

# 水溶液から作成された 耐水性 PU/ EVOH ナノファイバーのフィルター特性

山下義裕

大阪成蹊短期大学

大阪成蹊短期大学 生活デザイン学科

〒533-0007 大阪市東淀川区相川 3-10-62

## Water resistant PU / EVOH nanofiber filter made from aqueous solution

Yoshihiro Yamashita, Hajime Miyake

*Department of apparel and fashion design, Osaka Seikei College, 3-10-62 Atkawa, Higashiyodogawa, Osaka, 533-0007 Japan*

When nanofibers are used for filters, their water resistance is important. We tried to realize the water resistance of nanofibers with EVOH made from aqueous solvent. We also investigated the incorporation of polyurethane (PU) emulsion dispersed in water to improve the adhesion between the nanofibers and the nonwoven fabric of the substrate, and to improve rubber elasticity to the nanofibers themselves. There are few reports on research to produce nanofibers by electrospinning method by combining these two techniques to make the solvent as water as possible. It was possible to realize the nanofiber production of EVOH in a state close to the aqueous system which was difficult up to now by combining with PU. Since PU is excellent in adhesion and firmly adheres to the nonwoven fabric of the base material, peeling of the nanofibers from the base material does not occur, and excellent PM 2.5 particle removal is possible even with very small nanofiber basis weight. Furthermore, it was found that nanofibers can be produced even by using a coil type electrospinning apparatus for industrialization. In the future, to reduce the solution concentration of PU / EVOH to 10 wt%, it is necessary to devise measures such as increasing the hydrophilic component in the structure of PU.

### 1. イントロダクション

エレクトロスピンニング法をもちいて容易にナノファイバーを作製することが可能である。しかし多くのナノファイバーは有機溶媒にポリマーを溶解して使用するために溶媒の回収や防爆などの安全設備に多額の費用がかかるためになかなか工業化に至っていないのが現状である。そのため溶媒に水を用いることができれば溶媒回収が非常に楽になると共に防爆の心配もなくなる。多くのポ

リマーは水に解けないが混合溶媒にすることで可溶になる場合もある。例えばエチレン-ビニルアルコール共重合ポリマー (EVOH) は水に単独では溶解しないが、水とイソプロピルアルコール (IP) の混合溶媒には可溶である。この EVOH はポリビニルアルコール (PVA) と同様にナノファイバーになりやすい特徴をもつポリマーである。EVOH ナノファイバーについてのこれまでの研究[1]~[4]では混合溶媒の水と IP の比率は IP の方が多い場合のみが報告されているが、水の方が多数の割合の混合比からのエレクトロスピンニングが重要である。

さらに水に溶かすのではなく、水の中にナノサイズの粒子として分散させたエマルジョンをエレクトロスピンニング法でナノファイバー化することも重要である。

ナノファイバーをフィルターに用いる場合にはその耐水性が大切である。ナノファイバーの耐水性は水系溶媒から作製した EVOH で実現させることを試みた。そしてナノファイバーと基材の不織布との接着性を向上させ、ナノファイバー自身に弾力性を付与するために水に分散させたポリウレタン (PU) エマルジョンの複合化も検討した。本研究ではこの二つのテクニックを組み合わせることで溶媒を出来るだけ水系にしてエレクトロスピンニング法によりナノファイバーを作製することを試みた。

## 2. 実験

### 2.1 水溶性ポリウレタン (PU)

水溶性ポリウレタンは第一工業製薬のスーパーフレックス 460 を用いた[5]。このポリウレタンは以下のように作られている。まず 1,5-ペンタンジオールとアジピン酸からなる分子量約 1000 のポリカーボネートポリオールとイソホロンジイソシアネートに加えて親水性成分としてジメチロールプロピオン酸の 3 成分からなる。代表的な仕込み量と時間は

ポリカーボネートポリオール 165phr  
 イソホロンジイソシアネート 120.8phr  
 ジメチロールプロピオン酸 13.4phr

反応時間 90°C, 60 分

である。これを 20°Cの水 390phr にトリエチルアミン 10.1phr を溶解させた中に、上記で合成し 60°Cに保たれたポリウレタンをホモキサーで混合攪拌させてエマルジョンが作製された。ポリウレタン中のジメチロールプロピオン酸に付いているカルボニル基が水中で電離して酸性を示し、それとトリエチルアミンがアニオンタイプのカルボン酸トリエチルアミン塩を作ることによって自己乳化型

のエマルジョンになる。このポリウレタンは末端がイソシアネートであり、さらにエチレンジアミン 15phr と水 60phr からなる溶液を加えてイソシアネートとアミンのウレア結合によりポリウレタンは鎖延長される。エマルジョンのポリウレタンの重量はおよそ 40wt%である。得られたポリウレタンの粒子径はおよそ 40nm である。

### 2.2 EVOH

エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVOH) は日本シーマ株のエアソルブ#10 を用いた。溶液濃度は 10wt%であり、溶媒は重量比で水：イソプロピルアルコール (IP) =50:50 である。

### 2.3 PU と EVOH の配合

エレクトロスピンニングナノファイバーの作製には PU 溶液と EVOH 溶液を同量比で用いた。EVOH は水と IP の混合溶媒しか溶けない。一方、PU エマルジョンはアルコール中には分散しない。PU と EVOH を同重量で混合した溶液では PU:EVOH:水:IP=2:0.5:5.25:2.25 となり混合時のポリマー溶液の濃度は 25wt%である。

### 2.4 エレクトロスピンニング

ナノファイバーの作製はカトーテック株製のシリンジタイプエレクトロスピンニング装置 NEU ならびに製造向けのノズルを使わない大量生産用コイル型ナノファイバー製造装置 (Fig. 1) を用いた。NEU ではシリンジ径 18G、ノズル先端とターゲット間距離 10cm、印加電圧 10kV である。コイル型はノズル先端とターゲット間距離 15cm、印加電圧 30kV で行った。

ナノファイバーの基材として目付重量 30g/m<sup>2</sup> の不織布 (シンワスパンボンド) を用いた。この不織布は目が粗いために PM2.5 粒子がほぼ 100%通過する。不織布は帯電防止剤 (花王エレクトロストッパーAC) を 50 倍にエタノールで希釈してスプレーし乾燥処理した。ナノファイバーの目付は

重量が  $0.5\text{g}/\text{m}^2$  になるようにスピニング時間を調整した。また圧力損失とフィルター性能を検討す

るため、エレクトロスピンニング時間を変化させて目付重量の異なるサンプルを作製した。

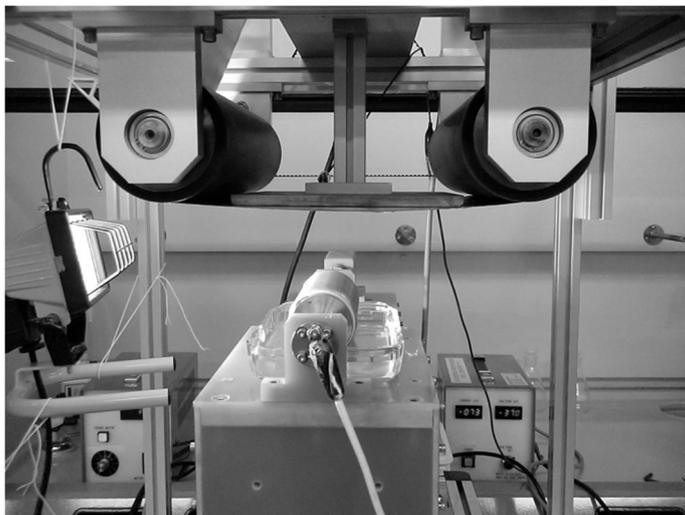


Fig. 1 Coil type electrospinning device for mass production

## 2.5 フィルター特性

フィルター特性は高知県紙産業技術センターのフィルター性能試験機を用いた (Fig. 2)。測定粉

体は関東ロームに広く分布する火山灰土壌から採取した JIS11 種 ( $1\sim 8\mu\text{m}$  粒径) を用いた。



Fig. 2 Filter performance evaluation device (Kochi prefecture paper industrial technology center)

### 3. 結果と考察

#### 3.1 ナノファイバーの耐水性

ニードルを用いて作製されたナノファイバーの写真を Fig. 3(a)に示す。平均繊維径は  $300\text{nm} \pm$

$50\text{nm}$  だった。繊維径は PVA を用いて同様の条件で作製した場合は  $150\text{nm} \pm 50\text{nm}$  であったのでその倍の太さである。この原因は溶液濃度が高いことによる。

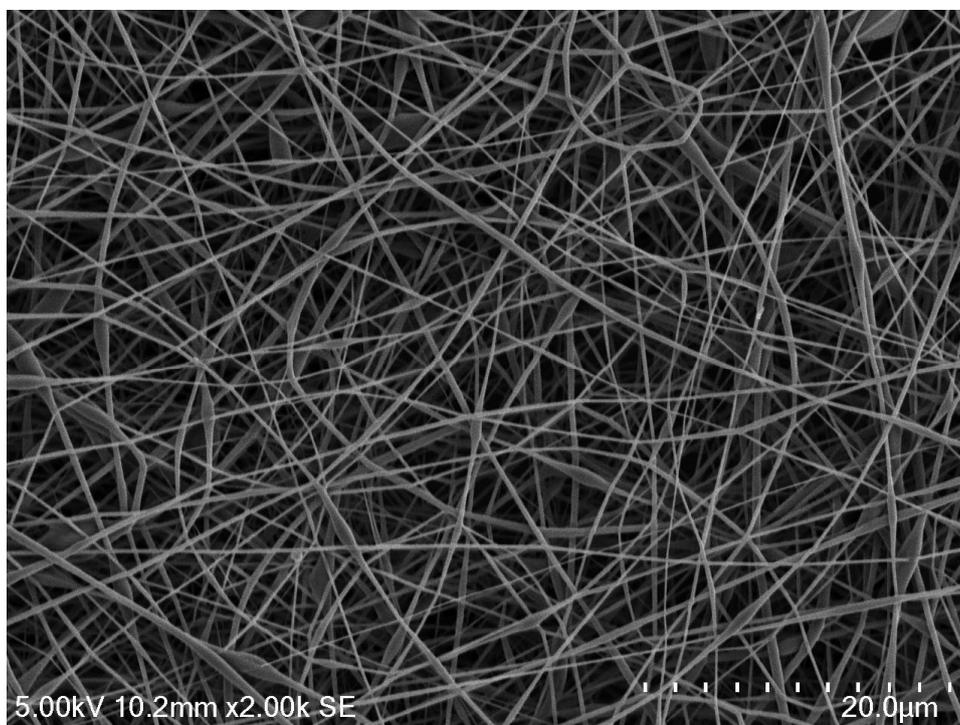


Fig. 3(a) As-spun PU/EVOH nanofiber

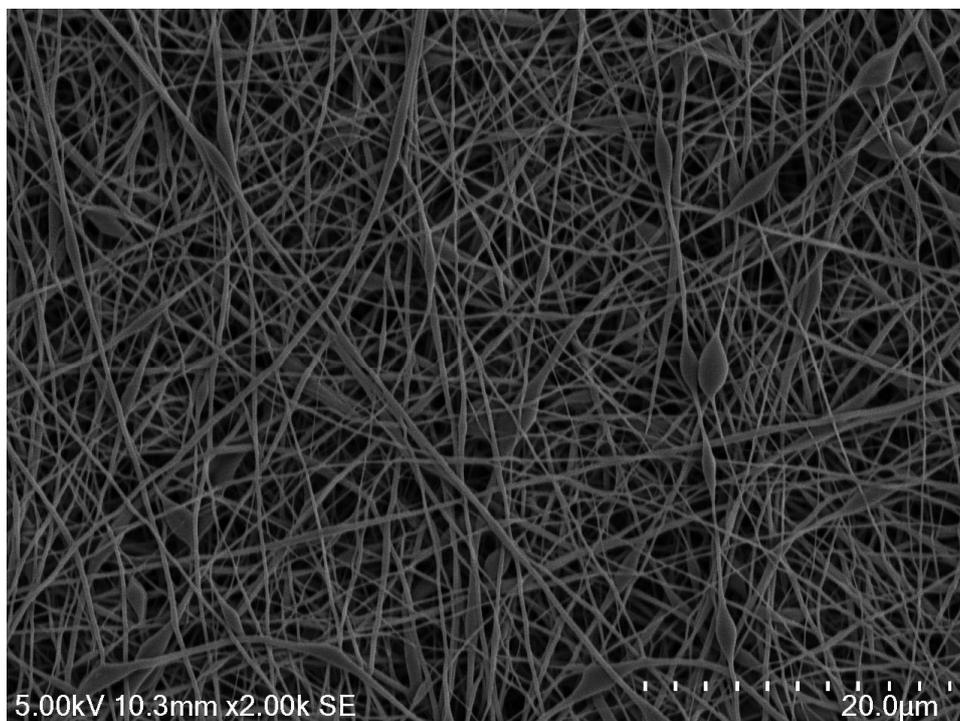


Fig. 3(b) PU/EVOH nanofibers immersed in water at 25 ° C for 24 hours

PU/PVA 系の場合は溶媒は水のみであるため、溶液濃度を 10wt% に希釈することが可能であるが、PU/EVOH 系では水だけで希釈すると EVOH が析出し、逆に水/IP の混合溶媒で希釈すると今度は PU が凝集し急激に粘度が上昇した。そのためポリウレタンの重合時のジメチロールプロピオン酸とトリエチルアミンの配合量を増やす対応や IP のようなアルコール中でも自己乳化型の塩を作ることができる分子の組み合わせを探る必要がある。

ナノファイバーを 25°C の純水に 24 時間浸漬させた後の写真を Fig. 3(b) に示す。その結果と、24 時間の浸漬でもナノファイバーの膨潤は見られず、繊維径は  $200\text{nm} \pm 100\text{nm}$  だった。繊維径が細くなったのはナノファイバーの比表面積が大きいため、一部のポリマーが溶け出したことによる。しかし PU と EVOH の溶出はわずかであり、また膨潤することはなかった。このことからこのナノファイバーが衛生用マスクやエアコンなどのフィルターとしての用途が可能であることがわかった。

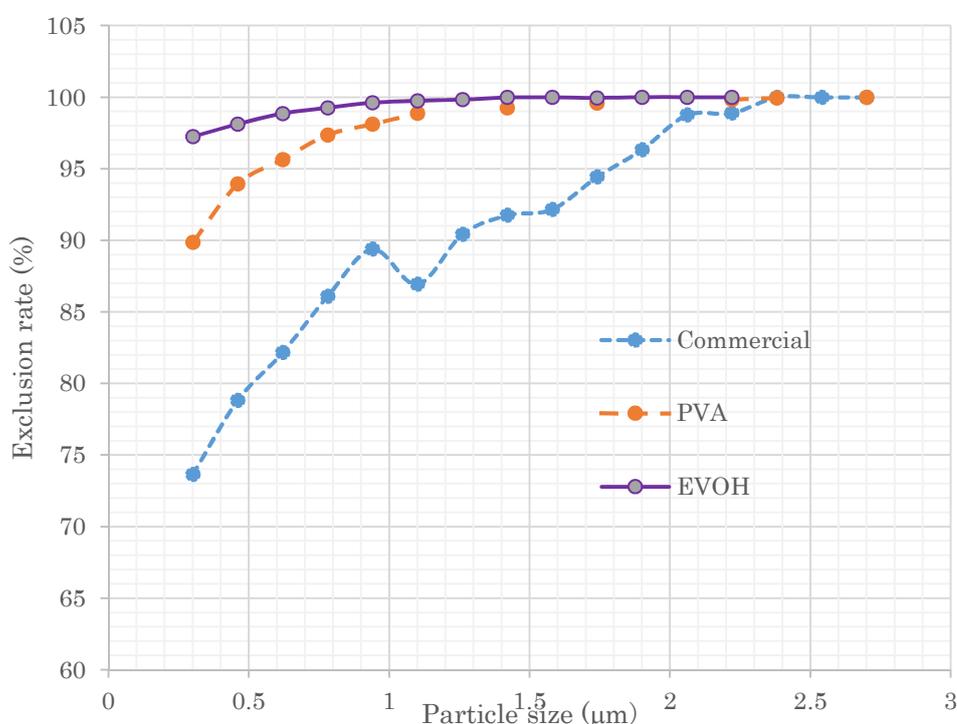


Fig.4 Comparison of performance of nanofiber filters

Commercial: 3 layers of commercial nonwoven

PVA: PU/PVA aqueous solution supported by nonwoven

EVOH: PU/EVOH water & IP solution supported by nonwoven

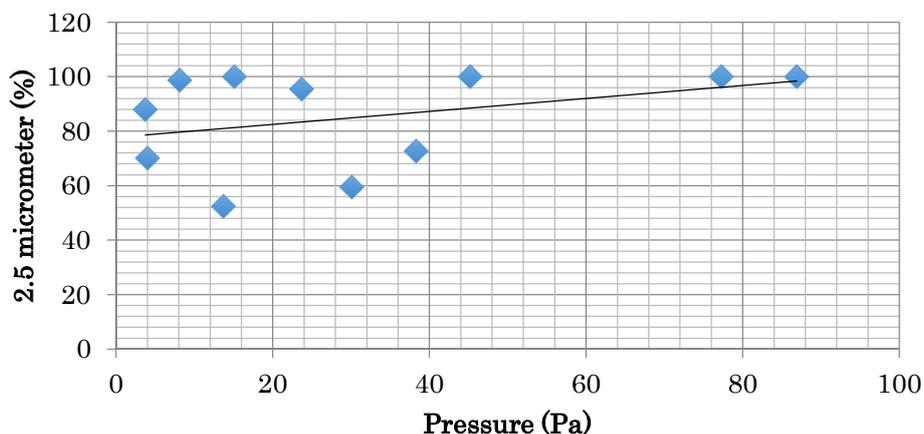
### 3.2 PU/EVOH ナノファイバーのフィルター性能

市販の 3 層マスク、目付重量を  $0.5\text{g}/\text{m}^2$  になるようにして作製されたナノファイバー不織布について PU/EVOH、比較のための PU/PVA のフィルター特性の結果を Fig.4 に示す。基材に用いた不織布は  $\text{PM}_{2.5}$  粒子がほぼ 100% 通過するためこの

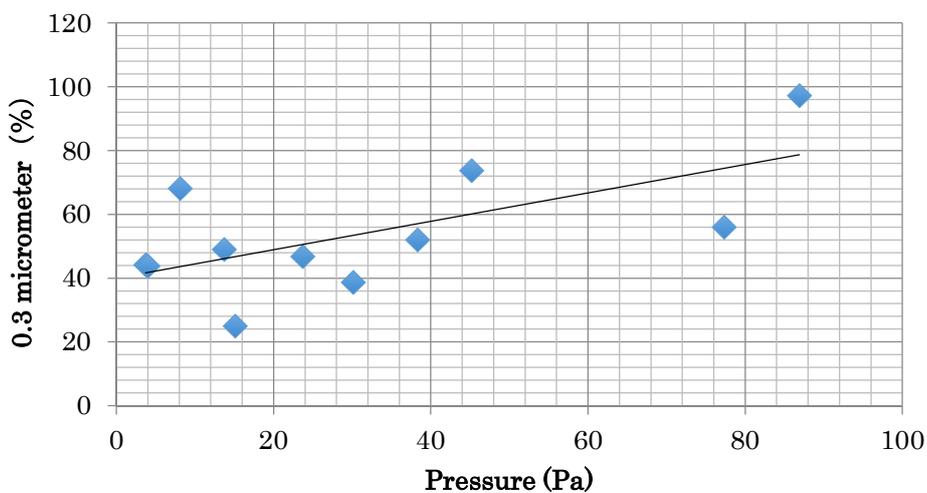
測定装置では測定ができないレベルであるため、基材の補正はしていない。 $\text{PM}_{2.5}$  に関しては全てのフィルターが 99% 以上の除去効率だった。 $\text{PM}_{0.3}$  については市販マスクが 74%、PU/PVA フィルター 89.9%、PU/EVOH フィルターは 97.2% だった。

PU/EVOH と PU/PVA の違いは PU/EVOH の方が繊維径が太いために隙間が狭いことによると考えられる。花粉対策のフィルターは PM2.5 対応品 (粒子径 2.5 $\mu$ m) で 99%以上の除去率は市販品でも PU/EVOH でも達成可能である。しかし

PM0.3(粒子径 0.3 $\mu$ m)のウイルスの除去は市販マスクのフィルターでは 75%であるのに対して PU/EVOH は 97.5%の除去率であり、耐水性のあるマスクとしては十分な性能であると推測される。



(a) PM 2.5 (2.5 micrometer) Particle removal rate



(b) PM 0.3 (0.3 micrometer) Particle removal rate

Fig.5 Relation between pressure loss of nanofiber filter and particle size that can be decimated.

### 3.3 ナノファイバーフィルターの圧力損失

ナノファイバーの目付重量を変化させた場合の結果を Fig. 5(a), (b)に示す。ナノファイバーのス

ピング時間が短いほど単位面積当たりのナノファイバーの量は少なくなり、それに比例して圧力損失は低下するが、フィルター性能も低下する。

ノズルタイプの NEU 装置ではノズルが 1 本であり、基材をローラーに固定して回転させ、ノズル部分もトラバースさせてできる限り均一にナノファイバーをスピニングできるようになっているが、ナノファイバーの疎密が存在することがわかる。非常に均一にナノファイバーがスピニングされていれば PM<sub>2.5</sub> サイズの粒子の除去は非常に低圧損の 10Pa 以下でも可能になる (Fig. 5(a))。この

時のサンプルの目付重量はおおよそ 0.05g/m<sup>2</sup> 以下である。一方、PM<sub>0.3</sub> サイズの粒子の除去には目付重量 0.5g/m<sup>2</sup> が必要であり、その場合の圧力損失はおおよそ 90Pa である (Fig. 5(b))。これは人間が息苦しさを感じるか感じないギリギリの限界である。今後は PM<sub>0.3</sub> サイズの粒子除去率 90% で圧力損失 70Pa が一つの目標値となる。

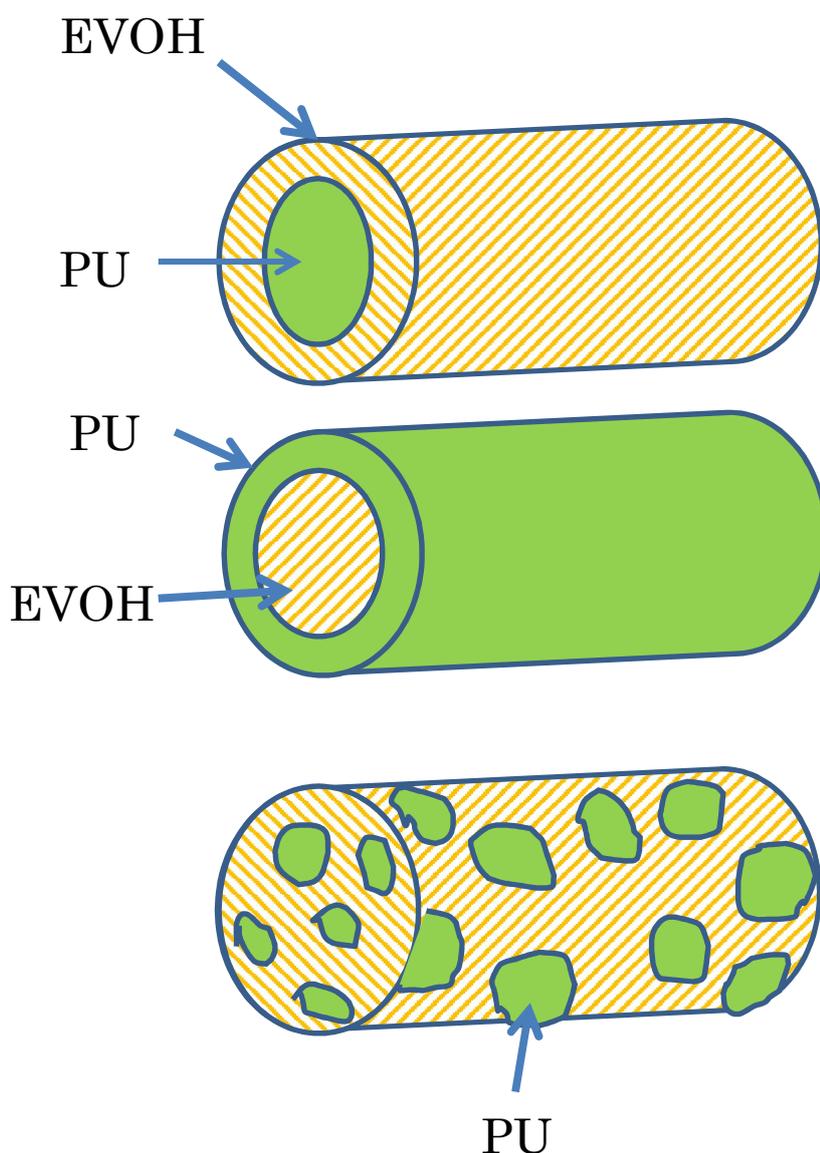


Fig.6 Schematic diagram of phase separation structure of PU / EVOH nanofiber

### 3.4 ナノファイバーにおける相分離構造

PU と EVOH がどのような構造でナノファイバ

ーを形成しているのかの模式図を Fig. 6 に示す。

混合比から考えれば PU:EVOH=4:1 であり、PU

が海相、EVOH が島相のポリマーブレンドの形が一般的である。しかし PU はエマルジョンでしか水中に存在していない。また PU はハードセグメントのウレタンウレア結合部が擬似架橋点となり分子鎖同士を架橋して丸まった球形状態がナノファイバー中でも維持されていると考えるのが無難である。すると PU が島相でその隙間を埋めるよ

### 3.5 製造装置でのナノファイバー

コイル型装置を用いて不織布基材の上へのナノファイバーのスピニングを検討した。ナノファイバーは不織布の上に 1 回だけスピニングされたため、その目付は  $0.05\text{g/m}^2$  以下であった。ナノファイバーがネット構造で形成される傾向は PU/PVA

うに海相として EVOH が存在していると考えるのが妥当である。さらに PU/EVOH の非常に高い耐水性から、EVOH が外側、PU が内側の芯鞘構造を取っていると考えることも可能である。今後はそれぞれのポリマーの表面張力や親水性などから発現される詳細な構造解析が必要となる。

と同じであった (Fig. 7)。このナノファイバーフィルターの PM<sub>2.5</sub> 除去率は 85%、PM<sub>0.3</sub> は 40% であった。これは溶液濃度 25wt% がコイルエレクトロスピングには高すぎてコイル先端から紡糸される吐出量が少ないことが原因であり、溶液濃度の調整が実用化の課題である。

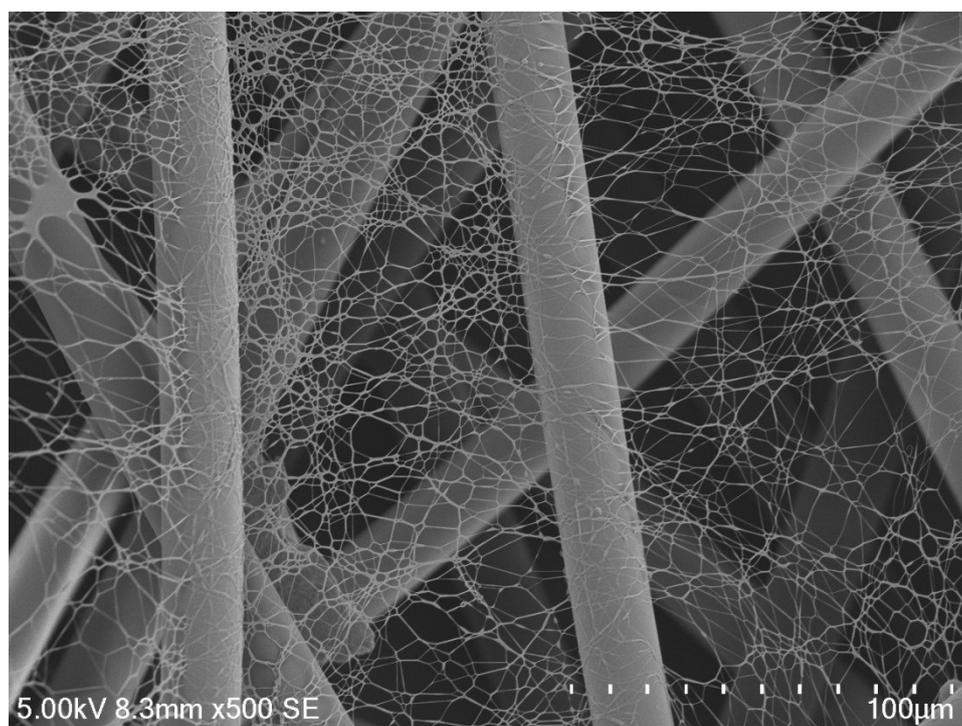


Fig. 7 Nanofiber made with coil type electrospinning device

## 4. 結論

これまで困難であった水系に近い状態での EVOH のナノファイバー作製を PU との組み合わせることにより実現することができた。PU は接着性に優れているために基材の不織布にしっかりと接着し、基材からのナノファイバーのはく離が

起こらず、またごく少ないナノファイバーの目付け量でも良好な PM<sub>2.5</sub> 粒子の除去性能を示した。さらに工業化のためにコイル型のエレクトロスピング装置を用いてもナノファイバーを作製することがわかった。今後は 25wt% である PU/EVOH の溶液濃度を 10wt% まで低くするため

に、PU の構造に親水成分を増やすなどの工夫が必要である。

### Acknowledgements

本研究は第二回ポリウレタン国際技術振興財団研究助成を受けたものです。

### Reference

[1] Koki Namekawa, Makoto Tokoro Schreiber, Takao Aoyagi and Mitsuhiro Ebara, *Biomater. Sci.*, 2014, 2,

674-679

[2] A Wang, C Xu, C Zhang, Y Gan, B Wang, *Journal of Nanomaterials*, 2015, Article ID 418932, 8 pages

[3] Naoki Shimada, Hideaki Tsutsumi, Koji Nakane, Takashi Ogihara, Nobuo Ogata, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 2998–3004 (2010)

[4] Dandan Xu, Keying Zhu, Xiaoting Zheng, and Ru Xiao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2015, 54 (27), pp 6836–6844

[5] JP 2015-168713 A