

氏名	やまもと まさき 山本 真揮
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第753号
学位授与の日付	平成27年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 バイオベースマテリアル学専攻
学位論文題目	Structure and Properties of the Electrospun PLLA/PDLA Blend Nanofibers (電界紡糸法により得られた PLLA/PDLA ブレンドナノファイバーの構造と性質)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 教授 小原仁実 特任教授 木村良晴

論文内容の要旨

ポリ乳酸は糖を出発原料とし発酵合成により得られる乳酸をモノマーとする脂肪族ポリエステルであり、最も実用化の進んでいるバイオベースポリマーである。しかしながら、その融点は180℃あるいはそれ以下であり、耐熱性は十分ではない。ポリ乳酸のモノマーである乳酸は不斉炭素原子を有するため、L-およびD-の立体異性体が存在し、それら各々を重合することによりポリ(L-乳酸)(PLLA)およびポリ(D-乳酸)(PDLA)が得られる。これらの異性体ポリマーの等量混合物に成分ポリマーの融点より約50℃高い融点を示すステレオコンプレックス(SC)と呼ばれる特殊な結晶が形成されることが知られている。

合成繊維の紡糸条件と得られた繊維の高次構造、物性について多くの研究がなされており、これらの研究結果は優れた物性を有する繊維製品の製造に生かされている。近年、電界紡糸(エレクトロスピニング)と呼ばれる紡糸技術が開発され、ナノメートルオーダーの直径を有する繊維が容易に得られるようになってきている。多くの研究者が電界紡糸で得られるナノファイバーの物性、得られた繊維のアプリケーションに関する研究成果を報告しているが、紡糸条件と得られる繊維の高次構造との関係についての研究はほとんど見られない。

そこで、本研究では PLLA と PDLA 等量混合物のナノファイバーを電界紡糸法により調製し、得られたナノファイバーの諸物性および高次構造と電界紡糸条件との関係について詳細に検討した。特に、ナノメートルオーダーの直径を有する繊維内という極めて限定された空間での高次構造形成について解析した。

まず、Chapter 1 では本研究の背景と本研究の目的、必要性について述べた。

Chapter 2 では、PLLA と PDLA との等量混合物溶液から電界紡糸法により繊維を作成し、熱処理を施した繊維の高次構造とステレオコンプレックス結晶(SC)の発現性に対する電界紡糸条件および巻取り速度の影響について調べた。

繊維直径は印加電圧およびノズル-対電極間距離の増大に伴い低下したが、高電圧による繊維形成では分子鎖が引き伸ばされない。一方、高速度で巻取った場合には引取張力は分子鎖の絡み合いにより伝達されるため、分子鎖は繊維軸方向に大きく引き伸ばされる。このことは、広角 X 線回折法を用いて SC 結晶の配向係数を測定することにより確認した。SC の結晶化度と PLLA および PDLA 単独の Homo-chiral な結晶(HC)の結晶化度を DSC により評価した結果、巻取速度の増大と共に SC 結晶化度は増大し、HC 結晶化度は低下することがわかった。特に高速度で巻取られた直径の著しく小さな繊維では HC 結晶は消滅し、SC のみが形成された。

巻取速度の増大、SC の配向係数の上昇、および繊維直径の低下の3つの要因はすべて SC の結晶化度を増大させるが、前者二つは、印加電圧とノズルターゲット間距離により SC の結晶化度と異なった相関を示すのに対し、繊維直径の低下は印加電圧やノズルターゲット間距離にかかわらず、SC の形成との間に単一の相関を示すことより、SC の形成は繊維直径の低下と共に促

進され、HCの形成は抑制されるものと推定された。すなわち、SCの形成は分子鎖の引き伸ばしにより促進されるが、さらに繊維の細化と共にHCの結晶化できる空間が減少し、著しいHC結晶化の阻害が生じることが原因と考えられた。

繊維直径と結晶サイズとの関係を小角X線散乱法(SAXS)および広角X線回折(WAXD)により調査した結果、結晶の長周期と微結晶サイズは繊維径の減少と共に著しく低下することがわかった。これらの結果より、繊維直径が結晶サイズの数倍～10倍程度に減少すると、比較的結晶化エンタルピーの高いSCのみが小さな結晶として存在することが可能であるが、比較的結晶化エンタルピーの低いHCは成長できずに消滅したものと考えられる。また、ラメラ厚さが低下することにより、結晶の融解温度が低下し、HCの融点が熱処理温度より低下した可能性も考えられる。

Chapter 3では、PLLAとPDLAをレーザー加熱溶融電界紡糸により繊維化し、レーザー出力、すなわち溶融温度を変化させ繊維を得た。レーザー出力の増大に伴い繊維直径は低下したが、得られた繊維の平均直径3～6 μm であり、溶液電界紡糸と比較して非常に太い繊維が得られた。採集された繊維では、繊維軸方向に一軸配向したHCと無配向のSCが存在することがわかった。一方、繊維直径分布中にわずかに存在する非常に細い繊維では、HCとSCの結晶は、ともに一軸配向性を示した。これらのことより、SCの配向性はHCの配向性と比較して繊維径に大きく影響を受けることがわかった。

Chapter 4では、溶融状態から電界紡糸法で得られたPLLA/PDLAブレンドファイバーの高次構造とSCの発現性に対する巻取り速度の影響を調べた。繊維直径は巻取り速度と共に低下し、繊維軸方向への分子配向は巻取り速度と共に増大した。また、SC結晶化度は巻取速度に伴う分子配向の増大と共に増大した。これらの結果は、Chapter 2で述べた高次構造形成機構で説明することが出来、著しく限定された空間での高次構造形成は溶液あるいは融液という繊維形成時の高分子液体の状態に依存しないことが明らかとなった。

以上をまとめると、PLLA/PDLAブレンドナノファイバーを電界紡糸法で調製した場合には、高分子液体の状態(溶液、溶融)にかかわらず、押出された高分子溶液から静電力によりジェットが引出され、ターゲットまで運ばれるプロセスでは分子鎖は引伸ばされず、得られた繊維の分子配向、結晶配向は低い。しかしながら、到達したジェットを機械的に高速で引取った場合には、張力は分子鎖のからみあいにより伝達されるため繊維の分子配向、結晶配向は増大する。この分子配向によりSCの形成は促進されるが、さらに繊維径の著しい低下に伴いSCは結晶サイズを低下させながら形成されるが、SCの結晶化に伴いHCが結晶化できる空間が減少するだけでなく、HCのサイズの低下とともに結晶としての存在が困難となり消滅する可能性が示唆された。

論文審査の結果の要旨

本研究では、ポリ(L-乳酸)(PLLA)とポリ(D-乳酸)(PDLA)の等量混合物から溶融および溶液タイプという二種類の電界紡糸法により極めて直径の小さい繊維を調製し、紡糸条件と繊維の諸物性および高次構造との関係について検討した。得られた繊維中のステレオコンプレックス結晶(SC)の分率が繊維の巻取速度と共に増大し、PLLAあるいはPDLA単独のホモキラルな結晶(HC)の分率は低下し、やがて消滅することを明らかにした。広角X線回折法、小角X線散乱法、熱分析法を駆使することにより、巻取速度の上昇により分子鎖が引き伸ばされ、それによりもたらされた分子配向によりSCの結晶化が促進されるという機構を提唱しているが、さらに繊維直径が著しく低下することによりSCの形成が促進され、HCの結晶化に必要な空間が減少することが大きな要因であることを見出している。また、繊維の細化とともに結晶サイズが著しく低下することを明らかにし、結晶サイズの著しい低下がHCの形成を阻害している可能性を示唆した。

本論文に述べられている、著しく限定された空間での高次構造形成機構の解明は、学術的価値が高く、さらにバイオベースポリマーの一つであるポリ乳酸の高性能化への指針として工業的価値も極めて高い。

以上の結果により、本論文の内容は十分な新規性と独創性ならびに高い学術的および工業的な価値があると認められた。

本論文の内容は、申請者を筆頭著者とする学術論文2報および共著者とする学術論文1報にまとめられ、レフェリーシステムの確立している学会誌に3報発表されている(内2報は掲載済み、1報は印刷中)。

“Effect of the electrospinning conditions on the higher-order structure and the stereocomplex formation of the PLLA/PDLA blend nanofibers”, Masaki Yamamoto, Goro Nishikawa, Amalina M. Afifi, Isao Wataoka, Jae-Chang Lee, and Hideki Yamane, *American Journal of Macromolecular Science*, 2(1) pp. 11-24 (2015)

「溶融エレクトロスピンング法により調製したポリL-乳酸/ポリD-乳酸ブレンド繊維の構造」西川 午郎、山本真揮、山根秀樹、Amalina M. Afifi、Jae-Chang Lee、河原 豊、辻 正樹、*繊維学会誌*、**69**(6), 118-124 (2013).

“Effect of the take-up velocity on the higher-order structure of the melt-electrospun PLLA/PDLA blend fibers”, Masaki Yamamoto, Goro Nishikawa, Amalina M. Afifi, Jae-Chang Lee, and Hideki Yamane, *Sen’i Gakkaishi*, in press