

報 文 4

ナノファイバー不織布の開発

機能化学品カンパニー 研究ユニット 生産技術グループ こにし ひろあき
 小西 宏明
 (前 機能化学品カンパニー 不織布事業ユニット 不織布技術グループ)



1. はじめに

当社ではポリオレフィン素材の割繊維不織布であるワリフ[®]・CLAF[®]、ポリエステル素材の経緯直交不織布であるミライフ[®]という2つの特殊不織布を製品化しており、子会社のJX ANCI(株)にて製造ならびに販売を行っている(図1)。

ワリフ[®]・CLAF[®]は、薄く軽量かつ高強度なメッシュ状不織布であり(両者は網目構造が異なる)、例えば通気性を活かして乾燥剤や紙重袋の補強に使用されるほか、通気性・透光性を活かして野菜や果物を入れるプロデュースバッグや、遮熱性を付与して農業用の被覆資材にも使用されている。ミライフ[®]は、織物のような外観とシルクのような光沢が特徴であり、その意匠性を活かしてブラインドや壁紙等のインテリア用途や包装用途に多く使用されている。

ワリフ[®]・CLAF[®]、ミライフ[®]のいずれも、特殊不織布としてニッチなマーケットで根強い人気を博してきたが、これらに次ぐ3本目の柱とすべく、2011年からナノファイバー(NF)不織布の研究開発を開始し、このほど600mm幅で均一なNF不織布を作製可能な製造技術を確立したので報告する。



図1 ワリフ[®](上)とミライフ[®](下)

2. 炭酸ガスレーザー超音速延伸法

NF不織布の製造方法として現在主流となっているエレクトロスピニング(ES)法は、適用可能な材料が溶剤に可

溶なものに限られ、また、希薄溶液を用いるため生産性に課題がある。通常の不織布の製造方法としても知られているメルトブロー法でもNF不織布を製造可能であるが、樹脂の吐出量を絞るの必要があり生産性に課題がある。また、適用可能な樹脂は低粘度の特殊グレードに限定される。

当社は、山梨大学鈴木教授が開発した炭酸ガスレーザー超音速延伸法^{1~8)}を応用し、これらの課題を解決できるNF不織布の開発に成功した。炭酸ガスレーザー超音速延伸法概念図を示す(図2)。減圧チャンバー内で原料樹脂繊維(原糸)を炭酸ガスレーザーで加熱・部分溶解し、これを原糸供給ノズル出口で生じる超音速の空気流によって延伸する方法である。本法は、熱可塑性高分子材料であれば基本的に適用可能であり、幅広い材料を使用することができる。また、樹脂の吐出量も比較的多いため、ES法、メルトブロー法に比べて生産性も高い。さらには、有機溶剤を用いないため、装置の防爆対応が不要で安全性が高く、残留溶剤のないNF不織布を得ることができる。

実際、山梨大学ではポリエステル^{2~3)}、ナイロン⁴⁾、ポリプロピレン⁵⁾、ポリ乳酸⁶⁾、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体⁷⁾、ポリフェニレンサルファイド⁸⁾など様々な樹脂でNF化に成功している。当社は、従来手法では難しいとされているポリプロピレンNF不織布の製品化にまずは注力している。ポリプロピレンは化学的に非常に安定であり、ポリプロピレンNF不織布は電池セパレーター、マスク、エアフィルター、リキッドフィルター、衣料分野、おむつ、吸油材、吸音材など幅広い分野への応用が期待される。

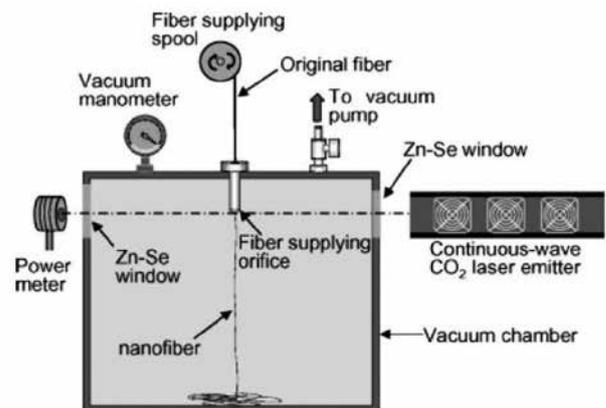


図2 炭酸ガスレーザー超音速延伸法概念図(引用文献³⁾より転載)

3. 製造技術開発

3.1 モノフィラメントでの検討

まずは小型実験機(図3)を用いて、山梨大学の実験を再現するところから検討を開始した。原糸は山梨大学と同様のポリプロピレン単原糸(モノフィラメント)を用いた。100~200 μm のモノフィラメントに炭酸ガスレーザーを照射することで、炭酸ガスレーザーが照射された部分のみが部分熔融し、モノフィラメントが延伸されてNF化する(図4)。条件の最適化検討を行い、平均繊維径が約300nmのポリプロピレンNF不織布を安定して得ることに成功した(図5)。

次に量産化を目指し、生産性の向上検討を行った。生産性を向上させるには、投入するポリプロピレンの量を増やす必要がある。そのためには、モノフィラメントを太くする方法、またはモノフィラメントの供給速度を大きくする方法の2通りが考えられる。どちらも検討したが、いずれも熔融部が不安定化することにより延伸不良が多くなり、良好なポリプロピレンNF不織布を得る事ができなかった。また、延伸不良が無くうまく繊維化した場合でも、得られたサンプルの繊維径が数 μm レベルまで太くなってしまい、NFとは言えないものであった。



図3 小型実験機

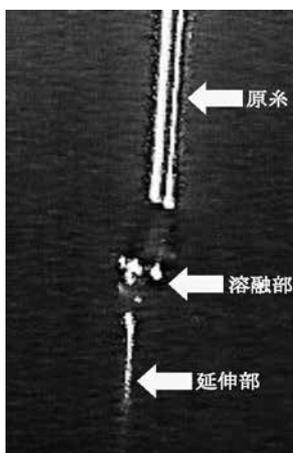


図4 モノフィラメントの延伸状態

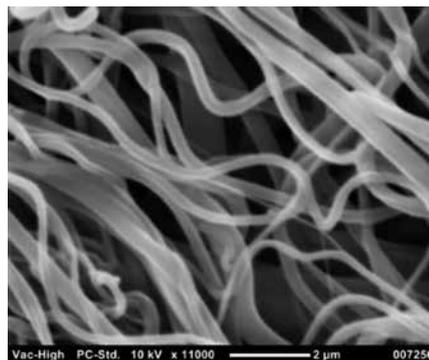


図5 ポリプロピレンNF不織布

3.2 マルチフィラメントでの検討

様々な検討を重ねる中で、細いフィラメント(20~70 μm)が大量に束ねられたポリプロピレン多原糸(マルチフィラメント, 図6)の使用を着想するに至った。マルチフィラメントを用いれば、NF化する起点が大幅に増加し、生産性を大きく向上させることができると考えた。

マルチフィラメントを用いた際の延伸状態を示す(図7)。初期の検討では、マルチフィラメントを構成する原糸同士が融着して不安定で大きな熔融部を形成し、得られたサンプルはNF化していなかった(図8)。しかし、ノズル、マルチフィラメント、レーザー等の各種条件をさらに深く検討する中で、ある特定の条件ではマルチフィラメントが高速で安定的に振動し(図9)、この時に限ってモノフィラメントを用いた場合と同等のポリプロピレンNF不織布が得られることを見出した。

通常メタルハライド光源を用いると、図9のような残像としてしか観察できなかったため、光源として高強度の緑色レーザー光を用いて振動を観察した。この方法により、振動によって1本(1束)のマルチフィラメントから複数本のNFが生成していることを確認できた(図10)。また、高速度カメラで振動状態を詳しく観察したところ、熔融部は一体化しておらず、小さな熔融部が安定的に複数共存している事が確認できた(図11)。

マルチフィラメントを用いる事により、1ノズルあたりの生産性はモノフィラメントを用いた場合の200倍以上となり、実用化するレベルに到達した。

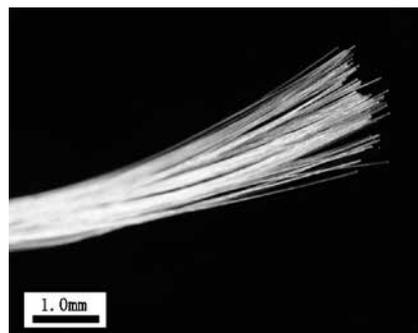


図6 ポリプロピレンマルチフィラメント

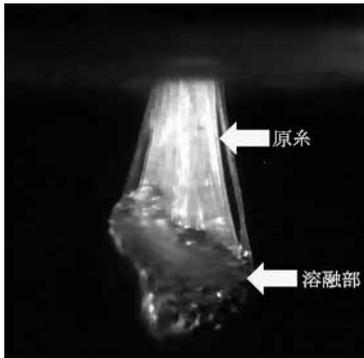


図7 マルチフィラメントの延伸状態

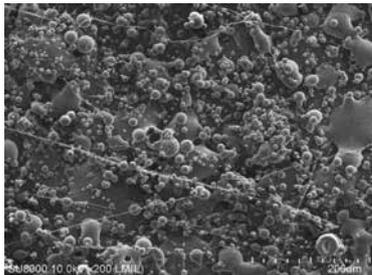


図8 初期検討時に得られたサンプル

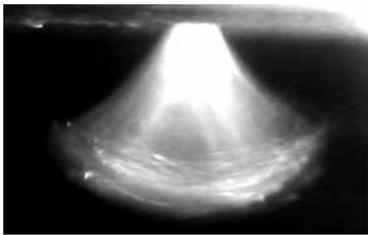


図9 マルチフィラメントの振動



図10 マルチフィラメントの振動 緑色レーザー光での観察

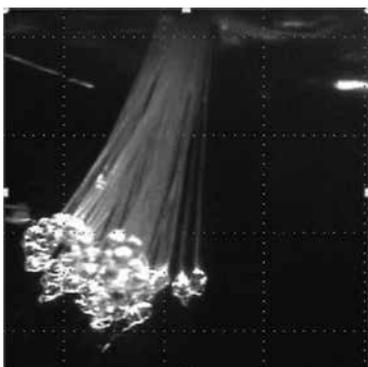


図11 マルチフィラメントの振動 高速度カメラでの観察

3.3 ポリプロピレン NF 不織布の均一性比較

マルチフィラメントから得られたポリプロピレン NF 不織布 (図 12) とモノフィラメントから得られたポリプロピレン NF 不織布 (図 13) を示す。マルチフィラメントでは1つのノズルから複数本の NF が大量に生成するとともに、マルチフィラメントの振動によって NF はランダムに吹き付けられるため、非常に均一性に優れた NF 不織布であった。一方、モノフィラメントでは1つのノズルから1本の NF ししか得られないため、偏りがあり均一性に劣る NF 不織布であった。不織布の均一性という観点でも、マルチフィラメントから作製したポリプロピレン NF 不織布が優れていた。



図12 マルチフィラメントから得られたポリプロピレン NF 不織布

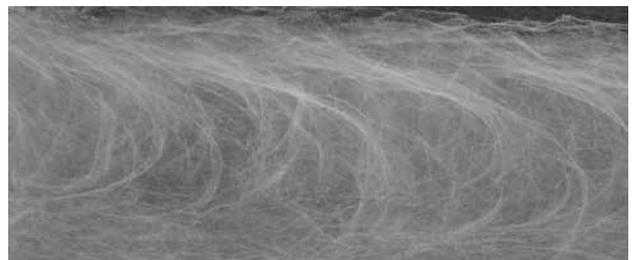


図13 モノフィラメントから得られたポリプロピレン NF 不織布

3.4 量産検討

以上に述べたとおり、マルチフィラメントを用いる事により、NF 不織布の生産性・均一性を共に大きく向上できることを見出したため、2013 年度に大型実験機を導入してスケールアップと量産検討を開始した。現在では、基材上に連続的かつ均一にポリプロピレン NF 不織布を製造できるようになっている。大型実験機でポリプロピレンマルチフィラメントを用いてポリプロピレン NF 不織布を製造している状況を示す (図 14)。また作成した 600mm 幅ロールサンプルを示す (図 15)。

現在は量産化に向けて、3列での多列運転 (マルチフィラメント 60 本×3 列=180 本) によるさらなる生産性向上、気流制御によるさらなる均一性向上、連続運転性の評価を実施している。また、これらの技術開発と並行して、大型実験機をさらにスケールアップしたパイロット装置の設計も開始しているところである。



図 14 大型実験機でのポリプロピレン NF 不織布製造状況

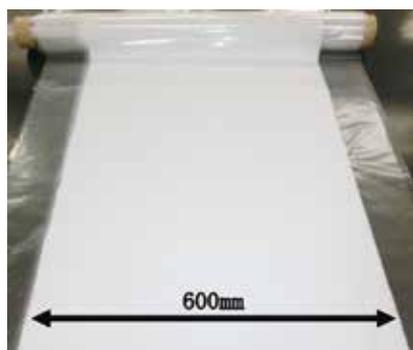


図 15 600mm 幅ロールサンプル

NF 複合不織布をセパレーターとして用い、正極を LiCoO_2 、負極を人造黒鉛、電解液を EC/DMC/ LiPF_6 とし、2032 コイン型電池を作製した。測定レート 0.25C でカットオフ電圧 4.145V の CC-CV 充電、測定レート 0.25C でカットオフ電圧 3V の CC 放電を行った。NF 複合不織布の初期充放電曲線は、微多孔フィルムとほぼ同等であった (図 17)。その後、測定レートを 0.5C に上げた充放電サイクル試験でも、微多孔フィルムとほぼ同等以上の性能を示した (図 18)。また、正極材を三元系正極、マンガン系正極とした評価も実施しているが、どちらの場合も NF 複合不織布はセパレーターとして問題なく機能している。

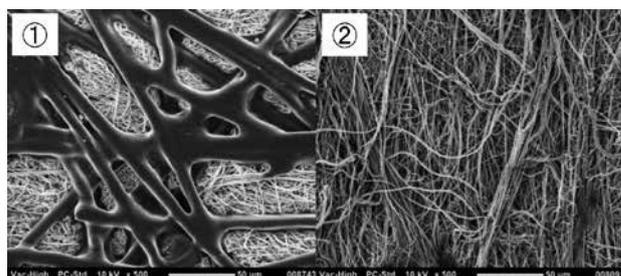


図 16 NF 複合不織布
①基材面、② NF 面

4. ポリプロピレン NF 不織布の用途開発

製造技術開発と並行して、ポリプロピレン NF 不織布の用途開発も行っている。本報告の最初でも述べたとおり、ポリプロピレン NF 不織布は、電池セパレーター、マスク、エアフィルター、リキッドフィルター、衣料分野、おむつ、吸油材、吸音材など幅広い分野への応用が期待される。現在、複数の用途開発を行っているが、本報告ではリチウムイオン二次電池用セパレーター、エアフィルター、吸音材の 3 つを紹介する。

4.1 リチウムイオン二次電池用セパレーター

リチウムイオン二次電池は車載用を中心に需要が拡大し続けており、将来的に大きな市場が期待できる。NF 不織布は繊維径が非常に小さいため、高い安全性が要求されるリチウムイオン二次電池用セパレーターとして用いる事が可能である。

以下のようにサンプル作製、電池性能評価を実施した。ポリオレフィン製の湿式不織布を基材として用い、ポリプロピレン NF ($6\text{g}/\text{m}^2$) を吹き付け、ニップをかけた上で巻き取り、NF 積層品とした。この NF 積層品を熱ラミネート加工して、NF 複合不織布を得た (図 16)。NF 複合不織布の厚みは $25\mu\text{m}$ であり、50mm 当たりの引張り強度は MD (流れ) 方向 14N、TD (垂直) 方向 5N であった。ガレ通气度は、100ml 当たりわずか 1 秒と通气抵抗が小さかった。また、現在使用されている微多孔フィルムに比べて熱収縮しにくく、耐熱性が高かった。

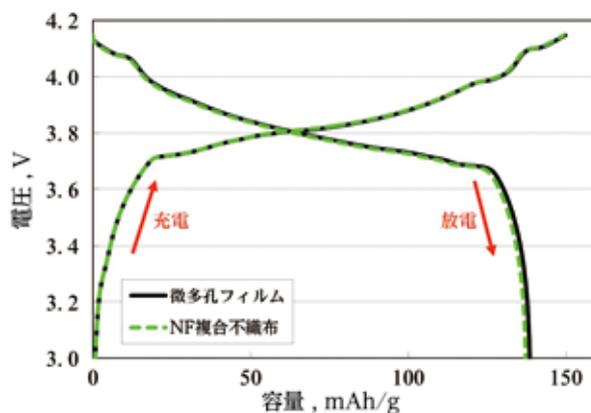


図 17 初期充放電曲線

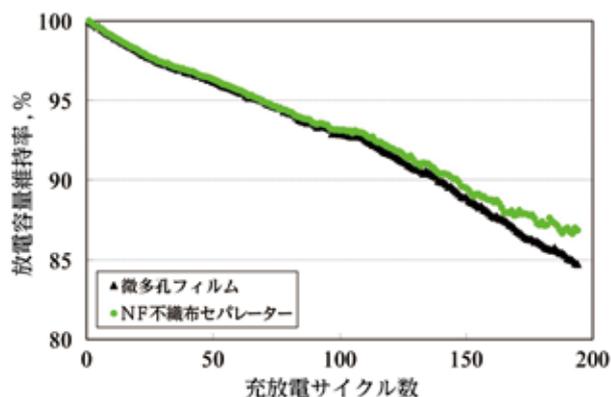


図 18 充放電サイクル試験

4.2 エアフィルター

現在 PM2.5 (主に粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 以下のもの) 等による大気汚染が問題になっているが、それらを捕集するため NF 不織布をエアフィルターとして用いる検討を行っている。NF 不織布は繊維径が非常に小さいため、微細な粒子を捕集する事が可能である。

以下のようにサンプル作製、フィルター性能評価を実施した。ポリオレフィン製の湿式不織布を基材として用い、ポリプロピレン NF を吹き付け、ニップをかけた上で巻き取り、NF 積層品とした。この NF 積層品について、ダスト粒子種として JIS11 種 (関東ローム焼成品) を用い、試験風速 5.3cm/s で捕集効率を測定した。NF 積層品は高い粒子捕集性能を示し、ポリプロピレン NF 不織布が 6g/m^2 あれば粒子径 $0.3\mu\text{m}$ のダスト微粒子を 95% 以上捕集できることが分かった (図 19)。ポリプロピレン NF 不織布にダスト微粒子が捕集されている様子を示す (図 20)。

実際のエアフィルターはフィルター濾材単体では用いず、異なる不織布を何層も重ねて用い、また、エレクトレット加工 (半永久的に電気分極を保持させ、微粒子を静電吸着させるための加工) により捕集効率を更に高めて用いる事もある。今後、ポリプロピレン NF 不織布についても、そのような実用形態での評価を実施していく予定である。

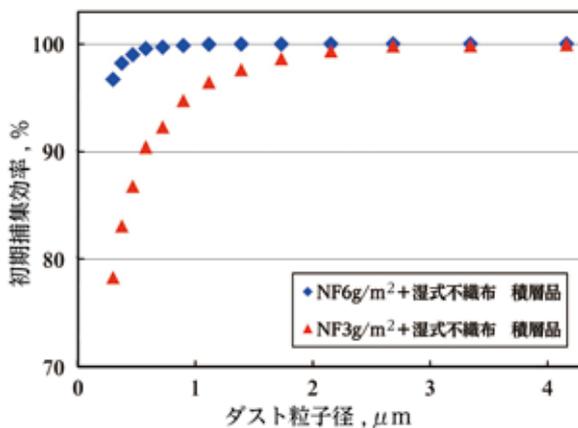


図 19 初期捕集効率測定

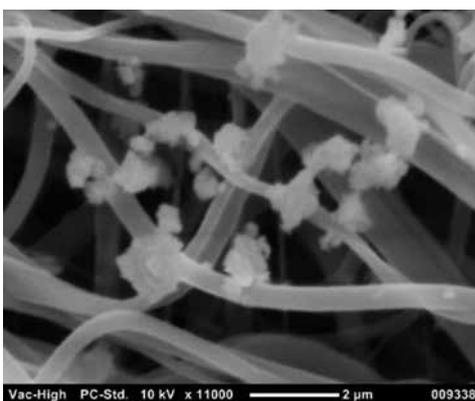


図 20 ダスト微粒子の捕集状況

4.3 吸音材

騒音を防止するための吸音材の1つとして多孔質型吸音材が知られており、グラスウール、ウレタンフォーム、フェルト等が使用されている。これらの材料に音が入射すると、周壁との摩擦や粘性抵抗および材料小繊維の振動などによって音のエネルギーの一部が熱エネルギーとして消費される⁹⁾。メルトブロー不織布は、多孔質型吸音材との積層により吸音率を向上させる効果が知られており¹⁰⁾、NF 不織布でも同等以上の効果があると考え、検討を開始した。

以下のようにサンプル作製、吸音性能評価を実施した。ポリオレフィン製の湿式不織布を基材として用い、ポリプロピレン NF (3g/m^2) を吹き付け、ニップをかけた上で巻き取り、NF 積層品とした。これをポリエステル製吸音フェルト (厚さ 10mm , かさ密度 23kg/m^3) と積層し (図 21)、音響管法により垂直入射吸音率を測定した (NF 積層品側から音を入射させた)。NF 積層品だけでは吸音率はほとんど無いに関わらず、吸音フェルトと組み合わせる事により相乗効果が生じ、吸音フェルト単独で用いた場合よりも遥かに高い吸音性能を示した (図 22)。

ポリプロピレン NF 不織布と既存の多孔質型吸音材を組み合わせれば、多孔質型吸音材の使用量を減らしても高い吸音性能を示し、薄く、軽量な新規吸音材の開発が期待できる。今後、ポリプロピレン NF 不織布の坪量や組み合わせる多孔質型吸音材の最適化などを実施していく予定である。

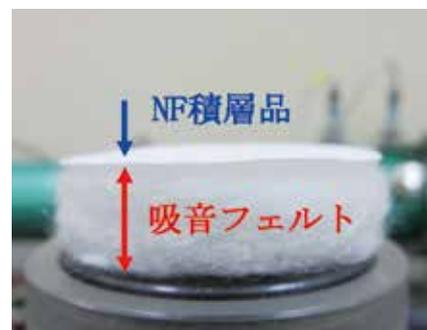


図 21 NF 積層品と吸音フェルトの積層

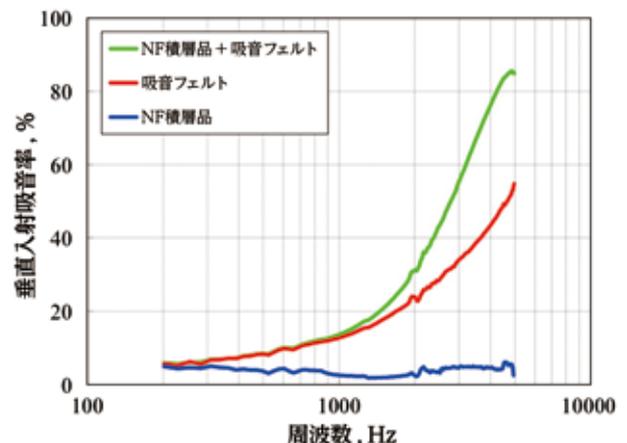


図 22 垂直入射吸音率測定

5. 今後の展開

NF 不織布は、マーケット自体、まだ立ち上がりの段階であるが、今後さまざまな用途への適用が期待できる。素材としてはまずはポリプロピレン NF 不織布の開発に成功したが、今後は他の樹脂へも展開し、材料のバリエーションを増やしていきたい。基礎実験レベルでは、マルチフィラメントを用いてポリエチレンテレフタレートNF 不織布(平均繊維径 290nm)、ナイロン NF 不織布(平均繊維径 390nm)を得られることを確認している。これら異種樹脂の NF 不織布を組み合わせ、新たな機能を持たせた複合 NF 不織布も検討する予定である。

また、開発したポリプロピレン NF 不織布と JX ANCI(株)の不織布製品とを組み合わせることで、新たな価値を付与した新規複合不織布の開発も期待できる。例えば、ポリプロピレン NF 不織布は、ワリフ[®]・CLAF[®]と熱ラミネートにより容易に複合化でき(図 23)、複合品は新たな物性を発現することを確認している。ポリプロピレン NF 不織布は、他の材料との複合化により、さまざまな新材料を生み出せる可能性を秘めている。今後の検討が楽しみである。

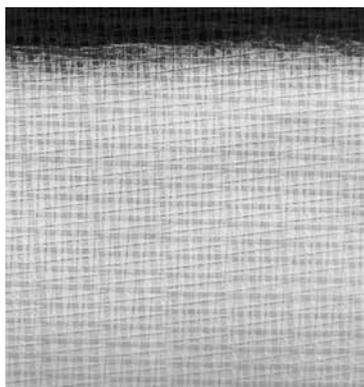


図 23 ポリプロピレンNF不織布/ワリフ[®]複合品

— 引用文献 —

- 1) 鈴木章泰 ; WEB Journal, 153, 6-12 (2014)
- 2) Suzuki A., Tanizawa K. ; Polymer, 50, 913-921 (2009)
- 3) Suzuki A., Yamada Y. ; Journal of Applied Polymer Science, 116, 1913-1919 (2010)
- 4) Suzuki A., Mikuni T.; Hasegawa T. ; Journal of Applied Polymer Science, 131, 40015(1 ~ 11) (2014)
- 5) Suzuki A., Arino K.; European Polymer Journal, 48, 1169-1176 (2012)
- 6) Suzuki A., Aoki K.; European Polymer Journal, 44, 2499-2505 (2008)
- 7) Suzuki A., Hayashi H. ; Express Polymer Letters, 7, 519-527 (2013)
- 8) Koyama H., Watanabe Y., Suzuki A. ; Journal of Applied Polymer Science, 131, 40922 (1 ~ 8) (2014)
- 9) 前川純一, 森本政之, 坂上公博 ; 建築・環境音響学 第三版, 共立出版, 2015 年, p70
- 10) 木野直樹, 大場信宏, 辻岡和則 ; 静岡県工業技術研究所研究報告, 5, 59-61 (2012 年)