

## 研究論文

## ナノファイバー不織布の炭化技術

佐藤嘉洋\*<sup>1</sup>、田中利幸\*<sup>1</sup>、深谷憲男\*<sup>1</sup>、島上祐樹\*<sup>2</sup>

## Carbonization of Nonwoven Fabrics of Nanofiber

Yoshihiro SATO\*<sup>1</sup>, Toshiyuki TANAKA\*<sup>1</sup>, Norio HUKAYA\*<sup>1</sup> and Yuki SIMAKAMI\*<sup>2</sup>Mikawa Textile Research Center, AITEC\*<sup>1</sup>, Owari Textile Research Center, AITEC\*<sup>2</sup>

電界紡糸により繊維径約 400nm のアクリルナノファイバーからなる不織布状シートを作製し、900℃で炭化した。その結果、賦活処理なしで、比表面積が約 700m<sup>2</sup>/g の超極細繊維状活性炭シートが作製できた。このシートは非常に繊維密度が高く、通気性は低い。活性炭シートのトルエンガスについての吸着量や吸着速度などの吸着特性を評価した結果、市販の活性炭繊維と比較して通気性が低いため、ナノファイバー化による、比表面積の増加効果は得られなかった。しかし、繊維密度を低くし、通気性を向上すればガス吸着性は増加できる。

## 1. はじめに

電界紡糸法 (ESP) は、比較的容易にナノファイバーを製造できることが知られており、各種ポリマーについて研究されている<sup>1~3)</sup>。電界紡糸法は、原料ポリマーを溶解したポリマー溶液に高電圧を印加すると、チャージした溶液が分裂、溶媒が蒸発して、アースをとったターゲットにナノファイバーが捕集されることを利用した方法である。

本研究ではカーボン繊維原材料であるアクリルを電界紡糸し、炭化することで平均直径約数 100nm の ESP 炭化シートを開発することを目的とした。

電界紡糸において、試料溶液濃度は紡糸状況及び繊維化挙動に影響する。平成 19 年度の研究では、アクリルの電界紡糸及び炭化状況の基礎的な検討を行なった<sup>4)</sup>。アクリル/DMF 溶液の濃度を変化させ、電界紡糸試験を行った結果、試料濃度 10wt%、印加電圧 20kV、吐出量 50 μl/min で、繊維径約 400nm のアクリルファイバーからなる不織布状シートを安定的に作製できた。また、このシートを炭化すると、超極細繊維状の活性炭になっていることが分かった。そこで、本研究ではアクリルナノファイバーからなる不織布状シートを炭化し、比表面積や吸着挙動、基本物性に及ぼす影響を検討した。

また、ナノファイバーの特徴に大きな比表面積を有することが挙げられる。そこで、超極細繊維状活性炭への積極的な比表面積向上、細孔径の制御を試み、その効果を評価した。具体的には、ポリエチレングリコール (PEG) をアクリル溶液に添加し、繊維化後、炭化時の熱で PEG を分解・消失させることで、添加 PEG を鋳型

とした比表面積向上効果及び細孔径サイズの制御を試みた。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

試料 アクリル  
溶媒 DMF (ジメチルホルムアミド)  
試料濃度 10wt%  
添加剤 PEG (ポリエチレングリコール)  
(PEG # 600、# 4000、# 20000 の 3 種)

## 2.2 電界紡糸条件

電界紡糸は電界紡糸装置 ESP-001 (中部マシン(株)) を使用し、以下の条件で行った。  
印加電圧 20 kV  
ノズルターゲット間隔 10cm

押出量 50 μl/min

使用針 22G

## 2.3 繊維形状観察

ESP から作製した各種試料等を観察し、繊維径や形状を評価した。

使用装置 電子顕微鏡 JSM5200 (日本電子(株))

## 2.4 炭化試験

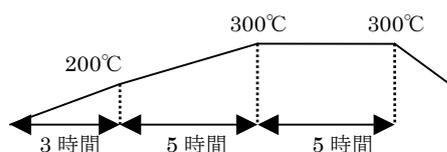
ESP で作製したアクリルナノファイバーからなる不織布状シートを炭化することで、ESP 炭化シートを作製した。

使用装置 活性炭製造装置 ((有)マツキ科学 GT 型)  
昇温過程は以下のとおり。

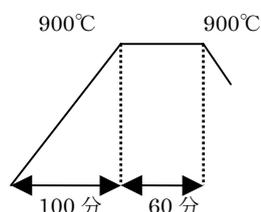
\*1 三河繊維技術センター 加工技術室

\*2 三河繊維技術センター 開発技術室 (現尾張繊維技術センター 開発技術室)

## 耐炭化



## 炭化



及び市販の活性炭繊維（繊維径  $20\mu\text{m}$ ）の測定結果を合わせて示す。

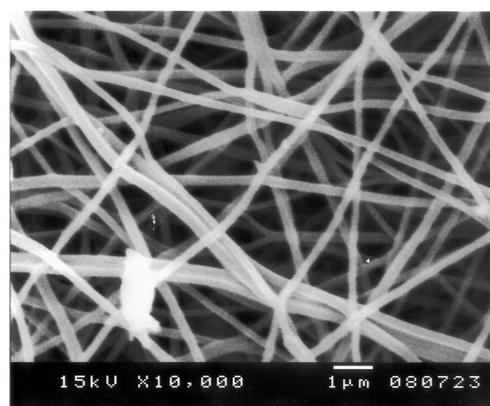
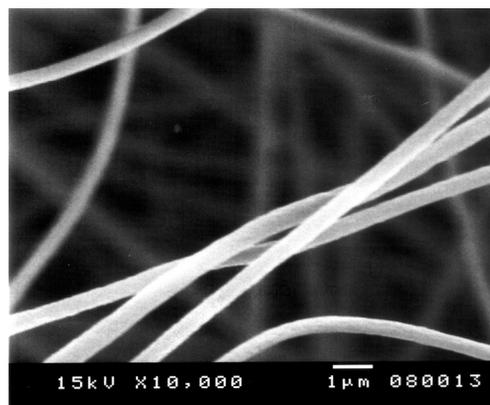


図1 炭化前後の繊維径の比較  
上：炭化前 下：炭化後

## 2.5 細孔径評価

ESP 炭化シートの細孔特性は、自動比表面積・細孔分布測定装置（日本ベル株式会社）を用い、BET 比表面積及び平均細孔径を評価した。

## 2.6 ガス吸着試験

ESP 炭化シートのガス吸着特性を評価した。具体的には、テトラバック（3L）に試料とトルエンガス  $0.5\text{ppm}$  を入れ、一定時間吸着させた後、テトラバックよりサンプリングし、GC/MSにて評価した。

試料 30mg

吸着時間 30分、1、2、4時間

使用装置 GCMS-QP5050A（株式会社島津製作所）

## 2.7 通気性試験

KES-F8による通気性試験機を用い、ESP 炭化シートの通気抵抗を測定した。

使用装置 通気性試験機 KES-F8-AP1

（カトーテック株式会社）

## 3. 実験結果及び考察

### 3.1 炭化試験結果

アクリル/DMF10wt%溶液を  $1\text{ml}$  シリンジに注入後、 $50\mu\text{l}/\text{min}$  で吐出した。シリンジ先端に  $20\text{kV}$  の電圧を印加し、飛散したポリマーをターゲットドラムに捕集し、繊維径約  $400\text{nm}$  の不織布状シートを得た。

このシートを積層した後、炭化して、ESP 炭化シートを作製した。図1に、炭化前後の電子顕微鏡写真を示す。炭化により繊維径が減少することが確認できる。ここで、炭化収率は耐炭化により  $74\%$  まで低下し、炭化後には  $28\%$  まで低下した。この値は理論収率の半分以下の値である。

### 3.2 細孔径評価

作製した炭化繊維シートの BET 比表面積を測定した。その結果を表1に示す。なお、比較のために粒状活性炭

表1 比表面積及び平均細孔径の比較

	BET 比表面積/ $\text{m}^2/\text{g}$	平均細孔径/ $\text{nm}$
ESP 炭化シート	680	1.8
粒状活性炭	1164	1.7
市販活性炭繊維	1120	1.5

比表面積測定の結果、ESP 炭化シートは約  $700\text{m}^2/\text{g}$  となり、粒状活性炭及び活性炭繊維と比較して約  $60\%$  程度の低い値となった。しかし、ESP 炭化シートは水蒸気等の賦活処理を行わなくても、活性炭のように細孔を有することを確認した。

この理由として、電界紡糸により得られる繊維は延伸配向されていないため、効率的に炭化せず、これが微細な孔を形成しているのではないかと考えられる。なお、このシートに水蒸気賦活処理したところ比表面積の増加を確認したが、収率が低下するうえ、更に元々脆いシートがより脆くなったため、以後の試験は賦活処理せずにを行った。

一方、比表面積の向上及び細孔径サイズの制御を目的とした PEG 添加 ESP シートを炭化し、比表面積を測定した。その結果、期待に反し、PEG 添加の効果は見られな

かった(表2)。また、炭化により一層、脆くなる傾向が見られた。この理由は、良く分からないがアクリルナノファイバー中のPEGの分散状態等を詳細に検討する必要があると思われる。

表2 比表面積及び平均細孔径 (PEG10%owf 添加)

	ブランク	#600	#4000	#20000
BET 比表面積/m <sup>2</sup> /g	680	701	636	667
平均細孔径/nm	1.8	1.7	1.8	1.7

3.2 ガス吸着試験結果

ESP炭化シート、活性炭繊維、粒状活性炭のトルエンガス吸着特性をテトラバックを使用し、評価した。吸着性能としては、活性炭繊維、ESP炭化シート、粒状活性炭の順となった(図2)。

比表面積の結果と比較すると粒状活性炭とESP炭化シートの吸着性能は逆転している。また、ESP炭化シートは活性炭繊維の繊維径の1/10以下であり、吸着性能、特に初期吸着の向上を期待した。しかし、ESP炭化シートは活性炭繊維より吸着性能が低いことが分かった。

この原因として、ESP炭化シートは市販の活性炭繊維と比較すると、繊維密度が高い試料形状であり、ガスとの接触効率が悪いためと考えられる

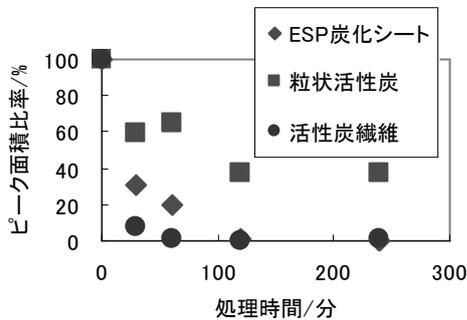


図2 トルエンガス吸着性能の比較

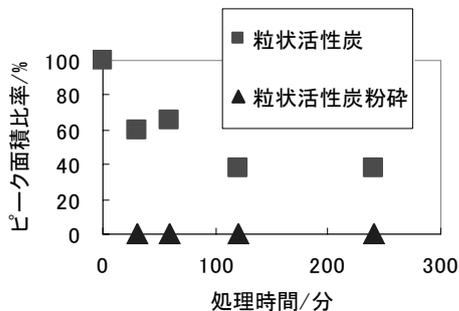


図3 トルエンガス吸着性能の比較 (粒状活性炭の形状の差)

そこで、確認のため粒状活性炭を粉砕し、トルエンガスの吸着試験を行った。その結果、吸着試験結果は粒状

活性炭粉砕品>粒状活性炭となり、トルエンガスの吸着性能は大幅に向上したことから、試料形状は吸着性能に大きく影響することを確認した(図3)。

3.3 通気抵抗

表面積の大きなESP炭化シートは、他の活性炭よりガス吸着挙動に優位に働くと期待したが、ガス吸着試験の結果は逆転した。この原因として、通気性に問題があると考えられる。そこで、通気性テストで確認を試みた。通気抵抗の試験結果を表3に示す。

表3 比表面積及び平均細孔径の比較

	通気抵抗 /k Pa · s/m	目付 g/m <sup>2</sup>	厚み /mm
ESP炭化シート	187	47	0.2
市販活性炭繊維	8	170	1.5

ESP炭化シートは活性炭繊維と比較して、厚みが薄いにもかかわらず、通気抵抗はかなり大きな値となった。これは、繊維密度が高すぎ、繊維シートの中心部まで効果的にガス吸着されていなかったと考えられる。

確認のため、ESP炭化シートと市販活性炭繊維の電子顕微鏡写真を同倍率で観察した(図4)。明らかに、ESP炭化シートは市販の活性炭繊維と比較して、繊維密度が高くなっている。

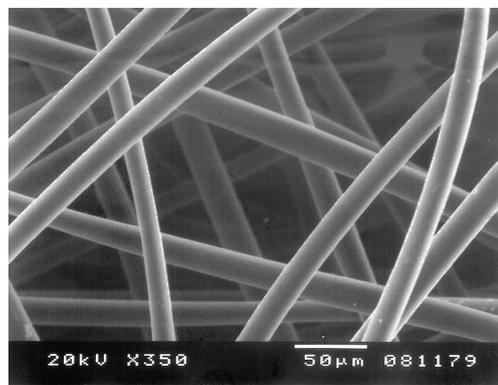
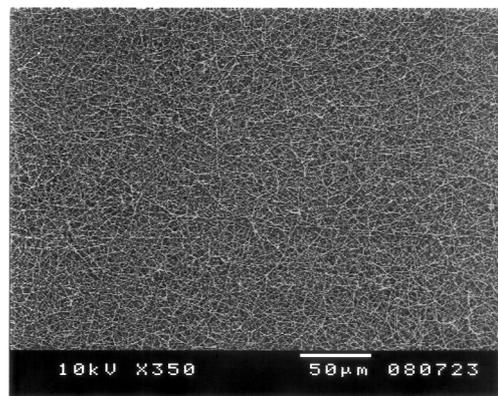


図4 繊維径の比較  
上: ESP炭化シート 下: 市販活性炭繊維

これらのことからガス吸着性能を向上させるためには、炭化繊維シートの繊維密度を低下させ、通気性を改善する必要がある。例えば、汎用樹脂とアクリルを同時に紡糸し、混織状態にした後、炭化することで汎用樹脂繊維を分解させたり、電界紡糸のコレクター方法等の改良により、繊維シートを作製する必要があると考えられる。これらの工夫により、通気性の高い極細繊維状活性炭を作製できれば、ガス吸着特性は向上し、高性能フィルター等への用途展開が期待できる。

#### 4. 結び

電界紡糸法により ESP 繊維シートを作製し、炭化した結果、以下のことが分かった。

- (1) 電界紡糸した ESP シートを 900℃で炭化した結果、賦活処理なしで超極細繊維状活性炭が作製できた。このとき繊維径約 400nm、比表面積約 700m<sup>2</sup>/g となった。
- (2) 熱分解成分として PEG を添加した ESP シートを炭化することで、繊維の細孔径・比表面積の制御を期待したが、PEG 添加効果はほとんど認められなかった。

(3) ESP 炭化シート、粒状活性炭、市販活性炭繊維の諸物性を比較した結果、以下のことが分かった。

- ・比表面積  
粒状活性炭＝活性炭繊維＞ESP 炭化シート
- ・トルエンガス吸着性試験  
活性炭繊維＞ESP 炭化シート＞粒状活性炭
- ・通気抵抗  
ESP 炭化シート＞＞活性炭繊維

特に、ESP 炭化シートは市販の活性炭繊維と比較して通気性が低いため、ナノファイバー化による、表面積の増加効果は得られなかった。しかし、繊維密度を低下させ、通気性を向上すればガス吸着性は増加できる。

#### 文献

- 1) 鋤柄ら：WEB Journal, **73**(11), 10(2003)
- 2) 高橋ら：工業材料, **51**(9), 34(2003)
- 3) 山下：加工技術, **40**(3), 167(2005)
- 4) 佐藤, 橋村, 島上：愛知県産業技術研究所研究報告, **7**, 140(2008)