

# ナノファイバー不織布製造技術に関する研究（第1報） —ポリスチレンナノファイバーの紡糸と内部構造評価—

加藤秀教 山口真美

Research on nonwovens with electrospinning nanofiber (Part 1)  
Electrospinning and internal structure evaluation of polystyrene nanofibers  
KATOU Hidenori and YAMAGUCHI Mami

愛媛県内の紙関連産業では、機能性を有する紙・不織布の開発に高い関心を示しており、愛媛県産業技術研究所紙産業技術センターでは、近年広く開発が行われているエレクトロスピング法によるナノファイバーの紡糸装置を平成22年度に導入した。ナノファイバーに関する研究開発の基礎的取り組みとして、アタクチックポリスチレンに着目して紡糸試験を行った結果、紡糸適性を確認するとともに、作製した配向ナノファイバーの偏光赤外吸収スペクトルから二色比を算出して、TBAC濃度に対する繊維径及び二色比の挙動を明らかにした。

キーワード：エレクトロスピング、ナノファイバー、アタクチックポリスチレン、二色比、内部構造

## はじめに

愛媛県内の紙関連産業では、他社製品との差別化を図るためにより付加価値の高い製品づくりに注力しており、機能性を有する紙や不織布の開発に高い関心を示している。そのような中、愛媛県産業技術研究所紙産業技術センターでは、近年広く開発が行われているエレクトロスピング法によるナノファイバーの紡糸装置を平成22年度に導入した。

本研究では、エレクトロスピング法によるナノファイバーに関する研究開発の基礎的取り組みとして、非晶性ではあるものの化学修飾が可能なアタクチックポリスチレンに着目し、紡糸適性を確認するとともに、得られたナノファイバーについて内部構造評価を行ったので報告する。

## 原 理

エレクトロスピング法によるナノファイバーの紡糸原理について、その概要図を図1に示す。エレクトロスピング法によりナノファイバーを紡糸するためには、始めに、ナノファイバーの原料となるポリマーを溶媒に溶解させ、金属ノズルに導入する。次に、ノズルとコレクターの間に高電圧を与える。ノズルから送り出された溶液は印加した電圧によって飛散し、溶媒が揮発するとともに延伸され、ナノファイバーとなってコレクターに付着する。ナノファイバーを紡糸する上で影響を与える因子としては、ポリマーの分子量やポリマー溶液の濃度、

溶媒の種類<sup>1)</sup>、印加する電圧、ノズル-コレクター間距離（以下距離と表記）等が挙げられる。

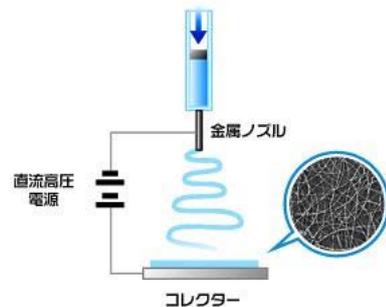


図1 エレクトロスピング法の概要図

## 実 験 方 法

### 1. 紡糸原料及び溶液調製

ポリマー原料として、PS ジャパン(株)製アタクチックポリスチレン（重量平均分子量30万、以下 a-PS）、溶媒として、関東化学(株)製 N,N-ジメチルホルムアミド（脱水）（以下 DMF）、添加剤として、東京化成工業(株)製テトラブチルアンモニウムクロリド（以下 TBAC）をそれぞれ用いた。

a-PS 濃度 10、12、15 及び 20wt% 溶液各 10g を調製するために、a-PS 及び DMF をそれぞれテフロンライナーゴム栓付きガラス瓶に量り取り、テフロン被覆撹拌子を加えてマグネチックスターラーにて充分撹拌した。また、a-PS20wt% について、TBAC 濃度が 0.001~0.2wt% となるように a-PS、DMF 及び TBAC をそれぞれガラス瓶に量り取り、同様に調製した。

調製した各溶液について、ブルックフィールド社製コーンプレート型デジタル粘度計 LVDV-II +Pro (コーンスピンドル CPE-51 使用) にて粘度を測定した。また、a-PS を除いた配合の各溶液について、東亜 DKK(株)製電気伝導率計 CM-25R にて電気伝導率を測定した。

2. 紡糸適性評価

1. にて調製した a-PS 各溶液について、メック(株)製ナノファイバー不織布製造装置 NF-103 (写真1) にて紡糸試験を行った。紡糸条件は表1のとおりである。紡糸試験により得られた試料について、日本電子(株)製低真空走査型電子顕微鏡 JSM-5510LV (以下 SEM) にて観察し、確認された形状等から紡糸適性を評価した。また、繊維形状のものについては繊維径を計測した。



写真1 ナノファイバー不織布製造装置

表1 紡糸適性評価時の紡糸条件

条件項目	設定
電圧	20kV、25kV
距離	150mm、180mm
溶液供給量	1 ml/h
ノズル径	27G (内径0.22mm)
コレクター	平板 (アルミ箔使用)

3. 配向ナノファイバーの作製

a-PS20wt%各溶液について、平行板電極を用いて配向ナノファイバーを作製した。紡糸条件は表2のとおりである。得られた配向ナノファイバーについて SEM にて形状観察を行うとともに、あわせて繊維径を計測した。

表2 配向ナノファイバー作製時の紡糸条件

条件項目	設定
電圧	20kV、25kV、30kV
距離	150mm、180mm
溶液供給量	1 ml/h
ノズル径	27G (内径0.22mm)
コレクター	平行板 (板間距離20mm)

4. 内部構造評価

3. で得られた配向ナノファイバーについて、(株)エスティジャパン製赤外偏光子を付属したサーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製偏光赤外分光光度計 NICOLET6700 により、配向ナノファイバーに対して平行及び直交方向における偏光赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトル(図2)のうち、波数 700cm<sup>-1</sup>付近における吸収ピークの吸光度から(1)式により二色比を算出し、ナノファイバーの内部構造について評価した。

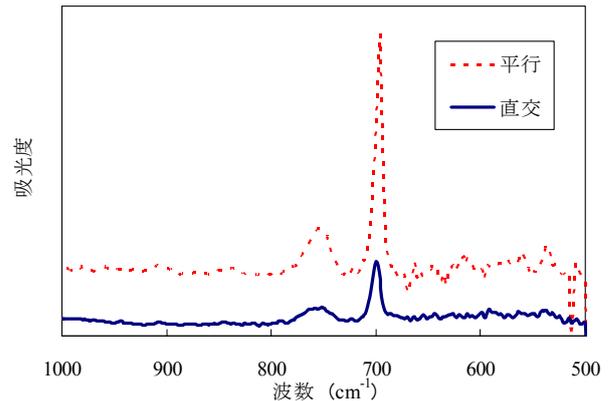


図2 偏光赤外吸収スペクトルの一例

$$\text{二色比} = \frac{\text{平行測定時の吸光度}}{\text{直交測定時の吸光度}} \quad (1)$$

結果と考察

1. 紡糸適性評価

a-PS10~20wt%各溶液について紡糸試験を行った結果、液だれ等の発生もなく、正常な紡糸状態が観察された。アルミ箔上に得られた試料について SEM 観察を行い、形状から判別した紡糸適性評価結果を表3に示す。また、10及び20wt%、電圧25kV、距離180mmの紡糸条件にて得られた試料の SEM 画像を図3に示す。表3から、10及び12wt%ではどの紡糸条件においても、図3左に見られるようなビーズ形状が観察された。15wt%では、電圧20kV、距離180mmの条件のみでビーズが見られ、その他及び20wt%の全ての条件では図3右のような繊維形状のみが観察された。各溶液における粘度の測定結果を表4に示す。繊維形状のみが得られた20wt%溶液では372mPa・sであるのに対し、ビーズが観察された10~15wt%溶液では30~114 mPa・sであった。粘度は溶解しているa-PS分子の絡まり度合いを示すものであり、良好な紡糸適性を得るためには、ポリマー溶液がある程度高い粘性とあわせて弾性<sup>2) 3)</sup>を有する必要がある。

表3 a-PS各溶液における紡糸適性評価

濃度 (wt%)	電圧 (kV)	距離 (mm)	
		150	180
10	20	△	△
	25	△	△
12	20	△	△
	25	△	△
15	20	○	△
	25	○	○
20	20	○	○
	25	○	○

△：ビーズ有り、○：ビーズ無し

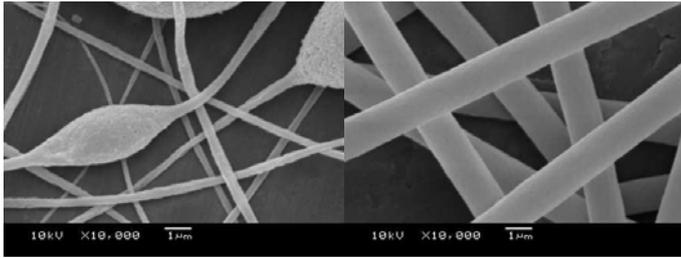


図3 得られたナノファイバーのSEM画像  
左 10wt%、右 20wt%  
紡糸条件 25kV-180mm

表4 a-PS各溶液の粘度

濃度 (wt%)	剪断速度 (1/s)	粘度 (mPa·s)
10	192	30
12	115	50
15	77	114
20	19	372

測定温度：25℃

繊維形状のみが得られた試料について繊維径を計測したところ、1 μmを超えているものがほとんどであった。そこで、繊維径をさらに小さくするために、TBACを0.001~0.2wt%の濃度となるように添加した20wt%各溶液について、同様に紡糸試験を行った。得られた試料についてSEM観察を行ったところ、全ての試料において繊維形状のみが確認された。TBAC各濃度における電界強度（電圧を距離で除した値）と繊維径の関係を図4に示す。このうち、TBAC濃度0.001、0.01及び0.1wt%、電圧25kV、距離180mmの紡糸条件にて得られた試料のSEM画像を図5に示す。図4から、TBAC濃度が0.005wt%における紡糸条件の一部、及び0.01wt%以上における紡糸条件の全てにおいて繊維径が1 μmを下回った、いわゆるナノファイバーを得ることができた。また、図4及び5から、電界強度が同じ場合、TBAC濃度が高くなるにつれて繊維径が小さくなった。TBAC各濃度における粘度と電気伝導率の測定結果を表5に示すが、TBAC濃度が高くなっても粘度はほぼ一定であるのに対し、電気伝導率はTBAC添加量に比例して大きくなった。これは、TBACがイオン性物質であることに起因するものであり、紡糸時に溶液に付与した電界強度が同じでも、

溶液の有する電気伝導率が大きい場合、延伸力が強く働くことにより、得られる繊維の径が小さくなったと考えられる。

さらに図4から、TBAC濃度が同じ場合、電界強度が大きくなるにつれて繊維径は小さくなったが、TBAC濃度が0.05wt%以上ではその傾向はほとんど見られず、電気伝導率の大きい0.1及び0.2wt%でも、繊維径は約750nmでほぼ一定であった。

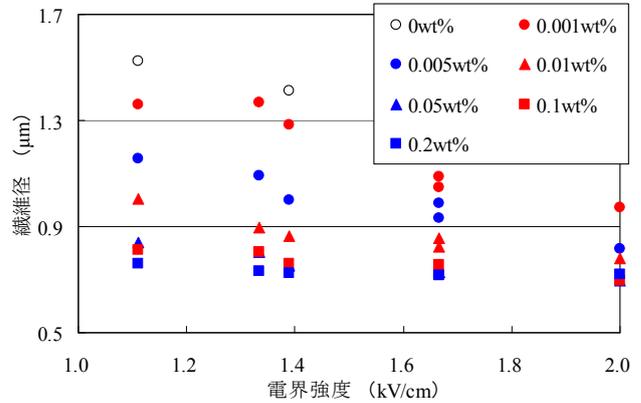


図4 TBAC各濃度における電界強度と繊維径の関係

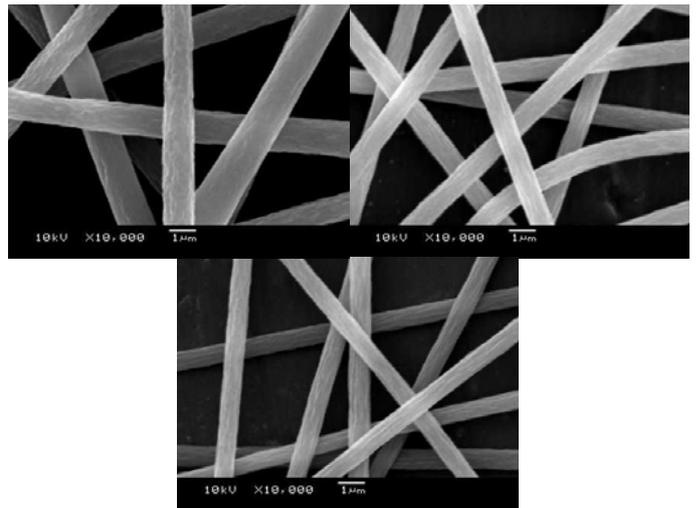


図5 TBAC添加溶液より得られたナノファイバーのSEM画像  
左上0.001wt%、右上0.01wt%、中央下0.1wt%

表5 a-PS 20wt%溶液のTBAC各濃度における粘度と電気伝導率

TBAC濃度 (wt%)	粘度 (mPa·s)	電気伝導率 (μS/m)
0	372	68
0.001	374	502
0.005	372	1.68×10 <sup>3</sup>
0.01	374	3.12×10 <sup>3</sup>
0.05	383	1.36×10 <sup>4</sup>
0.1	374	2.74×10 <sup>4</sup>
0.2	387	5.30×10 <sup>4</sup>

粘度測定温度：25℃、剪断速度：19 1/s  
電気伝導率測定温度：約22℃

2. 配向ナノファイバーの作製

a-PS20wt%各溶液について平行板電極を用いて配向ナノファイバーを作製し、得られた試料の SEM 観察により繊維径を計測した結果から、TBAC 各濃度における電界強度と繊維径の関係を図6に示す。作製した配向ナノファイバーのうち、TBAC 濃度 0.001、0.01 及び 0.1wt%、電圧 25kV、距離 180mm の紡糸条件にて得られた試料の SEM 画像を図7に示す。図4の結果と同様、電界強度が同じ場合、TBAC 濃度が高くなるにつれて繊維径が小さくなっており、TBAC 濃度が同じ場合、電界強度の大きい方が繊維径が小さくなる傾向となった。TBAC 濃度が 0.01wt%以上では電界強度にかかわらず、繊維径が約 600nm でほぼ一定であった。さらに、図4と比較すると、同じ電界強度及び TBAC 濃度で紡糸した場合、配向ナノファイバーの方が繊維径が小さい傾向となった。これは、平板コレクター（写真2左）を用いる場合は、平板全体に電界が分散されるのに対し、配向ナノファイバーの作製に用いる平行板（写真2右）では2本の平行板の先端に電界が集中することから、同じ条件で紡糸した場合でも、延伸力がより強く働くために繊維径が小さくなったと考えられる。



写真2 平板コレクター（左）と平行板（右）

3. 内部構造評価

配向ナノファイバーの内部構造について評価するためには、ナノファイバー内の分子配向性を把握する必要がある<sup>4)</sup>。本来であれば、a-PSの主鎖であるC-Cの伸縮振動に帰属する吸収ピークが判別できればよいが、赤外吸収スペクトルからは確認できない<sup>5)</sup>。ポリスチレンの分子構造を図8に示すが、a-PS溶液が延伸されて繊維形状を成す場合、側鎖であるフェニル基は立体障害を回避するために主鎖方向に対してほぼ垂直に位置すると考えられる。フェニル基の面外変角振動の振動方向は主鎖方向と一致するため、この振動に帰属する 700cm<sup>-1</sup> 付近における吸収ピーク<sup>5)</sup>の吸光度から算出した二色比は、配向ナノファイバー内における a-PS 分子の配向性を示す指標となると考えられる。

2. で作製した配向ナノファイバーについて偏光赤外吸収スペクトルを測定し、波数 700cm<sup>-1</sup> 付近における吸収ピークの吸光度から(1)式により二色比を算出した結果のうち、電圧 25kV、距離 180mm における TBAC 濃度と二色比及び繊維径の関係を図9に示す(TBAC 添加の有無を比較するために、便宜上、X 軸左端を“0”とした)。図9から、TBAC 濃度 0wt% のとき、二色比 1.95、繊維径約 1.4μm であり、0.01 wt%未満では濃度が高くなるにつれて二色比が大きくなる一方、繊維径は小さくなった。0.01wt%以上では二色比はわずかに大きくなるのに対し、繊維径は約 600nm でほぼ一定であった。

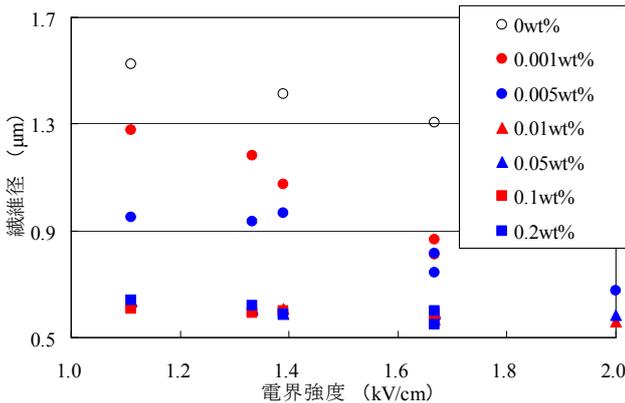


図6 配向ナノファイバーの TBAC 各濃度における電界強度と繊維径の関係

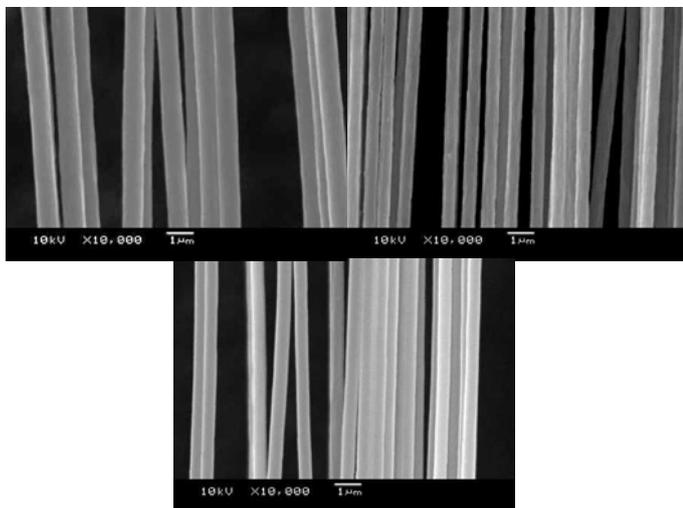


図7 得られた配向ナノファイバーの SEM 画像  
左上 0.001wt%、右上 0.01wt%、中央下 0.1wt%

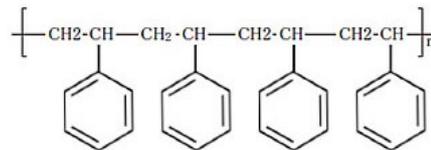


図8 ポリスチレンの分子構造

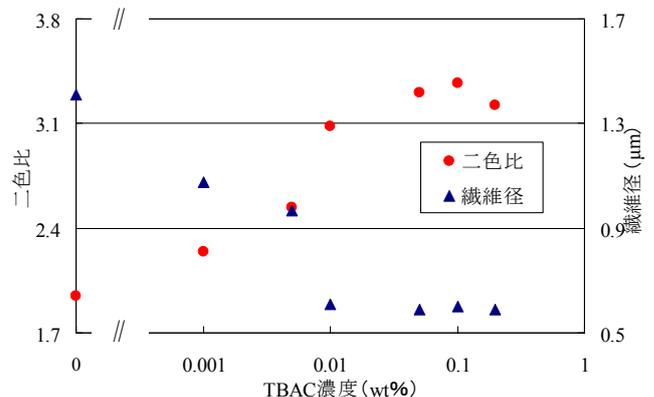


図9 TBAC 濃度と二色比及び繊維径の関係  
紡糸条件 25kV-180mm

TBAC 各濃度において作製した配向ナノファイバーの繊維径と二色比の関係を図 10 に示す。図 10 から、TBAC 濃度が 0.01wt%未満の○印では繊維径が約 600nm まで小さくなるにつれ、二色比は約 2.6 まで大きくなっており、この濃度範囲においては、紡糸時に働く延伸力が繊維径及び分子配向性に大きく影響することが確認できた。一方、0.01wt%以上の△印では繊維径が約 600nm でほぼ一定であるにもかかわらず、二色比は約 3.5 まで大きくなっており、この濃度範囲においては、延伸力によって繊維径はほとんど変化しないが、ナノファイバー内の分子配向性はさらに向上していくことが確認できた。

以上のことから、a-PS の配向ナノファイバー紡糸において、TBAC 濃度に対する繊維径及び二色比の挙動について明らかにすることができた。

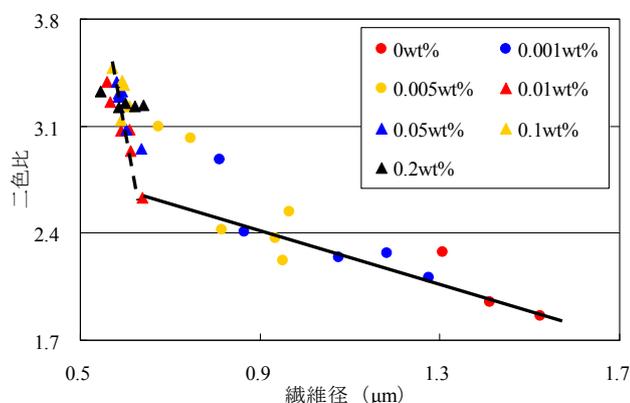


図 10 配向ナノファイバーの繊維径と二色比の関係

## ま と め

エレクトロスピンニング法によるナノファイバーの研究開発の基礎的取り組みとして a-PS を原料として紡糸試験を行い、以下の結果を得た。

1. a-PS20wt%溶液を紡糸することによって繊維形状のみが得られ、TBAC を 0.01wt%以上添加することによりナノファイバーを得ることができた。
2. 平行板電極を用いた紡糸によって配向ナノファイバーを得ることができた。この繊維径は、同じ電界強度で平板コレクターを用いた紡糸によって得られたナノファイバーよりも小さく、TBAC 濃度が 0.01wt%以上では、電界強度にかかわらず約 600nm でほぼ一定であった。
3. 配向ナノファイバーの偏光赤外吸収スペクトルから二色比を算出し、TBAC 濃度に対する繊維径及び二色比の挙動について明らかにすることができた。

## 謝 辞

京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科先端ファイブロ科学部門の小滝雅也准教授には、当研究に関する御指導、御助言を戴きましたことを、この場を借りて感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 山下義裕:エレクトロスピンニング最前線-ナノファイバー創製への挑戦-, (繊維社)p.5-7(2007) .
- 2) Fong H., Chun I. and Reneker D.H.: Beaded nanofibers formed during electrospinning, *Polymer*, **40**, 4585-4592(1999).
- 3) Yu J.H., Fridrikh S. V. and Rutledge G. C.: The role of elasticity in the formation of electrospun fibers, *Polymer*, **47**, 4789-4797(2006).
- 4) Kongkhlang T., Tashiro K., Kotak M. and Chirachanchai S.: Electrospinning as a new technique to control the crystal morphology and molecular orientation of polyoxymethylene nanofibers, *Journal of the American Chemical Society*, **130**-46, 15460-15466(2008).
- 5) Silverstein R.M., Bassler G.C. and Morrill T. C.: 有機化合物のスペクトルによる同定法-MS, IR, NMR, UV の併用-, 第5版, 荒木峻, 益子洋一郎, 山本修訳(東京化学同人)p.95-101(1994) .