

# カーボン化用ナノファイバー不織布の開発

佐藤嘉洋<sup>\*1</sup>、橋村靖彦<sup>\*2</sup>、島上祐樹<sup>\*3</sup>

## Development of Nonwoven Consist of Acryl Nanofiber

Yoshihiro SATO<sup>\*1</sup>, Yasuhiko HASHIMURA<sup>\*2</sup> and Yuki SHIMAKAMI<sup>\*3</sup>

Mikawa Textile Research Center, AITEC<sup>\*1~3</sup>

電界紡糸法（エレクトロスピニング法）でナノファイバー不織布を作成し、焼成して繊維径約数 100nm のカーボンナノ不織布を開発することを目的とし、本年度はアクリル系の繊維材料を用い、ナノファイバー不織布の紡糸条件及び炭化の基礎的な検討を行った。その結果、アクリルの種類により、ナノファイバーの繊維化挙動が異なることがわかった。得られた繊維径約 400nm のアクリルナノファイバーを炭化した結果、超極細活性炭繊維となり、賦活処理なしでは比表面積が約 800m<sup>2</sup>/g、賦活処理を行うことで、比表面積を約 5 割向上させることができた。

### 1. はじめに

最新技術のキーテクノロジーの一つとして、ナノテクノロジーが上げられている。ナノファイバー（繊維径が数 100nm 程度）は、大きな比表面積を有することから、高性能センサーや機能性フィルターとして、様々な分野で応用が期待されている<sup>1-2)</sup>。

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<sup>3-8)</sup>。紡糸原理は、1930 年に特許が出願されており、既に約 80 年経過しているが、その原理は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し、溶媒が蒸発して、繊維状になり、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。

本研究は電界紡糸による平均直径が約数 100nm のカーボンナノファイバー不織布の開発を目的として、アクリル系材料を用いて、電界紡糸法により、カーボン化前のナノファイバー不織布の紡糸条件を検討するとともに、作成したナノファイバー不織布の炭化の基礎的な検討を行った。 ■

### 2. 実験方法

紡糸溶液濃度は電界紡糸状況に影響することが知られている。そこで、試料溶液であるアクリル/ジメチルホルムアミド（DMF）溶液の濃度を变化させ、電界紡糸試験を行った。

#### 2.1 電界紡糸装置

電界紡糸装置 ESP-01(中部マシン株)の概略図を図 1 に示す。シリンジにポリマー溶液を入れ、定速で押出た。先端に 20kV の電圧を印加し、電界紡糸により飛散したポリマーをアースしたターゲットドラムに捕集し、不織布を作成した。

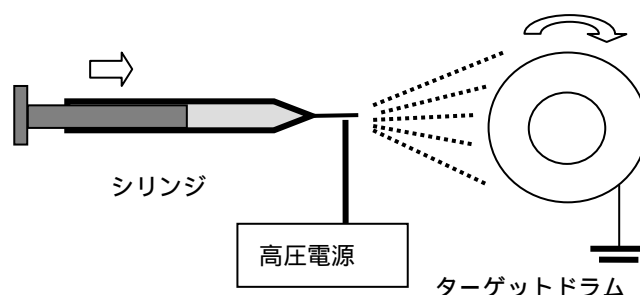


図 1 電界紡糸装置概略図

#### 2.2 試料調整

アクリルは DMF に対する溶解性の異なる 2 種類を使用した。溶解性の良好なタイプをアクリル A、溶解しにくい方をアクリル B とする。ポリマー溶液の濃度はアクリル A については 50 ~ 250g/l、アクリル B については 10 ~ 100g/l に調整した。

#### 2.3 電界紡糸条件

調整したアクリル/ジメチルホルムアミド（DMF）液を

<sup>\*1</sup> 三河繊維技術センター 加工技術室 <sup>\*2</sup> 三河繊維技術センター 加工技術室 （現(財)科学技術交流財団）

<sup>\*3</sup> 三河繊維技術センター 開発技術室

1ml シリンジに注入し、定速で押し出し、ナノファイバーを作成した。紡糸条件は下記のとおりである。

電界紡糸装置 ESP-01(中部マシン㈱)

印加電圧 20 kV

ノズル - ターゲット間隔 10cm

押出量 50 $\mu$ l/min

使用針 27 G

## 2.4 繊維形状観察

電子顕微鏡 J S M5200 (日本電子㈱) により、得られた繊維形状を観察するとともに、繊維径を求めた。

## 2.5 炭化試験

作成したアクリルナノファイバー不織布を窒素雰囲気中で焼成・賦活処理を行った。炭化処理は 800 、水蒸気賦活は 850 、賦活時間は 10,20,30min とした。炭化・賦活処理は活性炭製造装置((有)マツキ科学 GT 型)を使用した。

## 2.6 細孔径評価

炭化・賦活処理を行ったナノファイバー不織布の細孔特性を評価した。測定には自動比表面積・細孔分布測定装置 (日本ベル㈱) を用い、BET 比表面積及び平均細孔径を評価した。

# 3 . 実験結果及び考察

## 3.1 電界紡糸結果

ポリマー溶液の濃度を変化させ、電界紡糸したアクリル A、アクリル B の不織布の電子顕微鏡写真を図 2、3 に示す。アクリル A (図 2) は溶液濃度 50g/l では粒と繊維が混在

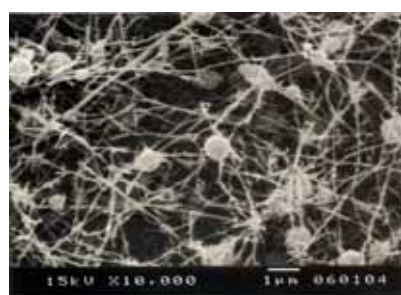
しているビーズ状の形態であるが、70g/l では、繊維部分が増加し、ビーズの割合は減少した。100g/l では、このビーズは観察されなくなり、均一な繊維状の形態が得られた。更に濃度が増加すると、繊維径は増加し、250g/l では繊維径は 1 $\mu$ m 程度となった。

一方、アクリル B (図 3) は試料濃度の増加とともに、粒状から繊維状へ変化する傾向は同じであるが、アクリル A に比べ、かなり低濃度側で繊維化が起きている。すなわち、10g/l では粒状のものが多く見られたが、30g/l では、粒と繊維の状態が見られ、ビーズ状の状態となった。50g/l では、このビーズは観察されなくなり、均一な繊維状の形態が得られた。更に濃度が増加すると、繊維径は増加し、100g/l では繊維径 400nm 程度となった。すなわちアクリル A と B では、繊維化状況が異なる。

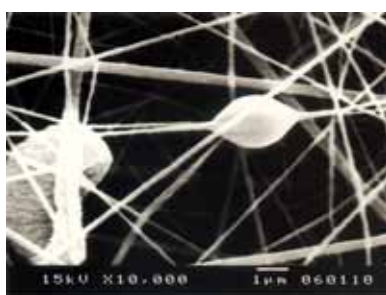
これらの結果から、この紡糸条件では、アクリル A では試料濃度 100 ~ 150g/l 前後が、アクリル B では試料濃度 50 ~ 70g/l 前後が、最適繊維化条件と考えられる。

これはアクリルの分子量等に起因しているものと考えられる。アクリル A 及び B について、ポリマー濃度とナノファイバー不織布の繊維径を比較した (図 4)。

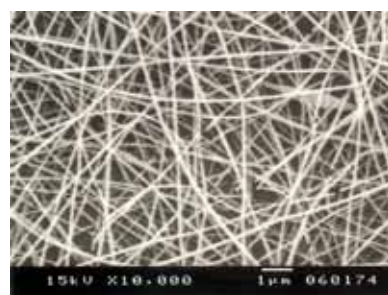
繊維の直径 (ビーズも混在している部分も含む) をプロットした結果、ポリマー濃度が高くなるとともに繊維径は太くなり、高い相関がみられて。また、アクリル A は 100 g/l、アクリル B は 50g/l で繊維形態をとることが観察できたが、その繊維径は両者ともに約 200nm であり、本電界紡糸条件では 200nm 以下の繊維の作成は困難なことが分かった。



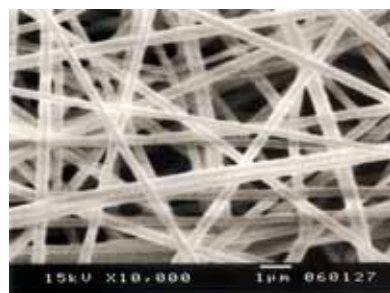
50g/l



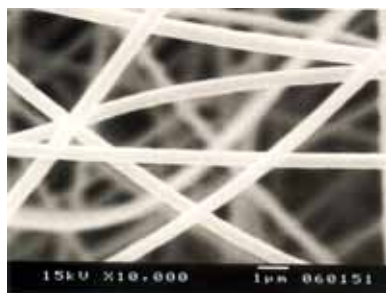
70g/l



100g/l



150g/l



200g/l



250g/l

図 2 電子顕微鏡写真 (アクリル A)

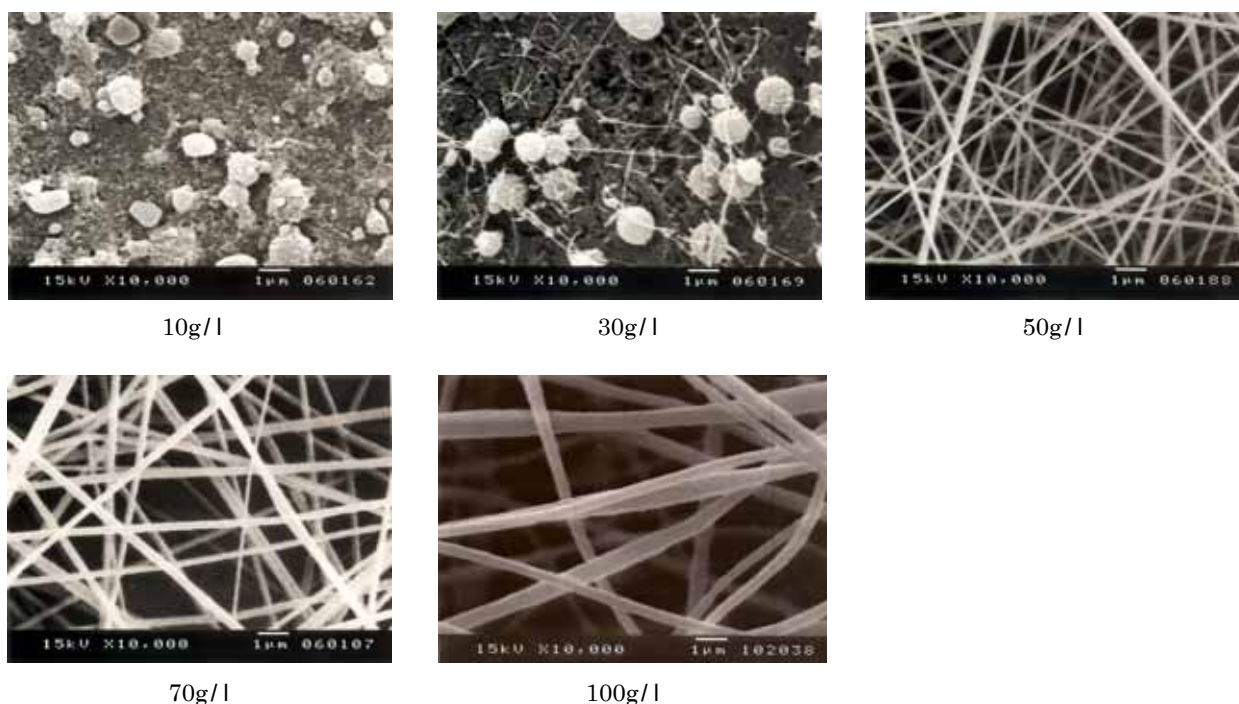


図3 電子顕微鏡写真（アクリル B）

### 3.2 炭化試験結果

アクリル B から作成したナノファイバー不織布を窒素雰囲気中、800 で炭化した。図5にアクリル B、試料溶液濃度 100g/l で電界紡糸したアクリルナノファイバーの炭化前後の電子顕微鏡写真を示す。炭化前は平均繊維径 430nm で

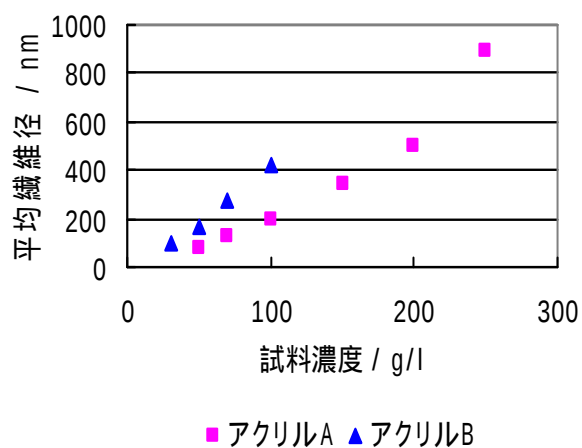


図4 試料濃度と平均繊維径

あったが、炭化後の平均繊維径では 250nm に、大きく繊維径が減少することが確認できた。なおアクリル A は脆くなった。

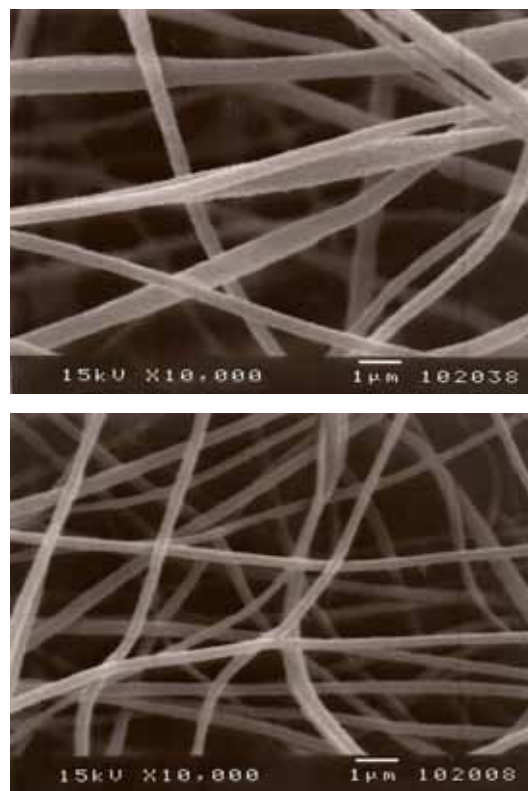


図5 電子顕微鏡写真上：炭化前 下：炭化後（800 ）

更に炭化後、水蒸気賦活処理を温度 850 で、賦活時間 10,20,30min 行い、炭化・賦活したナノファイバー不織布

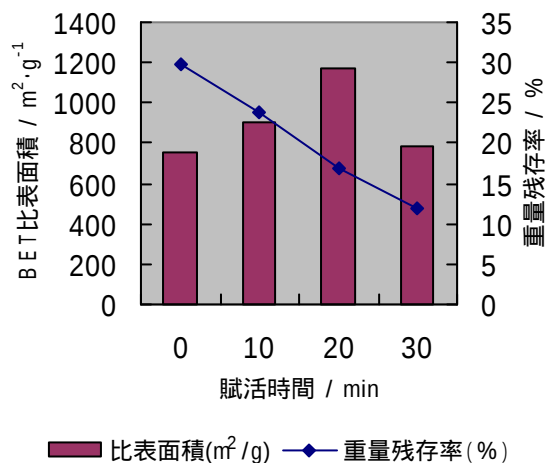


図6 賦活時間と比表面積・重量残存率との関係

の比表面積及び重量残存率を測定した(図6)。その結果、比表面積を見ると、ただ炭化しただけで  $750\text{m}^2/\text{g}$  という値を示し、賦活処理無しで、極めて高い値を有している。

比表面積は水蒸気賦活時間とともに増加し、20min 処理では  $1180\text{m}^2/\text{g}$  と約5割増加した。しかし、30min では逆に  $790\text{m}^2/\text{g}$  と低下することが分かった。なお、平均細孔径は2nmであった。

また、賦活時間とともに重量は減少し、20min では炭化前の15%程度、30min では炭化前の12%程度となった。炭化・賦活条件としては、比表面積を考慮すると、賦活時間は約20min程度が好ましいことが分かった。

しかし、比表面積は予想したほど向上せず、市販の活性炭繊維と同程度の値( $1000 \sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ )をとることが分かった。

## 4. 結び

電界紡糸法でナノファイバー不織布を作成し、焼成して繊維径約数100nmのカーボンナノ不織布を開発することを目的とした。本年度はアクリル系のカーボン繊維原材料を用い、紡糸条件及び炭化状況の基礎的な検討を行った。

その結果、アクリルの種類により、ナノファイバーの繊維化挙動が異なることを確認した。得られた繊維径約400nmのアクリルナノファイバーを炭化した結果、賦活処理なしで、比表面積が約  $800\text{m}^2/\text{g}$  の超極細活性炭繊維が作成できた。更に、焼成・賦活により、比表面積が約  $1200\text{m}^2/\text{g}$  程度の比表面積を有する超極細繊維状活性炭を作成することができた。

## 文献

- 1) 谷岡：工業材料，**53**(9)，18 (2005)
- 2) 谷岡：工業材料，**51**(9)，18 (2003)
- 3) 三好：繊維学会誌，**64**(2)，60 (2008)
- 4) 高橋，奥崎：工業材料，**51**(9)，34 (2003)
- 5) 山下：加工技術，**40**(2)，101 (2005)
- 6) 山下：加工技術，**40**(3)，167 (2005)
- 7) 川部：繊維学会誌，**64**(2)，64 (2008)
- 8) 山下：繊維学会誌，**64**(2)，70 (2008)