

氏 名	ほ ぞんず <b>HOU ZONGZI</b>
学位(専攻分野)	博 士 ( 学 術 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 1 0 5 6 号
学 位 授 与 の 日 付	令 和 4 年 9 月 26 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 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	<b>Fiber Structure Development in Laser-Heated Melt Electrospinning of Polylactide-Based Materials</b> (ポリ乳酸系材料のレーザーエレクトロスピニングにおける繊維構造形成)
審 査 委 員	(主査)教授 田中克史 教授 藤原 進 准教授 高崎 緑 東京工業大学特任教授 鞠谷雄士

### 論文内容の要旨

ナノ・サブミクロンオーダーの繊維径を有する極細繊維は、サイズ効果によって高い比表面積および柔軟性などを示すことから、フィルタ材料、再生医療材料、電池材料など多様な分野への応用が期待されている。極細繊維の製造プロセスとしてエレクトロスピニング(ES)法があり、通常は有機溶媒を使用する溶液ESが用いられるが、溶媒使用による安全性・生産性が課題となっている。この課題を解決するため、有機溶媒を不要とする溶融ESに関する研究が取り組まれており、申請者らは加熱源に炭酸ガスレーザーを用いた溶融ESであるレーザーエレクトロスピニング(LES)プロセスを開発してきた。

とうもろこしなどの植物由来の poly(lactide) (PLA)は、光学異性体(L-, D-, および DL-lactide)を単量体とし、生体吸収性および生分解性を有するサステイナブルな高分子である。近年、特に医療分野への応用を目的とし、ES法による PLA やその共重合体に関する極細繊維化が試みられているが、LES法を含む溶融ESによるアプローチに関する報告は少なく、溶融ESにおける PLA の繊維構造形成機構および得られる極細繊維の諸特性について十分に検証されていない。

そこで本論文では、竹炭粒子(BC)と poly(L-lactide)(PLLA)のブレンド繊維、poly(L-lactide-co-ε-caprolactone)(PLCL)繊維、およびPLLAと poly(D-lactide)(PDLA)の複合繊維を原料繊維としてLESをおこない、LESにおける紡糸挙動および作製した各種極細繊維の特性について検討した。

本論文は、6章で構成されている。

第1章では、PLA、ES法などに関する研究背景および研究目的を述べている。

第2章では、LESによって、比較的に太さが均一な極細繊維(平均繊維径約 1 μm, 繊維径の変動係数(CV) 20-46%)からなる BC/PLLA 繊維のウェブ化を達成した。作製した BC/PLLA ウェブ中の繊維構造は非晶性であり、二極的な複屈折分布を示した。さらに BC/PLLA ウェブにおいて、優れたUV遮蔽性が確認された。

第3、4章では、PLCLのLESにおける繊維構造形成におよぼす印加電圧、送出速度、およびレーザー出力の影響について検討した。LESでのノズル付近の紡糸挙動の in-situ 観察結果から、印

加電圧, 送出速度, およびレーザー出力が小さい条件ではシングルジェットであったのに対し, これらのパラメータの値が大きくなるとマルチジェットに変化した. マルチジェットになる条件で, 最小平均纖維径が約  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ (CV:16%)のショットの無い PLCL ナノファイバーウェブの作製に成功した. 表面張力, 静電力, 空気抗力, および慣性力に基づき解析した紡糸線の張力・応力プロフィールから, ノズル付近におけるジェットの張力と応力のピーク値は, シングルジェットが現れ, 纖維の細化が促進される条件で最大となった. PLCL ウェブ中の纖維の分子配向および結晶構造解析の結果, レーザー出力が小さい場合は非晶構造であったのに対し, レーザー出力が大きくなると結晶構造が確認された. さらに, 印加電圧, 送出速度, およびレーザー出力が大きい条件では, 複屈折, すなわち, 分子配向が低くなるとともに, 配向分布を示すことが明らかになった.

第 5 章では, PLLA と PDLA で構成される芯鞘および海島複合纖維を原料纖維とし, LES によって種々の巻取速度条件で巻取纖維を作製後, 熱処理を施した試料について構造・物性を評価した. LES で得られた芯鞘および海島複合纖維の最小平均纖維径は, 巷取速度  $120\text{ m/min}$  の条件でそれぞれ  $2.3$  および  $2.2\text{ }\mu\text{m}$  となり, PDLA からなる鞘および島成分の推定平均径はそれぞれ  $1.63$  および  $0.039\text{ }\mu\text{m}$  に到達した. 熱処理前の as-spun 複合纖維は非晶構造であり, as-spun 海島複合纖維は高巻取速度条件で構造の秩序化が確認された. 固定長の状態で  $120^\circ\text{C}$ , 1 時間熱処理した場合, homo-crystal と stereocomplex crystal が共存した結晶構造が確認され, 巷取速度の増加にともない結晶配向性が増大するとともに, 芯鞘複合纖維に比べ海島複合纖維において stereocomplex crystal の割合が高くなった. この結果は, 海島複合纖維の場合, 巷取速度が速くなると纖維内の PLLA および PDLA の各成分のサイズがより微細となるため, 熱処理時に各成分の相互拡散が促進し, stereocomplex crystal が形成しやすくなったことに対応すると推測される. さらに, 熱処理前に比べて熱処理後の纖維は, 破断強度および初期弾性率が増大し, 特に高巻取速度すなわち高結晶配向性を有する纖維で顕著となることが明らかになった.

第 6 章では, 本論文の総括を述べている.

## 論文審査の結果の要旨

ナノ・サブミクロンオーダーの纖維径からなる極細纖維は, サイズ効果による特異的な機能発現が期待されている. 近年, 高機能性テキスタイル, 再生医療材料, フィルター材料などの様々な用途展開を目的とし, 生体吸収性および生分解性を有する polylactide(PLA)系極細纖維の研究開発が大きな注目を集めてきた. 極細纖維の製造方法としてエレクトロスピニング(ES)法があり, 有機溶媒を用いる溶液 ES が一般的であるが, 溶媒使用による安全性・生産性が課題となっている.

本論文では, 溶液 ES の課題を解決するために, 加熱源に炭酸ガスレーザーを用いた溶融 ES であるレーザーエレクトロスピニング(LES)法によって, 種々の PLA 系極細纖維(竹炭粒子(BC)と poly(L-lactide) (PLLA)のブレンド纖維, poly(L-lactide-co-ε-caprolactone) (PLCL)纖維, PLLA と poly(D-lactide)(PDLA)で構成される芯鞘および海島複合纖維)を作製し, LES プロセスにおける纖維構造形成機構および得られた纖維の特性について検討した.

LES によって作製した極細 BC/PLLA 繊維ウェブは、BC の添加効果によって高いUV遮蔽特性を示した。次に、PLCL のLESにおける纖維構造形成における印加電圧、送出速度、およびレーザー出力の影響を検討した結果、最適な印加電圧、供給速度、レーザー出力条件下で、最小平均纖維径が約 0.5 μm の PLCL ナノファイバーウェブの作製に成功した。LES のノズル付近における紡糸挙動を in-situ 観察し、得られた画像について表面張力、静電力、空気抗力、および慣性力を考慮した基礎方程式に基づき解析することで、紡糸線における張力および応力プロファイルを推定した。ジェットの膨潤領域での頂点近くに現れる張力と応力のピークは、印加電圧、供給速度、レーザー出力が小さい条件で最大値を示し、これらの条件はシングルジェット挙動および細化が促進する条件に対応することが明らかになった。得られた PLCL ウェブは、LES 条件に依存して、多様な高次構造が形成されることが確認された。また、PLLA/PDLA 複合纖維を試料とし、LES によって種々の巻取速度条件で巻取纖維を作製した後に熱処理を加えることで、homo-crystal と stereocomplex crystal が共存した高配向の結晶構造が形成され、stereocomplex crystal の割合は芯鞘複合纖維より海島複合纖維の方が高くなった。さらに熱処理後の複合纖維は、力学特性が向上することを見出した。

以上の研究成果から、有機溶媒を不要とする溶融ESであるLESによって、様々なPLA系極細纖維を創製することができたと同時に、紡糸挙動・特性解析から纖維構造形成機構および構造・物性に関する新たな知見が得られ、本分野の学術的発展への貢献が期待できる。

本論文は、査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下に示す2編の主論文で構成され、申請者はこれらの論文の筆頭著者になっている。さらに、本論文は以下に示す1編の参考論文を基礎としている。

#### (主論文)

1. Zongzi Hou, Nahoko Itagaki, Haruki Kobayashi, Katsufumi Tanaka, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani and Midori Takasaki, “Bamboo Charcoal/Poly(L-lactide) Fiber Webs Prepared Using Laser-Heated Melt Electrospinning”, *Polymers*, **13**, 2776, 2021
2. Zongzi Hou, Haruki Kobayashi, Katsufumi Tanaka, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani and Midori Takasaki, “Laser-Assisted Melt Electrospinning of Poly(L-lactide-co-ε-caprolactone): Analyses on Processing Behavior and Characteristics of Prepared Fibers”, *Polymers*, **14**, 2551, 2022

#### (参考論文)

Tomoki Tokuda, Ryo Tsuruda, Takuya Hara, Zongzi Hou, Haruki Kobayashi, Katsufumi Tanaka, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani, Juan P. Hinestroza, Joselito M. Razal and Midori Takasaki, “Planar or Biaxial Stretching of Poly (ethylene terephthalate) Fiber Webs Prepared by Laser-Electrospinning”, *Materials*, **15**, 2209, 2022