

京系教室

次世代型繊維への挑戦

— ナノファイバーとニューシルクロード —

主催：京都工芸繊維大学・京都原系商協同組合・京都工芸繊維大学衣笠同窓会

後援：京都府・京都市

日時：2012年12月15日(土) 午後1時開始 講演会場：京都工芸繊維大学センターホール

懇親会 / 午後5時30分開始、会場：京都工芸繊維大学生協
懇親会参加費：1,000円



H. E. 塔 PAGODA-D Kosu

「塔」は木村光祐氏(京都工芸繊維大学名誉教授・元学長)の作品で、国内・外で受賞を重ね、京都府・京都市・大阪市の文化功労賞、相模・紫綬褒章などを受賞されている造形作家です。



第1部

谷岡 明彦 (東京工業大学名誉教授)

13:15~14:00

「繊維産業は再び発展する」-さて大学はどうする-
~休憩~

14:10~15:50

「ナノファイバールネッサンス」

たにおか あきひこ

東京工業大学名誉教授、岡大学院理工学研究科 特任教授

ナノファイバー学会会長、イオン膜研究会会長、日本イオン交換学会副会長、日本材料科学会理事、等 歴任

2012年ナノファイバーの創製と応用のために大学発ベンチャー設立で「溶融法及び溶媒法による高速大型ナノファイバー製造装置及び製品製造」。



第2部

長島 孝行 (東京農業大学教授)

15:15~16:00

「千年持続社会と第二次養蚕業時代」
~休憩~

16:10~17:00

「NEW SILK ROAD」

ながしま たかゆき

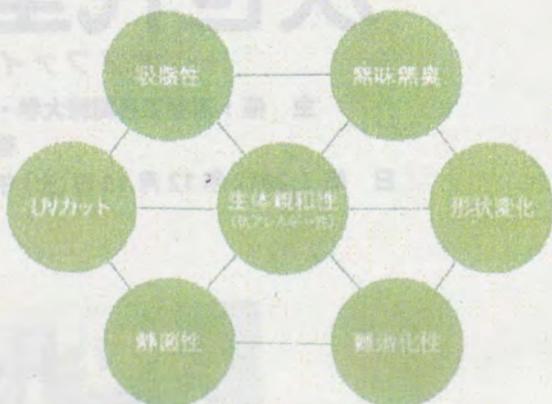
東京農業大学教授

ニューシルクロードプロジェクト代表

日本野蚕学会評議員、千年持続学会理事、オーガニックコスメ協会理事、等 歴任
2000年より、小さな生き物の機能やナノ構造を持続的なものづくりに生かす「インセクトテクノロジー」を提唱。

申込先：電話 075-431-7185 (京都原系商協同組合内：服部) / FAX 075-431-6156

シルクの特性



●シルクからつくった美容液で自然の肌が改善された例を示す長島さん。●紫外線カット、消臭効果、軽くて涼かいといった、インドネシアやカンボジア産のワイルドシルクの特性を活かした製品。●学生と一緒に顕微鏡で調べるためのサンプルをつくる長島さん。



●ケニアの蝨、アナフェの絹虫(けんそう)。裏のなかにたくさんのお繭がつくられている。●電子顕微鏡で拡大したトビケラの口。ここから粘着性の糸を吐き出し、巣をつくる。

植物、昆虫、人のバランスを崩さず、産業を発展させたい。

「石油依存社会から脱却するための成功事例を、繊維産業の分野でつくりたいのです。10年や100年ではない、1000年先も人類が豊かに暮らせる『千年持続社会』をつくらうと考えたとき、21世紀型のものづくりのあり方が自ずと見えてきますから」

そんな社会のあり方を、長島さんは昆虫の機能やパワーに見出した。いわゆる、インセクトテクノロジーだ。蚊の針のかたちを応用して「痛くない注射針」を開発したり、蜂の巣のハニカム構造をスペースシャトルや新幹線の構造体に応用したり。長島さん自身も、モルフォチョウの鱗片やタマムシの羽の構造をナノレベルで解析して、その美しい発色を再現するなど、



昆虫をヒントにした技術を多く生み出している。そして今、新たにトビケラという、石や落ち葉を固着させて巣をつくる川の昆虫の研究を始めている。「トビケラが口から出す天然の『接着剤』を医学に応用できない

かと、日々、顕微鏡を覗いています」と微笑む長島さん。植物と昆虫と人の共存関係を成立させながら産業としても発展させる。それが、長島さんの掲げる千年持続社会であり、インセクト・テクノロジーのミッションなのだ。

長島孝行

ながしま たかゆき ●1955年、埼玉生まれ。東京農業大学大学院農学研究科修士課程修了。東京農業大学教授、農学博士。専攻は昆虫学。2005年「愛・地球博」では「中継千年共生村」を企画。日本や世界の地域とともにシルク生産を促進させるニューシルクロードプロジェクト代表、企画多数。



生態系は大丈夫？ 遺伝子組み換えの「光るカイコ」。



(株)農業生物資源研究所提供
1999年に昆虫農業技術研究所(現在の農業生物資源研究所)で開発された遺伝子組み換えカイコ。「光る蠶」など開発は進むが、生態系に及ぼす影響など課題の解決も急がれる。

『蚊が脳梗塞を治す！ 昆虫能力の驚異』

昆虫の機能から生まれるさまざまな技術、インセクトテクノロジーを紹介。(長島孝行著/講談社+α新書)



『地球大学講義録 3・11後のソーシャルデザイン』
未来の都市と自然のあり方を世界の有識者が語る講義録。(竹村真一他との共著/日本経済新聞出版社)



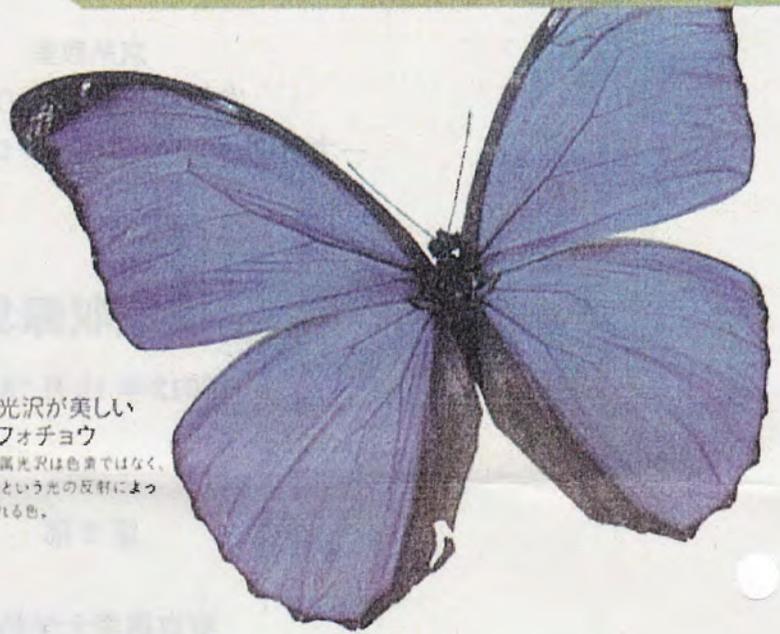
ボディが七色に輝く ヴァイオリン

タマムシの表面構造をナノレベルで応用し、チタン製のヴァイオリンに色彩を再現。



青い光沢が美しい モルフォチョウ

青い金属光沢は色素ではなく、構造色という光の反射によって生まれる色。



賢い虫たちによって千年持続社会は実現するか。

最先端のインセクトテクノロジーを追う。

昆虫の機能やパワーを応用した技術で、新たな製品を生み出すインセクトテクノロジーは、昆虫好きの日本人が得意とする技術。自然とともに生きるための知恵を昆虫から学び直すべきと語る、東京農業大学教授の長島孝行さんに伺いました。

12年間の研究でわか
シルクの
高いポテンシャル。

日本の「食」を支

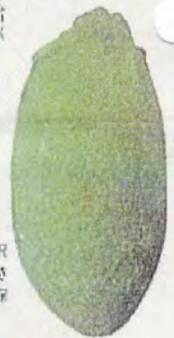
える食料自給率は40%、
「住」をまかなう木材自給率
は26%。では、「衣」の自給率
は？」と問いかける、東京農業大
学農学部教授の長島孝行さん。「残
念ながら、ほぼ0%です。綿、毛
絹、そして、石油からつくる化学
繊維も原料はほとんど輸入してい
ます」。

かつて、日本は国策とし
て養蚕業を振興させ、シル
クの生産量は世界一を誇
った。しかし、現在はごく
少数の養蚕農家が生産する
だけだ。そんな現状を憂
えた長島さんがシルクの
研究を始めたのは、12
年前。

「やがて枯渇する石油にいつまで
も頼ってはいけません。養蚕を復活
させ、数パーセントでも衣の自給
率を高めたいと考えたのです」

研究を続けるうちに、シルクの
ポテンシャルの高さに驚いた。ま
ず、紫外線を防御すること。

ワイルドシルク（野蚕）
なら95%以上もカット
する。保湿・保温性も
高く、菌の増殖を防ぎ、
匂いや脂も吸着する。長
島さんはそんなシルクの特
性を活かして、「シルクタンパクパウ
ダー」という無味・無臭のナノレ
ベルの微粉末を開発。それを原料
にした化粧品や健康商品が製品化



萌葱色の 光沢を持つ 天蚕の繭

萌葱色の美しい光沢
を持つ天蚕（てんさん）の繭。柔らかく、保
湿性が高い。



黄金に輝く 魅惑の繭、 クリキョウ

インドネシア周辺で採
集されるクリキョウの
繭。王室によって製品
化されている。



シルク製品の 原料となる 魔法のパウダー

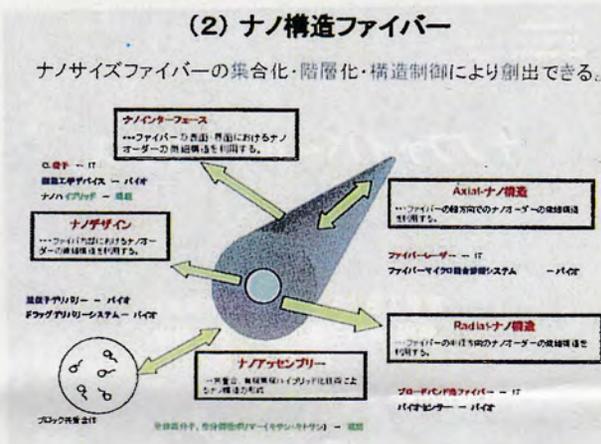
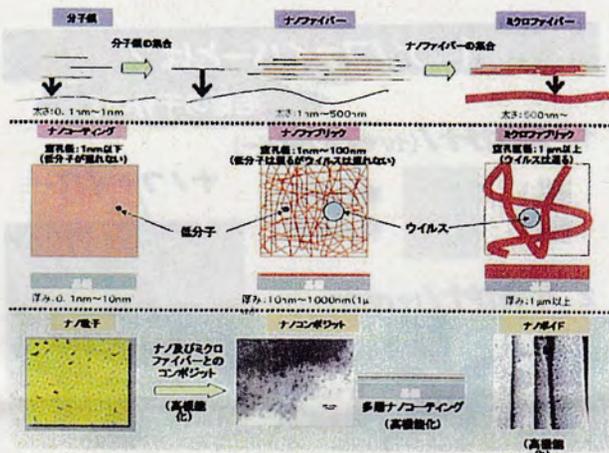
長島さんが独自に開発
したシルクタンパクパウ
ダーは、食べると滑らか
に口広がる。

自然と共存関係を築きつつ 産業を発展させる方法。

された。手術用の糸としても使わ
れてきたシルクは生体親和性が高
いため、肌にも安全なのだ。
原料にする繭は養蚕農家から調
達しているが、2年前からは北海
道伊達市にシルクファームを開き、
自らも養蚕に乗り出した。7万6
000坪の牧場跡地に桑を育て、
元養蚕で蚕の飼育を開始。福島、
熊本、埼玉でも同様の取り組みを
進中だ。

インドネシア周辺に「クリキョ
ウ」という蛾が生息する。アボカ
ドの葉を食べる害虫として駆除さ
れてきたが、このクリキョウ、美
しい金色の繭をつくる。2005
年にワイルドシルクの調査で現地
を訪れた長島さんは、アボカド畑
の地面に枯れ葉のように落ちてい
たクリキョウを拾い上げながら、
「この美しい繭は資源になる」と
ひらめいた。その考えをインドネ
シアの人々に提案し、養蚕加工技
術を無償で提供した。その後、イ
ンドネシア共和国ジョグジャカル
タ王室の王女が中心となり、地元
の住民を雇用しながらクリキョウ
を商品化。現在、金色の繭紙やラ
ンプシェードなど、さまざまなク
リキョウ・グッズを販売している。
さらに、長島さんはカンボジアで
も、ヤマユガからワイルドシル
クを製造する農家の生産支援にも
乗り出している。

なぜ、ナノテクを専門とする科
学者が、日本やアジアの地域のも
のづくりをサポートするのか？



カーボンナノファイバー・カーボンナノチューブハイブリッド化

表面
断面
 直径: 80 nm
 長さ: 800 nm

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE
 Plasma-enhanced chemical vapor deposition
 Catalyst: Ni (thickness: 4nm)
 Growth Temp: 750°C, Plasma voltage: 630V
 C₂H₂/NH₃ (35:200 sccm)

カーボンファイバー表面から気相成長法により多層カーボンナノチューブが垂直に成長

東京大学ナノテクノロジーセンター 創出NEDO特別事業

ナノファイバーテクノロジーとナノテクファイバー

材料: ナノテクノロジーファイバー

ナノファイバー ・カーボンナノファイバー ・バイオナノファイバー ・合成高分子ナノファイバー ・超分子ナノファイバー ・etc. ナノファイバー材料の創出	ナノテクファイバー ・ナノ加工ファイバー ・ナノコートファイバー ・ナノ染色ファイバー ・ナノ加工テキスタイル ・etc. ナノ技術を用いて加工したファイバーや繊維構造材料の創出
ナノファイバーテクノロジー ・ナノ紡糸 (気相成長紡糸, 超分子紡糸, 電界紡糸, ナノスピン紡糸) ・ナノファイバーコンポジット ・ナノテキスタイル ・etc. ナノファイバーの紡糸や応用技術の開発	ファイバー・ナノテクノロジー ・ナノ加工・ナノ修飾・ナノコート ・ナノ染色 (超分子染色) ・ナノプリント ・ナノ計測 ・etc. ファイバーで繊維構造体に対するナノ加工・ナノ計測技術の開発

技術: ナノファイバーテクノロジー

2. ナノファイバーの製造法

気相重合法・ゲル紡糸・ナノスピン重合紡糸・微生物法

- 気相重合法 (CNT)**
 - 例) カーボンナノファイバー (昭和電工, 等)
 - カーボンナノチューブ (島島 (名産), 遠藤 (名産), 昭和電工, 等)
 - グラファイトナノファイバー (日本真空技術, 等)
- 超分子ナノファイバーの自己集合ナノ紡糸**
 - 低次元結合性超分子によるナノファイバーの自己集合形成。
 - 例) 有機溶媒ゲル化超分子ナノファイバー (東大, 等)
 - 超分子ナノワイヤー (京都 (九大院), 等)
- ナノスピン重合紡糸**
 - ナノサイズのチューブ内でのポリエチレン重合によるナノファイバーの抽出・紡糸。
 - 例) ポリエチレンナノファイバー (相田 (東大))
- バイオナノファイバーの機能応用**
 - 生体高分子ナノファイバーを用いたハイドロゲル材料への応用。
 - 例) 骨再生スルホン化多糖 (群馬 (東大), 等)
 - 自己組織再生誘導剤-ゲルナノファイバー (清水 (東大), 等)
 - DNAチップ (家来, ミレニアムゲートテクノロジー, 等)

複合溶融紡糸

メルトブロー法

2015年度開催
12月18日(土)14:10~18:00
東京工業大学ナノセンター

ナノファイバールネッサンス

東京工業大学大学院理工学研究科
有機・高分子物質専攻 名誉教授
谷岡明彦

1. ナノファイバーとは？

毛髪の千分の1

1. 太さがナノ(ナノサイズファイバー)

強い
軽い



膜より強く
羽より軽い

ナノファイバー



2. 中身がナノ(ナノ構造ファイバー)

きれい
利口
(機能的)



ファッションル
汗を逃がし
雨をはじく

毛髪

ナノファイバーの定義

以下を総称して「ナノファイバー」と定義する。

1. ナノサイズファイバー

ナノメートルオーダーのディメンジョンを有するファイバー

2. ナノ構造ファイバー

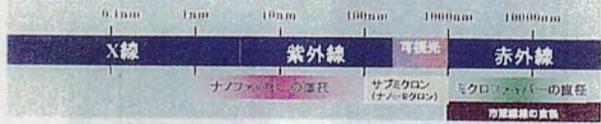
ファイバーの内部、外部、表面に、ナノメートルサイズで制御された精密な構造設計を行い新機能を発現させたファイバー



ナノサイズファイバーの集合化・階層化・構造制御することにより創出できる

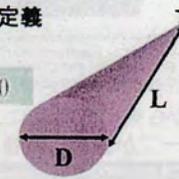
(1) ナノサイズファイバー

注: 1nm=10億分の1(10⁻⁹)m



繊維の定義

$$L/D > 100$$



ナノサイズファイバーの定義

$$100\text{nm} > D > 1\text{nm}$$

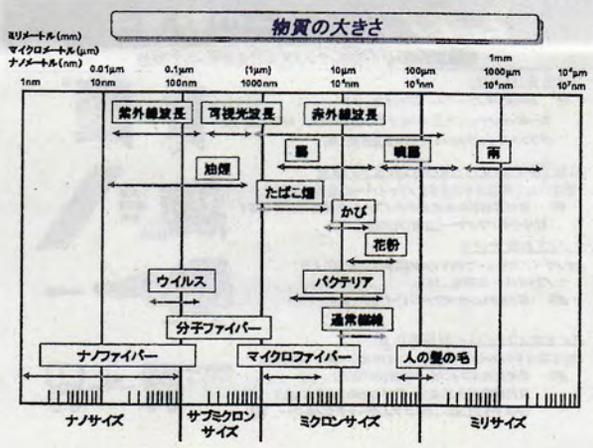
かつ

$$L/D > 100$$

代表的な繊維と極細繊維の太さ

繊維	デニール	円形での直径μ
人間の髪の毛	20	53
スクリーン抄用のポリエステル繊維	15	48
羊毛	3~5	20~26
紳士用ワイシャツの細デニールテトロン繊維	1.5	15
絹糸	1~1.3	12~13
"エクセーナ"超細繊維	0.1	3
"ユーエスト"超細繊維	0.002	0.5
実験室レベル超超細繊維	0.0001>	0.1>

ナノファイバー



Aramid Fiber(アラミド繊維)



繊維を取り巻く現状



欧米の主要大学(MITやケンブリッジ大学等)ではナノファイバーテクノロジーの研究が盛んに行われている

MIT ISN Mission

"Use nanotechnology to dramatically improve the survivability of Soldiers."

The Warfighter is our focus. Nanotechnology will improve our protection from multiple threats, such as blast, ballistic, chemical/biological toxins, physical injury, CBRN, environment, terrain.

MITにおける兵員ナノテクノロジー研究所

兵員の服や装備をできるだけ軽量化(半分以上)した上で耐熱性、防弾性、化学薬・バイオ毒性、放射線性を耐える

UNIVERSITY OF CAMBRIDGE Department of Materials, Cambridge, UK

Continuous wind up out of bottom of furnace

ケンブリッジ大学におけるカーボンナノチューブ長繊維(数キロメートル)

航空機、自動車、ロケット、ロボット、宇宙往還エレベーター等に活用

メタマテリアルを用いた透明人間

メタマテリアル

自然界に存在しない負の屈折率 (n<0) を持つ人工物質

例: Fishnet structure (銅目録道) を用いたメタマテリアル
λ = 1.4 μm で n ≈ -2 を有する。

負屈折現象

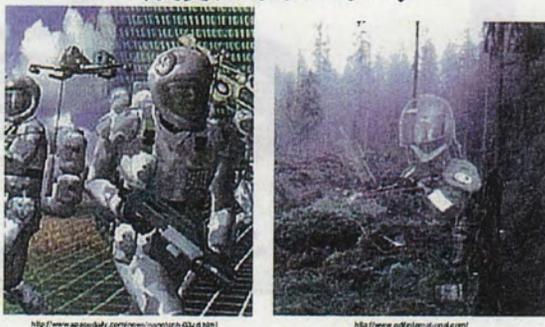
自然界に存在する物質は正の屈折率を持つ。メタマテリアルは負の屈折率を持つ。負の屈折率を持つメタマテリアルを用いて通常とは異なる方向に光を曲げることができる。

透明人間(クローキング)

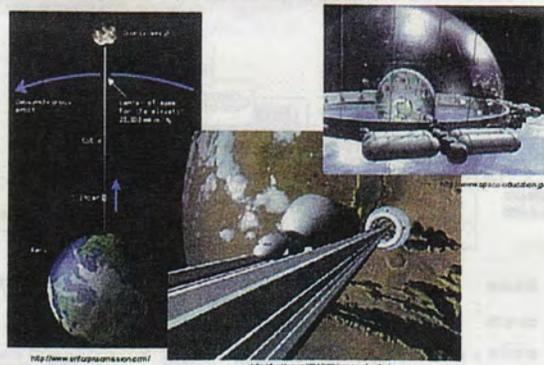
光はメタマテリアルを適切に利用すると向きを曲げることができる。

Soldier Nanotechnology

(兵員ナノテクノロジー)



Space Elevator(宇宙エレベーター)



スーパー安全服

ウェアラブルエレクトロニクス

- ①ニューロフアブリック
(センサー着脱アンダーウェア)
体の各部位にセンサーが自動検知・記録され、5層に圧縮。洗剤耐性、使い捨て型。
- ②小型情報機器
薄型スコープで体内を自由に移動。目表示電子制御コンピュータで情報管理。遠程計測機器搭載。

ウェアラブルディスプレイ

- ③ウェアレスマイクロパワー
(ナノ燃料電池・スーパーキャパシタ)
従来型燃料電池より10倍長寿命。
- ④ナノオクターシステム
(装着可能な小豆大水滴)
ハイブリッドカラーから視野を確保。両視野内を両方から視野を確保。



セキュリティスーツ

- ①ハードフィルター
(防塵ナノフィルタ)
呼吸のための空気を環境中の微粒子がスーツに捕らわれないように、ナノレベルの空隙を持つ。スプレッドから有害物質を除去。
- ②スマートフアブリック
(防塵ナノコート・ナノエポキシ)
作業服の生地は様々な化学物質にさらされ、光熱や高圧や摩擦の衝撃に応じて自動的に反応し、空隙が閉鎖される。耐汚染性、耐薬品性、耐熱性、耐摩耗性、耐静電性、耐電圧性、耐電離放射線性、耐電磁誘起電圧性。

パワードスーツ

- ③先進人工筋肉
(ゲルアクチュエーター等)
肉体的に超えられ、本邦の総力より倍、力を増し、高速での作業が可能(135kg)。
- ④マイクロパワーツール
超小型、高精度、高信頼性の超小型ツール。超小型ツール。

スーパー安全服の波及効果

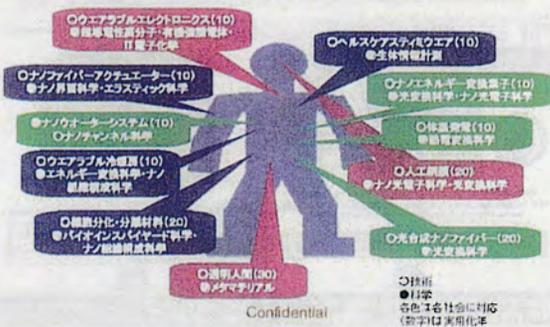


エネルギーハーベスティング繊維

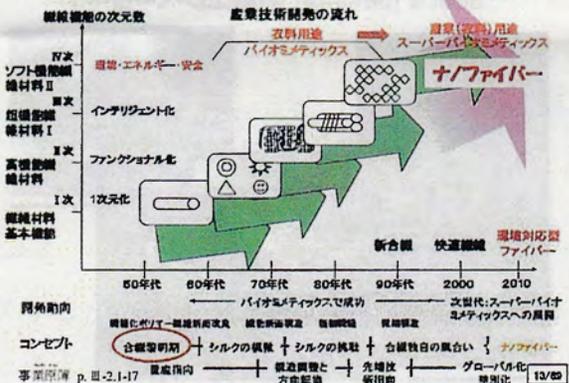
大企業エネルギー変換材料 有機材料・材料開発 Organic Materials, Carbon, Dye-sensitized, Biomimetic, Blood, Carbon nanotube, BCCP/Carbon Nanotube	企業での実用化 フレキシブル発電デバイス 発電装置デバイス	社会での利用 産業エネルギー回収
大学研究 ①有機材料 (材料・化学・物理・工学) ②インテグレーション (材料・化学・物理・工学)	大学研究 ③デバイス開発 ④インテグレーション (材料・化学・物理・工学)	大学研究 ⑤デバイス開発 ⑥インテグレーション (材料・化学・物理・工学)

ナノボーグ

(マイクロエネルギー源のためにナノファイバーを中心とする各種ナノテクを適用したサイボーグ技術も実現する！)



繊維産業のパラダイムシフト - 絹さへの挑戦 -



2013年度企画
12月18日(土) 14:10~18:00
東京工業大学ナノセンター

ナノファイバールネッサンス

東京工業大学大学院理工学研究科
有機・高分子物質専攻 名誉教授
谷岡明彦

1. ナノファイバーとは？

毛髪の千分の1

1. 太さがナノ(ナノサイズファイバー)

強い
軽い



膜よりも強く
羽よりも軽い

ナノファイバー



2. 中身がナノ(ナノ構造ファイバー)

きれい
利口
(機能的)



ファッションビル
汗を逃がし
雨をはじく

毛髪

ナノファイバーの定義

以下を総称して「ナノファイバー」と定義する。

1. ナノサイズファイバー

ナノメートルオーダーのディメンジョンを有するファイバー

2. ナノ構造ファイバー

ファイバーの内部、外部、表面に、ナノメートルサイズで制御された精密な構造設計を行い新機能を発現させたファイバー



ナノサイズファイバーの集合化・階層化・構造制御することにより創出できる

(1) ナノサイズファイバー

注: 1nm=10億分の1(10⁻⁹)m



繊維の定義

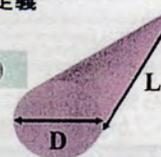
$$L/D > 100$$

ナノサイズファイバーの定義

$$100\text{nm} > D > 1\text{nm}$$

かつ

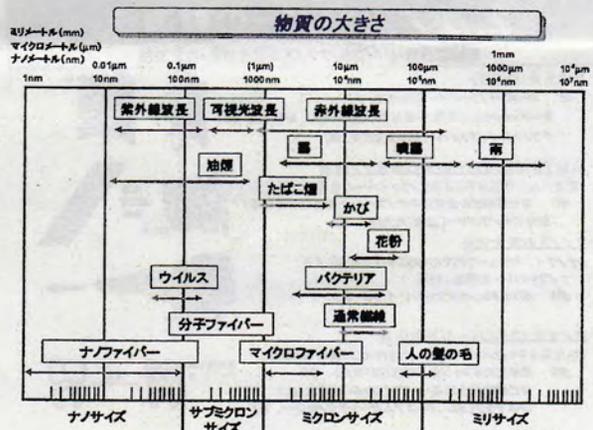
$$L/D > 100$$



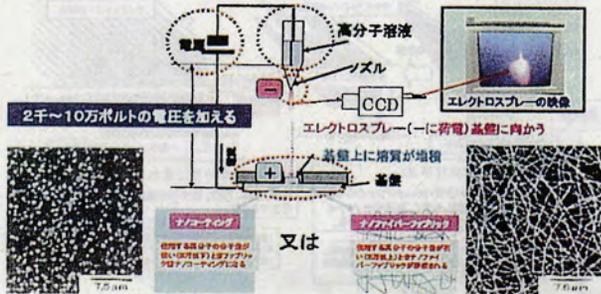
代表的な繊維と極細繊維の太さ

繊維	デニール	円形での直径μ
人間の髪の毛	20	53
スクリーン抄用のポリエステル繊維	15	48
羊毛	3~5	20~26
紳士用ワイシャツの細デニールテロン繊維	1.5	15
絹糸	1~1.3	12~13
"エクセーナ"超細繊維	0.1	3
"ユーエスト"超極細繊維	0.002	0.5
実験室レベル超極細繊維	0.0001>	0.1>

ナノファイバー

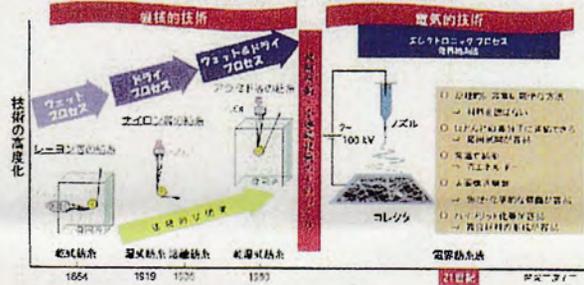


エレクトロスピンニング(電界紡糸)法



夢のスーパー素材 "ナノファイバー"を紡ぐ電界紡糸とは

常温で紡糸が可能で、従来法よりも極めて省エネ繊維製造技術
新機軸性高分子ナノファイバーに！
生活を豊かにする夢を紡ぐ技術！

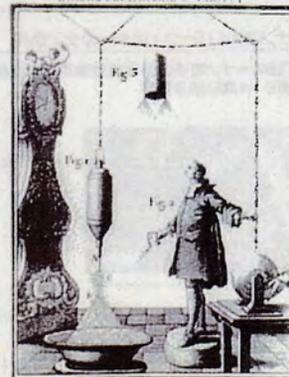


超微細繊維製造法の比較

超微細繊維製造法の比較			
紡糸技術	長所	課題	対象材料
電界紡糸法 (本技術開発)	<ul style="list-style-type: none"> 常温での紡糸可能 紡糸可能な繊維径は数nm~数10μm 装置構造が簡単 工程が簡易 コンポジット化容易 	<ul style="list-style-type: none"> 生産性が低い(超高性能ノズルで解決可能) 高電圧が必要 増利回収が必要(FR方式で解決可能) 	<ul style="list-style-type: none"> 溶剤可能な高分子、たんぱく質(ほとんどの高分子に適用可能) 融点が高い材料 無機材料も紡糸可能
複合熔融紡糸法 (従来法)	<ul style="list-style-type: none"> 100nm以下の超微細繊維紡糸可能 	<ul style="list-style-type: none"> 繊維分割の工程が必要 融点が高い材料には適用不可 	<ul style="list-style-type: none"> 溶剤可能な高分子のみ適用可能(ナイロン、PET)
メルトブロー法 (従来法)	<ul style="list-style-type: none"> 工程が簡易 	<ul style="list-style-type: none"> 繊維径0.5μm以下の紡糸は困難 融点が高い材料には適用不可 	<ul style="list-style-type: none"> 溶剤可能な高分子のみ適用可能(PP、PE、PET)

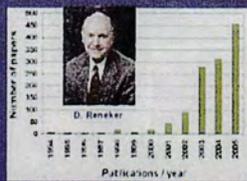
・本学が他の紡糸法に比べて電界紡糸法が優れている点

1740

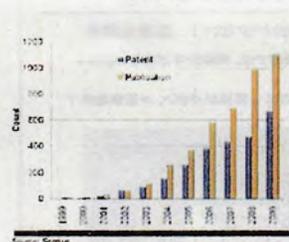


History of Electrostatic Spray Phenomenon

- 1745 Bose "aerosol spray"
- 1882 Lord Rayleigh (UK)
- 1917 J. Zeleny "cone-jet mode"
- 1934 A. Formhals (USA) First Patent of "Electrospinning"
- 1969 G. I. Taylor (UK) "Taylor cone" Radioactive source in nuclear physics Electrostatic atomization
- 1984 J. B. Fenn (USA) "Electrospray Ionization-Mass Spectroscopy (ESI-MS)"
- 1995 D. H. Reneker (USA) "Electrospun Nanofibers"
- 1999 V. N. Momozov (RUS) "Active Biochip by Electrostatic Deposition"



Electro Spinning: A growing technology



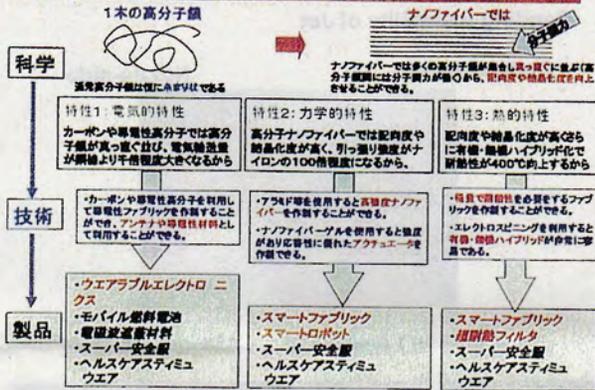
Over 60 companies are involved in the electrospinning market with a growing rate of spin-off and start-up companies each year!



Solid increase in the number of books related to the technology

III. 超分子配列効果

・高分子鎖が真っ直ぐに並ぶ



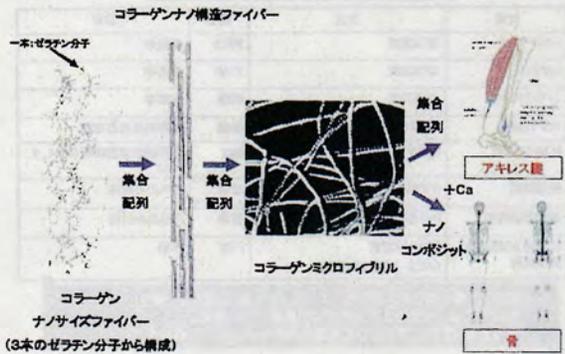
カーボンナノチューブ



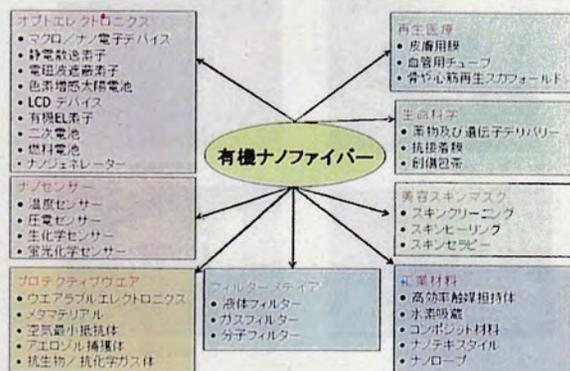
- 電気特性
最大電流密度は通常の金属より10,000倍高い
109 A/cm²
- 機械特性
相対的強度: 最大で鋼鉄の300倍
ヤング率: 最大1TP
引張強度: >150GPa
- 熱特性
熱伝導率: >600W/(m·K)
温度安定性: 最大2800℃

図17-3-20 (引用: 堀内 隆一) (http://www.fanbox.jp/entry/2008/03/20)

コラーゲン



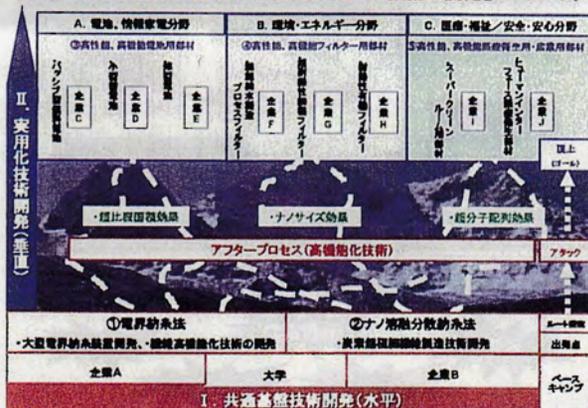
ナノファイバーの応用

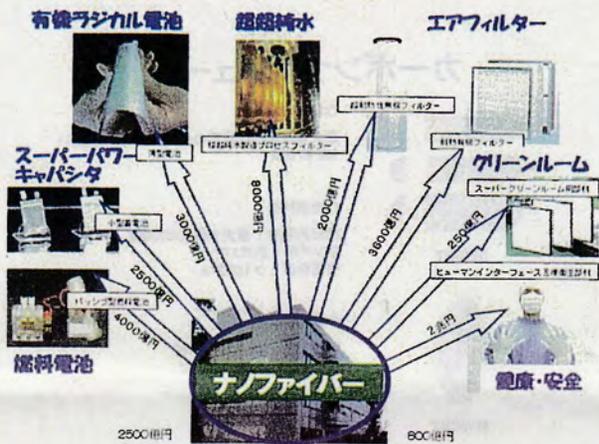


4. ナノファイバープロジェクト



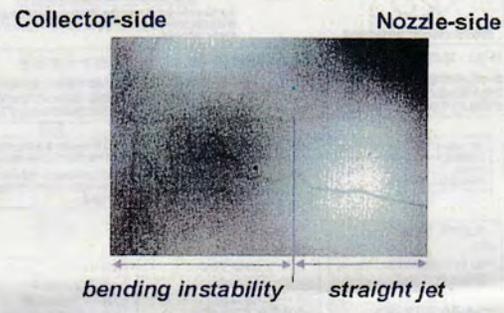
NEDO「先端機能発現型新構造繊維部材基礎技術の開発」プロジェクト



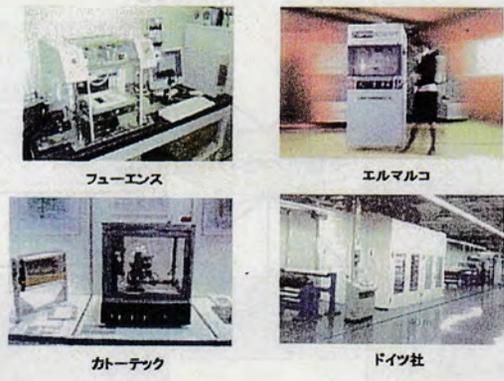


プロジェクトの成果 I (電界紡糸法の大規模化)

Bending Instability of Jet



電界紡糸装置のいろいろ



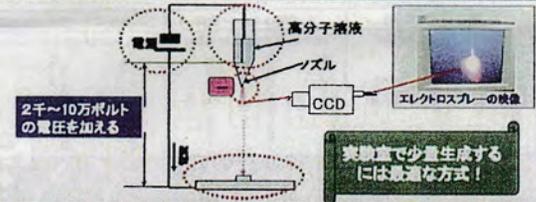
世界の電界紡糸装置動向

各社、研究機関の比較

社名	方式	国名	備考
ドナドナ社	JZ方式	アメリカ	生産中
ASP社	JZ方式	アメリカ	生産中
アインテックス社	JZ方式	韓国	生産中
TOPTEC社	ノズル方式	韓国	電界紡糸装置市販
ELMARCO社	回転ドラム方式	ドイツ	電界紡糸装置市販 (PVA, ナイロン)
炭素繊維	バブル方式 (仮名)	日本	PVAのみ対応
理化学研究所	P&Tを使った放電方式 (仮名)	日本	PVAのみ対応
テノックス繊維技術研究所	回転ドラム方式 (JZと1300本搭載)	ドイツ	不明

- 現在、工業生産しているのはノズル(マルチノズル)方式だけ(爆発の可能性あり)。
- 他の方式は、水または引火性のない溶媒だけに対応。
海外社: 国内大学において有機溶剤を使用して火災事故発生

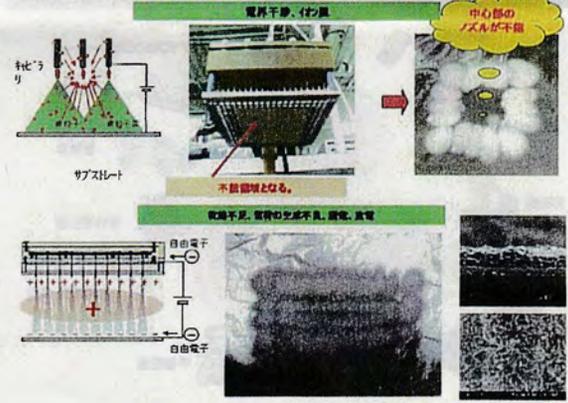
電界紡糸法大規模化の問題点?



電界紡糸の大規模化は極めて困難!!!



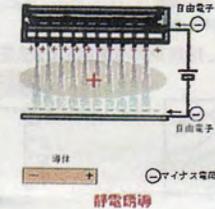
大型装置への課題



大型装置への課題

【重要課題】
 ① 投資不足 ② 電界の生成 ③ 感電

- 1 ノズルを高密度とした場合、電界が十分発生しないまま固定化し、その結果繊維同士が溶着してしまう。
- 2 正電荷を有するカゲイが正に負電荷を帯電し、静電誘導することによって電荷を中和することによってカゲイに電荷を帯電できなくなる。
- 3 仕溜りの発生によって正電荷がカゲイの周辺に集中することによってカゲイによって高電圧になる。
- 4 水中導電性が低い場合、大量に生成することで空間の絶縁特性が低下し電界が放電することによって高電圧になる。



大型装置への課題

安全性(爆発、感電)対策

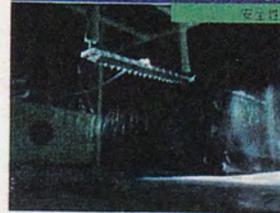
量産には50万本程度が必要

- 【ノズル方式は、爆発することが当たり前】
- 1 高電圧
 - 2 有機溶媒濃度80~99%

●BPN社は、元トヨタワークス製造工場を生産

ドナルドソン社は、工場を東南アジアに移転検討

マルチノズル開発を断念
 超高性能ノズル開発を決断!



ノズル方式の概算(ノズル数 60本 高さ25g)

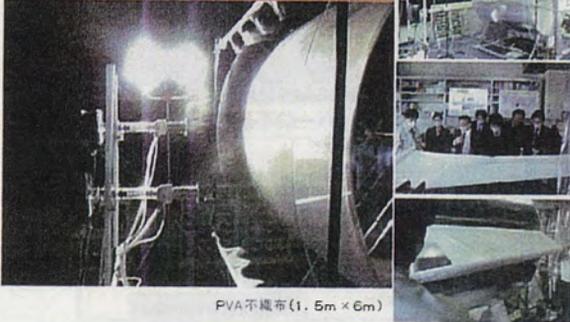
ノズル方式問題点

- 1 電界干渉を避けてノズルで構成する場合、ノズル間隔を大きくすればいい。シート幅 1mとすると、50万本ではスプレー間隔は、200mm以上必要(99% 4万本で スプレー197=25m 3/4長=50mm)
- 2 スプレーヘッドの重量 7kg以上
- 3 溶液の配管を通して高電圧が発生する。
- 4 有機溶媒、超絶縁繊維の処理対策
- 5 シナジスへの対応

超高性能ノズル方式が完成したが…

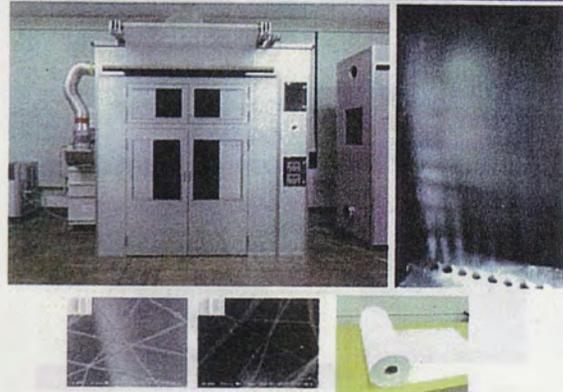
【最重要課題】

安全性(爆発、感電)



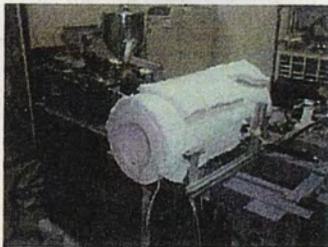
PVA不織布(1.5m x 6m)

大型装置の完成



静電消電紡糸

紡糸したナイロン繊維



ナイロン繊維のSEM画像



世界一安全な大型電界紡糸装置開発

一般ノズル → ノズル増加 → 高電圧ノズル → 安全装置

- 一般ノズル:
 - ・超生産性
 - ・ノズル詰まり
 - ・漏電
- ノズル増加:
 - ・電界干渉発生
 - ・感電
 - ・爆発
- 高電圧ノズル:
 - ・大量生産可
 - ・感電防止
 - ・低消費電力
- 安全装置:
 - ・溶媒処理
 - ・防爆
 - ・メンテナンスフリー

装置仕様: 2#/min, 50#/min, 大型円筒型装置, 20ml/min, 70cm x 250m, 大型縦型イーター

プロジェクトの成果II(高機能材料の開発)



“電界紡糸法”で3次元ナノファイバーコーティング実現

何が難しかったの？

電界を利用するため、電界紡糸法では通常の大きさな3次元成形物にナノファイバーをコーティングすることは難しかった。



絶縁体3次元成形物へのコーティング



○革新的工法の開発により、難しい3次元成形物へのコーティングが可能
 ○電界を利用するため絶縁体は一般的に導体であったが、絶縁体へのコーティングも可能
 ○絶縁体の3次元成形物へのコーティングは、手袋、マスクの身近な材料だけではなく、ロボット、自動車などの産業用途にも応用範囲が広がる

ナノファイバー高機能化技術で新しい機能線々生まれる！

細くなるから新効果細くなるほど新効果

- 抗菌性の発見
- ウイルスを捕獲
- 紫外線を遮断

- 異種高分子の自己接着
- 導電性材料紡糸
- ナノパターンニング
- 厚膜材料
- CNT、ZnOの自律植毛発見

インフルエンザウイルスと同じサイズのNaCl粒子が捕獲された様子

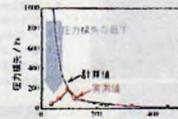


より細かい繊維にはより小さな粒子が捕獲できる

ナノファイバーでエアフィルターの高性能化

スリッパフロー効果

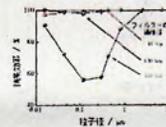
エアフィルターの繊維径がナノサイズになると空気抵抗の減少で圧力損失が減少



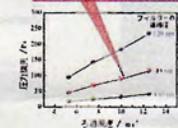
スリッパフロー効果

同一捕集効率で省エネルギーを製作可能

繊維径が細くなると、捕集効率を維持したまま圧力損失は減少



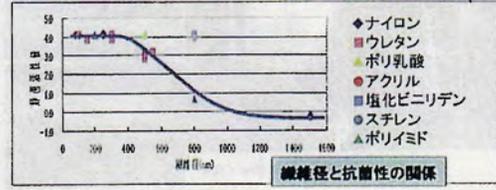
圧力損失が%以下に



ナノファイバーの抗菌性



ナノファイバーの不織布上では細菌が死滅



繊維径と抗菌性の関係

超親水性及び超撥水性

1. 親水性高分子

超極細繊維不織布表面



(表面電子顕微鏡写真)



接触角(水): 13.5°

フィルム表面



(表面電子顕微鏡写真)



接触角(水): 48.7°

2. 疎水性高分子

超極細繊維不織布表面



(表面電子顕微鏡写真)



接触角(水): 121.8°

フィルム表面



(表面電子顕微鏡写真)



接触角(水): 73.4°

ナノファイバーのエネルギー材料への展開



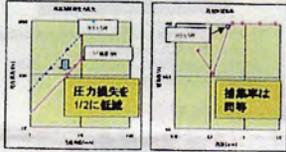
東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別貢献

プロジェクトの成果III(高機能製品の開発)

高機能ナノファイバーエアフィルター

・微量のナノファイバーを基材に被覆すると、従来のガラス繊維製ろ材と同等の捕集効率を維持しつつ、SDP Flow 効果により圧力損失を1/2程度に低減可。
 ・本電界紡糸法により、短時間で大量のナノファイバーが生成でき、製品化における省エネルギー、省資源、低コスト対応が可能。

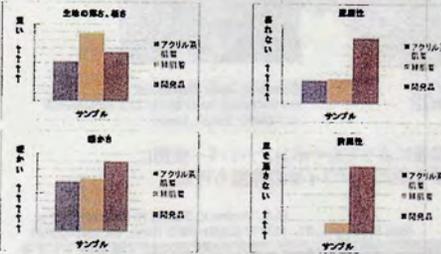
最終製品イメージ



ナノファイバー層

ナノファイバー不織布使用肌着

「軽い・薄い・暖かい」および「蒸れない・暖かい空気を逃さない」を実現する生地を用い冬用肌着を作製



「ナノウォーム」

防塵・抗菌・消臭マスク

衣料・医療・衛生分野において要求される、安全・安心・快適な高機能性の製品を積極的開発します。

N99に適合する性能を実現

ナノファイバーフィルターを用いることでN99(米国防塵マスク規格)をクリアする性能を実現しました。ウイルスを99%カット、しかも息苦しさを感じません。

抗菌性ナノファイバー

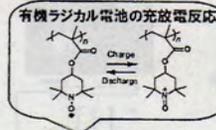
繊維をナノファイバー化するだけで抗菌性が発現することを世界で初めて見出した。抗菌剤を使用する必要がありません。

消臭ナノファイバー不織布

消臭用途にはもちろん、フィルターや電極など広範囲に応用できる。電界紡糸から生まれた活性ナノファイバー不織布、折れ曲げに強い特徴もあります。



有機ラジカル電池



高出力、薄い、曲がるなどの特長

将来のアプリケーションのイメージ



ラジカル電極層
厚さ100nm

Al箔集電体

薄膜導電補助層
[厚さ1μm、炭素主成分]
(印刷技術により形成)

接触抵抗の低減に効果
[薄膜電池(出力密度 5.0kW/L)を試作]

5. 電界紡糸の新展開

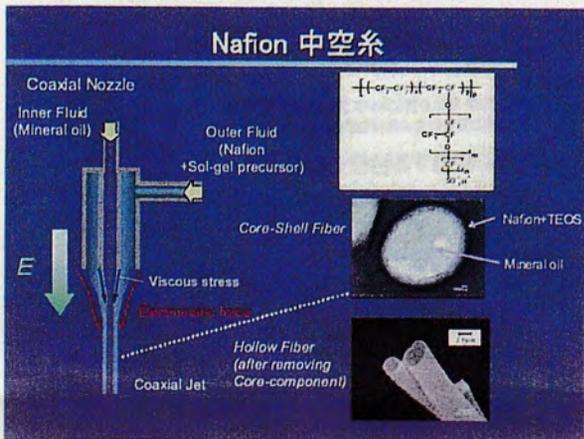
ファイバーとパーティクル



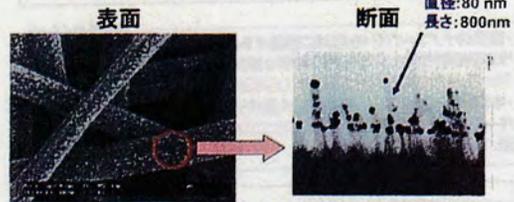
Organic EL カラー化手法と各性能比較



カラー化手法	インクジェット	カラーフィルタ	レーザー	印刷
有機材料	低分子	高分子	低分子	低分子・高分子
膜厚精度 (nm)	±15	±10	±2~3	±2~3
分解能 (dpi)	~130	~150	>200	~130
開口率 (%)	40~50	~60	~80	40~50
材料使用効率	高い	非常に高い	高い	非常に高い
パネルサイズ	小さい	大きい	中間	高い
製造コスト	高価	安価	中間	安価
寿命 (%)	100	20~30	50	100
製造効率	High	Low	Mid-High	High
コスト	高価	安価	中間	安価
歩留まり	高い	中間	非常に高い	高い



カーボンナノファイバー・カーボンナノチューブハイブリッド化



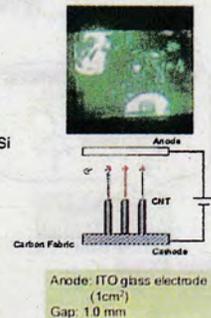
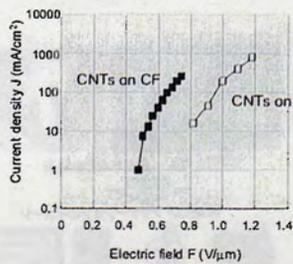
UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

Plasma-enhanced chemical vapor deposition
Catalyst: Ni (thickness: 4nm)
Growth Temp: 750°C, Plasma voltage: 630V
C₂H₂/NH₃ (35:200 sccm)

カーボンファイバー表面から気相成長法により多層カーボンナノチューブが垂直に成長

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

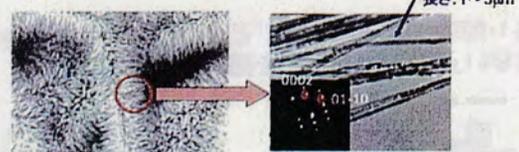
カーボンナノファイバー・カーボンナノチューブハイブリッド型エミッター



従来のCNTエミッターの半分の印加電圧で電子を放出

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

カーボンナノファイバー・酸化亜鉛ナノワイヤハイブリッド



UNIVERSITY OF CAMBRIDGE

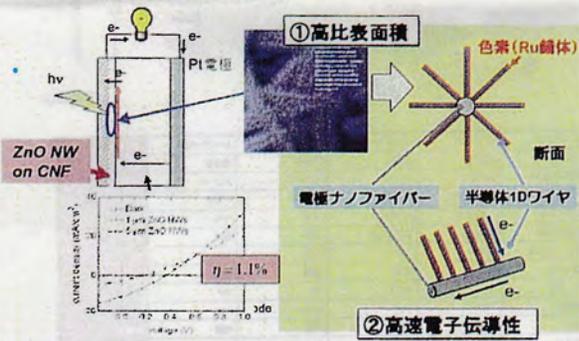
Chemical vapor deposition
Carbothermal Reduction of ZnO nanopowder
1020°C, 3mbar, 30min

気相成長によってカーボンファイバー表面に酸化亜鉛ナノワイヤの作製も可能

H. E. Uralan, K. Suzuki, H. Matsumoto et al.,
Appl. Phys. Lett., 93, 133116 (2008); IEEE Trans., 55, 2988 (2008)

東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

カーボンナノファイバー・酸化亜鉛ナノワイヤハイブリッド型色素増感太陽電池



東工大ナノファイバーイノベーション創出NEDO特別講座

Copper nanofibers



Spinning solution:
Copper dinitrate/
Polyvinylbutyral (PVB)
Isopropanol/water

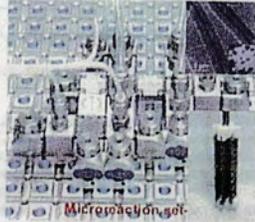
Conversion to CuO
(450 °C)
Conversion to Cu
(hydrogen atmosphere
300 °C)

Marburg University, Germany

Immobilization of homogeneous catalysts in nanofibers

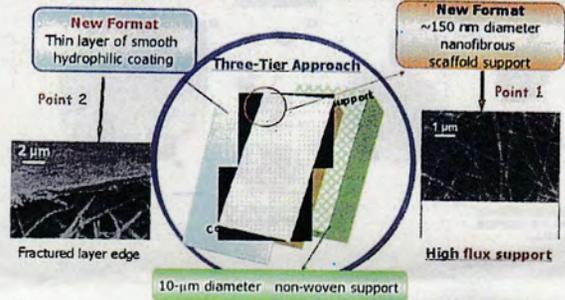
Motivation

- Synthesis of compounds completely free of catalyst (opto-electronics, pharmaceuticals)
- Complete recovery of the catalyst
- Use of homogeneous catalysis in microreaction set-ups



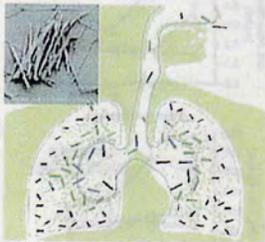
Marburg University, Germany

High-Flux Low-Fouling Membranes



Stony Brook University, USA

Inhalation therapy – the concept



Glucocorticoides, RNA.....

- Replacement of spherical drug carriers by nanorods, nanotubes
- >> Stronger retention
- >> Control of deposition site via the aerodynamic radius

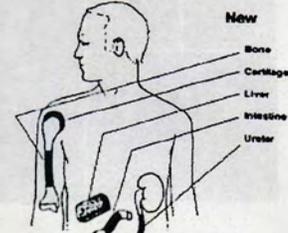
DFG priority group (pharmacy, medicine)

Marburg University, Germany

再生医療

- Skin
- Bone
- Cartilage
- Heart tissue
- Lung tissue
- Liver tissue
- Intestine
- Arteria
- Lymph knots
-

In vivo Implantation



Marburg University, Germany

Plant protection via pheromones



Pheromones in biodegradable artificial spider webs

Marburg University, Germany

6. ナノ材料の安全性について

最近の動向 I : Nature Nanotechnology, 20 May 2008

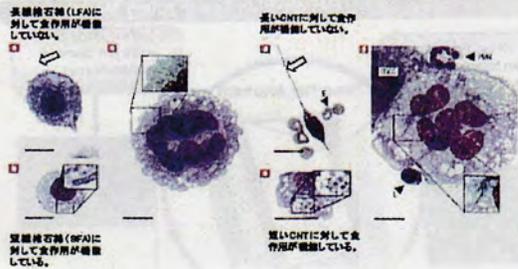
Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study

(基礎的研究ではマウスの腹腔内に導入したカーボンナノチューブはアスベストと同様の病理性を示す)
by G.A. Palaniappan, R.D. Miller, D.G. Haskel, A. Maynard, W.A.J. (Robinson), A. Saxon, V. Stone, S. Brown, W. MacNee and K. Donaldson*
*MRC/University of Edinburgh, Centre for Information Research, Queen's Medical Research Institute

1. CNTによって示されるアスベストのような病理性の挙動は長径に関係する構造-活性関係と一致する。すなわち、アスベストや他の病原性繊維と一致する。
病原性繊維 (pathogenic fiber): アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、β-シロイソシアヌル酸など
2. 腹腔中成への暴露は、肺からその中成への物質の移動が起こるための十分な時間を考慮し、投与されるすべての材料が持つ高度の生体内蓄積性を考慮した上で、十分な注意を払って試験を実施しなければならない。
3. 本研究は、大気暴露によって中成層を起こすほど十分な数のCNTが中成層に蓄積するかどうかを示すものではない。
4. 長いCNT (20 µm以上、10-20 µmはグレーゾーン) の鼻呼吸入と中成層との間に因果関係を示唆しているが、中成層が発生するに十分なしきい値に達する作業環境または環境で粒子の暴露が起こるかどうかはわからない。
5. げっ歯類の腹腔への長いアスベスト注入は長期間観察で中成層を発生させる。しかしながら、従来の研究では炎症と肉芽腫化を起こす長いCNTを投与されたマウスが中成層を起こすことを示すものではない。
6. 短いCNTが特別に形状的に長所であり、病理性的によい結果を示唆するものでもない。
7. 本論文は長いCNTが実験的に広範囲に使用される前に、問題点を報告しに留意するものである。

最近の動向 I : Nature Nanotechnology, 20 May 2008

腹膜のマクロファージによる食作用に及ぼす繊維長の影響



最近の動向 II : J.Toxicological Science,33,105(2008)

Induction of mesothelioma in p53+/- mouse by intraperitoneal application of multi-wall carbon nanotube

(多層カーボンナノチューブのp53マウス腹腔内注入による中皮腫の誘発)
by A.Takagi, A.J. Brown, T.M. Ishizawa, M. Fukumoto, A. Ogata, H. Ohashi, S. Okajima and J. Sasaki
National Institute of Health Science

多層カーボンナノチューブ3mgをマウスの腹腔内に注入したところ死亡した。
原因として中皮腫が疑われる。

本論文に対するコメント

1. 栗田博士, Dr. Vincent Desreumaux (呼吸器・生化学が専門、ナノ材料安全性評価のリーダー) を中心とするグループ

- ・3mgというのは長年に多い投与量である。
- ・繊維数が非常に少なく、繊維長を1本と数えているのではない。実際のCNTD本数ははるかに多いのではないか。
- ・中皮腫であるという証拠の電顕写真がない。
- ・死因は一種の癌細胞ではないか。
- ・電子顕微鏡観察材料のキャパシタリゼーション法に疑問がある。

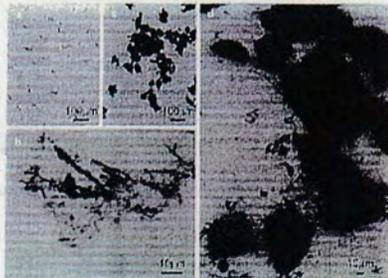
2. イギリスエジンバラ大, Prof. K. Donaldson (呼吸器毒性専門, Nature Nanotechnology, 20 May 2008の代表者) を中心とするグループ

- ・本研究の手法はCNTが石綿において中皮腫を起す過程を経て中皮腫を起すかどうかの試験方法ではない。
- ・投与したCNTD量が細胞に多すぎ、そのよみ濃度では細胞は十分に破壊材料に耐えた状態を要する。
- ・p53マウスはあまりにも反応性が強すぎる。(骨を折っても中皮腫になる。)
- ・本論文はナノチューブのリスク評価に何ら貢献してはならず、元来あるテーマが命を奪われると意見を述べられている。

3. 英国ロチェスター大, Dr. G. Oberdorster (呼吸器毒理学の権威)、米国のDr. J. Shogan (元々の細胞の毒性評価専門家)
・上記と共通の見解、かつCNTが中皮に達するかどうかの検討無しにこのような研究をすることはおかしい。

最近の動向 II : J.Toxicological Science,33,105(2008)

MWCNTの光学顕微鏡写真

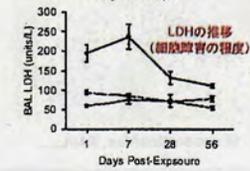
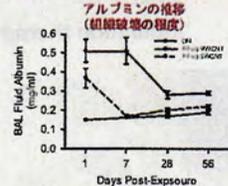
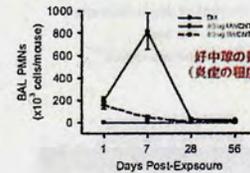


NIOSH調査の報告

肺洗浄液中の炎症、細胞障害、組織障害のマーカーをモニターした

- Bronchoalveolar lavage studies
- ・PMNs (inflammation)
 - ・BAL fluid LDH (cytotoxicity)
 - ・BAL fluid albumin (blood-gas barrier)

暴露後7日をピークとする急性炎症
その後の肉芽腫形成
SWCNTと違い肺間質に移行しない



リスクマネジメント

我々にとって重要なことは
リスクマネジメントである。

ハザード × 暴露 = リスク

1000 × 0 = 0

1 × 1000 = 1000

