

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0244

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（国際共同研究強化）

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

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） 9,400,000円

渡航期間： 8ヶ月

研究成果の概要（和文）：本研究では、研究代表者が基盤研究Aで実験的に実現しようとしているポリマナノ複合材料の研究をおし進め、新規物性を有する複合材料を効率的に創り出すことを目的としている。特に本研究では、材料どうしの機械的な複合と化学的な相溶という2種類のスケールの違う複合化に着目し、その2点を融合し、機械的複合化で生じた界面エラー（低接着、ポイド）等のボトムアップ対策を研究してきた。具体的には、化学的な相溶性を考慮し、母材に近いポリマ分散材を複合化させる自己強化型複合材料に着目することで、界面空隙のほとんどないポリ乳酸ベースのポリマ複合材料を作製できるようになった。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research project is to establish an effective method to fabricate ideal polymeric nanocomposite materials. In this research, we have particularly tried to solve possible interfacial errors of the nanocomposites, such as low adhesion and micro-voids observed between the matrix and the one-dimensional reinforcement nanofibers. As a result, by carefully considering the compatibility between the matrix and the nanofibers, we could fabricate a polylactide(PLA)-based self-reinforced nanocomposite, where stereo-complex PLA nanofibers were successfully compounded into the PLA matrix. It was found that the thermo-mechanical properties of the new PLA composites have been significantly enhanced. It was therefore concluded that we could experimentally realize a polymeric nanocomposite with almost no interfacial gap between the matrix and the nanofibers. We will further conduct our research on such new composites especially consisting of different types of polymers.

研究分野：材料学・ソフトマテリアル・複合材料

キーワード：複合材料 コンポジット ファイバー エレクトロスピンニング ポリマー ナノテクノロジー 高分子物理

1. 研究開始当初の背景

申請者は、本研究および基盤研究 A において、1 次元ナノファイバポリマ材料を複合化することで、理想的なポリマナノ複合材料を作ることを目指してきた。ポリマの複合化においては、ミクロンスケールにおいては従来の複合則が適用でき、一方で、ポリマの分子レベル・ナノレベルでの相溶相分離による複合では、自己組織化理論が有用である。申請者が基盤研究 A で実現しようとするサブミクロンからナノスケールでの複合化は、両理論の中間スケールにあたるため、新しいナノスケールの複合化を検討する必要がある。機械的に複合化したポリマ複合材料と化学的に相溶相分離させたポリマ材料の大きな相違点として、ポリマ複合材料では複合化による界面のエラー（低接着、空隙等）等が生じる点が挙げられる。そこで、効率的な複合化を中間スケールで実施するためには、機械的複合化に際して相溶性の良い母材と分散材（表面）を選定し、空隙等の発生を抑制した複合材料作製を実現することが重要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、既存のポリマの機械的複合化と化学的な相溶相分離の考えを、その中間スケールの複合材料作製に効率的に取り込み、ナノ複合材料作製に向けてサブミクロンスケールの複合化手法を新たに確立することである。そのために、マクロな機械的複合化とミクロな相溶相分離挙動を考慮して異種材料の接合する界面を設計することで、空隙等の複合化阻害要因を抑制したポリマ複合材料の作製を目指した。

本研究において、具体的には、母材に近いポリマ分散材を母材に複合化させる自己強化型複合材料手法に着目した。本研究では、母材にポリ乳酸(PLA)の中でも PLLA を使用し、1 次元ナノ分散材には通常の PLLA より強度の高いステレオコンプレックス結晶を有する PLA (sc-PLA) を選定し、sc-PLA/PLLA 複合フィルムを作製するとともに、その構造および物性解析を実施した。

3. 研究の方法

(1) 1 次元ナノポリマ分散材の作製

界面を考慮し、空隙のないポリマ複合材料を作製するための手段として、母材に近いポリマ分散材を母材に複合化させる自己強化型複合材料に着目した。具体的には、母材にポリ乳酸 (PLLA)、1 次元ナノ分散材には通常の PLLA より高強度および高耐熱性を示すことと知られているステレオコンプレックス結晶を有する PLA (sc-PLA) のナノファイバを選定した。ジクロロメタン (DCM) /ピリジン混合溶媒に sc-PLA を溶解させ、エレクトロスピンニング法 (ES 法) を用いて sc-PLA のナノファイバ分散材を作製した。その際、最適な紡糸条件をまずは見きわめ、最終的に印加電圧 15 kV、溶液押出速度 1.0 mL/h、針先

-極板の距離 1 cm とした。

作製した sc-PLA のナノファイバ分散材について、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて形状解析を実施した。また、得られた SEM 画像からそのファイバ径を算出した。

(2) 複合材料の作製と構造/物性評価

sc-PLA のナノファイバ分散材および母材となる PLLA の融点を示差走査熱量計 (DSC) により測定した結果、それぞれ約 160°C と 225°C に融点が測定された。そのため、その中間である 180°C で熱プレス成型を実施し、母材にナノファイバ分散材を複合化した sc-PLA/PLLA 複合フィルムを作製した。ここで、sc-PLA の複合濃度が 0~15 wt% となるように作製した。

作製した sc-PLA/PLLA 複合フィルムについて、紫外可視分光光度計 (UV-vis) による光透過試験および目視の確認により透明性を評価した。また、SEM により複合フィルムの破断面の解析を実施することで、sc-PLA のナノファイバ分散材が熱プレス成型後も、高温のために融解することなく形状を維持できているかどうかを確認した。さらに、動的粘弾性測定を実施し、試料の貯蔵弾性率の温度依存性を解析し、sc-PLA/PLLA の主に貯蔵弾性率とナノファイバ分散材の複合濃度との関係をみた。測定温度は 30~140°C、昇温速度を 0.3°C/min とし、周波数は 1 Hz とした。

4. 研究成果

(1) 1 次元ナノポリマ分散材の作製と複合化

異なる DCM/ピリジン混合比の溶液から ES 法により紡糸した sc-PLA の 1 次元ナノファイバ分散材の SEM 画像を図 1 に示した。DCM/ピリジン混合比が 10:0 の場合 (図 1 (a)) には、太いものから細いものまでさまざまな径のファイバがみられ、均一なファイバ径のナノファイバ分散材は得られなかった。一方で、DCM/ピリジン混合比が 7:3 の溶液から紡糸した場合 (図 1 (b)) には、より均一なファイバ径のナノファイバ分散材が得られた。

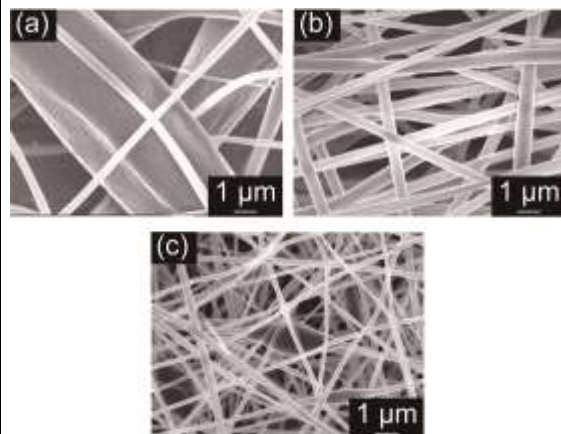


図 1 異なる DCM/ピリジン混合比の溶液から ES 法により作製した sc-PLA のナノファイバ分散材の SEM 画像 : DCM/ピリジン混合比 (a) 10:0, (b) 7:3, (c) 4:6

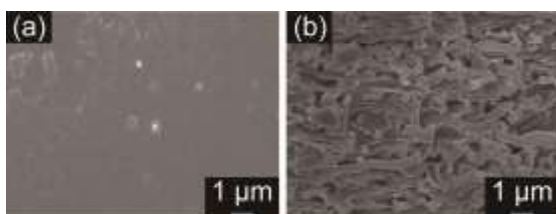


図 2 (a) PLLA の破断面および (b) sc-PLA/PLLA 複合フィルム断面の SEM 画像

また、SEM 画像より得られた sc-PLA のナノファイバ分散材の平均ファイバ直径を算出した結果、約 370 nm であった。さらに、ピリジンの混合比を大きくして、DCM/ピリジン混合比が 4:6 の溶液から紡糸した場合 (図 1 (c)) には、ビーズとファイバおよび繊維が入り混じった形状がモルフォロジーとしてみられ、複合化に有効な 1 次元のナノ分散材を得ることができなかった。以上より、本研究においては、このような最適化実験の結果、DCM/ピリジン混合比が 7:3 の溶液から紡糸した sc-PLA のナノファイバ分散材を用いて今後実験をしていくこととした。

(2) sc-PLA/PLLA 複合フィルムの構造解析

DCM/ピリジン混合比 7:3 の溶液から紡糸した直径 370 nm の sc-PLA のナノファイバ分散材と PLLA を熱プレス成型により複合し、sc-PLA/PLLA 複合フィルムを作製した。母材である PLLA と作製した sc-PLA/PLLA との破断面を比較した SEM 画像を図 2 に示した。sc-PLA のナノファイバ分散材を複合化していない PLLA の SEM 画像 (図 2 (a)) では平滑な断面がみられたのに対し、sc-PLA のナノファイバ分散材を複合した sc-PLA/PLLA 複合フィルムの断面図 (図 2 (b)) には、ファイバ繊維状の構造がみられる。これより、sc-PLA のナノファイバ分散材は、熱プレス成型後もその高温と高圧下において融解せずに、ファイバ形状を維持できることが確認された。

(3) sc-PLA/PLLA 複合フィルムの光透過性

空隙を有する従来の複合材料では、空隙と母材の界面において光散乱が生じ、その結果、複合後の材料の透明度が低下することが報告されている。そこで、sc-PLA/PLLA 複合フィルムの光透過性を測定した。図 3 に sc-PLA/PLLA 複合フィルムの外観を示す。sc-PLA のナノファイバ分散材の複合濃度を 15 wt%まで上昇させたときでも、背景の文字は sc-PLA を複合化していない PLLA と同様に見えており、透明度が定性的に維持できていることが確認できた。さらに、UV-vis を用いて可視光透過率を波長ごとに定量的に測定した (図 4)。その結果、sc-PLA のナノファイバ分散材の複合濃度が上昇しても、長波長領域の光は 80%以上の透過率を維持することができ、短波長領域の光でも 75%以上の透過率を維持できた。短波長領域の光の透過率が

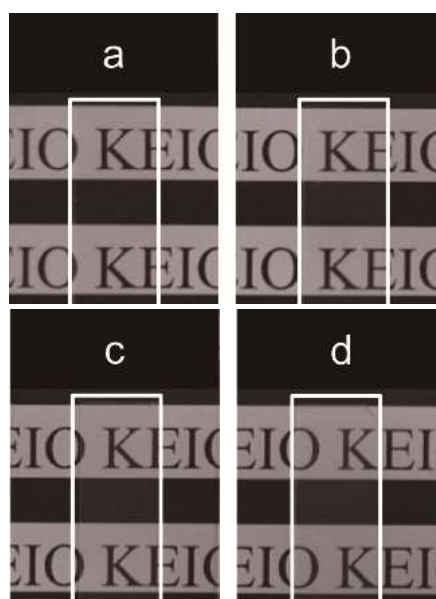


図 3 sc-PLA/PLLA 複合フィルムの透明性 : (a) PLLA フィルム, (b) sc-PLA 濃度 5.0 wt% の複合フィルム, (c) sc-PLA 濃度 10 %, および (d) sc-PLA 濃度 15 wt%

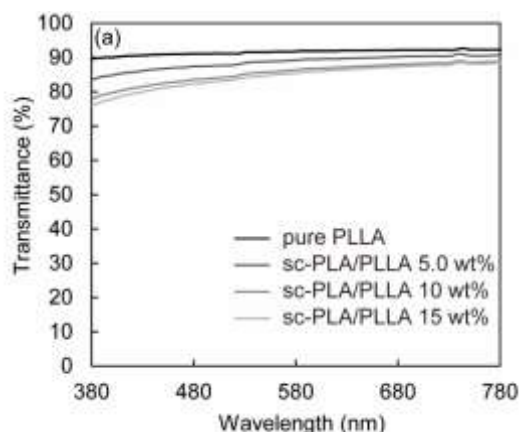


図 4 PLLA および sc-PLA/PLLA 複合フィルムの光透過率

低下した理由としては、ナノファイバ分散材によって、その径と同程度の波長の光が散乱してしまったことが考えられる。しかし、sc-PLA ナノ分散材の複合化後においても、複合フィルムはおおむね高い透明度を維持していることがわかった。

(4) sc-PLA/PLLA 複合フィルムの力学物性

次に、作製した sc-PLA/PLLA 複合フィルムの動的粘弾性試験を実施した。ここでは、sc-PLA のナノファイバ分散材の複合濃度と複合フィルムの貯蔵弾性率の関係を分析した。得られた各フィルムの貯蔵弾性率の結果を図 5 に示した。図 5 にみられるように、PLLA 母材の貯蔵弾性率は PLLA のガラス転移温度 (70°C) 以下では 1.7 GPa で一定となったのに対し、80°C では常温の約 0.2%まで急激に下がり、最終的には 3.2 MPa にまで減少した。

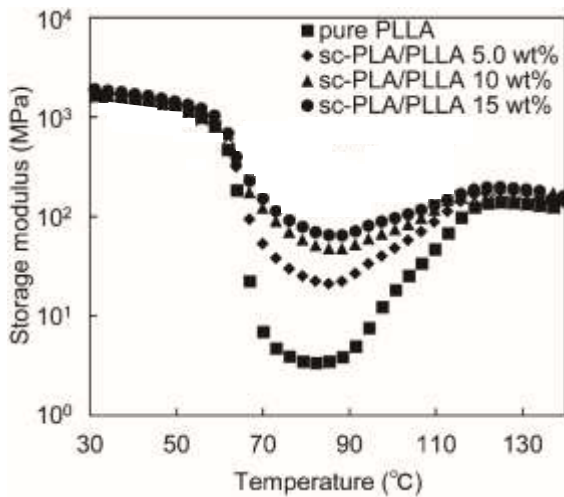


図5 PLLA および sc-PLA/PLLA 複合フィルムの貯蔵弾性率の温度依存性

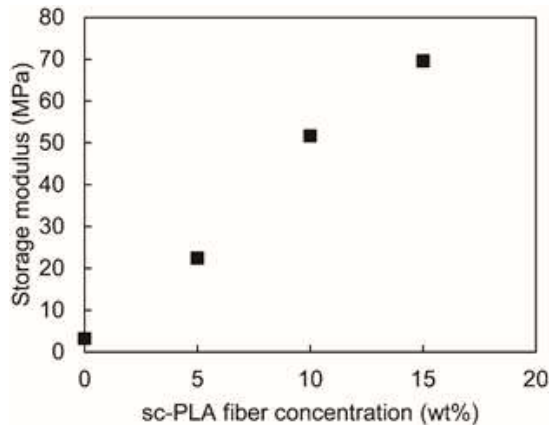


図6 異なる濃度の sc-PLA ナノファイバ分散材を複合化した sc-PLA/PLLA 複合フィルムの 80°C における貯蔵弾性率

さらに温度が高くなると PLLA の結晶化が進み、120°C では貯蔵弾性率は回復して 135 MPa となった。一方で、sc-PLA/PLLA 複合フィルムの貯蔵弾性率は、ガラス転移点以上の領域では sc-PLA ナノファイバ分散材の複合濃度が上昇するにしたがって次第に上昇していく傾向がみられた。sc-PLA の複合濃度と 80°C での sc-PLA/PLLA 複合フィルムの貯蔵弾性率の関係を図 6 に示した。ナノファイバ分散材の複合濃度が大きくなるにしたがって、複合フィルムの貯蔵弾性率が線形に増加することがわかった。空隙が生じてしまう複合材料では、複合濃度が高くなればなるほど、弾性率の上昇が線形挙動から外れていくことが知られている。しかしながら、本研究で作製した sc-PLA/PLLA の複合フィルムは、ナノファイバの濃度を増加していても、特に高い濃度においても線形挙動を維持したまま貯蔵弾性率が上昇することが分かり、本結果も複合化による空隙阻害が抑制されていることを物語っている。最終的に、ナノファイバ分散材の濃度が 15 wt% のときに、その貯蔵弾

性率は最大で 24.1 倍にまで上昇した。

以上より、sc-PLA の 1 次元的なナノファイバ分散材を PLLA に複合化する自己強化型複合化手法により、空隙を抑制したポリマ複合材料が作製できることが、光透過性試験や力学物性解析から明らかとなった。本結果をもとに、より異種なポリマ材料の複合化に向けて、異種のポリマどうしのマイクロな相互作用を考えて研究を進めていくことが重要である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Kitagawa, M., Maeda, T., and Hotta, A., "PEG-based nanocomposite hydrogel: Thermo-responsive sol-gel transition and degradation behavior controlled by the LA/GA ratio of PLGA-PEG-PLGA," *Polymer Degradation and Stability*, 査読有, Vol.147, 2017, 222-228. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.024
- ② Bito, K., Hasebe, T., Maeda, T., Maegawa, S., Matsumoto, T., Suzuki, T., and Hotta, A., "In vitro basic fibroblast growth factor (bFGF) delivery using micro-patterning of hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) film and anti-thrombogenic 2-methacryloyl-oxyethyl phosphorylcholine (MPC) polymer for stent coating," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 査読有, Vol.105, 2017, 3384-3391. DOI: 10.1002/jbm.a.36201
- ③ Tazawa, S., Shimojima, A. Maeda, T., and Hotta, A., "Thermoplastic polydimethyl-siloxane with L-phenylalanine based hydrogen-bond networks," *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, 2017, 45429. DOI: 10.1002/app.45429
- ④ Aso, A., Taki, K., Maeda, T., Toma, K. Tamiaki, H., and Hotta, A., "Composition-dependent sol-gel transition of amphiphilic blend of PEG with hydrophobic gallamide components," *Journal of Applied Polymer Science*, 査読有, 2017, 45402. DOI: 10.1002/app.45402
- ⑤ Miyazaki, M., Maeda, T., Hirashima, K., Kurokawa, N., Nagahama, K., and Hotta, A., "PEG-based nanocomposite hydrogel: Thermoresponsive sol-gel transition controlled by PLGA-PEG-PLGA molecular weight and solute concentration," *Polymer*, 査読有,

[学会発表] (計 59 件)

- ① Kitagawa, M., Maeda, T., and Hotta, A.,
“PEG-Based Nanocomposite Hydrogels:
Thermoresponsive Sol-Gel Transitions
and Decomposition Rates Regulated By
the LA/GA Ratio of PLGA-PEG-PLGA,”
2017 AIChE Annual Meeting, 2017 年 11
月 2 日, Minneapolis (U. S. A.).
- ② Kitagawa, M., Maeda, T., and Hotta, A.,
“Decomposition Behavior of Laponite/
PLGA-PEG-PLGA Nanocomposite Hydrogels
at Body Temperature,” 2017 AIChE
Annual Meeting, 2017 年 10 月 30 日,
Minneapolis (U. S. A.).
- ③ Kurokawa, N. and Hotta, A.,
“Fabrication of the stereocomplex
polylactide nanofibers for the
improvement of the thermomechanical
properties of poly(L-lactide),” APS
March Meeting 2017, 2017 年 3 月 15 日,
New Orleans (U. S. A.).
- ④ Kurokawa, N. and Hotta, A., “Thermo-
mechanical properties and transparency
of self-reinforced polylactide
composites with stereocomplex
polylactide nanofibers,” APS March
Meeting 2017, 2017 年 3 月 13 日, New
Orleans (U. S. A.).

[図書] (計 1 件)

- ① 北川みどり, 谷本啓示, 前田知貴, 堀田篤,
技術情報協会, 生体吸収性材料の開発と安
全性評価, 2017, 45-52

6. 研究組織

(1) 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: 3 0 4 0 7 1 4 2

(2) 研究協力者

[主たる渡航先の主たる海外共同研究者]

Professor Glenn Fredrickson
University of California, Santa Barbara,
Materials Research Laboratory