

ナノファイバー不織布製造技術に関する研究（第2報） —ポリグリコール酸ナノファイバーの紡糸と物性評価—

加藤秀教*¹ 山口真美

Research on nonwovens with electrospinning nanofiber (Part 2)
-Electrospinning and physical properties evaluation of polyglycolic acid 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、生分解性を有するポリグリコール酸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、作製したナノファイバー不織布の通気性及び細孔径分布評価から、ポリマー濃度やナノファイバー層の目付を調整することにより、通気抵抗及びピーク細孔径を制御できることが分かった。

キーワード：エレクトロスピング、ナノファイバー、ポリグリコール酸、通気抵抗、細孔径

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、生分解性を有するポリグリコール酸に着目し、紡糸適性を確認するとともに、得られたナノファイバー不織布について物性評価を行ったので報告する。

実験方法

1. 紡糸原料及び溶液調製

ポリマー原料として、(株)クレハ製ポリグリコール酸（重量平均分子量20万、以下PGA）、溶媒として和光純薬工業(株)製1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール（以下HFIP）、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。

PGA濃度が5、6及び7wt%、TBAC濃度が0及び0.02wt%の混合溶液各10gを調製するために、PGA、TBAC及びHFIP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、テフロン被覆攪拌子を加えてマグネチックスターラーにて充分攪拌した。

2. 紡糸適性評価

1. にて調製したPGA-TBAC各溶液について、(株)メック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SEM画像から繊維径を計測した。

*1 (現)愛媛県経済労働部産業支援局産業創出課

この研究は、「ナノファイバー不織布製造技術に関する研究」の予算（紙産業技術センター）で実施した。

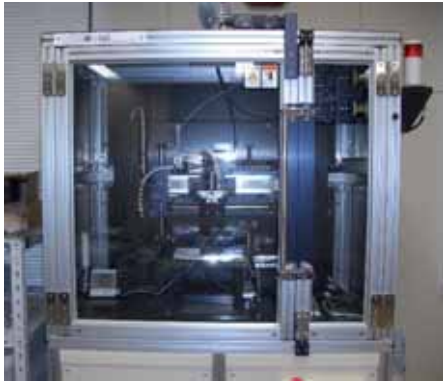


写真1 ナノファイバー不織布製造装置

表1 紡糸適性評価時の紡糸条件

条件項目	設定
電圧	20kV、25kV、30kV
距離	120mm、150mm
溶液供給量	1.0ml/h、1.5ml/h、2.0ml/h
ノズル径	27G (内径0.22mm)
コレクター	平板 (アルミ箔使用)

3. ナノファイバー不織布の作製

2. にて繊維形状のみが得られた各溶液の紡糸条件においてナノファイバー不織布を作製するために、ポリプロピレン製スパンボンド不織布 (目付 15g/m²) を基材として、ドラムコレクター (写真2) を用いて紡糸試験を行った。紡糸試験時のドラムコレクター回転速度は 50rpm、ノズルトラバース速度は 30mm/s、ノズルトラバース距離は 150mm とした。得られたナノファイバー不織布について 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。



写真2 基材を固定したドラムコレクター

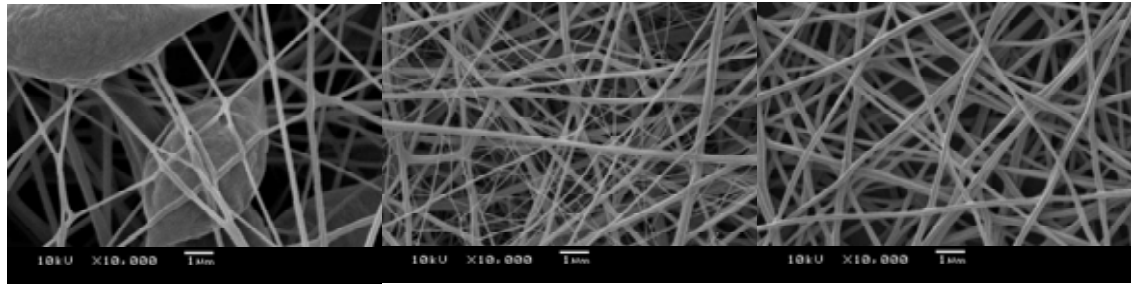
4. ナノファイバー不織布の物性評価

3. にて作製したナノファイバー不織布について、ナノファイバー関連製品として想定されるフィルター用途に関する性能評価として、通気性及び細孔径分布の評価を行った。通気性評価は、カトーテック(株)製通気性試験機 KES-F8-API により通気抵抗を測定した。細孔径分布評価は、ポーラスマテリアル社製自動細孔測定装置 CFP-1500AEX-*により行った。

結果と考察

1. 紡糸適性評価

PGA-TBAC 各濃度について紡糸試験を行って得られた試料について SEM 観察を行った。PGA 5 wt% 濃度において、TBAC 濃度、溶液供給量及び電圧-距離を変えて紡糸して得られたナノファイバーの SEM 画像を図1に示す。図1から、TBAC を添加していない場合はビーズの発生が見られ (a)、TBAC を添加した場合でも電圧 30kV、距離 120mm と電界強度が大きい場合には極端に小さい繊維径のファイバーが見られるなど (b)、紡糸適性が良好ではなかった。観察した SEM 画像から、PGA-TBAC 各濃度において繊維形状のみが得られた最適紡糸条件及び計測した繊維径を表2に示す。表2から、PGA 濃度が高くなるにつれて繊維径は大きくなった。これは、PGA 濃度が高くなることによりポリマー分が増えたためである。PGA 7 wt% においては、TBAC 0 wt% では繊維径が 978nm であるのに対し、TBAC 0.02wt% では 545nm となり、ポリマー濃度が同じであるにもかかわらず、TBAC 添加の有無で繊維径が大きく異なった。これは、TBAC がイオン性物質であることから、わずかの添加量で溶液の電気伝導率が大きくなり、紡糸時に延伸力がより強く働くこととなるため²⁾、同じ PGA 濃度でも TBAC を添加した方が、繊維径が小さくなったと考えられる。



(a) (b) (c)

図1 得られたナノファイバーのSEM画像

濃度	溶液供給量	電圧-距離
(a) PGA 5 wt%-TBAC 0 wt%	1.0ml/h	25kV-120mm
(b) PGA 5 wt%-TBAC 0.02wt%	1.5ml/h	30kV-120mm
(c) PGA 5 wt%-TBAC 0.02wt%	1.0ml/h	25kV-150mm

表2 PGA-TBAC各濃度における最適紡糸条件と繊維径

PGA濃度 (wt%)	TBAC濃度 (wt%)	溶液供給量 (ml/h)	電圧 (kV)	距離 (mm)	繊維径 (nm)
5	0.02	1.0	25	150	178
6	0.02	2.0	20	150	233
7	0.02	2.0	20	150	545
7	0	2.0	20	150	978

2. ナノファイバー不織布の作製

表2に示した各濃度における最適紡糸条件において、ドラムコレクターを用いて紡糸試験を行い、ナノファイバー層目付（以下目付）が $0.09 \sim 1.52 \text{g/m}^2$ の範囲となるようにナノファイバー不織布を作製した。得られた試料のSEM画像を、1.において平板コレクターを用いて紡糸して得られた試料のSEM画像とあわせて図2に示す。図2右側から、ドラムコレクターを用いて紡糸して得られた試料はどの濃度においても繊維形状のみが観察され、図2左側に示す平板コレクターによる紡糸試験結果と同様、紡糸適性は良好であることが確認できた。

ドラムコレクターにて作製したナノファイバー不織布のSEM画像から計測した繊維径は、PGA 5 wt%-TBAC0.02wt%では168nm、PGA 6 wt%-TBAC0.02wt%では324nm、PGA 7 wt%-TBAC0.02wt%では441nm、PGA 7 wt%-TBAC 0 wt%では1,039nmであった。これらの繊維径は、表2に示す同じ濃度において平板コレクターにて紡糸して得られたナノファイバーの繊維径とほぼ同等であった。

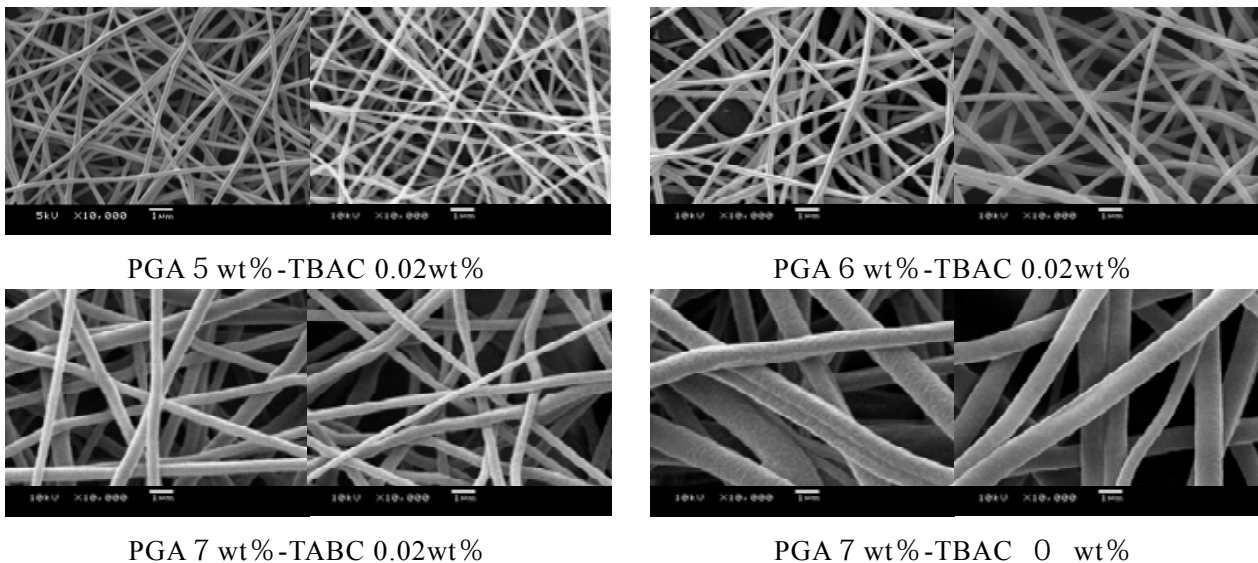


図2 各コレクターにて作製したナノファイバーのSEM画像（左：平板 右：ドラム）

3. ナノファイバー不織布の物性評価

2.にて作製した各濃度におけるナノファイバー不織布について、通気性評価として通気抵抗を測定した。各濃度における目付と通気抵抗の関係を図3に示す。図3から、どの濃度においても目付に比例して通気抵抗が大きくなった。しかし、通気抵抗が大きくなる程度は、濃度すなわち繊維径によって異なり、同目付においては繊維径が小さいほど通気抵抗は大きくなった。これは、目付が同じ場合、繊維径の小さい方が大きい場合に比べてナノファイバー不織布の繊維密度が大きくなるため、通気抵抗が大きくなったと考えられる。

次に、ナノファイバー不織布の細孔径分布を測定した。各濃度における目付と細孔径分布のピーク値（以下ピーク細孔径）の関係を図4に示す。図4から、どの濃度においても目付が大きくなるにつれてピーク細孔径は小さくなり、目付が 1 g/m^2 程度を超えるとピーク細孔径はほぼ一定となった。そのときのピーク細孔径は、PGA 5 wt%-TBAC0.02wt%では $1.0 \mu\text{m}$ 、PGA 6 wt%-TBAC0.02wt%では $1.7 \mu\text{m}$ 、PGA 7 wt%-TBAC0.02wt%では $2.7 \mu\text{m}$ 、PGA 7 wt%-TBAC 0 wt%では $6.7 \mu\text{m}$ であった。

目付 1 g/m^2 程度の各ナノファイバー不織布について、得られた細孔径分布結果を図5に示す。図5から、図4と同様にPGA濃度が低くなるにつれて、また、PGA 7 wt%においてはTBACを添加したほうがピーク細孔径が小さくなった。さらに、PGA濃度の低いほうが細孔径分布の幅が小さくなった。これも先と同様、繊維径の小さい方がナノファイバー不織布の繊維密度が大きくなることから、より径の小さい細孔を形成するとともに、より均質な地合いとなるため、ピーク細孔径が小さく、かつ細孔径分布幅が小さくなったと考えられる。

各濃度及び目付のナノファイバー不織布について得られた通気抵抗及びピーク細孔径の値から、各濃度における通気抵抗とピーク細孔径の関係を図6に示す。図6から、すべての測定点はほぼ同一曲線上にあるといえる。しかし、濃度によって変化し得る通気抵抗及びピーク細孔径の範囲が異なっており、それらの範囲はPGA 7 wt%-TBAC 0 wt%では $0.15 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下、 $6.7 \mu\text{m}$ 以上、PGA 7 wt%-TBAC0.02wt%では $0.45 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下、 $2.7 \mu\text{m}$ 以上、PGA 6 wt%-TBAC0.02wt%では $0.85 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下、 $1.7 \mu\text{m}$ 以上、PGA 5 wt%-TBAC 0.02wt%では $2.1 \text{ kPa}\cdot\text{s/m}$ 以下、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上であった。このことから、紡糸に用いるポリマーの濃度や作製するナノファイバー層の目付を調整することによって、通気抵抗及びピーク細孔径を制御できることが分かり、フィルター用途としてナノファイバー不織布を活用した製品を開発・検討していくうえで、一つの基礎的知見が得られた。

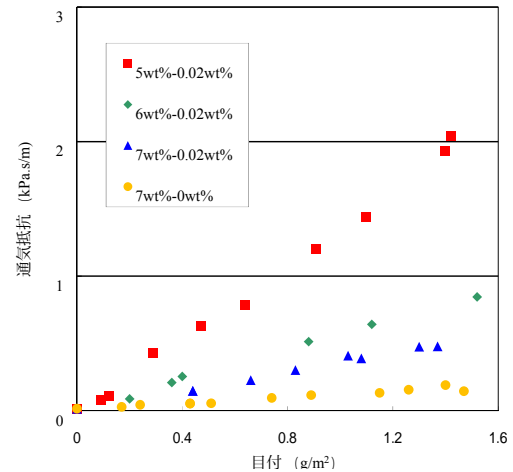


図3 各濃度における目付と通気抵抗の関係

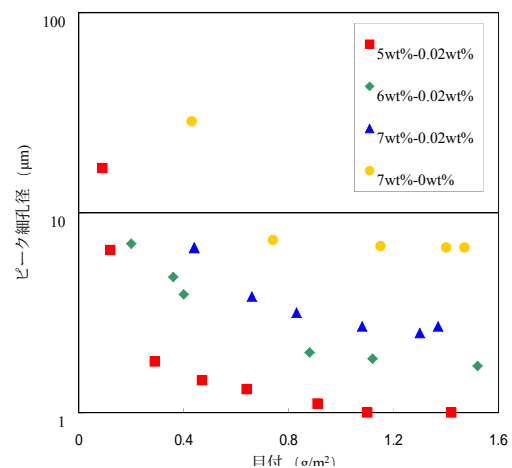


図4 各濃度における目付とピーク細孔径の関係

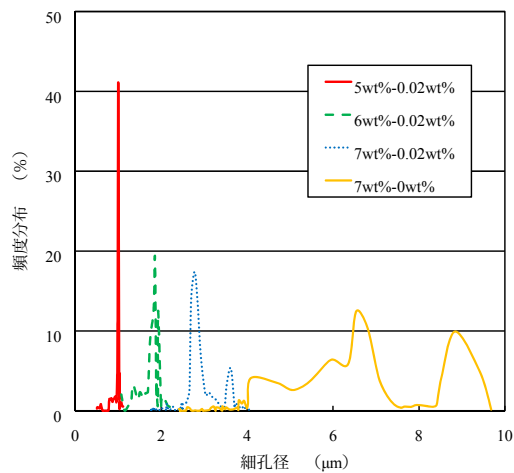


図5 目付 1 g/m^2 程度のナノファイバー不織布の細孔径分布

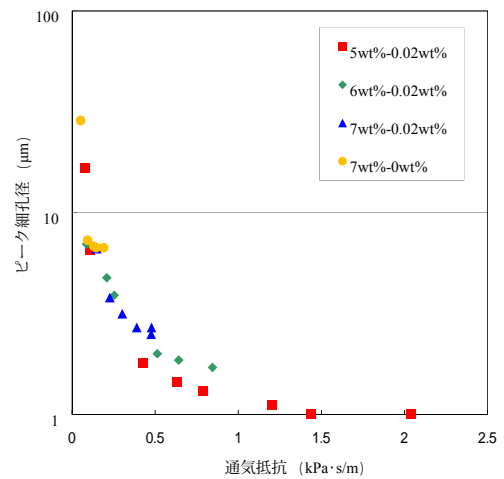


図6 各濃度における通気抵抗とピーク細孔径の関係

ま と め

エレクトロスピ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 PGA を原料として紡糸試験を行い、以下の結果を得た。

1. PGA-TBAC 各濃度溶液を平板コレクター上に紡糸して、繊維形状のみが得られる最適紡糸条件を得るとともに、その繊維径を確認した。
2. PGA-TBAC 各濃度の最適紡糸条件においてドラムコレクター上に紡糸して、ナノファイバー不織布を作製した。その繊維径は平板コレクターで得られたものと同様であった。
3. PGA-TBAC 各濃度及び目付のナノファイバー不織布について通気抵抗及び細孔径分布を測定した。ポリマー濃度やナノファイバー層の目付を調整することによって、通気抵抗及びピーク細孔径を制御できることが分かった。

謝 辞

本研究を行うにあたり、PGA 原料をご提供いただきました株式会社クレハ高橋健夫様、尾澤紀生様に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 山下義裕: エレクトロスピニング最前線-ナノファイバー創製への挑戦-, (繊維社)p.5-7(2007).
- 2) 加藤秀教, 山口真美: 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-, 愛媛産技研研究報告, 50, 1-5(2012).