

令和 3 年 6 月 25 日現在

機関番号：32608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K00796

研究課題名(和文) 綿の構造を模倣したバイオミメティック繊維の開発

研究課題名(英文) Development of biomimetic fiber mimicking cotton fiber structure

研究代表者

村瀬 浩貴 (Murase, Hiroki)

国立女子大学・家政学部・教授

研究者番号：60525509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：綿の優れた機能に対する階層構造の寄与を明らかにし、綿繊維の内部構造を模倣する新しい紡糸方法を開発することを目的として研究を実施した。内部に異種高分子を螺旋状に配置したフィラメントを自作し、FDM(Fused Deposition Modeling)型3Dプリンタの吐出機構を利用して繊維化する新しい方法を考案し実践したところ、綿繊維の同心円状多層構造に類似した構造を合成高分子で再現することに成功した。さらに、ノズル内の樹脂流動を観察することにより、この構造の形成には温度勾配下でのせん断流動の作用が重要であることを明らかにした。合わせて、放射光小角X線散乱による綿繊維の微細構造の解析も実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

綿は最も多く衣類に用いられる天然繊維であるが、世界の人口増加のペースに生産が追いついておらず将来の不足が懸念されている。合成繊維で綿を代替するための多くの研究が行われてきたが、綿の良さを再現するには至っていない。その原因として、綿の持つ複雑な高次構造を合成繊維では再現できていないことがあげられる。本研究によって、簡便な方法で綿の同心円多層構造を再現する手法を開発できたことは、合成高分子を用いたバイオミメティック繊維の研究に大きな貢献を果たしたと言える。また、本技術は繊維の開発にとどまらず、新規な生産方法として発展している3Dプリンタの技術にも新しい知見を提供した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to clarify the contribution of hierarchical structure to the excellent functions of a cotton fiber and to develop a new spinning method that mimics the internal structure of cotton fibers. We devised and practiced a new method of spinning filaments with heterogeneous polymers arranged in a spiral pattern, using the ejection mechanism of a FDM (Fused Deposition Modeling) 3D printer, and succeeded in reproducing a structure similar to the concentric multilayered structure of cotton fibers with synthetic polymers. We succeeded in reproducing a structure similar to the concentric multilayered structure of cotton fibers with synthetic polymers. Furthermore, by observing the resin flow in the nozzle, it was found that the shear flow under a temperature gradient is important for the formation of this structure. The microstructure of cotton fibers was also analyzed by synchrotron radiation small angle X-ray scattering.

研究分野：繊維工学

キーワード：バイオミメティック Additive manufacturing 3Dプリンティング 綿 繊維構造 流動誘起構造 放射光 SAXS

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

綿は世界の全繊維生産量の約 35%をしめ、最も多く使用されている天然繊維である。柔らかな肌触りと優れた吸湿性を示し、耐久性および取り扱い性に優れるため、肌着から外衣まで幅広く利用されている。しかしながら、現状の綿の生産量は世界人口の増加のペースに追いついておらず、将来の供給不足が懸念されている。合成繊維で綿を代替するための多くの研究が行われてきたが、綿の良さを再現するには至っていない。その原因として、綿の持つ複雑な階層的高次構造を合成繊維では再現できていないことがあげられる。

綿繊維の細胞壁では、太さ数 nm のフィブリル状結晶が繊維の長軸に対して約 35° の傾角で螺旋（らせん）を描くように配列している¹⁾。また、断面には同心円状の多層構造が存在する。さらに大きな構造として、綿繊維は中空かつ偏平な断面形状を持っており、一本の綿繊維は数十回～百数十回ねじれている。これに対して合成繊維では、結晶は基本的に繊維軸方向に配列し、綿に比較すれば均質な構造となっている。綿の優れた機能に対する繊維構造の寄与を明らかにし、綿の構造を再現する新しい紡糸方法を開発する必要がある。

2. 研究の目的

本研究は、大きく分けて以下の 2 つの目的を達成するために実施した。

(1) 綿繊維の微細構造を模倣した合成繊維の作製法の探索

綿繊維の内部構造を再現する新しい紡糸方法を開発することを本研究の目的とした。特に綿の細胞壁内部に存在する螺旋状の結晶配向を再現する方法を探索した。この試みが成功すれば、従来の合成繊維の製法では不可能であった螺旋状の分子配向を繊維内部に実現する技術として意義のあるものとなる。

(2) 綿繊維の詳細な構造解析

綿繊維の構造と物性の相関を解明することも重要である。綿の優れた性質がどのような構造に起因するかを明らかにできれば、綿の構造を模倣した繊維の開発指針となる。そこで、大型放射光 X 線散乱を用いて綿の細胞壁構造を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 綿繊維の微細構造を模倣した合成繊維の作製法の探索

綿繊維の螺旋状配向を模倣するために、熔融樹脂積層型 3D プリンタ (Fused Deposition Modeling 3D Printer, FDM-3D プリンタ) を利用することを着想した。FDM-3D プリンタは、直径 1.75~2.8mm の熱可塑性樹脂フィラメントを、ギアを用いて融点以上に加熱された金属製ノズルに押し込み、熔融した樹脂を直径 0.5mm 程度の小孔から吐出する機構となっている。この樹脂吐出機構を利用し、さらにフィラメントに工夫を施すことで、特殊な分子配列を持つ繊維を得ることが期待できる。図 1(a)のように、熱可塑性樹脂の芯に熱可塑性樹脂繊維束を巻き付けた後に、短時間の熱処理によって芯と繊維を融合させてフィラメントを作製する。熱処理は短時間であるため、得られたフィラメントの表層には螺旋配向が維持されている。この螺旋配向フィラメントを 3D プリンタのノズルに供給して吐出すると、図 1(b)のように螺旋配向が維持された状態で細繊維化され、さらに図 1(c)のように巻き取り装置で巻き取ることにより螺旋配向繊維が得られると考えた。

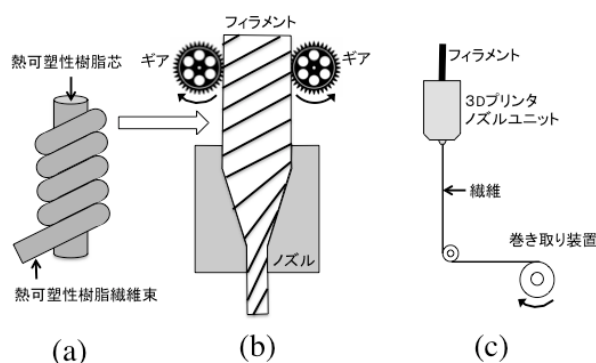


図 1. 螺旋配向したマイクロフィブリル構造を有する繊維の新規紡糸方法の模式図

(2)綿繊維の詳細な構造解析

綿の細胞壁内部には、I型と呼ばれる結晶構造を有するセルロースの繊維状結晶が存在する。綿細胞壁中でのセルロース結晶の構造を、大型放射光 X 線散乱を用いて詳細に明らかにすることを検討した。大型放射光は、実験室サイズの X 線発生装置に比較して 1 億倍以上の高輝度の X 線を発生するために、たった 1 本の綿繊維を試料に用いた構造解析が可能である。セルロース分子は水酸基を多数有するために、水との相互作用が極めて強い。また、綿のセルロース結晶の太さはわずか数ナノメートルであるため、その体積に比して表面に露出している水酸基の量も多く、結晶の表面近傍の非結晶セルロースとの相互作用も強いことが予想される。このことは、水による膨潤状態と乾燥状態ではセルロース結晶の存在状態が大きく変化していることを示唆している。綿の物性を支配していると考えられるセルロース結晶および非晶の存在状態を根源的に明らかにするために、綿の種子の表面に形成された綿繊維を末乾燥状態でサンプリングし、含水状態の構造を解明し、さらに乾燥過程での構造変化を明らかにすることに取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 綿繊維の微細構造を模倣した合成繊維の作製法の探索

図 1 に模式的に示した方法を具体的に実施した概要を以下に述べる。まず、図 1(c)の方法で、ポリ乳酸(PLA)と非晶性ポリエステル(APET)の繊維を作製し、得られた PLA 繊維と APET 繊維を 1 本ずつ束ねて 2 本とし、直径 1.75mm の PLA フィラメントに巻き付けた。芯に巻き付ける繊維量を調整して太さが概ね 2.8mm になるようにし、図 2(a)の状態を得た。このフィラメントをフッ素樹脂 PFA 製の熱収縮チューブに挿入し、190°Cの加熱炉の中で 5 分間熱処理して、繊維間の融着と PFA チューブの収縮を行った (図 2.b,c)。室温に徐冷後に PFA チューブを切り裂いて取り出したフィラメントを FDM-3D プリンタのノズルから吐出して繊維を作製した。

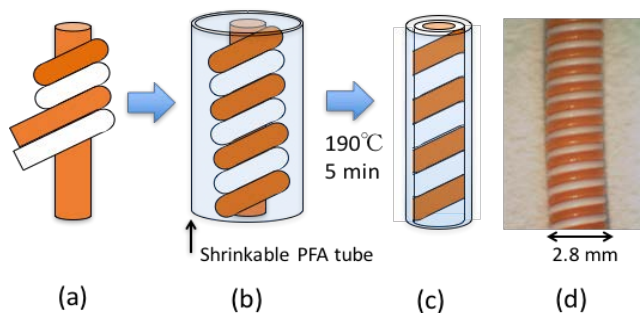


図 2. 2 成分高分子を螺旋状に配置する方法

螺旋状に 2 種類の高分子を配置したフィラメントを 220°Cに加熱した FDM-3D プリンタのノズルに供給し、吐出して得たフィラメントを光学顕微鏡で観察すると、フィラメントの外観は均一となっていた (図 3)。ノズル内での流動の効果により、螺旋状の高分子配置は失われたように観察された。しかし、得られた繊維の断面切片を作製して光学顕微鏡で観察すると、図 3 に示す同心円状の多層構造が観察された。螺旋配置の 2 成分高分子より同心円積層構造が得られるメカニズムについては後述するが、従来の紡糸法では得られない新規な構造の繊維が得られることが明らかとなった。綿の螺旋配向を模倣することはこの方法では実現していないが、一方、綿には同心円多層構造が存在することが知られており、本実験で得られた繊維は綿の構造を部分的に模倣した新規な繊維と言える。

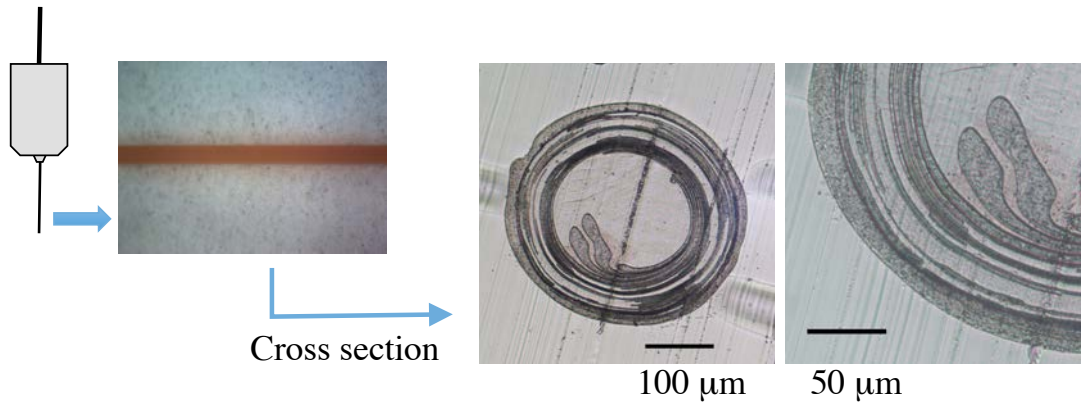


図3. 螺旋配向フィラメントのノズル吐出後の外観と横断面光学顕微鏡像

(2) 組紐の技術を応用した螺旋配置の試み

単純に2種類の高分子を螺旋状に配置したフィラメントを用いた場合、3Dプリンタより吐出後には螺旋構造が消失してしまうことが明らかとなった。そこで、組紐の技術を利用して、3次元的に複雑に配置された螺旋構造をフィラメント中に内包することで、吐出後の繊維に螺旋構造を実現することに取り組んだ。図4に示す組紐技術により螺旋内包したフィラメントを作製し、3Dプリンタのノズルから吐出して得た繊維の断面を観察すると図4のような状態であった。断面顕微鏡写真を繊維軸方向に位置を変えながら撮影し、DICOM-Viewerと呼ばれる3次元観察ソフトウェアを利用して3次元再構築した(図4右下)。その結果、痕跡程度であるが螺旋構造が内部に残存していることが観察できた。しかしながら、実際の綿繊維に存在する明瞭な螺旋構造には程遠い状態であり、螺旋構造という観点ではさらなる改良が必要である。

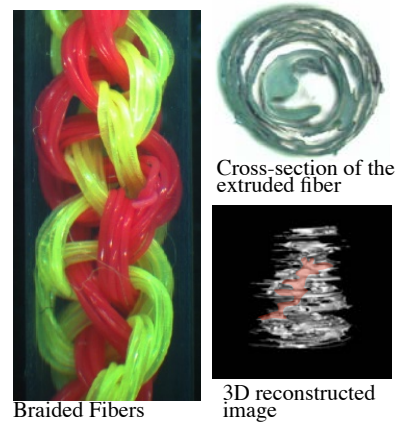
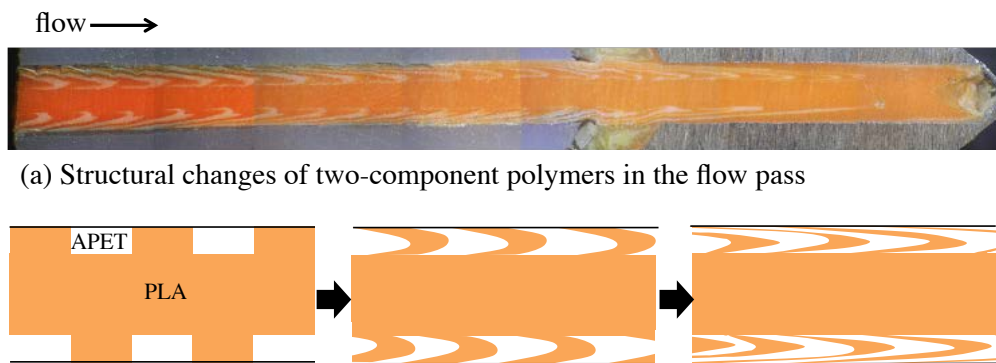


図4. 組紐技術を利用した螺旋構造繊維

(3) 同心円多層構造の形成メカニズム

綿のような螺旋構造を完全に再現することは道半ばであるが、本研究で見出した方法で綿の同心円多層構造を再現できることが明らかとなった。この同心円多層構造の発現メカニズムを明らかにすることを検討した。図5は、図2と同様のフィラメントを3Dプリンタで吐出中にノズルを冷却して内部構造を固化させたのちに、ヤスリでノズルを削って露出させた断面の写真である。流動方向に平行かつノズル流路の中心軸を含む断面である(図5a)。左端から樹脂



(a) Structural changes of two-component polymers in the flow pass

(b) Schematic diagram showing the formation of the concentric multilayer structure

図5. 3Dプリンタのノズル流路内の樹脂流動の可視化

フィラメントが挿入され、右端のノズルから吐出される。ノズル上流の直管部分ですでに2成分(PLAとAPET)の界面が弧状に変形していることが観察された。さらに下流ではノズル内のせん断流動によって界面が引き伸ばされて多層的に重なりあっている様子も観察された。図5bは、この観察結果をもとに提案した同心円多層構造の形成過程を示す模式図である。単純なせん断流動では界面が弧状になることが説明できない。現状の仮説として、温度勾配下でのせん断流動によって流速最速領域が半径方向の途中に現れるモデルを考えているが、今後の課題である。

(4) 綿繊維の放射光 X 線散乱を用いた構造解析

強力な X 線発生装置である大型放射光施設 SPring-8(兵庫県佐用郡)のビームライン BL03XU にて、綿の単繊維の極小角 X 線散乱(USAXS)および小角 X 線散乱(SAXS)の測定を実施した。図6は、綿の朔果(さくか)からサンプリングした一度も乾燥履歴を受けていない綿繊維のUSAXSの散乱強度プロファイルである。綿繊維の直径 $30\mu\text{m}$ よりも細かい直径 $7\mu\text{m}$ のマイクロビームを用いており、綿の単繊維の中央部分からの散乱である(したがって解析を妨げる繊維表面からの全反射成分は含まれていない)。繊維長軸に対して垂直方向にストリーク状の散乱が観測された。図6は、ストリーク散乱の散乱強度プロファイルである。電子密度の高いセルロース結晶を芯に、電子密度の低い含水状態のセルロース非晶を鞘とした2重円筒モデルで散乱強度をフィッティングして得た構造モデルを図中に挿入した。また、既報の文献²⁾から得た、乾燥した綿繊維を再度含水状態にして測定したSAXSプロファイルと2重円筒モデルでの構造を右上に挿入した。乾燥履歴を受けた綿繊維と比較して、綿の朔果からサンプリングした(つまり生物的に形成されてから一度も乾燥履歴を受けていない)綿繊維のセルロース非晶領域は大きく膨潤していることが示唆された。また、図7に未乾燥綿が乾燥する過程のSAXSの変化を示す。乾燥が進行するにしたがって、散乱強度が低下し、非晶領域の高密度化にともなう構造変化が観測されている。今回の測定では、2重円筒モデルで解析可能なほどの精度を持つ散乱が得られなかった。測定条件の最適化を検討して次回は解析可能なデータを取得する予定である。

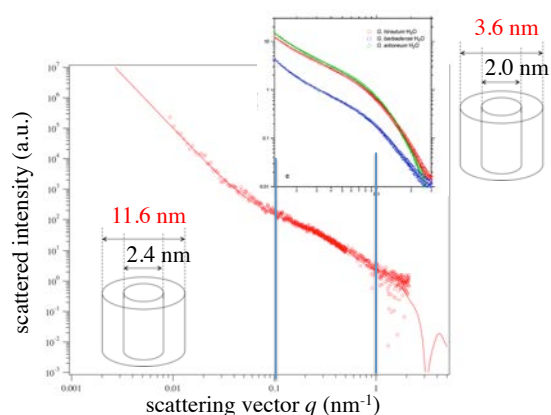


図6. 未乾燥綿繊維の μ ビーム極小角 X 線散乱

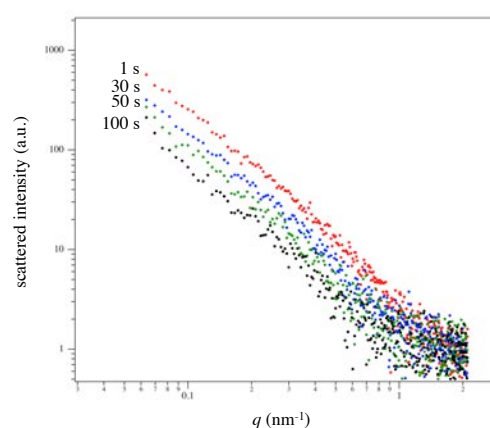


図7. 未乾燥綿の乾燥過程の小角 X 線散乱

引用文献

- 1) L. Waterkeyn, *Textilia*, 62, 81 (1986).
- 2) M.Martinez-Sanz, et al. *Carbohydrate Polymers*, 175, 450-463 (2017).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroki Murase, Erina Oyama
2. 発表標題 Novel Bicomponent Polymer Fiber Mimicking Cotton Cell Wall Structure
3. 学会等名 The 15th Asian Textile Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroki Murase
2. 発表標題 Novel Conjugated Fibers Manufactured via Fused Deposition Modeling Process in 3D Printing
3. 学会等名 International Symposium on Dyeing and Functionalization of Textile and Polymers (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村瀬 浩貴
2. 発表標題 3Dプリンタを用いた複合紡糸による分子配列制御
3. 学会等名 繊維学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村瀬 浩貴、船城 健一
2. 発表標題 乾燥過程における綿繊維およびラミー繊維の構造変化
3. 学会等名 繊維学会秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------