紡糸・フィルム成形

宮 田 剣*

1. はじめに

私たちの身の回りに存在している高分子材料に由来する製品のうち、最も身近なものという繊維材料であり、またフィルム材料なのであろう。衣料用途から土木資材等の用途まで広範な繊維材料、食品等の包装用途から農業用途まで身の回りに存在するフィルム材料の製造技術は古くから研究され、そして実用化に至っている。紡糸・フィルム成形技術は高分子成形加工技術の中では最も歴史を持つ技術である一方、今なお最も盛んに世界的に研究が行われている分野でもある。本年、山形市で開催される国際高分子加工学会第22回年次大会（PPS-22）では全体で581件の研究発表が組まれている。そのうち一般のセッションの一つであるFilms and Fibersのセッションでは62件の研究発表が予定されている。これはセッション別では最大の発表件数であり、全体の約1割の件数に相当している。このように紡糸・フィルム成形は研究開発にも歴史はあるが、現在でも活発に続けられているのは、繊維素材、フィルム素材が私たちの生活に直結しているからであろう。

2. 紡 糸

2.1 静電紡糸（エレクトロスピニング）

繊維の製造技術である紡糸技術は歴史もあり、様々な入門レベルの教科書にも解説がある。昔からその極細化については研究開発が進められてきたが限界もあった。しかし、最近のナノテクブームの中、ナノ繊維の製造技術である静電紡糸技術が注目を集めている。本技術は決して新しいものではなく1971年にはすでに論文として報告されている¹⁾。またその総説については山下の日本語による解説^{2)~6)}やHuangらの解説⁷⁾などがあるのでそちらを参照いただきたい。2005年に限ってもかなり多くの研究論文が発表されており、そのうちいくつかを紹介する。

Derschらは静電紡糸を含むいくつかの方法でナノスケールの繊維、チューブを作製している⁸⁾。特に新しい静電紡糸法として、core-shell（芯鞘）構造をもつナノスケール繊維の製造技術であるco-electrospinningを利用した方法を発表している。core側：ポリフッ化ビニリデン、shell側：ポリカーボネートのナノ繊維の写真を図1に示す。本

Fig.1 Core-shell nanofibers obtained via electrospinning (core: polyvinylidene difluoride; shell: polycarbonate)

方法は2種類の材料をcoreとshell構造のノズルから噴射し、電場により繊維状に引き延ばす技術である。本質的なことは2種類の材料が相互に拡散する速度よりも早く電場により繊維状に加工することである。本方法は従来の静電紡糸法ではナノ繊維に加工し得なかった材料を芯側に配置することにより、そのナノ繊維製造を可能にする技術として期待される。

J.-H. Heらは静電紡糸における直噴の距離、ノズル径の臨界値について検討をしている⁹⁾。図2に臨界距離 L 、臨界半径 R_c について示す。本研究では一般的な連続の式、エネルギー方程式等を展開し、さらにコーシーの不等式を用いてそれらの臨界値を見積もっている。具体的には、計算から見積もられる臨界距離と半径の関係は $R \sim L^{-0.5}$ 程度であるのに対し、実験では $R \sim L^{-0.44}$ （ポリヒドロキシブチレート/パリレート：PHB/V） $R \sim L^{-0.54}$ （セルロース）などとよい一致をみている。

静電紡糸に関連する研究論文はここ1年間をみても熔融紡糸等に比較して著しい増加がみられる。ナノ繊維のアプリケーションとしての可能性が拡大とともに、より一層その研究についても注目を集めることが予想され、今後も注目していくべき技術分野であろう。

2.2 熔融紡糸～生分解性繊維の紡糸技術

2005年以降の熔融紡糸の研究・技術報告についてデータベースでの検索を試みると、多くの生分解性繊維に関連する報告があった。ポリ乳酸等の生分解性高分子材料が市

* Miyata, Ken
山形大学ベンチャー・ビジネス・ラボラトリー
米沢市城南4-3-16 (〒992-8510)
2006.6.28 受理

Fig. 2 Critical straight length(L) in electrospinning

場における地位を獲得しつつ、アプリケーションとしての可能性の検討が活発に行われてきた結果であろう。ここでは、その中からいくつか興味深い報告について紹介することとする。

Ghosh らはポリ L 乳酸の繊維構造形成について紡糸条件の依存性、また紡糸後の延伸及び熱処理の影響等について報告を行っている¹⁰⁾。ポリ L 乳酸の場合、ポリエステルとは異なり低い紡糸速度から結晶化は開始する。また分子配向及び結晶化度は延伸、熱処理により高められることについて明らかにしている。

Fambri らは溶融紡糸により得られたポリ (L/DL: 70/30) 乳酸の生分解性繊維について延伸処理により、初期弾性率 4.7 GPa、破断強度 205 MPa を報告するとともに、その生分解性についても検討している¹¹⁾。37℃ における 4 週間の安定性について確認をしており、本材料のティッシュエンジニアリングへの展開の可能性を示唆している。

Tanaka らはポリヒドロキシブチレート/バリレートの高強度繊維の繊維構造形成について報告を行っている¹²⁾。用いた材料は poly [(R)-3-hydroxybutyrate-co-8%-(R)-3-hydroxyvalerate] (P (3 HB-co-8%-3 HV)) である。高強度繊維は、はじめに溶融紡糸した後ガラス転移点付近での急冷により非晶の繊維を得る。次にガラス転移点付近で等温結晶化させることにより結晶核の成長を促しつつ延伸処理を行うことにより作製している。その強度は 10 倍延伸時には 1.065 GPa に達した。また本手法はバクテリア由来の低分子量ポリエステルから高強度繊維を製造技術として興味深いと結論づけている。高強度繊維が得られるプロセス、またその構造について放射光を用いた広角及び小角 X 線解析により検討を進め、高強度繊維においては 2

つの結晶変態である α 晶及び β 晶からなる均一な構造をとることを明らかにしている。

Shi らはポリブチレンサクシネート (PBS) 及びポリブチレンテレフタレート-サクシネート-アジペート共重合体 (PBTSA) の溶融紡糸繊維の構造形成について報告している¹³⁾。高速紡糸により得られた繊維の構造・物性について検討を進めるとともに、紡糸線のオンラインでの速度計測の結果からその構造形成について明らかにしている。得られた繊維の広角 X 線のパターンからは明瞭な結晶反射パターンが観察されるものの紡糸線上でのオンライン測定からは配向結晶化が起こっていないなど特徴的な報告がされている。

Nishimura らはポリ L 乳酸の溶融紡糸とその生分解性について報告している¹⁴⁾。溶融紡糸により得られた繊維を温水中での 18 倍延伸により 0.81 GPa の強度を得ている。またこの繊維をコンポスト中に 70℃ で 1 週間保持することにより、その繊維表面の SEM 観察等から分解の進行が観察されている。様々な条件における生分解特性について検討を行い、ガラス転移点以上では分解速度が速くなることを明らかにした。すなわち、分解速度はそのガラス転移点に大きく依存することと結論づけている。

3. フィルム

高分子フィルムに関する成形、延伸及び熱処理等の加工、その構造及び物性について広く紹介する。

山田らは二軸延伸 PET フィルムの横延伸工程における厚み挙動について実験データとほぼ同等のフィルムの厚み分布を有するモデルで有限要素解析を行い、横延伸工程中での厚み分布挙動の予測、延伸後のフィルム厚みの測定データとの比較検討を行いよりよい一致を報告している¹⁵⁾。

小川らはポリエステル系エラストマー (TPEE) フィルムの延伸による構造変化について報告している¹⁶⁾。本研究で用いた材料はハードセグメントにポリブチレンテレフタレート (PBT)、ソフトセグメントにポリテトラメチレングリコール (PTMG) を用いている。その組成を変化させ、共重合して作製した TPEE について溶融プレスにてフィルムを作製した。このフィルムに延伸過程で出現する球晶組織について光散乱などを用いて観察しその高次構造がハードセグメントおよびソフトセグメントの組成にどのように影響を及ぼすか検討している。小角光散乱の結果を図 3 および 4 に示す。図 3 の試料 A は PBT 鎖数: PTMG 鎖数 = 15: 14、図 4 の試料 E は PBT 鎖数: PTMG 鎖数 = 4: 14 である。図 3 ではクローバー像の消滅、すなわち球晶組織の崩壊が確認できるが図 4 では高延伸倍率側でも球晶組織の存在が確認できた。このようにハードおよびソフトセグメント組成の違いにより高次構造の変形挙動が異なることを明らかにした。

Takashige らはダブルバブルチューブラーフィルムプロセスによる多層フィルムについて複数報告を行っている。本方法で作製した PA 6 フィルムは十分な高強度を示すものの K コートしたフィルムほどのガスバリア性は持ち合わせていない。高いガスバリア性を持つ EVOH 層を PA 6 層で挟んだ構造の多層フィルムについてガスバリア性の向上と機械特性および成形性のバランスをとることができる

Fig.3 SALS Hv patterns of uniaxial stretched sample A

Fig.4 SALS Hv patterns of uniaxial stretched sample E

EVOH 層は 20% から 43% の間であることを明らかにした¹⁷⁾。一方、易裂性を有しかつガスバリア性も兼ね備える多層フィルムとして中心層に MXD6 を配置し、それを PA6 と MXD6 のブレンド層で挟む構造について検討し、MXD6 のブレンド比が 30% であるとき易裂性を備える材料設計となることを明らかにした¹⁸⁾。図 5 にその際の TEM 観察の結果を示した。

4. おわりに

紡糸・フィルム成形は、とにかく盛んに研究発表が行われている分野である。しかしその両者を比較すると傾向は異なる。紡糸は成形加工のうち最もシンプルな系であるが、理論的に突き詰めることも難しく、プラスチック成形加工の真髄の分野であるといえるであろう。それゆえ大学等の研究機関においてその基礎研究の対象と依然としてなりやすく、研究発表も多い。また最近では静電紡糸等注目される技術もある。一方、紡糸とフィルム成形は、単純には「線」と「面」の違い、次元が 1 つ増えるだけではあるがその複雑度は何倍になるのか想像し難いほど異なるものである。それゆえそこで蓄積されてきた知見は、理論的な研究成果としてよりもむしろノウハウとして企業内等に開示されず、あるいはその複雑さから開示できないまま現在に至ってい

Fig.5 Observation of TEM of a 3 layer structure

るともいえる。紡糸もフィルム成形も別の意味でその真理を探究するに価値ある分野であり、今後も本分野の研究報告が活発になされることを強く期待したい。

参 考 文 献

- 1) Baumgarten, P. K. : *J. Colloid and interface Sci.*, **36**, 71 (1971)
- 2) 山下義裕：加工技術, **40**(2), 5(2005)
- 3) 山下義裕：加工技術, **40**(3), 7(2005)
- 4) 山下義裕：加工技術, **40**(4), 48(2005)
- 5) 山下義裕：加工技術, **40**(6), 13(2005)
- 6) 山下義裕：加工技術, **40**(7), 31(2005)
- 7) Huang, Z.-M., Zhang, Y.-Z., Kotaki, M. and Ramakrishna, S. : *Composites Science and Technology*, **63**, 2223 (2003)
- 8) Dersch, R., Steinhart, M., Boudriot, U., Greiner, A. and Wendorff, J. H. : *Polym. Adv. Technol.*, **16**, 276 (2005)
- 9) He, J.-H., Wu, Y., and Zuo, W.-W. : *Polymer*, **46**, 12637 (2005)
- 10) Ghosh, S. and Vasanathan, N. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**(2), 1210(2006)
- 11) Fambri, L., Bragagna, S. and Migliaresi, C. : *Macromol. Symp.*, **234**, 20(2006)
- 12) Tanaka, T., Fujita, M., Takeuchi, A., Suzuki, Y., Uesugi, K., Ito, K., Fujisawa, T., Doi, Y. and Iwata, T. : *Macromolecules*, **39**(8), 2940(2006)
- 13) Shi, X.Q., Takasaki, M., Ito, H. and Kikutani, T. : *Int. Polym. Process.*, **21**(1), 64 (2006)
- 14) Nishimura, Y., Takasu, A., Inai, Y. and Hirabayashi, T. : *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**(5), 2118(2005)
- 15) 山田敏郎, 那須礼学, 岩崎貴之, 杉原元樹：成形加工, **17**(9), 636(2005)
- 16) 小川浩, 柴谷未秋, 辻佳宏, 櫻井伸一, 石原英昭, 葭原法：成形加工, **17**(9), 642(2005)
- 17) Takashige, M. and Kanai, T. : *Int. Polym. Process.*, **21**(1), 86(2006)
- 18) Takashige, M. and Kanai, T. : *Int. Polym. Process.*, **20**(1), 100(2005)

学位取得者の紹介

氏 名：亀田 隆夫

学位取得時期：2006年3月

学位取得機関：山形大学 課程博士（工学）

論文題目：射出成形品における成形収縮率の分布に及ぼす保圧条件の影響

論文要旨：

射出成形品は、室温よりも高い温度で金型から取り出され、その後、室温まで冷却される。このとき、金型彫り込み寸法に対して成形品の寸法が小さくなる成形収縮という現象が起こる。この成形収縮が成形品内で分布をもつと反り変形が起こると考えられる。本論文は、成形条件による成形収縮率の大きさと方向の成形品内分布に対する制御と

その指針について論じる。具体的には、保圧条件を変化させることで、成形品内の成形収縮率およびその異方性分布が大きく変化することを見いだした。射出成形品の成形収縮異方性は、保圧圧力の増加とともに変化し、ある保圧圧力で製品内分布が最小となる様な挙動を示す。また、保圧過程への切り替え時における製品の平均温度および圧力における樹脂の比容積と、室温、大気圧下におけるそれが等しくなるような圧力を設定することで、成形収縮率異方性の分布が少ない成形品を得ることが可能であると述べている。

E - m a i l : t.kameda@sankogosei.co.jp