

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H00965

研究課題名(和文) 日本伝統の繊維加工技術を活用した革新的ナノスマートテキスタイルの創製

研究課題名(英文) Preparation of innovative nano-smart textiles utilizing traditional Japanese textile processing technology

研究代表者

高崎 緑 (Takasaki, Midori)

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：00402149

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：ポリエチレンテレフタレート(PET)におけるレーザーエレクトロスピニング(LES)のノズル付近での紡糸挙動の実測および理論解析から、理論解析結果は、実測値と相対的に同じ傾向を示すことが確認できた。レーザー出力の増大にともない、PETウェブ中の繊維の複屈折は二極的な分布を示した。セルロースナノファイバー(CeNF)/高密度ポリエチレン(HDPE)繊維は、HDPE単体に比べて、幅広い条件での紡糸が可能であった。LESで作製したポリプロピレン(PP)単体の繊維は特異な結晶構造を示した。CeNF/PP繊維は、PP単体の繊維に比べて高弾性率を示し、力学特性が向上した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果から、シミュレーションと実測値の比較によって、LESの紡糸挙動の機序を検証することができ、またLESによって特異な構造・特性が発現することが明らかになり、ナノテキスタイルとしての応用化のための指針が得られた。

本研究成果による新たな知見・指針は、繊維・テキスタイル・衣服材料分野の発展および新規領域分野開拓への貢献が期待できることから、関連分野発展のための社会的・学術的意義を有する。

研究成果の概要(英文)：For the numerical analysis of spinning behavior near the nozzle in laser heated electrospinning (LES) of poly (ethylene terephthalate) (PET), the simulation results were relatively similar to the values obtained from the actual measurements. With the increase in the laser power, the distribution of birefringence of fibers in the PET web showed a bimodal distribution at low and high values.

The LES process of the cellulose nanofiber (CeNF)/high-density polyethylene (HDPE) fibers were stable in a wide range conditions and promoted to get thinner compared to the neat HDPE fibers. The neat PP fiber prepared by LES showed a specific crystal structure. In addition, the electrospun CeNF/PP fiber showed high intimal modulus compared to the electrospun neat PP fibers, i.e. the mechanical property was improved.

研究分野：繊維・高分子材料、衣服材料

キーワード：ナノファイバー

## 1. 研究開始当初の背景

ナノファイバーは直径  $1\ \mu\text{m}$  以下の繊維と定義され、比表面積が直径に反比例、剛性が直径の4乗に比例することから、特異的なナノサイズ効果の発現が期待され、近年ナノファイバー化に関する研究が盛んに行われている。ナノファイバーの代表的な製造方法にエレクトロスピニング(ES)が挙げられる。通常ES法は、有機溶媒を用いるために、溶媒回収による高コスト、溶媒残存による医療用途への安全面などに課題があった。これらの課題を解決するために、2008年に申請者は溶媒不要のレーザーエレクトロスピニング法(LES)を開発した。LESは、原料繊維を一定速度で供給し、高電圧を印加した状態で炭酸ガスレーザー光を照射して高分子を瞬間的に均一加熱溶融し、静電力によって引き伸ばすことでナノファイバーを創製する方法である。実際、これまでにナイロン6、ポリL乳酸(PLLA)、PLLAとその共重合体などの高分子について直径  $1\ \mu\text{m}$  以下(直径変動係数 20%以下)の太さが均一なナノファイバーシートの創製を実証している。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者が独自に開発した「溶媒フリーのナノファイバー化プロセス」に、日本古来より伝承されてきた伝統的繊維加工技術である「紙系・紙布化プロセス」を融合した画期的な新手法により、類例の無い新機能性を有するナノスマートテキスタイルを創製することを、当初の目的とした。

## 3. 研究の方法

### (1)試料作製

各種原料繊維を試料に用い、繊維の供給速度を  $28.8\ \text{mm}/\text{min}$  とし、種々のノズル-コレクター間距離、レーザー照射位置、印加電圧、レーザーパワー条件によってレーザーエレクトロスピニング(LES)を実施した。

LESプロセスにおけるノズル付近での繊維の変形挙動を、CCDカメラなどによって観測し、動画と静止画を撮影した。得られた画像から繊維径プロフィールを作成後、繊維径プロフィールから繊維走行速度、繊維ひずみ速度等を推定した。さらに、LES過程の基礎方程式に基づくプログラムを開発し、poly(ethylene terephthalate)(PET)繊維について細化時の紡糸挙動を数値解析した。

### (2)特性評価

種々のLES条件で作製した各試料について、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を実施し、SEM画像から繊維直径を計測し、平均値、標準偏差、直径変動係数を算出した。また、偏光顕微鏡観察、示差走査熱量(DSC)測定、広角X線回折測定等をおこない、諸特性を評価した。

## 4. 研究成果

### (1)ポリエステル

PET繊維を試料としてLESを実施し、細化時の紡糸挙動について、実測および数値解析の面から検討するとともに、得られた繊維について諸特性を評価した。レーザー出力  $18\ \text{W}$ 、スリット幅  $1\ \text{mm}$ 、印加電圧  $17\ \text{kV}$ 、ノズル-コレクター間距離  $60\ \text{mm}$  でのLESプロセスにおけるノズル付近の繊維の変形挙動を Fig. 1 に示す。また、変形挙動の画像から解析した繊維径プロフィールを Fig. 2 に示す。いずれの条件も繊維径が増大後、低下する挙動を示した。レーザー出力が大きくなると、変形開始点が上流側(ノズル側)にシフトすることが確認できる。

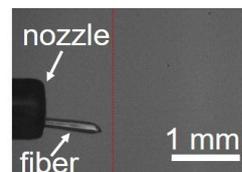


Fig. 1 Image of thinning behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) fiber

紡糸条件として、繊維供給速度を  $28.8\ \text{mm}/\text{min}$ 、レーザー照射幅を  $1\ \text{mm}$ 、ノズル-レーザー中心軸間距離を  $1\ \text{mm}$ 、ノズル-コレクター間距離を  $60\ \text{mm}$ 、印加電圧を  $17\ \text{kV}$ 、初期張力を  $1.5\ \text{mN}$  とし、レーザー出力を  $8, 18, 28\ \text{W}$  に変化させた場合のノズル近傍における紡糸挙動について、シミュレーション解析によって得られた繊維径プロフィールを Fig. 3 に、繊維温度プロフィールを Fig. 4 に示す。繊維径プロフィールから、実測値と同様に変形開始点では少し膨らんだ後に細径化が促進され、レーザー出力の増大にともない変形開始点がノズル側にシフトした。紡糸線の張力に関する数値解析から、繊維径が増大する上流側では表面張力の影響が大きいのに対し、細化が進む下流側では静電力の影響が大きいことがわかった。シミュレーションから得られた繊維径は、実測から得られた値と絶対値では差異が生じたが、挙動としては相対的に同じ傾向を示すことが確認できた。繊維温度プロフィールをみると、レーザー出力が高くなるにつれて、初期の温度上昇率が大きく、ピーク温度は変形開始点同様にノズル側にシフトした。これらの結果から、レーザー出力が

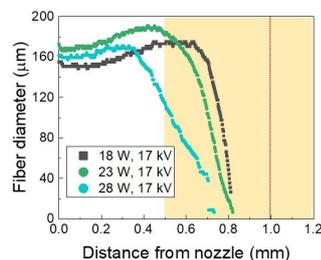


Fig. 2 Fiber diameter profiles of PET near the nozzle in the LES process at (a) applied voltage of  $17\ \text{kV}$  and laser power of  $18, 23,$  and  $28\ \text{W}$  and (b) laser power of  $18\ \text{W}$  and applied voltage of  $17,$

高くなると、繊維温度が上昇し粘度が減少するため、より上流側で細化が促進することが推測できる。

次に、レーザー出力 18, 28 W, 印加電圧 17, 20, 23 kV, ノズル - コレクター間距離 60 mm で作製したウェブと供給繊維 (melt-spun fiber) の DSC 曲線を Fig. 5 に示す。供給繊維の低温結晶化のピーク温度( $T_c$ )は 144 °C 付近にみられるのに対し、ウェブ試料の  $T_c$  は低温側にシフトし、低レーザー出力、高印加電圧での変化が大きいことがわかる。 $T_c$  が低温側にシフトした試料は、偏光顕微鏡観察による複屈折が高い、すなわち、分子配向が高い傾向を示した。

以上の結果から、シミュレーションと実測値の比較により LES の紡糸挙動の機序を検証でき、また得られた繊維の特性解析からナノテクスタイルとしての応用化のための設計指針が得られた。

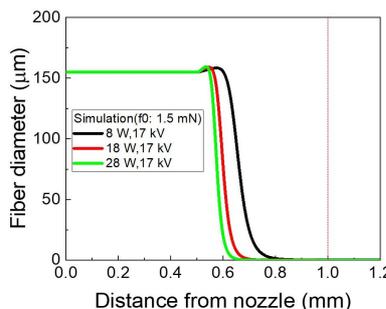


Fig. 3 Fiber diameter profile of PET fiber near the nozzle process at various laser power under applied voltage of 17 kV in the LES obtained by numerical analysis.

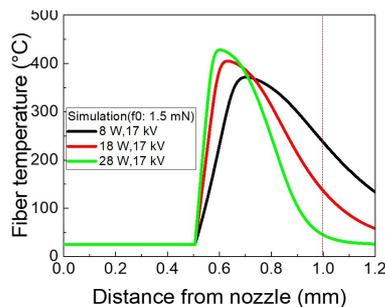


Fig. 4 Fiber temperature profile of PET fiber near the nozzle process at various laser power under applied voltage of 17 kV in the LES obtained by numerical analysis.

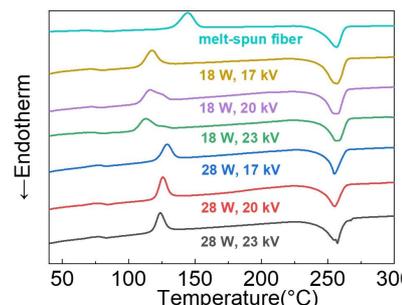


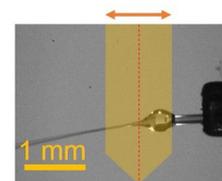
Fig. 5 DSC curves of melt-spun fiber and LE-spun fiber webs.

## (2) ポリオレフィン

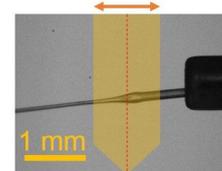
高強度・高弾性率化を目指し、LES によってセルロースナノファイバー (CeNF) / high-density polyethylene (HDPE) および CeNF/polypropylene (PP) 繊維を作製し、得られたウェブの繊維構造におよぼす紡糸条件の影響について検討した。

neat PE (PE 単体) および PE/CNF における LES のノズル近傍での変形挙動の画像を、それぞれ Fig. 6(a) および (b) に示す。neat PE では、12 W, 20 kV の条件でのみ繊維が細化し、レーザー出力を 1 W でも上下させると紡糸されず、ショットのみが確認されたのに対し、PE/CNF では安定的に細くなり、幅広い条件での紡糸が可能であった。

neat PP を供給繊維 (平均繊維径 321 μm, 繊維径の変動係数 (CV) 12%) とし、レーザー出力 8 W, 印加電圧 17 kV の条件で LES 時の巻取速度の影響を調べた結果、巻取速度 40 m/min では安定して紡糸されたのに対し、巻取速度 100 m/min では約 4 分に 1 回、160 m/min では約 1 分に 1 回破断が確認され、巻取速度の増加にともない破断の頻度が増加した。また、巻取速度 100 m/min では繊維の溶融部分が小さくなった後、破断する様子が観測された。得られた繊維の SEM 観察結果から繊維径を比較すると、巻取速度が増加するにつれて、平均繊維径は減少したのに対し、CV は増加し、特に 160 m/min 以上で顕著となった。巻取速度が速いほど、巻取張力の寄与が大きくなるため繊維が細くなる一方で、破断をともなう速度領域では延伸が不安定となるため太さムラが発生しやすくなることに対応すると考える。紡糸が安定した 40 m/min の条件で得られた平均繊維径は約 10 μm (CV 約 9%) となり、比較的太さが均一な極細繊維を作製することができた。様々な巻取速度条件で作製した neat PP 試料について WAXD および DSC 測定を行った結果、いずれの試料もメゾ相、 $\alpha_1$  晶の c 軸が一軸配向、 $\alpha_1$  晶の  $a^*$  軸に一軸配向した結晶構造が混在し、巻取速度の増大にともない、 $\alpha_1$  晶の c 軸が一軸配向した結晶構造の割合が増加することが明らかになった。一方、CeNF/PP を供給繊維 (平均繊維径 298 μm, CV 15%) とし、9 W, 17 kV の条件で LES を行ったところ、巻取速度 7 m/min までは紡糸可能であったが、巻取速度 8 m/min 以上で破断が生じた。巻取速度 7 m/min で作製した各繊維について引張試験を行い、ヤング率を算出した。neat PP 巻取繊維に比べ CeNF/PP 巻取繊維のヤング率は、高い値を示した (Table 1)。



(a) Neat PE (12 W, 20 kV)



(b) PE/CNF (17 W, 17 kV)

Fig. 6 Photographs of neat PE and PE/CNF fibers thinning behavior in the LES process.

Table 1 Fiber diameter and Young's modulus of fibers spun at 9 W, 17 kV, and 7 m/min in the LES.

Sample	Fiber diameter		Young's modulus (GPa)
	Average (μm)	CV (%)	
neat PP	19.0	9	1.7
CeNF/PP	22.3	19	2.3

以上の結果から，LES によって作製されるポリオレフィン繊維は特異な結晶構造の発現ならびに紙の主成分であるセルロースによるナノ補強効果による力学特性向上が確認され，紙布様ナノテキスタイル化に向けた新機能性材料としての指針が得られた．

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tomoki Tokuda, Ryo Tsuruda, Takuya Hara, Haruki Kobayashi, Katsufumi Tanaka, Wataru Takarada, Takeshi Kikutani, Juan P. Hinestroza, Joselito M. Razal, and Midori Takasaki	4. 巻 13
2. 論文標題 Structure and Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fiber Webs Prepared via Laser-Electrospinning and Subsequent Annealing Processes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 5783-5794
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3390/ma13245783	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 鶴留 雅之, 南部 壮太郎, 高崎 緑, 小林 治樹, 田中 克史
2. 発表標題 レーザーエレクトロスピニングによって作製した PET ウェブの 繊維径と紡糸条件の関係
3. 学会等名 高分子学会第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南部 壮太郎, 高崎 緑, 小林 治樹, 田中 克史
2. 発表標題 レーザーエレクトロスピニングによるセルロースナノファイバー/高密度ポリエチレンウェブの作製
3. 学会等名 高分子学会第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鶴留雅之, 南部壮太郎, 高崎緑, 田中克史, 小林治樹
2. 発表標題 レーザーエレクトロスピニングによって作製した PETウェブの構造と物性
3. 学会等名 2020年 繊維学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 南部壮太郎, 高崎緑, 小林治樹, 田中克史
2. 発表標題 レーザーエレクトロスピンングによって作製したウェブの繊維径と紡糸条件の関係
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 高崎緑, 田中克史, 小林治樹	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社情報技術協会	5. 総ページ数 6
3. 書名 ナノファイバーの製造・加工技術と応用事例 第2章 エレクトロスピンング法によるナノファイバー不織布の製造技術 第2節 溶媒フリーなエレクトロスピンング法によるナノファイバーの製造	

〔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
研究分担者	森川 英明  (Morikawa Hideaki)  (10230103)	信州大学・学術研究院繊維学系・教授   (13601)	
研究分担者	宝田 亘  (Takarada Wataru)  (50467031)	東京工業大学・物質理工学院・助教   (12608)	
研究分担者	鞠谷 雄士  (Kikutani Takeshi)  (70153046)	東京工業大学・物質理工学院・特任教授   (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	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
研究協力者	成島 和男  (Narushima Kazuo)		

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