

氏名	じょ わいちゅう XU HUAIZHONG
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第905号
学位授与の日付	平成30年9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	Dynamics of melt-electrospinning and its application to the micro-fiber formation of biopolymers (熔融電界紡糸の動力的解析とバイオマイクロファイバーの形成)
審査委員	(主査)教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 准教授 青木隆史 東京工業大学 教授 鞠谷雄士

## 論文内容の要旨

電界紡糸法とは高分子溶液あるいは融液などの高分子液体に高電圧を印加し、静電力により対電極に微細な繊維を堆積させる特殊な紡糸技術である。これらの内、高分子液体として融液を用いる方法を熔融電界紡糸法と呼ぶ。本学位論文は、熔融電界紡糸プロセスの動力的解析とバイオポリマーのマイクロファイバー形成への応用について述べられている。

まず、Introduction では、本研究の背景、研究の位置づけと目的について述べた。

第一章では、熔融電界紡糸法によるポリ(L-乳酸)(PLLA)と微生物産生ポリエステル(PHBH)からなる芯-鞘型マイクロファイバーの形成について述べられており、その紡糸条件と結晶構造や力学的性質との関係について議論している。2枚の PLLA フィルムに PHBH フィルムを挟んで溶融合体させた複合フィルムから細いストリップを切り出し、電界紡糸したマイクロファイバーを回転ターゲット上に形成し、さらに延伸を施した。得られた繊維は PHBH を芯とし、PLLA を鞘とする複合繊維であることが確認された。電界紡糸されたままのマイクロファイバーも延伸後のマイクロファイバーも、巻取り速度と共に強度、弾性率が増大した。また、巻き取り速度が 500m/min を超えると、紡糸ジェットは不安定になり、テイラーコーンの先端で切断する傾向を示し、その結果、得られたマイクロファイバーの力学的性質は低下した。マイクロファイバーの延伸は PLLA および PHBH 双方の結晶化を促進し、強度、弾性率は延伸倍率と共に直線的に上昇した。この延伸による結晶化の促進は、広角 X 線回折および DSC によっても確認された。

第二章は、セルロースのイオン液体濃厚溶液からのマイクロセルロースファイバーの形成について述べている。室温で固体のイオン液体にセルロースを溶解し、固化したイオン液体/セルロース混合物に熔融電界紡糸を行い、さらに得られた繊維をメタノールで洗浄することによりセルロースマイクロファイバーを得ることを試みた。まず、セルロースを 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BmimCl)に溶解し、20 wt%までの濃厚溶液を作成した。得られたセルロース/BmimCl 濃厚溶液を冷却することにより均一なゲルへと調製した。このゲルをレーザー加熱により熔融電界紡糸し、さらにメタノールで洗浄することにより良好な形状を有するマイクロファイバーを作成した。このマイクロファイバーはほぼ非晶性であることが広角 X 線回

折により確認され、加熱分解以外の特別な化学反応は起きていないことを FTIR で確認した。

第三章は、熔融電界紡糸プロセスの動力学と電界紡糸における曳糸性について論じている。PLLA の熔融電界紡糸では、熔融温度と印加電圧の関係により不安定な紡糸状態が生じることが分かった。まず、安定した紡糸状態、屈曲状態、むち打ち状態、および紡糸ジェットの破断を生じる熔融温度と印加電圧との関係を示す相図を構築した。紡糸ジェットの切断は、融体の粘度が低く、伸長速度がジェットを十分に引き延ばすほど高くない場合に生じることを明らかにし、この伸長速度は熔融温度が一定であれば他の紡糸条件にかかわらずほぼ一定であるが、熔融温度と共に伸長速度は上昇し、融液の固化点はテイラーコーンからより離れた位置にシフトすることがわかった。さらに、テイラーコーンから紡糸ジェット固化点までの直径、速度プロファイルを推定する理論式を導き出した。

General Conclusion には、本研究により得られた結論を述べた。

### 論文審査の結果の要旨

本学位論文は、熔融電界紡糸プロセスの動力学解析とバイオポリマーのマイクロファイバー形成への応用について述べられている。

芯部と鞘部が異なった成分で形成される芯鞘繊維は同心複合ノズルを用いることにより作成でき、電界紡糸法によっても同様な手法で作成可能であることが知られている。本論文では、特別なノズルを用いることなく簡単に芯鞘マイクロファイバーを形成する方法を報告した。また、その紡糸条件とマイクロファイバーの構造物性との関係について明らかにしており、新たなマイクロ芯鞘ファイバーの簡便な形成法として非常に有意義である。

また、一般の溶媒に溶解せず、加熱熔融もしないセルロースを室温で固体であるイオン液体に溶解し、固化した溶液を熔融電解紡糸することによりセルロースマイクロファイバーの形成が可能であることを示した。現在までにセルロースの微細繊維は、セルロース単結晶ナノファイバーとして植物から得る方法と、細菌に生合成させる方法が知られているが、本論文のように熔融電界紡糸法でマイクロファイバーを得る方法は知られておらず、方法論としても興味深く、その結果も非常に価値が高い。

さらに、熔融電界紡糸プロセスの動力学と電界紡糸における曳糸性について論じている。熱可塑性高分子の熔融電界紡糸では、熔融温度と印加電圧の関係により不安定な紡糸状態が生じる領域が存在することを示し、種々の不安定状態と紡糸条件との関係を示す熔融温度と印加電圧の相図を構築している。さらに、熔融電界紡糸におけるノズルから固化点までの直径、速度プロファイル、変形速度を推定する理論式も導き出している。これらの結果は、新たな熱可塑性高分子の熔融電界紡糸条件決定の指針となり、極めて有意義な研究である。

本論文に述べられている結果は、熔融電界紡糸法プロセスを数学的に解析するのみならず、熔融電界紡糸法を利用した新たなバイオベースマイクロファイバーの形成を現実的なものとしていることより、学術的のみならず工業的価値が極めて高い。

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論文にまとめられ、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。なお、二重投稿等の研究者倫理に反する背徳行為のないことも確認した。

1. Huaizhong Xu, Benedict Bauer, Masaki Yamamoto and Hideki Yamane, “Structure and properties of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate)/poly(L-lactic acid) quasi core/sheath melt-electrospun microfibers”, *Textile Research Journal*  
DOI: 10.1177/0040517518779997
2. Huaizhong Xu, Masaki Yamamoto, Hideki Yamane, “Melt electrospinning: Electrostatics and spinnability”, *Polymer* **132** (2017) 206-215
3. Huaizhong Xu, Tilman Bronner, Masaki Yamamoto, Hideki Yamane, “Regeneration of cellulose dissolved in ionic liquid using laser-heated melt-electrospinning”, *Carbohydrate Polymers*, *in print*