

研究論文

銀ナノ粒子担持ナノ繊維を用いた抗菌性フィルタの開発

安田篤司*1、小林孝行*1、行木啓記*1、鳥居貴佳*2、近藤温子*2

Development of Antibacterial Filter Using Nano-size Silver Particle-deposited Nanofibers

Atsushi YASUDA*1, Takayuki KOBAYASHI*1, Hirofumi NAMEKI*1,
Takayoshi TORII*2 and Atsuko KONDO*2

Mikawa Textile Research Center*1 Food Research Center*2

二重ノズルを用いた電界紡糸法により、銀ナノ粒子を含む芯鞘構造のナノ繊維を作製した。このナノ繊維の繊維径が異なる不織布シートを3層に重ね合わせてフィルタ基材とした。抗菌性フィルタ基材の性能を発現させるため、銀含有量・紡糸条件・積層条件を最適化した結果、圧力損失は低く良好であったが、微粒子、バクテリア、ウィルス等のバリア性はやや低いことが分かった。

1. はじめに

自動車用のエアコン等、快適な室内環境を得るために用いられるフィルタは、埃等の微粒子の吸着性能の他に、匂い成分の吸着や抗菌・抗カビ対策など悪臭への対策が求められている。近年、PM2.5、花粉症のアレルゲンのような数 μm オーダー以下の微小粒子を除去できる高性能で長期間効果が持続可能なフィルタも要望されている。

そのため、補強用の基布上に二重ノズルを用いた電界紡糸で、芯部に以前の研究で使用した¹⁾ポリアクリロニトリル(以下PAN)を、鞘部に抗菌性のある銀のナノ粒子を混ぜたPANを使用した極細繊維シート(以下シート)を作製した。

フィルタの捕集能力は繊維の細さ、フィルタの寿命は繊維径による密度勾配が関係していると報告されているので²⁾、このシートを作製する際に鞘側の紡糸液の吐出速度を段階的に変化させることで平均繊維径の異なる層を積層することを試み、持続性のある微小粒子捕集性能と通気性を合わせ持ち、かつ金属の持つ抗菌効果により抗菌性、バクテリア・ウィルスバリア性を有するフィルタの開発を行った。

2. 実験方法

2.1 シートの製造条件

紡糸液は分子量15万のPAN(アルドリッチ製)のジメチルホルムアミド(以下DMF)溶液を用いた。二重ノズルの芯側は7wt%紡糸液を用い、鞘側については1~4wt%の濃度の紡糸液を用いた。ナノ銀粒子は鞘に用

いる紡糸液のみにPAN質量の100ppm~3500ppmとなるように添加して調整した。なお、銀ナノ粒子は市販の粒子径7~10nmのエタノール分散液(日本イオン(株)製)(以下銀コロイド)及び粒子径35nmの銀粒子(関東化学(株)製)を用いた。

電界紡糸機は中部マシン(株)製ESP-001を用い、紡糸条件は、印加電圧:20kV、吐出速度:芯1.0ml/min、鞘0.1~1.0ml/min、コレクタ回転数74rpmとした。この時の二重ノズルのノズル径は芯内径0.24mm、芯外径0.46mm、鞘内径0.58mmであった。なお、紡糸は雰囲気温度30℃の環境下で行った。

なお、芯、鞘の紡糸液の最適化及び、銀濃度と抗菌性の関係を調べるため、一部の試料についてシングルノズルを用いた電界紡糸も実施した。シングルノズルでの電界紡糸条件は印加電圧:20kV、吐出速度:1.5ml/min、使用針:22G(内径0.7mm)、コレクタ回転数74rpmとし、温度条件は30℃の環境下で行った。なお、ノズルの内径がシングルノズルより二重ノズルの方が小さいので、電解紡糸機の保護のため、吐出速度はシングルノズルより二重ノズルの方を小さく設定した。

紡糸状態を電子顕微鏡JSM-6010PLUS/LA In Touch Scope(日本電子(株)製)により観察した。また、電子顕微鏡画像から測定した100本の繊維径の平均値を平均繊維径とした。

2.2 シート通気性評価

シートについてKES-F8通気度試験機(カトーテック(株)製)を用いて、通気抵抗値を求めた。

2.3 比表面積の評価

*1 三河繊維技術センター 製品開発室 *2 食品工業技術センター 保蔵包装技術室

自動比表面積／細孔分布測定装置 BELSORP-mini II (日本ベル機製) により、液体窒素温度-196℃における窒素ガス吸脱着等温線を測定し、BET 解析から比表面積を算出した。

2.4 シートの抗菌性評価

紡糸したシートについて JIS Z 2801(2010)による試験を行い、抗菌活性値を求めた。

2.5 シートのフィルタ性能の評価

作製した NF シートの性能を評価するため、微小粒子捕集効率 (PFE) 及び圧力損失、バクテリアバリア性試験 (BFE)、ウイルスバリア性試験 (VFE) を行った。それぞれの試験条件を表 1 に示す。

表 1 試験条件

	試験方法	試験条件
BFE	ASTM F2101-14	供給菌： 黄色ぶどう球菌
圧力損失	MIL-M-36954C	
PFE	ASTM F 2299	試験面積：49cm ² 試験流量：28.3L/min 粒子径：0.1 μm 粒子の種類： 真球状ポリスチレン系標準粒子（粒子の中和は行わない。）
VFE	ASTM F2101-14 準用	供給ウイルス：バクテリオファージ ホスト細菌：大腸菌

3. 結果及び考察

3.1 鞆の紡糸液濃度の検討

鞆に用いる紡糸液の濃度を定めるため、1wt%～4wt%の濃度の紡糸液を吐出速度を 1.5ml/hr としシングルノズルで紡糸した。紡糸したシートの電子顕微鏡写真を図 1 に示す。この結果、1wt%及び 2wt%の紡糸液は繊維状にならないことが分かった。

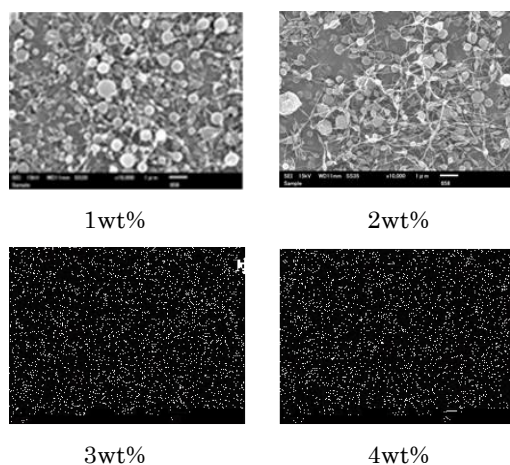


図 1 紡糸液の濃度による繊維の変化 (スケールは 1 μm)

得られた適正な紡糸濃度範囲の結果を基に、二重ノズルを用いた芯鞆構造繊維シートの作製を行った。芯側紡糸液濃度は、7wt%とした。鞆側紡糸液濃度を 2wt%及び 3wt%にて、吐出速度を 0.1ml/hr～1.0ml/hr の範囲で変えて紡糸を行ったところ、後者の紡糸液濃度が 3wt%の場合にシート状試料を得ることができた。その場合の吐出速度と平均繊維径の関係を図 2 に示す。

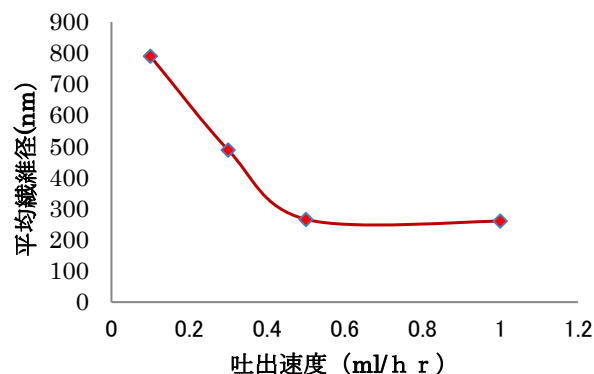


図 2 鞆側紡糸液 (3wt%) の吐出速度とシートの平均繊維径の関係

図 2 に示すとおり、吐出速度 0.1ml/hr～0.5ml/hr の範囲では、速度を早くすると平均繊維径が細くなった。一方、吐出速度が 0.5ml/hr 以上においては、速度を変えても平均繊維径はほぼ一定だった。電解紡糸による繊維径は紡糸液の粘度に依存することが知られている³⁾。この現象はノズルの先端で芯側の紡糸液と鞆側の紡糸液が混合することにより、粘度の低下が起り、その粘度条件で平均繊維径が変化したと考えている。

そこで、平均繊維径の違うシートの積層構造を作製する上、3層構造のシートとし、吐出速度条件を、上層 0.5ml/hr、中間層 0.3ml/hr、下層 0.1ml/hr とし、それぞれの層で積層時間を変えることで、厚さを変えることとした。その場合の積層イメージを図 3 に示す。

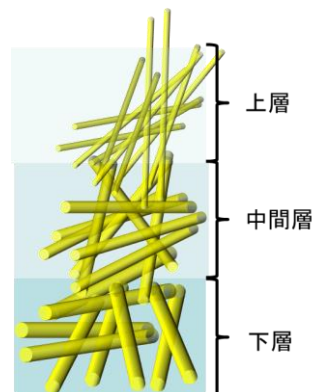


図 3 シート層毎の繊維のイメージ

3.2 シートの抗菌性評価

以上により設定した紡糸条件で抗菌性 NF シートの作製を行った。抗菌剤として用いた銀コロイド及び銀粒子は、鞆の紡糸液の PAN 量の 500ppm を添加した。上層、中間層及び下層の積層時間は、それぞれ 40 分とした。得られた試料の抗菌性評価結果を表 2 に示す。

表 2 抗菌剤とシートの抗菌活性値の関係

抗菌剤	抗菌活性値
銀コロイド	-0.3
銀粒子	1.4

JIS によれば抗菌活性値は 2 以上で抗菌性があるとされるが⁴⁾、今回銀コロイド、銀粒子とも 2 以下であり、どちらも抗菌性がないと判断された。鞆には、PAN 量に対し 500ppm の抗菌剤が含まれているが、芯部分の PAN 量を含めて計算すると作製したシート全体の抗菌剤量は 57ppm となった。

抗菌剤量と抗菌性の関係を確認するため、シングルノズルを用い、抗菌剤の量 500ppm、200ppm、100ppm の紡糸液で作製したシートの抗菌性を評価した。その結果を表 3 に示す。

表 3 抗菌剤量と抗菌活性値の関係

試料	抗菌活性値
銀コロイド 500ppm	5.8
銀コロイド 200ppm	5.4
銀コロイド 100ppm	5.8
銀粒子 500ppm	5.0

この結果、銀コロイドで抗菌剤量が 100ppm あれば、十分に抗菌性が発揮することが分かった。

芯及び鞆の吐出速度及び紡糸液濃度から、抗菌剤量を計算すると、鞆側の吐出速度 0.1ml/hr の時の構成繊維の抗菌剤量は 15ppm、0.3ml/hr では 46ppm、0.5ml/hr では 77ppm となる。銀コロイドは 100ppm 以上で抗菌性が発現するので、二重ノズルのシートは、抗菌剤が少なく、抗菌性が発現できなかつたと考えられる。二重ノズルのシートで抗菌剤が少ないのは吐出量 0.1ml/hr の時の 15ppm なので、100ppm 以上するためには、抗菌剤を 7 倍にすれば、最小のものでも 105ppm となるので抗菌性が発現すると考えられる。そこで、銀コロイド、銀粒子を鞆側の抗菌剤とし、抗菌材量を 3500ppm とした鞆側の吐出速度を下層 0.1ml/hr、中間層 0.3ml/hr、上層 0.5ml/hr で、40 分毎に変化させて作製したシートについて抗菌性活性値を求め抗菌性を評価した。その結果を表 4 に示す。予想したとおり、抗菌性は発現することが確認できた。

また、抗菌剤は銀コロイドよりも銀粒子の方が高い抗菌活性値を示した。

表 4 抗菌剤 3500ppm の時の抗菌活性値

抗菌剤	抗菌活性値
銀コロイド	2.3
銀粒子	4.3

3.3 フィルタ構造の最適化

3.3.1 比表面積による最適化

フィルタは構成繊維が細い程、細かい粒子を効率よく捕集できることが知られている¹⁾。また構成繊維が細い程、比表面積は大きくなるので、比表面積が大きい程、微粒子の捕集効果は向上する。鞆側の紡糸液の吐出速度を下層 0.1ml/hr、中間層 0.3ml/hr、上層 0.5ml/hr と変化させる時、それぞれの吐出速度での紡糸時間を変化させて得られたシートの比表面積を比較した。紡糸時間を 120 分→120 分→120 分、240 分→60 分→60 分、60 分→240 分→60 分、60 分→60 分→240 分と変えたシートの比表面積を測定した。その結果を表 5 に示す。

表 5 紡糸時間を変えたシートの比表面積

シート作製条件			比表面積 (m ² /g)
0.1ml/hr	0.3ml/hr	0.5ml/hr	
120 分	120 分	120 分	2.8
240 分	60 分	60 分	0.7
60 分	240 分	60 分	6.9
60 分	60 分	240 分	4.3

表 5 より、各層の積層時間を変えると比表面積も変化した。比表面積は繊維径が太い繊維で構成されたシートに比べ、細い繊維で構成したシートの方が大きくなる傾向にある。積層時間を変えることで、太い繊維、細い繊維の構成割合が変化するため、比表面積が変化すると考えられる。結果として上層及び下層を 60 分、中間層 240 分の場合で最も高い比表面積を示した。繊維径の分布を調べたところ中層は繊維径のバラつきが大きく、3層を積層した結果、平均繊維径の細い繊維の構成割合が、他の組み合わせより多くなると考えられた。

3.3.2 通気抵抗値による最適化

比表面積の結果をもとに、鞆側の紡糸液の吐出速度を下層 0.1ml/hr、中間層 0.3ml/hr、上層 0.5ml/hr と変化させる時、それぞれの吐出速度での紡糸時間を 1:4:1 の割合で変化させた時の通気抵抗値の比較を行った。0.1ml/hr での紡糸時間を 10 分、9 分、8 分として PP メッシュ上に吹き付けた後、保護のため PP メッシュをのせた試料について通気抵抗値を測定した。その結果を図 4 に示す。なお、比較のため、基布として PP メッシュ 2 枚の通気抵抗値も併せて示す。フィルタの圧力損失を低くするため、通気抵抗値の目標値としては 0.8kPa・s/m

以下としていたが、上層 8 分-中間層 32 分-下層 8 分の作製条件で目標値は達成できた。

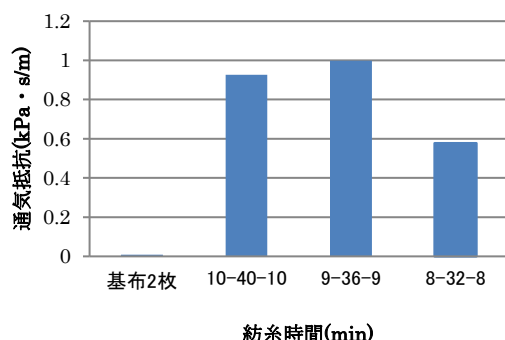


図4 シート作製条件と通気抵抗値

3.4 フィルタの性能の評価

比表面積測定及び通気抵抗測定で得られた条件で、PPメッシュ上に吹き付け、保護のためその上からPPメッシュを重ねてフィルタとした物について、バクテリアバリア性、圧力損失、微粒子捕集効率、ウィルスバリア性の評価を行った。その結果を表6に示す。

表6 フィルタ性能の測定結果

試験項目	結果
BFE(%)	90.9
圧力損失 (mmH ₂ O/cm ²)	2.8
PFE(%)	94.7
VFE(%)	88.6

圧力損失については目標を 4.0 mmH₂O/cm² としていたため、目標は達成できたが、PFE の目標値 95 以上についてはやや下回る結果となった。ただし、通気抵抗値の目標は 0.8kPa·s/m 以下と、0.6kPa·s/m で圧力損失も 2.8 mmH₂O/cm² と紡糸時間をわずかに長くすることで、微粒子捕集効率の目標値 95%以上は達成できると思われる。

バクテリア、ウィルスバリア性については、これも 95%以上⁵⁾であることが望ましいとされているので、今

回の結果は低いですが、これも紡糸条件を検討すれば、改善されると思われる。

4. 結び

本研究では二重ノズルを用いた電界紡糸法により、鞣側の紡糸液を段階的に変化させ、多層構造シートを作製する手法を検討し、その方法で作製したフィルタの微粒子捕集性能等の性能評価を行った。

多層構造シートを作製するための芯と鞣の紡糸液の濃度条件を見出し、鞣側の紡糸液を吐出速度を段階的に変えることで、多層シート構造のシートが作製可能であることを確認した。また、鞣側の紡糸液だけに銀のナノ粒子を添加して抗菌性が発現する条件も見出した。

多層シートで作製したフィルタについて微粒子、バクテリア、ウィルスの捕集性能を評価した結果、目標は達成できなかったが、圧力損失の目標は達成しているため、単純に紡糸時間の調整だけで捕集性能の改善が可能であると思われる。

今回の知見により、二重ノズルを用いた電界紡糸でプログラム式のシリンジポンプ等の装置を用いれば、従来難しかった一工程での多層シートの作製が可能となった。このことにより、マスクやフィルタにおいて、より高性能な製品の開発が期待できる。

文献

- 1) 安田篤司, 小林孝行, 真鍋薫平, 鳥居貴佳, 近藤温子: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **4**, 138(2015)
- 2) 木場昭人: 繊維学会誌, **51**(5), 206(1995)
- 3) 萩崇, 小野瞳, 包理, 新沼仁, 奥山喜久夫: 化学工業論文集, **40**(2), 84(2014)
- 4) JIS Z 2801.2010 「抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果
- 5) http://www.kaken.or.jp/_images/kakeninfo/kaken%20Info_PFE_20130208.pdf