紡 糸

金 慶 孝*・大 越 豊*

1. はじめに

化学繊維は、多くの場合、高分子物質を溶解あるいは融解したものをノズルから押出し、引き伸ばす紡糸工程、再加熱してさらに引き伸ばす延伸工程、熱処理工程などを経て繊維化される。これらの工程は、自由表面下での伸長変形であり、分子鎖が配向および配向結晶化することで機能の発現に至る。このため、目指す繊維の高次構造と物性を制御し、各種機能を発現させるためには、これらの工程を総合的に理解することが重要である。したがって筆者は紡糸にとどまらず、繊維形成の工程という枠組みで本稿を執筆した。Kikutani らは、2008 年まで繊維の形成に関する NEDO プロジェクトで研究を行い、PET 繊維の紡糸と延伸による高次構造の制御により繊維の強度を 2 GPa まで高めるなど繊維形成について多くの業績を残した^{1)~3)}。本稿では、主にそれ以降の 10 年間ににおける繊維形成の進歩、複合繊維の形成、不織布紡糸の動向、高次構造の制御、電界紡糸において大量生産に関する技術の進歩等について論じたい。これらの技術の進歩は、我々が個人的に印象に残った研究と技術の進展を中心にまとめたものであり、筆者の私見が含まれていることを理解していただければ幸いである。

2. 紡糸過程のシミュレーション

紡糸過程における繊維形成を数値解析により理解することは、実際の繊維構造の形成を制御する上で重要な技術となっている。溶融紡糸に関しては、主に 1980 年代以降、数値解析手法が発展した⁴⁾。最近の研究では、繊維およびフィルム成形における Draw Resonance に関する Bechert らの研究が注目される。彼らは、紡糸液の粘度、重力、慣性力、および表面張力が相互に紡糸工程の不安定化 (Draw Resonance) に及ぼす効果を解析している^{5)~6)}。

最近では、溶融紡糸だけでなく、溶液紡糸過程の数値解析結果についても多くの報告がある。例えば、M. A. Hulsen らは湿式紡糸における Pull-out force が draw resonance に及ぼす影響に関してシミュレーションを行った⁷⁾。Pull-out 現象とは、紡糸速度が増加すると紡糸線張力が増加し、

ダイスウェルが現れるしきい値を超えることでノズル内から樹脂が引き出される現象である。彼らは繊維の pull-out 現象を説明するための構成方程式に eXtended Pom-Pom (XPP) constitutive model を用いている。特定の溶融延伸比 (Draw Ratio: DR) とデボラ数 (Deborah number: De) から計算される応力勾配 S をパラメータとして紡糸線の安定性を評価した。応力勾配 S が比較的小さく、De も小さい時は、繊維紡糸流れは不安定になる。逆に De が大きく、応力勾配が負の値を示す場合は、pull-out 繊維の直径は安定する。

また、Qinghua Zhang らは Polyimide の乾式紡糸過程に関してシミュレーションしている。彼らはイミド化の違いが紡糸過程に及ぼす影響について White-Metzer viscoelastic constitutive equation を適用して評価した⁸⁾。その結果、ノズルから 120 cm までは溶媒の蒸発が優先的に起こり、それ以降では溶媒の蒸発があまり起こらず、分子の配向が優先することが推定された。

3. 複合紡糸

溶融紡糸に関する最近の研究では、繊維の機能化を付与するため、二つ以上の成分を複合紡糸することが多い。例えば、2000 年代から Kikutani らをはじめとするいくつかの研究者によって複合紡糸に関する研究が進められた^{9)~12)}。しかし、これまでの複合紡糸では、複合するポリマーの溶融温度と分解温度が異なるため、複合紡糸が可能なポリマーの組み合わせが限定されていた。Hufenus らは、図 1 のような Spinning Block によってこの制約を回避した¹³⁾。この Spinning Block では、加熱と冷却が両方とも可能な設計になっており、合流前の各樹脂について別々の温度制御を行うことができる。また、同じ著者は、心鞘複合紡糸繊維のコア部分に液体を入れる方法も考案している。この方法では、コア部分からの液体の拡散に伴う繊維断面のモルフォロジー変化を利用して、得られた繊維に機能性を付与することができる¹⁴⁾。

複合紡糸によるナノファイバーの大量生産技術としては、海島繊維に関してブレンド技術の活用¹⁵⁾とノズルデザインに進歩が見られた。前者では、溶出加工性の改善、異形断面繊維の製造、ナノ繊維の断面制御や 3 種以上の樹脂の使用、貼り合わせ型断面をもったナノファイバー、混織型のナノファイバーの製造などが報告されている¹⁶⁾。また、海成分の溶解する方法にナノ断面制御技術を適用することで

* Kim, Kyoung Hou/Ohkoshi, Yutaka
信州大学繊維学部
上田市常田 3 15 1 (〒386 8567)
2018 4.1 受理

Fig. 1 Left : Schematic of the highly integrated spin pack for three different polymers with heating/cooling channels and thermal insulation grid. Right : Double helix system for cooling or heating and thermal insulation grid¹³⁾

溶出加工性の改善や異形断面化による機能性発現技術群も提案されている^{17),18)}。後者としては、1,000本程度の島繊維本数でも500~700nm繊維の商品化されており¹⁷⁾、さらに10,000~20,000本の島成分を有する海島繊維製造用ノズルも開発されている¹⁹⁾。図2に示したのは、12,000本以上の島成分(異方性PEN)と等方性PCアロイからなる海成分を持つ海島繊維例である。この海島繊維を経糸に使用し、海成分と同じ等方性PCアロイを緯糸にして製織した布帛をLCD輝度向上フィルムの強化材として使用することで、光変調効果を上げた例が報告されている。

また、21世紀に入って、CO₂の増加による地球温暖化が注目を集め、この問題点を解決するためにCO₂除去の機能を持つ繊維および薄膜材料に多くの関心が持たれた。A. F. Ismailなどは、PEIをNMPに溶解し紡糸液を使って、湿式紡糸により中空繊維を作成し、紡糸液の組成がCO₂の吸収率に及ぼす影響について評価した²⁰⁾。

Fig 2 SEM image of sea/island fiber included 12,192 sea components¹⁹⁾

4. メルトブローン紡糸法、溶液ブロー紡糸

近年不織布成形に関する関心が高まっている。その中でも、高圧の空気の牽引力で繊維の細化させる紡糸工程が注目されている。この方法には、従来からあるメルトブローン法(MB法)の他、溶液紡糸に適用したソリューションブローン法が報告されている。メルトブローンは、メルトブローンに適した樹脂の開発とノズル成形技術の発展によって、サブミクロンの直径を持つ繊維からなる不織布の成形が可能になった。樹脂は、最近MFRが2000g/10minに近いPEやPP樹脂の製造が可能になり、PEでは米国のDow Chemical社主導でナノファイバー不織布の製造および製品が市販されている。

日本内ではPPを中心とした不織布開発に関心が集まっている。三井化学ではMFR50-3000g/10minPPを用いて平均繊維径が0.1~10μmのメルトブローン不織布、およびその不織布を含む吸音材や断熱材などに関する技術が出願されている²¹⁾。樹脂技術の発展によるサブミクロン繊維の大量生産が可能となってきており、また、さらなる紡糸技術の発展によりナノファイバー不織布の大量生産も期待できるようになってきた。

また、ソリューションブロー法を利用したナノファイバーの製造法も多く報告された。その中には、紡糸溶液のノズルの周囲に高圧の空気の流れを形成し、その牽引力でサブミクロンファイバーを形成したLuiz HC Mattoso²²⁾らや、紡糸溶液を高速で回転するノズルから吐出することでナノファイバーを形成するParkerら²³⁾の技術などが含まれる。これらの方法で形成された繊維は、独特のボイド構造を有し、DNAが繊維内に浸透するスキャフォールドへの応用例が報告されている。

5. Electro Spinningの大量生産特許

2000年以降、電界紡糸を利用したナノファイバーの紡糸法に関する研究が数多く進められた。しかし、その多くは生産性に乏しいため、現在、電界紡糸によるナノファイバーの用途は、ほとんどは細胞培養用の足場材など高付加価値なものに限定されている。前述したように、ナノファイバーの大量生産を目指した研究開発では、海島紡糸法やMB法などが先行している。しかし、電界紡糸法においても、様々な試みが展開され、興味深い結果が報告されている。繊維の紡糸法は、欧米地域を中心とした特許権が60~70年代には、アジア諸国などでの製造技術で使用されてきた。常に特許権を欧米に依存して来たと言っても過言ではないだろう。しかし、繊維製造の最大手であったDuPontにアジア地域で特許権を譲渡した企業が生まれたのは非常に興味深い技術の進歩だと思う。韓国の中小企業は、図3のように、電界紡糸法とメルトブローン方法を組み合わせることで300~400nmのナノファイバーの大量生産に成功し、その特許権をDuPontに譲渡した²⁴⁾。それ以外にもいくつかの企業や大学で紡糸ノズルの設計を変更し、安定性の高い溶液の供給方法を改善するなど、様々な実験を通して、ナノファイバーの大量生産特許を多数出願している²⁵⁾²⁶⁾。

Fig. 3 Construction of a nanofiber web preparing apparatus of the invention²⁴⁾

6. 高次構造制御

Muraseらは超高分子量ポリエチレン繊維の強度及び物性を支配するマクロ構造である shish-kebab 構造の形成過程に関して研究した。彼らは紡糸過程における構造形成を二つの段階に分けている²⁷⁾。最初は、紡糸溶液の伸長に伴って相分離が起こり“string-like structure”が形成される段階、第二段階は、さらに“flow-induced crystallization”が進行する段階である。このように、紡糸工程と延伸工程で形成された shish-kebab 構造は、熱延伸によってマイクロフィブリル構造に連続的に変化する²⁸⁾。すなわち、延伸倍率が増すにつれて shish 構造を含まれた kebab の直径は急激に減少するが、shish 直径はほとんど変化しなかった。Muraseらはこの結果を、kebab 鎖が shish に統合されることで繊維軸に沿った shish 長が増したと解釈し、延伸に伴う構造変化に関する新しいモデルを提案した。

また、高輝度放射光加速器技術の発展が、繊維の高次構造を研究するのに大きな役割をしていることはよく知られている。2000 年以降、高輝度放射光 X 線を使用した紡糸過程での繊維構造形成に関する研究が多く報告されてきた。さらに、繊維の延伸過程で 1 ms 以内に形成される配向誘導結晶化挙動をリアルタイムに評価するためにも、高輝度の X 線が使用されている。2010 年に入って SPring-8 には、Undulator system を使用している Front Soft Material Beam Line (FSBL) が稼働した。この FSBL の高輝度 X 線を使用して、PET 繊維の強度発現メカニズムの解明が進められた。Ohkoshiらは紡糸速度の異なる繊維の延伸過程における構造形成を FSBL で解析し、高強度の延伸糸が得られる低速紡糸繊維の延伸過程ではスメックチック相がより多く形成され、その持続時間も長いことを明らかにし

た²⁹⁾³⁰⁾。さらに、これらの構造形成と得られた繊維の強度や熱安定性との関係について定量的に評価し、繊維製造条件の影響に関する構造モデルも提案された。一方で、Ellisonらは、感度が向上した imaging plate を使用することで、放射光を使用せずとも PP 繊維の紡糸過程で配向誘導結晶化挙動のその場観察に成功していることは興味深い³¹⁾。

7. まとめ

過去 10 年間、紡糸という研究分野において多くの進展があった。技術的進歩の組み合わせによって、昔は難しかった複合繊維の製造も可能になり、ノズルの設計と紡糸過程の溶液コントロール技術の発展によって様々なナノファイバーの製造も可能になった。このような高度技術が今後ますます発展し、人間の生活と地球環境の保存と改善に大きな役割を果たすことができるよう、不断の研究持続が望まれる。なお、繊維産業の特性上、研究には化学的な材料面からの視点と物理的な装置面からの視点が存在する。紙面の制約もあり、本稿では主に物理的な側面の研究を取り上げており、原料高分子の合成など化学的な側面からの研究はほとんど取り上げていないことをお断りしておく。

参考文献

- 1) Masuda, M., Funatsu, Y., Kazama, K., Ito, H. and Kikutani, T.: 繊維学会誌, 60(11) 338(2004)
- 2) Masuda, M. and Kikutani, T.: Japan Patent 2007217814
- 3) Kikutani, T., Nakao, K., Takarada, W. and Ito, H.: *Polym. Eng. Sci.*, 39, 2325(2005)
- 4) Ziabicki, A. and Kawai, H. (Eds.) *High-speed Fiber Spinning*; Wiley: New York(1985)
- 5) Bechert, M. and Scheid, B.: *Phys. Rev. Fluids*, 2, 113905(2017)
- 6) Bechert, M.: “Influence of Process and Material Parameters on the Draw Resonance Instability”, FAU University Press(2017)
- 7) Van der Walt, C., Hulsen, M. A., Bogaerds, A. C. B., Meijer, H. E. H. and Bulters, M. J. H.: Stability of fiber spinning under filament pull-out conditions, *J. Non-Newtonian Fluid*, 175-176, 25(2012)
- 8) Deng, G., Xia, Q., Xu, Y. and Zhang, Q.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 3059(2009)
- 9) Radhakrishnan, J., Kikutani, T. and Okui, N.: 繊維学会誌, 52, 618(1996)
- 10) Radhakrishnan, J., Kikutani, T. and Okui, N.: *Text Res J.*, 67, 684(1997)
- 11) Kikutani, T., Radhakrishnan, J., Arikawa, S., Takaku, A., Okui, N., Jin, X., Niwa, F. and Kudo, Y.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1913(1996)
- 12) Nakata, K., Fujii, K., Ohkoshi, Y., Gotoh, Y., Nagura, M., Numata, M. and Kamiyama, N.: *Macromol. Rapid Commun.*, 28, 792(2007)
- 13) Gottardo, L., Hufenus, R., Dressler, M. and Heuberger, M.: Proceedings of the Polymer Processing Society

- 29 th Annual Meeting, PPS 29, July 15 19, Nuremberg (Germany), 2013
- 14) Hufenus, R., Reifler, F. A., Maniura-Weber, K., Spierings, A. and Zinn, M. : *Macromol. Mater. Eng.*, 297, 75 (2012)
- 15) 東レ, 日本, 特許 4867444
- 16) 東レ, WO 2015/129519
- 17) 帝人, 日本, 特許 5542005
- 18) 東レ, 日本, 特開 2016 030879
- 19) WoongJin Chemical, 韓国, 特許 10 1198450 (B1)
- 20) Rahbari-Sisakht, M., Ismail, A. F., Rana, D. and Matsuura, T. : *Sep. Purif. Technol.*, 98, 472 (2012)
- 21) 三菱ケミカル, WO 2014/030730
- 22) Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J. and Mattoso, L. H. C. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 2322 (2009)
- 23) Badrossamay, M. R., McIlwee, H. A., Goss, J. A. and Parker, K. K. : *Nano Lett.*, 10, 2257 (2010)
- 24) DuPont, US 7,618,579 B2
- 25) Hag-Yong Kim and Jong-Cheol Park, US 7,332,050 B2
- 26) DuPont, US 8, 277, 711 B2
- 27) Murase, H., Ohta, Y. and Hashimoto, T. : *Macromolecules*, 44, 7335 (2011)
- 28) Ohta, Y., Murase, H. and Hashimoto, T. : *J. Polym. Sci. : Part B : Polymer Physics*, 48, 1861 (2010)
- 29) Tomisawa, R., Ikaga, T., Kim, K. H., Ohkoshi, Y., Okada, K., Masunaga, H., Kanaya, T., Masuda, M. and Maeda, Y. : *Polymer*, 116, 357 (2017)
- 30) Tomisawa, R., Ikaga, T., Kim, K. H., Ohkoshi, Y., Okada, K., Masunaga, H., Kanaya, T., Masuda, M. and Maeda, Y. : *Polymer*, 116, 367 (2017)
- 31) Ellison, M. S., Lopes, P. E., William, T. and Pennington, W. T. : *J. Eng. Fiber. Fabr.*, 3, 10 (2008)

賛助会員の皆様へ 「製品・技術紹介」へご投稿下さい

「成形加工」誌には、「製品・技術紹介」のコーナーを設けています。

「製品・技術紹介」は**プラスチック成形加工学会の賛助会員が自社の製品・技術を広く会員にアピールするための記事**で、詳細は以下のとおりです。

1. 賛助会員企業の開発した装置・機械・材料等、各種製品と技術を資料・図表・写真等により紹介するもの。
2. 賛助会員企業に属する個人（または複数名）の記名入り記事とし、長さは刷上がり1頁とする（図表を含み2300字程度、原稿1頁当たり26字×27行＝702文字で作成）。
3. **掲載料は無料**（ただしカラー印刷の場合は実費負担）。

この「製品・技術紹介」への投稿を、是非ご検討下さい。

「製品・技術紹介」は、投稿順（抜阅後）に随時掲載しております。記事のスタイル、内容等につきましてはすでに掲載されている幾つかの記事をご参照下さい。

「成形加工」編集委員長 木原伸一