

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 29 日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360294

研究課題名(和文)エレクトロスピンニング/スプレー法を使った新しいナノコンポジットの作製

研究課題名(英文)Fabrication of a new nanocomposite by the electrospinning/electrospray method

研究代表者

堀田 篤(Hotta, Atsushi)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：30407142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ナノ・マイクロスケールの長繊維をうまく分散させた複合材料作製のための新しい手法を確立すること、および、その確立した新規手法を利用して新しい高機能性複合材料を作製することを目的とした。具体的には、エレクトロスピンニング法を用いて、液体性状を有するポリマーやポリマー溶液に対してナノファイバーを噴射することで、母材となるポリマー内に作製したナノファイバーを分散させて複合化する新たな手法を確立した。また、本手法を用いて、生分解性ポリマーを母材とした高弾性率・高耐熱性を有する高機能複合材料を作製した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to establish a new method for new polymer composites, in which polymer nanofibers were well-dispersed. The method was also utilized to make a new functional composite. In particular, by ejecting polymer nanofibers into liquid polymer or polymer solution using the electrospinning method, well-dispersed polymeric nanofiber composites have been produced. An organic solvent, in which polymer nanofibers could be well dispersed, was carefully selected from twelve organic solvents. New functional composites were then made by this new method. A biodegradable poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) was used as a matrix material, and poly(vinyl alcohol) (PVA) with high mechanical properties and high heat resistance was selected as a nanofiber-reinforcement material. The resulting polymer-fiber composites possessed biodegradability, high Young's modulus, and high heat resistance.

研究分野：材料学・ソフトマテリアル・機能性材料

キーワード：ナノファイバ ポリマ 複合材料 エレクトロスピンニング 生分解 高機能性

### 1. 研究開始当初の背景

エレクトロスピンニング法は、高電圧の印加で発生する静電気力を用いて、ポリマー溶液を引き伸ばして簡易にポリマーファイバーを作製できる手法であり、現在注目を浴びている。これまで、多くの種類のポリマーがこのエレクトロスピンニング法でファイバー化可能であることが報告されてきた。エレクトロスピンニング法により作製されるファイバーは、径が細くアスペクト比が高いために、複合材料の分散材として使用されれば、母材の力学強度を向上させることが期待できる材料となる。

複合材料において、分散材の機能を最大限に発現させるためには、母材中での分散材の分散性がきわめて重要な要因となる。モンモリロナイトなどの無機微粒子やセルロースなどの短繊維を複合材料の分散材として使用する際は、これらを母材中に分散させることが比較的容易であった。しかし、エレクトロスピンニング法により作製されるナノファイバーは、長繊維であるために、ファイバーどうしが絡まり合い、母材中に分散させて複合化させることが一般的に困難であり、これまで長いナノファイバーの分散性を向上させる手法が求められていた。ナノファイバーの分散性向上を達成することで、ナノファイバーの分散材としての機能を最大限に発現させることも可能になると考えられた。

本研究では、液体性状を有するポリマーやポリマー溶液に対し、エレクトロスピンニング法によりナノファイバーを噴射させることで、ナノファイバーが母材全体に分散した複合材料を作製できることを見出した。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、マイクロからナノスケールレベルのポリマーファイバーを異種のポリマー材料に分散させ複合化する新たな手法を確立すること、およびその新規手法により、新しい高機能複合材料を作製することである。具体的には、液体性状のポリマーまたはポリマー溶液に対し、エレクトロスピンニング法によりナノファイバーを噴射させ、母材全体にナノファイバーを分散させた複合材料の作製手法を確立する。また、母材中でのファイバーの分散性を評価する手法も確立する。最終的に、その新規複合化手法を利用して、生分解性ポリマーを母材として用いて、高弾性率、高耐熱性を有する新規高機能複合材料の作製を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノファイバー分散化手法の確立およびその有用性評価

予備実験により、液状ポリマーやポリマー溶液に対してエレクトロスピンニング法によりナノファイバーを噴射すると、母材中にナノファイバーが分散する可能性があることが確認されていた。今回は、複合材料の母材

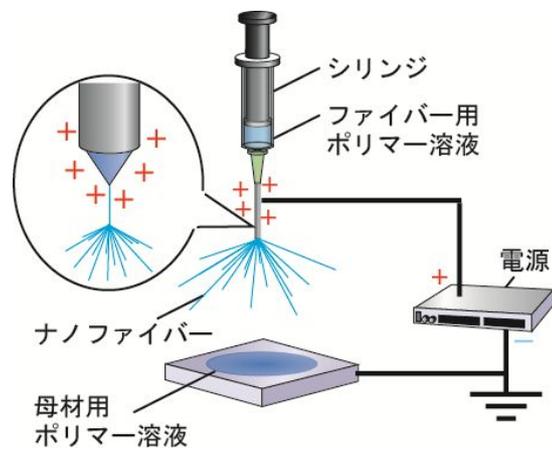


図1 本研究により確立した新規分散化手法

として液状ポリマーであるポリジメチルシロキサン (PDMS) を用いた。PDMS は、架橋剤を混合した後に加熱により架橋させることで、透明性を有する固体のゴム材料として使用することができる。本手法により、高強度なポリマー材料であるポリビニルアルコール (PVA) をファイバー化し、かつ液状の PDMS 中に分散させ複合化した (図 1)。PVA ナノファイバーを分散複合化した後に、PDMS を加熱架橋させ、分散型 (Dispersed) PVA/PDMS 複合材料を作製した。

作製した複合材料について、はじめに走査型電子顕微鏡 (SEM) により破断面解析を行った。得られた SEM 画像からファイバーの存在位置をグラフ化し、分散性を評価した。次に、UV-vis による光透過試験および目視による確認から、複合材料の透明性を評価した。最後に、引張試験を行い、得られた応力ひずみ線図から弾性率を算出し、力学物性を評価した。引張試験条件は、サンプル形状を 16.5 mm × 3.0 mm × 1.0 mm とし、引張速度を 0.01 /s とした。また、従来の長繊維複合材料の作製法を用いてサンドイッチ型 (Sandwich) PVA/PDMS 複合材料を作製し、分散型と同様に各種測定を行い、ファイバーの分散性が複合材料の物性へ与える影響を評価した。

#### (2) ファイバー分散可能な有機溶媒の選定

多くの汎用性ポリマーは通常固体であり、液状化するためには有機溶媒を用いてポリマー溶液を調製する必要がある。ポリマー溶液にナノファイバーを分散させる際には、用いる有機溶媒の種類がファイバーの分散性に関係することが経験的に確認されている。

今回は、デカヒドロナフタレン、クロロホルム、アセトンなどの 12 種類の有機溶媒に対してエレクトロスピンニング法により PVA ナノファイバーを噴射した。このとき、ナノファイバーが有機溶媒中に分散するか確認し、分散可能な有機溶媒を選定した。

#### (3) 生分解性ポリマーを母材とするナノファイバーが分散した新規高機能複合材料の作製

(2) で選定した有機溶媒を用いてポリマー溶液を作製し、新規手法によりファイバーが分散した複合材料を作製する。今回は、環境問題で注目を集めている生分解性ポリマーの中でも低コストなポリカプロラクトン (PCL) を母材とした。PCL は低弾性率および低耐熱性という問題があり、この問題の解決のため新規手法を応用する。ナノファイバーの材料として PVA を用いた。PVA は高強度であるだけでなく、生分解性も併せ持つため、PCL と複合化した際にも生分解させることが可能である。新規手法を用いることで、高弾性率、高耐熱性を有する分散型 (Dispersed) PVA/PCL 複合材料の作製を行った。

作製した複合材料について、はじめに (1) と同様に破断面解析を行い、ファイバーの分散性を評価した。次に、引張試験を行い、得られた応力ひずみ線図から弾性率を算出し、力学物性の評価を行った。引張試験条件は、サンプル形状を 16.5 mm × 3.0 mm × 0.1 mm とし、引張速度は (1) と同様の条件を用いた。最後に、温度応答動的粘弾性測定により貯蔵弾性率を測定し、耐熱性を評価した。測定条件はサンプル形状を 5.0 mm × 3.0 mm × 0.1 mm とし、測定温度領域を 25-60 °C、ひずみを 0.01、測定周波数を 1.0 Hz とした。また、従来の長繊維複合材料の作製法を用いてサンドイッチ型 (Sandwich) PVA/PCL 複合材料を作製し、分散型と同様に各種測定を行い、ファイバーの分散性が複合材料の物性へ与える影響を評価した。

#### 4. 研究成果

##### (1) ナノファイバー分散化手法の確立およびその有用性評価

ここでは、PDMS 中に PVA ナノファイバーが分散した複合材料 (分散型 PVA/PDMS 複合材料) を作製し、サンドイッチ型 PVA/PDMS 複合材料と物性を比較する。これにより、ファイバーの分散状態が物性に与える影響を評価し、本研究で新規に提案した分散化手法の有用性を示す。

はじめに、サンドイッチ型 PVA/PDMS および分散型 PVA/PDMS の破断面を SEM により解析した結果を図 2 に示す。従来の手法により作製されたサンドイッチ型 PVA/PDMS では、PVA ナノファイバーが側面に偏在している様子が確認された。一方、分散型 PVA/PDMS の破断面を観察すると、PVA ナノファイバーが PDMS 中に分散している状態が確認された。これらの SEM 画像を解析し、複合材料の厚さ方向を横軸、PVA ナノファイバーが存在する割合を縦軸としてグラフ化した。その結果を図 3 に示す。図 3 より、サンドイッチ型では PVA ナノファイバーが複合材料表面に多く存在していた。一方、分散型では PVA ナノファイバーが厚み方向にほぼ均一に存在していることが確認された。以上より、本研究で提案した新規手法により、母材中にナノファイバーを均一に分散可能

であることが示された。

次に、PVA ナノファイバーの分散性が複合材料の透明性へ与える影響を評価した。目視での透明性を確認した結果を図 4 に示す。Pure PDMS は大変透明性の高い材料である。サンドイッチ型と分散型を比較すると、同量の PVA ナノファイバーを複合化しているに

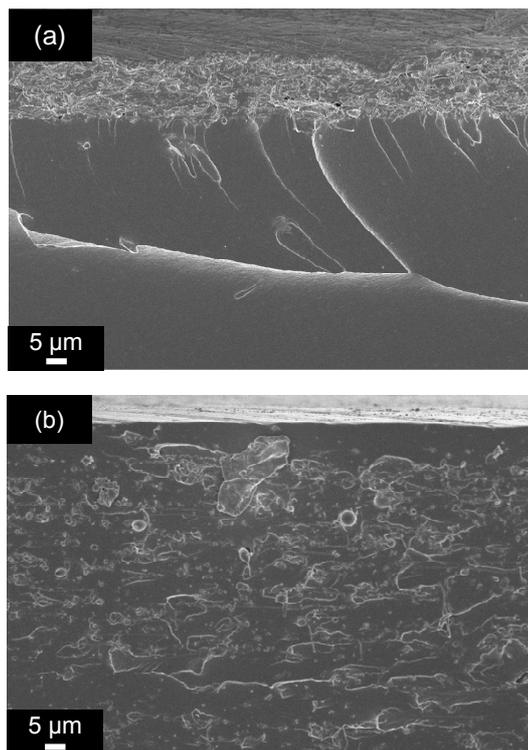


図 2 PVA/PDMS 複合材料の破断面：(a) サンドイッチ型, (b) 分散型

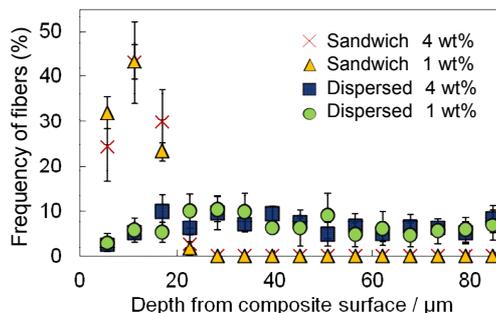


図 3 深さ方向における PVA ナノファイバーの分布

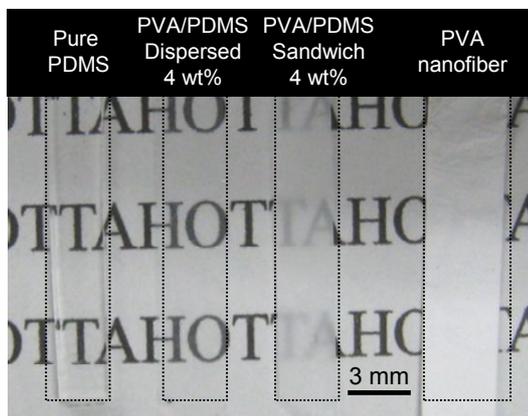


図 4 目視による PVA/PDMS 複合材料の透明性の確認

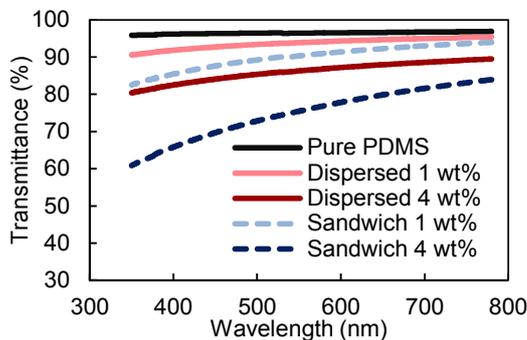


図5 UV-visによるPVA/PDMS複合材料の光透過度測定結果

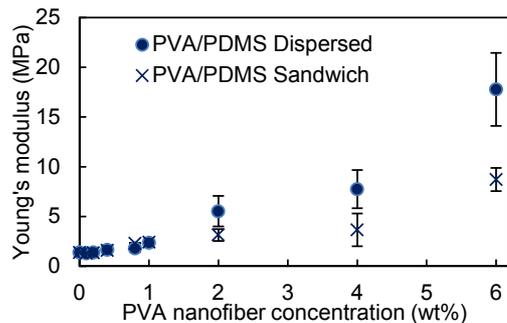


図6 PVA/PDMS複合材料の弾性率

表1 ファイバーが分散可能な有機溶媒の選定

有機溶媒	SP値	分散の可否
メチルシクロヘキサン	7.2	
シクロヘキサン	8.2	
デカリン	8.8	
トルエン	8.9	
1,4ジオキサン	9.0	
ベンゼン	9.2	×
クロロホルム	9.3	×
テトラリン	9.5	×
アセトン	9.9	×
ジクロロエタン	9.9	×
アセトニトリル	11.9	×
エタノール	12.7	×

もかかわらず、サンドイッチ型より分散型の方が明らかに透明性を維持していた。また、UV-visによる光透過試験の結果を図5に示した。サンドイッチ型では、PVA ナノファイバーの含有率が増加するにともない、光透過率が低下した。一方、分散型では、PVA ナノファイバーの含有率が増加しても光透過率は最低でも8割程度までしか落ちず、透明性を維持できていることが確認された。

最後に、PVA ナノファイバーの分散性が複合材料の力学物性に与える影響を評価するために、引張試験を行った。引張試験より得られた弾性率を図6に示す。サンドイッチ型では、PVA ナノファイバーの複合化により、弾性率が最大で約7 MPaとなった。一方、分散型では同量のPVA ナノファイバーを複合化しているにもかかわらず、弾性率が最大約18 MPaを示し、サンドイッチ型と比較すると約2.5倍の値となること示された。

以上の結果より、PVA ナノファイバーがPDMS中に分散した分散型PVA/PDMS複合材料を作製することができ、新規分散化手法を確立したといえる。また、サンドイッチ型と比較すると、分散型は透明性を維持し、力学物性を向上させる効果が高いことが分かった。これより、分散化手法の確立とその有用性を示すことができたといえる。

## (2) ナノファイバーが分散可能な有機溶媒の選定

ポリマー溶液を用いた際に新規手法を応用するために、使用する有機溶媒にファイバーが分散するかを判定する必要がある。今回は性質の異なる12種類の有機溶媒に対してエレクトロスピンニング法でPVA ナノファイバーを噴射し、有機溶媒中へPVA ナノファイバーがうまく分散するかどうかを判定した。ファイバー分散の可否をまとめた結果を表1に示す。

表1より、有機溶媒の中でもファイバーが分散するもの、しないものが存在することが確認された。特に、溶解度パラメーター(SP値)に着目したとき、SP値が9.0以下の有機溶媒にはファイバーが分散する傾向があることが確認された。

## (3) 生分解性ポリマーを母材とするナノファイバーが分散した新規高機能複合材料

生分解性ポリマーであるPCLを母材として本手法を応用し、PVA ナノファイバーが分散して複合化された、高弾性、高耐熱性を有する分散型PVA/PCL複合材料を作製した。

PCLの溶媒として、(2)でPVA ナノファイバーが分散可能であることが確認された有機溶媒の中から、PCLの良溶媒である1,4-ジオキサンを用いた。溶液濃度2 wt%のPCL溶液に対し、エレクトロスピンニング法によりPVA ナノファイバーを噴射し、その後溶媒を揮発させることで分散型PVA/PCL複合材料を作製した。

はじめにサンドイッチ型PVA/PCLおよび分散型PVA/PCLの断面をSEMにより解析した(図7)。(1)のときと同様に、サンドイッチ型ではPVA ナノファイバーが側面に偏在し、分散型ではPVA ナノファイバーがPCL中に分散して存在することが確認された。

次に、PVA ナノファイバーの分散性が複合材料の力学物性に与える影響を評価するために引張試験を行った。引張試験から得られた弾性率を図8に示す。PVA ナノファイバーの含有率が増加するにしたがい、サンドイッチ型、分散型ともに弾性率が増加する傾向が得られた。特に、分散型は全ての含有率においてサンドイッチ型より高い弾性率を示した。これより、PCLを母材としたときも、新規手法は弾性率を向上させる際に有用な手法であることが示された。

最後に、PVA ナノファイバーの分散性が複合材料の耐熱性に与える影響を評価するた

めに温度応答動的粘弾性測定を行った。測定により得られた貯蔵弾性率の結果を図9に示す。図9(a)より、サンドイッチ型ではPVA ナノファイバーの複合化により貯蔵弾性率が大きく向上する傾向は見られず、Pure PCLと同程度の挙動をとることが確認された。一方、図9(b)より、分散型ではPVA ナノファイバーの含有率が増加するとともに貯蔵弾性率が向上する傾向が得られ、特に含有率が4.5 wt%のときに大幅な向上を確認することができた。以上により、PVA ナノファイバーが分散することで、貯蔵弾性率が増加し、耐熱性が向上した。

以上の結果より、PVA ナノファイバーがPCL中に分散した分散型PVA/PCL複合材料を作製することができ、サンドイッチ型と比較すると、分散型は力学物性、耐熱性を向上させる効果が高いことが分かった。これより、ポリマー溶液を用いた場合でも本手法が応用でき、生分解性を有する、高弾性、高耐熱性の新しい高機能性複合材料が作製できた。

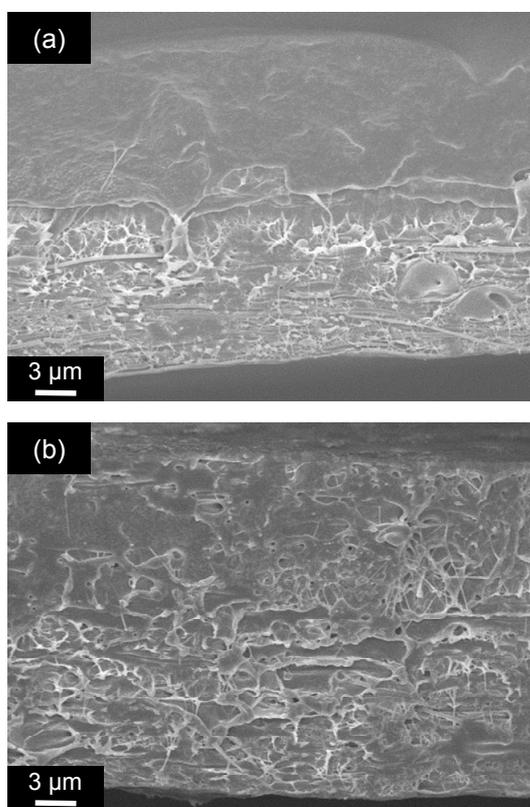


図7 PVA/PCL 複合材料の破断面：(a) サンドイッチ型，(b) 分散型

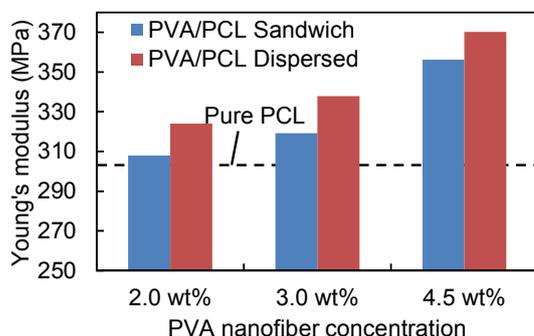


図8 PVA/PCL 複合材料の弾性率

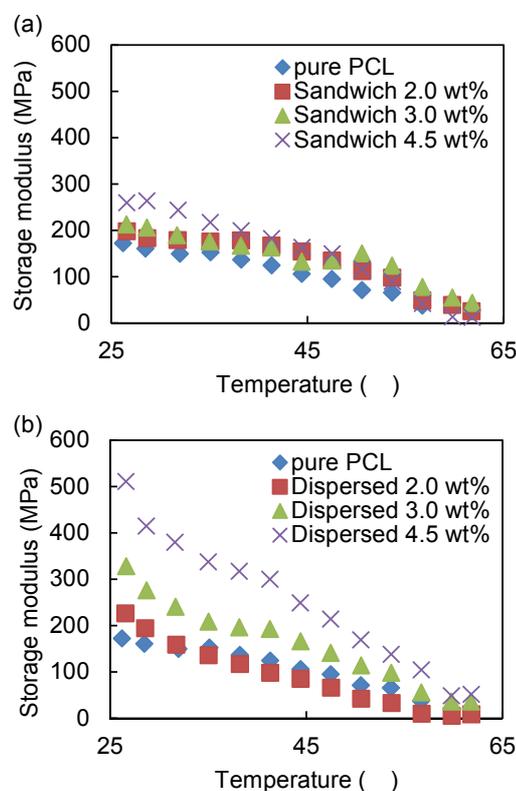


図9 PVA/PCL 複合材料の貯蔵弾性率測定結果：(a) サンドイッチ型，(b) 分散型

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 15 件)

Mizuno, S., Maeda, T., Kanemura, C., and Hotta, A., "Biodegradability, reprocessability, and mechanical properties of polybutylene succinate (PBS) photografted by hydrophilic or hydrophobic membranes," *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, Vol.117, 2015, 58-65.  
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2015.03.015

Oishi, Y., Nakaya, M., Matsui, E., and Hotta, A., "Structural and mechanical properties of cellulose composites made of isolated cellulose nanofiber and poly(vinyl alcohol)," *Composites Part A*, 査読有, Vol.73, 2015, 72-79.  
DOI:10.1016/j.compositesa.2015.02.026

Otsuka, T., Maeda, T., and Hotta, A., "Effects of Salt Concentrations of the Aqueous Peptide-Amphiphile Solutions on the Sol-Gel Transitions, the Gelation Speed, and the Gel Characteristics," *The Journal of Physical Chemistry Part B*, 査読有, Vol.118 (39), 2014, 11537-11545.  
DOI:10.1021/jp5031569

Maeda, T., Hagiwara, K., Yoshida, S., Hasebe, T., and Hotta, A., "Preparation and characterization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer nanofibers

prepared via electrospinning for biomedical materials,” *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, Vol.131, 2014, 40606.  
DOI:10.1002/app.40606

Kanemura, C., Nakashima, S., and Hotta, A., “Mechanical properties and chemical structures of biodegradable poly(butylene-succinate) for material reprocessing,” *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, Vol.97, 2012, 972-980.  
DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.015

〔学会発表〕(計 87 件)

Mizuno, S., and Hotta, A., “Biodegradability and mechanical properties of poly(butylene succinate) composites with finely dispersed hydrophilic poly(acrylic acid),” *APS March Meeting*, 2014 年 3 月 5 日, Colorado (U.S.A.)

Mizuno, S., and Hotta, A., “Structure and mechanical properties of dried syndiotactic polypropylene gels formed at different cooling temperatures,” *APS March Meeting*, 2014 年 3 月 3 日, Colorado (U.S.A.)

Oishi, Y., and Hotta, A., “The Solution Properties and the Structures of Newly Fabricated Cellulose Nanofibers,” *MRS Fall Meeting & Exhibit*, 2013 年 12 月 4 日, Boston (U.S.A.)

Oishi, Y., and Hotta, A., “The Structure and the Mechanical Properties of a Newly Fabricated Cellulose-Nanofiber/Polyvinyl-Alcohol Composite,” *MRS Fall Meeting & Exhibit*, 2013 年 12 月 3 日, Boston (U.S.A.)

Watanabe, K., and Hotta, A., “A new method for homogeneous and uniformly dispersed nanofiber composites using electrospinning,” *APS March Meeting*, 2013 年 3 月 20 日, Baltimore (U.S.A.)

Watanabe, K., and Hotta, A., “Mechanical properties of homogeneous nanofiber composites fabricated by electrospinning,” *APS March Meeting*, 2013 年 3 月 18 日, Baltimore (U.S.A.)

〔図書〕(計 5 件)

中村浩二, 白石嵩人, 堀田篤, 三恵社, 次世代ポリオレフィン総合研究 Vol.6, 2012, 84-89.

〔産業財産権〕

取得状況 (計 1 件)

名称 : Method for manufacturing composite, and composite

発明者 : Hotta, A., and Watanabe, K.  
権利者 : 同上  
種類 : 特許  
番号 : WO 2012/105245  
出願年月日 : 平成 24 年 2 月 1 日  
取得年月日 : 平成 24 年 8 月 9 日  
国内外の別 : 国外

6 . 研究組織

(1)研究代表者

堀田 篤 (Atsushi Hotta)  
慶應義塾大学・理工学部・教授  
研究者番号 : 30407142