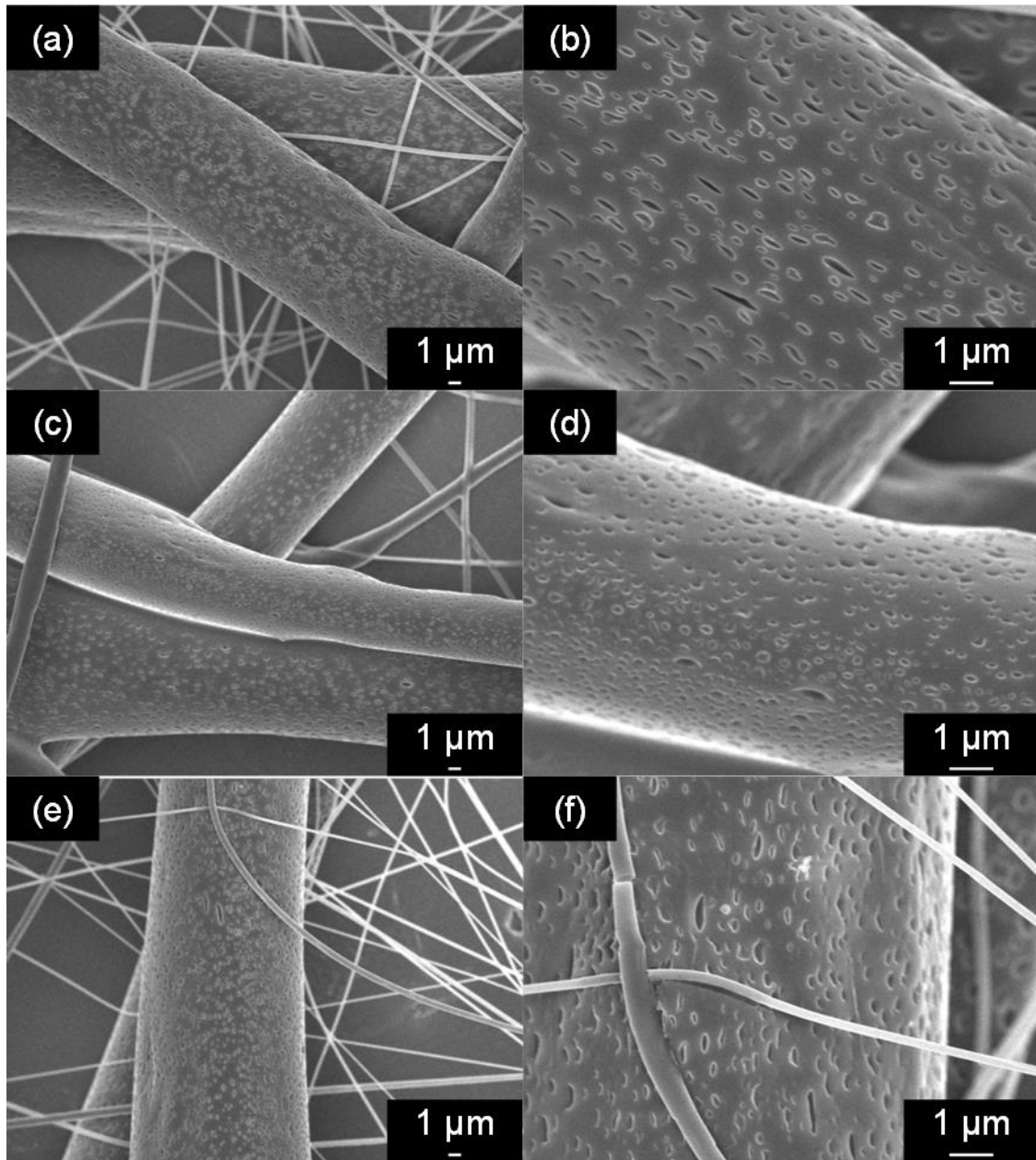


Figure 4.4 Electrospun products fabricated from chloroform solution with the solute concentration of 12 wt% at applied voltages of (a) 12 kV (x3000), (b) 12 kV (x10000), (c) 15 kV (x3000), (d) 15 kV, (x10000), (e) 18 kV (x3000), and (f) 18 kV (x10000)

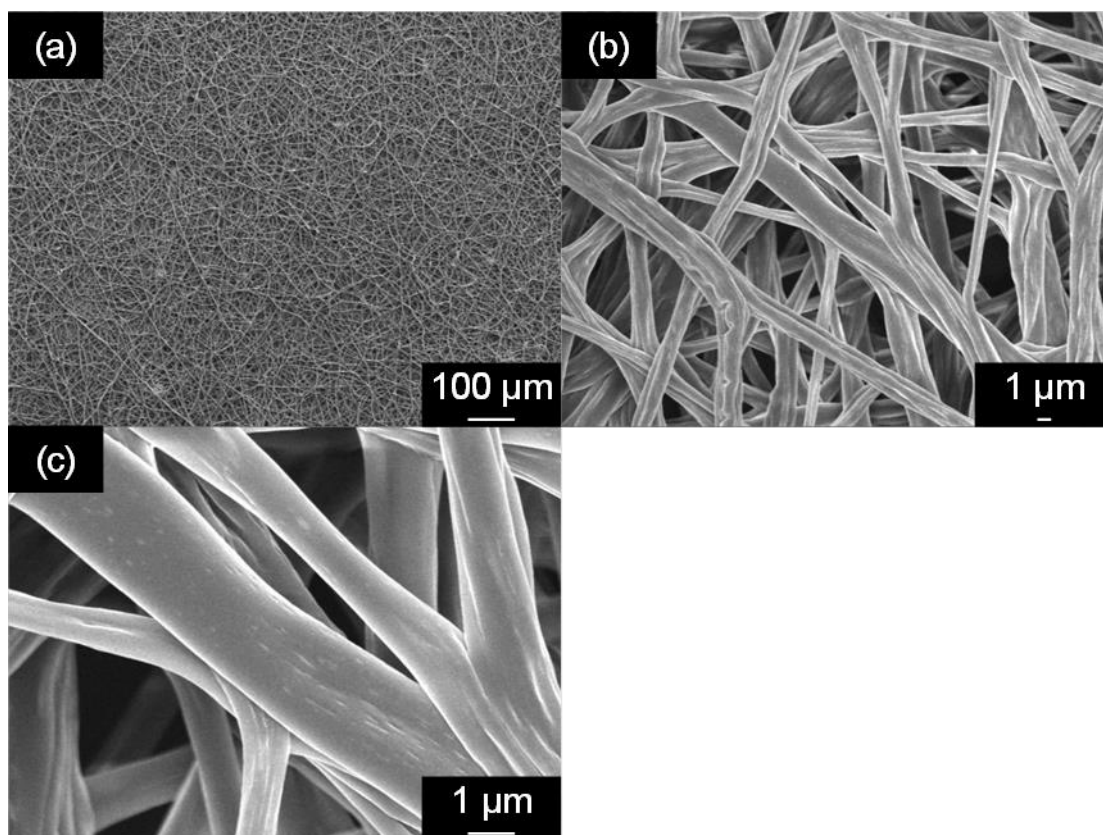


Figure 4.5 Electrospun products fabricated from chloroform/DMSO solution with the solute concentration of 8 wt% at applied voltages of 15 kV: (a) x1000, (b) x3000, and (c) x10000

・ Chloroform/DMSO 混合溶媒を用いた際の生成物

Chloroform/DMSO 混合溶媒を用いて PLLA のナノファイバーを作製した先行研究は Yang らによって報告されている^[37]. 今回は, 溶液濃度を 8 wt%, 溶媒混合比を Chloroform:DMSO = 8:2 (wt/wt), 印加電圧を 15 kV としてナノファイバーの作製を試みた. 本実験により得られた生成物の SEM 画像を Figure 4.5, 4.6, 4.7 に示す.

Figure 4.5 より, 今回の条件において sc-PLA ファイバーが得られることを確認した. しかし, 得られた sc-PLA ファイバーは直径が 1 μm 程度と目標よりも太いマイクロファイバーであり, またそれぞれのファイバーの形状は所々へこみがみられた. この結果は, 攪拌終了直後の溶液を用いた際に得られた. 攪拌終了から 30 min, 60 min 静置した溶液を用いて得られた生成物の SEM 画像をそれぞれ Figure 4.6, 4.7 に示した. Figure 4.6 より, 攪拌 30 min 後に Electrospinning をおこなったときの生成物は, 直後におこなったものと同様に sc-PLA

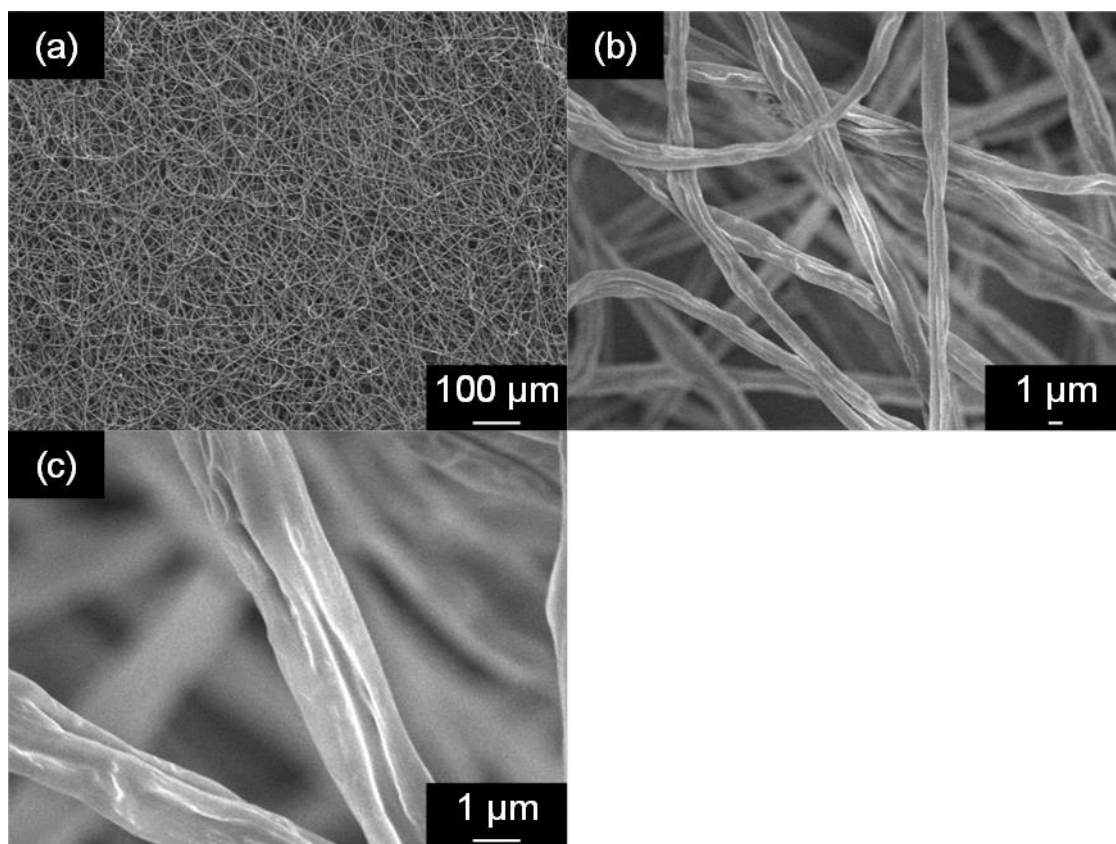


Figure 4.6 Electrospun products fabricated from chloroform/DMSO solution 30 min after the stirring, with the solute concentration of 8 wt% at applied voltages of 15 kV: (a) x1000, (b) x3000, and (c) x10000

ファイバーができていることが確認できるが、それぞれのファイバーにみられたへこみの度合が大きくなっていることがわかる。また, Figure 4.7 より, 攪拌 60 min 後に Electrospinning をおこなったときの生成物は、ファイバー形状とはならずビーズ状になっていることが確認された。sc-PLA の溶液は、攪拌直後は透明な溶液であるが、攪拌 60 min 後には白濁した状態になっていた。これは、DMSO を溶媒として混合することで溶媒と溶質の親和性が悪くなり、sc-PLA 溶液が局所的なゲル化を生じてしまうためである。このゲル化により、攪拌 60 min 後の溶液を用いて Electrospinning を実施した際にはビーズ状の生成物を得られたと考えられる。

以上のように、攪拌後 60 min 以内でファイバーが得ることができなくなることは、複合材料を作製する際に必要な量のファイバーを紡糸するには不都合である。また、得られる

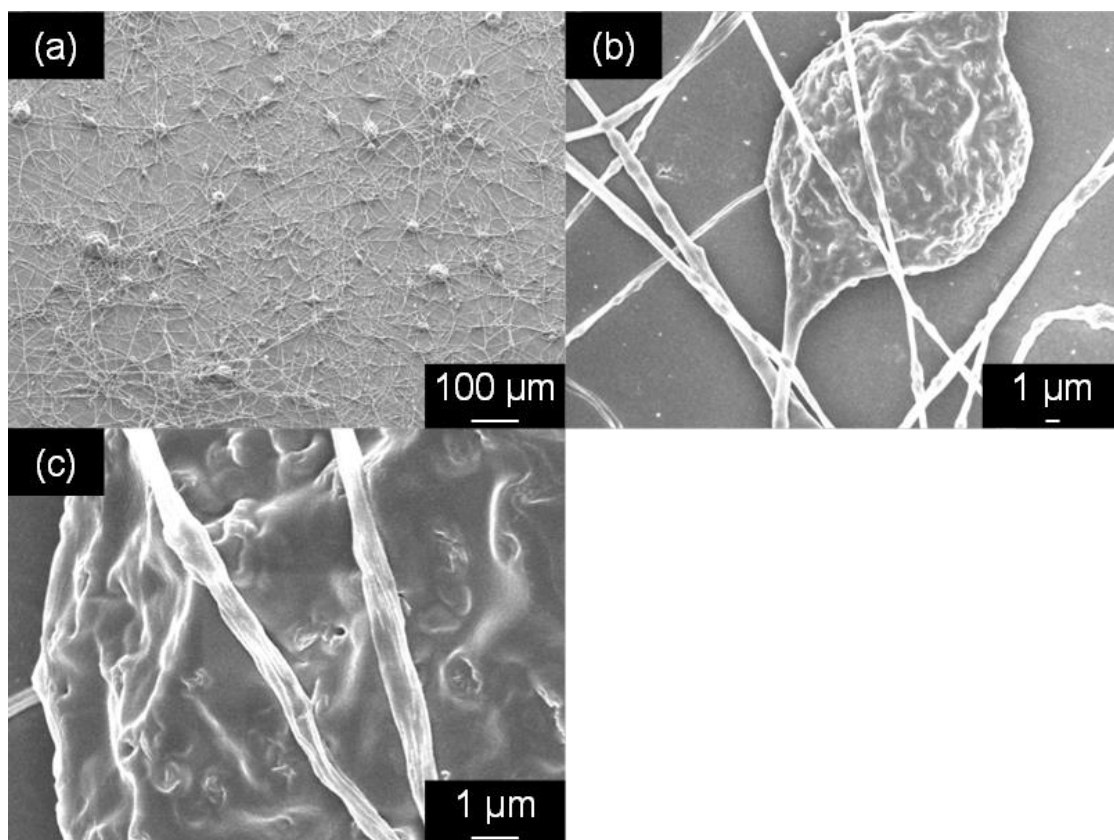


Figure 4.7 Electrospun products fabricated from chloroform/DMSO solution 60 min after the stirring, with the solute concentration of 8 wt% at applied voltages of 15 kV: (a) x1000, (b) x3000, and (c) x10000

ファイバーも直径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度と目標よりも太く、ファイバー表面はへこみがみられるなど均一なファイバーとはなっていないため、この条件による sc-PLA ファイバーの紡糸も不適切である。

・ DCM/DMF 混合溶媒を用いた際の生成物

DCM/DMF 混合溶媒を用いて PLLA ファイバーを作製した例は Neto らによって報告されている^[38]. 今回は, 溶媒混合比を DCM:DMF = 8:2 (wt/wt) とし, 溶液濃度を 4~7 wt%, 印加電圧を 12, 18 kV とした. 本実験により得られた生成物の SEM 画像を Figure 4.8, 4.9 に示す. Figure 4.8, 4.9 より, 溶液濃度が 4 wt% のときは印加電圧の大きさにかかわらずビーズ状の生成物が得られることが分かった. これは溶液濃度が低すぎるために PLA の分子鎖の絡み合いが不十分であったためであると考えられる. 溶液濃度を高くした 5 wt% においては, ファイバー状の生成物を得ることができたが, ビーズも混在し, 得られたファイバーに節が存在していた. これは, 溶液濃度がまだ低いために, 均一なファイバーが得られないと考えられた. しかし, 溶液濃度を増加させた 6, 7 wt% のときもビーズが確認され, また作られたファイバーも節が存在しており, 均一なファイバーとはなっていなかった.

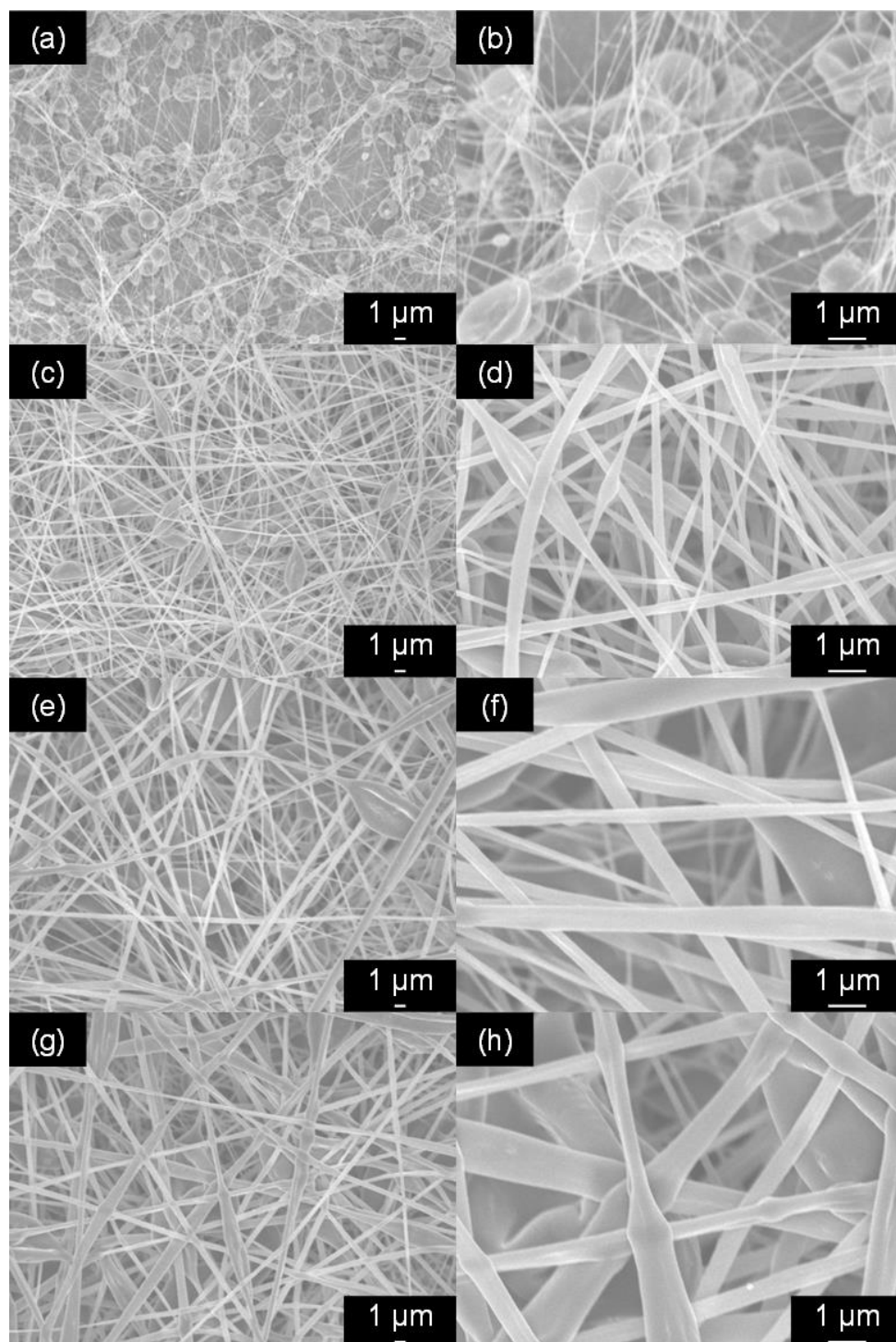


Figure 4.8 Electrospun products fabricated from chloroform/DMF solution at applied voltage of 12 kV with the solute concentration of (a) 4 wt% (x3000), (b) 4 wt% (x10000), (c) 5 wt% (x3000), (d) 5 wt% (x10000), (e) 6 wt% (x3000), (f) 6 wt% (x10000), (g) 7 wt% (x3000), and (h) 7 wt% (x10000)

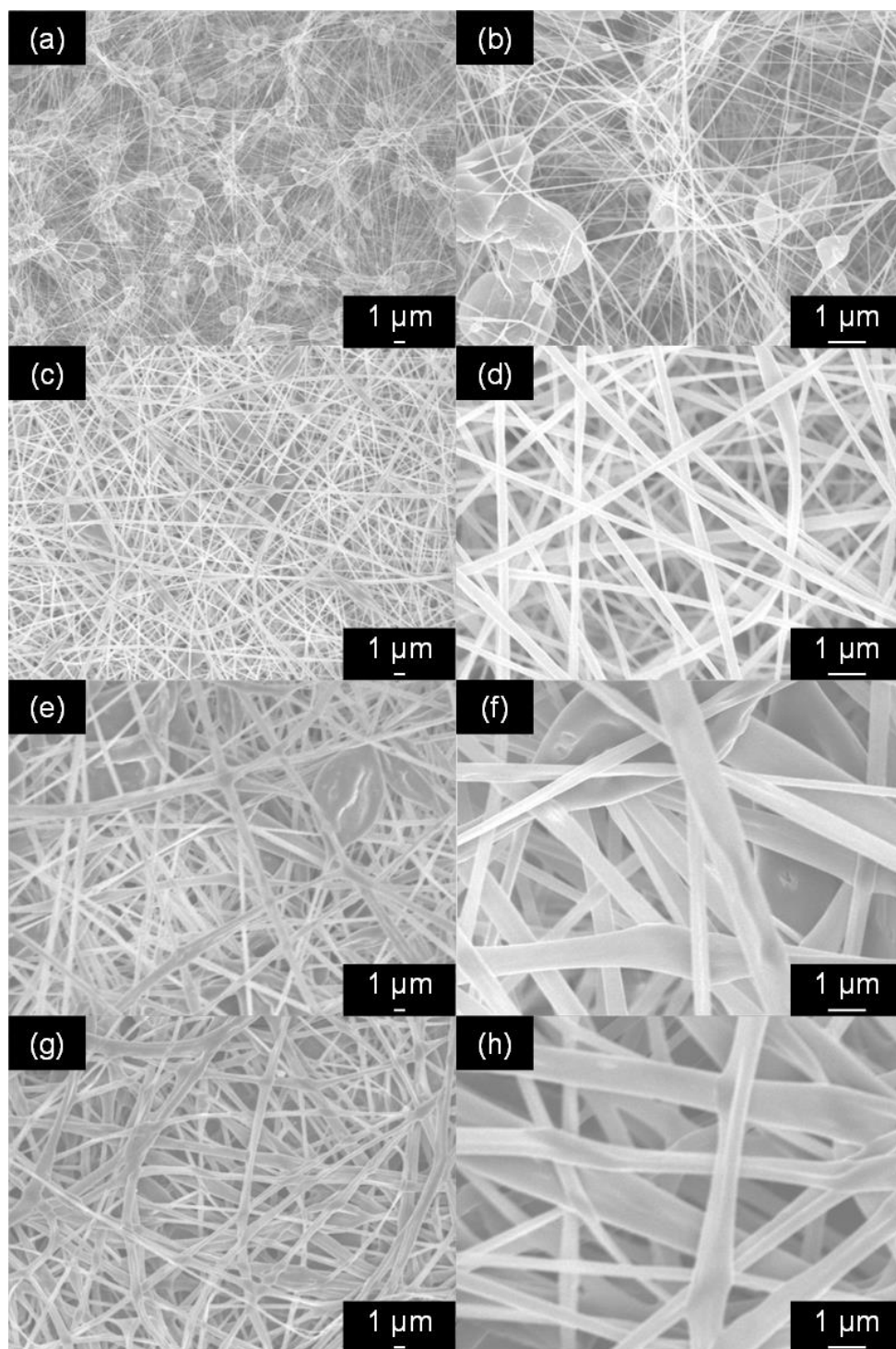


Figure 4.9 Electrospun products fabricated from chloroform/DMF solution at applied voltage of 18 kV with the solute concentration of (a) 4 wt% (x3000), (b) 4 wt% (x10000), (c) 5 wt% (x3000), (d) 5 wt% (x10000), (e) 6 wt% (x3000), (f) 6 wt% (x10000), (g) 7 wt% (x3000), and (h) 7 wt% (x10000)

・ DCM/Pyridine 混合溶媒を用いた際の生成物

DCM/Pyridine 混合溶媒を用いて PLLA ファイバーを作製した例は Zhang らによって報告されている^[34]. 今回は, 溶媒混合比を DCM:Pyridine = 10:0, 7:3, 4:6 (wt/wt) と変化させ, 溶液濃度を 7 wt%, 印加電圧を 15 kV とした. 本実験により得られた生成物を Figure 4.10 に示す. DCM:Pyridine = 10:0 (wt/wt) の溶媒を用いた溶液から得られた生成物は, 1 μm 以上の直径を有するファイバーとナノファイバーの混在する不均一な構造となっていた (Figure 4.10 (a)). DCM:Pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いた溶液からは, 均一で細く, ビーズ構造のない平滑な表面を有するナノファイバーを得られた (Figure 4.10 (b)). 一方で, DCM:Pyridine = 4:6 (wt/wt) の混合溶媒を用いた溶液からはビーズ構造を有するファイバーが得られた (Figure 4.10 (c)).

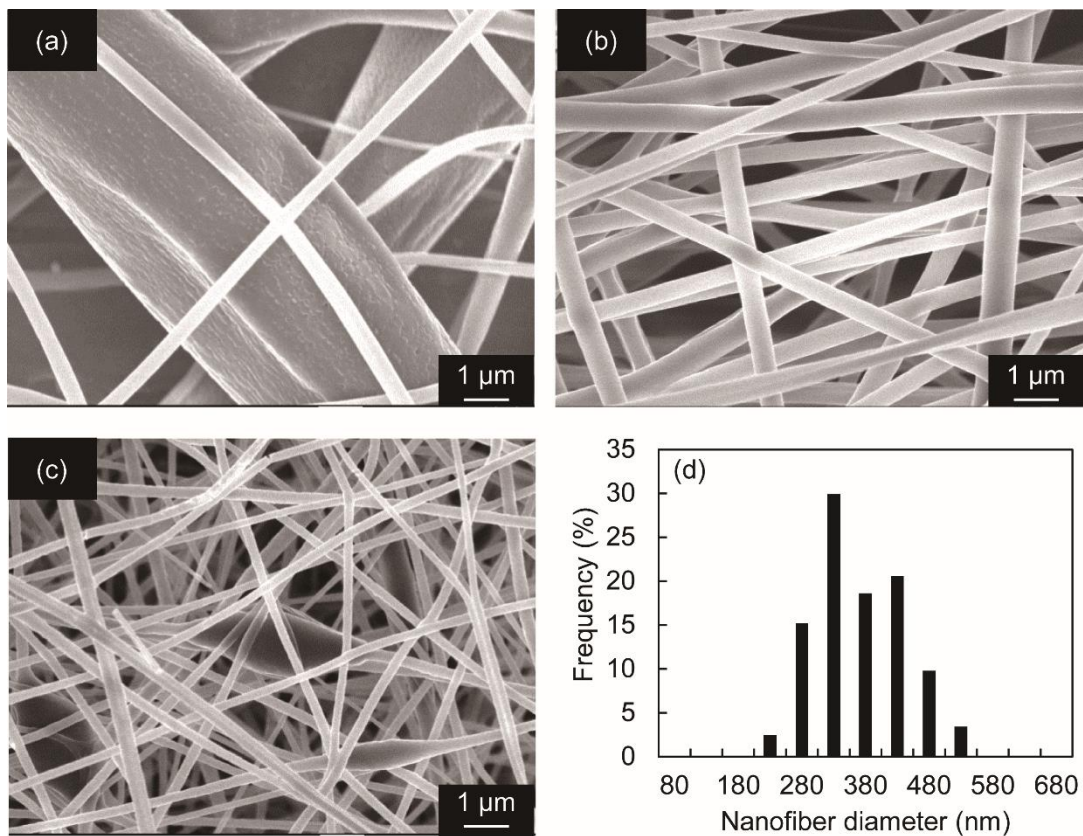


Figure 4.10 SEM micrographs of the sc-PLA fibers obtained from the DCM/pyridine ratios of (a) 10:0, (b) 7:3, and (c) 4:6, and (d) the histogram of the sc-PLA nanofiber diameters obtained from the DCM/pyridine solution at the mixed solution ratio of 7:3.

DCM:pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いた溶液から得られた sc-PLA ナノファイバーの直径は SEM 画像を画像解析することにより測定した。Figure 4.10 (d) に sc-PLA ナノファイバーの直径のヒストグラムを示す。得られた sc-PLA ナノファイバーの平均直径は 367 nm であり、これは可視光の最短の波長 (380 nm) よりも小さな値であった。また、全体の sc-PLA ナノファイバーの約 70%が 380 nm 以下の直径を有することがわかった。

高分子溶液の導電性と Electrospinning 法により得られるファイバーの構造の関係は、これまでもいくらか報告されている^[39]。Electrospinning 法において、高い導電性を有する溶液は比較的高い電荷容量を有する。そのため、高い導電性を有する溶液から噴射されるジェットは、強い電界中において延伸力が強くなることが予想される。この延伸力は、低い導電性を有する溶液にかかる力と比較して非常に強くなるはずである^[40]。Figure 4.11 は、DCM/Pyridine 混合溶媒の混合比を変化させた際の溶媒の導電率を示している。興味深いことに、溶媒の導電率は Pyridine を加えることによって急激に上昇していることがわかり、DCM:pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合比のときに最大値 136 $\mu\text{S/m}$ という値が得られた。この導電率の最大値は DCM の導電率 (1.67 $\mu\text{S/m}$) および Pyridine の導電率 (9.72 $\mu\text{S/m}$) よりも非常に高い値を示していた。このような高い導電率を発現したことが、DCM:pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いたときに均一な直径と平滑な表面を有するナノファイバーを得られた大きな要因であると考えられる。Rudine らは、常温常圧環境下において DCM が Pyridine と反応すること、および Pyridine 誘導体が同様の反応によって methylenbispyridiniumu dichloride compounds を生成することを報告している^[41]。彼らは、9 M の濃度で Pyridine を DCM へ混合し、2 ヶ月間静置することで 1%の methylenbispyridiniumu dichloride compounds が得られることを明らかにした。また、Moghe らは、酢酸と Pyridine の混合溶媒を用いた Polycaprolactone 溶液から、細く平滑なナノファイバーが得られることを報告している^[42]。彼らは、Pyridine が酢酸と反応することにより活性化され、溶液の導電率が上昇することによりナノファイバーを得ることができたと結論付けている。以上より、DCM と Pyridine を混合することによって活性化が生じ、溶媒の導電率が急激に上昇したことが均一かつ微細なナノファイバーを得られた要因であると考えられる。

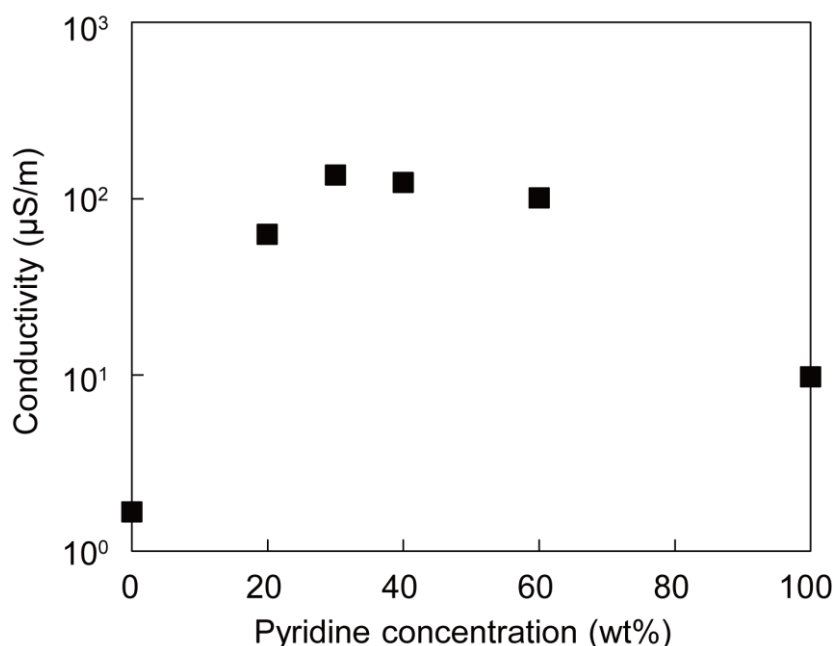


Figure 4.11 Electrical conductivity of DCM/pyridine mixture solvents with different pyridine concentrations.

4.3.2 sc-PLA ナノファイバーの結晶構造解析

作製した sc-PLA ナノファイバーの結晶構造を同定するために、WAXS を用いた結晶構造解析をおこなった。Figure 4.12 に PLLA, PDLA, および sc-PLA ナノファイバーの WAXS プロファイルを示す。PLLA, PDLA ナノファイバーの主なピークは $2\theta = 15, 17, 19^\circ$ に存在し、これらは PLLA と PDLA の α -form 結晶由来のものである。一方、sc-PLA ナノファイバーの主なピークは $2\theta = 12, 21, 24^\circ$ の位置に存在している^[43]。これらのピークは、 3_1 helical conformation を取りながら平行にパッキングされている PLLA と PDLA の分子鎖を有する PLA の Stereocomplex 結晶が存在していることを示している^[44]。また、Figure 4.13 には真空乾燥過程の前に、紡糸直後において測定された sc-PLA ナノファイバーの WAXS プロファイルを示す。紡糸直後においては、sc-PLA ナノファイバーの WAXS プロファイル中には結晶構造由来のピークは見ることで非晶ハローのみが得られたことから、ほぼ完全に非晶状態であることが明らかとなった。そのため、Stereocomplex 結晶は 100°C において真空乾燥する過程において生成されており、このアニール処理によって sc-PLA ナノファイバーの結晶量が増加したと考えられる。

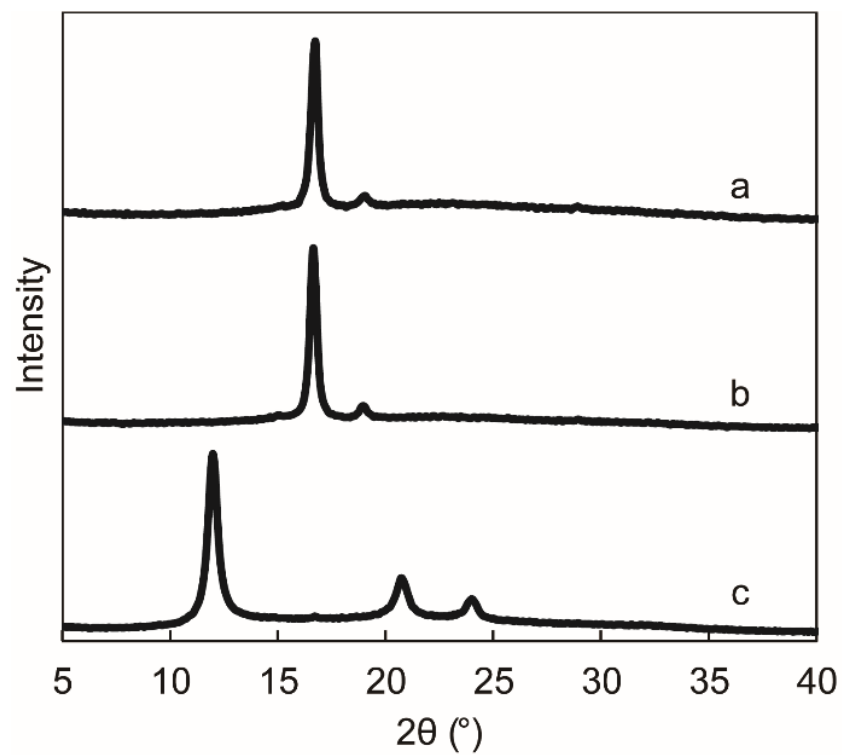


Figure 4.12 WAXS profiles of (a) PLLA nanofibers, (b) PDLA nanofibers, and (c) sc-PLA nanofibers.

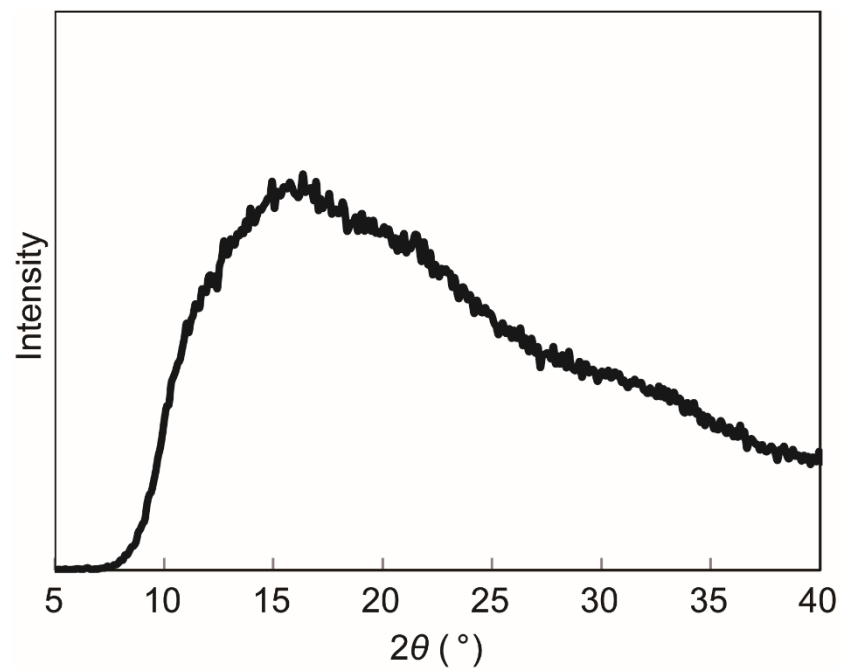


Figure 4.13 WAXS profile of as-spun sc-PLA nanofibers

4.3.3 sc-PLA ナノファイバーの熱物性測定

作製した sc-PLA ナノファイバーの熱物性を解析するため DSC 測定をおこなった。Figure 4.14 に PLLA, PDLA, および sc-PLA ナノファイバーの DSC 曲線を示す。PLLA および PDLA ナノファイバーの融点はどちらも約 175°C に存在した。一方, sc-PLA ナノファイバーの融点は約 225°C となっており, 175°C 付近に融点が見られなかったことから, PLLA および PDLA の Homo 結晶は存在しておらず, Stereocomplex 結晶のみが存在していることが確認された。Sarausa らは, Van der Waals 力による強い相互作用が C-H $\cdots$ O=C 間および CH₃ $\cdots$ O=C 間において生じており, Stereocomplex 結晶が PLLA や PDLA の Homo 結晶と比較して高い融点を有する要因であると報告している^[45, 46]。

sc-PLA ナノファイバーの融点における融解エンタルピーから結晶化度を算出した。sc-PLA ナノファイバー内に存在する Stereocomplex 結晶の融解エンタルピーは 49.5 J/g であった。Sawai らの先行研究によると, PLA の Stereocomplex 結晶が結晶化度 100%で存在する場合, その融解エンタルピーは 155 J/g となる^[47]。本研究により得られた sc-PLA ナノファイバーの結晶化度を算出すると, 結晶化度 $X_c = 32.0\%$ となった。

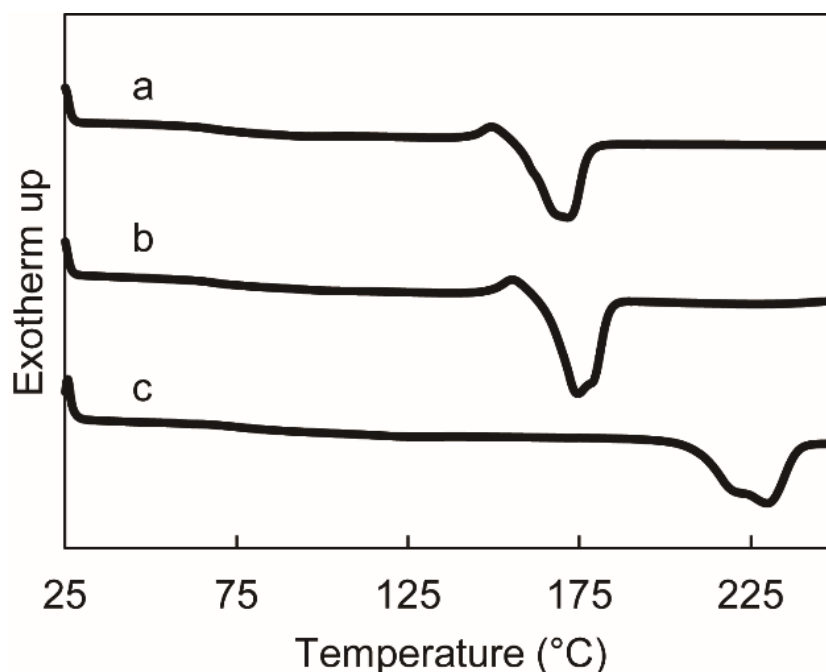


Figure 4.14 DSC curves of (a) PLLA nanofibers, (b) PDLA nanofibers, and (c) sc-PLA nanofibers.

4.3.4 sc-PLA/PLLA 複合材料の破断面構造解析

Figure 4.15 に、凍結破断によって得られた pure PLLA および sc-PLA/PLLA 複合材料の破断面の SEM 画像を示す。Pure PLLA においては、平坦な破断面をみることができ、繊維状の構造は存在しなかった (Figure 4.15 (a)). 一方, sc-PLA/PLLA 複合材料の破断面においては、内部に約 370 nm の直径を有するファイバー状構造がみられた (Figure 4.15 (b)). これより, sc-PLA ナノファイバーは 180°C における加熱圧縮成型を施した際に熔融することなく, ファイバー形状が維持されたまま PLLA へ複合化されたことが明らかとなった。加えて, sc-PLA ナノファイバーと PLLA 母材は, その界面を明確に確認できないことから, 界面においてよく接着している様子を確認することができた。また, Cellulose ファイバーを強化材として用いた PLA 複合材料の先行研究^[48,49]や, 4 章で示した RC-NF/PLA 複合材料と比較しても高い親和性を有していた。上記の先行研究においては Cellulose ファイバーが親水性であるのに対し, 母材の PLA は疎水性であり, そのため両者の親和性が悪いことが示唆される。一方で, 本研究で作製した sc-PLA/PLLA 複合材料は同種の PLA を母材および強化材に用いているため, 親和性が良好な複合材料を作製できたと考えられる。

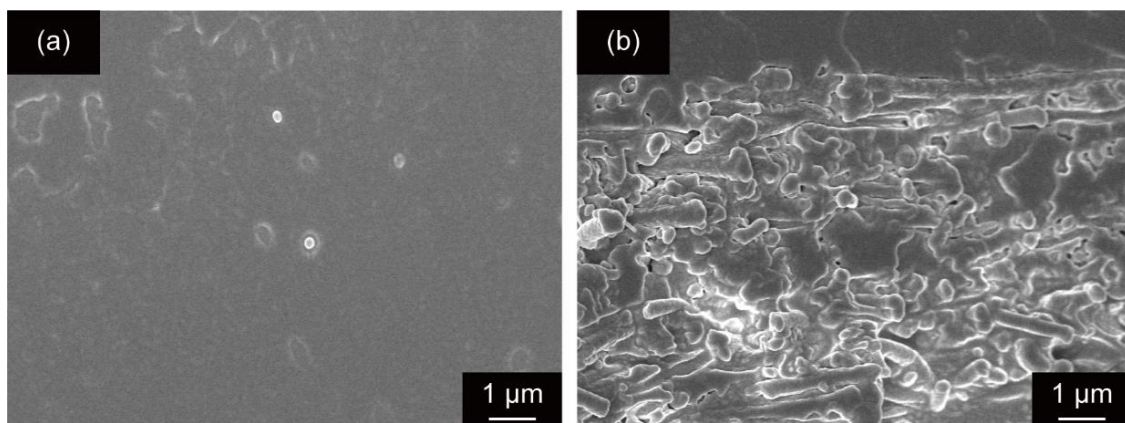


Figure 4.15 Cross-sectional SEM micrographs: (a) pure PLLA and (b) sc-PLA/PLLA composite films.

4.3.5 sc-PLA/PLLA 複合材料の結晶構造解析

作製した sc-PLA/PLLA 複合材料の結晶構造を解析するため、WAXS および SAXS 測定をおこなった。Figure 4.16 および Figure 4.17 に、WAXS プロファイルおよび SAXS プロファイルをそれぞれ示す。pure PLLA について、WAXS プロファイル中には結晶由来のピークは見られず、非晶ハローのみが観測された。また pure PLLA の SAXS プロファイル中においても同様に結晶構造由来のピークは見られなかった。これらの結果より、母材の PLLA は非晶状態であることがわかる。WAXS プロファイルにおいて、sc-PLA ナノファイバーの含有率を増加させていくにつれて、 $2\theta=12, 21, 24^\circ$ に Stereocomplex 結晶由来のピークが発現し、ピーク強度が上昇した。SAXS プロファイルにおいては、sc-PLA ナノファイバーの含有率を増加させていくにつれて $q \sim 0.36$ の位置に単峰性のピークが現れた。ラメラ周期 (d) の平均値は (4.3) 式に示した Bragg の式を用いて算出した。

$$d = \frac{2\pi}{q^*} \quad (4.3)$$

q^* は Figure 4.17 に示した SAXS プロファイル中のピーク位置である。sc-PLA ナノファイバー含有率が増加するにつれて、ピーク位置 q^* は $\sim 0.35 \text{ nm}^{-1}$ で一定であったが、ピーク強度が徐々に上昇した。これは、sc-PLA ナノファイバー含有率の増加にともないラメラ周期 $d=18 \text{ nm}$ を有するラメラの量が増加していくことを示している。以上の結果より、PLLA 母材は完全に非晶状態であり、sc-PLA ナノファイバー内にラメラ周期 18 nm の Stereocomplex 結晶が存在していることが示された。

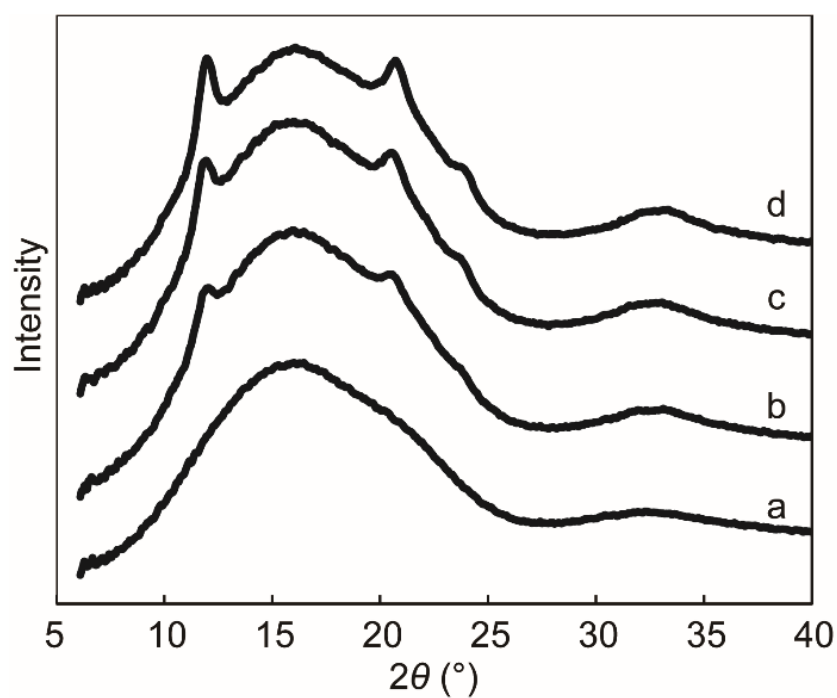


Figure 4.16 WAXS profiles of (a) pure PLLA and sc-PLA/PLLA composite films at the sc-PLA nanofiber concentrations of (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt%.

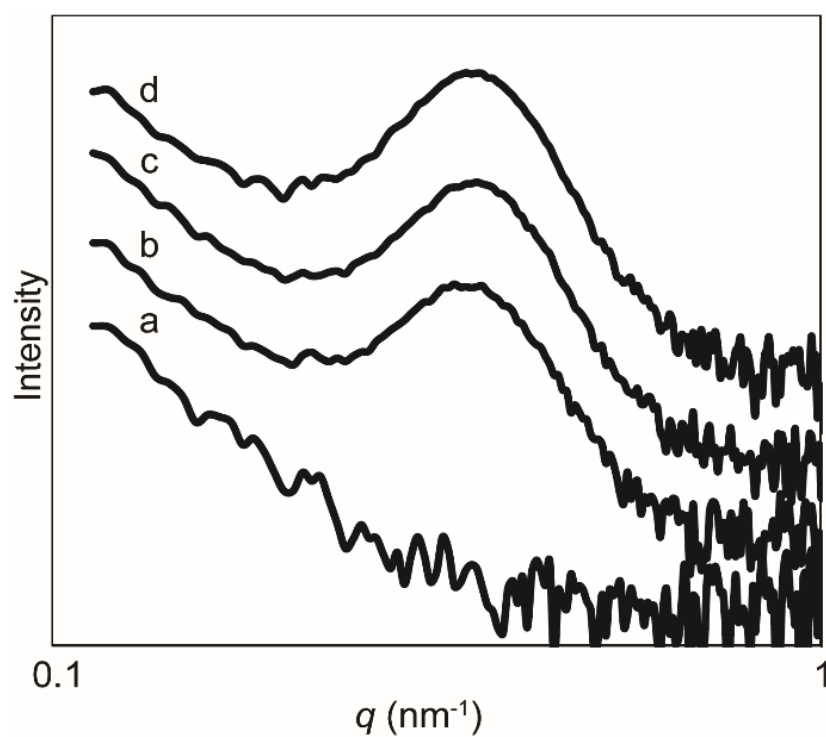


Figure 4.17 SAXS profiles of (a) pure PLLA and sc-PLA/PLLA composite films at the sc-PLA nanofiber concentrations of (b) 5 wt%, (c) 10 wt%, and (d) 15 wt%.

4.3.6 sc-PLA/PLLA 複合材料の熱物性解析

pure PLLA および sc-PLA/PLLA 複合材料の DSC 曲線を Figure 4.18 に示す. 4.3.3 で述べたように, sc-PLA 結晶の融点は 225°C 付近に存在する. pure PLLA においては, 225°C 付近には融解ピークは見られなかった. sc-PLA ナノファイバーの複合化により, 225°C 付近に融解ピークが生じ, sc-PLA ナノファイバーの増加にともないピークの増大が見られた. sc-PLA ナノファイバー含有率と 225°C における融解ピークが有する融解エンタルピーの関係を Figure 4.19 に示す. Figure 4.19 より, sc-PLA ナノファイバー含有率の増加にともない, 融解エンタルピーが線形的に増加していく様子が見られた. これらの融解エンタルピーの値を, 4.3.3 で算出した sc-PLA ナノファイバー中に存在する結晶の融解エンタルピー (49.5 J/g) で除することで, 正確な sc-PLA ナノファイバー含有率を算出できる. 融解エンタルピーより算出した各サンプルの実際の sc-PLA ナノファイバー含有率を Figure 4.20 に示す. これより, sc-PLA/PLLA 複合材料中の sc-PLA ナノファイバー含有率は正確に制御できていることが示された.

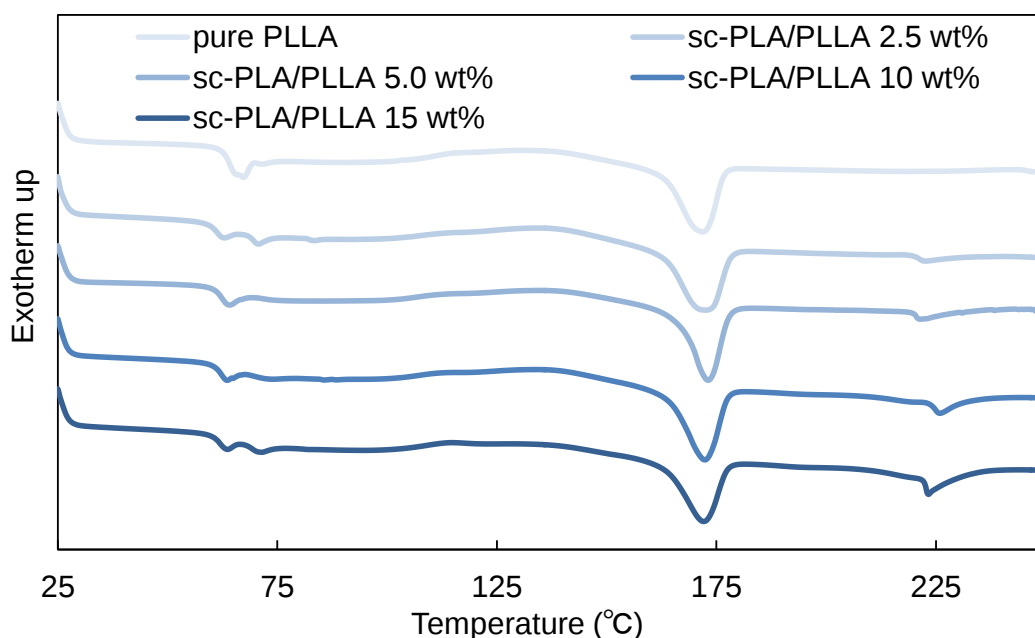


Figure 4.18 DSC curves of pure PLLA and sc-PLA/PLLA composites.

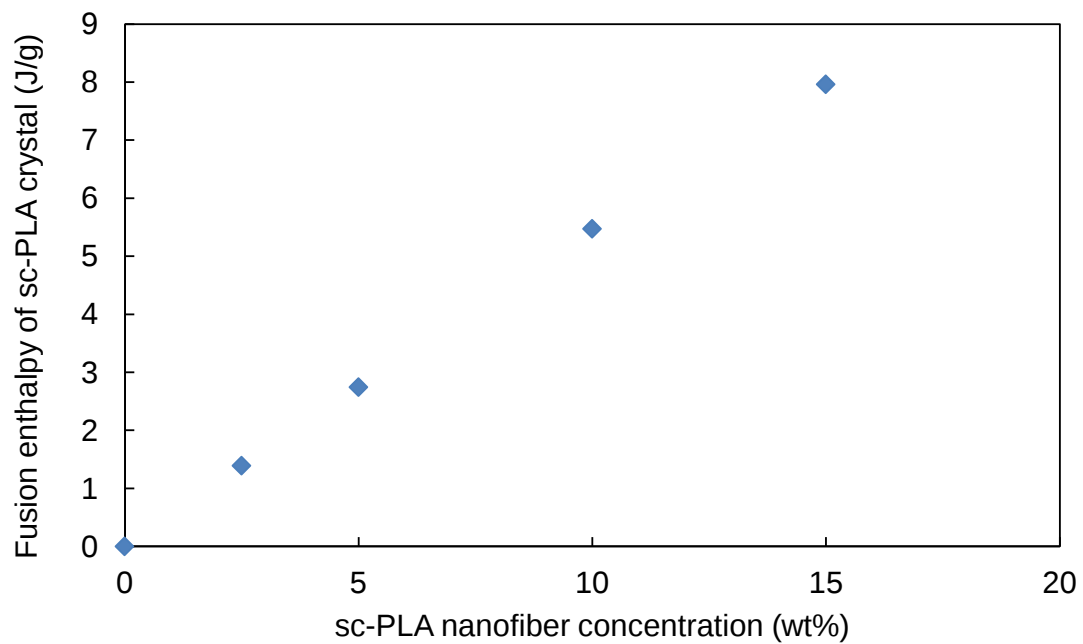


Figure 4.19 Fusion enthalpy of sc-PLA crystal in pure PLLA and sc-PLA/PLLA composites.

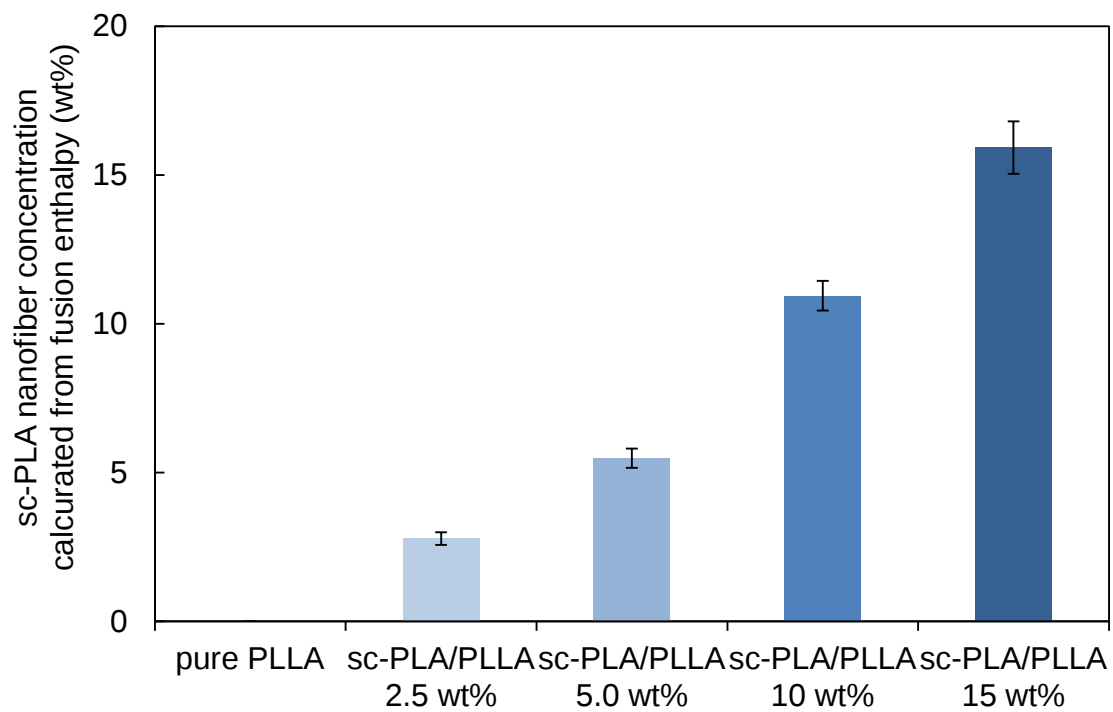


Figure 4.20 Exact sc-PLA nanofiber concentrations calculated from the fusion enthalpy of the sc-PLA crystal in the composites.

4.3.7 sc-PLA/PLLA 複合材料の透明性評価

文字の書かれた紙上に pure PLLA, sc-PLA/PLLA 複合材料, および sc-PLA フィルムを置き, 外見からそれらの透明性を評価した (Figure 4.21). sc-PLA フィルムについては, フィルム裏の文字がはっきりと見えなくなるほど, フィルムが白濁していることがわかる. 一方で, pure PLLA フィルムについては, 高い透明性を有しており, フィルム裏の文字がはっきりと認識することができた. sc-PLA/PLLA 複合材料についても, sc-PLA ナノファイバーの含有率にかかわらず, フィルム裏の文字ははっきり認識することができた. これより, sc-PLA/PLLA 複合材料は pure PLLA と同様に高い透明性を有すると考えられ, 外見からは両者に大きな違いはみられなかった.

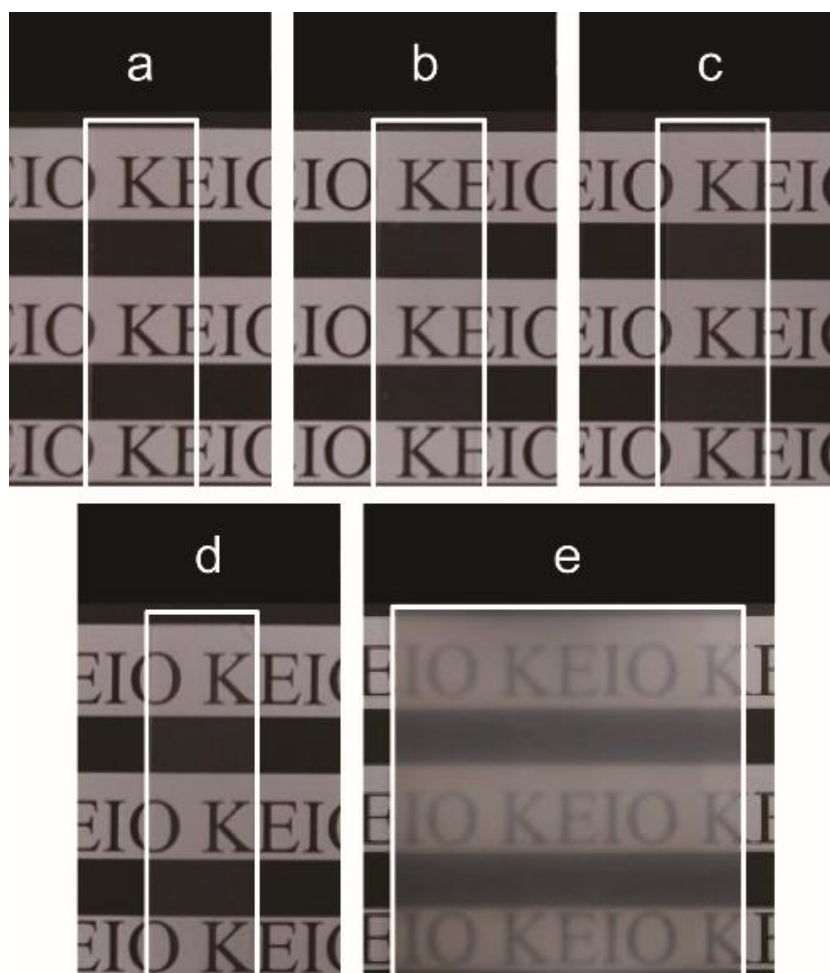


Figure 4.21 Appearance of the sc-PLA/PLLA composite films: (a) pure PLLA, (b) sc-PLA/PLLA 5.0 wt%, (c) sc-PLA/PLLA 10 wt%, (d) sc-PLA/PLLA 15 wt%, and (e) sc-PLA.

Figure 4.22 (a) に、UV-vis を用いて測定した各サンプルの光透過率を示す。pure PLLA フィルムは最も高い光透過性を示し、その値は透過光の波長によらず 90%以上を示した。一方, sc-PLA フィルムは低い光透過性を示し、透過光の波長によって 30~70%の値を示した。sc-PLA/PLLA 複合材料は、比較的高い光透過率を示すことがわかった。具体的には、sc-PLA ナノファイバー含有率が 15 wt%となったときでも、その光透過率は 75%以上の値を示していた。Figure 4.22 (b) および (c) は、透過光の波長が 750 nm および 400 nm としたときの光透過率を示している。透過光波長が 750 nm のとき、光透過率には大きな差は見られず、すべてのサンプルにおいて 90%程度の光透過率となっていることが確認された。一方、透過光波長が 400 nm のときは、ナノファイバー含有率の増加にともない光透過率が徐々に低下していった。

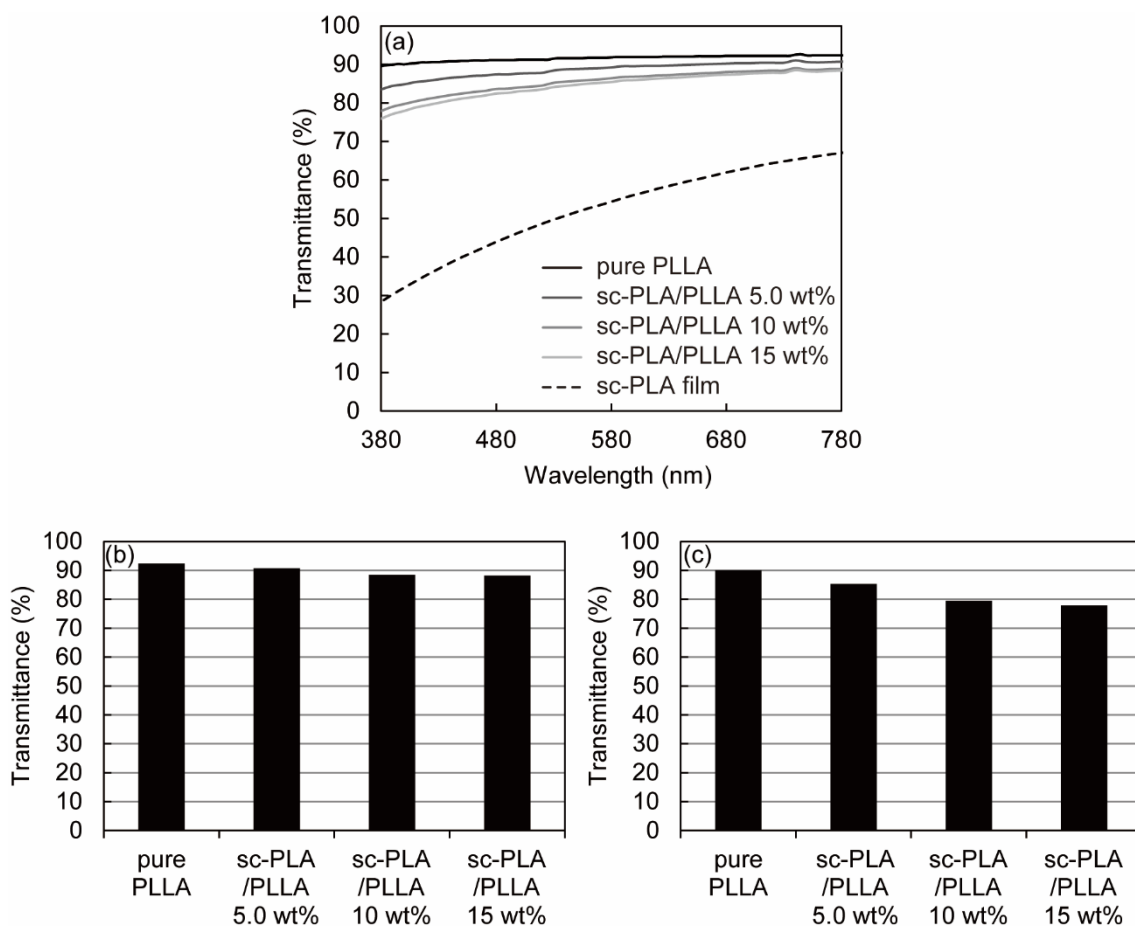


Figure 4.22 (a) Light transmittance of pure PLLA, sc-PLA/PLLA composite, and sc-PLA films, and the light transmittance at the light wavelengths of (b) 750 nm and (c) 400 nm with different fiber concentrations.

光は物質に入射した際、透過、屈折、反射、散乱といった現象が生じる。また、光は物質を透過する際に界面や物質内部において吸収されることもある。中でも、異種の材料が混合された複合材料においては反射が光損失の最も大きな要因の一つとなる^[24]。ファイバーを複合化した複合材料については、強化材のファイバーと母材の界面において光の反射が生じる。ファイバーと母材の屈折率の差が大きくなるほど、反射する光の強度も大きくなる。また、ファイバーのサイズが大きく、界面における接着が弱いほど反射をさらに生じるようになる^[16]。Liao らは、可視光の波長よりも小さな直径を有する微細なファイバーを強化材として用い、さらにファイバーと母材間の界面接着が良いと、界面における光の反射や散乱による光損失を抑制することができると主張している^[25]。本研究で作製した PLA 自己強化複合材料は、ファイバーと母材に同種の材料である PLA を用いているために親和性が良く、強化材として用いた sc-PLA ナノファイバーの直径が小さいために高透明性を有していたと考えられる。また、強化材と母材の屈折率に大きな差がなかったこともその要因の一つであると考えられる。

一方、Figure 4.22 (c) において、透過光波長が 400 nm のとき、sc-PLA ナノファイバー含有率の増加にともない、その光透過率の低下がみられた。その主な要因としては、Figure 4.10 (d) に示したように 400 nm 以上の直径を有するナノファイバーが存在していることが考えられる。透明性材料を作製するためには、材料内部において可視光の波長より小さな構造体を作ることが重要である^[50]。Tang らも先行研究においてファイバー直径を小さくすることおよび界面における高い接着が透明性の高い複合材料を作製するには重要であると結論付けている^[24, 51]。

4.3.8 sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性評価

sc-PLA ナノファイバー含有率と sc-PLA/PLLA 複合材料の力学物性の関係を評価するため、静的引張試験および動的粘弾性測定を実施した。

Pure PLLA および sc-PLA/PLLA 複合材料の応力ひずみ線図を Figure 4.23 に示し、またその結果を Table 4.1 にまとめた。Pure PLLA のヤング率は 1.62 GPa を示した。sc-PLA ナノファイバー含有率の増加につれて、複合材料のヤング率は線形的に上昇していくことが確認された。sc-PLA ナノファイバー含有率が 15 wt% のとき、複合材料のヤング率は 1.91 GPa まで上昇した。同様に、Pure PLLA の引張強度は 62.9 MPa であったが、sc-PLA ナノファイバー含有率の増加にともない複合材料の引張強度も向上し、15 wt% のときに 68.7 MPa まで向上した。一方で、破断ひずみについては sc-PLA ナノファイバーの複合化によって 9.2% から

7.0%へわずかに低下した。Electrospinning 法により作製したナノファイバーを強化材として用いた複合材料に関する先行研究において、同様の傾向が報告されている。以上の結果は、sc-PLA ナノファイバーが PLLA のヤング率および引張強度を向上することができることを示し、sc-PLA ナノファイバーが強化材として有用であることを示している。

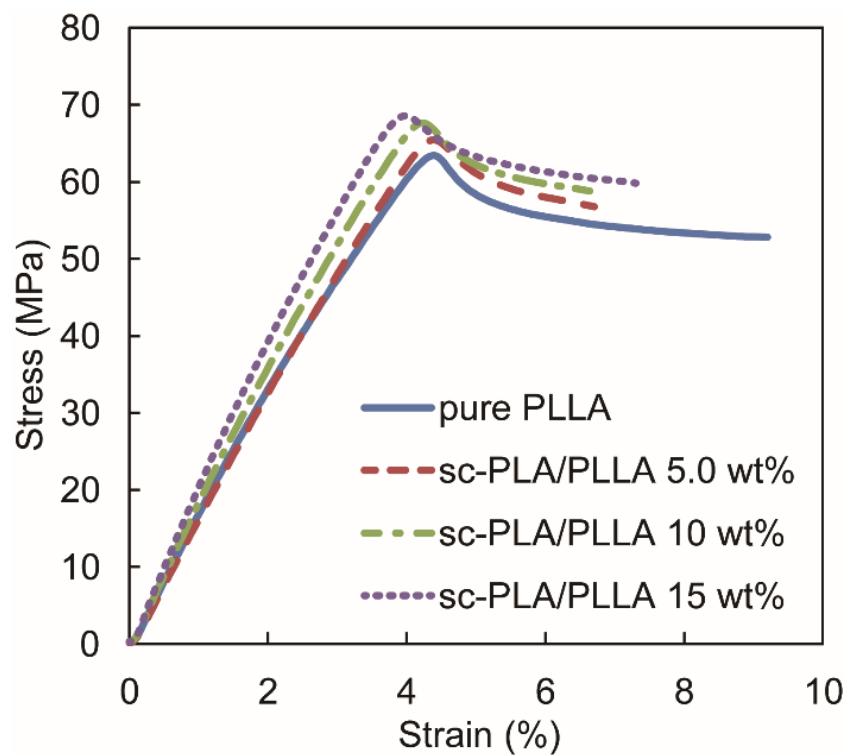


Figure 4.23 Typical stress-strain curves of pure PLLA and sc-PLA/PLLA with various sc-PLA nanofiber concentrations.

Table 4.1 Tensile mechanical properties of pure PLLA and sc-PLA/PLLA composites.

Sample	Young's modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Fracture strain (%)
pure PLLA	1.62 ± 0.07	62.9 ± 0.9	9.2 ± 4.0
sc-PLA/PLLA	5.0 wt% 1.65 ± 0.01	65.7 ± 1.3	6.4 ± 2.1
	10 wt% 1.80 ± 0.03	66.4 ± 1.4	6.0 ± 1.3
	15 wt% 1.91 ± 0.03	68.7 ± 0.1	7.0 ± 0.8

Figure 4.24 に PLLA, sc-PLA/PLLA 複合材料, および sc-PLA フィルムの貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す. Pure PLLA の貯蔵弾性率は, ガラス転移温度 (68°C) 以下において約 1.7 GPa で一定であった. 温度が 80°C まで上昇すると, 貯蔵弾性率は 3.2 MPa , T_g 以下における貯蔵弾性率の 0.2% の値まで急激に低下した. その後, 120°C まで温度が上昇すると, Pure PLLA の貯蔵弾性率は 135 MPa まで回復した. この貯蔵弾性率の増加は, 高温下における PLLA の再結晶化によるものである. sc-PLA/PLLA 複合材料について, sc-PLA ナノファイバーの複合化により, 特にゴム状領域 ($68\sim 120^{\circ}\text{C}$) において貯蔵弾性率の明確な向上がみられた. sc-PLA ナノファイバーを $15 \text{ wt}\%$ 複合化したとき, 80°C の温度において貯蔵弾性率は 3.2 MPa から 70 MPa まで, 24.1 倍向上した. このときの貯蔵弾性率は, sc-PLA フィルムの貯蔵弾性率と同等の値を示した. 以上の結果から, sc-PLA/PLLA 複合材料は非常に少量の sc-PLA 量 (PDLA の量) で sc-PLA フィルムと同等の高い貯蔵弾性率を達成することがわかる.

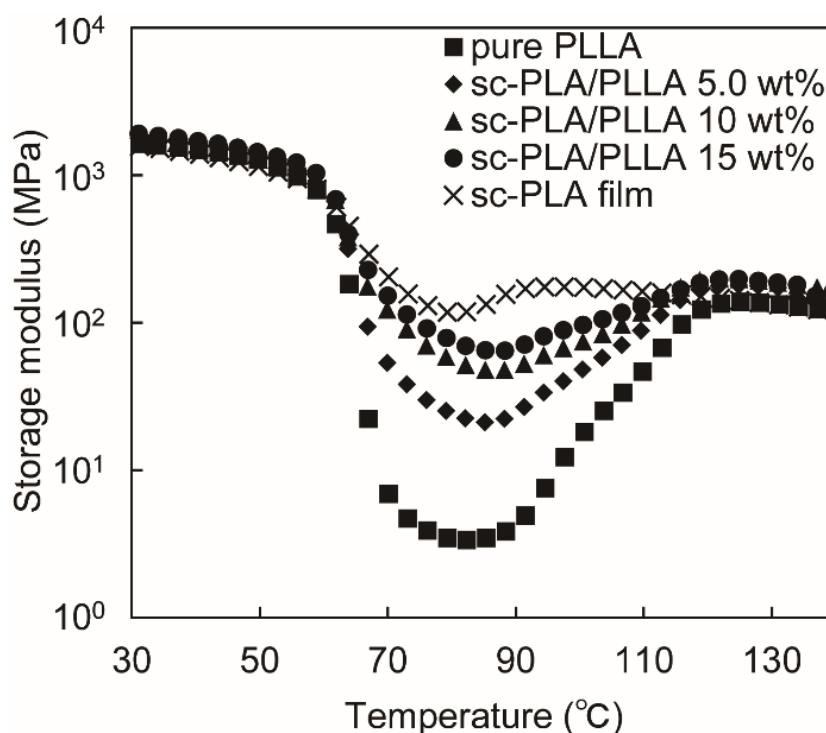


Figure 4.24 Temperature dependence of the storage moduli of pure PLLA, sc-PLA composites, and pure sc-PLA.

このような現象は先行研究における Cellulose/Epoxy 樹脂複合材料^[25], Nylon-6/Polyaniline 複合材料^[52]などにおいても報告されている. ファイバーと母材の親和性が良いために, T_g 以上においてもファイバーが応力を負担すると同時に, 母材の変形を抑制し, 貯蔵弾性率の向上に寄与したと考えられる^[24, 25]. そのため, sc-PLA ナノファイバーの複合化は, 高温時において PLLA の耐熱性の向上および高強度化を可能とした. 以上の結果は, sc-PLA ナノファイバーの複合化が高温環境下における PLLA の利用用途拡大を可能とすることを示している. Figure 4.25 は, 80°C において sc-PLA/PLLA 複合材料の貯蔵弾性率が線形に向上していく様子を示している. この結果は sc-PLA/PLLA 複合材料中でファイバーと母材の親和性が良好であったことを示唆している.

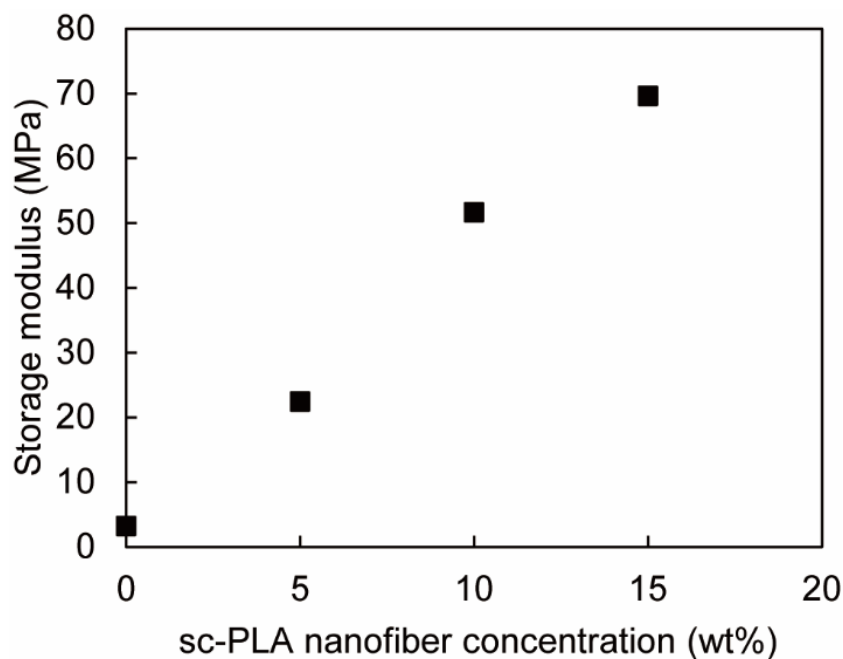


Figure 4.25 Storage moduli of the sc-PLA composite films at 80°C as a function of the sc-PLA nanofiber concentration.

4.4 結言

本章では、Electrospinning 法を用いて sc-PLA 結晶を有するナノファイバーを作製し、加熱圧縮成型法により PLLA 母材へ複合化することで、自己強化型 PLA 複合材料を作製し、その透明性および力学物性について論じた。同種の材料を強化材として用いることにより、高透明性を維持したまま耐熱性の向上を達成した。得られた結論を以下に列挙する。

1. Electrospinning 法によって、DCM:Pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 7 wt%溶液から、印加電圧 15 kV、押出し速度 1.0 mL/h、針-極板間距離 15 cm の条件下において均一かつ平滑な表面を有する、平均直径 367 nm の sc-PLA ナノファイバーを作製可能であることを示した。DCM:Pyridine = 7:3 (wt/wt) のとき導電率が最大値 (136 $\mu\text{S/m}$) を示し、これは DCM と Pyridine が混合によって活性化されていることが要因であった。この溶液の導電率の向上が、均一なナノファイバーを作製できた要因であると考えられる。
2. WAXS 測定によって、作製したナノファイバーの内部には PLA のホモ結晶は存在せず、sc-PLA 結晶が存在していることが確認された。また、DSC 測定によって、その融点が通常の PLA の融点である $\sim 170^{\circ}\text{C}$ から 50°C 近く上昇し、 $\sim 225^{\circ}\text{C}$ となることがわかり、各融点の間の値となる 180°C で加熱圧縮成型法を施すことによって自己強化型 PLA 複合材料の作製が可能であることを示した。
3. 破断面解析において、pure PLLA では平滑な破断面が見られたが、sc-PLA/PLLA 複合材料においては、破断面内部に直径 380 nm 程度の繊維状構造が見られた。これより、 180°C の加熱圧縮成型法によってナノファイバー形状が維持されたまま複合化が可能であることが示された。また、sc-PLA ナノファイバーと PLLA 母材の界面が不鮮明であることから、両者の親和性が良好であることが示された。
4. sc-PLA/PLLA 複合材料は、sc-PLA ナノファイバー含有率を 15 wt%まで増加させた場合においても、可視光の領域において 75%以上という高い透明性を維持できることを示した。一方で、複合材料においては透過光の波長が短くなるほど光透過率が徐々に低下していく傾向が見られた。これは、作製した sc-PLA ナノファイバーの直径が 400 nm 以

上のものが一定量含まれているために光散乱が生じるためであると考察される.

5. **sc-PLA** ナノファイバー含有率の増加にともない, **sc-PLA/PLLA** 複合材料のヤング率は線形に向上することがわかり, また引張強度も同様に向上する一方で破断ひずみには大きな変化は見られなかった. 動的粘弾性測定の結果においては, **pure PLLA** の貯蔵弾性率はガラス転移温度以上で急激に低下する傾向が見られたが, **sc-PLA** ナノファイバーを 15 wt%まで含有させることによって, その値が 23.1 倍まで向上し, 耐熱性を改善できることが示された. 以上のように優れた補強効果を示した要因としては, **sc-PLA** ナノファイバーが高強度を有することに加え, 同種の材料を用いたことでナノファイバーと母材の親和性が大変良く, 効果的に応力伝達がおこなわれたためであると考察される.

第 4 章に関する参考文献

- 4-1. Kanemura, C.; Nakashima, S.; Hotta, A., Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, 97 (6), 972-980.
- 4-2. Mizuno, S.; Maeda, T.; Kanemura, C.; Hotta, A., Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, 117, 58-65.
- 4-3. Rasal, R. M.; Janorkar, A. V.; Hirt, D. E., Poly(lactic acid) modifications. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35 (3), 338-356.
- 4-4. Oishi, Y.; Nakaya, M.; Matsui, E.; Hotta, A., Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofibers and poly(vinyl alcohol). *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2015**, 73, 72-79.
- 4-5. Watts, A.; Kurokawa, N.; Hillmyer, M. A., Strong, Resilient, and Sustainable Aliphatic Polyester Thermoplastic Elastomers. *Biomacromolecules* **2017**, 18 (6), 1845-1854.
- 4-6. Zhang, J. F.; Sun, X. Z., Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* **2004**, 5 (4), 1446-1451.
- 4-7. Okamoto, K.; Ichikawa, T.; Yokohara, T.; Yamaguchi, M., Miscibility, mechanical and thermal properties of poly(lactic acid)/polyester-diol blends. *Eur. Polym. J.* **2009**, 45 (8), 2304-2312.
- 4-8. Yokohara, T.; Yamaguchi, M., Structure and properties for biomass-based polyester blends of PLA and PBS. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44 (3), 677-685.
- 4-9. Widiastuti, I., Polylactide nanocomposites for packaging materials: A review. *AIP Conf. Proc.* **2016**, 1708 (1), 030020.
- 4-10. Akampumuza, O.; Wambua, P. M.; Ahmed, A.; Li, W.; Qin, X.-H., Review of the applications of biocomposites in the automotive industry. *Polym. Compos.* **2017**, 38 (11), 2553-2569.
- 4-11. Courgneau, C.; Rusu, D.; Henneuse, C.; Ducruet, V.; Lacrampe, M. F.; Krawczak, P., Characterisation of low-odour emissive polylactide/cellulose fibre biocomposites for car interior. *Express Polymer Letters* **2013**, 7 (9), 787-804.

- 4-12. Nofar, M.; Park, C. B., Poly (lactic acid) foaming. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (10), 1721-1741.
- 4-13. Kontou, E.; Georgiopoulos, P.; Niaounakis, M., The role of nanofillers on the degradation behavior of polylactic acid. *Polym. Compos.* **2012**, *33* (2), 282-294.
- 4-14. Kontou, E.; Niaounakis, M.; Georgiopoulos, P., Comparative study of PLA nanocomposites reinforced with clay and silica nanofillers and their mixtures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *122* (3), 1519-1529.
- 4-15. Beecroft, L. L.; Ober, C. K., Nanocomposite materials for optical applications. *Chem. Mat.* **1997**, *9* (6), 1302-1317.
- 4-16. Yano, H.; Sugiyama, J.; Nakagaito, A. N.; Nogi, M.; Matsuura, T.; Hikita, M.; Handa, K., Optically Transparent Composites Reinforced with Networks of Bacterial Nanofibers. *Advanced Materials* **2005**, *17* (2), 153-155.
- 4-17. Peng, H. S., Aligned carbon nanotube/polymer composite films with robust flexibility, high transparency, and excellent conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (1), 42-43.
- 4-18. Amer, M. S.; Ganapathiraju, S., Effects of processing parameters on axial stiffness of self-reinforced polyethylene composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (5), 1136-1141.
- 4-19. Hine, P. J.; Olley, R. H.; Ward, I. M., The use of interleaved films for optimising the production and properties of hot compacted, self reinforced polymer composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68* (6), 1413-1421.
- 4-20. Manninen, M. J.; Paivarinta, U.; Patiala, H.; Rokkanen, P.; Taurio, R.; Tamminmaki, M.; Tormala, P., SHEAR-STRENGTH OF CANCELLOUS BONE AFTER OSTEOTOMY FIXED WITH ABSORBABLE SELF-REINFORCED POLYGLYCOLIC ACID AND POLY-L-LACTIC ACID RODS. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1992**, *3* (4), 245-251.
- 4-21. Suuronen, R.; Wessman, L.; Mero, M.; Tormala, P.; Vasenius, J.; Partio, E.; Vihtonen, K.; Vainionpaa, S., COMPARISON OF SHEAR-STRENGTH OF OSTEOTOMIES FIXED WITH ABSORBABLE SELF-REINFORCED POLY-L-LACTIDE AND METALLIC SCREWS. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **1992**, *3* (4), 288-292.
- 4-22. Capiati, N. J.; Porter, R. S., The concept of one polymer composites modelled with high density polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10* (10), 1671-1677.
- 4-23. Nishino, T.; Arimoto, N., All-Cellulose Composite Prepared by Selective Dissolving of Fiber Surface. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (9), 2712-2716.

- 4-24. Tang, C.; Wu, M.; Wu, Y.; Liu, H., Effects of fiber surface chemistry and size on the structure and properties of poly(vinyl alcohol) composite films reinforced with electrospun fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (9), 1100-1109.
- 4-25. Liao, H.; Wu, Y.; Wu, M.; Zhan, X.; Liu, H., Aligned electrospun cellulose fibers reinforced epoxy resin composite films with high visible light transmittance. *Cellulose* **2011**, *19* (1), 111-119.
- 4-26. Zhao, J.; He, X.; Wang, Y.; Zhang, W.; Zhang, X.; Zhang, X.; Deng, Y.; Lu, C., Reinforcement of all-cellulose nanocomposite films using native cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *104*, 143-50.
- 4-27. Maeda, T.; Takaesu, K.; Hotta, A., Syndiotactic polypropylene nanofibers obtained from solution electrospinning process at ambient temperature. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (13), 43238.
- 4-28. Nakano, A.; Miki, N.; Hishida, K.; Hotta, A., Solution parameters for the fabrication of thinner silicone fibers by electrospinning. *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **2012**, *86* (1 Pt 1), 011801.
- 4-29. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Poly(epsilon-caprolactone) filled with electrospun nylon fibres: A model for a facile composite fabrication. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46* (5), 968-976.
- 4-30. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Causin, V., Improvement of tensile properties and tuning of the biodegradation behavior of polycaprolactone by addition of electrospun fibers. *Polymer* **2011**, *52* (18), 4054-4060.
- 4-31. Neppalli, R.; Marega, C.; Marigo, A.; Bajgai, M. P.; Kim, H. Y.; Ray, S. S.; Causin, V., Electrospun nylon fibers for the improvement of mechanical properties and for the control of degradation behavior of poly(lactide)-based composites. *J. Mater. Res.* **2012**, *27* (10), 1399-1409.
- 4-32. Zucchelli, A.; Focarete, M. L.; Gualandi, C.; Ramakrishna, S., Electrospun nanofibers for enhancing structural performance of composite materials. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22* (3), 339-349.
- 4-33. Tsuji, H.; Nakano, M.; Hashimoto, M.; Takashima, K.; Katsura, S.; Mizuno, A., Electrospinning of poly(lactic acid) stereocomplex nanofibers. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (12), 3316-3320.

- 4-34. Zhang, X.; Nakagawa, R.; Chan, K. H. K.; Kotaki, M., Mechanical Property Enhancement of Polylactide Nanofibers through Optimization of Molecular Weight, Electrospinning Conditions, and Stereocomplexation. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5494-5500.
- 4-35. Gao, C.; Yu, L.; Liu, H.; Chen, L., Development of self-reinforced polymer composites. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (6), 767-780.
- 4-36. Li, R.; Yao, D., Preparation of single poly(lactic acid) composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107* (5), 2909-2916.
- 4-37. Yang, T.; Wu, D.; Lu, L.; Zhou, W.; Zhang, M., Electrospinning of polylactide and its composites with carbon nanotubes. *Polym. Compos.* **2011**, *32* (8), 1280-1288.
- 4-38. Ribeiro Neto, W. A.; Pereira, I. H. L.; Ayres, E.; de Paula, A. C. C.; Averous, L.; Góes, A. M.; Oréfice, R. L.; Suman Bretas, R. E., Influence of the microstructure and mechanical strength of nanofibers of biodegradable polymers with hydroxyapatite in stem cells growth. Electrospinning, characterization and cell viability. *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97* (10), 2037-2051.
- 4-39. Tan, S. H.; Inai, R.; Kotaki, M.; Ramakrishna, S., Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. *Polymer* **2005**, *46* (16), 6128-6134.
- 4-40. Sill, T. J.; von Recum, H. A., Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials* **2008**, *29* (13), 1989-2006.
- 4-41. Rudine, A. B.; Walter, M. G.; Wamser, C. C., Reaction of dichloromethane with pyridine derivatives under ambient conditions. *J. Org. Chem.* **2010**, *75* (12), 4292-5.
- 4-42. Moghe, A. K.; Hufenus, R.; Hudson, S. M.; Gupta, B. S., Effect of the addition of a fugitive salt on electrospinnability of poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2009**, *50* (14), 3311-3318.
- 4-43. Ikada, Y.; Jamshidi, K.; Tsuji, H.; Hyu Hyon, S., Stereocomplex formation between enantiomeric poly(lactides). *Macromolecules* **1987**, *20* (4), 904-906.
- 4-44. Tsuji, H., Poly(lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5* (7), 569-97.
- 4-45. Zhang, J.; Sato, H.; Tsuji, H.; Noda, I.; Ozaki, Y., Infrared Spectroscopic Study of CH₃···OC Interaction during Poly(l-lactide)/Poly(d-lactide) Stereocomplex Formation. *Macromolecules* **2005**, *38* (5), 1822-1828.
- 4-46. Sarasua, J.-R.; Rodriguez, N. L.; Arraiza, A. L.; Meaurio, E., Stereoselective Crystallization and Specific Interactions in Polylactides. *Macromolecules* **2005**, *38* (20),

8362-8371.

- 4-47. Sawai, D.; Tsugane, Y.; Tamada, M.; Kanamoto, T.; Sungil, M.; Hyon, S.-H., Crystal density and heat of fusion for a stereo-complex of poly(L-lactic acid) and poly(D-lactic acid). *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2007**, *45* (18), 2632-2639.
- 4-48. Kowalczyk, M.; Piorkowska, E.; Kulpinski, P.; Pracella, M., Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2011**, *42* (10), 1509-1514.
- 4-49. Li, Z.; Zhou, X.; Pei, C., Effect of Sisal Fiber Surface Treatment on Properties of Sisal Fiber Reinforced Polylactide Composites. *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, *2011*, 1-7.
- 4-50. Endo, F.; Okoshi, R.; Takaesu, K.; Kurokawa, N.; Iwase, H.; Maeda, T.; Hotta, A., Mechanically Tough Syndiotactic Polypropylene (sPP) Gels Realized by Fast Quenching Using Liquid Nitrogen. *Macromolecules* **2018**, *51* (6), 2321-2327.
- 4-51. Tang, C.; Liu, H., Cellulose nanofiber reinforced poly(vinyl alcohol) composite film with high visible light transmittance. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2008**, *39* (10), 1638-1643.
- 4-52. Romo-Urbe, A.; Arizmendi, L.; Romero-Guzman, M. E.; Sepulveda-Guzman, S.; Cruz-Silva, R., Electrospun Nylon Nanofibers as Effective Reinforcement to Polyaniline Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1* (11), 2502-2508.

第5章 総論

本論文では、Electrospinning 法によるナノファイバーの作製と、バイオプラスチックへの強化材としての応用による環境調和型複合材料の開発を目的とした。以下に得られた結果を総括する。

- 1) Electrospinning 法により、高強度を有する自然由来材料である Cellulose acetate のナノファイバー (CA-NF) を作製し、Poly(butylene succinate) の強化材として用いることで複合材料を作製し、その力学物性を評価した。Acetone/DMF (6/4 wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 20 wt% の CA 溶液から、印加電圧 12 kV、押出速度 0.6 mL/h、針-極板間距離 15 cm の条件下において均一な直径および平滑な表面を有する CA-NF を作製可能であることを示した。また、高速回転コレクターを用いたとき、回転速度が 220 m/min 以下ではファイバーの配向性は見られなかったが、430 m/min 以上の回転速度において配向性を有する CA-NF (Aligned CA-NF) を得ることができた。破断面解析において、複合材料においては、破断面内部に直径 400 nm 程度の繊維状構造が見られたため、ナノファイバー形状が維持されたまま CA-NF を PBS 母材への複合化が可能であることが示された。また、CA-NF と PBS 母材の界面が不鮮明であることから、両者の親和性が良好であることが示された。これは、CA と PBS の間において水素結合による相互作用が生じているためであると考えられる。PBS の引張強度およびヤング率は、CA-NF の複合化によって向上した。これらの結果は、CA-NF と PBS の親和性が良好であるためであると考えられる。特に、配向性を有する Aligned CA-NF を複合化した PBS 複合材料は、配向性を有さない Random CA-NF を複合化した場合と比較して高い値を示した。
- 2) バイオプラスチックの中で最も用いられている Polylactide (PLA) の力学物性の向上を目的とし、CA-NF およびその酸化处理により得られる Regenerated cellulose ナノファイ

バー (RC-NF) を強化材として用いた PLA 複合材料を作製し、その力学物性と透明性を評価した。また、力学物性向上と透明性低下の要因について検討した。Electrospinning 法により作製した CA-NF を 0.05 M NaOH/Ethanol 溶液に浸漬して鹼化処理を施し、RC-NF を作製できることを示した。CA-NF、RC-NF の直径はそれぞれ ~ 470 nm、 ~ 430 nm となり、この直径の減少は鹼化処理によってアセチル基から水酸基へ置換された際の重量減少によるものと考えられる。破断面解析において、複合材料では破断面内部に直径 450 nm 程度の繊維状構造が見られた。ナノファイバー含有率 15 wt%において、CA-NF/PLA 複合材料においてはナノファイバーの引き抜けはあまり見られなかったが、RC-NF/PLA 複合材料においてはナノファイバーの引き抜け穴が多数見られた。これは、PLA と CA が疎水性材料であり、その表面自由エネルギーは 37.1 mJ/m^2 および 38.0 mJ/m^2 と近い値である一方で、Cellulose は親水性材料であり、その表面自由エネルギーは 45.4 mJ/m^2 と PLA の値と離れているためであると考えられる。CA-NF/PLA 複合材料において、ナノファイバー含有率の増加とともに光透過率は徐々に低下し、15 wt%においては 50%程度となった。RC-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率がわずか 2.5 wt%であったときにも光透過率が 30%程度まで急激に低下し、その後ナノファイバー含有率の増加とともに光透過率は減少し続け、15 wt%においては光透過率が 0%となった。CA-NF と RC-NF は同様のナノファイバー径を有していたことから、以上のような透明性の違いはナノファイバーと PLA 母材の界面における親和性の差異によるものであると考えられる。CA-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率の増加にともないヤング率と引張強度は向上する一方で破断ひずみはわずかに減少した。一方、RC-NF/PLA 複合材料においては、ナノファイバー含有率 5 wt%までヤング率が急激に上昇し、その後含有率を増加させてもヤング率は一定となった。すべてのナノファイバー含有率において、CA-NF/PLA 複合材料よりも RC-NF/PLA 複合材料の方が高いヤング率を示した。これらの結果は、CA-NF が PLA 母材と親和性が良い一方で、RC-NF は PLA との親和性が悪いが CA-NF 以上の高強度を有していたことが要因であると考えられる。

- 3) 高透明性、高強度を有する自己強化型 PLA 複合材料を作製するため、Electrospinning 法により Stereocomplex 結晶を有する PLA ナノファイバー (sc-PLA ナノファイバー) を作製し、Poly(L-lactide) (PLLA) の強化材として用いた。また、作製した自己強化型 PLA 複合材料の力学物性と透明性を評価した。Electrospinning 法によって、Dichloromethane (DCM):Pyridine = 7:3 (wt/wt) の混合溶媒を用いて調製した 7 wt%溶液から、印加電圧 15

kV, 押出速度 1.0 mL/h, 針-極板間距離 15 cm の条件下において均一かつ平滑な表面を有する, 平均直径 367 nm の sc-PLA ナノファイバーを作製可能であることを示した. DCM:Pyridine = 7:3 (wt/wt) のときに導電率が最大値 (1.36×10^{-4} S/m) を示し, これは DCM と Pyridine が混合によって活性化されていることが要因であった. この溶液の導電率の向上が, 均一なナノファイバーを作製できた要因であると考えられる. 広角 X 線散乱法 (WAXS) によって, 作製したナノファイバーの内部には PLA のホモ結晶は存在せず, sc-PLA 結晶が存在していることが確認された. また, 走査型熱量測定 (DSC) によって, sc-PLA ナノファイバーの融点が通常の PLA の融点である $\sim 170^{\circ}\text{C}$ から 50°C 近く上昇し, $\sim 225^{\circ}\text{C}$ となることがわかり, 各融点の間の値となる 180°C で加熱圧縮成型法を施すことによって自己強化型 PLA 複合材料の作製が可能であることを示した. sc-PLA/PLLA 複合材料は, sc-PLA ナノファイバー含有率を 15 wt%まで増加させた場合においても, 可視光の領域において 75%以上という高い透明性を維持できることを示した. 一方で, 複合材料においては透過光の波長が短くなるほど光透過率が徐々に低下していく傾向が見られた. これは, 作製した sc-PLA ナノファイバーの直径が 400 nm 以上のものが一定量含まれているために光散乱が生じるためであると考察される. sc-PLA ナノファイバー含有率の増加にともない, sc-PLA/PLLA 複合材料のヤング率は線形に向上することがわかり, また引張強度も同様に向上する一方で, 破断ひずみには大きな変化は見られなかった. 動的粘弾性測定の結果においては, pure PLLA の貯蔵弾性率はガラス転移温度以上で急激に低下する傾向が見られたが, sc-PLA ナノファイバーを 15 wt%まで含有させることによって, その値が 23.1 倍まで向上し, 耐熱性を改善できることが示された. 以上のように優れた補強効果を示した要因としては, sc-PLA ナノファイバーが高強度を有することに加え, 同種の材料を用いたことでナノファイバーと母材の親和性が大変良く, 効果的に応力伝達がおこなわれたためであると考察される.

以上より, Electrospinning 法により作製したナノファイバーの強化材としての有用性を示すとともに, バイオプラスチックを母材として複合化することで環境調和型複合材料を開発した. 高強度を有する環境調和型複合材料は, バイオプラスチックの応用範囲を拡大し, 持続可能社会の実現に貢献すると期待される.

謝辞

本研究は、著者が2016年度から2018年度まで慶應義塾大学大学院理工学研究科 後期博士課程在学中に、同大学理工学部 堀田篤教授の御指導の下でおこなわれたものである。

本研究を遂行するにあたり、多大なるご指導ご鞭撻を賜りました堀田篤教授に深甚なる謝意とともに御礼申し上げます。日頃より、研究に関する御指南や、学会における発表スキルなど、多くのことを学ばせていただきました。また、博士課程への進学や助教への就任といった進路に関しましても親身にご相談にのっていただき、多大なる御助言をいただきました。非常に充実した研究生活を過ごすことができました。

本論文を執筆するにあたり、ご査読とご助言をいただきました同大学理工学部 志澤一之教授、渡邊紳一准教授、藤岡沙都子専任講師に厚くお礼申し上げます。

研究設備の利用を快く許可いただき、また貴重なご意見をくださいました同大学理工学部 鈴木哲也教授にもお礼申し上げます。

本論文の研究を遂行するにあたって、学部生の頃から多くのご助言をいただきました、茨城大学フロンティア応用原子科学研究センターの前田知貴助教（兼慶應義塾大学理工学部訪問助教）に深く御礼申し上げます。高分子合成や放射光施設における X 線散乱法などの技術をご教授いただき、私の研究の基礎となる部分をお教えいただきました。

2016年10月から12月まで訪問研究員としてインターンを許可してくださった University of Minnesota, Department of Chemistry の Prof. Marc A. Hillmyer, および直接ご指導いただきました Ms. Annabelle Watts に深く感謝申し上げます。バイオプラスチックの合成法と相分離解析法を学べたことで、現在の研究活動を大きく飛躍させることができました。また、ミネソタの滞在期間中、研究や生活について相談させていただいた福田斉二郎博士、および身のお世話をいただいた Ms. Aloyda Zaragoza, Ms. Mary Berg に深く御礼申し上げます。

2017年10月から2月まで、研修生としてインターンを許可してくださった国立研究開発法人 理化学研究所 バイオ高分子研究チーム 沼田圭司チームリーダーに御礼申し上げます。また、インターン期間中に研究指導いただきました土屋康佑上級研究員、宮城雄特別研究員、Prashant Gudeangadi 特別研究員にも深く御礼申し上げます。

また、学部4年から博士3年までの6年間で切磋琢磨しながら苦楽を共にし、研究生活を過ごした同大学大学院博士課程3年の遠藤冬玲君、尾藤健太君に心より感謝申し上げます。

す。共に研究を進め、ディスカッションをすることで、自分一人では得られなかった知識、経験をこの6年間で積むことができました。また、堀田研究室の同期であり本塾塾員の大越隆介氏、黒川祐衣氏、辻和久氏、宮崎惇氏にも心より感謝いたします。皆のおかげで大変充実した研究生活を送ることができました。

基盤研究 A 班として私とともに複合材料の研究を盛り上げてくれた本塾塾員の木村俊太氏、現修士課程2年の市村弘毅氏、犬飼駿也氏、現修士課程1年の谷口穂鷹氏、現学部4年の本多里衣に深く感謝いたします。未熟な私についてきてくれ、熱心に研究に取り組み、多くの成果を残してくれました。また、抗血栓エラストマーの研究をともにすすめ、様々な用事も引き受けてくれた現修士課程2年の谷本啓示氏に深く感謝いたします。

研究室生活を共に過ごした本塾塾員の大内哲氏、Alice Gros 氏、大塚貴博氏、小林奈都美氏、中村浩二氏、萩原克哉氏、山岸裕太氏、大石由香子氏、水上遼平氏、水野佐和子氏、村野文菜氏、保田穰人氏、青木拓氏、白幡智史氏、中土井萌氏、平島賢治氏、山本真嗣氏、石井裕也氏、上田平沙也氏、菊池崇氏、野沢成美氏、山崎良輔氏、柏木虎太郎氏、北川みどり氏、山崎花菜氏、Xavi Sole 氏に感謝いたします。そして、現堀田研究室の後期博士課程1年の田澤俊介氏、修士課程1年の岡本穰氏、篠田航希氏、牧良洋氏、Victorien Bernat 氏、学部4年の小山航平氏、川島夢生氏、橋本健太氏、森口容年氏、矢野浩作氏、吉村公佑氏にも感謝申し上げます。また、現東京大学特別研究員の徐東郁氏、本塾の現修士課程2年の渡辺孝祐氏、現修士課程1年の松枝知征氏にも感謝申し上げます。

また、博士課程へ進んだ私を応援してくれ、ときに相談にのってくれた友人たちに心より感謝いたします。

最後に、慶應義塾大学および大学院での学生生活を含め、私の生活を支え常に応援してくれていた両親、兄、祖父母に深く感謝申し上げます。

本論文に関する発表論文

第3章

- Naruki Kurokawa, Shunta Kimura, Atsushi Hotta, “Mechanical properties of poly(butylene succinate) composites with aligned cellulose-acetate nanofibers” Journal of Applied Polymer Science, Vol. 135(24), 45429 (2017)

第5章

- Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta, “Thermomechanical properties of highly transparent self-reinforced polylactide composites with electrospun stereocomplex polylactide nanofibers” Polymer, Vol.153, pp. 214-222 (2018).

その他の発表論文

- Makoto Miyazaki, Tomoki Maeda, Kenji Hirashima, Naruki Kurokawa, Koji Nagahama, Atsushi Hotta, “PEG-based nanocomposite hydrogel: Thermoresponsive sol-gel transition controlled by PLGA-PEG-PLGA molecular weight and solute concentration” Polymer, Vol. 115, pp. 246-254 (2017).
- Annabelle Watts, Naruki Kurokawa, Marc A. Hillmyer, “Strong, resilient, and sustainable aliphatic polyester thermoplastic elastomers” Biomacromolecules, Vol. 18(6), pp. 1845-1854 (2017).
- Fuyuaki Endo, Ryusuke Okoshi, Keita Takaesu, Naruki Kurokawa, Hiroki Iwase, Tomoki Maeda, Atsushi Hotta, “Mechanically tough syndiotactic polypropylene (sPP) gels realized by fast quenching using liquid nitrogen” Macromolecules, Vol. 51(6), pp. 2321-2327 (2018).

- Shunya Inukai, Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta, “Annealing and saponification of electrospun cellulose-acetate nanofibers used as reinforcement materials for composites” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 113, pp. 158-165 (2018).