マグネタイト/PLA ナノファイバーの機械的特性評価[†]

田中 和人* 岡田 卓也** 片山 傳生*

Evaluation of Mechanical Properties of Magnetite/PLA Nanofibers

by

Kazuto TANAKA*, Takuya OKADA** and Tsutao KATAYAMA*

Hyperthermia has been reported to be an effective cancer treatment, and magnetic nanofibers are expected to be used for it. As a material of the nanofiber for this purpose, poly lactic acid (PLA) and magnetite (Fe_3O_4) are used. Aligned fabrics and nonwoven fabrics are usually used for evaluation of mechanical properties on nanofibers containing nano-particles. Since their detailed fracture mechanisms have not been clarified yet, mechanical properties of single nanofiber which is the element of these aligned and nonwoven fabrics must be evaluated. In this study, PLA single nanofibers, magnetite/PLA single nanofibers and their aligned and nonwoven fabrics were fabricated by the electrospinning method and their mechanical properties were evaluated by tensile test. Aligned fabrics having the largest distribution of orientation angle from 80° to 90° can be fabricated by the rotation speed of the drum collector at more than 2000 rpm. By applying oleic acid treatment to the magnetite, which is added to the PLA nanofiber, the formation of clusters and the decrease of tensile strength of the PLA nanofibers is suppressed. In the nonwoven fabric, not only the tensile strength of the single nanofiber but also the bond at the intersection of their nanofibers greatly affects the tensile strength.

Key words:

Nanofiber, Poly-lactic acid, Magnetite, Electrospinning, Single nanofiber, Aligned fabric, Nonwoven fabric, Mechanical property, Tensile test

1 緒 言

がんの治療法には、放射線療法、化学療法、外科手術などが用いられているが、患者に大きな負担となっており、新たな治療法としてがん細胞が熱に弱いという特徴を利用した温熱療法の適用が期待されている¹⁾。温熱療法の一つに、磁気ハイパーサーミアを用いたがん部位の発熱手法がある²⁾。磁気ハイパーサーミアは、磁性ナノ粒子をがん部位に集積させて交流磁場を負荷することで局所的にがん部位のみを発熱させる手法である。磁性ナノ粒子単体でのハンドリングは困難であるため、磁性ナノ粒子をナノファイバーに複合させることが考案されており、磁性ナノ粒子複合ナノファイバーは、がん治療用メッシュへの適用が期待されている^{3)~5)}。

がん治療用メッシュに用いるナノファイバーの素材としては、生体への毒性が低く⁶⁾、生分解性ポリマーである⁷⁾ポリ乳酸 (PLA) が利用され、磁性ナノ粒子としては、すでに MRI 造影剤として生体へ適用されているマグネタイト (Fe_3O_4)^{4), 8)}の使用が多い。

マグネタイトのようなナノ粒子をナノファイバーに複合させる場合、ナノ粒子は分散媒やマトリックス中で凝集体を形成しやすく⁹⁾、これにより、ナノファイバーの強度が低くなるという報告もあり¹⁰⁾、マグネタイトの凝集体形成を抑制することが重要である。筆者らは、表面処

理剤にオレイン酸を用いることで、マグネタイトの凝集体形成を抑制することが可能であり、マグネタイト添加によるナノファイバーの強度低下を抑制できることを報告している¹¹⁾。

これまでのナノ粒子添加ナノファイバーの機械的特性評価に関する研究においては、ナノファイバーを一方に配向性を持って積層させた配向ナノファイバーシート (以後配向シートと称する) やナノファイバーに配向性を持たせずに積層させたランダムナノファイバー不織布 (以後ランダム不織布と称する) の機械的特性評価に関する報告があり、いずれにおいても複合させるナノ粒子の添加量が多くなることで低い強度を示すことが報告されている^{10), 12), 13)}。しかし、詳細な破壊機構は明らかになっておらず、これらを構成するナノファイバー単繊維の機械的特性も含めて評価をする必要がある。

単繊維の機械的特性評価として、筆者らは、PLA ナノファイバー単繊維の引張試験を実現するため、単繊維を直接紡糸する方法を開発しており¹⁴⁾、本手法をマグネタイト複合ナノファイバー単繊維の引張試験に適用することが可能である。

そこで本研究では、PLA ナノファイバー単繊維とマグネタイト/PLA ナノファイバー単繊維、およびこれらを用いた配向シートおよびランダム不織布をエレクトロスピン

[†] 原稿受理 平成30年1月23日 Received Jan. 23, 2018 ©2018 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 同志社大学 生命医科学部医工学科 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

** 学生会員 同志社大学大学院 〒610-0394 京田辺市多々羅都谷
Dept. of Biomed. Eng., Doshisha Univ., Tatara-miyakodani, Kyotanabe, 610-0394.

ニング法により紡糸し, 引張試験により, マグネタイト/PLA ナノファイバーの機械的特性を明らかにした。

2 供試材および実験方法

2・1 供試材

ポリマー材料として PLA (PLLA, Revode190, 浙江海正生物材料) の樹脂ペレットを用い, PLA を溶解させるためにジクロロメタン (DCM) を, 溶液の導電性を高めるためにジメチルホルムアミド (DMF) を用いた。複合ナノ粒子にはマグネタイト (Fe_3O_4 , 平均粒子径: 170 nm, 戸田工業) を用い, 表面処理にはオレイン酸を用いた。

2・2 溶液作製方法

PLA のポリマー濃度を 10 wt. %, DCM と DMF の比率は 8:2 とし, マグネタイトの濃度は PLA に対して 10 wt. %, 20 wt. % および 30 wt. % の 3 種類とした。以後, PLA ナノファイバーを PLA, それぞれの添加量のマグネタイト/PLA ナノファイバーを 10 wt. %, 20 wt. % および 30 wt. % と称し, 表面処理を施したマグネタイトを添加したナノファイバーを Treated, 表面処理を施していないマグネタイトを添加したナノファイバーを Untreated と称する。PLA ナノファイバーのポリマー溶液は, 樹脂ペレットを DCM 中で攪拌し, スラリー状とした後に DMF を添加, 再度攪拌しポリマー溶液を作製した。マグネタイト/PLA ナノファイバーのポリマー溶液は, DCM 中で PLA 樹脂ペレットを攪拌したものと DCM 中でマグネタイト (Treated の場合は, マグネタイトに対して 14 wt. % のオレイン酸を添加) を超音波攪拌 (28 Hz と 45 Hz と 100 Hz の条件下で, 各 3 min) したものを混合させ, DMF を添加後, 再度同一条件の超音波攪拌を施すことで作製した。

2・3 エレクトロスピンニング法によるナノファイバー紡糸

ナノファイバーの紡糸にはエレクトロスピンニングユニット (NANON, MECC) を使用した。印加電圧を 16 kV, 紡糸距離 150 mm, シリンジ送り速度を 1 ml/h とし, 温度 $25 \pm 3^\circ\text{C}$, 湿度 $25 \pm 5\%$ の環境下でナノファイバーを紡糸した。

単繊維の紡糸には, Fig. 1 に示すように, 20 mm 離し 3 V の電位差を与えた銅板 2 枚をターゲットとして用いる方法を用いた。本方法により, 銅板間にブリッジしたナノファイバーを創製することが可能である¹⁴⁾。

Fig. 2 に模式図を示すドラムコレクタの回転数を 50 rpm として紡糸したものをランダム不織布とし, 回転数を 1500 rpm, 2000 rpm, 2500 rpm, 3000 rpm の 4 種類で紡糸したものを配向シートとした。紡糸したナノファイバーは走査型電子顕微鏡 (SEM, JSM-6390LT, 日本電子) により観察し, 任意の位置において $18\ \mu\text{m} \times 26\ \mu\text{m}$ 内に存在するナノファイバーがドラムコレクタの回転方向 (SEM 観察結果などの上下方向) から傾いている角度から PLA および Treated の配向度を算出した。また, SEM 観察画像からナノファイバー中のマグネタイトの凝集体の大きさ (以後クラスター径と称する) を測定した。

2・4 引張試験

2・4・1 単繊維 試験機には, ナノスケール引張試験機 (Nanotensile, Hysitron) を用い, Fig. 3 に示すような, アルミニウムに OHP フィルム (PET, 厚さ: 0.1 mm) を接着したタブに, 2・3 節で示した方法により銅板間にブリッジしたナノファイバーを, 導電性テープで固定したものを試験片とした。試験直前に, OHP フィルム部分を切断し単繊維だけに荷重がかかるようにして, 引張変位速度 $5\ \mu\text{m/s}$ で引張試験を実施した。なお, 引張強度は, 単繊維の SEM 観察画像から算出した繊維径を用いて断面が円形であると仮定して算出した。

2・4・2 配向シート・ランダム不織布 ドラムコレクタの回転数を 50 rpm として紡糸したランダム不織布,

Fig. 1 Schematic drawing of electrospinning process for single nanofibers.

Fig. 2 Schematic drawing of electrospinning process for random and aligned nanofibers.

Fig. 3 Schematic drawing of tensile test specimen for a single nanofiber.

回転数2000 rpmで紡糸したPLA, TreatedおよびUntreatedの10 wt. %と20 wt. %, さらに回転数2500 rpmで紡糸したTreatedおよびUntreatedの30 wt. %の配向シートを試験片として用いた。試験片はFig. 4 (a) に示すようにアルミホイル上に紡糸したナノファイバーに OHP フィルムタブを貼り付けた後に打抜機でダンベル型に打ち抜き、OHP フィルムタブで固定して作製した。試験片形状はFig. 4 (b) に示すような形状となる。試験機には、小型卓上試験機 (EZ-graph, 島津製作所) を用い、荷重容量5 Nのロードセルにより荷重を計測し、引張速度0.017 mm/s (1 mm/min) の制御下で試験を行った。試験片を試験機治具に取り付けた後、試験片の OHP フィルムタブを切断し、配向シートやランダム不織布のみに荷重が負荷されるようにして試験を行った。試験片幅は、ユニバーサルズーム顕微鏡 (AZ100, Nikon) を用いて測定し、平行部5か所の平均値を用いた。試験片の実断面積は断面試料作製装置 (CP, SM-09010, 日本電子) により加工した配向シートやランダム不織布の断面をSEMにより観察し、ナノファイバーが占める割合を試験

Fig. 4 Tensile test specimen for aligned and nonwoven fabrics.

Fig. 5 SEM images of a single nanofiber.

片の外形断面積に乘じることで算出し、この値で荷重を除すことで公称応力を算出した。

3 実験結果および考察

3・1 ナノファイバーの形態観察

エレクトロスピンニング法によって紡糸した単繊維のSEM観察画像の一例をFig. 5に示す。Fig. 5 (b) のTreated 10 wt. %のナノファイバー単繊維において白く観察できるものがマグネタイトであり、マグネタイトが分散している複合ナノファイバー単繊維が創製できていることがわかる。

Treated 10 wt. %の配向シートのSEM観察結果をFig. 6に、これらから求めた配向度分布をFig. 7に示す。配向度の分布の80°から90°の存在確率が一番高いのは、ドラムコレクタの回転数が2000 rpmの時であった。他のマグネタイトの添加量においても、80°から90°の存在確率が一番高い回転数をナノファイバーが最も配向する回転数と定義した。10 wt. %では、2000 rpmが最も配向しており、PLA, 20 wt. %においても同様に2000 rpmが

Fig. 6 SEM images of Treated 10 wt. % aligned fabric.

Fig. 7 Orientation angle of Treated 10 wt. % aligned fabric.

最も配向していたのに対して, 30 wt. %の場合だけは, 2500 rpm の時に最も配向した. マグネタイトの添加量が多くなることにより溶液の粘度が高くなった結果, 大きなテイラーコーンを形成し, 溶液の噴出状態が不安定になり¹⁵⁾, 高配向度のナノファイバーを紡糸するためには, 30 wt. %においては, PLA, 10 wt. %および 20 wt. %と比べてより高いドラムコレクタの回転数が必要であったと考えられる.

PLA と Treated 10 wt. %, Treated 20 wt. %, Treated 30wt. %のランダム不織布の SEM 観察画像を Fig. 8 に, これらおよび各マグネタイト添加量の Untreated の SEM 観察結果 (図は省略) から求めたマグネタイトのクラスター径分布およびクラスター径の平均値 $\pm$ 標準偏差を Fig. 9 に示す. クラスター径分布にお

Fig. 8 SEM images of nonwoven fabric.

Fig. 9 Distribution of cluster diameter of nonwoven fabrics.

いて, Treated の方が Untreated に比べてクラスター径の小さいものが多い傾向があり, 20 wt. %においては, クラスター径の平均値も大きな違いが見られた. これは, 表面処理剤であるオレイン酸によりマグネタイト表面へカルボキシル基が付与され, これにより粒子間の相互作用が抑えられクラスターの形成を抑制できたためであると考えられる¹⁶⁾. なお, 結果は省略するが, 配向シートにおいても同様に, Treated, Untreated とともにマグネタイトの添加量が多くなるにつれ, クラスター径の大きい分布が多くなる傾向が見られた.

3・2 引張試験

3・2・1 単繊維 単繊維引張試験の結果をワイブル分布として Fig. 10 に, 引張強度の平均値 $\pm$ 標準偏差を Fig. 11 に示す. Treated, Untreated とともに, マグネタイトの添加量が多くなると低い強度を示す傾向が見られた. Treated 10 wt. %と Treated 20 wt. %の平均引張強度はそれぞれ PLA から 39 %, 32 %の低下率であったのに対して, Untreated 10 wt. %と Untreated 20 wt. %の強度低下率は 65 %と 69 %となり強度低下率は Treated よりも Untreated の方が大きくなった. これは前節に示したようにマグネ

Fig. 10 Weibull plot for tensile strengths of single nanofiber at different contents of magnetite.

Fig. 11 Tensile strengths of single nanofiber. (N = 10, mean $\pm$ S. D.)

タイトにオレイン酸処理を施したことでクラスター形成を抑制でき、これにより PLA ナノファイバーの強度低下を抑制できたためであると考えられる。なお、本研究における引張強度には PLA の結晶化度が影響することも考えられる。PLA の結晶化度については、添加材が結晶核剤の役割を果たして結晶化が促進されるという報告¹⁷⁾や、逆に結晶化を阻害する役割になるという報告¹⁸⁾、さらには、大きな影響は見られない¹⁹⁾という報告など様々な報告が存在する。今後、マグネタイトの添加が PLA の結晶化度に及ぼす影響についても検討し、引張強度との関係を明らかにすることも重要であると考えられる。

3・2・2 配向シート・ランダム不織布 配向シートの引張試験により得られた PLA および Treated の応力-変位曲線の一例を Fig. 12 に、PLA 単体、Treated と Untreated すべての配向シートに対する引張強度の平均値±標準偏差を Fig. 13 に示す。高い初期勾配を有する領域で弾性変形した後、勾配が大きく変化し緩やかになっている部分では塑性変形しているものと考えられる。また、マグネタイトを添加することで破断時の変位量が PLA よりも小さくなるものの、Treated 10 wt. %にお

いては、PLA と同等の強度を示した。Treated, Untreated とともに、マグネタイトの添加量が多くなると低い引張強度を示し、20 wt. %の添加量までは Treated の方が Untreated よりも高い強度を示した。引張試験前後に、ナノファイバーの繊維径分布を測定した結果を Fig. 14 に示す。引張試験後に繊維径の小さい分布が多くなる傾向が見られることから、ナノファイバーが引張試験の過程で塑性変形し、繊維直径が小さくなっていることがわかる。ランダム不織布の引張試験により得られた Treated 10 wt. %の応力-変位曲線の一例を Fig. 15 に、Fig. 15 の応力-変位曲線の上に示した(a)引張試験前、(b)弾性域内、(c)塑性域内および(d)引張試験後の各点においてランダム不織布を SEM を用いて観察した結果を Fig. 16 に示す。引張試験の過程で、ナノファイバーが徐々に荷重軸方向に配向していくと同時に繊維径が小さくなっていることが観察できた。一方、配向せずに曲線を描いたままのナノファイバーも存在していた。Fig. 14 に示したように、配向シートの引張試験において、引張荷重により塑性変形し繊維径が小さくなっていた。ここで示したランダム不織布においても、ナノファイ

Fig. 12 Stress-displacement curves of PLA and Treated aligned fabric.

Fig. 13 Tensile strengths of aligned fabric. (N = 5, mean ± S. D.)

Fig. 14 Distribution of fiber diameter of Treated 10 wt. % aligned fabric before and after tensile test.

Fig. 15 Stress-displacement curves of Treated 10 wt. % nonwoven fabric.

バーが引張試験の過程で、荷重軸方向に配向していくとともに、塑性変形し、繊維径が小さくなっていると考えられる。

PLA 単体, Treated, Untreated のすべてのランダム不織布に対する引張強度の平均値 $\pm$ 標準偏差を Fig. 17 に示す。Treated, Untreated とともに、マグネタイトの添加量が多くなると低い強度を示し、Treated の方が Untreated よりも高い強度を示す傾向が見られた。また、PLA 単体, Treated, Untreated のすべての引張強度は、Fig. 13 に示した配向シートの引張強度と比べると大幅に低い値を示した。Fig. 4 に示したように、本研究で用いた試験片のゲージ部は長手方向に長いため、ランダム不織布においては、構成するほとんどの単繊維がチャック間でつながっていない。ランダム不織布においてナノファイバーがランダムに配向していると仮定して、ゲージ長さとして試験片幅からチャック間で連続しているナノファイバーの数を幾何学的に求めるとその割合は 6 %程度となる。もし仮にこれらのナノファイバーだけが荷重を分担している、すなわちこれらのナノファイバーの断面積だけから、相当する単繊維の強度を算出すると、その値は Fig. 11 に示した単繊維の引張強度よりも大幅に高い

値 300 ~ 800 MPa を示す。この理由は、PCL のランダム不織布の引張試験において、引張試験の過程でナノファイバー同士の結合による相互作用が荷重を分担することが報告されているため²⁰⁾、本研究においてもナノファイバーが複数の交点で他のナノファイバーと結合し、そのようなナノファイバーが引張試験の過程で荷重を分担していたと考えられる。ランダム不織布の引張試験においては、ナノファイバーが引張試験の過程で、荷重軸方向に配向していく過程でこれらの部分が破断し、その結果、Fig. 16 の SEM 画像に示したような配向せずに曲線を描いたままのナノファイバーを形成したものと考えられる。

4 結 言

本研究では、PLA ナノファイバー単繊維とマグネタイト/PLA ナノファイバー単繊維、およびこれらを用いた配向シートおよびランダム不織布をエレクトロスピンング法により紡糸し、引張試験により、マグネタイト/PLA ナノファイバーの機械的特性を明らかにした。以下に得られた知見を示す。

1. 配向度 80 °から 90 °の分布が最も大きい配向シートは、ドラムコレクタの回転数を 2000 rpm 以上とすることで創製できた。また、マグネタイトの添加量が多い場合は、高い配向度を有する配向シートを紡糸するためにはドラムコレクタの回転数をより高くする必要がある。
2. PLA ナノファイバーに添加するマグネタイトにオレイン酸処理を施すことで、クラスターの形成を抑制することが可能であり、PLA ナノファイバーの強度低下を抑制することができる。
3. ランダム不織布においては、単繊維の強度だけでなくナノファイバー同士の交点での結合が強度に大きく寄与している。

参 考 文 献

- 1) J. Beik, Z. Abed, F. S. Ghoreishi, S. Hosseini-nami, S. Mehrzadi, A. Shakeri-zadeh and S. K. Kamrava, "Nanotechnology in hyperthermia cancer therapy: from fundamental principles to advanced applications", *Journal of Controlled Release*, Vol.235, pp.205-221 (2016).
- 2) T. C. Lin, F. H. Lin and J. C. Lin, "In vitro feasibility study of the use of a magnetic electrospun chitosan nanofiber composite for hyperthermia treatment of tumor cells", *Acta Biomaterialia*, Vol.8, No.7, pp.2704-2711 (2012).
- 3) G. Lv, F. He, X. Wang, F. Gao, G. Zhang, T. Wang, H. Jiang, C. Wu, D. Guo, X. Li, B. Chen and Z. Gu, "Novel nanocomposite of nano Fe_3O_4 and polylactide nanofibers for application in drug uptake and induction of cell death of leukemia cancer cells", *Langmuir*, Vol.24, No.5, pp.2151-2156 (2008).
- 4) L. Hosseini, K. Mahboobnia and M. Irani, "Fabrication of PLA/MWCNT/ Fe_3O_4 composite nanofibers for leukemia cancer cells", *International Journal of*

Fig. 16 SEM images of tensile specimen of Treated 10 wt. % observed at each point shown in Fig. 15.

Fig. 17 Tensile strengths of nonwoven fabric. (N = 5, mean $\pm$ S. D.)

- Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, Vol.65, No.4, pp.176-182 (2016).
- 5) Y. J. Kim, M. Ebara and T. Aoyagi, "A smart hyperthermia nanofiber with switchable drug release for inducing cancer apoptosis", *Advanced Functional Materials*, Vol.23, No.46, pp.5753-5761 (2013).
- 6) R. E. Conn, J. J. Kolstad, J. F. Borzelleca, D. S. Dixler, L. J. Filer Jr, B. N. Ladu Jr and M. W. Pariza, "Safety assessment of polylactide (PLA) for use as a food-contact polymer", *Food and Chemical Toxicology*, Vol.33, No.4, pp.273-283 (1995).
- 7) N. Kawashima, "A development of polylactic acid as bio-based polymers", *Journal of Synthetic Organic Chemistry*, Vol.61, No.5, pp.496-505 (2003).
- 8) Y. Wu, Y. Wang, G. Luo and Y. Dai, "In situ preparation of magnetic Fe₃O₄-chitosan nanoparticles for lipase immobilization by cross-linking and oxidation in aqueous solution", *Bioresource Technology*, Vol.100, No.14, pp.3459-3464 (2009).
- 9) A. Dhawan and V. Sharma, "Toxicity assessment of nanomaterials: methods and challenges", *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol.398, pp.589-605 (2010).
- 10) R. K. Singh, K. D. Patel, J. H. Lee, E. J. Lee, J. H. Kim, T. H. Kim and H. W. Kim, "Potential of magnetic nanofiber scaffolds with mechanical and biological properties applicable for bone regeneration", *Plos One*, Vol.9, No.4, e91584 (2014).
- 11) K. Tanaka, T. Okada, Y. Motohashi and T. Katayama, "Fabrication of magnetite/PLA composite nanofiber sheet and evaluation of its mechanical properties", *WIT Transactions on Engineering Sciences*, Vol.116, pp.265-272 (2017).
- 12) S. Shao, S. Zhou, L. Li, J. Li, C. Luo, J. Wang, X. Li and J. Weng, "Osteoblast function on electrically conductive electrospun PLA/MWCNTs nanofibers", *Biomaterials*, Vol.32, No.11, pp.2821-2833 (2011).
- 13) M. Kouhi, M. P. Prabhakaran, M. Shamanian, M. Fathi, M. Morshed and S. Ramakrishna, "Electrospun PHBV nanofibers containing HA and bredigite nanoparticles: fabrication, characterization and evaluation of mechanical properties and bioactivity", *Composites Science and Technology*, Vol.121, pp.115-122 (2015).
- 14) K. Tanaka, Y. Minamiguchi and Y. Miyoshi, "Development of an electrospinning method for the tensile testing of single nanofibers", *WIT Transactions on the Built Environment*, Vol.112, pp.177-184 (2010).
- 15) J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris and N. C. B. Tan, "The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles", *Polymer*, Vol.42, pp.261-272 (2001).
- 16) K. Nakatsuka and J. Shimoizaka, "Preparation of magnetic fluid and its application", *The Iron and Steel Institute of Japan*, Vol.73, No.1, pp.55-63 (1987).
- 17) A. M. Harris and E. C. Lee, "Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity", *Applied Polymer Science*, Vol.107, No.4, pp.2246-2255 (2008).
- 18) G. Y. Liao, X. P. Zhou, L. Chen, X. Y. Zeng, X. L. Xie and Y. W. Mai, "Electrospun aligned PLLA/PCL/functionalised multiwalled carbon nanotube composite fibrous membranes and their bio/mechanical properties", *Composites Science and Technology*, Vol.72, pp.248-255 (2012).
- 19) K. Tanaka, T. Shiga and T. Katayama, "Fabrication of Hydroxyapatite/PLA composite nanofibers and effect of surface treatment of hydroxyapatite on their mechanical properties and dispersion", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, Vol.67, No.2, pp.291-298 (2018).
- 20) C. D. Gaudio, E. Ercolani, F. Nanni and A. Bianco, "Assessment of poly (ϵ -caprolactone)/poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) blends processed by solvent casting and electrospinning", *Materials Science and Engineering A*, Vol.528, pp.1764-1772 (2011).