京都工芸繊維大学

氏　　名	ちょう　　ぎぶん ZHANG, Xiwen
学位(専攻分野)	博　士（学術）
学位記番号	博甲第　５８０　号
学位授与の日付	平成 22 年 9 月 24 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　先端ファイブロ科学専攻
学位論文題目	Study on Structure and Properties of Electrospun PLA Nanofibers （電界紡糸 PLA ナノファイバーの構造と特性に関する研究）
審査委員	(主査)教授　鋤柄佐千子 教授　木村照夫 教授　濱田泰以 准教授　奥林里子 准教授　小滝雅也

論文内容の要旨

本研究では、エレクトロスピニング法によるポリ乳酸（PLA）ナノファイバーの構造制御の手法を検討するとともに、ナノファイバーの内部構造と物性の関係を明らかにすることを目的とした。物性に関する検討においては、ナノファイバー１本の引張試験およびナノファイバー集合体の酵素分解試験を行った。ナノファイバーの物性を制御する手法として電子線照射およびプラズマ処理を検討した。さらに、PLA ナノファイバーのドラッグデリバリーシステム（DDS）への応用を検討した。以下に本論文の構成と得られた主な結果をまとめた。

第 1 章では、緒論として高分子ナノファイバーの研究・開発に関する現状をまとめ、本研究の目的と意義を述べた。第２章では、PLA ナノファイバーに関する文献調査の結果をまとめ、本研究の位置づけを明確にした。

第３章では、ポリ-L-乳酸（PLLA）ナノファイバーの構造形成に及ぼす分子量および紡糸条件の影響について検討を行った。紡糸条件として、紡糸中の延伸力に関わるファイバーの巻き取り速度および溶液の導電性を変化させた。その結果、紡糸中のポリマージェットに高いせん断応力を付与することが、高次構造の制御につながることが明らかとなった。すなわち、分子量の増加、溶液導電性の増加、および巻き取り速度の増加は、結晶化度の向上、結晶配向性および分子配向性の向上をもたらすことを示した。第４章では、PLLA ナノファイバー１本の引張試験を行い、内部構造と引張特性の関係を検討した。結晶化度の増加および結晶配向性/分子配向性の増加にともない、引張弾性率および引張強度が増加する傾向が確認された。しかしながら、高分子量 PLLA を高速巻き取り速度で作製したナノファイバーにおいては、結晶化度および結晶配向性が高いにも関わらず、引張特性の向上はみられなかった。これは、結晶サイズのばらつきなど応力集中を引き起こす不均一構造の形成に起因すると考えられた。

第５章では、エレクトロスピニング法におけるステレオコンプレックス(SC)結晶の発現および得られたナノファイバーの引張特性について検討を行った。エレクトロスピニング法により SC 結晶が形成され、巻き取り速度の増加にともない結晶化度が増加することが明らかとなった。

SC-PLA ナノファイバーの引張特性は、巻き取り速度に依存し、PLLA ナノファイバーと比較して非常に高いことを示した。

第６章では、PLA ナノファイバーの内部構造と酵素分解挙動の関係について検討を行った。PLA ナノファイバーの酵素分解挙動は、結晶化度および結晶/分子配向性に影響を受けることを明らかにした。第７章では、PLA ナノファイバーの内部構造および特性に及ぼす電子線照射およびプラズマ処理の影響について検討を行った。第８章では、本研究で得られた知見をもとに、PLA ナノファイバーの DDS への応用を検討した。内部構造を制御することにより、ドラッグ・リリース挙動を制御できることを示した。

第９章では、本論文で得られた結果を総括し、結論とした。本研究では、延伸力を伴うエレクトロスピニング法が、ナノファイバーの分子配向性／結晶配向性を高め、力学的特性および酵素分解挙動の向上に効果的であることを示した。さらに、エレクトロスピニング法が SC 結晶の発現に有効であることも実証した。

論文審査の結果の要旨

エレクトロスピニング法により作製したポリ乳酸（PLA）ナノファイバーの構造形成と機能性発現について詳細に検討したことが本論文の特長である。具体的には、紡糸中に機械的延伸力を負荷することにより、分子配向性／結晶配向性が向上すること、ポリ−L−乳酸（PLLA）とポリ−D−乳酸（PDLA）のブレンドナノファイバーにおいてはステレオコンプレックス（SC）結晶が効果的に形成されることを明らかにした。さらに、ナノファイバー１本の引張試験を行い、ナノファイバーの引張特性が分子配向性／結晶配向性の向上にともない大きく増加することを実証したことは高く評価できる。また、エレクトロスピニング法による SC 結晶形成に及ぼす紡糸条件の影響、ナノファイバーの引張特性が SC 結晶形成により飛躍的に増加することを実証したことも特筆すべき点である。

本研究で得られた成果は、高分子材料の構造形成および機能性発現に関する研究分野において学術的に意義のある成果と考えられる。また、生分解性高分子を用いた検討において得られた構造と機能性の関係に関する知見は、医療用途へのナノファイバーの応用に関する取り組みに貢献することが期待できる。

本論文の基礎となっている学術論文は、レフェリー制度の確立した雑誌に掲載、掲載予定および投稿中である。また、6 篇全てにおいて申請者が筆頭著者である。

(1) Xiwen Zhang, Masaya Kotaki, Satoko Okubayashi, Sachiko Sukigara, Effect of Electron Beam Irradiation on the Structure and Properties of Electrospun PLLA and PLLA/PDLA Blend Nanofibers, Acta Biomaterialia, 6, 123-129 (2010).

(2) Xiwen Zhang, Ryohei Nakagawa and Masaya Kotaki, Structure and Properties of Electrospun PLA Single Nanofibers, Society of Plastics Engineers, Proceeding of Annual Technical Conference　2010, 1971-1974 (2010).

(3) Xiwen Zhang, Ryohei Nakagawa, Kok Ho Kent Chan, Masaya Kotaki, Structure and Mechanical Properties of Electrospun PLA Nanofibers -Part 1: Molecular weight and

Take-up Velocity Effect, Macromolecules (Submitted).

(4) Xiwen Zhang, Ryohei Nakagawa, Kok Ho Kent Chan, Masaya Kotaki, Structure and Mechanical Properties of Electrospun PLA Nanofibers - Part 2: PLLA/PDLA Blending Effect, Macromolecules (Submitted).

(5) Xiwen Zhang, Kok Ho Kent Chan and Masaya Kotaki, Structure and Enzymatic Degradation Behavior of Electrospun PLA Nanofibers: Part I- Molecular Weight and Annealing Effect, Polymer degradation and stability (Submitted).

(6) Xiwen Zhang, Kok Ho Kent Chan and Masaya Kotaki, Structure and Enzymatic Degradation Behavior of Electrospun PLA Nanofibers: Part II- Take-up velocity and Blend Effect, Polymer degradation and stability (Submitted).

以上の結果より，本論文の内容は十分な新規性と独創性，さらに学術的な意義があり，博士論文として優秀であると審査員全員が認めた。