

シートへの新しい機能性付与技術の開発

—エレクトロスプレー抗菌・染色加工技術—

小平琢磨*¹ 坂本勝*² 新谷智吉*² 檜垣誠司*²

小原ひとみ*³ 脇坂昭弘*³ 瀬川克己*⁴ 仲川亮平*⁴ 和田潤*⁴

Development of the new technology to add functionality to sheet
-Antibacterial and dyeing treatment by means of electrospray-

KOHIRA Takuma, SAKAMOTO Masaru, SHINTANI Tomoyoshi, HIGAKI Seiji,
KOBARA Hitomi, WAKISAKA Akihiro, SEGAWA Katsumi, NAKAGAWA Ryohei,
and WADA Jun

科学技術振興機構（JST）の補助事業により、独立行政法人産業技術総合研究所（以下、「産総研」という。）、カトーテック株式会社、愛媛県産業技術研究所（紙産業技術センター・繊維産業技術センター）の3機関で、エレクトロスプレー法を利用した紙・繊維への抗菌・染色加工技術の開発に取り組んだ。その結果、抗菌加工においては、接着用のバインダー剤を使用せずに銀ナノ粒子を紙・繊維表面に定着させることに初めて成功し、極めて高い抗菌性能を得た。染色加工においては、単一染料による染色に加えて、糸上で異なる染料を混合し調色する技術、1本の糸上で異なる染色を行う緋糸加工技術を開発した。紙産業技術センターではシートへの抗菌加工法について、試作機の設計・改良、エレクトロスプレーの環境条件等の検討を行ったので、エレクトロスプレー法の概要と、紙産業技術センターの実施内容について報告する。

キーワード：エレクトロスプレー、抗菌加工、機能性付与

はじめに

紙や繊維への抗菌・染色加工法としては、塗工・含浸・浸漬などの方法が広く用いられているが、過剰な塗工液や染色液等の使用により、大量の廃液発生と、乾燥工程での大量のエネルギー消費が環境負荷の要因となっている。また、特に繊維染色において小ロット多品種生産への適応が困難であることなどから、これらの課題を解決する、新たな加工技術の開発が求められている。

本研究では、エレクトロスプレー法によって加工薬剤溶液を帯電した極微小液滴に断片化し、それらの移動を電場によって制御する技術、及び正・負の荷電液滴間で混合し化学反応させる技術を抗菌・染色加工に適用し、高機能化・高品質化と加工プロセスにおける環境負荷低減を高いレベルで実現した新たな加工技術の開発に取り組んだ¹⁾²⁾。

1. エレクトロスプレー

エレクトロスプレー（静電噴霧）とは、サンプル溶液を強い電場に導入すると、静電反発によって微細化が起り、微小な荷電液滴となってスプレーされる現象である³⁾。比較的サイズの揃った微小液滴を連続的に発生させ、電場方向に飛行させることができるため、自動車や船舶に対する静電塗装に用いられている他、質量分析法でフラグメンテーションを起こしにくいイオン化法として、生体高分子などの分析に用いられている。

エレクトロスプレーの模式図を図1に示す。ノズル先端と対向電極間に強電場を形成し、ノズルから液体を供給すると、電場に導入された液体表面に電荷が集中して静電反発が起り、破裂して微小

*1 紙産業技術センター *2 繊維産業技術センター *3 (独) 産業技術総合研究所 *4 カトーテック (株)
この研究は、JST A-STEP シーズ顕在化「エレクトロスプレー反応場を利用した繊維・紙加工技術の開発」の予算（紙産業技術センター）で実施した。

液滴となる。液滴は電荷を持っているため、電場に沿って移動しスプレーとなる。図 2 の写真は、エタノールを用いてエレクトロスプレーを行った様子である。左側から水平に設置した金属ノズルに +2.5~3.0 kV 程度の高電圧を印加し、対向電極はアースして、ノズルからエタノールを 0.02mL/min で送液すると、生成した液滴は正電荷を帯び、電場に沿って飛行し対向電極に衝突する。ノズルに負の電圧を印加した場合も同様な現象となる。

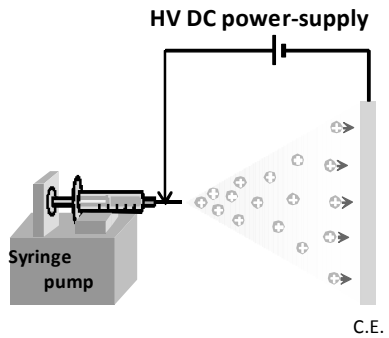


図 1 エレクトロスプレーの模式図

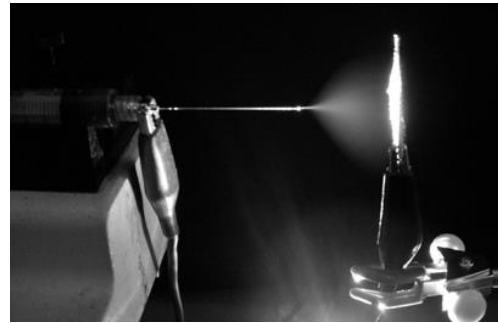


図 2 エタノールのエレクトロスプレー写真
試料液体はエタノール、ノズルに+2.5kV
を印加、対極は 0 V (アース)

2. エレクトロスプレーマイクロリアクター

われわれは、このエレクトロスプレー法を利用して、微小な液滴中で 2 液混合が可能なマイクロリアクター技術を開発し、抗菌加工への適用を試みた。2 本のエレクトロスプレーノズルを対向するように設置し、それぞれのノズルに正及び負の電圧を印加すると、双方のノズル間に電場が形成され、正電圧を印加したノズルからは正電荷を帯びた液滴、負電圧を印加したノズルからは負電荷を帯びた液滴がそれぞれ生成し、電場に沿って飛行するため、両ノズルの中間付近で正・負の液滴が静電的に引き合い、衝突・混合が起こり、同じ電荷をもつ液滴同士は静電反発し凝集しない。図 3 にこの液滴衝突・混合の模式図を示す。図 4 の写真は、エタノールを送液速度 0.02mL/min でそれぞれのノズルに供給し、+2.5 kV 及び -2.5 kV の電圧を印加した場合に、液滴同士が引き合って液滴が衝突する様子である。エタノール以外の液体でも同様に、液滴を発生させ衝突・混合させることができる。ただし、液滴のサイズは溶液の誘電率や送液速度、印加電圧により変化する。

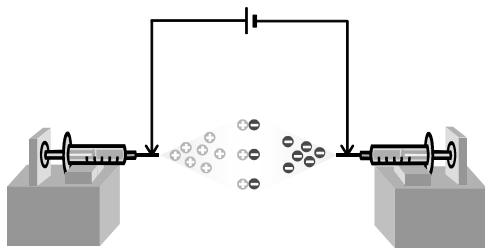


図 3 エレクトロスプレーマイクロリアクターの模式図

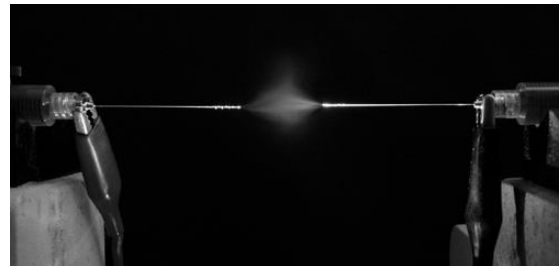


図 4 エレクトロスプレー対向衝突写真
ノズルから生成したエタノール微小液滴が静電力により衝突・混合

3. 金属ナノ粒子の合成

エレクトロスプレーマイクロリアクターをナノ粒子合成反応に適用すると、粒径の小さいナノ粒子を効率良く合成可能である。塩化金酸 (HAuCl₄) 溶液に正電圧を、アスコルビン酸溶液に負電圧を印加してエレクトロスプレーすると、Au³⁺がアスコルビン酸によって Au に還元される。衝突後の極微小液滴をポリビニルピロリドン溶液中に回収することで安定な金ナノ粒子コロイド分散液を得た後、動的散乱スペクトル測定と透過型電子顕微鏡による観察を行ったところ、金ナノ粒子の粒径は 5 nm±2 nm であった (図 5)。比較として同一の反応をフラスコ内で行ったところ、

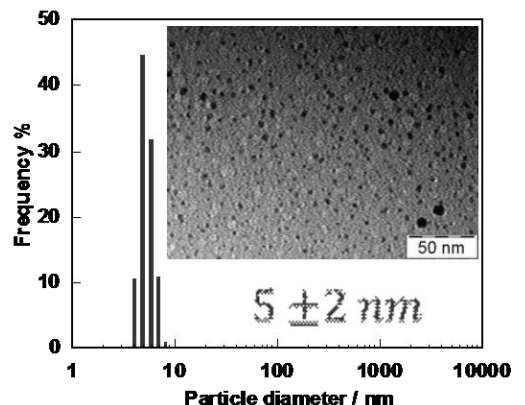


図 5 金ナノ粒子のサイズ分布計測と TEM 像

300nm～3 μm の巨大な粒子が生成した。

このナノ粒子合成反応は、金以外の金属元素にも適用可能であり、本研究では銀ナノ粒子を調製し、紙・繊維表面に定着させる方法について検討を行った。紙産業技術センターではシートにナノ粒子を付着させる紙加工用試作機の仕様検討、改良点の検討を行い、銀ナノ粒子の噴霧試験を実施した。

実験方法

1. 試作機の仕様決定・設計・製作

シート状の基材にナノ粒子を付着させる方法として、対向ノズルから噴霧された微小液滴を、気流によってシート表面に吹き付ける方法について予備実験を行い、その付着状態を確認し、試作機での噴霧方法を検討した。また、ノズルの形状や配置、シリンジポンプ、シート送り機構、電源や筐体内の換気方法、安全機構等についても検討した。

2. 試作機の改良検討

噴霧された液滴の付着状況を確認するために、染料溶液を用いて実験を行った。噴霧対象である不織布シート下部において、対向するエレクトロスプレーから液滴を噴霧・混合し、それをシート上からアスピレータ等で吸引して付着させる方式で実施した。吹出部・吸引部の形状検討と、反応場の吹出・吸引の制御機構の検討を行った。

3. 噴霧試験

(1) 試験条件の検討

エレクトロスプレーの反応に関するパラメータについては、溶液濃度は硝酸銀、アスコルビン酸とも 0.1mol/L (溶媒はエタノール/水=4/1)、溶液供給量は 0.02mL/min で固定し、印加電圧、ノズル間距離について検討した。基材シートには目付 20g/m² と 40g/m² のスパンボンド不織布 2 種を使用した。

(2) 電子顕微鏡による観察

銀粒子の付着状況を確認するため、低真空走査型電子顕微鏡 (日本電子(株)製 JSM-5510LV) を用いて観察するとともに、蛍光 X 線分析 (EDAX 製 EDS) を用いて銀マッピングを行った。

結果と考察

1. 試作機の仕様決定・設計・製作

試作機の仕様について、ノズルの形状や配置、シリンジポンプ、シート送り機構、電源や筐体内の換気方法、安全機構等の検討を行い、これらを 3 機関の協議によって決定した。特にノズル及びシートの配置については、初期設計ではノズルから噴霧された液滴を下から上に吹き上げて、シートに付着させる方式のみであったが、将来のエレクトロスプレーとエレクトロスピニングの複合化を見据え、上から下に吹き降ろしてシートに付着する方式も可能となる設計とした。決定した仕様に沿ってカトーテック (株) が製作し、紙産業技術センターに設置された。試作機的设计図と写真を図 6 に示す。

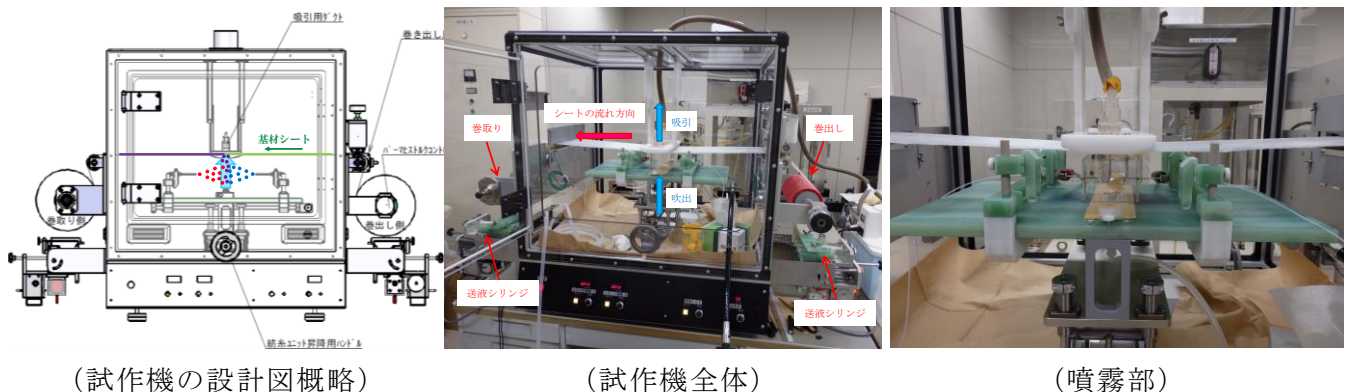
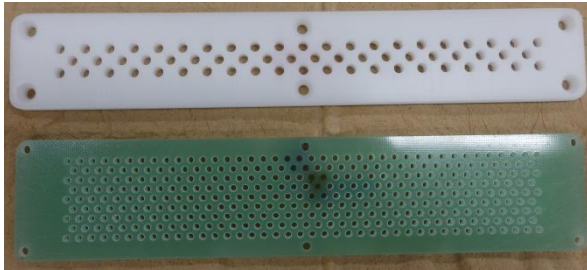


図 6 紙加工用試作機の外観

2. 試作機の改良検討

(1) 吹出部・吸引部の形状検討

エレクトロスプレー反応場を開放系とした場合、吸引力が弱いため、噴霧対象であるシートへの液滴の付着効率が悪いことが分かった。液滴が衝突・混合後にシートに付着するためには、衝突・混合するノズル中央付近に細いスリット状の上昇気流が生じていることが望ましく、またシート全体に様に付着させるためには、シートの垂直方向に一定の風が吹いている状況が望ましいと考えられる。そのため、吹出部・吸引部の形状を図7のとおり変更した。(上：吸引部、下：吹出部)



変更前



変更後 (スリット幅を 0~10mm に任意変更可能)

図7 吹出部・吸引部の形状

(2) 反応場の吹出・吸引の制御機構の検討

液滴の付着量を向上させるためには、液滴を反応系外に飛散させず、また気流を安定させる必要があるが、反応場が開放系の場合、シートに付着させるためには、強い風で吹き付ける必要があるが、液滴がうまく衝突・混合しないという欠点があった。そのため、図8のような筒形状のオプション部品を作製し、図9のように反応場に設置し密閉系とすることとした。このオプション部品でノズル周辺を覆い、また噴霧対象であるシートに接する上部に開口部を設けた。これを設置することで、流量の小さいエアポンプ (流量 3~5 L/min、スリット部の風速で 0.4~0.6m/sec) でも、シートに付着できるため、液滴が衝突・混合しやすい環境となることがわかった。エアポンプで吸引のみ行った場合、液滴が上方向に上がっていかず、また吹出のみでは少しは上がるが、液滴が乱されているだけであった。吹出・吸引両方行うことで、液滴が良く上がっていく状況が確認できた。

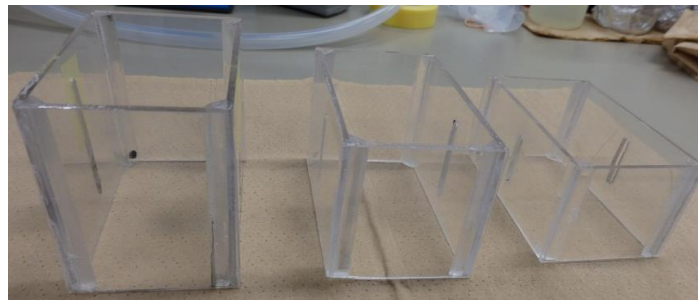
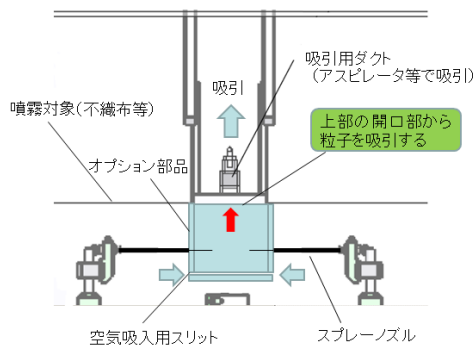
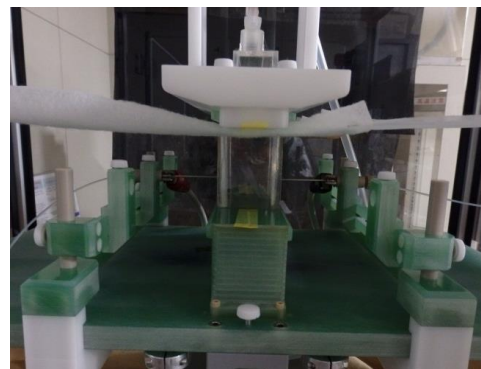


図8 オプション部品



(模式図)



(設置写真)

図9 オプション部品の設置状況

3. 噴霧試験

(1) 試験条件の検討

エレクトロスプレーの反応条件について検討を行った。下からエアーを吹出し、上から吸引するため、その気流によってスプレーが乱されず、正・負の電荷を帯びた微小液滴が衝突・混合してからシートに付着する必要がある。印加電圧が低いと液滴が気流に流され衝突せず、印加電圧が高いと衝突せずにすり抜ける液滴が増加した。正電圧が+4.2kV程度、負電圧が-4.2kV程度で液滴がうまく衝突・混合し、気流に乗ってシートに付着することが確認できた。その際のノズル間距離は28~30mm程度が最適であった。

(2) 電子顕微鏡による観察

銀粒子を付着させたシートについて、電子顕微鏡と蛍光X線分析を行った。図10に電子顕微鏡写真と銀マッピング画像を示す。塊状のものも観察されるものの、繊維全体に付着しており、また断面観察したところシート表面だけでなく裏側まで一様に付着していることが確認できた。

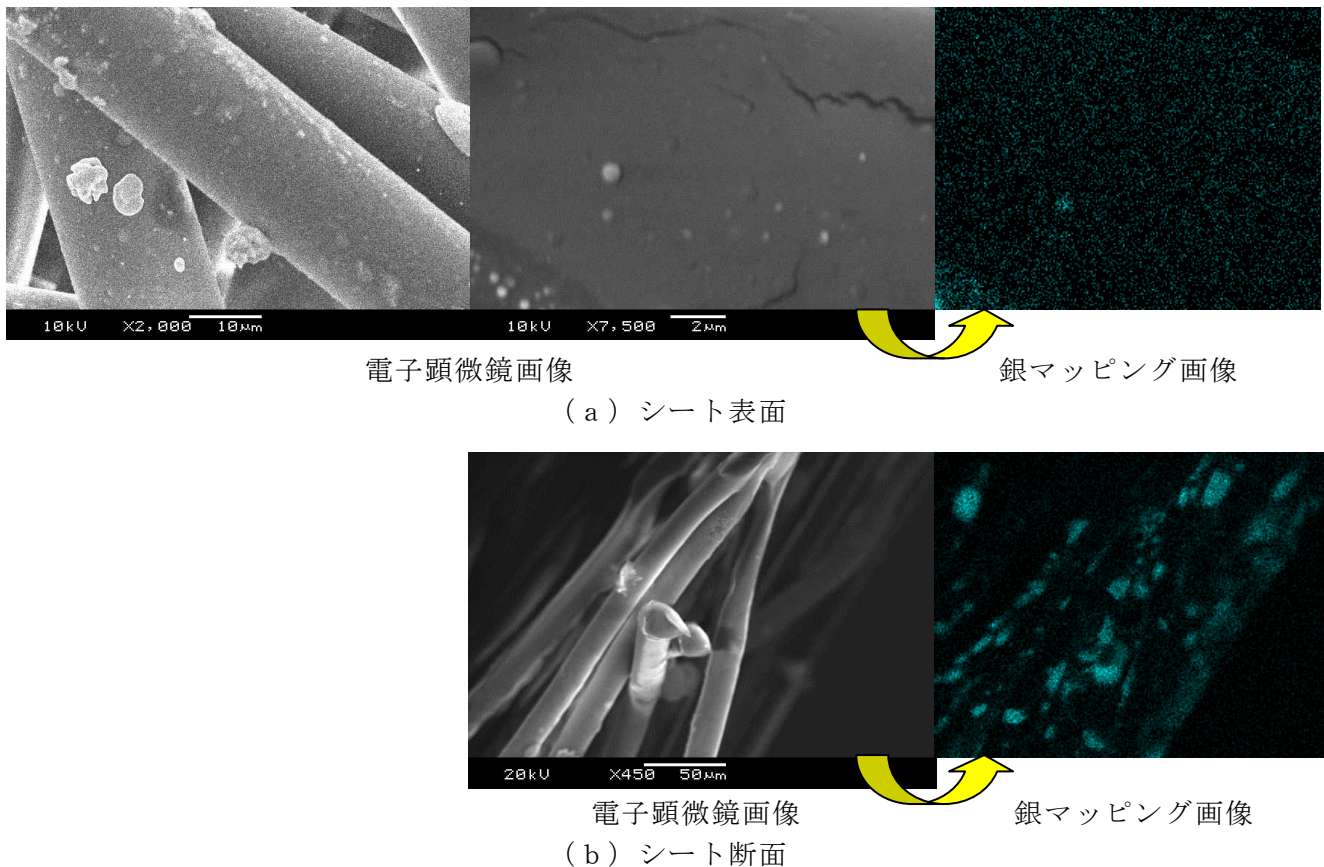


図10 電子顕微鏡による観察画像と銀マッピング画像
(マッピング画像については深緑色の点が銀粒子の分布を示す)

ま と め

エレクトロスプレー法を利用した、シートに銀ナノ粒子を付着させる方法について検討し、以下の結果を得た。

1. エレクトロスプレー法により対向スプレーから極微小液滴を発生させ、衝突・混合することで生成したナノ粒子を、気流によりシートに付着する試作機を開発できた。
2. エレクトロスプレー反応場を密閉系とすることで、小さな吹出・吸引エアー量でシート全体に均一に付着させる条件を得た。
3. 電子顕微鏡観察等により、銀ナノ粒子が繊維全体に一様に付着しており、シート表面だけでなく裏側まで一様に付着していた。

謝 辞

本研究は科学技術振興機構（JST）研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）シーズ顕在化タイプ（2013年）「エレクトロスプレー反応場を利用した繊維・紙加工技術の開発」により実施しました。

文 献

- 1) 脇坂昭弘, 小原ひとみ, 兵藤豊, 坂本勝, 新谷智吉, 小平琢磨, 檜垣誠司, 瀬川克己, 仲川亮平, 和田潤: エレクトロスプレーによる染色・抗菌加工技術の開発, 機能紙研究会誌, No. 52, 33-38 (2013).
- 2) 小原ひとみ, 脇坂昭弘, 坂本勝, 小平琢磨, 新谷智吉, 檜垣誠司, 瀬川克己, 仲川亮平, 和田潤: エレクトロスプレーによる染色・抗菌加工, 加工技術, 第49巻(繊維社)p. 1-6 (2014).
- 3) P. Kebarle, L. Tang: Anal. Chem., 65, 972A (1993).