エレクトロスピンング不織布の特徴と応用

Characteristics and Applications of Electrospinning Non-woven Fabrics

川 部 雅 章

1. はじめに

1930年にエレクトロスピンング法(以下ES法と略す)が米国特許(US1975504)出願されてから既に80年近くになる。この間、不織布は短繊維の再配列による乾式不織布から湿式抄紙法あるいはMB、フラッシュ紡糸などの直接紡糸法へと発展してきた。これらの発展はより高機能を求めるニーズにこたえてきた結果であり、衣料、メディカル、電気材料など多くの分野を支える素材として成長した。一方、最近の電池やキャパシターなどの蓄電素子の小型・高容量化あるいは、気体や液体ろ過におけるより微細な粒子のろ過特性の向上など求められる特性がより高度化しており、不織布においてもこれらの要求に対応するために、一層の緻密化、薄膜化、孔径構造の均一化が必要となってきた。従来からある乾式および湿式不織布では対応ができない状況になりつつある。

サブミクロン以下の孔径、マイクロメートルオーダーの膜厚等への対処は繊維径を小さくしてゆくことが必須であり、ナノファイバーはこれらの課題に対する回答の一つとして期待されており、海島構造繊維¹⁾、レーザー延伸²⁾、セルロースの触媒酸化³⁾、ES法⁴⁾等研究がなされている。

日本バイリーン(株)では、中でも、直接ナノファイバーからなる不織布構造が形成可能なES法に着目し、実用化に向けた検討⁵⁾を行ってきた。

本稿では製法、特徴、物性および用途について当社で得た知見とともに述べる。既報⁵⁾の内容と重複することもあるがご容赦いただきたい。

2. エレクトロスピンングの発展

2.1 歴史

ES法は原理が考案されたのは古く、1930年に出願された、US1975504に既に見ることが出来る。しかし、その後の実用化では一部のフィルター用途を除いてはほとんど

報告がない。これはES法の生産性の低さ、ナノサイズの繊維よりも順序としてマイクロメートルサイズのエレクトロスピニング法(MB)やフラッシュ紡糸法が時代の要求であったように思われる。

一方、最近のナノテクノロジーに対する注目から2000年頃から急激に研究が活発化し、ES法が再び注目されてきた。筆者が調べたところによると日本国特許への出願は2007年9月時点で226件も見られ特に2004年以降急激に伸びている。筆者調査による公開年別件数を図1に示した。調査のミスなどで一部間違いはあるかもしれないがご容赦いただきたい。ヨーロッパ特許庁でのキーワード検索では2001年頃から急速に増えている。したがって日本国内の研究は急速にキャッチアップしているが数年遅れているように思う。なお、1991年にICIジャパン社から液晶用途でたくさん出願されており、この分野ではかなり知られた技術であったようである。繊維産業に身をおく者として考えさせられることである。

図1 エレクトロスピンングに関する公開特許件数(JP)

2.2 製法

図2(a)に装置の一例を(b)にスプレー部分の模式図を示す。簡単な構成で実験が開始できることが静電紡糸の良い点で、研究が急速に広がるゆえんである。装置構成は、紡糸用ポリマー溶液貯蔵部と押し出し機を兼ねたシリンジ、通常注射針で代用できる紡糸口金(ノズル)、溶液に高電圧

MASAAKI KAWABE

日本バイリーン(株)研究所 第3グループ
グループリーダー 工学修士
〒306-0213 茨城県古河市北利根7番地
Tel: 0280-92-7276 Fax: 0280-92-7273
E-mail: m-kawabe@vilene.co.jp
〈専門〉電気化学 繊維加工
〈趣味〉ハイキング

図 2 (a)エレクトロスピンニング装置概略図 および(b)スプレー部分模式図

を印加できる高電圧電源、繊維を集積するための対向電極からなる。基本的にはこれだけの構成であるが、均一な繊維を得ようとするなら当然ながら紡糸雰囲気や溶液の物性管理は重要である。

ノズルより押し出されたポリマー溶液は、溶液表面の電荷による分散力が表面張力を超えるとテーラーコーンと呼ばれる円錐をノズル先端部に形成し、対向電極に向かって引き伸ばされる。引き伸ばされた液流(繊維)は溶媒の蒸発に伴い細くなると同時に繊維流れは不安定化し Whipping (鞭打ち)状態を形成し、一本の細い流れから激しく広がった状態を作り出す(図 2-b)。さらに、ある条件下では分裂を起こし細繊維化する。これらの過程の詳細は Reneker⁶⁾ や Hohman⁷⁾らが詳しく研究しており参照されたい。抄紙や MB、乾式不織布などの製法と比較して ES 法の特徴はほぼ静電気力のみによる紡糸過程(山下⁸⁾はイオン風による影響を考慮する必要も指摘している)であり、次項以下で示す特徴的な構造を形作る要因と思われる。

ES の生産性はノズルを用いた場合は、当然ポリマー種や濃度などに依存するが、通常 0.1 から 1g 毎時程度と、

きわめて低い。工業生産の場合はノズルを多数、2 次元的に配列し押し出し量を稼ぐことで対応できるがノズル管理が難しい。最近、新しい方法として、円筒状の電極表面に液を連続供給する方法⁹⁾やメルトブロー法との複合的な手法¹⁰⁾さらには、気泡を発生させた溶液だめ表面からノズルやロールなどの固体電極を用いずに紡糸するといった斬新な方法¹¹⁾など、生産性向上を志向した技術がいくつか出てきた。2006 年度からは NEDO のプロジェクト「先端機能発現型新構造繊維部材基盤技術の開発」が始まっており、ノズル 10 万本相当の紡糸設備の開発などが目標設定されており飛躍的な発展が期待されている。

次項以下では日本バイリーンでの検討の結果得られたことを基に、ES 不織布の構造や物性についてご紹介させていただく。

3. 基本構造と特徴

3.1 構造

ポリビニルアルコール水溶液から得られた ES 不織布と通常の不織布との違いを写真 1 に走査型電子顕微鏡写真

写真 1 エレクトロスピンニング不織布と既存品の比較

写真 2 メンブレンとの比較 SEM(図中数値は公称孔径を示す)

(SEM)で示す。HEPA フィルター用のガラス不織布は非常に細い繊維も存在するが繊維径分布は一般的に広い。熔融紡糸で得られる 0.1dtex のポリエステル繊維の湿式不織布の繊維径は揃っているがその繊維径は大きく、通常は構造中に繊維の緻密な部分と疎な部分がある。一般的に不織布は気体や液体の流体の力により並べるため、その乱れが不織布構造の均一性に影響する。また MB 法やガラスマイクロ繊維などは熔融状態の紡糸原料に、高速気流や回転ドラムでの遠心力を作用させて作るためその繊維径分布がいきおい広がってしまう。これらに比べて ES 不織布は繊維径が細いのみならず、その構造の均一性も格段に高いことが良く理解できる。なお、この繊維径から繊維表面積を計算すると 0.1dtex のポリエステル (PET) は $0.95\text{m}^2/\text{g}$ (密度を 1.39 として計算) であるのに対して、例えば 100nm のナノファイバーであれば $48\text{m}^2/\text{g}$ にも達する。イメージとして 0.1dtex の PET は 274g でテニスコート一面分 (約 260m^2) であるが 100nm のナノファイバーはわずか 5g ほどでよいことになる。

写真 2 にセルロースアセテートメンブレンとの比較を示す。メンブレンとの違いはその骨格構造からくる空孔の体積分率であり、メンブレンでは通常低く 50% 前後である。一方、ES 不織布は通常の不織布と同様に 80% 以上の値を示す。先に述べた構造が均一であるということと、不織布構造ゆえに空孔割合が高いということが ES 不織布の構造上の大きな特徴である。本例では繊維がきれいに直線的に伸びたものを示しているが、紡糸雰囲気等の条件により繊維間が激しく接着した物、ビーズと呼ばれる球形あるいは紡錘形の塊のあるものなどでもできる。これらの例を写真 3 に載せた。目的とする物性によりこういった繊維も有用になる。

写真 3 繊維形態の例：ビーズおよび繊維間接着

均一性を示す指標として、平均繊維径がおおよそ 200nm のポリアクリロニトリル (PAN) ES 不織布の流量孔径分布を、比較のための公称孔径 $0.45\mu\text{m}$ のニトロセルロースメンブレンとともに図 3 に示した。

孔径の分布はメンブレンとはほぼ重なっており、ES 以外の不織布では考えられない。なお、この例のパブルポイント法による最大孔径は約 $1\mu\text{m}$ であり、ピンホールのような抜けがない均一性が高い構造となっていることも確認した。

3.2 複合化

ES 不織布は非常に少量 (薄く) で要求特性を発揮できることで特徴であるが、それ自体の剛性に乏しく単独で用いることが難しい場合が多い。このような場合、通常の不織布を基材として複合化し欠点を補うことが出来る。

例として写真 4(a)、(b)、(c) に 3 タイプの加工例を示す。(a) はポリエステルスパンボンド不織布上に直接ポリアクリロニトリルをおおよそ $50\text{mg}/\text{m}^2$ となるように直接紡糸した例である。蜘蛛の巣状のようにナノファイバーが比較的均等に分散しておりフィルタ材料として有効と考えられる。このタイプのフィルターが Donaldson 社によりカートリッジタイプエアフィルターとして 1981 年から使われていた¹²⁾。(b)、(c) はそれぞれ、ES 不織布を基材不織布で挟み込んだものと繊維径違いの ES 不織布を基材不織布上に積層して孔径に傾斜を持たせた例である。このような

図 3 エレクトロスピンニング PAN 不織布の孔径分布

写真 4 既存不織布との複合例

複合化で後述する成型加工を安定して施すことが出来る。

3.3 延伸配向

ES 不織布は基本的に長繊維であるためシート形成後にいくらかの延伸配向処理が可能である。Tgなどを考慮して適度な温度下で一方向に引っ張ると繊維は高度に配向する。PANの配向後の例を写真5に示した。一方向の強度を格段に高めることが可能である。

写真5 延伸配向の例

4. 応用例

4.1 液体フィルター

平均繊維径約200nmのPANからなる目付け25g/m²のES不織布を作製しアルミナ粒子に対する液体ろ過特性をパーティクルカウンターにて測定し評価した。結果を図4に示す。図中上側はろ過量とろ過後の粒子数の関係を示した。粒子数の数値が低いほど効率が高いことになる。なお

図4 アルミナ粒子分散液のろ過特性
粒子径：約1μm、初期濃度：108個/ml、
ろ過流量：100ml/min

比較として市販のガラスプレフィルターと公称孔径0.45μmのニトロセルロースメンブレンフィルターの結果も併記した。図4からES不織布はメンブレンフィルターと同程度の高い過効率を示していることがわかった。このことは図2の孔径分布が一致していることと相関がありそうである。一方、図中下側にはろ過量とろ過圧力の関係を示した。メンブレンはろ過初期段階から圧力が上昇しているが、PAN不織布はガラスプレフィルターと同程度の圧力上昇であり、低圧損、高効率フィルターとしての特徴が認められた。不織布構造とメンブレン構造の違いがろ過形態の違い(表面ろ過とデブスろ過)になっていると推察される。

4.2 エアフィルター

表1にはPAN不織布のエアフィルター性能を市販のガラスHEPAとの比較で示す。測定は中位径0.3μmの大気塵を用いシート状態で測定を行った。PAN不織布の目付けはおおよそ3g/m²であり形状保持のために60g/m²のポリエステルスパンドに積層した。なお表中Q値は式1により求めた値であり、単位圧力損失あたりの効率の指標となる量で数値が大きいほど低圧損で高効率を意味する。

$$Q = -100 \ln(1 - \eta/100) / \Delta P \quad (\text{式 1})$$

表1 エアフィルター性能一例

フィルター材料	初期圧損(ΔP) (Pa)	初期集塵効率 (%)	Q値
エレクトロスピンニング	311	99.999	3.70
HEPA用ガラス	400	99.9947	2.46

ここでηは百分率表示の初期集塵効率、ΔPは初期圧損ES不織布はQ値が高く、ろ過性能に優れていることがわかった。

図5 繊維径と集塵性能(試験粒子：0.3μmDOP 粒子風速：5.3cm/sec)

図5にポリビニルアルコール繊維に対して目付けを変化させたときのフィルター効率を繊維径別に測定した結果を示した。

この例では繊維径200nmでは3.6g/m²ほどで99.99%の集塵効率であるが、繊維径が100nmになればわずか1.5g/m²ほどで同等の効率を示した。このようにESによるフィルターは非常に少量で高い集塵率を示すことが特徴である。

4.3 成型加工

ES不織布の付加価値向上のためには成型加工のような2次加工が重要である。成型加工品の例を写真6に示す。

写真6 成型加工品の例

本例に示したように型枠となる樹脂や金属とともに成形して、飲料や純水の製造におけるカートリッジフィルターあるいはブリーツ状加工を施してエアフィルターなどに利用できる。不織布による滅菌フィルターや有機繊維によるHEPA, ULPA フィルターとしての利用が期待できる。

5. 無機繊維

特殊な例として、無機ゾル溶液のES法により、当社において開発したシリカガラス繊維について紹介する。テトラエトキシシラン(TEOS)をアルコール溶液中で水と酸触

媒下で加水分解反応を行わせ、高粘度のシリカゾル溶液をエレクトロスピンニングし800℃以上で焼成することでシリカガラスES不織布を得ることができる。

得られた繊維のSEM写真を市販品の熔融法シリカウールとともに写真7に示す。繊維径の均一性の高い長繊維からなり、平均繊維径はこの例では約800nmであった。

市販品に比べて繊維径の均一性が格段に優れていることが分かる。ES法による本例においては、ショットと呼ばれる粒状の生成物や繊維になりきれない紡錘状の粒などは確認できなかった。なお、このシリカ繊維はX線回折パターンからアモルファス状態であった。

エレクトロスピンニング
従来品
写真7 ES法シリカファイバーと従来品(SEM)

焼成後のシリカ繊維中の金属不純物の元素分析を行ったところ熔融法に比べて純度が高いことが分かった。繊維の純度は原料のTEOSなどの純度の向上でさらに向上出来ると思われる。

シリカ繊維の持つ耐熱性、高純度、低熱膨張性、耐熱衝撃性などから強化材料用の充填材としてあるいはプリント基板材料、さらには大気分析などの高純度が要求される分析用のろ過材料などへの利用が考えられる。例えば、写真8に示したように綿状に集積したシリカナノファイバーを通常の水流絡合処理で絡み合いを持たせて不織布とすることで、断熱材などの応用に適した形にできる。また、粉碎加工によりアスペクト比の大きなウィスカー状にしてFRPの充填剤なども考えられる。

Sol-gelに基づくシリカファイバーの製法は光ファイ

写真8 シリカウールと加工品

バーを目指して過去にも研究されていたが、残留水酸基による光学特性の低下などで実用化には至っていない。今回、ES と組み合わせられることでナノファイバー化が出来た。新たな用途に向けてゾルゲル法が繊維製法のひとつとして発展することを期待したい。

6. 終わりに

ES 不織布は、これまでの乾式あるいは湿式不織布に比べて格段に高い均一性と大きな表面積を持つ。一方では、この均一性を生かしたまま如何に生産性を上げるかが大きな課題である。

ES 法は高性能なフィルターにとどまらず、再生医療や電子デバイス用の素材などとして、これまでの不織布では考えられない用途が期待できる可能性があり、繊維開発に携わる者として夢のある素材である。ES 法の更なる発展を期待している。

参考文献

- 1) 越智隆志ほか、特開 2004-162244
- 2) 神山三枝ほか、特開 2005-325494
- 3) 斉藤継之ほか、繊維学会予稿集、**62**(1), 37(2007).
- 4) 最も初期のまとまった研究として例えば P. K. Baumgarten; *J. Colloide. and Interface Sci.*, **60**(1), 71 (1971).
- 5) 川部雅章、機能紙研究会誌 **45**, 19(2006).
- 6) Darrell H. Reneker et al., *J. Applied. Physics.*, **87**(9), 4531(2000).
- 7) Moses M. Hohman et al., *Physics of Fluids.*, **13**(8), 2201 (2001).
- 8) 山下義裕、加工技術誌 **42**(7)、467(2007).
- 9) Elmarco Ltd. <http://www.elmarco.cz/> あるいは特表 2007-505224
- 10) キムヨンミンほか、特表 2005-590068
- 11) 岸本吉則、特許第 3918179 号
- 12) Timothy H. Grafe 第 1 回ナノファイバーテクノロジー会議 P44-51(2004).
- 13) 川部雅章ほか、特開 2003-073964

内外の全繊維・全加工段階のデータ・資料を収録

2008年版『繊維ハンドブック』

〈B6判 約400頁(CD-ROM付) 定価(6,667円+税) 送料当方負担〉

日本と世界の最新の繊維データバンクとして定評のある『繊維ハンドブック』の「2008年版」が、このほど発刊された。

1959年の初版から数えると、44回目の刊行に当たり、毎回、細部にわたる見直しと増補が行われてきた。日本と主要国の繊維原料から素材、テキスタイル、アパレル、流通、消費に至るまでの全繊維、全加工段階の最新のデータ・資料が系統立てて収録されており、文字どおり“繊維のことなら何でも分かる”ハンドブックとなっている。

「国内統計編」「国際統計編」「資料編」の3部構成で、全体を通じて既刊内容との継続性に細かい配慮が払われている。さらに、「国内統計編」「国際統計編」は Ms-Excel 形式で「資料編」は PDF 形式で、全てのデータを CD-ROM に収録して、使いやすさの便を図っている。

繊維業界に携わっている人にはもちろん、繊維を研究、あるいは繊維に関心を持っている人にとっても活用範囲はまことに広い。

お問い合わせ・お申込みは、日本化学繊維協会まで

東京/〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 3-1-11(繊維会館 6階)

TEL: 03-3241-2313 FAX: 03-3246-0823 <http://www.jcfa.gr.jp>

なお、日本国外からの購入申込みについては丸善にお問合せください。

MARUZEN Co., Ltd phone: 81-3-3273-3234 fax: 81-3-3273-1044

E-mail: export@maruzen.co.jp