

氏名	あまりな びんてい むはまど あふいふい <b>Amalina Binti Muhammad Afifi</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第 550 号
学位授与の日付	平成 22 年 3 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 生命物質科学専攻
学位論文題目	<b>Formation and Characterization of Macroscopically Aligned Electrospun Fibers</b> (電界紡糸による配列型ナノファイバーの形成と物性評価)
審査委員	(主査)教授 木村良晴 教授 浦川 宏 教授 山根秀樹 兵庫県立工業技術センター主任研究員 中野恵之

### 論文内容の要旨

電界紡糸法はサブミクロンからナノオーダーの直径を有する繊維を形成するのに有効な方法である。ノズルから押出されるポリマー溶液あるいは融液に電界をかけたとき、液滴内の電荷反発力が表面張力を超えるとジェットとなって噴射されると同時に溶媒が蒸発されてポリマーは繊維化される。この繊維は内部の電荷反発によって不安定な動きをするため、対極には繊維の絡んだ状態すなわち不織布となって集積される。不織布状となった繊維は延伸が困難であり用途も限られている。そこで、本研究では電界紡糸法によって配列型繊維を集積できる電界紡糸装置の開発を検討した。特に、ターゲットとなる巻取機をデザインしてその操作性を検討するとともに、得られた配列繊維について走査型電子顕微鏡(SEM)、広角 X 線回折法 (WAXD)、引張り試験等により評価した。本論文は研究の位置づけを述べた第 1 章と次の 5 章よりなる。

### 第 2 章 配列型ポリ乳酸繊維の電界紡糸と延伸

この研究では電界紡糸法を用いて配列型ナノファイバーを集積できる新しい羽状のターゲット巻取機を開発した。この羽根状巻取機では、羽の回転とともに接地ポイントが入れ替わるため糸状が連続的に巻取られる。この巻取機を用いてポリ-L-乳酸 (PLLA) 溶液の電界紡糸を行い、配列繊維が効率的に得られることを実証した。得られた PLLA 繊維の配列度は電界紡糸の条件によって影響を受ける。例えば、低電界ではジェットの延伸効果が弱く繊維の配向は低くなった。一方、高電界、例えば  $0.5 \text{ kVcm}^{-1}$  では約 60 % の繊維が巻取方向に沿って  $\pm 5^\circ$  の範囲内で配列した。得られた配列繊維を  $110^\circ\text{C}$  で 2-3 倍に延伸したところ繊維の配列度は 90 % にまで上昇した。延伸によって分子の配向度も上昇し、繊維自体の機械的性質も向上することを明らかにした。

### 第 3 章 配列型および絡み型ポリ乳酸繊維の電界紡糸におけるポリマー分子量の影響

電界紡糸法を用いて様々な分子量の PLLA から直径  $25 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$  の絡み型と配列型の繊維を得た。配列型 PLLA 繊維は第 2 章で説明した新しい巻取機を用いて集積した。低粘度 (低濃度或いは低分子量) のポリマー溶液ではビーズもしくはビーズとファイバーが混合した形で電界紡糸された。

しかしながら、高粘度（高濃度或いは高分子量）ポリマー溶液を電界紡糸すると、均一でかつビーズ形成のない纖維が得られた。得られた配列型 PLLA 纖維を様々な温度によって 2-3 倍まで延伸した。延伸によって分子配向が上昇し機械的性質も改善した。

#### 第4章 ロート型巻取機を用いた配列型連続纖維の電界紡糸

この研究ではロート型巻取機を用いた電界紡糸装置を試作開発した。この装置を用いて PLLA の電界紡糸を行い、ミクロンサイズの直径を有する紡績糸（マルチフィラメント）を連続的に製造することに成功した。ロート型のターゲットに対してポリマー溶液を斜め方向から噴射すると、纖維がロートの開孔部に蓄積される。蓄積された纖維は、ロート型巻取機の回転に伴って撚られて糸状を形成し、上端に設置したドラム型巻取機に巻き取られていく。このようにして得られた纖維の平均直径は  $6.0 \pm 1.9 \mu\text{m}$  であり、各纖維は  $45^\circ$  に撚りがかけられて集合する。撚り糸は  $80^\circ\text{C}$  で 8 倍まで延伸でき、纖維は縦方向に引き伸ばされ配列度が上昇した。延伸後、纖維径が細くなり、均一な分布を示した。延伸纖維の機械的性質は分子配向の上昇によって向上した。

#### 第5章 電界紡糸法による配列型キトサン／ポリビニルアルコール混合纖維の紡糸と特性評価：数種の新規配列型纖維巻取機の比較

最適化した電界紡糸条件によってキトサンとキトサン／PVA ナノファイバーの電界紡糸を検討した。しかし、キトサン単独では直径  $30 \mu\text{m}$  の太い纖維しか得られず再現性も乏しいため、キトサン／PVA ブレンド溶液を用いて電界紡糸を行った。一方、配列纖維を集積できるいくつかのターゲットコレクターを試作開発した。その中で複数の接地ポイントを有する回転コレクターが最も効率よく配列纖維を与えた。最高配列度は約 90 % に達すること、また、コレクターの回転速度に伴ってナノファイバーの配列度が向上することがわかった。この配列キトサン／PVA 纖維の延伸によってキトサンは結晶化するが、結晶配向までは至らないことが WAXS より明らかにされた。

#### 第6章 ポリ-L-乳酸／ポリグリコール酸 (PLLA/PGA) の芯鞘複合纖維の紡糸と纖維特性

PLLA とポリグリコール酸 (PGA) をそれぞれ鞘と芯に配した芯鞘複合纖維を開発した。複合纖維の機械的性質は延伸倍率の増加に伴って増加し、引張り強度と弾性率は、それぞれ最高 520 MPa、7.5 GPa に達した。未延伸糸の WAXS パターンでは非晶部での分子配向が示され、延伸後、配向結晶化されることが確認できた。複合纖維のリン酸緩衝液中と酵素液中の加水分解を検討したところ、複合纖維は PLLA 単独纖維より早く加水分解され、4 週間後には脆くなることを認めた。引張り特性の減少は PGA の含有量に比例して大きくなり、PGA の加水分解によって生成するグリコール酸の働きにより PLLA の加水分解が加速されることが示唆された。Proteinase K® 酵素液に浸漬すると、PLLA の加水分解が促進されるため、纖維の加水分解速度が速くなることも確認した。

#### 論文審査の結果の要旨

申請者は、平成 14 年 3 月に本学大学院博士前期課程を修了後、マレーシアのマラヤ大学の講師をしているが、平成 19 年に本学大学院博士課程に進学し、本研究を遂行した。申請者は、サブミクロンからナノオーダーのファイバーを形成するのに有効な電界紡糸法に再検討を加え、配列型

のファイバー束を集積するための方法を考案した。すなわち、ターゲットとなる巻取機をいくつかデザインし、その操作性を比較検討するとともに、ファイバーの配列度の変化、得られた配列ファイバーの延伸特性、延伸ファイバーの性質など、新しい知見を明らかにした。従来の電解紡糸法では不織布状の纖維しか得られなかつたため、纖維の延伸ができないという問題があつたが、申請者の考案した方法により延伸可能な配列纖維が十分な量で紡糸できることを示すとともに、その工業的利用における問題点について検討を行なつてゐる。また、再生可能資源から得られるバイオベースポリマーのナノファイバー化を中心に検討を加え、工業部材として提供する基礎を確立したという点からも高く評価される。

本博士論文の内容は申請者を筆頭著者とする次の論文に掲載（3報、印刷中を含）もしくは投稿（2報）されている。

#### 公表論文

1. A. M. Afifi, H. Nakajima, H. Yamane, Y. Kimura, S. Nakano: Fabrication of Aligned Poly(L-lactide) Fibers by Electrospinning and Drawing. *Macromol. Mat. Eng.*, **294**, 658–665 (2009).
2. A. M. Afifi, H. Yamane, Y. Kimura, S. Nakano: Effect of Polymer Molecular Weight on the Electrospinning of Polylactides in Entangled and Aligned Fiber Forms. *Senn'I Gakkaishi*, **66** (2), 35-42(2010).
3. A. M. Afifi, S. Nakano, H. Yamane, Y. Kimura: Electrospinning of Continuous Aligning Yarns with a 'Funnel' Target. *Macromol. Mat. Eng.*, in print.
4. A. M. Afifi, H. Yamane, Y. Kimura, A. El Salmawy, S. Nakano: Electrospinning and Characterization of Aligning Nanofibers from Chitosan/ Polyvinyl Alcohol Mixtures: Comparison of Several Target Devices Newly Designed. *Macromol. Mat. Eng.*, submitted.
5. M. A. Amalina, Y. Kimura: Preparation and properties of core-sheath type conjugate yarns composed of poly(L-lactic acid) (sheath) and poly(glycolic acid) (core). *J. Appl. Polym. Sci.*, submitted.