

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760596

研究課題名(和文) 溶融静電紡糸におけるテーラーコーン内部での繊維形成機構の解明

研究課題名(英文) Elucidation of the fiber formation mechanism from the Taylor-cone in the melt-electrospinning

研究代表者

島田 直樹 (SHIMADA, NAOKI)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：10545007

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：溶融静電紡糸過程での繊維形成源は、高電圧の存在下で溶融体表面に形成されるテーラーコーンである。テーラーコーンからの微細繊維形成機構を明らかにするため、本研究では、各種高分子ブレンド材料からの繊維形成を試みた。その結果、テーラーコーン内部および繊維内部で微細な海島構造を形成し、繊維作製後一成分を除去することにより、平均繊維径200nmのナノファイバーが形成出来た。また、テーラーコーンから紡出直後の紡糸空間の温度制御を行うことにより、繊維の更なる細径化が可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Fiber-forming source in the melt-electrospinning process is a Taylor-cone which is formed on the melt surface in the presence of high voltage. In this study, we were trying to clarify the fine fiber formation mechanism from the Taylor-cone by using a laser melt-electrospinning system equipped with the scan-type CO2 laser beam melting device. Using the system, nanofibers were produced from various polymer blend materials. Furthermore, morphologies of the melt-electrospun fibers were investigated. The following conclusions are obtained: 1. inside structure of the Taylor-cone is affected on the diameter of melt-electrospun fibers. 2. diameter of the melt-electrospun fibers decreases with increasing temperature of spinning space.

研究分野：化学

キーワード：ナノファイバー エレクトロスピング レーザ 繊維材料

1. 研究開始当初の背景

ナノ繊維は、その高い比表面積のために新材料として注目されており、その作製技術として溶媒型静電紡糸法がある。この方法により、種々の汎用高分子から繊維径 200~300nm 程度のナノ繊維が作製できるが、この方法には、溶媒に関する諸問題およびエンブレからのナノ繊維作製の困難性がある。このため、これらの問題を解決出来る熔融静電紡糸法の開発が強く求められている。近年、この方法に関する研究が活発化し、申請者らの論文の他、いくつかの文献 (Polymer、51、4140-4144 (2010) 等) および特許も公表されるようになってきた。

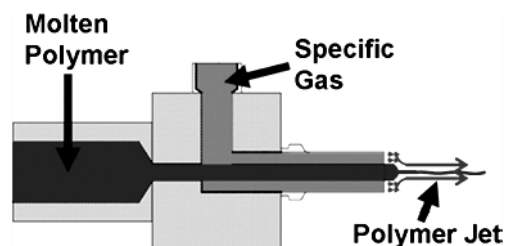


図1 一般的な熔融静電紡糸装置

諸外国で開発された熔融静電紡糸法は、高分子融液をあらかじめ容器に用意し、それに取り付けられた一つの金属ノズルとコレクター間に高電圧を印加してナノ繊維を作製する方法である (図1 参照)。このノズル先端に形成されるテーラーコーンの形態は、ノズル形状の幾何をも反映するため不明瞭であり、また、融液の自由表面に形成されるテーラーコーンに関する研究はなされていない。

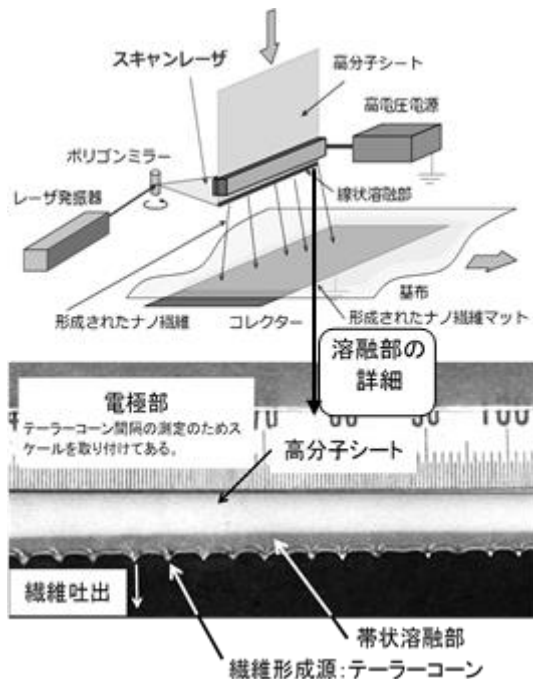


図2 開発した開発した帯状レーザー熔融静電紡糸装置と繊維形成過程

申請者らは、図2に示す帯状レーザー光線を用いた熔融静電紡糸装置を開発した。その装置

の機構は、レーザー光をスキャンさせて高分子シートに帯状熔融部を形成し、そこに高電圧を作用させて複数のテーラーコーンを出現させ、そこから繊維を吐出させるものである。本装置の使用により、単一成分の紡糸試料からは平均繊維径 800nm 程度のナノ繊維が得られるが、ナノサイズ効果が発現する平均繊維径 (200nm 程度) を持つナノ繊維は得られていない。これは、熔融部に形成される繊維形成源であるテーラーコーンに関する研究が十分なされていないためである。テーラーコーンの形態を支配する因子として、材料の物性因子 (熔融粘度、伸張粘度、表面張力、および高分子材料の電気特性 (誘電率、電荷保持量など)) と紡糸条件因子 (試料形態因子を含む) があり、先ず予備実験として、紡糸条件因子について単一成分を持つシート状紡糸試料を用いて検討した。

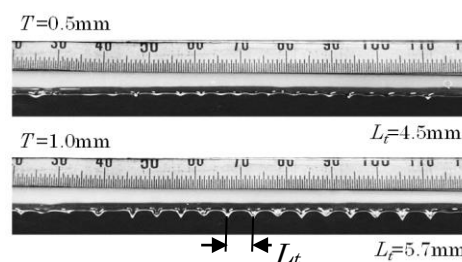


図3 繊維形成源であるテーラーコーンの間隔  $L_t$  に及ぼすシート厚さ ( $T$ ) の効果

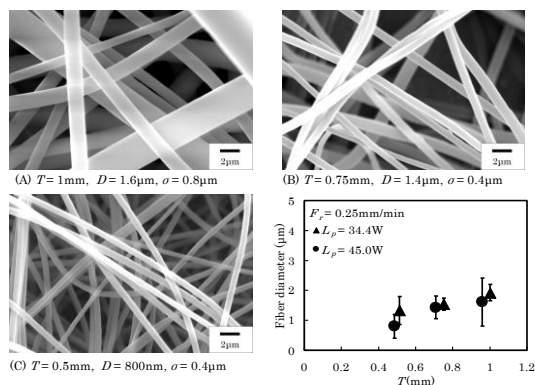


図4 シート厚さ ( $T$ ) が繊維径 ( $D$ ) に及ぼす影響

図3は、シート試料厚さ  $T$  がテーラーコーン間隔  $L_t$  に及ぼす影響を示す。  $T$  の増加に伴いテーラーコーンが発達し、  $L_t$  が大きくなるのが分かる。図4は、  $T$  が繊維径  $D$  に及ぼす影響を示す。  $T$  が小さい方が繊維径は小さい。これらの結果から、テーラーコーンの形態と繊維径に相関性があることが分かる。また、繊維形成に伴うテーラーコーンの温度変化をサーモグラフィーで測定した結果、テーラーコーンの付け根部分において、繊維吐出に伴い、非常に大きな温度変動が生じていることが分かった。

さらに、繊維形成機構を解明するため、テーラーコーン内部を観察したが、熔融部分の構

造が均一であるため、明確にできなかった。

## 2. 研究の目的

予備実験を進展させ、非相溶高分子ブレンド材料を紡糸試料として用いて、その後、形成されたテーラーコーンの内部を観察することで、材料の物性因子が繊維形成に伴うテーラーコーンの外部形態およびその内部の融液の変形過程に及ぼす影響を明らかにする。得られた知見を基に、テーラーコーンからの微細繊維形成機構を解明する。

## 3. 研究の方法

テーラーコーンからの微細繊維形成機構を解明するために、高分子ブレンド材料を紡糸試料として用いて、材料の物性因子が繊維形成に及ぼす影響を検討した。具体的には、紡糸試料として汎用熱可塑性高分子であるポリL乳酸 (PLLA) およびポリプロピレン (PP) を使用した。PLLA と PP とを HAAKE 社製 MiniLab を用いて溶融混練して任意のブレンド比を有するブレンドシートを作製し、そのシートから紡糸を行うことで、ブレンド構造が繊維形態に及ぼす影響を調べた。

同様に、汎用熱可塑性高分子である EVOH と、エンジニアリングプラスチックであるポリフェニレンスルフィド (PPS) を使用した。PPS は乳鉢の使用により粉碎し、任意の粒径を持つ微粉末を得た。この微粉末を有機溶剤 (イソプロパノール/水) に溶解した EVOH に投入し、任意のブレンド比を有するブレンドシートをキャスト法により作製し、そのシートから紡糸を行うことで、ブレンド構造が繊維形態に及ぼす影響を調べた。

また、高分子ブレンド材料以外的高分子シート材料からの微細繊維形成を行うために、均一成分子の高分子シート材料を紡糸試料として用いて、材料の物性因子が、繊維形成に及ぼす影響を検討した。具体的には、紡糸試料としてエンジニアリングプラスチックであるポリブチレンテレフタレート (PBT) を使用した。PBT はメルトフローレート (MFR) の大きく異なる3種類のペレットを使用し、熱プレスにより作製したシートから紡糸を行うことで、高分子シートの溶融粘度および紡糸条件が繊維形態に及ぼす影響を調べた。

## 4. 研究成果

(1) PLLA/PP ブレンド材料からの繊維形成  
PLLA と PP とのブレンドシートから得られた繊維は、PP 単一成分子の高分子シートから得られた繊維 (平均繊維径  $5.48 \mu\text{m}$ ) 単体と比較して細い平均繊維径を有している (平均繊維径  $3.40 \sim 4.54 \mu\text{m}$ ) ことが分かったが、PLLA 体積含有率が繊維径に及ぼす影響は殆ど見られなかった (図5および図6参照)。しかし、ブレンドシートから得られた繊維から PLLA 成分のみをクロロホルムにより除去し、PP 成分のみを観察したところ、PLLA 体積含有率が 60vol%以上の場合において、PLLA 体

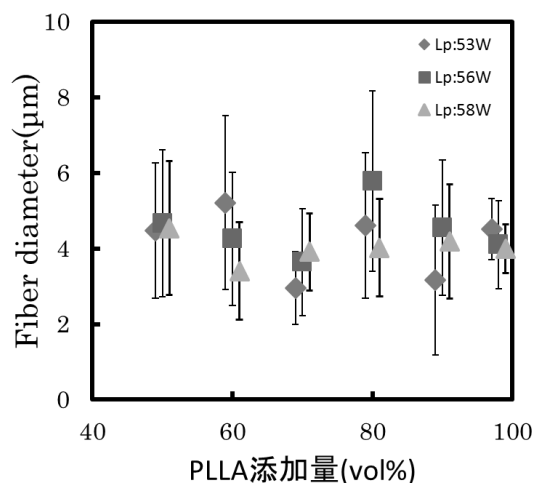


図5 PLLA 体積含有率が繊維径に及ぼす影響 (PLLA 成分除去前)

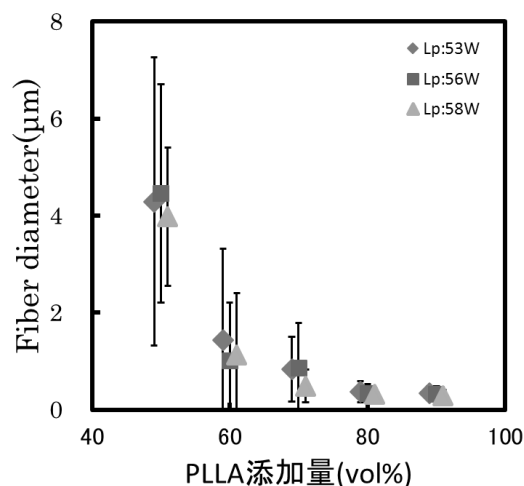


図6 PLLA 体積含有率が繊維径に及ぼす影響 (PLLA 成分除去後)

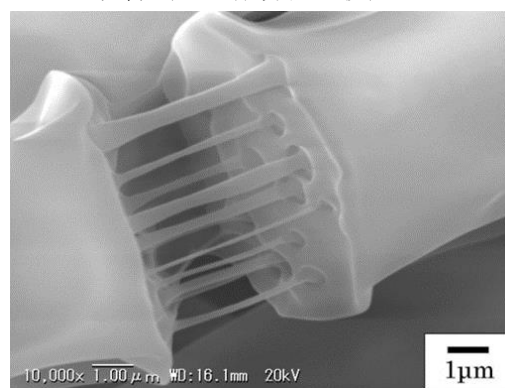


図7 PLLA/PP 繊維断面

積含有率の増加に伴い PP 繊維径が急激に減少する (PLLA 体積含有率 50vol%: 平均繊維径  $3.98 \mu\text{m}$ , PLLA 体積含有率 90vol%: 平均繊維径  $0.28 \mu\text{m}$ ) ことが分かった。これは、PLLA の体積含有率が 60vol%以上の場合にはテーラーコーンおよび紡出された繊維内部で PP を島、PLLA を海とする海島構造繊維が形成されたためだと考えられる。これは繊維断面の

観察結果からも示唆された (図7参照)。次に、材料の物性因子が繊維形成に及ぼす影響をより明らかにするため、PPのMelt indexが繊維形成に及ぼす影響を検討した。PLLA体積含有率が50vol%の場合、Melt indexの増加に伴い繊維径は大きくなった (図8参照)。これは、Melt indexが大きい場合は高分子融液の溶融粘度が小さいため溶融した試料が流れやすく、テーラーコーン部に電荷が蓄積されにくくなったためだと考えられる。

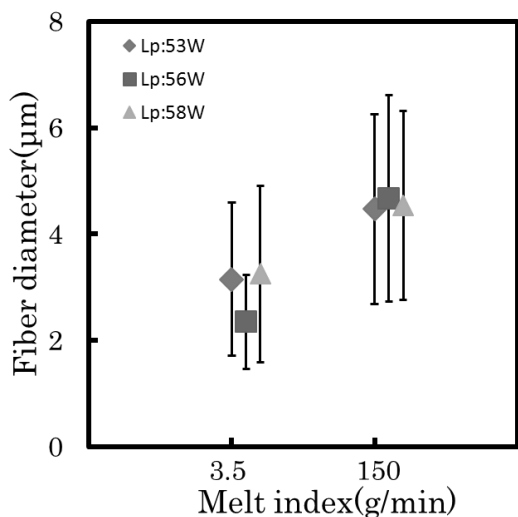


図8 PPのMelt indexが繊維径に及ぼす影響

(2) EVOH/PPSブレンド材料からの繊維形成  
上記の PLLA をエチレンビニルアルコール共重合体 (EVOH) に、PP をエンプラ微粉末 (ポリフェニレンスルフィドおよび) に変えて任意のブレンド比を有するブレンドシートを作製し、そのシートからの紡糸を行った。その結果、PLLA と PP とのブレンドシートにおける結果と同様に、EVOH 体積含有率が繊維径に及ぼす影響は殆ど見られなかった (平均繊維径 1.7~2.7 μm) (図9参照)。EVOH と PPS とのブレンドシートから得られた繊維から EVOH 成分のみをジメチルスルホキシドにより除去し、PPS 成分のみを観察したところ、EVOH の含有量が小さい場合でも繊維径が非常に小さくなり、また、EVOH 体積含有率の増

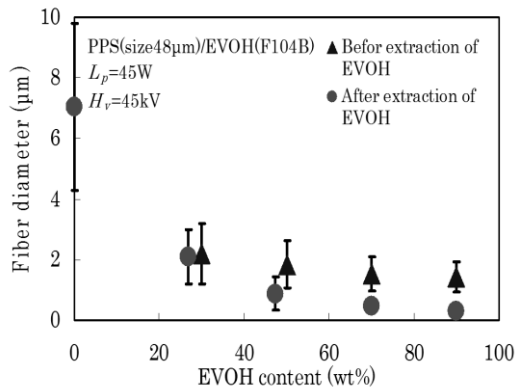


図9 EVOH含有率が繊維径に及ぼす影響

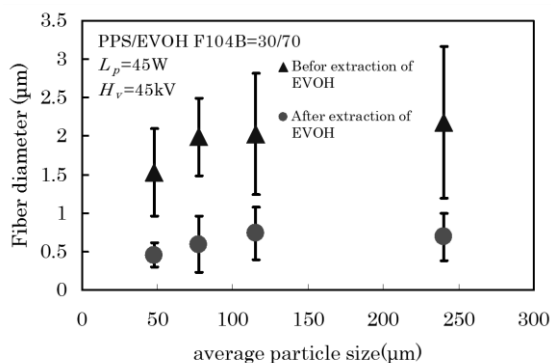


図10 PPS粒子径が繊維径に及ぼす影響

加に伴い PPS 繊維径がより減少する (EVOH 体積含有率 0vol%: 平均繊維径 5.2 μm, 25vol%: 平均繊維径 1.6 μm, 50vol%: 平均繊維径 1.2 μm, 70vol%: 平均繊維径 0.4 μm, 90vol%: 平均繊維径 0.2 μm) ことが分かった。これは PPS の粒子径が小さいためブレンドシート内部で海島構造を形成しやすく、EVOH 成分から PPS 成分にせん断応力が作用しやすいためだと考えられる。これは PPS 粒子径が繊維径に及ぼす影響からも示唆された (図10参照)。

### (3) PBTからの繊維形成

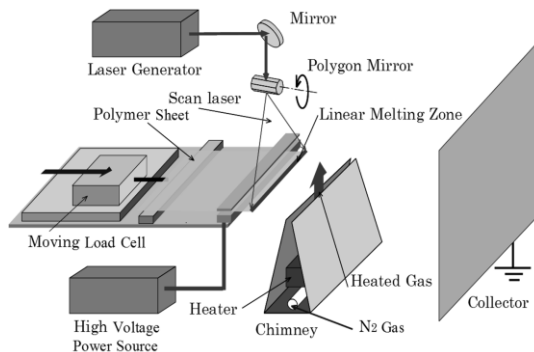


図11 開発したレーザ溶融静電紡糸装置略図

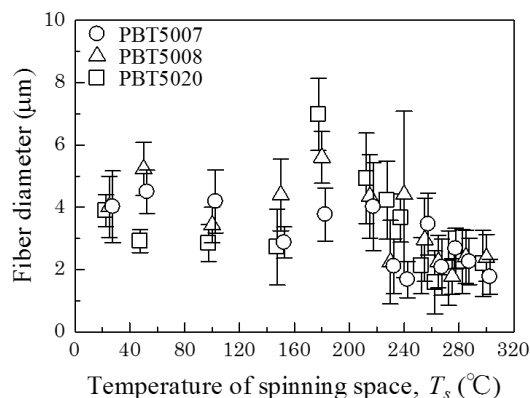


図12 紡糸空間温度およびMFRが繊維径に及ぼす影響

(1) および (2) の結果から、高分子ブレンド材料では、テーラーコーン内部および繊維内部で海島構造を形成することにより、平均繊維径 1 μm 以下のナノファイバーが形成出

来ることが明らかとなった。しかし、更なる繊維の細径化を果すために、テーラーコーンから紡出直後の繊維に着目した。繊維がテーラーコーンから飛翔する際、その比表面積は急激に大きくなるため熱が散逸し、繊維の温度は急激に低下する。これにより繊維が固化するため、溶媒型静電紡糸法と比較して十分な繊維の細化がなされない。そこで、テーラーコーンから紡出直後の紡糸空間の温度制御が可能な紡糸装置を開発し、PBT 繊維の細径化を試みた (図 1 1 参照)。

紡糸空間の温度を PBT の融点 (224°C) より高くすることで繊維径が小さくなり、また、紡糸空間温度の上昇に伴い繊維径は小さくなった (図 1 2 参照)。それぞれの PBT において得られた最も小さな平均繊維径およびその紡糸条件は、PBT5020 (MFR= 12g/10min、250°C) で  $D = 1.59 \mu\text{m}$ 、 $\sigma = 1.01 \mu\text{m}$  (紡糸空間温度: 260°C)、PBT5008 (MFR= 62g/10min、250°C) で  $D = 1.78 \mu\text{m}$ 、 $\sigma = 0.57 \mu\text{m}$  (紡糸空間温度: 275°C)、PBT5007 (MFR= 175g/10min、250°C) で  $D = 1.68 \mu\text{m}$ 、 $\sigma = 0.58 \mu\text{m}$  (紡糸空間温度: 240°C) であった。この結果より、MFR が繊維径に及ぼす影響は見られなかったが、MFR の大きな PBT では繊維形成源であるテーラーコーンの数が増加し、繊維の紡出量が增多することが分かった。

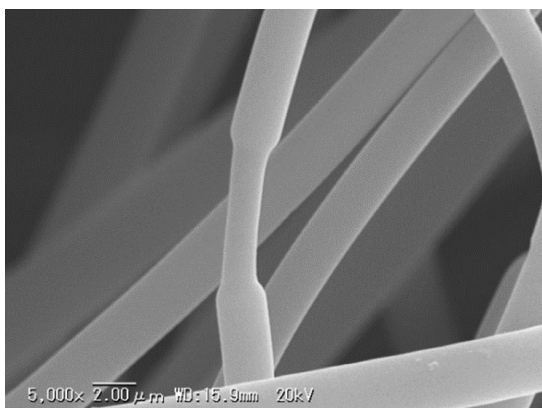


図 1 3 PBT の融点以上の紡糸空間温度で得られた PBT 繊維

PBT の融点以上の紡糸空間温度で繊維を形成した場合、紡出された繊維においてネックが確認された (図 1 3 参照)。さらにこのネックは紡糸空間温度: 230°C~255°Cにおいて多く確認された。紡糸空間温度が 260°C以上の場合、繊維径はほぼ同じであることから、紡糸空間温度の上昇に伴う繊維径の減少は、ネック延伸により生じたと考えられる。

#### (4) まとめ

溶融静電紡糸法におけるテーラーコーンからの微細繊維形成機構を明らかにするため、各種高分子ブレンド材料からの繊維形成を試みた。その結果、テーラーコーン内部および繊維内部で微細な海島構造を形成し、繊維作製後一成分を除去することにより、平均繊維

径 200nm のナノファイバーが形成出来た。また、テーラーコーンから紡出直後の紡糸空間の温度制御を行うことにより、繊維の更なる細径化が可能であることが明らかとなった。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① N. Shimada、N. Ogata、K. Nakane、Poly(butylene terephthalate) fibers produced by Laser melt-electrospinning、Proceedings of the International Symposium on Fiber Science and Technology 2014、査読無 (2014)
- ② 早乙女俊樹、島田直樹、小形信男、レーザ溶融エレクトロスピング法による極細繊維作製技術、レーザ加工学会講演論文集、査読無 (2013)
- ③ N. Shimada、K. Nakane、T. Ogihara、N. Ogata、Laser Melt-electrospinning of Poly(butylene terephthalate)、Proceedings of the 42nd Textile Research Symposium、査読無 (2013)
- ④ 早乙女俊樹、島田直樹、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法によるナノファイバーの作製、レーザ加工学会誌、査読無、20、63-65 (2013)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 島田直樹、中根幸治、小形信男、炭酸ガスレーザ溶融型静電紡糸法によるポリブチレンテレフタレート繊維の作製、第 62 回レオロジー討論会、2014 年 10 月、福井市地域交流プラザ (福井県・福井市)
- ② 柴田哲志、島田直樹、中根幸治、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法によるポリ乳酸/ポリカプロラクトン複合材料からの繊維形成、第 62 回レオロジー討論会、2014 年 10 月、福井市地域交流プラザ (福井県・福井市)
- ③ N. Shimada、H. Asai、K. Nakane and N. Ogata、Ultra-fine Poly(butylene terephthalate) fibers produced by laser melt-electrospinning、ISF 2014 Post Sympo、2014 年 10 月、福井大学 (福井県・福井市)
- ④ N. Shimada、N. Ogata、K. Nakane、Poly(butylene terephthalate) fibers produced by Laser melt-electrospinning、International Symposium on Fiber Science and Technology 2014、2014 年 9 月、東京ファッションタウンビル (東京都・江東区)
- ⑤ 島田直樹、柴田哲志、小形信男、中根幸治、レーザ溶融静電紡糸法によるポリ乳酸/ポリカプロラクトン繊維の作製、平成 26 年度繊維学会年次大会、2014 年 6 月、タワーホール船堀 (東京都・江戸川

区)

- ⑥ 島田直樹、レーザ溶融静電紡糸法を用いたナノ繊維マット量産技術の開発、大学発“選り抜きバイオセミナー”ライフイノベーションに貢献する最先端繊維研究、2014年3月、バイオインダストリー協会（東京都・中央区）
- ⑦ N. Shimada、K. Nakane、T. Ogihara、N. Ogata、Laser Melt-electrospinning of Poly(butylene terephthalate)、The 42nd Textile Research Symposium、2013年8月、富士教育センター（静岡県・御殿場市）
- ⑧ 島田直樹、尾関駿、山口新司、中根幸治、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法によるポリブチレンテレフタレート繊維の作製、平成25年度繊維学会年次大会、2013年6月、タワーホール船堀（東京都・江東区）
- ⑨ 早乙女俊樹、島田直樹、小形信男、レーザ溶融エレクトロスピンニング法による極細繊維作製技術、第79回レーザ加工学会講演会、2013年5月、関西大学（大阪府・吹田市）
- ⑩ 島田直樹、竹下友貴、山口新司、中根幸治、小形信男、レーザ溶融静電紡糸法による PLLA/PP 複合材料からの繊維形成、平成24年度繊維学会秋季研究発表会、2012年9月、福井大学（福井県・福井市）

〔産業財産権〕

○出願状況（計1件）

名称：不織布シート、細胞培養足場材、及び、不織布シートの製造方法

発明者：島田直樹、小形信男、西本邦夫、杉森優、上杉昭二、尾井政夫、延谷公昭

権利者：福井大学、サンスター（株）、日本毛織（株）

種類：特許

番号：特願2014-33225

出願年月日：2014年2月25日

国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

島田 直樹 (SHIMADA, Naoki)

福井大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：10545007

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し