

令和 6 年 5 月 21 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H00831

研究課題名（和文）高耐熱・高強度スーパーエンジニアリングファイバーを作る

研究課題名（英文）Nanofiber fabrication made of super engineering plastics with excellent thermal and mechanical properties

研究代表者

堀田 篤 (Hotta, Atsushi)

慶應義塾大学・理工学部（矢上）・教授

研究者番号：30407142

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、ポリマー材料の中でも高耐熱性かつ高強度であるスーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンブラ）に着目し、スーパーエンブラナノファイバー（SEnF）を作製することを主目的とした。さらには、作製したSEnFの実用性をみることも目的とした。具体的には、化学的な改質プロセスを必要としない溶液作製条件を確立し、エレクトロスピンニング（ES）法におけるナノファイバー作製条件を最適化することで、平均直径250 nm以下のSEnFを作製することができた。あわせて、SEnFの将来を見据えた研究として、SEnFをナノ強化材に用いた複合材料の作製に取り組み、汎用性ポリマーの高強度化を確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

スーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンブラ）は、ポリマー材料の中でも高耐熱性かつ高強度である。その一方で、ナノ形状への加工が極めて困難であることが知られている。特に、ナノオーダーの径を有するナノファイバーは、ナノ材料に共通した比表面積の高さに加え、アスペクト比（長さ/直径）も大きいため、3次元的な絡まり構造を構築できる点で、学術的にも大変に興味深い。また、フィルターや複合材料にも応用ができるため、社会的にも大きく期待される材料である。本研究では、エレクトロスピンニング（ES）法を用いてナノファイバーを作製し、その利便性向上とスーパーエンブラの応用範囲拡大に向けて研究を遂行した。

研究成果の概要（英文）：In this study, we investigated super engineering plastics that possess significantly high heat resistance and mechanical strength compared to other ordinary polymeric materials, with the main objective of synthesizing super engineering plastic nanofibers (SEnF). We also tried to assess the practicality and the feasibility of the fabricated SEnF. Eventually, we could produce SEnF with an average diameter of 250 nm or even less, by optimizing solution preparation conditions that do not require chemical modification processes. The solution was effectively utilized for nanofiber fabrication using the electrospinning (ES) method. At the same time, we optimized the nanofiber production conditions in the ES method. After being successful in producing nanofibers of SEnF, as a future-oriented study on SEnF, we further investigated the production process of composite materials using SEnF as a nano-reinforcement material, confirming the enhanced strength of general versatile polymers.

研究分野：材料工学

キーワード：スーパーエンジニアリングプラスチック ナノファイバー 耐熱性 力学物性 表面改質 溶解性 複合材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

産業製品の高性能化にともない、金属やセラミックと並行して、ポリマー材料の精密・微細加工技術が発展してきた。特に、ナノオーダーの径を有する繊維（ナノファイバー）は、ナノ材料に共通する特徴である高い比表面積に加えて、アスペクト比（長さ/直径）が大きく、3次元の絡まり構造を構築することができるため、その応用範囲も広く、近年、大きな注目を集めている。ナノファイバー作製にあたって、力学物性や耐熱性が極めて高いスーパーエンジニアリングプラスチック（スーパーエンブラ）を利用することは大変有望である。しかし、スーパーエンブラを用いてナノファイバーを作製するにあたって、ポリマー材料の中で高耐熱性かつ高強度であるというスーパーエンブラの特徴が大きなハードルとなっている。そのような背景から、スーパーエンブラのナノファイバー化は実現していない。本研究では、利便性や収率の高さで知られているエレクトロスピンニング（ES）法に着目し、スーパーエンブラナノファイバー（SEnF）を作製することを目標とした。

2. 研究の目的

本研究では、ポリマー材料の中でも高耐熱性かつ高強度であるスーパーエンジニアリングプラスチックに着目し、スーパーエンブラナノファイバー（SEnF）を作製することを主目的とした。さらには、SEnFの先駆的な研究を実施することで、スーパーエンブラの応用範囲を探求していくことも目的とした。具体的には、スーパーエンブラの中でも優れた物性を有するポリアリルエーテルケトン（PAEK）である、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、ポリエーテルケトン（PEK）、ポリエーテルケトンエーテルケトン（PEKEKK）等（図1、表1）に着目し、化学的改質プロセスを必要としない溶液作製の条件を模索して最適化し、エレクトロスピンニング（ES）法においてもナノファイバー作製条件を最適化することで、平均直径400 nm以下のSEnFを作製することを目指した。あわせて、SEnFをナノ強化材に用いた複合材料の基盤技術の開発に取り組むことで、SEnFの将来を見据えた先導的な研究を実施し、スーパーエンブラの応用範囲拡大を探求した。

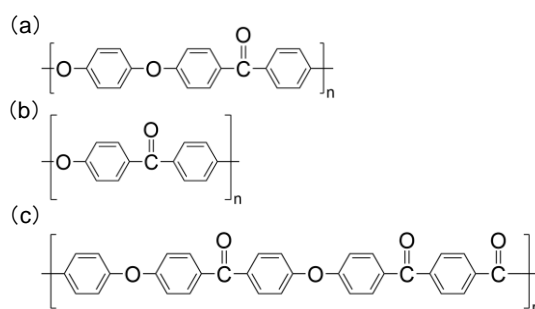


図1. (a) PEEK, (b) PEK, (c) PEKEKKの分子化学構造

表1. PEEK, PEK, PEKEKKの物性

	PEEK	PEK	PEKEKK
弾性率 (GPa)	3.5	4.3	4.2

3. 研究の方法

(1) 溶液ES法によるスルホン化PEEK (SPEEK) ナノファイバーの作製

溶液エレクトロスピンニング（ES）法において、静電気力によりポリマー溶液は延伸させられ、それが微細化する過程で溶媒が揮発し固化することで、ナノファイバーが作製される（図2）。そのため、溶液ES法では、ポリマー材料をまずは適切な溶媒に溶解させる必要がある。PEEKは、耐薬品性が高く、汎用性溶剤には溶解しないことが知られており、溶液ES法によるナノファイバー化を適用することが出来なかった。その一方で、濃硫酸中における加熱攪拌（スルホン化処理）により得られるスルホン化PEEK（SPEEK）（図3）は、汎用性溶媒（*N,N*-ジメチルホルムアミド（DMF）、*N,N*-ジメチルアセトアミド（DMAC）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、*N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）など）に溶解することが知られ、溶液ES法によるナノファイバー化が実施されてきた^{3,4)}。しかし、SPEEKの物性はスルホン化度に依存するため、スルホン化度が高くなるほど、汎用性溶媒に対する溶解性は向上していくが、それとは対照的に、熱物性や力学物性が低下してPEEKの特長が失われていくことも知られている⁵⁾。

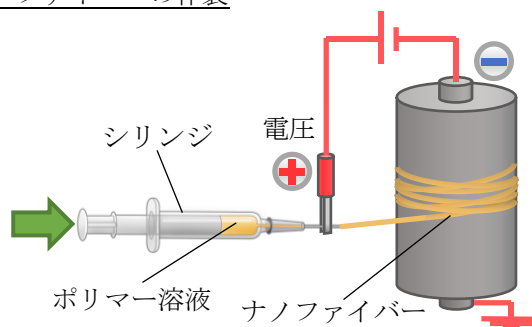


図2. エレクトロスピンニング法

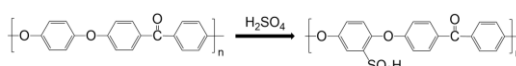


図3. PEEKのスルホン化

そこで、本研究では、スルホン化度の低い SPEEK を用いて、溶液 ES 法によりナノファイバーを作製し、さらに、脱スルホン化することで SPEEK ナノファイバーのスルホン化度の低減を目指した。具体的には、濃硫酸中で加熱攪拌し、PEEK をスルホン化することによって、SPEEK を得ることができた。このとき、加熱攪拌時間を変化させることで、スルホン化度の加熱攪拌時間に対する依存性も評価した。つぎに、SPEEK を DMF に溶解させて、溶液濃度 20 wt% の SPEEK/DMF 溶液を調製した。この SPEEK/DMF 溶液を用いて、溶液 ES 法により条件最適化を実施しながら SPEEK ナノファイバーを作製した。溶液 ES 法においては、印加電圧 12 kV、針-極板間距離 10 cm、溶液流量 0.20 mL/h が最適な作製条件であることがわかった。さらに、試料をリン酸中で加熱することで、SPEEK ナノファイバーの脱スルホン化をおこなった。

(2) 溶液 ES 法による PEEK ナノファイバーの作製

PEEK は、一部の溶媒に溶解することが知られていて、その溶媒の多くは、高沸点溶媒（沸点 200℃以上）となっている。しかし、比較的沸点の低い溶媒として、ジクロロ酢酸 (DCA) (沸点 193℃)、ペンタフルオロフェノール (PFP) (沸点 143℃) (図 4) 等も報告されている^{1,2)}。一般的に、溶液 ES 法では、その作製プロセスの性質上、溶媒の揮発、さらにはそれに伴う試料の固化が不可欠であり、揮発性の高い低沸点溶媒が望ましい。そこで、本研究では、PEEK を溶解する溶媒のうち、比較的沸点の低い DCA および PFP に着目し、溶液 ES 法による PEEK のナノファイバー化を目指した。

具体的には、まず、溶解性試験を実施し、選定した溶媒に対するスーパーエンブラの溶解度を測定した。つぎに、PEEK/DCA 溶液、PEEK/PFP 溶液を用いて、溶液 ES 法により PEEK のナノファイバー化を試みた。PEEK/PFP 溶液を用いた場合にはファイバーが紡糸されることが確認された。そこで、溶液 ES 法の作製パラメータの条件をふることで、溶液温度 50℃、印加電圧 12 kV、針-極板間距離 10 cm、溶液流量 0.10 mL/h と作製条件の最適化をおこなった。

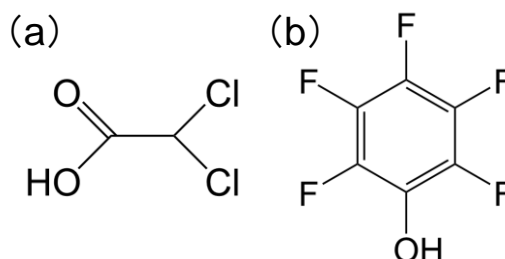


図 4. 本実験の溶液 ES 法に使用する溶媒：
(a) DCA, (b) PFP の化学構造式

(3) 溶液 ES 法によるポリアリルエーテルケトン (PAEK) ナノファイバーの作製

ポリアリルエーテルケトン (PAEK) には、PEEK (ガラス転移温度：143℃、融点：340℃、弾性率：3.5 GPa) の他にも、ポリエーテルケトン (PEK) (ガラス転移温度：152℃、融点：373℃、弾性率：4.3 GPa) やポリエーテルケトンエーテルケトン (PEKEKK) (ガラス転移温度：165℃、融点：384℃、弾性率：4.2 GPa) がある。PEK および PEKEKK は、PEEK と化学構造がよく似ているため (図 1)、(2) における溶液 ES 法による PEEK ナノファイバーの作製で得られた知見を用いて、効率的にナノファイバー化できると考えた。また、PEEK と比べて、PEK および PEKEKK は優れた物性を示すため、SEnF のさらなる耐熱性および強度の向上が見込まれる。そこで、本研究では、PEEK のナノファイバー化を実現できた PFP に着目し、溶液 ES 法による PEK および PEKEKK のナノファイバー化を試みた。具体的には、まず、溶解性試験を実施し、溶解度を決定した。つぎに、PEK/PFP 溶液、PEKEKK/PFP 溶液を用いて、溶液 ES 法によるナノファイバー化を試みた。このとき、溶液 ES 法の作製条件は、溶液温度 50℃、印加電圧 16 kV (PEK) 12 kV (PEKEKK)、針-極板間距離 10 cm、溶液流量 0.20 mL/h (PEK) 0.10 mL/h (PEKEKK) と最適化した。

(4) SEnF の将来を見据えた研究：SEnF をナノ強化材に用いたナノ複合材料へ

樹脂ポリマー材料の力学強度を向上させる手法の 1 つとして、強化材の複合化が有効である (図 5)。強化材を複合化したポリマー材料 (強化材/ポリマー複合材料) は、複合化される強化材のアスペクト比 (長さ/直径) が大きいほど、力学強度を効率的に向上させられることが知られている。そのため、ポリマーの中でも優れた物性を有するスーパーエンブラを加工し、高アスペクト比を実現化した SEnF は、強化材/ポリマー複合材料の力学強度を飛躍的に向上させることが期待される。

そこで、本研究では、SEnF の先駆的研究として、SEnF をナノ強化材に用いたナノ複合材料 (SEnF/ポリマー複合材料) の作製を試みた。実施例として、PEKnF をナノ強化材に、汎用性樹脂であるポリスチレン (PSt) を母材に用いた PEKnF/PSt 複合材料を作製した。具体的には、まず、溶液 ES 法により、PEKnF を作製した。つぎに、ナノ強化材と母材との界面の親和性を向上させるため、PEKnF をスチレン (St) により、表面改質した⁶⁾。つづいて、表面改質した PEKnF を 2 枚の PSt フィルムに挟み込み、熱プレス機によって複合した。

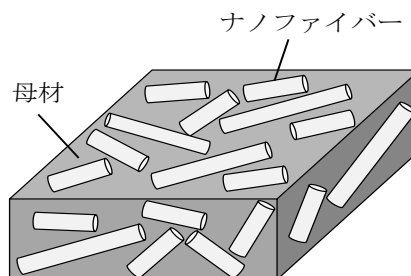


図 5. ナノファイバーの複合化

4. 研究成果

(1) 溶液 ES 法によるスルホン化 PEEK ナノファイバー (SPEEKnf) の作製

濃硫酸中における加熱攪拌時間により、SPEEK のスルホン化度を制御できることが明らかとなった (図 6)。また、溶解性試験の結果、スルホン化度がおよそ 50%以上の SPEEK は汎用性溶媒である DMF に溶解することが確認された。そこで、汎用性溶媒に溶解する SPEEK のうち、スルホン化度が最も低い SPEEK、スルホン化度 50.5%の SPEEK を用いて、溶液 ES 法によるナノファイバー化に取り組んだ。溶液 ES 条件の最適化により、平均直径 24 nm の SPEEK ナノファイバーが得られた (図 7)。この SPEEK ナノファイバーに対して、リン酸中における加熱攪拌による脱スルホン化を試みたところ、スルホン化度は 50.5%から 29.1%まで低減することができた。

以上より、スルホン化・脱スルホン化のプロセスにより、汎用性溶媒を用いて、スルホン化度 30%以下の SPEEK ナノファイバーを作製することがわかった。

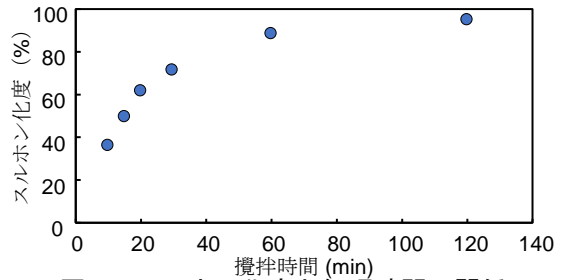


図 6. スルホン化度と処理時間の関係

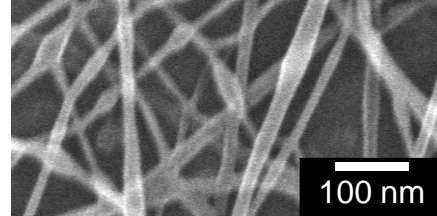


図 7. SPEEKnf の SEM 画像

(2) 溶液 ES 法による PEEK ナノファイバー (PEEKnf) の作製

ジクロロ酢酸 (DCA) (沸点 193°C) とペンタフルオロフェノール (PFP) (沸点 143°C) に対する PEEK の溶解性試験を実施したところ、溶解度はそれぞれ 18 wt%と 11 wt%であることがわかった。この PEEK/DCA 溶液を用いて、溶液 ES 法によるナノファイバー化を実施したところ、濃度に関わらず、ナノファイバーが得られないことが明らかとなった。一方で、PEEK/PFP 溶液を用いた場合には、溶液濃度 11 wt%において、平均直径 187 nm の PEEK ナノファイバーが得られた (図 8)。この PEEK ナノファイバーの化学構造解析を実施したところ、PFP は残留しておらず、また、PEEK の化学構造は変化していないことが確認された (図 9)。さらに、PEEK ナノファイバーの耐熱性評価を実施したところ、PEEK ナノファイバーの 10%重量減少温度は 573 °Cであり、未加工 PEEK の 10%重量減少温度 (586°C) との間に顕著な差は確認されなかった (表 2)。

以上より、PFP を溶媒に用いることで、化学的改質プロセスを介すことなく、PEEK ナノファイバーの作製に成功した。

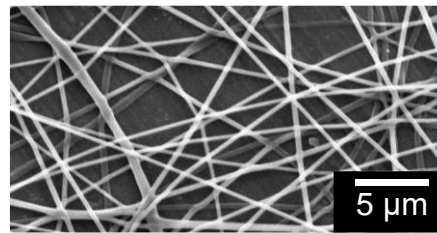


図 8. PEEKnf の SEM 画像

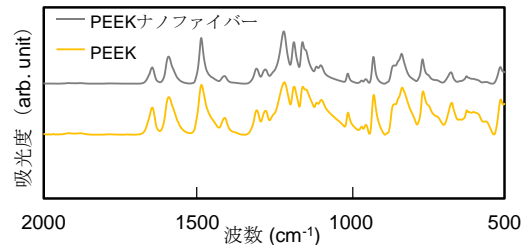


図 9. PEEKnf の化学構造解析

表 2. PEEK, PEK, PEKEKK の耐熱性

	PEEK	PEEKnf	PEK	PEKnf	PEKEKK	PEKEKKnf
10%重量減少温度 (°C)	586	573	582	575	584	574

(3) 溶液 ES 法によるポリアリルエーテルケトン (PAEK) ナノファイバーの作製

① PEK ナノファイバー (PEKnf) の作製

PFP に対する PEK の溶解性試験を実施したところ、溶解度は 12 wt%であることがわかった。この PEK/PFP 溶液を用いて、溶液 ES 法によるナノファイバー化を実施したところ、溶液濃度 12 wt%において、平均直径 140 nm の PEK ナノファイバーが得られた (図 10)。この PEK ナノファイバーの化学構造解析を実施したところ、溶媒である PFP は残留しておらず、また、PEK の化学構造は変化していないことが確認された (図 11)。さらに、PEK ナノファイバーの耐熱性

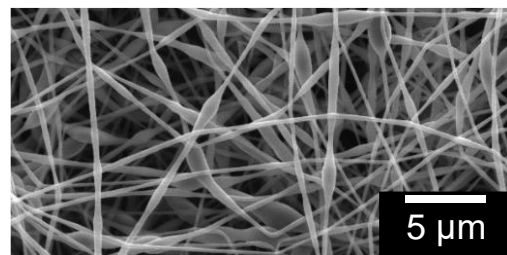


図 10. PEKnf の SEM 画像

評価を実施したところ、PEK ナノファイバーの10%重量減少温度は575°Cであり、未加工PEKの10%重量減少温度(582°C)との間に顕著な差は確認されなかった(表2)。

② PEKEKK ナノファイバー (PEKEKKnF) の作製

PFP に対する PEKEKK の溶解性試験を実施したところ、溶解度は12 wt%であることがわかった。このPEKEKK/PFP溶液を用いて、溶液ES法によるナノファイバー化を実施したところ、溶液濃度12 wt%において、平均直径約240 nmのPEKEKK ナノファイバーが得られた(図12)。このPEKEKK ナノファイバーの化学構造解析を実施したところ、溶媒であるPFPは残留しておらず、また、PEKEKKの化学構造は変化していないことが確認された(図13)。さらに、PEKEKK ナノファイバーの耐熱性評価を実施したところ、PEKEKK ナノファイバーの10%重量減少温度は574°Cであり、未加工PEKEKKの10%重量減少温度(584°C)との間に顕著な差は確認されなかった(表2)。

以上より、PFPを溶媒に用いることで、PEKおよびPEKEKKのナノファイバー化に成功し、SEnFの耐熱性および強度を向上させることができた。

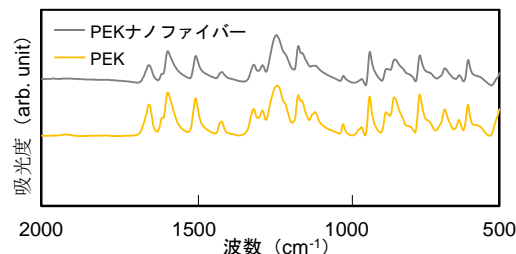


図 11. PEKnF の化学構造解析

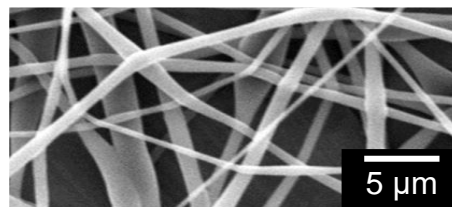


図 12. PEKEKKnF の SEM 画像

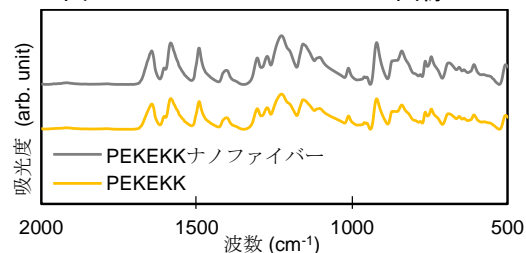


図 13. PEKEKKnF の化学構造解析

(4) SEnF の将来を見据えた研究：SEnF をナノ強化材に用いたナノ複合材料

PEKnF/PSt 複合材料におけるPEKnFの含有率を変化させ、PEKnF/PSt 複合材料の力学物性を評価した。含有率6 wt%において、弾性率は1454 MPaまで向上し、PS単体(1157 MPa)と比較して、約1.3倍向上した(図14)。また、破面観察の結果、PEKnFが破断している様子が確認された(図15)。このことから、母材(PSt)からナノ強化材(PEKnF)へと応力が伝播し、ナノ強化材(PEKnF)が応力を負担して、PEKnFがナノ強化材として機能していることが示唆された。

以上より、SEnFの将来的な研究を見据えて、SEnFをナノ強化材に用いたナノ複合材料を作製し、SEnFがナノ強化材として機能していることが示唆され、スーパーエンブラ実用化に向けた複合材料への応用の基盤を得ることができた。

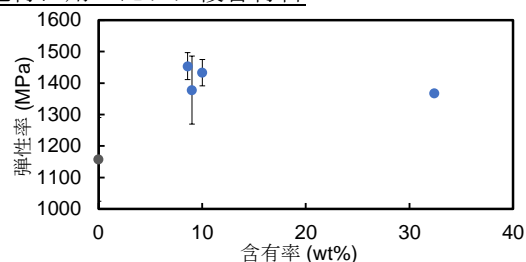


図 14. PEKnF/PSt 複合材料の弾性率

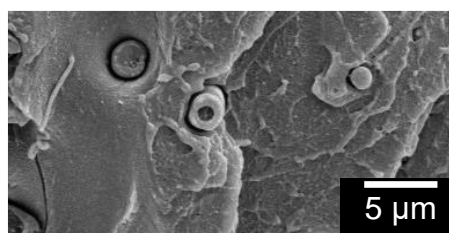


図 15. PEKnF/PSt の破面観察

<引用文献>

- 1) Tally, S. J.; AndersonSchoepe, C. L.; Berger, C. J.; Leary, K. A.; Snyder, S. A.; Moore, R. B., *Polymer*, 2017, 126, 437-445.
- 2) Govinna, N. D.; Keller, T.; Schick, C.; Cebe, P., *Polymer*, 2019, 171, 50-57
- 3) Boaretti, C.; Roso, M.; Lorenzetti, A.; Modesti, M., *Materials (Basel)*, 2015, 8, (7), 4096-4117.
- 4) Sadrjahani, M.; Gharehaghaji, A. A.; Javanbakht, M., *Polymer Engineering & Science*, 2017, 57, (8), 789-796.
- 5) da Silva Burgal, J.; Peeva, L. G.; Kumbharkar, S.; Livingston, A., *Journal of Membrane Science*, 2015, 479, 105-116.
- 6) Mehmet, A. T.; Yusuf, Y., *ACS Macro Letter*, 2017, 6, 1392-1397.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 18件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Oyama Yuya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 9
2. 論文標題 Multifunctionality of iodinated halogen-bonded polymer: biodegradability, radiopacity, elasticity, ductility, and self-healing ability	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Biomaterials Science & Engineering	6. 最初と最後の頁 6094-6102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsbomaterials.3c01075	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tamura Masaki, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 5
2. 論文標題 Blending bottlebrush polymers for compensation of orientation birefringence of polystyrene for use as an optical polymer	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 10245-10255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsapm.3c02032	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Jitsuhiro Akiko, Maeda Tomoki, Ogawa Akiko, Yamada Sayuri, Konoeda Yuki, Maruyama Hiroki, Endo Fuyuki, Kitagawa Midori, Tanimoto Keishi, Hotta Atsushi, Tsuji Toshikazu	4. 巻 9
2. 論文標題 Contact-killing antibacterial polystyrene polymerized using a quaternized cationic initiator	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 9803-9812
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.3c10233	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Tamura Masaki, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 11
2. 論文標題 Compensation for Orientation Birefringence of PMMA by Blending Bottlebrush Polymers Composed of Well-Controlled Graft Chains	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Macro Letters	6. 最初と最後の頁 799 ~ 804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmacrolett.2c00270	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tashiro Koichiro, Shobayashi Yasuhiro, Hotta Atsushi	4. 巻 42
2. 論文標題 Numerical simulation of non-linear loading-unloading hysteresis behavior of blood clots	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Biocybernetics and Biomedical Engineering	6. 最初と最後の頁 1205 ~ 1217
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.bbe.2022.10.002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurokawa Naruki, Endo Fuyuki, Bito Kenta, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 228
2. 論文標題 Antithrombogenic poly(2-methoxyethyl acrylate) elastomer via triblock copolymerization with poly(methyl methacrylate)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 123876
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.123876	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ouchi Tetsu, Yamazaki Misuzu, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 7
2. 論文標題 Mechanical Property of polypropylene gels associated with that of molten polypropylenes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Gels	6. 最初と最後の頁 99
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/gels7030099	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hashimoto Kenta, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi	4. 巻 233
2. 論文標題 Controlling the switching temperature of biodegradable shape memory polymers composed of stereocomplex polylactide / poly (D,L-lactide-co-ε-caprolactone) blends	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2021.124190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Inukai Shunya, Kurokawa Naruki, Endo Fuyuki, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 242
2. 論文標題 Morphology and mechanical property of quenched poly(L-lactide)/N,N-dimethylacetamide gels	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Polymer	6. 最初と最後の頁 124581
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymer.2022.124581	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kurokawa Naruki, Matsumoto Kei, Hotta Atsushi	4. 巻 223
2. 論文標題 Highly-toughened and dimensionally-stable TEMPO cellulose nanofiber/bio-PBSA nanocomposites fabricated via Pickering emulsion process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Composites Science and Technology	6. 最初と最後の頁 109402
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.compscitech.2022.109402	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tazawa Shunsuke, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 278
2. 論文標題 Thermoset poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane synthesized by RAFT polymerization and polyaddition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 125649
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2021.125649	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Maeda Tomoki, Tanimoto Keishi, Hotta Atsushi	4. 巻 223
2. 論文標題 Thermogelling nanocomposite hydrogel: PLGA molecular weight in PLGA-b-PEG-b-PLGA affecting the thermogelling behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 21000316
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100316	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shunsuke Tazawa, Tomoki Maeda, Masamitsu Nakayama, and Atsushi Hotta	4. 巻 41 (19)
2. 論文標題 Synthesis of thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane by RAFT and condensation polymerization	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2000346
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202000346	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunsuke Tazawa, Tomoki Maeda and Atsushi Hotta	4. 巻 2
2. 論文標題 Mechanical, thermal, and microstructural analyses of thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane by RAFT and polyaddition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Advances	6. 最初と最後の頁 1657-1664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0MA00816H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kosaku Yano, Tomohiro Matsumoto, Yutaka Okamoto, Kenta Bito, Naruki Kurokawa, Terumitsu Hasebe, and Atsushi Hotta	4. 巻 4
2. 論文標題 Gadolinium-Complexed Carboxylated Nanodiamond Particles for Magnetic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1702-1711
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c03165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kosaku Yano, Tomohiro Matsumoto, Yutaka Okamoto, Naruki Kurokawa, Terumitsu Hasebe, and Atsushi Hotta	4. 巻 32
2. 論文標題 Fabrication of Gd-DOTA-functionalized carboxylated nanodiamonds for selective MR imaging (MRI) of the lymphatic system	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 235102
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1361-6528/abeb9c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Naruki Kurokawa, Atsushi Hotta	4. 巻 24
2. 論文標題 Regenerated cellulose nanofibers fabricated through electrospinning and saponification of cellulose acetate as reinforcement of polylactide composites	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Cellulose	6. 最初と最後の頁 7797 ~ 7808
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10570-019-02623-6	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamazaki Hana, Kamitabira Saya, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi	4. 巻 162
2. 論文標題 Controlling the size of spherulite and the degradation of poly(butylene succinate-co-adipate) by solvent and gel preparation temperature	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Degradation and Stability	6. 最初と最後の頁 106 ~ 111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.polymdegradstab.2019.02.014	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計51件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Maeda Tomoki, Yokogi Yuya, Nomura Tomoyuki, Okada Shigeki, Goy Gabin, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Poly(ether ether ketone) nanofibers fabricated by solution electrospinning
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Maeda Tomoki, Nomura Tomoyuki, Okada Shigeki, Goy Gabin, Uchida Satoshi, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Using pentafluorophenol for solution electrospinning of poly(aryl ether ketone)
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 急速冷却法により作製したポリプロピレンゲルの力学物性と構造
3. 学会等名 第17回次世代ポリオレフィン総合研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 ハロゲン結合により自己修復性を有する生分解性・X線視認性エラストマーの合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 バイオマテリアルに向けた高密度ハロゲン結合を有する多機能性エラストマーの合成
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Takamura Shuhei, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Synthesis and self-healing property of polyurethane elastomers: diisocyanate-linked biomass poly(methyl-caprolactone)
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高村修平、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 ポリメチルカプロラクトンによる架橋型自己修復性エラストマーの作製
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 黒川成貴、松本恵、堀田篤
2. 発表標題 ビッカリングエマルション法の応用によるTEMPO 酸化セルロースナノファイバー/Bio-PBSA複合材料の作製
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 アミノ基側鎖を有する親水性ポリエステルの酵素触媒を用いた高分子量化
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Saikali Adriana, Oyama Yuya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Thermoreversible Tough Polymer: Introducing Crosslinks by the Diels-Alder Reaction into Polymethylcaprolactone-grafted Polyrotaxane
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Saikali Adriana, Oyama Yuya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Remoldable Tough Elastomer Based on Crosslinked Polymethylcaprolactone-grafted Polyrotaxane via the Diels-Alder Reaction
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石塚駿介、前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 抗菌性を有するカチオン基末端ポリスチレンの分子量制御
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石塚駿介、前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 カチオン基末端を有するポリスチレンの抗菌性と力学物性
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田知貴、吉村公佑、野村智之、岡田成生、堀田篤
2. 発表標題 溶液エレクトロスピンニング法によるポリエーテルエーテルケトンおよびその誘導体のナノファイバー作製
3. 学会等名 第72回高分子討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 井川響, 堀田篤
2. 発表標題 シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) の分子量制御による高強度sPP/デカヒドロナフタレン急冷ゲルの作製
3. 学会等名 第63回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 寺岡真杜, 堀田篤
2. 発表標題 水素結合性を有するシリコンポリマ (PDMS) のボトルブラシエラストマの合成と力学物性
3. 学会等名 第63回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 山村駿介, 堀田篤
2. 発表標題 ナノ沈殿法やエレクトロスプレ法によるポリエーテルエーテルケトンの微細粒子の作製
3. 学会等名 第63回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Tamura Masaki, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Compensation for orientation birefringence of PMMA by bottlebrush polymers with high graft density
3. 学会等名 37th International Conference of the Polymer Processing Society (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Oyama Yuya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Synthesis of iodinated poly(glycerol adipate) for drug delivery systems in interventional radiology (IVR)
3. 学会等名 ACS FALL 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Oyama Yuya, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Branched aliphatic polyester with biodegradability and radiopacity via enzymatic polymerization and condensation with iodine compounds
3. 学会等名 ACS FALL 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高村修平、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 Poly(ε-caprolactone)による水素結合型自己修復性エラストマーの作製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 高村修平、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 水素結合量を変えたPoly(ε-caprolactone)の合成：力学物性と自己修復性
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 アミノ基を保護したモノマーを酵素触媒重合した親水性生分解性ポリマー
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 アミノ基を有する直鎖状生分解性ポリマーの酵素触媒を用いた重合
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Okada Shigeki, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Fabrication of high heat-resistant polyarylatenanofibers by electrospinning
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岡田成生、前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 ポリアリレート製のナノファイバー作製：ピリジン/クロロホルム混合溶媒を用いた溶液エレクトロスピンニング
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Nomura Tomoyuki, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Fabrication of poly(ether ketone) nanofibers by solution electrospinning
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村智之、前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 高耐熱ポリエーテルケトンナノファイバーのエレクトロスピンング法による作製
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Maeda Tomoki, Tazawa Shunsuke, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Synthesis of thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane
3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 シンジオタクチックポリプロピレン (sPP) 乾燥ゲルの力学物性
3. 学会等名 第16回次世代ポリオレフィン総合研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大山裕也、黒川成貴、堀田篤
2. 発表標題 ヨウ素化合物を結合したX線視認性と生分解性を有するポリグリセロールアジペートエラストマーの開発
3. 学会等名 第25回ヨウ素学会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 黒川成貴、田村正樹、堀田篤
2. 発表標題 ボトルブラシポリマーのブレンドにより実現したPMMAのゼロ配向複屈折
3. 学会等名 第32回日本MRS年次大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内田智之、堀田篤
2. 発表標題 エレクトロスピンニング法で作製したスーパーエンブラのPEKEKKポリマナノファイバ
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 内田陸登、堀田篤
2. 発表標題 分子末端にカチオン基を有する透明ポリマ樹脂の作製とその抗菌性
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅野世夏、堀田篤
2. 発表標題 高弾性な人工水晶体に向けたポリジメチルシロキサン (PDMS) ボトルブラシポリマの開発
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大西満、堀田篤
2. 発表標題 分岐した分子構造を有するポリ乳酸 (PLLA) を用いたPLLA溶液ゲルの高強度化
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 武内裕太郎、堀田篤
2. 発表標題 シクロオレフィンコポリマにセルロースナノファイバを複合した高強度透明耐熱材料の作製
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 半谷隆弥、堀田篤
2. 発表標題 腸リンパ管造影に向けたヨード化ケシ油脂肪酸エチルエステル胆汁酸ミセルの作製
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 篠田祐樹、堀田篤
2. 発表標題 ポリマ側鎖に官能基を有する生分解性ポリマの有機触媒合成
3. 学会等名 第62回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 前田知貴、堀田篤
2. 発表標題 sPPゲルの作製とその乾燥ゲルの構造と吸油性
3. 学会等名 次世代ポリオレフィン総合研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡田成生、堀田篤
2. 発表標題 溶媒最適化したエレクトロスピンング法により作製したスーパーエンブラのポリアリレートナノファイバ
3. 学会等名 第61回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 横木友哉、堀田篤
2. 発表標題 エレクトロスピンング法で作製したスーパーエンブラのポリエーテルエーテルケトンナノファイバ
3. 学会等名 第61回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 石塚駿介、堀田篤
2. 発表標題 カチオン基の末端を有する分子量を制御したポリスチレンの抗菌性
3. 学会等名 第61回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tazawa Shunsuke, Maeda Tomoki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Thermosetting and mechanical property of poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane synthesized by RAFT polymerization and polyaddition
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tazawa Shunsuke, Maeda Tomoki, Nakayama Masamitsu, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Thermoplastic poly(2-methoxyethyl acrylate)-based polyurethane and its antithrombogenicity
3. 学会等名 2021 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Matsumoto Kei, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Mechanical and thermal properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers/cyclo-olefin polymer nanocomposites fabricated via Pickering emulsion process
3. 学会等名 ACS SPRING 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Matsumoto Kei, Kurokawa Naruki, Hotta Atsushi
2. 発表標題 Highly transparent and thermally stable cyclo-olefin polymer nanocomposites with TEMPO-oxidized cellulose nanofibers
3. 学会等名 ACS SPRING 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野村智之, 堀田篤
2. 発表標題 スルホン化度を制御した スルホン化ポリエーテルエーテルケトンナノファイバ
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第60回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小池匠, 堀田篤
2. 発表標題 物理解織したセルロースナノファイバへの触媒固定とその脱色作用
3. 学会等名 日本機械学会関東学生会第60回学生員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大山裕也, 黒川成貴, 堀田篤
2. 発表標題 側鎖をヨウ素化しX線視認性を付与した生分解性ポリマーの開環重合法による合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 黒川成貴, 谷本啓示, 堀田篤
2. 発表標題 ATRP 法により合成したPS-PMEA-PS トリブロックコポリマー: 抗血栓性エラストマーの開発
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 前田知貴, 堀田篤	4. 発行年 2023年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 5
3. 書名 次世代ポリオフィレン総合研究 Vol.16	

1. 著者名 前田知貴, 堀田篤	4. 発行年 2022年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 4
3. 書名 次世代ポリオフィレン総合研究 Vol.15	

1. 著者名 前田知貴, 堀田篤	4. 発行年 2021年
2. 出版社 三恵社	5. 総ページ数 5
3. 書名 次世代ポリオフィレン総合研究 Vol.14	

1. 著者名 Tomoki Maeda, Fuyuki Endo, Kazuhisa Tsuji and Atsushi Hotta	4. 発行年 2021年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 554
3. 書名 Handbook of Modern Coating Technologies, 1st Edition: Fabrication Methods and Functional Properties	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	前田 知貴 (Tomoki Maeda) (00754730)	茨城大学・フロンティア応用原子科学研究センター・助教 (12101)	
研究分担者	黒川 成貴 (Naruki Kurokawa) (50837333)	慶應義塾大学・理工学部(矢上)・助教 (32612)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------