静電紡糸法による有機・無機不織布フィルタの開発

Development of Organic and Inorganic Non-woven Filters by Electro Spray Method

04122

研究者 兵庫県立大学 助手 飯村 健次 Kenji Iimura

New method to fabricate the organic or inorganic non-woven cloth that can be applied to the filters was successfully developed. The obtained fiber of silica gel was extremely flexible. The diameter of fiber was about 5 μm and the specific volume was about 500 m^2/g .

研究目的

1. 緒言

無機材料はガラス、セメント、陶磁器など古くから使用されている材料であり、今日でも多量に生産されている。一般に無機材料は化学的に安定しており耐熱性・耐薬品性に優れている。また、なかには多孔質で細菌や臭気、有害化学物質を吸着・捕集することができるものや、それらの物質を分解する能力を有するもの、無害で生体適合性の高いものといった機能性材料が多く存在し注目を集めている。しかし、粉末状では取り扱いが難しく用途が限られてくるため、商品化展開が期待されたほど広がっていない。そこで、このような機能性材料をファイバー化し不織布とすることで、切ったり、詰めたり、曲げたりすることが可能となり、耐高温液体／ガス用フィルターや軽量断熱材、吸音材、各種衛生材料としての利用など、その応用範囲は飛躍的に大きくなると期待される。

しかし、無機繊維は一般に原料を2000℃以上の高温で熔融し、その融液を流出させることで繊維化している。この製法では得られる繊維径が大きいことや、装置が大掛かりであるといった問題点があり不織布化は困難である。そこで液体原料から高温熔融を経ずに無機材料を作製する新しい製造法であるゾル・ゲル法を用いて紡糸液を作製し、それをエレクトロスプレー法

により紡糸することで技術的なブレークスルーが可能となり、機能性不織布の実用化が可能であるものと考ええる。本研究ではこのエレクトロスプレー法により SiO_2 ゲルファイバー不織布、 TiO_2 - SiO_2 ファイバー不織布の作製を行う。

2. エレクトロスプレー法

Fig.1に装置の概略図を示す。電極となる針金を挿入した注射器に溶液を注入し、この電極に高電圧を印加すると、アースされたコレクターとの電位差により、溶液は注射器より噴射される。噴射された液滴は静電反発力により分裂を繰り返し微細化する。このとき、

Fig.1 Diagram of the electrospinning apparatus.

その大きな比表面積のために溶媒が瞬時に蒸発することで固体のみがコレクター上に捕集される。生成物の構造は溶液の粘度などの溶液物性ならびに印加電圧、電極間距離といった物理的な条件により大きく異なるが、特定の条件下にあるときに繊維が形成されることが知られている。

3. ゴルゲル法

ゴルゲル法とは液体原料から高温熔融を経ずにガラス、ガラスセラミックスおよびセラミックス等を作製する方法である。金属化合物の溶液から出発し、溶液中で金属化合物の加水分解・重縮合反応が起こると、金属酸化物または水酸化物の微粒子が生成し、さらに反応が進行するにつれて粘度が増し、やがて一塊のゲルとなる。

4. SiO₂ゲルファイバー不織布

4-1. 実験方法

(1) 紡糸液作製

紡糸液はテトラエトキシシラン (TEOS) を酸存在下で加水分解・重縮合して作製した。Table 1 の Sample 1 ~ 5 に示す組成の TEOS-H₂O-C₂H₅OH-HCl 系溶液を調整し、65℃ のオイルバス中、攪拌還流下で反応させた。このとき、調湿した空気をエアープンプにより反応容器内に導入することで Table 1 に示す二つの異なった湿度雰囲気下で反応を行った。なお Sample 4 は調湿空気を反応容器内に導入していない。反応が進むにつれてゾルの粘度が増し、やがて一塊のゲルとなる。このゲル化直前で曳糸性のある時点で紡糸を行った。

2) 不織布作製

粘度の上昇したゾルを Fig.1 に示す注射器に入れ、

Fig.2 Change in viscosity of the solution with time.

電極に高電圧を印加し、ゾルを霧状に噴射させて、コレクター上に SiO₂ゲルファイバー不織布を作製した。

4-2. 実験結果及び考察

(1) ゾルの曳糸性に及ぼす水分量の影響

シリカゾルの反応時間に伴う粘度変化を Fig.2 に示す。調湿空気を容器内に導入せずに反応を行った Sample 4 を除いて、反応の進行とともに溶液の粘度は徐々に大きくなり、やがてゲル化直前に溶液の粘度は急増している。Sample 4 は水の不足により加水分解・重縮合反応が進行しなかったため、粘度の上昇が起こらなかったと考えられる。これに対して、Sample 4 と同量的水分量を初めに加え、調湿空気を容器内に導入させて反応を行った Sample 2, 3 は反応開始から約 10 時間で粘度の上昇が起こっている。しかも高湿度の空気を導入したものほど粘度の上昇が早いことが分かる。これは気流中の水分が溶液表面から内部に拡散して加水分解反応が進行したためと考えられる。また、初期水分量の多いものほど、より早く粘度が上昇している。

Sample 1, 2, 3 では 200~800 mPa·s の粘度範囲において曳糸性が現れ、紡糸を行うことができた。Sample 1 の溶液の粘度が約 500 mPa·s にあるときに得られた不織布の写真を Fig.3 に、SEM 画像を Fig.4 に示す。この不織布の平均繊維径は約 4.5 μm である。一方、初期混合モル比 $r = 4$ である Sample 5 はゾルに曳糸性が現れず、粘度 200 mPa·s に達

Table 1 Experimental condition

	[H ₂ O] / [TEOS]	Humidity of air [%]
Sample1	1.55	90
Sample2	1.7	90
Sample3	1.7	54
Sample4	1.7	—
Sample5	4	90

Fig.3 Photograph of silica gel fiber.

Fig.4 SEM image of silica gel fiber.

する直前に流動性が失われゲル化し、紡糸できなかった。

(2) ゲルファイバーの比表面積に及ぼす水分量の影響

作製に成功したシリカゲルファイバー不織布の比表面積を測定した結果、 $7.7\text{m}^2/\text{g}$ と非常に小さかった。これに対してファイバー化できなかったSample 5のゲル粒子の比表面積を測定したところ $615.9\text{m}^2/\text{g}$ であった。このことから比表面積も初期水分量と密接な関係性があると考えられる。

$\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ の初期混合モル比 r が2以下の場合、加水分解によりTEOSの4つのアルコキシル基のうち2つないし1つが水酸基と置換されるため、溶液中に生成するポリマーは鎖状構造を持つポリシロキサンが支配的であると考えられる。そのため、溶液に良好な曳糸性が現れ紡糸を行うことができる。しかし、鎖状高分子が支配的でありネットワーク構造が形成されて

いないために、比表面積が小さいのではないかと考えられる。これに対して r が4以上の場合、TEOSの4つのアルコキシル基全てが水酸基と置換されるため、溶液中に生成するポリマーはネットワーク構造を持つポリシロキサンが支配的であると考えられる。この構造のため比表面積は大きい、溶液に曳糸性がなく紡糸を行うことができないのではないと思われる。これを改善するためSample 1の紡糸後水処理を行った結果、不織布の比表面積は $500\text{m}^2/\text{g}$ 近くまで増大した。これは紡糸後の SiO_2 ゲルファイバー不織布を再び水と接触させたことで、再度加水分解・重縮合反応が起こり、ネットワーク構造が形成されたためと考えられる。

5. 結言

1. $500\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を持つ SiO_2 ゲルファイバー不織布の作製に成功した。また、ポリシロキサンの構造とゾルの曳糸性、ファイバーの比表面積との間には密接な関係性があることが確認できた。