

ナノファイバー不織布の耐水性及び耐洗濯性の向上に関する研究

生活資材開発課 吉田 巧、 ものづくり研究開発センター 成瀬大輔*1

1. 緒言

ナノファイバー(NF)不織布は透湿防水性を有し、その従来の材料にはない優れた透湿性から、アウトドアウェア等への応用が期待されている。しかしながら、NFに界面活性剤が付着するとその防水性能が低下するという欠点がある。この欠点は生地を洗濯した場合、生地上にわずかに残留した洗剤成分による耐水性の低下に繋がることが予想される。また、エレクトロスピンニング法等で製造したNF不織布は、その製造方法に起因して、得られる生地の部位によって耐水度にむらが生じ、その程度がひどい部位では十分な耐水度を得られないことがある。これは、特に負荷のかかる間接部などでは重大な欠点となる恐れがある。そこで本研究では、NF不織布に撥水撥油剤を添加することによって、NFへの界面活性剤の付着を防ぎ、耐水性と耐洗濯性を向上させ、これらの問題の改善を目指した。

2. 実験方法

2.1 NF不織布の製造

市販のポリフッ化ビニリデン(PVDF)または合成したポリウレタン(PU)²を有機溶剤に溶解して樹脂溶液を調整し、シングルノズルのエレクトロスピンニング装置または有効幅30cm、紡糸ノズル14本(7本/列×2)のマルチノズルのエレクトロスピンニング装置を用いてそのNF不織布を製造した。

2.2 NF不織布の漏水性評価試験

4cm×φ3cmの円筒形ガラス管の片端をNF不織布で覆い、1mg/mL(pH10.1)の石けん水15mLをそのガラス管に入れ、液滴が落下し始めるまでの時間を計測した(Fig. 1)。石けんはミヨシM石けん(ミヨシ石鹼(株)製)を用いた。



Fig. 1 NF不織布の漏水性評価試験

2.3 NF不織布の接触角の測定

接触角測定装置(協和界面科学(株)製、型式CA-X)で、蒸留水による $\theta/2$ 法を用いてNF不織布の見かけの接触角を測定した。

3. 実験結果および考察

まず、PVDFを原料樹脂として、シングルノズルのエレクトロスピンニング装置を用いて、撥水撥油剤をそれぞれ10wt%または20wt%含有したNF不織布を製造した。得られた不織布に対して、石けん水を用いた漏水試験を実施したところ、漏水が発生するまでの時間(以下、耐水時間)がブランクのNF不織布よりも延長し、その延長時間は含有量20wt%のほうがより長かった(Entry 1-3)。

Table 1 NF不織布の漏水性評価試験結果

Entry	樹脂	紡糸装置	膜厚(μm)	撥水撥油剤(wt%)	平均繊維径(nm)	接触角(°C)	耐水時間
1	PVDF	シングル	18	—	450	141.0	2分31秒
2	PVDF	シングル	25	10	—	141.2	4分19秒
3	PVDF	シングル	35	20	—	146.4	18分1秒
4	PVDF	マルチ	15	—	727	—	26秒
5	PVDF	マルチ	25	—	—	—	45秒
6	PVDF	マルチ	35	—	—	—	1分17秒
7	PU	シングル	25	—	300	58.6	3秒
8	PU	シングル	23	10	300	133.1	1分52秒

しかしながら、撥水撥油剤を添加したNF不織布(Entry 2-3)のほうが添加していないNF不織布(Entry 1)よりも膜厚が大きいため、この試験に関する厚みの影響の調査が必要となった。そこで、膜厚の制御が比較的容易なマルチノズル式エレクトロスピンニング装置を用いて製造した撥水撥油剤を含有していない、膜厚がそれぞれ15μm、25μm、35μmのPVDF-NF不織布に対してこの漏水試験を実施した。その結果、より厚いNF不織布のほうが漏水発生までの時間が長いことがわかった(Entry 4-5)。そして、膜厚25μm、撥水撥油剤添加量10wt%の不織布(Entry 2)から膜厚35μm、撥水撥油剤添加量20wt%の不織布(Entry 3)への耐水時間の延長の程度と膜厚25μmの不織布(Entry 5)から膜厚35μmの不織布(Entry 6)への耐水時間の延長の程度を比較すると、前者の延長の程度が大きいたことがわかり、NFに添加された撥水撥油剤の効果によって耐水時間が延長したと推定できる。

しかしながら、シングルノズル装置で製造した撥水撥油剤が添加されていないNF不織布(Entry 1)とマルチノズル装置で製造した撥水撥油剤が添加されていないNF不織布(Entry 4)の耐水時間を見ると膜厚の差がほとんど

*1 現 第一編物(株)

ないにもかかわらず後者の方が大幅に短い。ここで、これらの不織布の繊維径を電子顕微鏡(日本電子(株)製、型式 JSM-6610LA)を用いて調べると、シングルノズル装置で製造した不織布のほうがマルチノズル装置で製造した不織布よりも平均繊維径がより細いことがわかった(Fig. 2)。

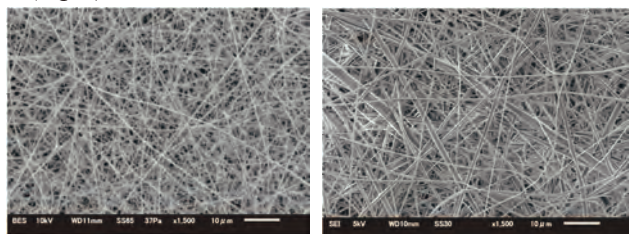


Fig. 2 NF 不織布の SEM 写真(左:Entry 1 右:Entry 4)

この繊維径の差は、不織布の繊維の積層状態に影響を与え、より繊維径が太いほうが不織布中の空隙がより大きくなる。このより大きな空隙が耐水時間に影響を与え、マルチノズル装置で製造した不織布の耐水時間をより短くしたと推定できる。したがって、より正確な漏水性の比較試験を行なうためには繊維径及び膜厚をそれぞれの試料間で等しくなるよう制御する必要がある。

そこで、前述のパラメータを制御しやすい当センターで合成した PU を原料樹脂として、シングルノズル式エレクトロスピンニング装置を用いて、膜厚と繊維径がそれぞれの試料間で等しくなるよう調整し、撥水撥油剤を 10 wt% 含有した NF 不織布を製造した。この得られた PU-NF 不織布に対して電子顕微鏡付属のエネルギー分散型 X 線分析装置で元素分析を行なったところ、原料樹脂には含まれていない撥水撥油剤由来の元素が検出され、NF 不織布に撥水撥油剤が含有されていることを確認した。この製造した NF 不織布に対して、石けん水を用いた漏水試験を実施したところ、漏水が発生するまでの時間が大幅に延長することが確認でき、これは撥水撥油剤の NF 不織布への界面活性剤水溶液の透過に対する有効性を示す結果である(Entry 7-8)。

キーワード：ナノファイバー、エレクトロスピンニング、撥水撥油剤

最後に、これらの製造した NF 不織布に対して、蒸留水を滴下して見掛けの接触角を測定したところ、PVDF-NF 不織布においてはわずかに接触角の増加が見られ(Entry 1-3)、PU-NF 不織布においては大幅な接触角の増加が見られた(Entry 7-8)。ここで、PVDF の接触角の増加の程度が低いのは PVDF 中のフッ素原子に由来する低い分子間凝集力と低い表面エネルギーによる PVDF 樹脂の元来の水に対する濡れにくさに由来すると考えられる³⁾。この撥水性の増加は、撥水撥油剤の添加が NF 不織布への後天的な撥水性の付与を可能とすることを示している。また、本研究における方法で付与された撥水性は、繊維中に保持された撥水撥油剤に由来するため、撥水スプレー等による付与に比べて効果の持続性が高いと考えられる。

今後は、量産試験機を用いて撥水撥油剤が添加された NF 不織布を製造し、JIS 法に則った耐水度試験を実施する予定である。

4. 結言

PVDF または PU を原料樹脂として、撥水撥油剤を含有した NF 不織布をエレクトロスピンニング法を用いて製造することができた。その製造した NF 不織布に対して、石けん水を用いた漏水試験を実施したところ、PU-NF 不織布及び PVDF-NF 不織布ともに漏水が発生するまでの時間が延長した。また、これらの NF 不織布の接触角を調査したところ、撥水性の向上も見られた。

参考文献

- 1) 金丸亮二:富山県工業技術センター研究報告, **26** (2012) 77
- 2) 吉田巧:富山県産業技術研究開発センター研究報告, **32** (2018) 60-61
- 3) 実用プラスチック辞典編集委員会: 実用プラスチック辞典 材料編, **4** (1998) 415

Research on Improvement of Water and Washing Resistance of Nanofiber Non-woven Fabric

Life Materials Development Section; Takumi YOSHIDA

Monozukuri Research and Development Center; Daisuke NARUSE*1

A nanofiber non-woven fabric containing a water and oil repellent agent could be produced by electrospinning method using PVDF or PU as a raw material resin. When a water leakage test using soapy water for the obtained nanofiber nonwoven fabric, the time until the water leakage occurred was extended. Moreover, when the contact angle of these nanofiber non-woven fabrics was investigated the water-repellent improvement was also seen.