

令和元年5月29日現在

機関番号：32612

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2015～2018

課題番号：15H02298

研究課題名(和文) 異種のポリマ ポリマ複合化を実現する新しい1次元分散型異方性複合材料の創製

研究課題名(英文) A new anisotropic nanofiber/polymer composite made of different polymers for the AB-different polymer blending

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) 34,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、異種のポリマ-ポリマ複合材料をポリマナノ分散型のポリマ複合材料で実現し、その複合効果を最大限に引き出すことで、理論弾性率に極めて近い1次元(線状)ポリマ分散型複合材料を作製することを目的とした。具体的には、まずエレクトロスピンニング法を用いて作製したセルロースアセテートの線状ナノポリマ分散材に対して、化学処理や熱処理を施すことで、高弾性率を有するセルロースのナノポリマ分散材を作製した。つぎに、作製したナノポリマ分散材に対して配向性の付与や表面改質を施した後、生分解性ポリマに複合化することで、従来よりも理論弾性率に近い弾性率を有する環境調和型の高機能複合材料を作製した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

樹脂ポリマ材料の高強度化手法の1つとして、線状の繊維などの1次元ポリマ分散材の複合化が知られている。このような複合材料は軽量性や強度の高さから航空機部品などに応用されている。本研究では、自然由来かつ高強度のセルロースの線状ナノポリマ分散材を生分解性ポリマに複合化することで、環境に優しい新規なポリマ分散型複合材料をデザインし、生分解性ポリマの応用範囲拡大の可能性を見出した。さらに、本研究で確立した新しい複合化手法を、さまざまなポリマ分散型の複合材料に応用することで、異種のポリマとポリマを結びつけ、従来よりも理論弾性率により近い弾性率を有する複合材料を作製するメソッドを新たに見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：Polymer composites containing polymer matrix with polymeric nanofibers made of different types of polymers were fabricated. We have enhanced the elastic moduli of the new types of polymer composites primarily by considering the reinforcing effects of the nanofibers. To achieve the goal, cellulose nanofibers (C-NF) with excellent mechanical property were fabricated through the saponification of electrospun cellulose-acetate (CA) nanofibers. It was also revealed that the elastic modulus of the nanofibers could be enhanced by annealing the CA nanofibers before the saponification. Additionally, to improve the reinforcing effects of the nanofibers, the orientation and the surface modification of C-NF were carried out. Successively the C-NF were compounded into biodegradable polycaprolactone (PCL) to eventually obtain eco-friendly composites. The new composites possessed high elastic modulus closer to the theoretical value, higher than that of the composites made by the conventional methods.

研究分野：ポリマー材料・複合材料・表界面工学

キーワード：複合材料 コンポジット ファイバー 配向 エレクトロスピンニング ポリマー

様式 C - 19, F - 19 - 1, Z - 19, CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

樹脂ポリマ材料の力学強度を向上させる手法の 1 つとして、ポリマ分散材の複合化が有効である。線状のポリマを分散した複合材料(1次元ポリマ分散型複合材料)は、複合化されるポリマ分散材のアスペクト比(長さ/直径)が大きいくほど、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、直径がナノオーダーである線状のナノポリマ分散材は、ポリマ分散型複合材料の力学強度を向上させるのに極めて有用な手法であると考えられる。本研究では、この1次元ナノポリマ分散材の研究を進め、理論値に極めて近い弾性率を有するポリマ分散型の複合材料を創ることを目標とした。

2. 研究の目的

本研究では、異種のポリマ-ポリマ複合材料をポリマナノ分散材/ポリマ母材型の複合材料で実現させる。その1次元複合効果を最大限に引き出すことで、理論弾性率に極めて近いポリマ分散型の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により静電気力を用いてポリマ溶液を引き伸ばし、ナノ線状化した繊維状ポリマ分散材を作製する。つづいて、条件最適化により、高アスペクト比の線状ナノポリマ分散材を作製する。このとき、ナノポリマ分散材自体の力学強度を向上させる手法についても検討する。そして、作製したナノポリマ分散材を、生分解性ポリマに複合化することで、環境調和型のポリマ分散型複合材料を作製する。複合化の際には、線状分散材への配向性付与や表面改質などの複合化手法を検討していき、最終的に生分解性ポリマを母材とした高弾性率を有する新規高機能複合材料の創製を目指した。

3. 研究の方法

(1) エレクトロスピンニング法による線状ナノポリマ分散材の作製

自然由来で、高弾性率を有するセルロースに対してエレクトロスピンニング法を用いて、セルロースの線状ナノポリマ分散材の作製を試みた。しかし、セルロースは一般的な溶媒には溶けない。これはセルロースが分子内にヒドロキシ基(-OH)を多く有し、水素結合を形成するためである。よって、エレクトロスピンニング法で直接的にナノ線状化することはこれまで困難であった。そこで、セルロースの誘導体であるセルロースアセテート(CA)に着目した。CAはセルロースのヒドロキシ基の一部がアセチル基(-O₂COCH₃)に置換された化学構造を持つ。

このため、一般的な溶媒に対しても高い溶解性を示すことが知られている。そこで、まずはエレクトロスピンニング法によるCAの線状ナノポリマ分散材(CA-NF)の作製を目指した。具体的には、アセトン/N,N-ジメチルホルムアミド混合溶媒にCAを溶解させ、このCA溶液に対してエレクトロスピンニング法を実施した。このとき、エレクトロスピンニング法をおこなう際の最適な作製条件を求めた。最終的に、溶液の押出速度0.6 mL/h、針極板間距離15 cm、印加電圧12 kVと条件最適化ができた。その後、作製したCA-NFに対して、アセチル基をヒドロキシ基に置換する鹼化処理を施すことで、セルロースの線状ナノポリマ分散材(C-NF)を作製した。

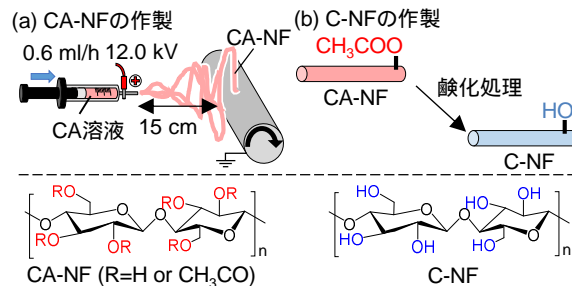


図1 試料作製:a) エレクトロスピンニング法による CA-NF, b) 鹼化処理による C-NF の作製

(2) 熱処理によるナノポリマ分散材の高強度化

ポリマは低強度の非晶部分と高強度の結晶部分から構成される。一般的に、ポリマに熱処理を施すと、非晶部分が流動的に動いて結晶化が起こる。その結果、ポリマの結晶化度は上昇し、力学強度も上昇する。本研究では、C-NF の結晶化度を向上させることで、C-NF のさらなる弾性率の向上を試みた。しかし、(1) で述べた通り、セルロースはヒドロキシ基を多く有するため、分子構造が固定されており、熱処理

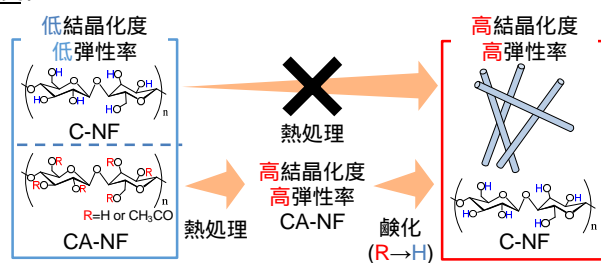


図2 CA-NF の熱処理による C-NF の高結晶化

によって結晶化度を向上させることが困難であった。そこで、ヒドロキシ基の一部がアセチル基に置換された CA-NF に対して熱処理を施すことで、まずは CA-NF の結晶化度を向上させた。その後、この高結晶化 CA-NF に対して鹼化処理を施すことで、結晶化度の高い C-NF を作製した(図2)。また本研究では、セルロースと極めて親和性が高いポリビニルアルコール(PVA)を母材として C-NF を複合化することで、C-NF/PVA 複合材料を作製した。そして、静的引張試験により、熱処理の時間を変化させた、それぞれの C-NF/PVA の弾性率を測定して比較した。これにより、CA-NF への熱処理が C-NF のポリマ分散型複合材料の力学強度にどのような影響を与えるかを解析した。さらに、C-NF/PVA の弾性率の結果から複合則の式を用いて、C-NF の弾性率を算出した。

(3) ナノポリマ分散材の配向化によるポリマ分散型複合材料の高強度化

ここでは、目的のポリマ分散型複合材料の力学強度を効率的に向上させるために、線状ナノポリマ分散材の複合化手法について検討した。具体的には、従来の線状ナノポリマ分散材は異方性（繊維が定まった方向を向く性質）を有するが、この配向性を制御することができれば、荷重の負担方向が統一され、ポリマ分散型複合材料の力学強度をさらに向上させることにつながると考えた。まず、(1) で確立した作製条件のもと、エレクトロスピンニング法により CA-NF を作製する際にコレクタを回転させ、その回転速度を上昇させて CA-NF を巻き取ることで配向化を検討した。この時、回転速度は 0 m/min ~ 500 m/min まで変化させ、得られた CA-NF に対して走査型電子顕微鏡 (SEM) による画像解析を実施し、配向度を評価した。そして配向していない CA-NF と配向化した CA-NF を、生分解性ポリマでありながら CA と親和性が高いポリブチレンサクシネート (PBS) にそれぞれ複合化した。つづいて静的引張試験によって、これら無配向 (ランダム) および配向化した CA-NF/PBS の弾性率をそれぞれ測定して比較した。このようにして、ナノポリマ分散材の配向性が複合材料の力学強度へ与える影響を解析した。

(4) ナノポリマ分散材の表面改質によるポリマ分散型複合材料の高強度化

このポリマ分散型複合材料の力学強度のさらなる向上に向けて、線状ナノポリマ分散材の表面改質についても検討した。まず、(2) で作製した熱処理を施した C-NF を、PBS よりも低コストな生分解性ポリマであるポリカプロラクトン (PCL) に複合化することで、新しい複合材料 C-NF/PCL を作製した。この時、先の報告より、ポリマどう

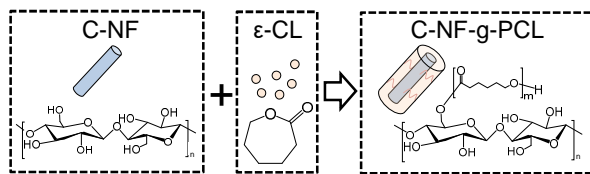


図3 PCL の C-NF への表面改質

しの親和性が低い場合、ポリマ分散型複合材料の力学強度が効率的に向上しないという知見にも着目した。今回の場合、C-NF は親水性であるのに対して、PCL は疎水性であるため、両者の親和性は低い。そのため、C-NF/PCL の弾性率が効率的に向上していない、と考えた。そこで、本研究では PCL のモノマーである ϵ -カプロラクトン (ϵ -CL) を C-NF に表面修飾することで、C-NF と PCL の親和性の改善を試みた (図3)。このように表面改質した C-NF-g-PCL を PCL に複合化することで複合材料 C-NF-g-PCL/PCL を作製した。そして、静的引張試験によって、改質前の C-NF/PCL と改質後の C-NF-g-PCL/PCL のそれぞれの弾性率を測定し比較した。このようにして、1次元ナノポリマ分散材の表面改質が複合材料の力学強度へ与える影響を解析した。

4. 研究成果

(1) エレクトロスピンニング法における1次元ナノポリマ分散材の作製条件の最適化

溶液濃度が 15 wt%、20 wt%、25 wt% の 3 種類の CA 溶液を作製し、それぞれに対してエレクトロスピンニング法を実施することで 3 種類の CA-NF を作製した。そして、それぞれの CA-NF に対して、SEM による形状解析を実施した。得られた SEM 画像を図 4 に示す。図 4 より、溶液濃度 15 wt% では、CA-NF に大きな節が存在していた。溶液濃度 20 wt% では、節がなく、平滑な表面を有する平均直径 429 nm の CA-NF を作製できていることがわかった。一方、溶液濃度 25 wt% の CA-NF は、そのファイバ直径がマイクロオーダーにまでなるものがあつた。さらには線状のポリマ分散材形状をもたないものも多く存在した。以上より、溶液濃度 20 wt% を最適条件とし、その条件下でエレクトロスピンニングを施した。そこで作製した CA-NF を用いて実験をすることとした。

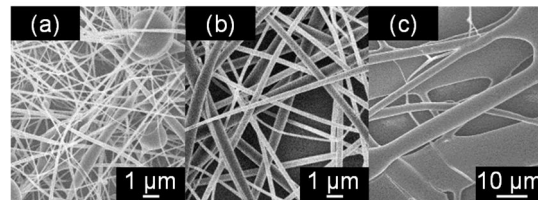


図4 CA-NF の SEM 画像:a) 溶液濃度 15 wt%、b) 溶液濃度 20 wt%、c) 溶液濃度 25 wt%

その後、CA-NF に対して NaOH/エタノール溶液 (0.05 M) に 24 h 浸漬させる鹼化処理を施した。こうして、CA-NF がもつアセチル基をヒドロキシ基に置換することを試みた。

そして、鹼化処理前後における CA-NF のそれぞれに対して、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を実施することで、化学構造の変化をみた。その結果を図 5 に示した。図 5 より、鹼化前の CA-NF では波数 1700 cm^{-1} 付近にアセチル基固有のピークが存在したのに対して、鹼化後はそのピークが消えていた。また、鹼化後には、波数 3600 cm^{-1} ~ 3500 cm^{-1} 付近のヒドロキシ基固有のピークが増加していた。以上より、化学構造分析の観点から、CA-NF への鹼化処理によって、C-NF を作製できたことが示された。

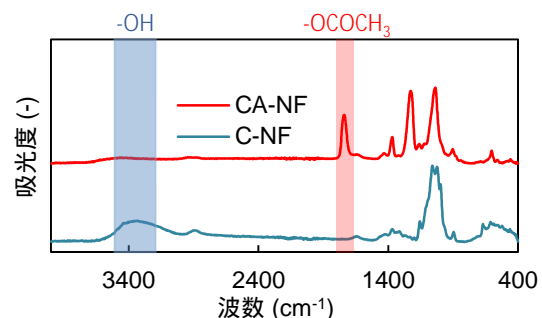


図5 CA-NF および C-NF の FTIR 波形の変化

(2) 熱処理によるナノポリマ分散材の高強度化とその複合化によるポリマ分散型複合材料の力学強度評価

C-NF の結晶化度上昇に向けて、まずは熱処理によって CA-NF の結晶化度を上昇させた。熱処理の条件は、50°C の真空環境下で 0 h ~ 24 h とした。そして、これらの CA-NF に対して熱処理を施すことで C-NF を作製した。その後、熱処理時間を変化させた C-NF に対して X 線回折を実施することで、CA-NF の熱処理時間と C-NF の結晶化度の関係を解析し、その結果を図 6 に示した。図 6 より、CA-NF のときに熱処理を施していない C-NF の結晶化度は 37% であることがわかった。そして、CA-NF の熱処理時間の増加に応じて C-NF の結晶化度は増加し、熱処理時間 12 h 以上で 41% となり、ほぼ一定となった。以上より、熱処理を施した CA-NF を經由することで、C-NF の結晶化度を向上させることができた。

その後、熱処理前後の C-NF をそれぞれ PVA に複合化することで、複合材料 C-NF/PVA を作製した。CA-NF への熱処理時間と C-NF/PVA の弾性率の関係を図 7 に示した。まず、PVA 単体の弾性率は 1.46 GPa であり、熱処理をしていない C-NF の複合化により、C-NF/PVA の弾性率は 2.07 GPa まで向上した。そして、4 h の熱処理により C-NF/PVA の弾性率は 2.59 GPa まで向上し、12 h 以上の熱処理で 3.0 GPa になり、その後ほぼ一定になった。以上の C-NF/PVA の弾性率の結果から、複合則の式 (1) を用いて C-NF の弾性率を算出した。

$$E_{2D} = \frac{3}{8} E_L + \frac{5}{8} E_T \quad (1)$$

ここで、上記の E_{2D} はポリマ分散型複合材料の弾性率、 E_L は引張弾性率、 E_T は縦弾性率である。その結果、CA-NF の時に熱処理をしていない C-NF は 7.72 GPa であったのに対し、12 h 以上の熱処理では約 3 倍である 24.0 GPa まで向上したことが計算により推察された。

(3) ナノポリマ分散材の配向化とそれを複合したポリマ分散型複合材料の力学強度評価

エレクトロスピンニング法による CA-NF の作製時に、コレクタを高速で回転させて巻き取ることで、CA-NF への配向性の付与を試みた。具体的には、コレクタの回転速度を調整し、CA-NF が配向化する回転速度を分析した。回転速度 0 m/min, 221 m/min, 424 m/min の際の CA-NF の SEM 画像を図 8 に示した。図 8 より、回転速度が 424 m/min の際に、CA-NF に配向性を付与できることがわかった。

その後、加熱圧縮成形法により、ランダム (未配向) および配向化した CA-NF に対して、それぞれ含有率を変化させて PBS に複合化することで、複合材料 CA-NF/PBS を作製した。そして、これらの PBS 複合材料に対して、静的引張試験を実施し、弾性率を測定した。その結果を図 9 に示した。図 9 より、PBS の弾性率 (322 MPa) は、ランダムおよび配向化のどちらの CA-NF を複合化した場合についても、含有率の増加に応じて弾性率も増加した。また、含有率 5 wt% 以降は、配向化した CA-NF/PBS の弾性率はランダムな CA-NF/PBS の弾性率よりも高い値を示した。そして、含有率 20 wt% において、ランダムな CA-NF を複合化した際には弾性率が 646 MPa まで向上したのに対し、配向化した CA-NF を複合化した際には 778 MPa まで向上させることができた。

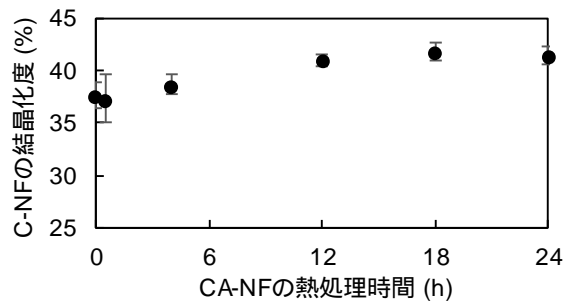


図 6 CA-NF の熱処理時間と C-NF の結晶化度の関係

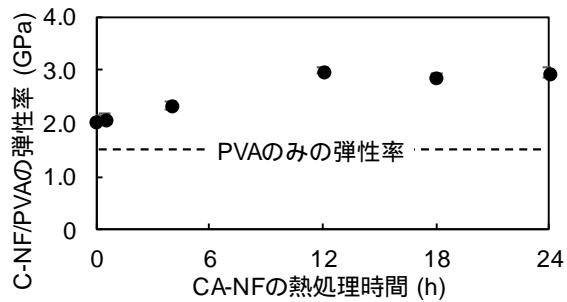


図 7 CA-NF の熱処理時間と C-NF/PVA の弾性率の関係

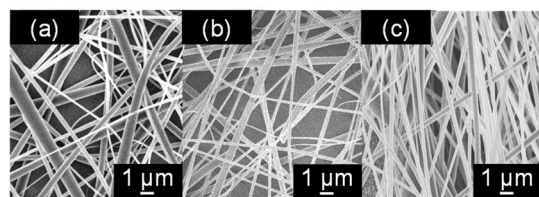


図 8 CA-NF の SEM 画像: a) 回転速度 0 m/min, b) 回転速度 221 m/min, c) 回転速度 424 m/min

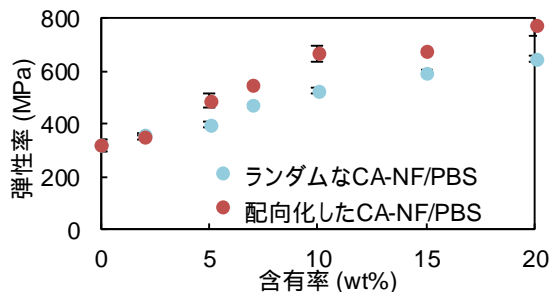


図 9 配向化前後の CA-NF/PBS の弾性率

(4) 表面改質したナノポリマ分散材の複合化によるポリマ分散型複合材料の高強度化

本研究では、C-NF を PCL に複合化することで、PCL の力学強度の向上を目指した。特に、C-NF に対して母材と同種の PCL を表面修飾することで、PCL 複合材料の弾性率を効率的に向上させることを試みた。

まず、C-NF を PCL で表面改質した際に、表面改質前後の C-NF を FTIR により化学構造解析を実施し、その結果を図 10 に示した。図 10 より、表面改質後の C-NF では、波数 1700 cm^{-1} 付近に C-NF では見られなかった PCL の有するカルボニル基 ($>C=O$) 由来のピークが現れることがわかった。以上より、化学構造の観点から C-NF に PCL が表面改質された C-NF-g-PCL を作製できたことがわかった。

次に、C-NF および C-NF-g-PCL に対して、それぞれ含有率を変化させて PCL に複合化することで複合材料 C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL を作製した。そして、これらの PCL 複合材料に対して、静的引張試験を実施することで弾性率を測定した。その結果を図 11 に示した。図 11 より、PCL の弾性率は 250 MPa であるのに対して、C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL は両者ともに含有率の増加に応じて弾性率も増加したことがわかった。また、どの含有率においても、C-NF-g-PCL/PCL の弾性率は C-NF/PCL の弾性率よりも高い値を示した。そして、含有率 $15\text{ wt}\%$ の際に、C-NF/PCL の弾性率は 488 MPa まで向上したのに対して、C-NF-g-PCL/PCL は 572 MPa まで向上した。

最後に、PCL 複合材料の内部構造を分析するために、静的引張試験後の C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL の破断面を SEM により観察した。その結果を図 12 に示す。図 12 より、C-NF/PCL と比較して、C-NF-g-PCL/PCL は線状ナノポリマ分散材の引き抜けた跡が少ないことから、C-NF への表面改質により、PCL と C-NF の親和性が向上したことが示された。以上の結果より、C-NF-g-PCL/PCL では、C-NF-g-PCL が荷重をより効率的に分担して負担することで、PCL 複合材料全体の弾性率を向上させたことが考えられる。

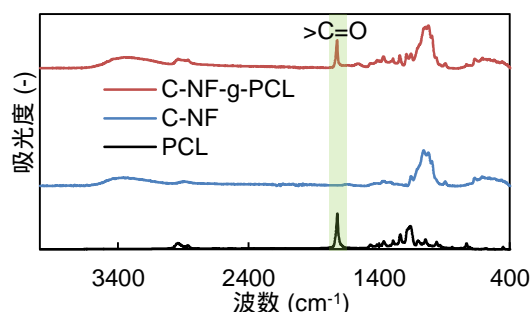


図 10 PCL, C-NF, C-NF-g-PCL の FTIR 波

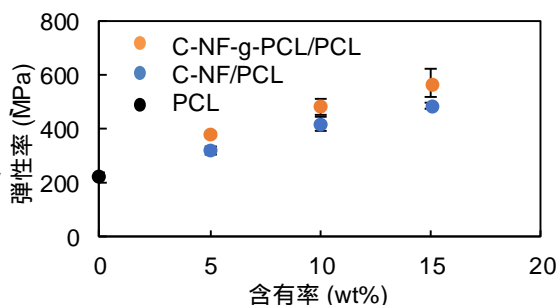


図 11 PCL, C-NF/PCL, C-NF-g-PCL/PCL の弾性率

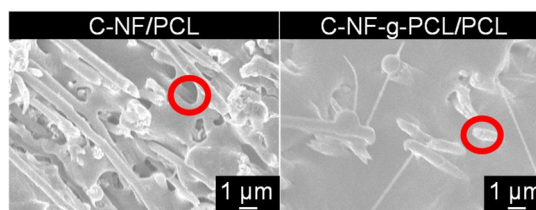


図 12 C-NF/PCL および C-NF-g-PCL/PCL の破断面の SEM 画像

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 32 件)

H. Ichimura, N. Kurokawa, A. Hotta, Enhancement of the mechanical property of poly(ϵ -caprolactone) composites with surface-modified cellulose nanofibers fabricated via electrospinning, 査読有, Vol. 4, 2019, 385-391

DOI: 10.1557/adv.2019.4

N. Kurokawa, A. Hotta, Thermomechanical properties of highly transparent self-reinforced polylactide composites with electrospun stereocomplex polylactide nanofibers, 査読有, Vol.153, 2018, 214-222

DOI: 10.1016/j.polymer.2018.08.018

S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta, Annealing and saponification of electrospun cellulose-acetate nanofibers used as reinforcement materials for composites, 査読有, Vol.113, 2018, 158-165

DOI: 10.1016/j.compositesa.2018.07.028

[学会発表](計 111 件)

H. Ichimura, N. Kurokawa, A. Hotta, Surface-modified cellulose nanofibers for the effective reinforcing materials of poly(ϵ -caprolactone) composites, MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018 年, Boston (U.S.A.)

H. Ichimura, N. Kurokawa, A. Hotta, Enhancement of the mechanical property of poly(ϵ -caprolactone) composites with surface-modified cellulose nanofibers, MRS

Fall Meeting & Exhibit, 2018 年, Boston (U.S.A.)

S. Inukai, N. Kurokawa, A. Hotta, Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Composites with Electrospun Cellulose Nanofibers Annealed at Different Temperatures, MRS Fall Meeting & Exhibit, 2018 年, Boston (U.S.A.)

〔図書〕(計 11 件)

犬飼駿也, 黒川成貴, 堀田篤, 技術情報協会, 2018, 416-423

〔産業財産権〕

出願状況 (計 2 件)

名称: 固体 (ポリ (2-メトキシエチルアクリレート))

発明者: 堀田篤, 田澤俊介, 前田知貴

権利者: 学校法人慶應義塾

種類: 特許

番号: 特願 2018-35438 号

出願年: 2018 年 2 月 28 日出願

国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 前田 知貴

ローマ字氏名: (MAEDA, Tomoki)

所属研究機関名: 茨城大学

部局名: フロンティア応用原子科学研究センター

職名: 助教

研究者番号 (8 桁): 00754730