

経済産業大臣賞

超精密な複合断面の形成が可能な革新紡糸技術
“NANODESIGN”の研究・開発

東レ株式会社

増田 正人 鈴木 則雄 松浦 知彦 森岡 英樹
濱田 紘佑 荒西 義高 船越 祥二 兼森 康宜

1. 緒 言

合成繊維は、様々な製品形態をとり得る高分子材料であり、その用途は、いわゆる「繊維」という言葉から連想される衣料用途から産業用途等の非衣料用途まで多岐にわたる。国内では少子高齢化に伴う人口の減少がさやかれる中、世界的に見ると人口は増加の一途をたどり、我々の生活の衣食住に関わる繊維製品の生産量は、ポリエステル繊維を中心に増大し、繊維産業は年率約3%の成長産業と言われている。

繊維素材には各用途に応じた特性が求められ、その特性に応じたポリマー、製糸および高次加工(製品化工程を含む)が選択され、最終製品へと加工される。これらの繊維技術に関する過去の事例を紐解くと、図1のようになり、1950年代の黎明期以降、絹調の光沢等を有した“シルック”に代表される天然繊維の模倣等をモチベーションとしながら、合成繊維は常にその機能や形態の極限を追求することで新しい製品を誕生させ、汎用材料から先端材料と昨今の幅広いポジションを確立してきたように考える。

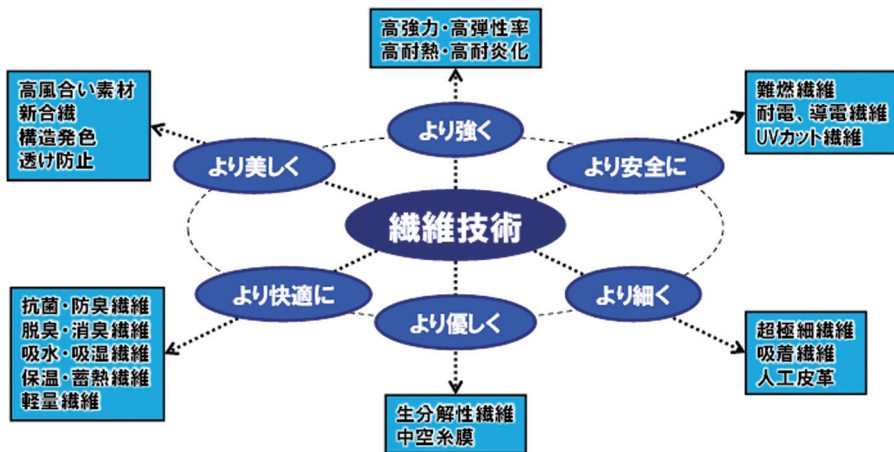


図1 繊維要素技術の高度化

人間の生活が豊かになる中で、図1に例示されるような多くの高度化の方向性が探求されてきたが、繊維は細くて長い素材であり、この素材を利用する必要性は、ここにあるといっても過言でなく、繊維特有の形態が織り成す効果を向上できる「細さ」の極限追求は、学術的な興味だけでなく、工業的にも重要な開発テーマの一つである¹⁾。

極細繊維の製造方法には、製造される繊維の形態からフィラメントタイプとランダムタイプの2種類に大別できる²⁾。これらの技術のうち、フィラメントタイプに分類されるものは、1960年代のDuPont社による鋭いエッジを持つ繊維³⁾を基点とし、複合紡糸技術として開発が進み、1970年代に当社が約0.1dtex(繊維径：約3 μ m)の超極細繊維を使ったスエード調新素材“エクセース”(現在の“ウルトラスエード”、欧州：“アルカンターラ”)を上市して、昨今の極細繊維の礎が構築されていった。

複合紡糸技術等が進化することで、製造できる繊維径のサイズが数十ミクロンのオーダーからマイクロファイバーと言われる数ミクロンのオーダーのものとなり、最近では繊維径が

ナノオーダーである高機能新素材ナノファイバーの製造が可能となっている(図2)。



図2 細さの極限追求

ナノファイバーの学術的な定義は、繊維径が100nm未満(1nmは1mmの 10^6 分の1)であり、断面に対する長さ(アスペクト比)が100以上の繊維素材を言う。しかしながら、昨今のナノマテリアルの取り扱いや、なにより100nm未満の繊維素材を工業的に加工できる技術が現状では少なく、工業的にはこの定義を広く捉え、繊維径1000nm未満、アスペクト比50以上をその定義としている⁴⁾。

ナノファイバーはその重量に対する表面積(比表面積)の増大と、ナノサイズの繊維が作り出す微細空隙によるナノサイズ効果が発現するとされている。各企業が盛んに開発を進める中、ナノファイバーが汚れを絡めとることで高度なワイピング性能を発揮する高機能ワイパー、ナノオーダーの繊維間空隙を利用した高機能フィルターや高機能マスク、さらには、細胞の接着や増殖を制御するためのスキャホールド(細胞培養基材)等といった産業資材からライフサイエンス、メディカルと幅広い展開が進められている。

2. 革新複合紡糸技術“NANODESIGN”の創出

近年、様々なナノファイバー製品が上市され、一般ユーザーの手に触れることによって、高機能材料として認知されてきており、様々なナノファイバーの製造技術の研究・開発が進められている。

詳細には種々の手法がある中で、近年最も注目されているのは、エレクトロスピンニング法によるナノファイバー製造技術である。エレクトロスピンニング法とは、高電圧が印加されたノズル(シリンジ)とセパレータ間で、ノズルからセパレータに向けてポリマー溶液を吹き飛ばし、繊維の細化と溶媒蒸発を同時に行う技術であり、低粘度のポリマー溶液を電界によ

て高歪延伸(細径化)することでナノファイバーを採取できる⁵⁾。

一方、このエレクトロスピニング法と比較して、当社“NANODESIGN”も分類される熔融紡糸による複合紡糸法は、細さの追求という観点では不利な技術であるが、これで得られるナノファイバーは、他の製造技術と比較して、ナノファイバーの繊維長が繊維軸方向に連続であり、かつ繊維径の均質性が圧倒的に優れるという特徴がある。また、既存設備を活用した高次加工を施すことで様々な繊維製品への加工が可能であるため、製品形態の多様性に優れる等の工業的には多くのメリットを有した手法であり、大きな技術的ブレークスルーを必要とするものの、チャレンジする価値のあると考えた(図3)。

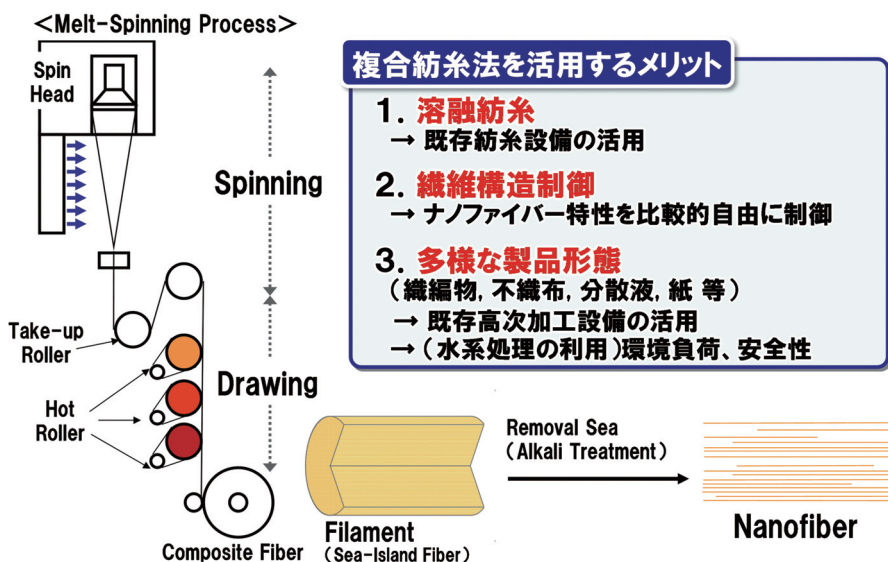


図3 複合紡糸法によるナノファイバー製造技術

熔融紡糸とは、加熱して溶かしたポリマーを複数の孔が穿設された金型(紡糸口金)から押し出すことにより、ポリマーからなる繊維を製造する技術である。また、複合紡糸とは、2種類以上のポリマーを活用した熔融紡糸技術のことを意味する。この手法を活用した極細繊維製造方法(複合紡糸法)では、その複合繊維の断面が海の中に島が点在するような形態を有する、いわゆる海島繊維を製糸し、この複合繊維から易溶解の海成分を溶解除去することで島成分からなる極細繊維(ナノファイバー)を発生させる。複合紡糸法では、海島口金と言われる紡糸口金により、海の中に島が点在した断面形態を作るものであり、この肝となる複合紡糸口金は、概ね海成分のポリマー溜まりに複数本のパイプの先端から島成分を挿入させて複合流を作る構成になっている。すなわち、海島断面に点在する島の数は、口金に設置できるパイプ本数に依存し、これに応じて島成分ポリマーは分割して断面に配置される。

この複合紡糸法による極細化の追求は、1本の海島繊維の断面に如何に多くの島成分を個別に存在させるかにある。しかしながら、無数に分割されて超微細化した島成分ポリマーの流れは非常に不安定なものであり、流動性(粘度)の異なる2種類のポリマーを複合化させるこの手法において、例えば、パイプ先端から海成分に挿入する際の些細な揺らぎによって、

島成分が決まった位置に入らず、隣接する島成分が合流して粗大化する等して所望の断面を得られなくなる。すなわち、従来技術での極細化の追求には限界があるものであり、仮にナノオーダーまでの極細化が達成できた場合でも、ポリマー組み合わせや海島成分比率などの製造条件が極めて限定的になるものであった。

繊維の『細さ』や『形』をナノメートルのオーダーでデザイン

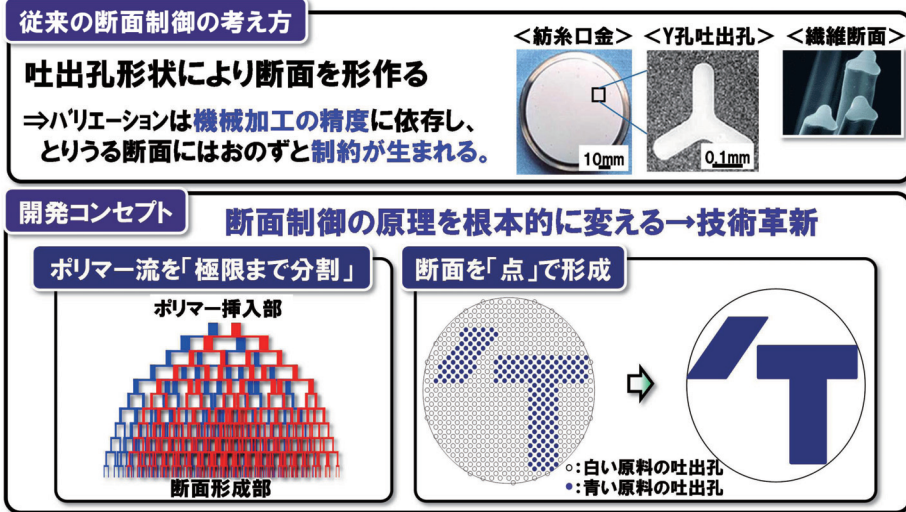


図4 “NANODESIGN”の技術コンセプト

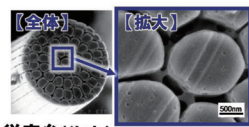
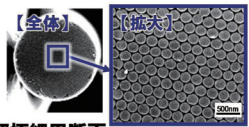
そこでポリマー流れの超微細化とこのポリマー流れの制御の追及を目指し、高分子相互配列繊維によって培った技術の深化に加え、肝になる超微細ポリマー流動制御に関する新しい発想を取り入れることにより繊維断面をナノサイズオーダーでのデザインできる革新的な複合紡糸技術“NANODESIGN”の創出に至った^{6), 7), 8)}。

すなわち、“NANODESIGN”では、従来技術のパイプや吐出孔の形状による断面制御という技術には依らず、2種類以上の溶融ポリマーを多数の微細な流れに超分割し、この多数の流れを所望の位置に配置した後で、一気に吐出して合流させ、2種類のポリマー間に形成される界面を活用して所望の複合断面を精密に形作る画期的なものである(図4)。

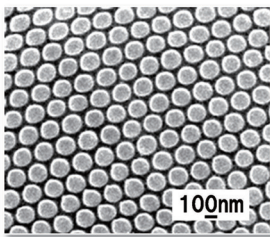
この技術であれば、表1に示す海島繊維を例示した従来技術との比較において、断面に配置した島数を増大させたにも関わらず、繊維径バラツキや形状バラツキに見られる複合断面の均質性が圧倒的に優れることがわかる。更に、特筆すべきは、従来技術では限定的であった成分比率(表中：島比範囲)や組み合わせるポリマーの粘度範囲(表中：海／島粘度範囲)等の製造条件を幅広く選択できることであり、これによって複合繊維の設計に自由度が生まれ、繊維素材の展開を大きく拡げることが可能であると考えられる。

また、“NANODESIGN”の追求は、従来の海島繊維技術では基本的に丸断面のみであった島成分をシャープなエッジをもった三角形等で形成させることを可能とし、更には適用できるポリマーは2種類に限定されず、3種類以上のポリマーの複合化も可能であることが見出されている(図5)。次項で、この“NANODESIGN”の特徴を活かした高機能繊維に関する研究・開発の事例を紹介する。

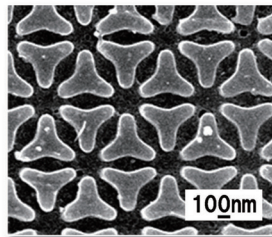
表1 “NANODESIGN”による超精密複合断面制御

技術	従来技術	“NANODESIGN”
断面の例 (押流糸)	 従来糸(海島)	 超極細用断面
繊維径バラツキ (従来:100)	○	0.6倍 → ◎ (60)
形状バラツキ (従来:100)	△	0.5倍 → ◎ (50)
島比範囲 (従来:100)	△	1.5倍 → ◎ (150)
海/島粘度範囲 (従来:100)	×	6.0倍 → ◎ (600)
	※安定範囲が限定的	※幅広く精密断面を形成

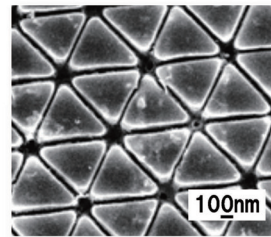
断面の均質性



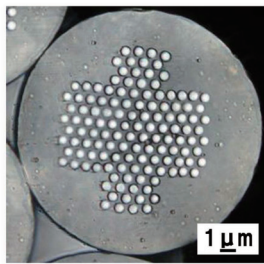
島が超極細の複合繊維の部分拡大写真



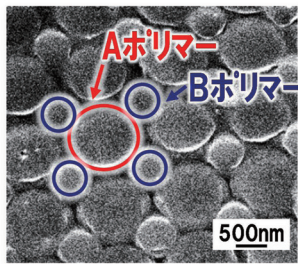
島がY断面の複合繊維の部分拡大写真



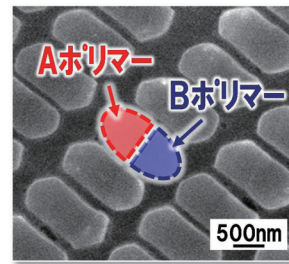
島が三角断面の複合繊維の部分拡大写真



島が特殊配列の複合繊維の断面写真



島ポリマーが異なる複合繊維の部分拡大写真



島ポリマーが貼り合わされた複合繊維の部分拡大写真

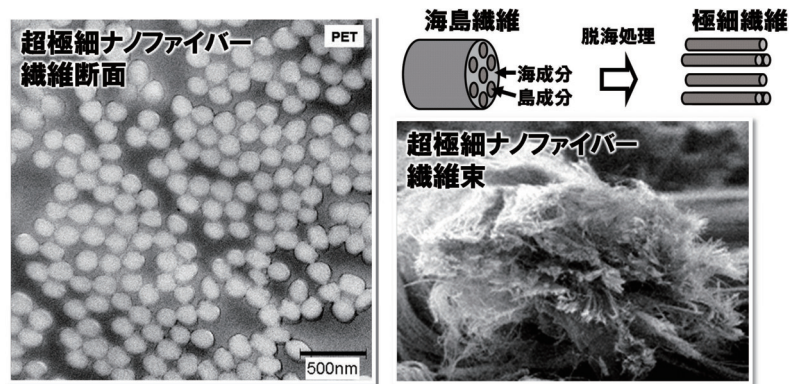
図5 “NANODESIGN”による複合断面の多様性

3. “NANODESIGN”による革新的なナノファイバー

(1) 世界初となる繊維径 150nm の超極細ナノファイバー

“NANODESIGN”の精密断面制御を追究し、従来技術では概ね数十から数百島程度であった海島繊維1本あたりの島数を数千島まで高めることに成功し、従来技術では製造が不可能とされていた300nm級に加え、さらに繊維径を半減させた150nm級の世界最細レベルの長繊維型ナノファイバーの製造を達成した。この超極細ナノファイバーは、エレクトロスピンニング法やポリマーブレンド法といった他の手法と比較して、繊維径が同等でありながらもその均質性が圧倒的に優れるものであり、複合紡糸法の利点である高次加工通過性や製品多様性に優れるといった特徴も兼ね備えている(図6)。

ここで得られる超極細ナノファイバーでは、比表面積の増大に伴う、優れた機能を発現することが明らかになりつつあり、例えば、その繊維構造体は均質かつ緻密な構造体となり、静摩擦や濾過・分離機能が飛躍的に向上する。このため、繊維径150nmのナノファイバーからなるシート物の塵捕集効率率は、通常濾材で必要な後加工をすることなく、既存の高機能フィルター用濾材と同等以上の性能を発揮することが実証されている⁷⁾。



＜従来のナノファイバー技術との比較＞

手法	エレクトロスピンニング	ポリマーブレンド	“NANODESIGN”
平均繊維径	200nm	150nm	150nm
繊維径バラツキ	100	50	10

※エレクトロスピンニングのバラツキが100

図6 “NANODESIGN”による超極細ナノファイバー

(2) 繊維断面に凹凸を有した異形断面ナノファイバー

前項の「細さ」の極限追求という側面に加えて、“NANODESIGN”によるポリマー界面制御を追究することで、新しいナノファイバーマテリアルの可能性が示された。

すなわち、“NANODESIGN”では複合ポリマーの界面を高精度に制御することが可能であることを見出し、従来技術では原則的に丸断面か歪んだ丸断面であったナノファイバーの形状を、自由に制御できることを発見したのである。この現象を利用することで、ナノファイバーの形状を三角形や六角形等の多角形断面や断面に凹部を有したY形等にすることが可

能となり、世界で初めて異形断面ナノファイバーの採取に成功した(図7)。

一般的な丸断面ナノファイバーでは、繊維径の細径化に伴い剛性(断面2次モーメント)が低下していくものであるが、これが過剰に発現する場合には、高次加工を複雑にし、工程通過性が低下したりとデメリットとして働く場合もある。一方で、“NANODESIGN”による異形断面ナノファイバーは「形」変えることで、特徴である比表面積はそのままに、ナノファイバー1本1本の剛性を高めることが可能になる。このため、図8に示す通り、乾燥状態はもとより、同じ繊維径(500nm)でありながらも三角断面ナノファイバーの剛性は丸断面对比高く、水中においても断面形状により織編物の力学特性(張り、腰)が向上することがわかる。このため、水系処理が多い高次加工でも工程通過性が良好になると共に、使用雰囲気の制約が低く、産業資材用途でも幅広い展開が期待できる。

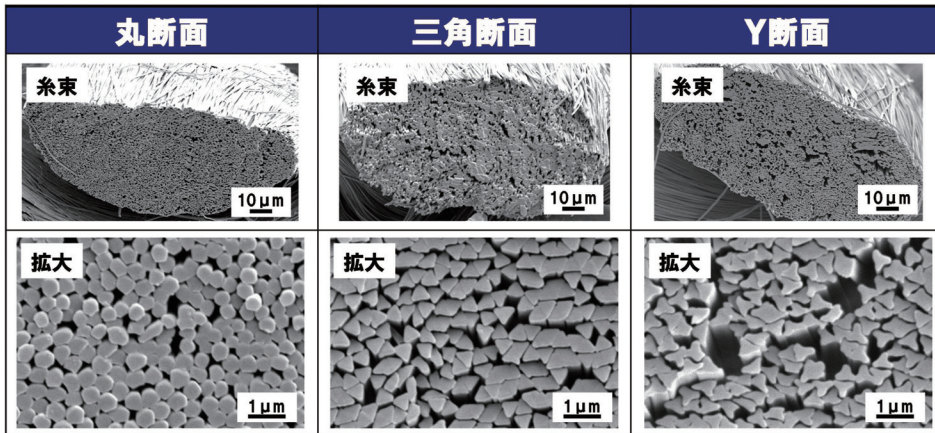
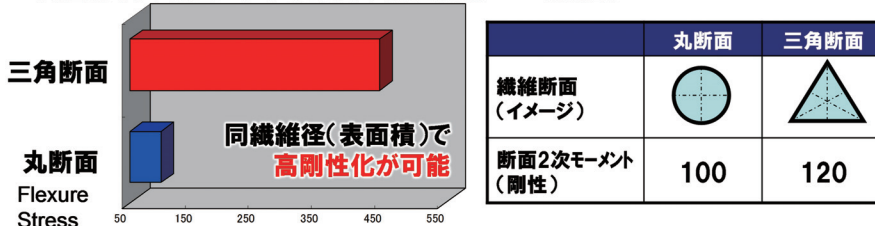
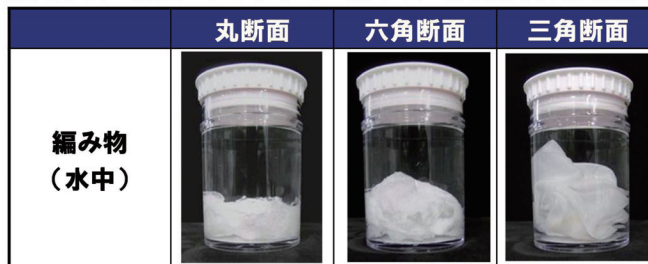


図7 “NANODESIGN”による異形断面ナノファイバー

<断面形状の相違による布帛曲げ剛性変化> ※丸断面が100



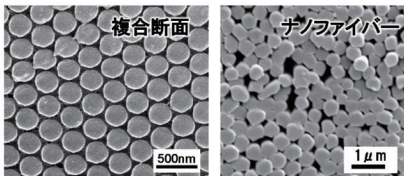
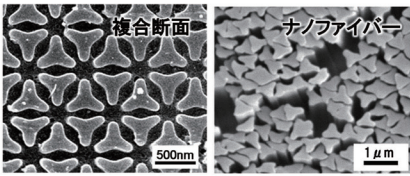
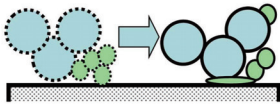
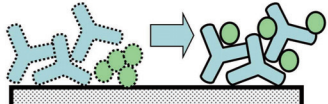
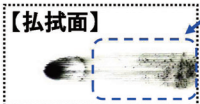
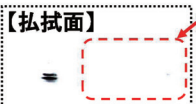
<断面形状の相違による水中での編み地の形態保持特性変化>



※Diameter of Circumscribed Circle of Nanofiber: constant (500nm)

図8 ナノファイバー異形化による剛性変化

また、Y型断面ナノファイバーは、特に精密なワイピング性能が必要となる用途に非常に好適な特性を有することが見出されており、断面のエッジ部分で汚れを浮かして掻き取りながら、断面の凹部により生まれる空隙に掻き取った汚れを吸収・保持できる。このため、払拭面には微細な汚れさえも残っておらず、高度なワイピング性を有する丸断面ナノファイバーと比較しても、極めて優れたワイピング性能を発揮することがわかる(図9)。

	丸断面	Y断面
断面		
拭き取りイメージ	 <p>掻き取りと捕捉が不十分</p>	 <p>エッジによる掻き取りと空隙による捕捉</p>
払拭性能(カケン法)	 <p>【払拭面】 薄い汚れが残る</p> <p>汚れ除去率:71% 清浄増加率:37%</p>	 <p>【払拭面】 薄い汚れまで拭き取り</p> <p>汚れ除去率:97% 清浄増加率:71%</p>

※汚れ除去率: $\frac{(\text{初期面積}) - (\text{処理後面積})}{(\text{初期面積})} \times 100(\%)$

※清浄増加率: $\frac{(\text{処理後面積})}{(\text{初期面積})} - 1 \times 100(\%)$

図9 異形断面ナノファイバーによる払拭性能

4. ポリエステル超極細捲縮テキスタイル“uts-FIT”⁹⁾

“NANODESIGN”では、その精密断面制御を追及することで、3種以上のポリマーが組み合わせられた複合断面の制御が可能となった。この“NANODESIGN”の進化は、図5に示されるような2種類のポリマーが複合化された島成分有した新しいタイプの海島繊維の製造を可能とし、従来技術では非常に困難であった2種類のポリマーが複合化された極細繊維の採取を可能とした。

ここで得られる複合型の極細繊維は、2種類以上のポリマー特性を必要特性に応じて種々組み合わせることができること意味し、ナノファイバーを初めとする極細繊維の比表面積を利用すれば様々な特性を有した高機能材料の創出が期待できる。

従来技術の極細繊維は、一部にエレクトロスピンング法を活用した複合型の極細繊維の検討は存在するものの¹⁰⁾、原則的には単成分のポリマーからなるものであり、その種類や特性は限定的である。また、基本的にその糸形態は繊維軸方向にストレートな形態になり、仮撚加工等などの糸加工を施しても捲縮を付与することはできないため、嵩高性や伸縮性が素材への適用は困難であり、その構造体は原則として2次元的なものに限られる。

そこで、従来技術では達成できない3次元的な空隙を持った極細繊維束およびこれによる新触感テキスタイルの創出を狙い、収縮特性の異なる2種類のポリマーがサイドバイサイド

型に貼り合わされた島成分を、繊維断面に複数配置した新しい海島繊維の達成にチャレンジし、“NANODESIGN”の精密断面制御によって製造することに成功した。

世に流通している一般的なサイドバイサイド型断面を有した繊維（バイメタル繊維）は2成分のポリマーで構成されているが、新開発の海島繊維においては、3成分のポリマーから構成されている。また、この海島繊維は海成分を溶解除去した際に微細な捲縮を発現するため、製糸および高次加工は一般的な繊維と糸径がほぼ変わらず、既存設備を使うことができる。織編をした後に海成分を溶解除去することで島成分が捲縮を発現する革新的なものであり、その極細の繊維径に応じた超微細な捲縮とその微細捲縮を有した糸束形態が、非常に特徴的であることが図10に示した通常バイメタル繊維との比較からもわかる。

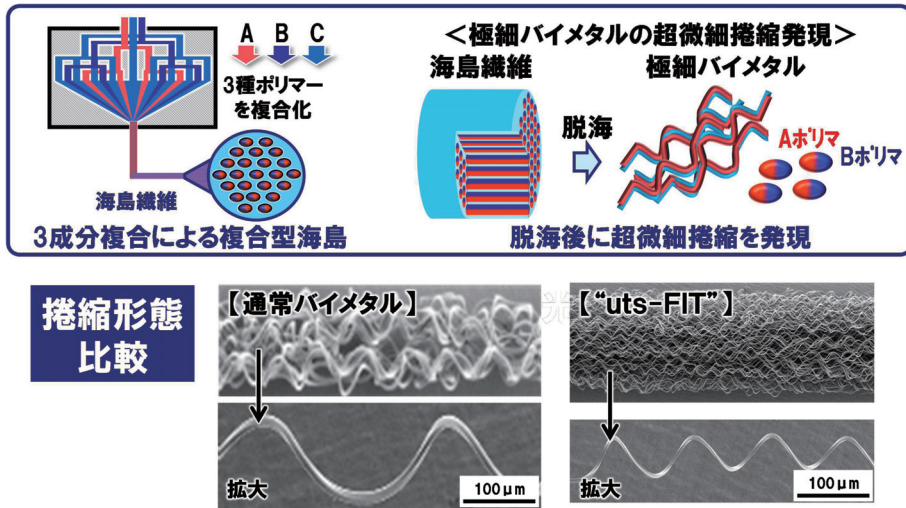


図10 超微細捲縮発現

この超微細捲縮を発現する極細繊維を用いた布帛は、ポリエステル超極細捲縮テキスタイル“uts-FIT”として上市しており、“uts-FIT”の繊維径の細さと微細捲縮が織り成す特性を通常バイメタル繊維と比較して表2に示す。

表2 布帛特性一覧

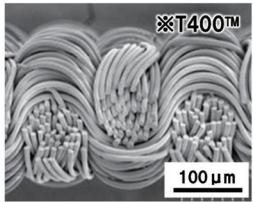
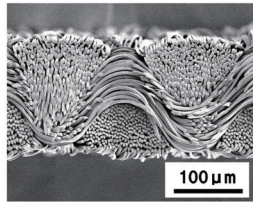
	通常バイメタル	“uts-FIT”
織物断面写真		
糸充填密度 (CF値)	2600	2600
厚さ (mm)	0.27	0.25
曲げ剛性 ($10^{-6} \times N \cdot m^2 / m$)	7.2	3.8
表面粗さ (μm)	1.3	0.7
対比光沢度 (-)	1.35	1.21

表2に示す織物断面画像から通常のバイメタル繊維の布帛と比較して、“uts-FIT”は非常に細い繊維により構成されており、生地加工段階で多数の微細捲縮が発現することで、生地間の隙間を微細捲縮が埋め、非常に緻密な織物断面になっていることがわかる。一方、織物断面の外観に反して、曲げ剛性は通常バイメタル繊維の約1/2であり、従来の単成分の極細繊維では叶わなかった通常繊維同等程度の布帛の厚みと、コンパクトで硬さがなく、しなやかな風合いを達成する。また、“uts-FIT”の織物は表面の極細繊維が超微細捲縮を発現していることにより、表面粗さが小さく滑らかな表面感になる。さらに、入射される光の正反射光が微細な捲縮が織り成す凹凸で拡散されることで(対比光沢度[※])、どの角度から見ても、強い反射にならないマイルドで艶やかな光沢となり、触感だけではなく、審美性も備えた高触感衣料テキスタイルとして、各種展示会で好評を得ている。

※対比光沢度(Jeffries法)：

光入射を固定して布帛を360°回転させた場合の最大反射光強度と最小反射光強度との比。値が低いほどギラツキがなく、マイルドな光沢を有していることを意味する。

新開発のポリエステル超極細捲縮テキスタイル“uts-FIT”は、上記特徴に加え、織物を曲げたりひねったりした際の形状を保型できるシェープメモリー機能にも特徴があることを見出し、従来の極細繊維やバイメタル繊維にはない特徴を活かし、レディースおよびメンズの OUTER や TOPS、レディースの BOTTOM、ドレス向け織編物のバリエーションに加え、天然繊維混布帛もラインアップに入れて拡販していく予定にある(図11)。

<新聞広告>



<展示会出展の様子>



<代表的な素材特徴>

- 嵩高で滑らかな表面タッチ
- ソフトな保型性
- マイルドな艶やかな光沢

図 11 ポリエステル超極細微細捲縮テキスタイル“uts-FIT”の展開

また、“uts-FIT”は布帛の加工の方法を種々選択することにより、様々な触感を有した布帛になることを見出しており、例えば、繊維を毛羽立たせるパフ加工を施すと、立毛の短い特有の心地よい表面触感を有した新しいスエード調織物になったり、布帛表面を加熱しながらプレスすることで表面の捲縮を平滑化した布帛では、触感がユニークなゴム調風合い織物になったりと、外観と触感に特徴を有する高触感素材としての応用展開が期待できる(図12)。

	皮革銀面調織物	スエード織物	ゴム調風合織物
織物写真	織物表面 表面毛羽化	織物断面 表面立毛化	織物表面 平滑化

図 12 “uts-FIT”の応用(高次加工による外観と触感の変化)

更に、布帛に撥水剤処理を施すことで、微細捲縮表面に撥水剤の皮膜が形成されると、ハスの葉の如く布帛表面に乗せた水滴の下に空気層が形成され、細かい水滴が転がるように滑落するといった非常に優れた撥水機能を発現する(図13)。

このように“uts-FIT”はその特徴的な超微細捲縮により、審美性に加え機能性をも発現することが見出せつつあり、高触感だけではなく、高機能テキスタイルとしても追及し、ライ

フスタイルウェア用途等にも展開できる高機能快適衣料素材としていきたい。

素材表面形態(布帛組織他)による高撥水機能

＜撥水処理布帛の表面水滴の様子＞

※非フッ素撥水処理

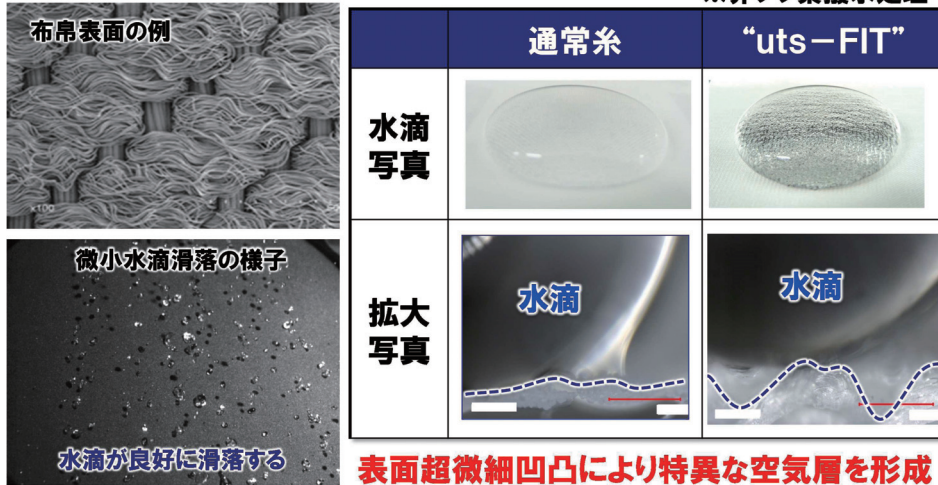


図13 “uts-FIT”の応用(微細捲縮による高撥水機能の発現)

5. 結 言

本稿では、当社“NANODESIGN”による極細繊維技術を題材に、繊維の複合断面形態の極限追求と、それによって生まれた革新的ナノファイバーや新製品“uts-FIT”について紹介した。“NANODESIGN”は、ナノファイバー技術をはじめとする1000nm未満のサイズでのデザインを可能とし、構成するポリマーから断面形態、更には複合化までとあらゆる制御を可能とする。この“NANODESIGN”の可能性は、超極細や異形断面を有した極細繊維の製造技術だけでは留まらず多種多様なタイプの繊維材料に応用可能であると考えており、ポリマー技術や高次加工技術とのシナジー効果により、既存繊維の高度化だけではなく、新機能を有した新しい繊維素材の創出が可能であると考えている。

今後は快適衣料や機能スポーツ衣料などの高機能アパレル、フィルターや医療材料、電池材料などの高性能機能資材、環境・水・エネルギー、情報通信・エレクトロニクス、自動車、ライフサイエンスにわたる幅広い領域での応用展開を推進し、当社のコーポレートスローガン“Innovation by Chemistry”のもと、先端材料で世界トップの企業を目指し、先端材料の創出を通じて、社会に貢献していきたい。

謝 辞

2017年度(第48回)織研合織賞において、本技術がグランプリを満票で受賞し、「様々な糸生産ができ、これからの合織の新しい道が開ける」「この間、合織メーカーの画期的な技術

開発は見られず、東レの地道な研究開発が実った」という非常に高い評価をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 岡本, 高機能繊維の開発, 株式会社 CMC, 213(1988)
- 2) 越智, 繊維学会誌, Vol.63, No.12, P423(2007)
- 3) 特公昭39-933号公報(DuPont)
- 4) Nanofibers, BCC Research(2010)
- 5) 川部, 繊維学会誌, Vol.64, No.2, P64(2008)
- 6) 東レプレスリリース, 「革新ナノファイバー」技術の創出について(2011)
(<http://www.toray.co.jp/news/fiber/nr111130.html>)
- 7) 東レプレスリリース, 世界最細の革新ナノファイバーの創出(2013)
(<http://www.toray.co.jp/news/fiber/nr130129.html>)
- 8) 東レプレスリリース, ナノファイバーの革新的製造技術を開発(2014)
(<http://www.toray.co.jp/news/fiber/nr140305.html>)
- 9) 東レプレスリリース, “uts-FIT”の開発(2016)
(<http://www.toray.co.jp/news/fib/index.html>)
- 10) L. Y. YEO *et al.*, *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol.1, No.2, 177(2006)