エレクトロスピンニングの新製法による ナノファイバー不織布の量産化

岸本吉則 KISHIMOTO Yoshinori
廣瀬製紙株式会社

1. はじめに

紡糸ノズルを使用したエレクトロスピンニング法によるナノファイバーの工業化は国内においては未だ実現されていないものの、国家的規模での開発研究¹⁾が行われており、近い将来量産化が可能になるものと思われる。

エレクトロスピンニング法によるナノファイバー開発は紡糸ノズルを使用した検討が主流であるが、この方法で量産化を行う場合マルチノズルへの均一かつ連続的な紡糸液の供給や製造コストの低減といった大きな課題を克服する必要がある。

廣瀬製紙(株)はこれらの課題の解決策として紡糸ノズルを使用しないエレクトロスピンニング法を考案し、ナノファイバー不織布の量産化研究を行っている。この新製法は紡糸ノズルを使うことによって派生するナノファイバー製造上の諸問題を回避することが可能であり、低コストでナノファイバー不織布を量産化できる可能性を有している。本稿では新製法の特徴やナノファイバー不織布の量産化への取り組みについて述べる。

2. ナノファイバーと湿式不織布の複合化

ナノファイバー単独からなる不織布はハンドリングが悪いことから何らかの基材と複合化させた状態で取り扱う必要がある。この基材としては多孔質フィルム、乾式不織布および湿式不織布などが考えられるが、ナノファイバーとの密着性を考慮した場合、不織布基材が妥当と考えられる。また、ナノファイバーを基材上へ積層する際、ナノファイバーから成る繊維集合体の繊維層を破壊しない程度の均一かつ平滑な表面が必要であり、この目的に合致する不織布基材としては湿式不織布が適当ではないかと思われる。

当社はビニロン繊維を使った湿式不織布を1958年に工業化し、低坪量で気孔径の均一性が高い湿式不織布の製造技術²⁾を確立するに至った。この抄造技術はナノファイバー不織布を量産化する上で重要な要素技術の一つである。湿式不織布は短繊維を水中に分散させたスラリ

ーから抄造されるが、原料である短繊維の大きさ（繊維径、繊維長）は得られる湿式不織布の細孔径に大きく影響を及ぼす。当社の各種湿式不織布の平均孔径と厚さの関係を図1に示す。不織布の平均孔径は厚さの増加とともに減少するが、一定の厚さ以上では平均孔径は小さくならず一定値（約10 μm ）に収束する。この収束値は原料である短繊維の繊維径に依存するため、より微細な平均孔径の不織布を生産するためにはより小さな繊維径の短繊維を使う必要がある。このような理由により、現在入手可能な短繊維のみを使って湿式抄造技術のみでサブミクロン領域の平均孔径を有する湿式不織布を生産することは非常に困難な状況である。従って、サブミクロン領域の微細孔径を必要とするアプリケーション（たとえば、二次電池用セパレータやHEPAフィルター）へ既存の湿式不織布を適用するためには何らかの方法で微細孔径化を図る必要がある。

エレクトロスピンニング法で得られたPVAナノファイバーと湿式不織布の原料であるポリエステル短繊維の比較写真を図2に示す。PVAナノファイバーの直径は約200nmであり、短繊維の直径は約3 μm である。このナノファイバーと湿式不織布を複合化させることができれば、ミクロン領域の孔径を有する湿式不織布をサブミクロン領域の孔径を有する不織布へと高付加価値化でき、湿式不織布の応用範囲がさらに広がるものと考えられる。

図1 Relationship between average pore diameter and thickness of the wet-laid non-woven-fabrics

図2 Size comparison between electrospun PVA fiber and conventional spun polyester fiber

図3 View of the multiple jets

3. エレクトロスピンングの新製法

紡糸ノズルを使用しないエレクトロスピンング法としては、回転シリンダー³⁾や磁性流体⁴⁾を電極とする方法などが知られている。当社が取り組んでいる新製法はポリマージェットが放出される紡糸部分に工夫が行われており、高分子溶液表面全体から直接紡糸できる当社オリジナルの紡糸システムである。新製法の特徴を以下に示す。

3-1 連続紡糸性

従来のノズル法では、ノズル先端部でのポリマー固着やノズルの閉塞などが発生することから均質なナノファイバーの連続紡糸には高度な生産技術を要する。新製法では高分子溶液全体の表面からポリマージェットが放出されるため、紡糸部分の閉塞がなく、安定した連続紡糸が可能である。新製法でのポリマージェットの様子を図3に示す。

3-2 マルチユニット化

新製法ではポリマージェットが放出される紡糸部分をユニット化し、これを多数配置することによりマルチユニット化が可能である。ナノファイバーの紡糸量はユニット数に比例するためマルチユニット化により紡糸量を増加させることが可能となる。このマルチユニットは既存抄紙機や加工機に後付けで設置可能であり、低コストのナノファイバー不織布生産が可能となる。

図4 Changes in average pore diameter of vinylon paper and vinylon paper/PVA nanofiber composites as a function of basis weight

図5 Variation of pore size with increase basis weight of PVA nanofibers

3-3 坪量変動の抑制

マルチユニット化によるもう一つの利点として、CD方向（不織布の幅方向）のナノファイバーの坪量変動を低く抑えることが挙げられる。シングルユニットでの坪量変動係数は約24%と変動の大きな紡糸量であるがマルチユニット（5本以上）では5%以下に抑制することが可能である。

4. 細孔径

湿式不織布上にナノファイバーを積層させることにより、湿式不織布の平均細孔径をより小さくすることが可能である。代表的な湿式不織布であるビニロン紙とこの表面に平均繊維径が約200nmのPVAナノファイバーを積層させた複合不織布の平均孔径と坪量の関係を図4に示す。ビニロン紙単独では坪量の増加とともに平均孔径が減少するものの、10 μm以下の平均孔径を得ることは高坪量においても困難である。他方、ナノファイバーと複合化した不織布では0.3g/m²のナノファイバーを積層しただけで、平均孔径を100 μmから10 μmへと微細化が可能である。さらにナノファイバーを2.7g/m²積層させるとサブミクロン領域の平均孔径となる。このように

ナノファイバーと複合化させることによりビニロン紙の平均孔径を2桁以上にわたって制御することが可能となる。

孔径分布の変化を図5に示すが、ナノファイバーの積層量の増加とともに孔径の均一性も向上することがわかる。このような平均孔径や孔径分布の変化は、これまでの短繊維を使った湿式不織布の抄造技術では制御困難であり、ナノファイバーを使うことにより初めて発現する性質である。

5. 紡糸量

新製法での紡糸量測定実験装置を図6に示す。紡糸ユニットを5本配置し接地極との間にポリエステル系湿式不織を一定速度で流しながら不織布上に紡糸されたPVAナノファイバーの坪量を電極間距離を変えながら計測した。

1ユニット当たりのナノファイバーの坪量と電極間距離(D)の関係を図7に示す。電極間距離が8~12cmの間ではナノファイバーの坪量は電極間距離に反比例したが、電極間距離6cmでは坪量が大きく増加した。しかし、電極間距離6cmではコロナ放電が発生することから安定な紡糸は困難と思われる。透気度と電極間距離の関係を図8に示す。電極間距離が8~12cmの間では電極間距離の減少に伴い透気度が上昇し、ナノファイバーの紡糸量増加を裏付ける結果となった。しかし、電極間距離6cmでは透気度は大きく低下し、ナノファイバー

図6 Multiple spinning setup used in this work

図7 The effect of electrode-to-collector distance on the basis weight of PVA nanofiber mats obtained 1m/min. of line speed

不織布層に欠陥が存在することが示唆された。SEMによる観察結果を図9に示すが、電極間距離8~12cmでは紡糸されたファイバーは良好な不織布層を形成したが、電極間距離6cmではナノファイバー不織布層に大きな欠陥が存在することがわかった。このように電極間距離はナノファイバーの紡糸量に影響を及ぼすとともに、得られるナノファイバー不織布層の形態にも大きな影響⁵⁾を及ぼす重要な製造パラメータである。

このような紡糸量測定実験で得られたデータをもとに、生産ラインスピードに関するシミュレーションを行なった。生産ラインスピードを変えたときのナノファイバーの坪量と紡糸ユニット数の関係を図10に示す。実際のアプリケーションでのナノファイバーの坪量を0.1~1g/m²と想定した場合、30本の紡糸ユニットで10~100m/min.の稼動が可能という結果である。このシミュレーション結果については実測データとの対比を行っており、良好な整合性があることを確認している。

図8 The effect of electrode-to-collector distance on the air permeability of PVA nanofiber mats obtained 1m/min. of line speed

図9 SEM images of electrospun PVA nanofibers with different electrode-to-collector distance. Electrode-to-collector distance : (a)12cm; (b)10cm; (c)8cm; (d)6cm

図10 Relationship between basis weight of PVA nanofiber mats and number of spinning units

図12 SEM images of laminated PVA nanofiber composite

図11 The manufacturing process of water resistance PVA nanofiber composite

図13 Relationship between average pore diameter and basis weight of water resistance PVA nanofiber composites

6. 耐水性PVAナノファイバー不織布

新製法による量産化可能なナノファイバーは現在のところPVAに限定される。PVAの場合、実用化においては耐水性の向上が重要な技術課題となる。

PVAナノファイバーはメタノール⁶⁾やエタノール⁷⁾処理により物理架橋が可能であり、いずれも結晶化度の上昇により耐水性が向上する。しかし、これらの方法は物理架橋に数時間要することから紡糸ライン上で一貫製造する工業プロセスに適用できない。

また、熱処理によりPVAの結晶化を促進⁸⁾し、耐水性を向上させることも可能であるが、これには200℃以上の熱処理が必要でありポリオレフィンからなる不織布上に積層したナノファイバーをこの温度で処理することは不可能である。

そこで当社では化学架橋によるPVAナノファイバーの耐水化について検討を行ってきた。耐水性PVAナノファイバーの製造ラインの概略を図11に示す。この製造ラインではポリオレフィン系不織布とPVAナノファイバーとの3層構造体が生産可能である。3層ラミネーションを行った複合不織布のSEM写真を図12に示す。プレスロールによるラミネーション後においてもナノファイバー自体に物理的損傷は見られない。煮沸（1時間）前後の3層構造体の平均孔径とPVAナノファイバーの坪

量の関係を図13に示すが、煮沸処理を行っても平均孔径に変化は見られずPVAナノファイバーの耐水性が極めて良好であることがわかる。これらの不織布のSEMによる観察結果を図14に示すが、膨潤や溶解は見られない。

7. ナノファイバー不織布の量産化

当社ではロール状でのナノファイバー不織布（製品幅：400mm）の製造が可能である。ナノファイバー不織布はハンドリングの問題から基材不織布と複合化させた状態での提供となる。製造可能な基材不織布の構成を表1に示す。不織布基材としてはポリオレフィン系、ビニロン系およびポリエステル系の3種類があり、いずれもPVAナノファイバーとの2層構造不織布を製造することが可能である。また、PVAナノファイバーを両側からサンドイッチ構造にした3層構造不織布についてはポリオレフィン系およびビニロン系不織布基材が製造可能である。

図14 SEM photographs of water resistance PVA nanofiber composites

8. 今後のナノファイバー不織布開発について

紡糸ノズルを使用しないエレクトロスピニングの新製法によるナノファイバー不織布の量産化について述べてきたが、今後の開発については以下のような課題に取り組む計画である。

表1 Compositions of PVA nanofiber composites

Substrate (non-woven fabrics)	Composition		Basis weight of PVA nanofiber
	Substrate / nanofiber	Substrate / nanofiber / Substrate	
polyolefin	○	○	0.1~1 g/m²
vinylon	○	○	
polyester	○	×	

まず、製品幅を400mmから1,200mmに拡大し大面積での量産技術を確立する。また、現時点ではナノファイバー化可能なポリマーはPVAのみであるが、他の結晶性ポリマー（例えばポリオレフィン、ポリエステル）についてもナノファイバー化の検討を開始する。これらのナノファイバー不織布を実用化していくためには従来のマイクロファイバーを使った不織布用途への展開ももちろんであるが、それ以外の新たな用途探索についても検討していく必要がある。

エレクトロスピニング法の研究の進展により低コストのナノファイバー不織布が生産され、ナノファイバーの特徴を生かした用途が次々と開拓されることによりナノファイバー不織布が実用に供され、我々の社会がさらに快適で安全なものに発展していくことを願っている。

References

- 1) Teramoto H (2007) "Proceedings of International Nanofiber Symposium", P21-30, The Society of Fiber Science and Technology, Japan
- 2) Hirose S (1997) J Text Inst, 50,440-446
- 3) <http://www.elmarco.com>
- 4) Yarin A.L., Zussman E (2004) Polymer, 45, 2977-2980
- 5) Thandavamoorthy S et al.(2005) J Appl Polym Sci, 96, 557-569
- 6) Yao Li et al.(2003) Chem Memb, 15, 1860-1864
- 7) Hong Y et al.(2006) J Memb Sci, 276, 1-7
- 8) Sakurada I (1985) "Polyvinyl Alcohol Fibers", P196, Decker Inc., New York

岸本吉則 (きしもと よしのり)

1998年、東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了、現在、廣瀬製紙(株)開発管理課においてナノファイバー不織布の開発研究に従事。