



# 世界初！ナノファイバーの大量生産に成功

## 東工大発の「材料分野の産業革命」なるか

繊維を極端に細くすると魔法のような世界が現れることが明らかになり、業界が活気づいた。丁度 世紀の変わり目の頃で、社会全体も盛り上がりを見せ、各種ミレニアムプロジェクトが目白押しだった。これは日本だけに限らず世界的な傾向で、多くの国が大型プロジェクトを立ち上げて、魔法の繊維（ナノファイバー、nanofiber）の大量生産を可能にするべくしのぎを削った。繊維の太さを髪の毛（約  $\phi 0.06 \text{ mm} = 60 \mu\text{m}$ ）の千分の一以下（ $\phi \leq 60 \text{ nm}$ ）にすることができれば、(i) 光の乱反射が減少し透明になるゆえ、「裸の王様」のような服ができ、(ii) 体積当たりの表面積が大きくなり分子間力が働きやすくなる結果、ウイルス等の微粒子を接着剤なしでトラップ出来るようになり、(iii) フィルターやマスクに加工した場合、予想外に通気性が高まり、(iv) 繊維を構成する高分子鎖がまっすぐ並ぶことから、強度や耐熱性に優れた材料になるなど魅力満載とあって、世界が血眼になるのも無理はなかった。新しい 21 世紀の夜明けが材料分野の産業革命の始まりになるに違いないとにわかに期待が膨らんだ。しかし、15 年経過しても、髪の毛の 200 分の 1（ $\phi 300 \text{ nm}$ ）を超えることが出来ず、ナノファイバー量産の夢は潰えつつあった。そんな時に本学名誉教授の谷岡明彦グループが高速・高温気流を利用するゼータ紡糸法（Zetta spinning）を開発し、夢を蘇らせた。2011 年に設立された東工大発ベンチャー「株式会社 Zetta」も 2020 年度に蔵前ベンチャー賞を受賞するまでに成長した。

### 1. 繊維の歴史

#### 世界の動き

##### 天然素材からナイロンの発明まで

繊維といえば、先ず 絹・綿・羊毛などの天然素材が思い浮かぶ。次に私たちが利用するようになったのは、天然の木材パルプなどに由来するセルロースを加工して作る再生繊維（レーヨン＝人絹）だ。そして 1935〔昭和 10〕年にデュポン社のカロザース（Wallace Hume Carothers, 1896～1937）らによってナイロンが作られ、合成繊維時代の幕開けとなった。ナイロンの商業生産は 1939 年頃から急ピッチで進み、1940 年春にナイロン製のストッキングの一般販売が開始されると、全米の女性が長蛇の列をなして買い求めた。ナイロンの成功を見届けることなく 41 歳の若さでこの世を去ったカロザースの一生とは対照的に、DuPont 社の明るい未来を象徴する出来事だった。しかし、絹の輸出に頼っていた日本には衝撃が走った。<sup>〔注 1〕</sup>

#### 日本の動き 1（戦前・戦中）

##### ナイロンショックを いかに克服したか

日本における合成繊維の研究は、日・豪貿易摩擦<sup>〔注 2〕</sup>に端を発し、1936 年秋に京都大学の化学研究所内に民間からの寄付で「日本化学繊維研究所」<sup>〔注 3〕</sup>が設置されたのが始まりで、その直後の上記“ナイロンショック”を受けて官民一体となって 1941 年に設立された「財団法人日本合成繊維研究協会」<sup>〔注 4〕</sup>の活動によって本格化した。このように産業界・官庁・大学が一体となった合成繊維研究体制のもと、大学では 4 カ所に研究室が設置された：(1) 京大構内の高槻研究室、(2) 阪大構内の大阪研究室、(3) 東大構内の本郷研究室、及び (4) 東工大構内の大岡山研究室。

#### 東工大の貢献

##### ナイロンの構造解明と新しい合成繊維の開発

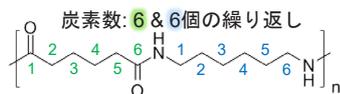
大岡山研究室には、金丸 競（1900～1996）、星野敏雄（1899～1979）、神原 周（1906～1999）の各研究チームがおかれた。

金丸さんは、主として「防弾ガラスの合わせフィルムである Polyvinyl butyral (PVB) のガラスに対する接着性」などの物性研究を担当した。ナイロンとの関連で興味深いのは星野さんたちの研究だ。星野さんと新任の岩倉義男（1939 染料化学）助手の指導のもと、卒業研究生の中井周二がナイロンを分析し、構造決定に成功した。星野さんが当時の中村 幸之助 学長からナイロン（約 0.2 g）を受け取ったのが 1939〔昭和 14〕年 2 月末、ナイロンの本体は「ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸とからなるポリアミド」であることを確認し（図 ①-1）、週刊の「化学工業時報」に速報したのが 1939〔昭和 14〕年 3 月 12 日号；わずか 2 週間程度でナイロンの正体を明らかにするという素早さだった<sup>〔注 5〕</sup>。星野さんは有機化学の分野で成果を上げ、すでに 1936〔昭和 11〕年に 37 歳で学士院賞（エセリンに関するインドール化学の研究）を受賞していたが、ナイロンの構造決定で一躍 高分子化学分野でもスターになった。星野研究室では、翌 1940〔昭和 15〕年には、助手の岩倉義男

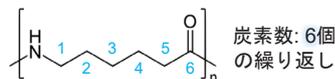
(1914～2002, 1939 染色化学科卒, 同年 有機化学教室助手, 1948 燃料科学研究所助教授, 1955 資源化学研究所教授を経て, 1962 東大合成化学科教授) がポリウレタン系合成繊維ポルランの合成に成功している。(注6)

神原 周 研究室(注7-10)では, 軍事的に重要な耐熱・耐油性の合成ゴムの開発を通して, アクリロニトリルの重合体(図①-4)に興味を持つようになっていた。そこに日東紡績から間宮保三・松井信七が派遣されてきたのを契機にポリアクリロニトリル(PAN)繊維の研究が始まった。アクリロニトリルの重合反応はさほど難しいものではなかったが, 産物であるPANを溶かす溶媒が見つからず繊維化は難航していた。偶然の発見だったようだが, PANを濃硫酸に浸して1晩放置すると溶けて水飴のようになることが分かり, 紡糸への道が開けた。1940〔昭和15〕年のことだ。この新繊維は「シンセン」と命名され

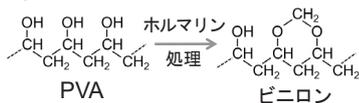
#### (1) Nylon 6,6



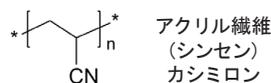
#### (2) Nylon 6



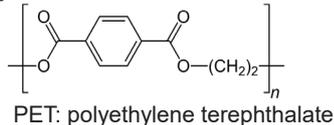
#### (3) Vinylon



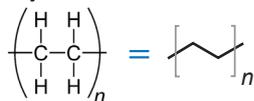
#### (4) Polyacrylonitrile



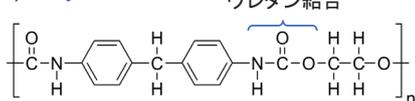
#### (5) Polyester



#### (6) Polyethylene



#### (7) Polyurethane



① 主要な合成繊維

工業化を目指して研究が続けられたが, 1944〔昭和19〕年5月の横浜大空襲で中心人物だった間宮さんが爆死し, 中断に追い込まれた。戦後, PANの溶媒を濃硫酸から濃硝酸に変えた生産法が旭化成で開発され, 1959〔昭和34〕年にカシミロンとして発売された。アクリル繊維の一種であるカシミロンは名前が示すように, カシミア(繊維の宝石ともよばれるカシミア・ヤギの柔毛)のような特徴を有し, ナイロンやポリエステルと並んで主要な合成繊維素材となっている。

## 日本の動き 2 (戦後)

### 世界 2 位の合成繊維生産国へ

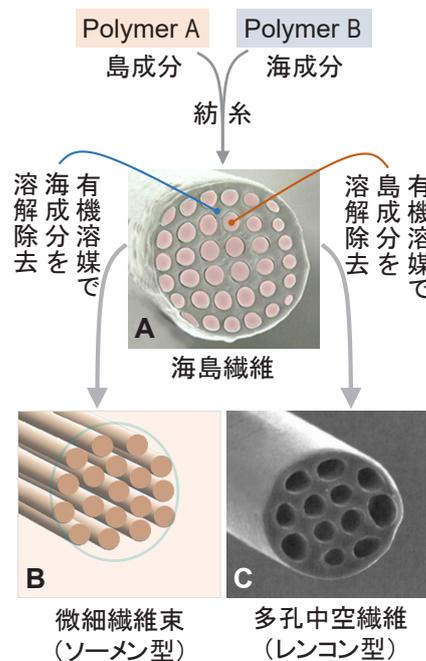
ナイロンショックに対処するための日本合成繊維研究協会の設置が功を奏し, 戦後数年で, 我が国における合成繊維の開発は欧米と肩を並べるまでになった。この研究組織が中心となって開発されたナイロン6 (Polycaprolactam, 図①-2; 東レ) やビニロン(図①-3; クラレ, ユニチカ)の大量生産により, 1956〔昭和31〕年には米国に次いで世界2位の合成繊維生産国になった。本学の神原らの“シンセン”の流れを汲みつつ, 旭化成が開発したカシミロン(図①-4)は1957〔昭和32〕年に工場生産が開始された。これら合成繊維産業の隆盛が i) 戦後日本の外貨不足を補い, ii) 繊維産業における機械化が自動車など他の機械産業の振興に寄与するなど復興の大きな原動力となった。繊維産業の健闘のお陰で日本はGDP世界第2位の経済大国に成長し, その地位をしばらく維持することが出来たといえるだろう。

## 2.

### ナノファイバーの魅力と生産

#### <参考> ナノの世界に親しむ

まず, 10億分の1というナノの世界(1/1,000,000,000)をイメージするために, 地球とビー玉の大きさを比べてみよう。直径はそれぞれ約12,700 kmと12.7 mmゆえ, 比を求めると以下のようになり, 地球とビー玉が10億分の1の関係にあること



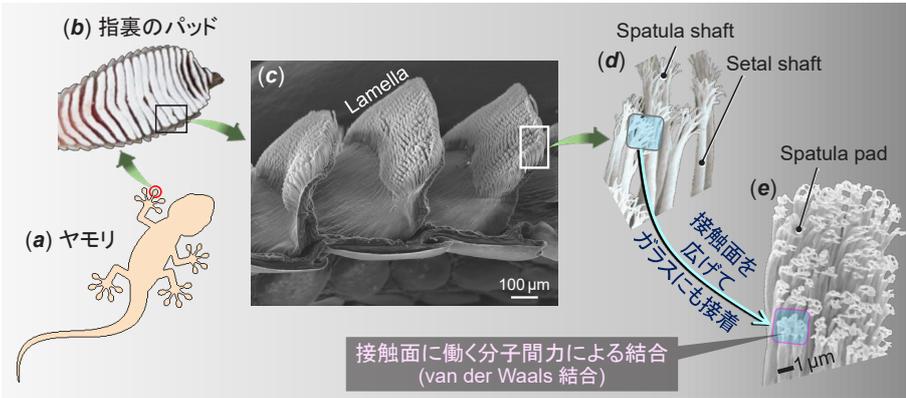
- ② 海島型複合繊維 (Sea-island composite fiber, A) から海成分を除去すると島成分が微細繊維 (Ultrafine fiber, B) として得られる。繊維の極細化としては画期的な方法だったが, その先の超極細繊維 (Nanofiber, 1 ~ 100 nm) は実現できなかった。

がわかる:

$$\begin{aligned} \frac{\text{ビー玉の直径}}{\text{地球の直径}} &= \frac{12.7 \text{ mm}}{12,700 \text{ km}} \\ &= \frac{12.7 \text{ mm}}{12,700,000,000 \text{ mm}} \\ &= \frac{1}{1,000,000,000} \end{aligned}$$

### 競争の舞台は 多種多様な合成繊維の開発から形態制御へ

合成繊維は日常的に使われるものだけでも今や13種類にも達し, 繊維素材(天然繊維・再生繊維・半合成繊維・合成繊維)の中では最も種類が多くなっている。これにともない, 開発競争は種類から形態制御へと移り, 現在に至っている。(1) 繊維の断面は丸いと思いがちだが, それを絹糸のような3角形に近づけたり, (2) 中を中空や多孔質にしたり, (3) 別種の合成高分子液を1つの紡糸口から吐出することにより複合繊維化したり, さらには(4) 極細化したりすることにより, 通気性・保温性・伸縮性に富み,



③ ヤモリはファンデルワールス (van der Waals) 力の達人。ヤモリ a の足の裏 b に敷き詰められている微細毛 c の先端部 d は、髪の毛の千分の一程度の極細 (数十 nm) となっており、ナノファイバーに特有の接着力 e を発揮する。このお陰で、ヤモリはガラス戸を滑り落ちずに上り、天井を逆さに歩くことができる。この仕組みが解明されたのは 2000 年代で、産業界のナノファイバー・フィーバーと重なる。

【出典】 b, c, e: Crosby AJ, Bartlett MD, Irschick DJ *et al.*, GeckskinTM, University of Massachusetts Amherst, <https://geckskin.umass.edu/images>; d: Eye of Science/Science Photo Library, <https://www.sciencephoto.com/media/89966/view/gecko-foot-hairs-sem>

型崩れしにくく、しわになりにくいなどの優れた特徴を持つ繊維が生み出されている。質感 (風合い) においても合成繊維は天然繊維に近づきつつある。

極細化に関しては、有用性に乏しいと見なされた時期もあったが、「海島繊維」(注11)の一成分を除去して極細繊維を得るという画期的な極細繊維の製法 (図2) と、それによる人工皮革 (注12) が開発され、極細繊維の新たな有用性が明らかとなった。これを契機に極細繊維の活発な研究開発活動が行われ、特徴ある製品が開発されて今日に至っている。この時点で合成繊維は天然繊維の限界を超え、極細という新たな独自の領域を開拓し、事業的にも大きな広がり貢献をなしている。

### <関連の話題>

#### ヤモリの超能力の秘密は ナノファイバーにあり

20 世紀末までの人工繊維の歴史と課題 (繊維の極細化) について見てきたが、ここで少し視点を変えて天然のナノファイバーの魅力にも触れておこう。自然界に目を転じると、人類よりも遥かに早くナノファイバーを作り出し、活用している動物がいる。ヤモリ (家守) だ。ヤモリは平滑なガラス戸を登り、

天井を逆さに歩き回るなど忍者顔負けの技を繰り出して、家屋内の害虫を食べてくれるので私たちにはありがたい存在だ。

ヤモリがガラス戸や天井に張り付いているのを見て、「どうして落ちないの?」と不思議に思った人も多だろう。この接着の仕組みが明らかになったのは 2000 年代に入ってから。ヤモリの足の裏にはナノファイバー (Nanofiber = NF) に分類される超極細繊維毛 (先端の太さ、約 100 nm) が多数密集して生えており、どのような表面にもピタリと収まって接着できるのだ (van der Waals 結合, 図3)。

#### ナノファイバー開発の体制づくりに 尽力した本学卒業生 (本宮達也)

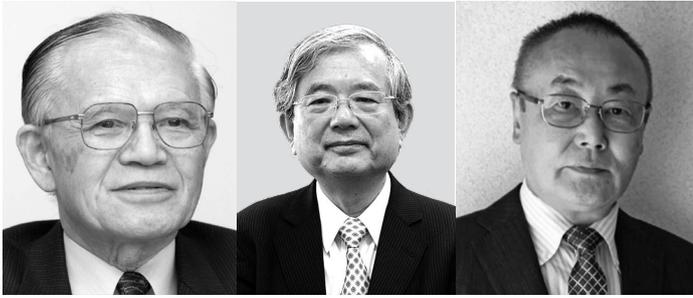
2000 年頃から、繊維工学分野でも、繊維の太さを極端に細くして髪の毛 (0.08 mm) の千分の一 (0.08  $\mu\text{m}$  = 80 nm) 以下にすると、“魔法”の繊維に変身することが明らかになり、にわかに『材料分野の産業革命』が起きるのではないかと期待が高まった。魔法といわれるゆえんは、(1) 高強度・耐熱性、(2) 透明性、(3) 抗菌性、(4) 上記ヤモリの例のように van der Waals 力による接着性、及び (5) 予想とは逆の通気性の

向上などの優れた性質をもつようになるからだ。産業化のためにはナノファイバーを大量生産する必要があるが、細さへの挑戦は上述のように「海島繊維」で足踏み状態となっていた。そこで、世界の主要国が競って国家プロジェクトを立ち上げ、ナノファイバーの量産化を目指した。この流れには、世紀の変わり目では新しい大型プロジェクトに夢を託したくなるという私たちの深層心理にマッチしたという時代背景もあった。

例えば米国では、20 世紀最後の 2000 年にクリントン政権下で、21 世紀における 4 大戦略分野の 1 つとして、ナノテクノロジー (注13) を選定し、国家ナノテク・イニシアティブ (NNI: National Nanotech Initiative) を策定し、莫大な研究開発資金を投入する体制を整えた。もちろん NNI にはナノファイバー・プロジェクトも含まれる。こうなると第 2 のナイロン・ショックに見舞われる前に日本も手を打たなければならない。

そこで立ち上がったのが本学出身で今は亡き本宮達也 (注14) (1952 化学) 先輩と彼に続いた谷岡明彦教授 (現名誉教授) らのグループだ (図4)。本宮さんは本学卒業後しばらくして、1958 年に日清紡に勤め数々の新製品を世に送り出した。美合工場 (愛知県岡崎市) に勤務していた時は、論文博士号を取得するべく、夜行列車で上京することも多かった。朝東京に到着後 大岡山に向かい、有機材料工学科の砺波宏明教授 (1942 応化) の論文指導を仰ぐという努力を重ね、1971 年 2 月に学位を得た。

日清紡を定年退職した後も生涯現役を続け、2003 年から 2004 年にかけては NEDO の支援を受けて欧米 (注15) の大学・研究機関・企業を回り、ナノファイバーに関する最先端の技術を調査し、日本でも NEDO プロジェクト「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発」(通称ナノファイバー・プロジェクト) の実現に奔走した。このナノファイバー・プロジェクト (2006 ~ 2010) のリーダーを務めたのが次節で紹介する谷岡さんだ。



本宮達也

谷岡明彦

高橋光弘

④ ナノファイバー プロジェクト (2006 ~ 2010) の牽引車役。本宮さん (1952 化学) <sup>(注14)</sup> は、NEDO (国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構) 等との交渉を通じてプロジェクトの立ち上げに尽力し、谷岡さん (1975 繊維 Dr) はプロジェクト・リーダー PL、高橋さん (1980 広島大. 電気) はサブリーダー SL を務めた。プロジェクトには東工大チーム (イノベーション研究推進体「ナノファイバー先導研究戦略推進体」) の谷岡明彦・安田栄一・大谷朝雄・皆川美江・赤津隆・本宮達也・松本英俊・坪井一真・小川嘉彦・田邊耕次) の他に、関連企業 12 社が参加した。

## 「先生大変です！」“事件”

### エレクトロスプレー法の威力の再発見

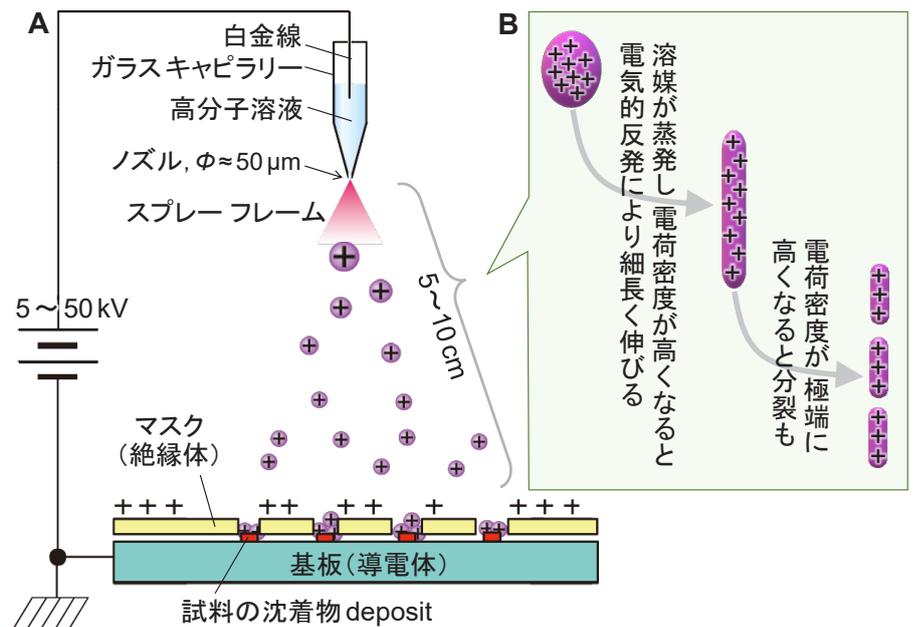
丁度 世紀の変わり目の頃、谷岡さんたちは、理化学研究所の山形 豊 研究員 (現先端光学素子開発チーム, チームリーダー) や Panasonic の高橋光弘 参事 (次世代コア技術開発グループ) らと一緒にエレクトロスプレー法 (electrospray deposition, ESD, 図⑤ A) を利用してバイオセンサーに使うチップの製作を試みていた。バイオチップの場合は熱に弱いタンパク質をセンサー分子として使うので、真空蒸着のような加熱操作が入る方法は使えない。そこで、タンパク質水溶液を細かな液滴としてチップ基板上に配置する方法が模索されたが、私たちがよく目にする“霧吹き”や“超音波加湿器”や“インクジェット”などの液滴では大きすぎて不適だった。そんな時に、ロシアの Morozov & Morozova <sup>(注16)</sup> が ESD 法によってタンパク質を変性させることなく基板上に沈着できることを報告した。

ESD 法は、図⑤ A のように、ガラスキャピラリー中の白金線と対向電極 (基板) の間に高電圧をかけると、試料溶液がノズルから陽電荷を帯びた液滴としてスプレー状に噴射される現象を利用して、比較的簡便な装置によって非常に微細な液滴を作ることができる。そこで、東工大・理研・Panasonic の混成チームは Morozov らと共同で高性能 ESD 装置を開発することにした。

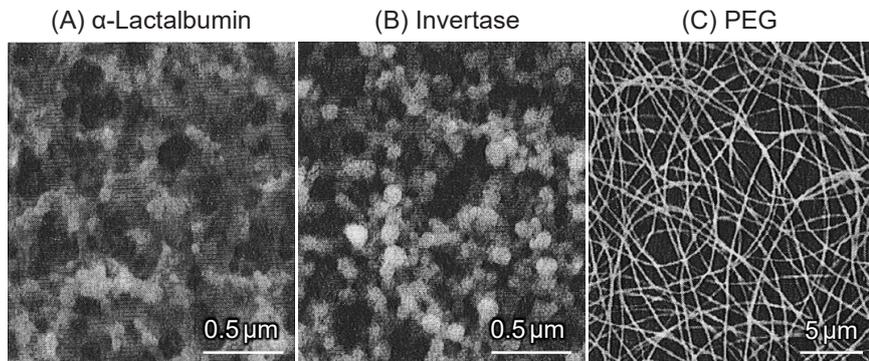
初期の試作装置 <sup>(注17)</sup> を使って、タンパク質 ( $\alpha$ -Lactalbumin, 14 kDa; Invertase, 240 kDa) の水溶液で ESD を試みたところ、期待通り、活性を有する沈着物を基板

上に得ることができた；走査型電子顕微鏡 SEM では、球状に近い形をした粒子が集積した多孔構造が観察された (図⑥ A & B)。それならばということで、谷岡研究室の専門である合成高分子 (PEG, polyethylene glycol, 500 kDa) ではどのような形状の沈着物が得られるかを調べてみるようになった。実際に SEM で観察してみると、PEG のナノファイバーがくっきりと写っていた (図⑥ C)。この画像を見て興奮した大学院生たち

<sup>(注18)</sup> は、「先生 大変です！」と谷岡教授室に駆け込んだ。2000 年のことだ <sup>(注19)</sup>。「まず特許を」ということで調べてみると、方法自体は 1934 年に米国で特許化されていることが分かり少々がっかりさせられたが、生産性が極めて低いことが普及のネックになっていることが分かった。こうして次節で述べる谷岡さんたちの量産化への挑戦が始まった。



⑤ エレクトロスプレー・デポジション (ESD) 法の原理。(A) ESD によるバイオセンサー用チップの作製。ガラスキャピラリーと基板の間に高電圧をかけることにより、溶液がプラスに帯電し、微小な液滴となって噴き出し、基板に向かって飛行中に溶媒が蒸発し、すぐに乾いて粒子状になる。基板にはパターンを描くための穴を開けた絶縁体のマスクを置く。キャピラリーから液滴が噴き出すとマスクはすぐにプラスに帯電するように工夫されており、飛来した粒子はプラス同士の反発力でマスクを避けて穴へ引き寄せられる結果、薄膜パターンができる。(B) 合成高分子溶液を用いた ESD によるナノファイバーの生産。繊維製造を目的とする ESD の場合は、エレクトロスピンニング (Electrospinning) と呼ばれる。ノズルから射出された液滴から溶媒が蒸発し体積が小さくなると電荷密度が増し、[1] 静電的反発力により液滴は鎖状に伸びると共に、[2] Earnshaw の定理 \* により、繊維は波打ちながら旋回運動を始めるので引き延ばされて、ナノファイバーが形成されると考えられている。\* 真空中の静電場内に置かれた帯電体は、電気力以外の外力無しでは、安定な平衡位置を保てない。



⑥ エレクトロスプレー・デポジション (ESD) 法により調製したバイオチップ上の沈着物の構造 (SEM 像)。A: タンパク質 ( $\alpha$ -ラクトアルブミン), B: 酵素 (インベルターゼ), C: 合成高分子 (ポリエチレングリコール, PEG, 水溶性)。【出典】高分子 52, 829–832, 2003。

### ナノファイバーの量産紡糸に向けた助走

一度でも獲物を目にしたハンターは強い。谷岡さんたちも手製の ESD 装置でポリエチレン・グリコール PEG のナノファイバーを作り出すことに成功したので、次の目標である量産化に向けて、その技術的難易度などはあまり気にせず、突き進むことができたようだ。追い風も吹き始めていた：(1) 日本学術会議が「高分子科学研究体制の整備・構築について」という提言を発表し、それを受けて本学に「国際高分子基礎研究センター」が設置された (2000.4～2013.8)。実際にはバーチャルな組織だったが、本学の高分子関係者にとっては国際的なステータスが向上し、大型研究費を獲得しやすい環境が整った。(2) 学内に「研究戦略室」が設置され (2001.11)、その重点施策の 1 つとして「イノベーション研究推進体」制度がスタートし (2002.6)、谷岡さんたちもこの制度を利用して「ナノファイバー先導研究戦略推進体」を組織し、産学連携体制を強化した。

研究開発の推進と研究開発体制の強化に精力的に取り組んでいた谷岡さんたちの努力が認められ、2006 年度から 5 年計画の『ナノファイバー・プロジェクト』(注 20) が NEDO の支援のもとにスタートし、2007 年度には『ナノファイバー・イノベーション創出 NEDO 特別講座』(注 21) が設置された。

NEDO からの強力な支援を得て、プロジェクトは順調に進み、5 年の期間内

に電界紡糸法 (ESD or electrospinning) によって、繊維の直径が約 50 nm で不織布製造速度 60 m/分を達成したが (注 20)、ナノファイバーを一大産業に育てるためには、まだまだ解決すべき課題が残されていた。具体的には、高分子の粉末を有機溶媒に溶かしてノズルから吐出し繊維化する際に、放電による火災事故と蒸発した有機溶媒による環境汚染につながるのを、火災防止策と有機溶媒の回収が必要になる。比較的単純

な装置で行える電界紡糸法はコスト面で魅力的な方法であるが、有機溶媒の回収コストがその利点を帳消しにしてしまう心配があるのだ。有機溶媒を使わずに、高分子素材に熱をかけて溶融しノズルから吐出する方法 (溶融分散紡糸法) もあるが、当時は適用できる高分子は限られ生産量も少ないという問題を抱えていた。一山越えたが、もう一山越えなければならなかった。

### 世界初！ナノファイバーの量産を実現 Zetta spinning: 安全な大量紡糸法の開発

上述のような残された課題を解決し、安全性・環境適合性・生産コスト面からみても真に普及型のナノファイバー生産系を確立すべく、谷岡さんたちは東工大発のベンチャー「(株) Zetta」(注 22) を設立し、NEDO のナノファイバー・プロジェクトを引き継いだ。そして苦難の 5 年を経て、2015 年秋に米国化学会で世界が驚くような発表をした (論文は 2016 年 3 月) (注 23)。

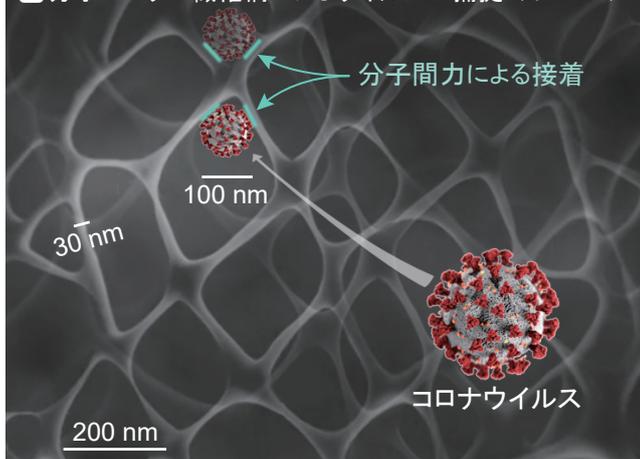


⑦ (A) 谷岡明彦名誉教授らが開発したゼタ紡糸法の原理。ここでは溶媒法を模式的に示しているが、溶融法にも応用できる。高電圧をかける際に、ノズル (直径 2 mm) 側を接地すること及びボール電極を Air ノズルの後方に配置することにより爆発等の危険を回避できるように工夫されている。ノズルからの吐出速度：2 mL/min、ノズルとナノファイバー収集器との距離：1.5～2 m、ジェット気流速度：180 m/s。溶融法の場合の生産量は 1～2 kg/h。(B) 実際のナノファイバー大量紡糸実験の様子。【出典】A: *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 3759–3764, 2016。B: 蔵前ジャーナル No. 1083, 42–46, 2021。

### A 分子マスク



### B 分子マスクの繊維網によるウイルスの捕捉 (イメージ)



⑧ (A) 分子マスク。表面を覆っている布の内側にナノファイバー製の不織布が入っている。洗濯可能で繰り返し使える。(B) 分子マスクによるコロナウイルスの捕捉。素材としてナノファイバー (1 ~ 100 nm) を用いると、繊維網の隙間をくぐりぬけてしまわずのウイルスも van der Waals 力によって効率よく吸着される；何と 99.9% 以上！

高電圧をかける電極に工夫を凝らし、高速熱風を吹きかけて紡糸することにより安全に大量のナノファイバーを生産する方法の開発に成功したのだ (図 7)。ゼタ紡糸法 (Zetta spinning) と名付けられたこの方法は [1] 高分子素材を有機溶媒に溶かした状態で紡糸する場合 (溶媒法)、及び [2] 高分子素材をそのまま熱で溶融し、加熱したノズルから吐出し紡糸する場合 (溶融法) の両方に適用できる。後者の場合には、有機溶媒を使用しないので爆発事故や健康被害・環境汚染が起きないという利点がある。

その後も Zetta 社では改良を続け、最近では ESD 方式のような高電圧をかけずに、高速高温気流だけで安全に生産できるシステムを確立し、ナノファイバーならではの特徴を生かし驚異的な高効率でウイルス等を補足できるマスク素材 (図 8) (注 24) などを供給し注目を集めている。Zetta spinning 方式の溶融法で生産可能なポリマーの代表例は PP [ポリプロピレン, (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>] と PET [ポリエステル, 図 9(5)] だそう。

## 3.

### ナノファイバーの3つの特徴

本稿冒頭の概要でも記したように、細さを極めて「ナノ」の領域に達すると、一見不思議な現象が起きる。これを利用すれば材料分野の産業革命 (図 9 の上部) につながると期待されているので、もう一度ナノファイバーの三大威力を見ておこう。

(1) **超比表面積効果**：繊維を細くしていくと体積当たりの表面積、すなわち比表面積は飛躍的に大きくなり、ナノファイバーの場合は髪の毛の 1000 倍にもなる。こうなると分子間力 (van der Waals 力) の効果が顕著に現れるようになり、ヤモリのような芸当 (図 3) ができるようになる。優れた分子認識能やウイルス吸着力 (図 3) が現れるので、センサーやバイオフィルター、燃料電池電極材としての利用が始まっている。

(2) **ナノサイズ効果**：繊維が細くなっていくと繊維間の隙間が小さくなり空気抵抗が増しそうだが、ナノの領域では「スリップフロー効果」が現れ、空気抵抗が減少する。この流体力学特性を利用すれば超高性能フィルターが実

現できる。さらに、繊維径が可視光の波長よりも短いために光が乱反射しにくく、透明に近い繊維となる。

(3) **超分子配列効果**：ナノファイバーでは、高分子鎖が真っすぐに密に配列していることから耐熱性が増す。耐熱プラスチックとして愛用されている通常のポリプロピレンは 300℃以上になると引火するが、ナノファイバー形状にすると 1300℃のバーナーであぶっても燃えない難燃物に変身する。また、導電性の原子や分子をナノファイバーの配向に合わせて規則正しく配列すれば、導電性に優れた繊維となり、モバイル燃料電池などへの応用が期待されている。

## 4. 結び

最後に、谷岡さんたちの貢献を再確認しておこう。繊維の細さへの挑戦は、海島繊維 (直径約 300 nm) の開発以降低調となっていたが、繊維をさらに細くし、髪の毛の千分の一以下にすると、上述のように、多くの驚くべき性質が現れることが明らかになり、2000 年頃からナノファイバーの大量生産法の開発を巡って世界の主要国が多額の資金を投入してしのぎを削った。しかし、それから 15 年経過しても、本命視されていた方法 (電界紡糸法, ESD) では大量生産が難しく、爆発の危険が伴う上に、300 nm よりも細い繊維は作れず、業界に失望感が漂い始めた。この難局を打開したのが、本学の谷岡明彦名誉教授のグループだった。

谷岡さんたちは 2016 年に高速高温気流噴射法 (ゼタ紡糸法, Zetta spinning, 図 7) を開発し、ナノファイバーの大量生産に目途を付けた。その後も東工大発ベンチャー「Zetta 社」を立ち上げて改良を続けて、有機溶媒も高電圧も使わない安全・安心な製造法を確立し、最近では 20 ~ 30 nm のナノファイバーの量産に成功している。これはヤモリの足裏の毛の先端部とほぼ同じ細さで、van der Waals 力によりコロナウイルスを捕捉できる (図 3 B)。こうして商品化されたのが分子マスク (図 3 C) だ。人類をコロナ禍から救ってくれるかも知れない。

- 
- (注1) 井上尚之, 「ナイロン発明の衝撃 — ナイロンが日本に与えた影響」, 関西学院大学出版会, 2006。
- (注2) 日・豪貿易摩擦: オーストラリアが英国の圧力によって, 英国製品を優先的に輸入する方向に政策を転換し, 日本製 繊維製品の閉め出しを図ったことに対する対抗措置として, 日本がオーストラリア製品の不買運動を起こした。
- (注3) 上記の日・豪貿易摩擦の結果として「羊毛」の輸入が途絶えた上に, 日本では「綿花」の栽培もされておらず, 天然材料の確保が難しくなった。この危機的状況を打開するために, 織物商・輸入商の伊藤萬助 (後の商社「イトマン」) が多額の寄付をしてきたのが「日本化学繊維研究所」。◆クラレの研究所は京大との共同研究で, ナイロンショックの以前から, 合成繊維ビニロン (polyvinyl alcohol, PVA, 図①-3) の開発に着手し, 1940年には工業化研究にまでこぎつけていたが, 翌年始まった太平洋戦争の影響で一時的に中断を余儀なくされ, 戦後に再開, 1950年に新しい合成繊維ビニロンの商業生産を開始している。
- (注4) ナイロンの発明は, 日本にとっては, 外貨の稼ぎ頭だった絹産業の衰退をはじめ, 当時世界一を誇っていたレーヨン生産の凋落を意味した。この危機対策に奔走したのが荒井溪吉 (1907~1971, 東京帝大・機械, 当時 富士瓦斯紡績 富士工場の技師長, 後に東大教授) で, 1941〔昭和16〕年1月に産・官・学連携の「財日本合成繊維研究協会」の設立にこぎつけた。米国の DuPont 社がナイロンの製造販売を開始した1938年秋のナイロン ショックから足掛け3年に及ぶ努力の結果だが, この間, 桜田一郎 (京大), 星野敏雄 (東工大), 呉 裕吉 (阪大) らも精力的に資金集めに協力した。◆荒井溪吉, 「日本合成繊維研究協会の結成と受難」, 科学技術大系 21, 化学技術, p. 437。
- (注5) 星野敏雄, 中井周二, 岩倉義男, 「合成繊維の合成研究, 第1章 ナイロン及びナイロン類似化合物の合成研究, 第1節 ナイロンの分解及び合成」, 合成繊維研究 1巻1号, 363-367, 1942。◆岩倉義男, 「わが国におけるナイロンの化学構造の決定について」, 化学史研究 24, 218-219, 1997。
- (注6) 岩倉義男, 「ポリウレタン系合成繊維ポルランを創る --- わが研究回想」, 化学史研究 27, 42-46, 2000。
- (注7) 山本明夫, 「神原 周とその時代」 — 第1回 戦前戦中時代, 高分子 56, 620-624, 2007。
- (注8) 山本明夫, 「神原 周とその時代」 — 第2回 戦中から戦後にかけて, 高分子 56, 768-774, 2007。
- (注9) 山崎 升, 「神原 周先生」 — 新しい合成ゴム, 合成繊維への道を拓く, 高分子 47, s16-s17, 1998。
- (注10) Vogel O & Nakahama S, Personalities in Polymer Science: Shu Kambara, *Polymer News* 22(9), 315-316, 1997。
- (注11) 海島繊維: “島”成分と“海”成分の2種類のポリマーからなる複合体 (図②A) を形成し, 後工程で“海”の部分を溶解除去して得られるファイバーの束 (図②B), ないしは“島”の部分を除去して得られる多孔中空繊維 (図②C)。「戦後日本のイノベーション100選」の一つに数えられている。
- (注12) 人工皮革: 代表例としては, 1964年に倉敷レイヨン (現クラレ) が開発した人工皮革「クラリーノ」と1970年に東レが商品化した「エクセーナ」があげられる。クラリーノは通常の繊維の数千分の1という極細繊維 (絹糸単糸の3000分の1) の束からなり, ソフトで丈夫な素材として靴・鞆・ランドセルなどに使用されている。エクセーナは世界初の超極細繊維製スエード調の人工皮革で, 「繊維製品のロールスロイス」ともいわれ, 衣料・スポーツ用品・工業用など幅広い用途に用いられている。
- (注13) ナノテクノロジー: 特殊な加工や製法によって, ナノメートル [nm = (1/1,000,000,000) m = (10億分の1) m] 単位の形態を有する物質を作り出すことにより, ナノサイズの物質に特有な性質を引き出す技術。このようなナノスケールの世界では, 従来得られなかった全く新しい機能や優れた特性が現れることから, 従来技術の限界を超えた新たな産業の誕生と育成につながると期待されている。
- (注14) 本宮達也 (ほんぐう たつや, 1929~2010, 81歳): 1952年東京工業大学化学コース卒業 (星野敏雄 研究室)。1958年日清紡績(株)に入社, 1960年代の液体アンモニア加工や1970年代の新幹線の弾性まくら木への適用を目標とした防振材\*など多くの新技術や新製品を開発した。1971年に論文提出による博士号を取得。◆本宮さんは繊維関係の啓発書を多数著したことで有名だが, 特にミリオンセラーとなった『ニュー繊維の世界』(日刊工業社, 1988) は英訳版\*\*も出版され, 本宮さんの名は世界的に広く知られるようになった。◆1980年代後半からは, 日本の繊維科学の国際化に尽力し, 国際会議の日本での開催や欧米の繊維教育の実態把握のための調査団の派遣等を実現し (1991), その報告書で「繊維イノベーション拠点」の設立を提唱。以後その実現に向けて奔走し, 本文で述べたように, 日本のナノファイバー研究開発の基盤強化に大きく貢献した。参考: 梶原莞爾, 「本宮達也氏のご逝去を悼む」, 繊維と工業 66, 173, 2010。
- \* 1985年度環境賞【優良賞】受賞: 「新幹線等高速軌道に於ける振動騒音低減材料の開発と工業化」
- \*\* T. Hongu & G.O. Phillips, “New Fibers”, Ellis Horwood, New York, 1990. 第2版は1997年。
- (注15) 米国の10大学・1研究機関・4企業 & ヨーロッパの4大学・1研究機関・1企業。
- (注16) Morozov, V. N. and Morozova, T. Ya., Electrospray deposition as a method to fabricate functionally active protein films. *Anal. Chem.* 71, 1415-1420, 1999。
- (注17) 初期の成果をもとに, 超精密微細加工を得意とする山形 豊 研究員らが2002年11月にタンパク質など生体高分子の機能・構造の研究や関連する製品を製造・販売する理研ベンチャー「(株)フューエンス」(fue: future + science) (代表取締役: 井上浩三) を立ち上げた。
- (注18) 当時ナノファイバー研究の立ち上げに関与していた大学院生たち: 植松育生 (1999有機材料, 2001 MS, 2017 Dr), 諸田賢治 (2001有機材料, 2003 MS), 松本英俊 (1994有機材料, 96 MS, 96-99 会社, 2000-02 Dr, 現教授)。
- (注19) 諸田賢治 (東工大), 植松育生 (東工大), 谷岡明彦 (東工大), 山形 豊 (理研), 井上浩三 (S.T.リサーチ, 2002からフューエンス), 「エレクトロスプレー法を用いて作製した高分子チップの構造と性質」, 高分子学会 SST 研究会 第2回 SST 自由討論会, 東工大 百年記念館 フェライト会議室, 2001年7月13日。
- (注20) ナノファイバー・プロジェクト (参考図⑨) では, 以下の研究開発項目が設定され, 当初の目的は達成したが, 一大産業に育てるには更なる技術開発が必要で, 2011年のプロジェクト終了後はベンチャー企業を立ち上げて事業を引き継ぎ, 2015年にゼータ紡糸法 (Zetta spinning) を開発し世界を驚かせることになる。

## 【共通基盤技術】

①電界紡糸法における繊維高機能化、大型装置化技術の開発

成果	
不織布製造速度	60 m/min
コーティング	300 m/min
フィラメント	60 m/min
繊維直径	50 ± 10 nm
吐出量	20 μL/nozzle/min
吐出速度	20 万本相当

②ナノ溶融分散紡糸法による炭素超極細繊維製造技術の開発

## 【実用化技術】

③高性能・高機能電池用部材の開発

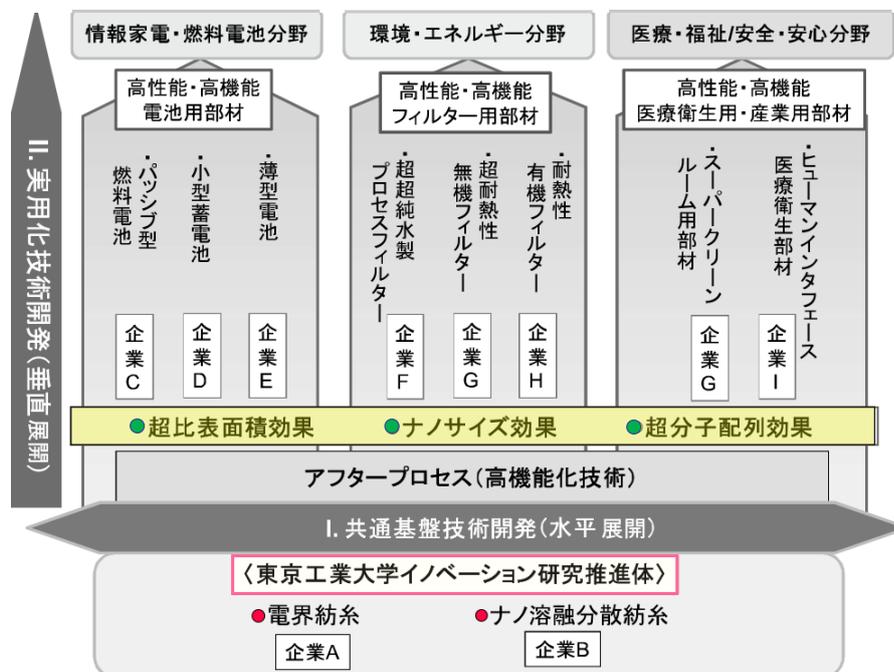
④高性能・高機能フィルター用部材の開発

⑤高性能・高機能医療衛生/産業用部材の開発

(注21) 松本英俊, 坪井一真, 谷岡明彦, 「東工大 NEDO 特別講座のアクティビティ」, 繊維と工業 65, 369-372, 2009. 教員は谷岡 専任教授, 松本 特任准教授, 坪井 特任助教の3名。講座の設置目的: ①革新部材の創出に関する最先端の研究開発, ② NEDO 特別講座を拠点とした人材育成, 及び③関連技術も含めた研究者・技術者などの人的ネットワークの構築。

(注22) 社名の Zetta(ゼタ, )は, 単位の接頭辞のうち, 10 垓 ( $10^{21}$ , 垓 =  $10^{20}$ ) 倍を表す接頭辞 zetta に因んで命名された。代表取締役: 川原俊介, 取締役・技術最高責任者: 谷岡明彦, 取締役: 金原大, 会長: 高橋光弘。

(注23) Tanioka, A. and Takahashi, M. Highly productive systems of nanofibers



(参考) 図9 NEDO ナノファイバー プロジェクトの概要

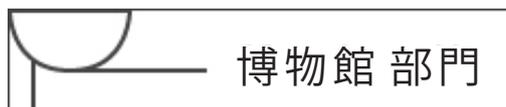
for novel applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 3759-3764, 2016. ベストプレゼンテーションに選ばれた旨, 論文の末尾に付記されている。

(注24) Tanioka, A., Takahashi, M., Hanada, T. Protection of very small particles such as viruses and bacteria by washable and wearable Z-nanofiber sheet mask. *Res. Med. Eng. Sci.* 9(2), 988-990, RMES.000707, 2021. DOI: 10.31031/RMES.2021.09.000707

謝辞: 谷岡明彦 名誉教授に目を通していただき, アドバイスを頂いた。

文: 広瀬茂久

2021年10月  
東京工業大学 博物館 資史料館部門  
centshiryou@jim.titech.ac.jp



東京工業大学 博物館



152-8550 東京都 目黒区 大岡山 2-12-1-E3-12 03-5734-3347 centshiryou@jim.titech.ac.jp  
http://www.cent.titech.ac.jp/

佐藤 勲 (館長, 総括理事・副学長)  
山崎鯛介 (教授, 副館長, 博物館部門長)  
広瀬茂久 (特命教授, 資史料館部門長)  
奥山信一 (教授, 兼任)  
金子寛彦 (教授, 兼任)  
野原佳代子 (教授, 兼任)  
大竹尚登 (教授, 兼任)

宮前知佐子 (研究員)  
服部佐智子 (研究員)  
浅井善朗 (事務職員)  
佐々木裕子 (事務限定職員, 学芸員)  
桐明紀子 (事務限定職員, 学芸員)  
広海よしみ (事務支援員)  
渡辺菊乃 (事務支援員, 資史料館)

鎌田祐輔 (事務支援員, 資史料館)  
本間英子 (事務支援員, 資史料館)  
桑原千佳 (事務支援員, 資史料館)  
渋谷真理子 (事務支援員, 資史料館)  
広報課 (博物館担当)  
間島秀明 (課長)  
尾崎有美 (広報戦略グループ長)