

溶融ポリマーを用いた電界紡糸技術

佐藤嘉洋^{*1}、西村美郎^{*2}

Method of Electrospinning Using Polymer Melts

Yoshihiro SATO^{*1} and Yoshiro NISHIMURA^{*2}

Mikawa Textile Research Center, AITEC^{*1*2}

電界紡糸法によるナノファイバー作製は、ポリマー溶液系での研究が中心となっているが、多くのポリマーは有機溶剤にしか溶解せず、実用上、環境負荷に対する対策が必要となるため、本研究は溶融ポリマーを用いた電界紡糸技術の基礎的な知見を得ることを目的とした。一般にポリマーの溶融粘度は、通常、電界紡糸で行われる溶液系と比較して高い。そこで、流動性の高いLDPEに更にパラフィンを追加し、溶融粘度を低下させた。電界紡糸試験の結果、紡糸することはできなかったが、印加電圧部分の加熱・保温方法、押出量、印加電圧等を検討する必要があることが分かった。

1. はじめに

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¹⁾。

そうした中、電界紡糸法は、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²⁾³⁾。

現在、電界紡糸法によるナノファイバー作製は、ポリマーを溶媒に溶解し、溶液系での研究が中心となっている。しかし、多くのポリマーは有機溶剤にしか溶解せず、実用上、環境負荷に対する対策が必要となる。

そこで、本研究は溶融ポリマーによる熱溶融系電界紡糸技術の基礎的な知見を得ることを目的として行った。

実験方法

2.1 試料

・低密度ポリエチレン(以下LDPEと略す)
スミカセン G808 住友化学株

・パラフィン 1級 mp.68-70

ラボプラストミルミキサー(東洋精機株)を用い、LDPEとパラフィンの比率を変え溶融混練を行い、粘度の異なる試料を作製した。

2.2 試料の流動性評価

LDPE/パラフィン混練試料の溶融粘度及びMFRを測定した。溶融粘度測定は、デジタル粘度計DV-B形(東機産業株)を用い、試料をオイルバスで120に加熱し

て測定した。メルトフローレイト(以下MFRと略す)は、メルトインデクサー(テクノセブン株)を用い、190、2.16kgの条件で測定した。

2.3 電界紡糸装置

通常、溶液系での電界紡糸は、ポリマー溶液を入れたシリンジを定速で押し出し、ノズル先端に高電圧を印加し、ナノファイバーを作製している。

本研究では試料を溶液系とするため、当センター既設の電界紡糸装置(株中部マシン製)の試料装填部である注射器部分をガラス管で覆い、温風を送り込みことで、注射器全体を保温した(図1)。



図1 シリンジ部

印加電圧 ~ 20 kV
ノズル - ターゲット間隔 10cm
押出量 50 μ l /min
使用針 22G

*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 加工技術室(現企画連携部)

表1 各試料の流動性の比較

LDPE/Paraffin	100/0	80/20	60/40	50/50	40/60	30/70	0/100
mPa・s	103000	89000	15000	6000	2000	600	8
MFR(g/10min)	162	590	1025	-	-	-	-

3. 実験結果及び考察

3.1 試料の流動性評価試験

電界紡糸は、試料の粘度が紡糸状況や繊維径に影響を及ぼす。そこで、紡糸性を把握するために、熔融状態の粘度測定を行った。

一般に溶液系では、10～1000mPa・sが、電界紡糸可能な範囲であると言われている。熔融ポリマーはポリマー溶液と比較して、粘度が高く、より低粘度化が必要となる。

そこで、試料として流動性の優れたLDPEを選定した。更に、流動性を向上させるために、LDPEと同じく炭化水素骨格を有するパラフィン混練して加えた。測定は試料を入れたサンプル瓶をオイルバス中で加熱し、熔融状態になった試料を回転粘度計で測定した。また、合わせてMFRを測定した結果を表1に示した。

この結果、パラフィンの添加量とともに、粘度は減少し、割合が40%では、LDPE100%の約1/7となった。また、パラフィン割合が70%になると、粘度は600mPa・sとなり、溶液系での電界紡糸可能な値となった。LDPEにパラフィンを熔融混練することで、粘度を大幅に低下させることができることがわかった。MFRは、パラフィン添加量が40%を超えると、1000g/10min以上となり、流動性は非常に向上した。また、パラフィンの添加量が50%を越える試料ではMFRを測定することが出来なかった。というのは、メルトインデクサーは試料充填部であるキャピラリーが垂直であり、LDPEが低粘度であることから、自重でダイから流れ落ちてしまったためである。

また、それぞれの試料において、DSC測定を行った結果を図2に示した。パラフィン及びLDPEのそれぞれの融解ピーク(70 と 100)が観察され、混練を確認できた。

3.2 熔融系電界紡糸試験

当初、メルトインデクサーを使用し、熔融系の電界紡糸試験を試みたが垂直型であり、自重でポリマーが吐出してしまうため、押出量の制御ができなかった。

そこで、センター既設電界紡糸装置の注射器部分をガラス管で覆い、温風を送り込み、注射器全体を120に保温した。

最初に、試料には最も熔融粘度の低いパラフィンを使

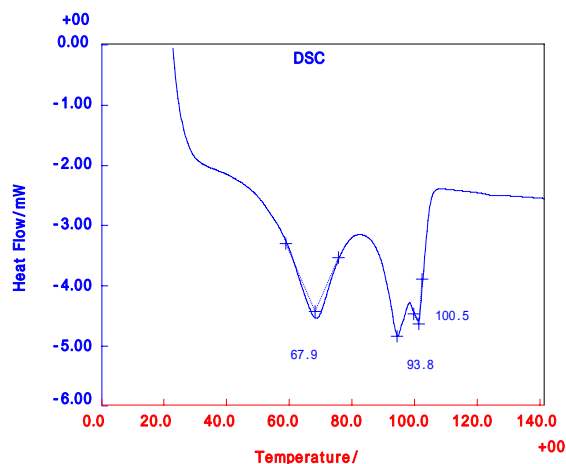


図2 DSC 曲線 LDPE/パラフィン 30/70

用し、電界紡糸試験を行った。

電圧を10kVまで上げると、ノズル先端に溶出したパラフィンは揺れはじめ、15～20kVで飛行し、ターゲットに捕集されたが、粒状であり、繊維状にはならなかった。原因として、パラフィン自体の粘度、外気温の影響による固化、印加電圧等の問題が考えられる。

次にLDPE/パラフィン30/70の試料に対し、同様に電界紡糸を試みたが、同じく紡糸することはできなかった。

4. 結び

ナノファイバーの作製には、一般的に有機溶剤を用いた電界紡糸法が研究されているが、ナノファイバーへの残留溶剤や蒸発溶剤の回収等、多くの問題点がある。そこで、本研究では熔融ポリマーを使用した電界紡糸を試みた。

繊維状形成物を得るためには、試料粘度、押出量、印加電圧等をより一層検討する必要がある。特に、印加電圧部分の加熱・保温方法を検討する必要がある。

現時点ではナノファイバーを得ることは出来なかったが、熔融系電界紡糸に影響する因子について、基礎的な知見を得ることが出来た。

文献

- 1) 山下：加工技術, 40(2), 101 (2005)
- 2) 鋤柄ら：WEB Journal, 73(11), 10 (2003)
- 3) 高橋ら：工業材料, 51(9), 34 (2003)