マスク用エアフィルタの高性能化と評価技術に関する研究

マスク用エアフィルタの高性能化と評価技術に関する研究

湯浅　久史

平成 27 年 7 月

博　士　論　文

マスク用エアフィルタの高性能化と評価技術に関する研究

金沢大学大学院自然科学研究科
物質科学専攻
生産プロセス講座

学籍番号　1223132010
氏名　湯浅　久史
主任指導教員　大谷吉生教授
平成 27 年 7 月 3 日

目　次

第1章　　序論

1-1　　はじめに

空気中には様々な大きさや組成をもつ粒子が存在し、我々の健康に大きな影響を与えている。大気粒子の組成や粒度分布は Fig.1-1 で示したように、その生成起源によって、①気中の蒸気からの核生成により発生する 0.1μm 以下の超微粒子（核生成モード）、②蒸気の凝縮や超微粒子が凝集成長した 0.1～1μm 程度の微粒子（蓄積モード）、そして、③風で巻き上げられた土壌のような 1～数 10μm 程度の粗大粒子（粗大粒子モード）の 3 つの分布に分けられる[1]。大気微粒子の濃度は一般に市街地域で 10^4 個/cm^3 程度、非市街化域で 10^3 個/cm^3 程度であるとされており、仮に人の分時呼吸量を 10 L/min とすると、1 時間当り 600 億個もの微粒子を吸入して生活していることになる。Dockery *et al.* [2]は、米国 6 都市の浮遊粒子状物質（SPM）の濃度と呼吸器循環器系の死亡率について 8000 人の市民を 15 年間にわたり追跡調査し、$PM_{2.5}$（空気力学的相当径 2.5μm 以下の SPM）濃度と死亡率には正の相関があることを示した。さらに、労働

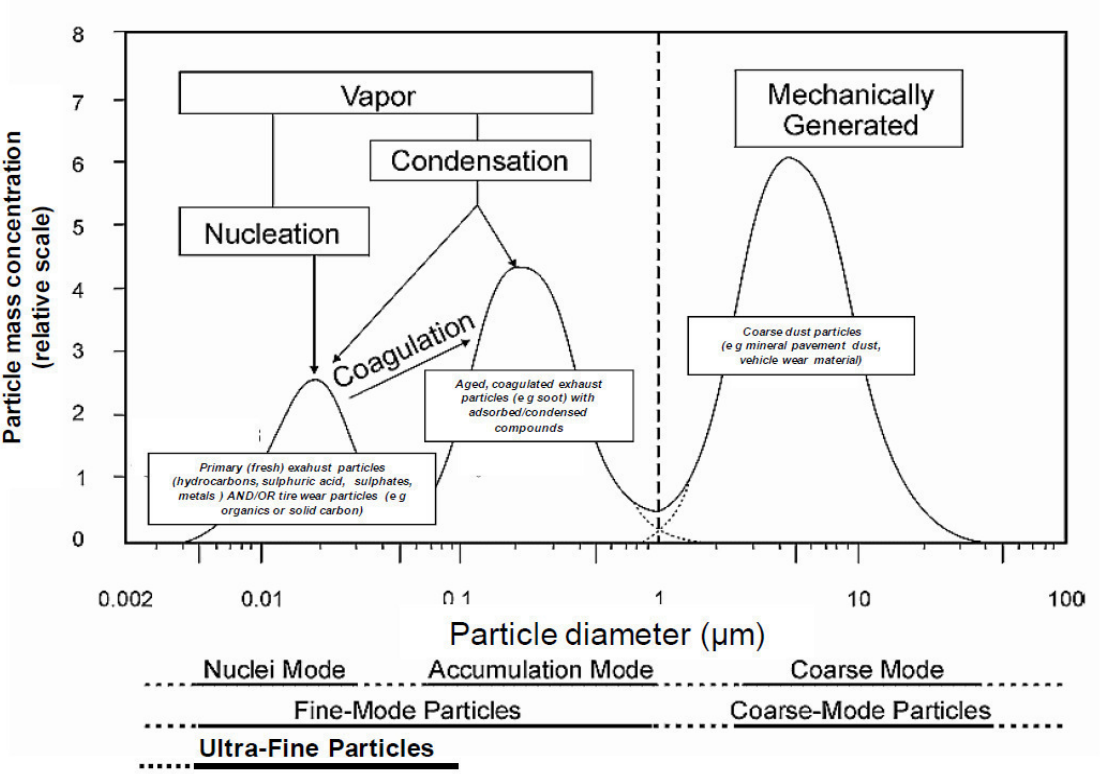


Fig. 1-1　Typical particle size fractionation, formation/transformation processes for ambient aerosols in general from Baron and Willeke (2001) [1]

環境においては、大気粒子とは比べものにならないほど高濃度の有害な微粒子に暴露される作業が多く存在する。厚生労働省が健康障害を引き起こす可能性のある粉じん作業として定めた作業[3]は、アーク溶接、ずい道工事、石綿除去作業など多岐にわたり、日本では数万人が粉じん作業に従事している。このような環境では、大きさ、濃度、幾何学的形状、化学的特性及び生体有害性が異なる様々な粒子が発生しており、これらの吸入暴露による職業性疾患が現在においても課題となっている[4]。

国際放射線防護委員会（ICRP）は、成人の通常呼吸によって吸入される粒子の呼吸器官内への沈着率を試算した[5]。これによると、粒子が沈着する部位は粒子径によって大きく異なり、10 μm 程度の粗大粒子は吸入されないか、胸外部にほとんどが沈着するため重篤な健康障害を引き起こす要因にはならない。一方で、粒子径が数 μm 以下になると気管支から肺胞に到達しその約 40%が沈着する。気管支に沈着した粒子は粘膜繊毛運動により比較的容易に体外へ排出されるが、肺胞に沈着した微粒子の排出速度は気管支に比べて遅い。肺胞に沈着した粒子はマクロファージにより貪食され、リンパ管を通して排泄される。しかし、沈着した微粒子の量が多い場合や石綿のように残留性が高い物質は長期間肺胞内に留まることで肺細胞の線維化などを引き起こし、肺気腫や肺がん、じん肺など様々な病気を発症させる要因になると考えられている。微粒子の大きさが 100 nm 以下になると、ブラウン拡散の影響により上部気道に多くの粒子が沈着し、肺胞に達する割合は低下する。ただし最近の研究[6]において、肺胞に達したナノ粒子が肺胞に沈着せずに直接血中に入り、体内の臓器に蓄積される。さらに、吸入されたナノ粒子が鼻腔内の感覚神経を通じて脳に到達し、人体に悪影響を及ぼす可能性が示唆されている。現在、1 次粒子径が 100 nm 以下の超微粒子を利用した製品市場が急速に拡大しており、これらの製造に関わる作業者や製品の使用者へのナノ粒子の吸入暴露による健康影響が懸念されている。

有害粒子の吸入暴露による健康障害リスクは次式のような関係にあり、リスクを軽減するにはいずれかのパラメータを減らすことが有効である。

（リスク）＝（毒性）×（暴露濃度）×（時間）

呼吸用保護具（防じんマスク）は有害なエアロゾルの吸入による健康障害リスクを低減する目的で、前述した溶接作業、石綿除去作業など人体への有害性が高い粒子に暴露される作業環境で用いられる。さらに近年では、$PM_{2.5}$ による大気環境汚染問題や強毒性新型インフルエンザウィルスのパンデミックの懸念などから、一般市場においても N95 マスクと呼ばれる米国政府が性能認証した高性能な商品が広く普及し、マスクによる吸入防護の有効性についての関心が急速に高まっている。マスクは装着者の呼吸に

より、空気中の有害物質をフィルタでろ過した清浄空気を吸入する機構である。したがって、マスクの防護性能には、先述した気中の「粒子サイズ」とともに「フィルタの構成」及び「着用者の呼吸」が深く関わっている。

本章では、マスク用フィルタの性能を決定するこれら 3 つの因子に関して、フィルタの高性能化及びマスクの評価技術に関する知見を得るため、既往の研究成果をまとめて次節に記すとともに問題点及び課題について示した。まずフィルタの構成要素に関する既往研究として、近年の高分子繊維の微細化技術の進歩に伴い注目されているナノファイバに着目し、理論的、実験的にナノファイバフィルタの性能を評価した研究を調査した。ナノファイバフィルタは従来よりも低圧損、高捕集効率化が達成できる素材として期待されているが、高度な製造技術を要するため製品として売り出されている種類は多くない。このため既往研究を基にナノファイバフィルタの高性能化に向けた課題を検討した。次に粒子サイズの影響について、近年のナノリスクの懸念から、サブ 10 nm 粒子の発生と捕集に関する既往研究をまとめた。最後に、実際の呼吸条件下でのマスクの防護性能ならびに機械的に呼吸波形を発生する装置に関する既往研究を示した。

1-2　既往の研究

1-2-1　ナノファイバフィルタに関する既往研究

これまでに、ナノファイバフィルタの捕集性能に関して、多くの報告がなされてきているが、ここでは特に捕集性能を実験的に評価した研究とナノファイバ積層の三次元構造が及ぼす影響をシミュレーションで評価した研究についてまとめる。

(1)　A. Podgorski, et al. (2006) [7]

Podgorski らは、ポリプロピレン(PP)ナノファイバを含む繊維層フィルタの捕集性能を実験的及び理論的に評価している。ここで、ナノファイバフィルタは、メルトブロー法により作製を行っており、その物性値を Table 1-1 に示す。この試験用フィルタを用いて、10 ~ 500 nm の粒子に対する、部分捕集効率を Fig. 1-2 に示す。グラフより、ナノファイバを積層させることで捕集性能が向上することがわかる。また Quality factor ($q^{\exp}$)と粒子径の関係を Fig. 1-3 に示す。Quality factor はフィルタの性能を示す指標であり、粒子透過率 P[-]と圧力損失Δp [Pa]より Eq.(1-1)のように算出される。

Table 1-1　Physical properties of nanofiber filters and a base filter.

	Fiber diameter, d_f [μm]	Thickness, L [mm]	Packing density, α [-]
Base filter (BF)	16	2.1	0.149
Nanofiber 1 (NF1)	0.68	1.4	0.035
Nanofiber 2 (NF2)	0.60	2.5	0.033
Nanofiber 3 (NF3)	1.10	3.1	0.029
Nanofiber 4 (NF4)	1.08	5.5	0.020
Nanofiber 5 (NF5)	1.10	4.3	0.014

$$q^{\exp} = \frac{-\ln P}{\Delta p} \tag{1-1}$$

Fig.1-3 より、50 nm 以上の粒子ついては、ナノファイバを積層させたフィルタの性能が良くなっているが、50 nm 以下の粒子ついては、ナノファイバを積層したフィルタが必ずしも性能が良いとはいえない。このように、捕集効率の良いフィルタを作製することはできたが、ナノファイバを積層しても性能の上がらない粒径範囲が出現する原因については解明出来ていない。

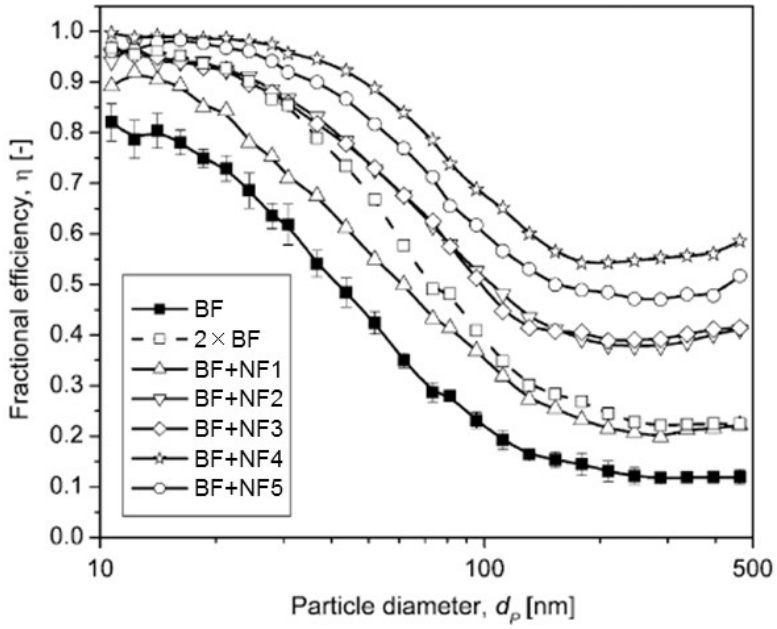


Fig. 1-2　Single fiber collection efficiency of sample filters. [7]

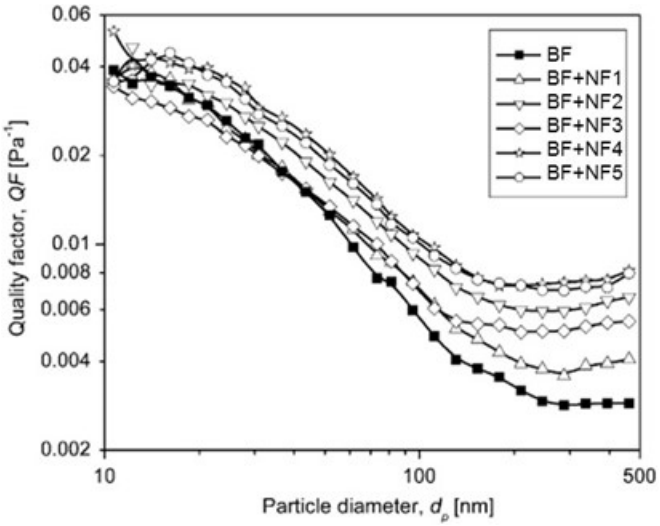


Fig. 1-3　Quality factor of sample filters. [7]

(2) B. Maze, et al. (2007) [8]

Maze らは、繊維径が 200 nm 以下のナノファイバフィルタにおけるフィルタ捕集効率に関して、試験粒子のナノファイバ層内での軌跡などを考慮することにより、三次元的なシミュレーションを行っている。Fig. 1-4 に、静止空気中での粒径 20, 30 nm の粒子に対する x-y 平面内での粒子の軌跡を示している。このように粒子は 1 ms の間にミクロンオーダーで移動するランダムな動きをしている。

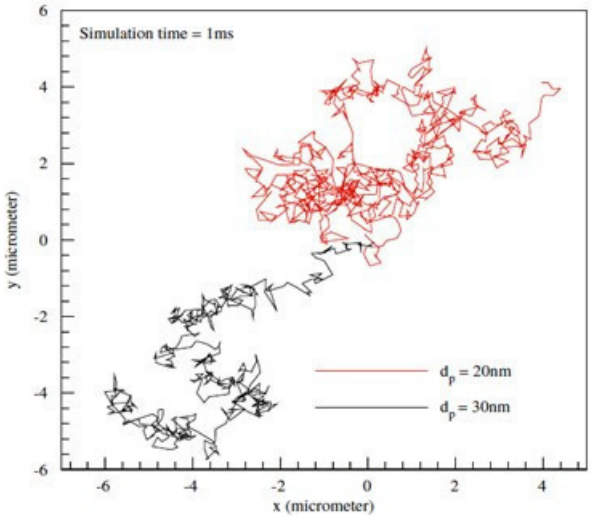


Fig. 1-4　Trajectory of 20 and 30 nm particles in the x-y plane within the first milliseconds of their travel from the origin,(0.0.0), in a stagnant air. [8]

このようにランダムに動いている粒子を Fig. 1-5 に示すように、規則正しく配列したナノファイバフィルタへ導入することにより、そのフィルタ捕集効率の予測を行っている。シミュレーション結果を Fig. 1-6 に示す。このグラフは、ナノファイバフィルタのフィルタ厚み、および圧力損失を一定として、繊維径を 50, 100, 200 nm と変化させた場合のフィルタ捕集効率を粒径に対してプロットしたものである。繊維径が小さいほど、各粒径に対して捕集効率が上昇していることがわかる。また、最大透過粒子径(Most penetrating particle size；MPPS)は繊維径を微細化することにより小粒径側へ移動している。

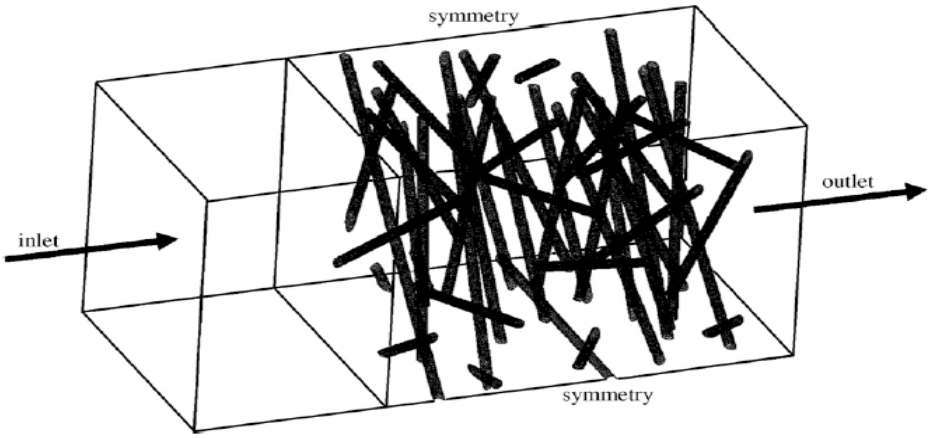


Fig. 1-5　Simulation domain and boundary conditions. [8]

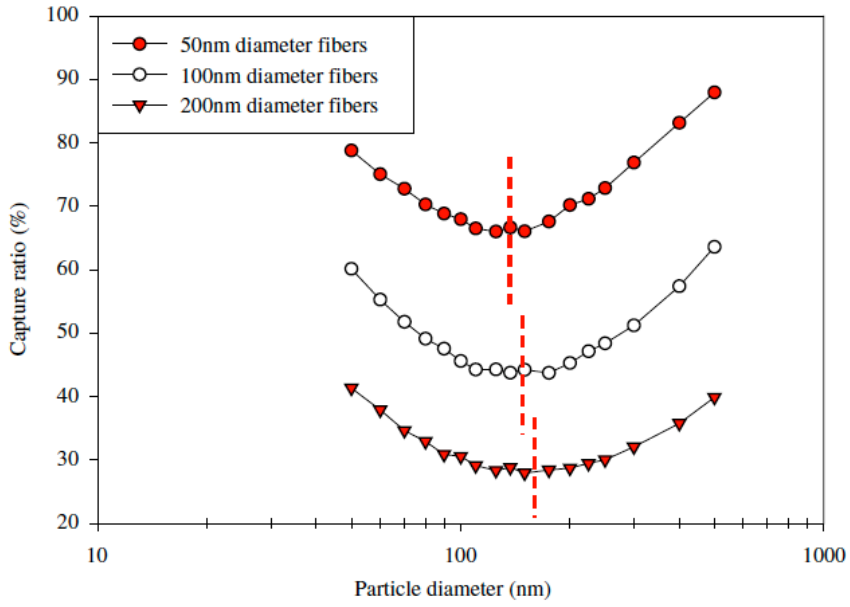


Fig. 1-6 Collection efficiency of filter media made of fibers 50, 100 and 200 nm. [8]

(3)ナノファイバフィルタの高性能化に向けた課題、問題点

ナノファイバフィルタの捕集特性に関して、これまで実験的、理論的な検証が行われてきた。しかし実際に量産化に成功し、市販されている製品は少ないのが現状である。この理由の１つとして考えられるのは、ナノファイバフィルタは厚みが極めて薄く、基材となる不織布に積層して作製される際に、均一な繊維充填を形成させることが困難な点である。一方で過去の文献では、このナノファイバ積層の不均一性と捕集性能の関係を議論した報告はない。そこで、積層するナノファイバ量を変化させたサンプルを作成し、積層による捕集効率への影響と繊維充填の均一性の関係について評価することで、ナノファイバフィルタの高性能化への資が得られると考えられる。

1-2-2　サブ 10 nm 粒子の発生と捕集に関する既往研究

(1) ナノ粒子・分子イオンのフィルタ繊維表面での沈着特性の理論検討

Wang & Kasper[9]は、繊維表面で跳ね返りが起こる粒子サイズを理論的に検討した。ナノ粒子の平均熱運動速度 V_{im} は次式で与えられる。

$$V_{\mathrm{im}} = \left[\frac{48kT}{\pi^2 \rho_{\mathrm{p}} {d_{\mathrm{p}}}^3} \right]^{1/2} \tag{1-2}$$

ここで、k はボルツマン定数、T は温度、ρ_{p} は粒子の密度、d_{p} は粒径を表す。

粒子が跳ね返りを起こす臨界速度 V_{cr} は 2 つのモデルで次式のように与えられる。

B-H model

$$V_{\mathrm{cr}} = \left[\frac{A}{\pi \rho_{\mathrm{p}} Z {d_{\mathrm{p}}}^2} \right]^{1/2} \tag{1-3}$$

ここで、A は Hamaker 定数、Z は粒子–表面間の分離距離である。

JKR model

$$V_{\mathrm{cr}} = \left[\frac{3^7 \pi^4 \left(K_{\mathrm{s}} + K_{\mathrm{p}} \right)^2 {\sigma^5}_{\mathrm{p\text{-}s}}}{{\rho_{\mathrm{p}}}^3 {d_{\mathrm{p}}}^5} \right]^{1/6} \tag{1-4}$$

ここで K_{s}、K_{p} は壁面、粒子の圧縮弾性係数、$\sigma_{\mathrm{p\text{-}s}}$ は壁面と粒子の付着エネルギーである。

Wang & Kasper が計算した平均熱運動速度と臨界速度 (B-H model 及び JKR model)の結果を Fig. 1-7 に示す。粒径 1 ~ 10 nm の範囲で、粒子が臨界速度以上の熱運動速度を持つため、この研究では繊維表面から跳ね返りが起こると報告している。しかし、臨界速度の算出において、粒子またフィルタ材質の圧縮弾性係数や付着エネルギーが必要であるが、それらの値を正確に求めることは困難である。これまでに 10 nm 以下のナノ粒子・分子イオンのフィルタ繊維表面での沈着特性に関する議論や実験的な検討が行われてきた。Guillaume Mouret ら[10]は、B-H model を使用して付着エネルギーの推定を行い、跳ね返りの起こる粒径を予測した。その結果、Wang & Kasper が予測した粒径よりも小さい粒径で跳ね返りが起こると予測している。

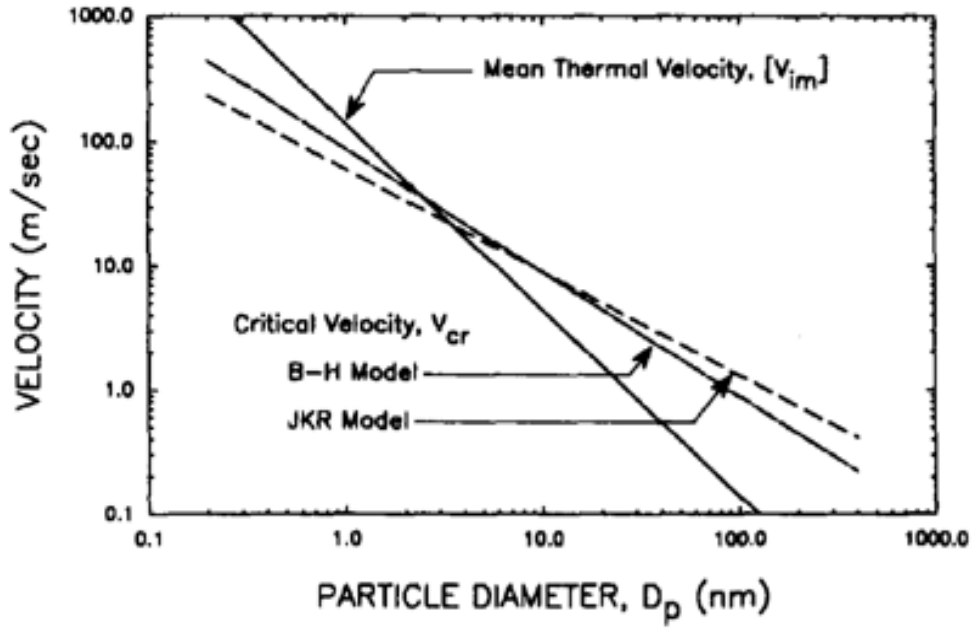


Fig. 1-7　Comparison of mean thermal impact velocity and critical velocities derived from the JKR and B-H models. Note that the crossover occurs between 1 and 10 nm. [9]

(2)　ナノ粒子・分子イオンのフィルタ繊維表面での沈着特性の実験的検討

10 nm 以下の粒子のフィルタ繊維表面での沈着特性を実験的に検討するための試験粒子として、Ag 粒子や NaCl 粒子が用いられる。Heim[11]らは、帯電・無帯電 NaCl 粒子(粒径 2.5 nm ~ 20 nm)を用いて SUS フィルタに対する捕集効率を測定した結果、跳ね返りが見られないと報告している。また、2.5 nm 以下の試験粒子として、Ude & de la Mora

ら[12]が、エレクトロスプレーで発生させたマクロ分子イオンと呼ばれるテトラアルキルアンモニウムイオンが有効であると報告している。マクロ分子イオンは、単一分子で 2 nm 程度の物理的大きさを持ち、分子量によりサイズをある程度制御することが可能である。

Heim ら[13]は、テトラヘプチルアンモニウムブロマイドイオン(THAB ions)と球形粒子である酸化タングステン WOx を試験粒子として用いて、SUS ワイヤスクリーンに対するフィルタ捕集試験を行い、沈着特性の検討を行った。WOx 粒子を用いて求めた捕集効率は、拡散の理論と一致すると報告している。また Fig. 1-8 より、THAB ions を用いて求めた透過率が、WOx 粒子の結果と一致しているため、今回使用したナノ粒子やマクロ分子イオンでは、フィルタ繊維表面で跳ね返りが起きていないと報告している。

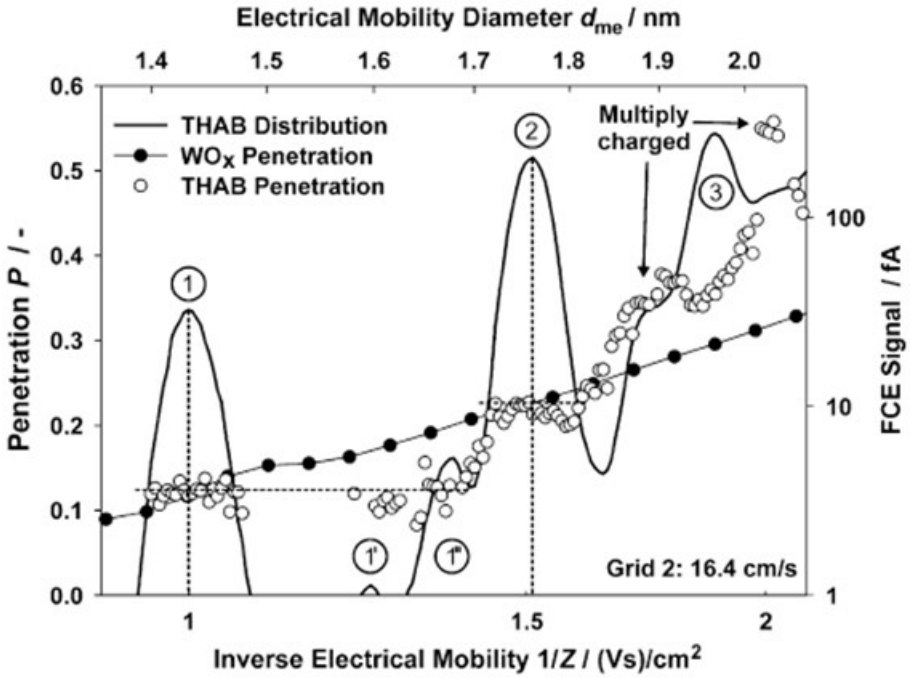


Fig. 1-8　Penetration of THAB ions and WO_X with the electrical mobility distribution of the THAB ions. [13]

Lee [14]は、テトラアルキルアンモニウムイオンや直鎖構造を有しているポリエチレングリコール(PEG)等のマクロ分子イオンをエレクトロスプレーで発生させた。これらを試験粒子として、SUS ワイヤスクリーンに対するフィルタ捕集試験を行い沈着特性の検討を行った。Fig.1-9 に、マクロ分子イオンを試験粒子として用いて求めた捕集効率

の結果を示す。同図より、実験で求めた単一繊維捕集効率は実線で示された理論値よりも捕集効率が低下していることがわかった。そのため、この研究ではマクロ分子イオンは繊維表面で跳ね返りが起きると結論付けている。しかし、全ての粒子サイズにおいて同様に理論線からずれており、固体粒子とガス分子の境界となる粒子サイズに関する結論を導くには達していない。

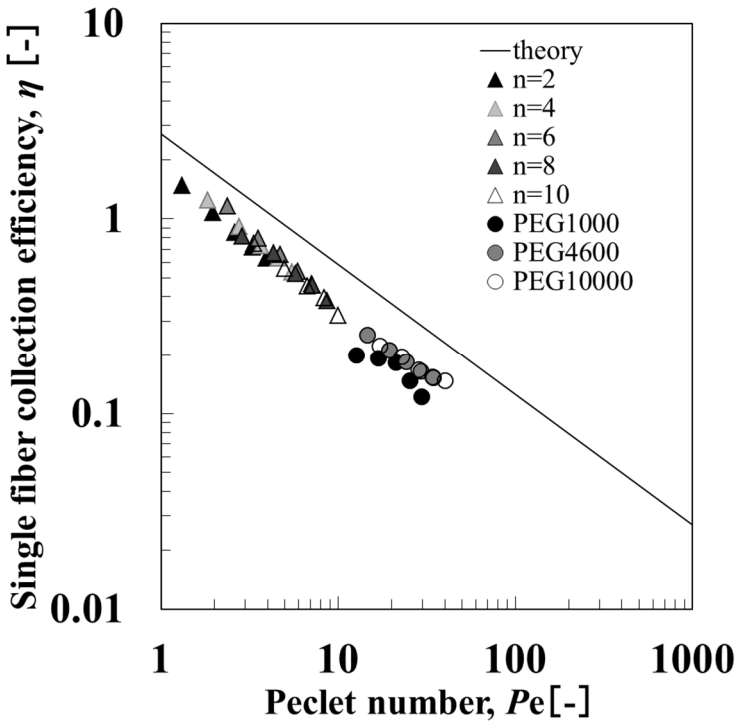


Fig. 1-9　Single fiber collection efficiency through SUS wire screen. [14]

(3) マスク用フィルタのナノ粒子に対する性能評価

Rengasamy et al. [15]は、ナノ DMA で分級した 4-30 nm の単分散銀粒子に対する 5 種類の使い捨て式防じんマスクの捕集性能を評価した(Fig.1-10)。結果として、検討した粒子径の範囲では粒径が小さいほど透過率も小さな値を示すことを報告している。これは、マスク用フィルタでナノ粒子が捕集できることを示しているが、理論的な解析は行っておらず、ナノ粒子の捕集が拡散機構とどのような関係にあるのか、また、熱反発が起きているかについての考察は含まれていない。

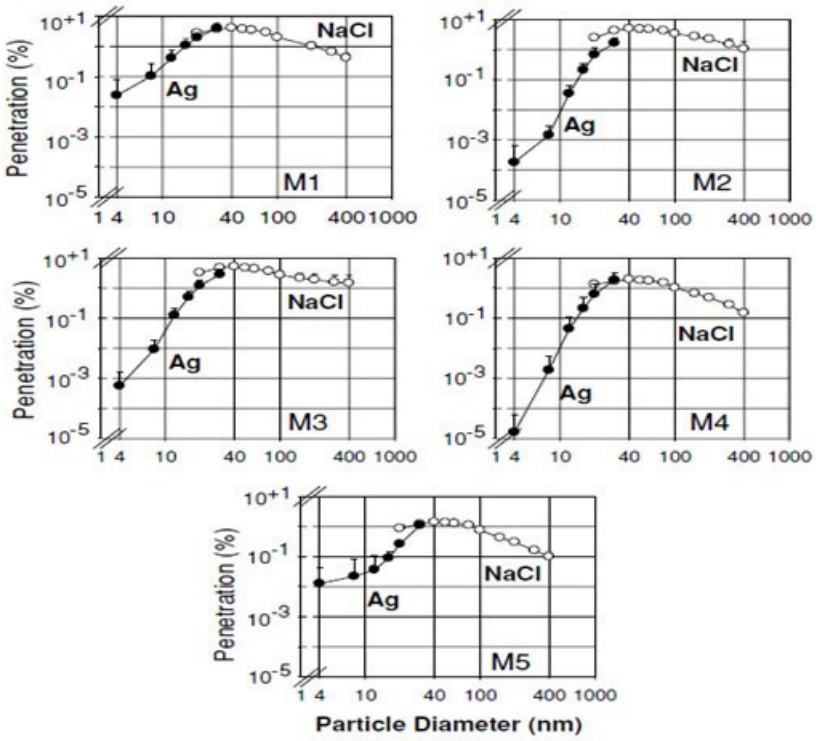


Fig. 1-10　Penetration of mono-disperse silver and NaCl particles through N95 respiratores from five manufactures at 85L/min. [15]

(3) 10 nm 以下のナノ粒子の捕集に関する課題、問題点等

これまでに 10 nm 以下のナノ粒子・分子イオンを用いて沈着特性の検討が行われてきたが、跳ね返りの境界となる粒子サイズを厳密に求めた報告はない。さらに、近年の研究よりエレクトロスプレーで発生させた粒子は、多価に帯電している可能性がある。そのため、Lee の研究[14]では多価に帯電した粗大粒子を含むものを試験粒子として用いたため、理論線より捕集効率が低下していることも考えられる。そこで、Lee の実験を再検証するため、エレクトロスプレーで発生した気中マクロ分子の粒子径及び帯電状態に関して詳細な検証実験を行い、粒子発生方法を確立するとともに、フィルタ捕集試験装置の信頼性を検証して固体表面への沈着特性の評価を行う必要がある。

1-2-3　呼吸用保護具の呼吸条件下における性能評価に関する既往研究

防じんマスク用フィルタの評価は国家検定試験に代表されるようにポンプなどを用いた一定流量で行われている。しかし、マスクを装着する実際の人間の呼吸は吸気と呼気に伴う脈動流となり、一定流量とは異なる。従って、一定流量の試験ではマスクの実性能を評価することはできない。このような観点から、Jannsen *et al.* [16]は N95 マスク

を装着した 12 名の労働者の防護率を計測し、その防護性能の中位値が 100 以上であることを報告した（Fig.1-11）。

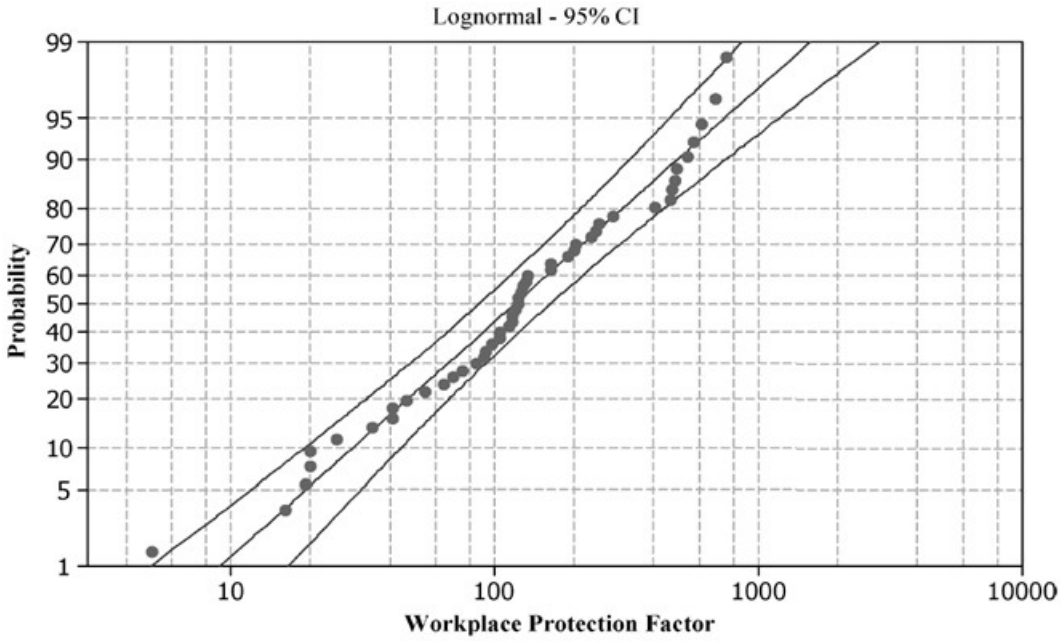


Fig. 1-11　Probability plot of overall WPF distribution

このように、呼吸条件下におけるマスクの性能評価は被験者試験で行われてきた。しかし、人は同じ呼吸を繰り返して行うことができないため、まったく同じ呼吸波形で複数のマスクを評価することはできない。また被験者を用いて数種類のマスクを比較するためには、多数のボランティアを集めるなど時間と労力を要するほか、有害な環境下では試験できないなどの問題がある。これらの問題を解決するためには、より複雑な呼吸波形を再生できる装置が必要である。このため、人の呼吸を機械的に模擬する装置の研究が行われてきた。Maria ら[17] は人の呼吸波形と呼気の温湿度ならびに呼気ガス濃度を調整できるシステム(ABMS)を構築した(Fig.1-12、Fig.1-13)。しかしこれら装置の多くは性能上の問題や高価であることなどから呼吸用保護具の評価試験として一般的ではない。さらに、呼吸保護具の評価に使用するための呼吸波形は、研究室内で実験的に採取した呼吸ではなく、実際にマスクを装着する作業者のものが適していると考えられるが、実作業者の呼吸をサンプリングし、それを呼吸模擬装置や ABMS で再生した報告はない。

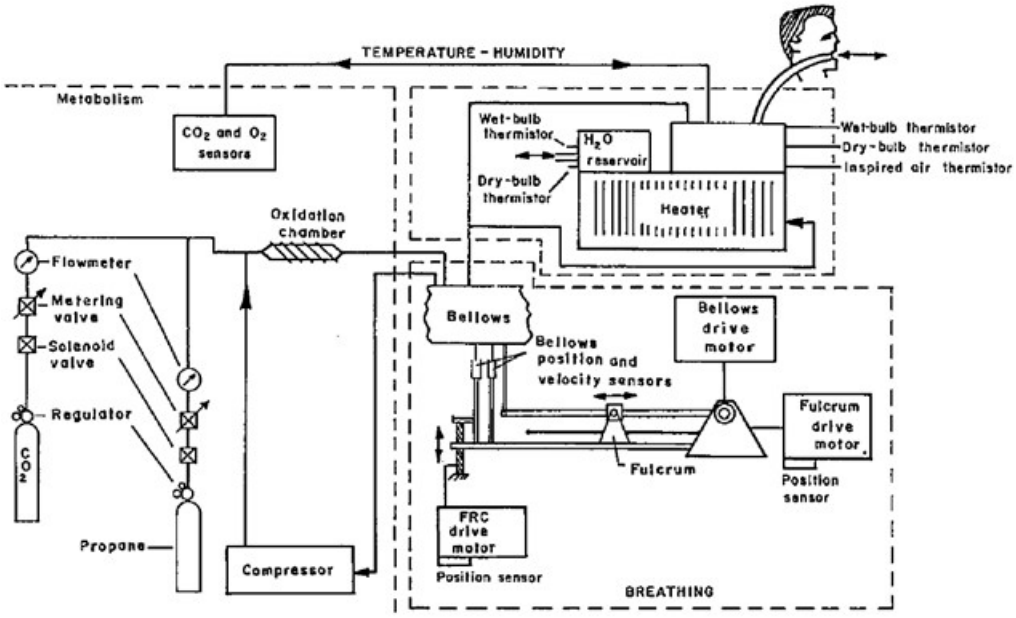


Fig. 1-12　Schematic diagram of ABMS hardware system. [17]

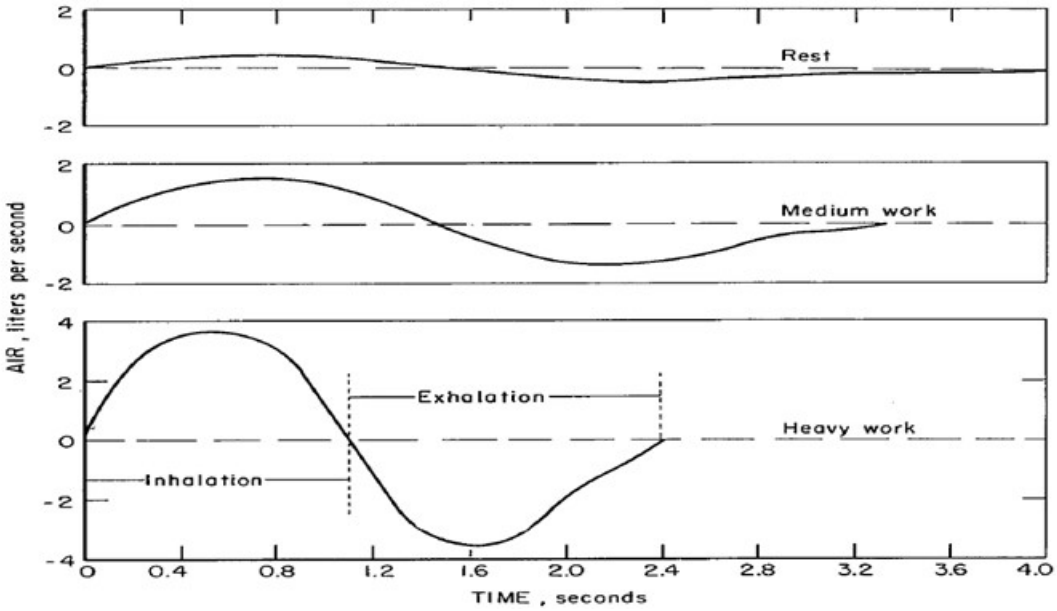


Fig. 1-13　Breathing waveforms for test, medium work and heavy work. [17]

以上より、被験者試験によるマスクの防護性能評価は、実際のマスクの有効性を示すためには必要であるが、労力を要する上に再現性が得られにくく、複数のマスクフィルタの比較研究には不向きであることが課題である。また、機械的に人の呼吸を模擬する高度な呼吸シミュレータも開発されているが、人の呼吸を再生してマスクの性能を評価することは試みられていない。特に近年、人の呼吸に鋭敏に反応する電動ファン付呼吸

用保護具や、ガスセンサにより吸収缶の寿命を知らせる機能を搭載したマスクの開発も進められている。これらシステムの信頼性の評価は人の呼吸で行うことが最善であることから、人の呼吸を忠実に再生することのできる装置が必要である。

1-3　本研究の目的

本論文では、前述した呼吸用保護具に使用するフィルタの性能を決定する３つの因子について、マスク用フィルタの高性能化及び新規評価技術の開発を目的とし、第 2 章～第 4 章までの研究を実施した。以下に各章において解決すべき課題と研究目的を述べる。

第 1 章では、研究の背景、既往の研究と課題、そして研究目的について記述した。

第 2 章では、ナノファイバを使用したフィルタの高性能化に着目した。近年、高分子繊維の微細化技術の進歩に伴い、繊維径が数百 nm 以下のナノファイバと呼ばれる微細繊維を利用したフィルタの開発が注目されている。一般的なナノファイバ製造技術であるエレクロトスピニング法やPTFEの延伸法といった積層型のナノファイバフィルタは厚みが非常に薄く、均一充填が困難なことから期待される性能に達しないことが多い。そこでナノファイバフィルタの繊維充填の不均一性が捕集性能に及ぼす影響を実験的・理論的に解明し、ナノファイバフィルタの高性能化の資を得ることを目的とした。

第 3 章では、フィルタによるサブ 10nm 領域の粒子の捕集について、マクロ分子イオンを用いた捕集効率測定法の構築、ならびに粒子用フィルタで捕集できる下限サイズを実証することを目的とした。この領域の粒子の研究は、測定機器の限界やブラウン拡散による経路内での粒子ロスなど測定に際する不確定要素が多い。本研究では、エレクトロスプレーにより発生したマクロ分子イオンの粒子径、荷電条件などを制御するなど、詳細な検討を実施した。

第 4 章では、人の呼吸を記録、再生するシステムの開発と評価を行った。本研究では、外部より入力した呼吸データを忠実に再生することができ、さらに呼吸を記録した際の吸気量と呼気量の差による気流再生時の課題を解消することのできる呼吸シミュレータの開発を目的とした。これまでに実際の呼吸を再生できる装置の詳細について記述した報告はなく、本研究により、実際の呼吸条件下のフィルタのろ過効率を測定することで、実使用における性能を把握することが可能なる。加えて、呼吸シミュレータの応用実験を行い、有用性を確認するとともに呼吸のような非定常流れにおけるろ過について理論的、実験的な検証を行った。

第 5 章では、研究成果を総括した。

Literature Cited

[1] Baron, PA., and K. Willeke; “Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications.”,p237-241, A John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA (2005)

[2] Dockery, DW., CA. Pope, X.X Ferris. III., JD. Spengler, JH. Ware, ME. Fay, BG. Ferris and FE. Speizer Jr., “An Assosiation btween Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities”, N. Engl. J. Med., 329,1753-1759(1993)

[3] 厚生労働省　粉じん障害予防規則（最終改正：平成 26 年 6 月 25 日厚生労働省令第 70 号）

[4] 厚生労働省発表資料　じん肺健康管理状況の推移について（資料 1-2）; http://www.mhlw.go.jp/file/05-Shingikai-12602000-Seisakutoukatsukan-Sanjikanshitsu_Roudouseisakutantou/0000034247.pdf

[5] Bolch, WE., EB. Farfan, C. Huf, TE. Huston and WE. Bolch, “Influence of paremeter Uncertainties within the ICRP 66 Respiratory Tract Model: Particle Deposition.”, Health phys., 81, 378-394, 2001

[6] 酒井伸光、ナノ粒子の嗅神経を介した中枢神経系への移行に関する研究、京都大学学位論文、2011

[7] Albert Podgorski, Anna Balazy, Leon Gradon, “Application of nanofiber to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters,” *Chemical Engineering Science*, **61**, 6804-6815, 2006

[8] B. Maze, Vahedi Tafreshi, Q. Wang, B.Pourdeyhimi, “A simulation of unsteady-state filtration via nanofiber media at reduced operating pressures,” *Aerosol Science*, **38**, 550-571, 2007

[9] Wang, H. C., & Kasper, G. (1991). Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. Journal of Aerosol Science, 22, 31–41.

[10] Guillaume Mouret., Sandrine Chazelet., Dominique Thomas., Denis Bemer.(2011). Discussion about the thermal rebound of nanoparticles. Separation and Purification Technology, 78, 125-131.

[11] Heim, M., Attouni,M. & Kasper, G. (2010). The efficiency of Diffusional particle Collection onto Wire Grids in the Mobility Equivalent Size Range of 1.2-8nm., J. Aerosol Science, 41:207-222.

[12] S. Ude., J.Fernandez de la Mora.(2005). Molecular monodisperse mobility and mass

standards from electrosprays of tetra-alkyl ammonium halides. Journal of Aerosol Science, 36, 1224-1237.

[13] Heim, M., Michel Attoui., Gerhard Kasper. (2010). The efficiency of diffusional particle collection onto wire grids in the mobility equivalent size range of 1.2-8 nm. Journal of Aerosol Science, 41, 207-222

[14] Lee, Haeree.(2010). 種々の固体表面への気中分子イオンの沈着. 金沢大学修士論文

[15] Rengasamy, S., WP. King, BC. Eimer and RE. Shaffer. (2008)." Filtration Performance of NIOSH-Approved N95 and P100 Filtering Facepiece Respirators Against 4 to 30 Nanometer-Size Nanoparticles" J. Occup. Environ. Hyg., 5, 556-564.

[16] Jannsen LL., TJ. Nelson and KT. Cuta,(2007), "Workplace protection factors for an N95 respirator." J. Occup. Environ. Hyg., 4(9), 698-707.

[17] Maria I., Derosa and R. Levine, (1978), "Simulation of man's respiratory and metabolic functions by the automated breathing metabolic simulator." Bureau of Mines Information Circular, http://babel.hathitrust.org/cgi/pt?id=mdp.39015078453928;view=1up;seq=1

第 2 章　ナノファイバ積層のエアフィルタ捕集性能への影響

2-1　緒言

マスク用エアフィルタとして利用されているフィルタメディアには、ガラス繊維やポリマー繊維からなる不織布や、金属繊維で作られたウェブなどが使用されてきた。近年、高分子繊維の微細化技術の進歩とともに繊維径が数百 nm 以下のナノファイバを用いたエアフィルタの研究開発が注目を集めている [1-7]。ナノファイバフィルタは、繊維径がナノオーダーになることにより、さえぎりによる粒子の捕集効率の向上だけでなく、繊維周りにおいてガス分子のすべりが生ずることで圧力損失の低減が期待できる [8]。これまでに、エレクトロスピニング法や延伸法などにより基材となるミクロンファイバ上にナノファイバを堆積させたナノファイバフィルタの作製が行われている [9-12]。これらの方法によって作製したナノファイバフィルタは厚みが薄く、さらには繊維充填が不均一であるため、吹き抜けの影響などにより、捕集効率が低下してしまうなどの問題があった。したがって、ナノファイバが本来有する高捕集効率･低圧力損失がフィルタとして実現できていないのが現状である [13-16]。

本研究では、ナノファイバフィルタをより均一に作製する方法として、抄紙法をベースとした液ろ過法・重力沈降法に着目した。この方法では、原料となるナノファイバ繊維を基材上に積層することができるため三次元的な充填構造を均一に作製できる可能性がある。本研究では、ナノファイバフィルタの作製を行い、ナノファイバ繊維充填の均一性、およびフィルタ厚みがフィルタ捕集性能へ与える影響を実験的・理論的に評価した。

2-2　エアフィルタのろ過理論

エアフィルタの粒子捕集機構には拡散・さえぎり・重力・ブラウン拡散・静電気力などがあり、これらの捕集機構がそれぞれ支配的になる条件は、粒径・ろ過速度・捕集媒体の繊維径の大きさによって決定される。特に、低圧力損失、高捕集効率を実現するために、サブミクロン繊維径を持つ微細繊維層からなる高性能フィルタにおいては、拡散、さえぎり効果が主な粒子捕集機構となる [17,18]。一方で、このような繊維層フィルタにおいて、繊維径の分散や充填の不均一性が粒子捕集に影響を与えることも知られている [13]。本節では、捕集性能の推定に用いられている繊維が均一に充填されたファンモデルフィルタ [19](FMF)、及び FMF の理論に基づく実フィルタのろ過特性の推定法について述べる。

2-2-1　単一繊維ろ過理論

エアフィルタには様々なタイプのものがあり、内部構造により、積層状、不織布、ろ紙状、メンブレン状に分けられる。一般的に繊維層フィルタは空間率が高く、繊維間の距離が比較的大きいことから、個々の繊維の集合体と考えられ、それぞれの繊維は単独に粒子の捕集体として働く。そのため、単一繊維の捕集効率 η を求めることで、フィルタ全体の捕集効率 E を推定できる。単一繊維捕集効率 η とフィルタ全体の捕集効率 E の関係は Eq. (2-1)のように与えられる。

$$\ln\frac{C_{out}}{C_{in}} = \ln(1-E) = -\frac{4}{\pi}\frac{\alpha}{(1-\alpha)}\frac{\mathrm{L}}{d_f}\eta \qquad (2\text{-}1)$$

ここで、C_{in} はフィルタ入口濃度、C_{out} はフィルタ出口濃度、α はフィルタの充填率、L はフィルタの厚み、d_f は繊維径である。

2-2-2 ファンモデルフィルタ(FMF)のろ過特性理論 [18,19)]

ファンモデルフィルタ(FMF)とは Fig. 2-1 に示すように、繊維径が均一で、すべての繊維が流体の流れに対して直角で、ランダムにかつ均一に充填されたフィルタのことであり、従来のフィルタろ過理論はこの FMF に基づいて構築されている。この FMF は、繊維径が 10 μm 以上と太く、90 %程度の捕集効率を示すフィルタに対しては、多少の充填ムラや繊維径の分散があってもその影響は少ないためにそのまま適用することが出来る。

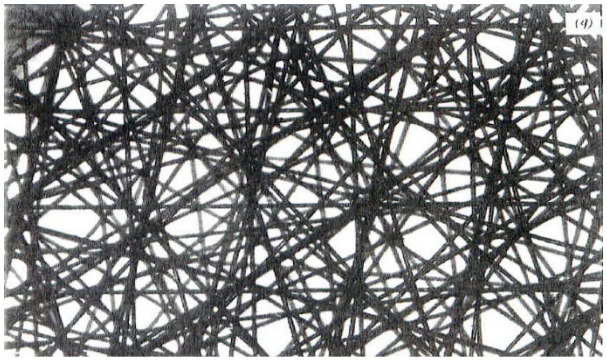


Fig. 2-1　Photograph of a fan model filter (Kirsch and Stechkina(1978)).

本研究では、サブミクロンの粒子の捕集を対象としているため、支配的な捕集機構は拡散、さえぎりとなる。拡散-さえぎり領域における単一繊維捕集効率の推定式は、Eqs. (2-2) ~ (2-8)で表される。

$$\eta^f = \eta_D^f + \eta_R^f + \eta_{DR}^f \quad (2\text{-}2)$$

$$\eta_D^f = 2.7Pe^{-2/3} \quad (2\text{-}3)$$

$$\eta_R^f = \frac{1}{2k^f}\left\{2(1+R)\ln(1+R) - (1+R) + \frac{1}{1+R}\right\} \quad (2\text{-}4)$$

$$\eta_{DR}^f = 1.24(k^f)^{-1/2}Pe^{-1/2}R^{2/3} \quad (2\text{-}5)$$

$$Pe = \frac{u\,d_f}{D} \quad (2\text{-}6)$$

$$R = \frac{d_p}{d_f} \quad (2\text{-}7)$$

$$K^f = -0.5\ln\alpha + \alpha - \frac{\alpha^2}{4} - \frac{3}{4} \quad (2\text{-}8)$$

ここで、η^f は FMF の単一繊維捕集効率であり、η_D^f、η_R^fはそれぞれ拡散、さえぎり効果のみによる単一繊維捕集効率で、η_{DR}^fは拡散とさえぎりが同時に作用するために生じる相乗効果を表している。また、*Pe* は Peclet 数、*R* はさえぎりパラメータ、K^f は桑原の水力学因子を表している。

一方で高性能フィルタの捕集効率は、0.3 μm の粒子に対して 99.97%以上と極めて高いため、その微細な内部構造(繊維径の分布、繊維充填の不均一性など)により大きく変化する。また、繊維径の微細化に伴い、繊維表面で流体のすべり効果も発現するため、Kirsch ら [8,17,18] はすべり効果と繊維径の分散の影響を考慮した FMF の拡散、さえぎり、および拡散・さえぎりによる単一繊維捕集効率推定式を次式のように提案している。

$$\eta_D^f = 2.7Pe^{-2/3}\left\{1 + 0.39(K^f)^{-1/3}Pe^{1/3}Kn\right\} \quad (2\text{-}9)$$

$$\eta_R^f = \frac{1}{2K^f}\left\{2(1+R)\ln(1+R) - (1+R) + \frac{1}{1+R} + 2.86Kn\frac{(2+R)R}{1+R}\right\} \quad (2\text{-}10)$$

$$\eta_{DR}^f = 1.24\left(K^f\right)^{-1/2}Pe^{-1/2}R^{2/3} \quad (2\text{-}11)$$

$$K^f = -0.5ln\left(\frac{\alpha}{1+\sigma}\right) - 0.52 + 0.64\left(\frac{\alpha}{1+\sigma}\right) + \tau\left(1 - \frac{\alpha}{1+\sigma}\right)Kn \quad (2\text{-}12)$$

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_f} \quad (2\text{-}13)$$

ここで、α はフィルタの充填率、σ はフィルタ繊維径の分散、K^f はフィルタ繊維径の分散を考慮した水力学因子、*Kn* は Knudsen 数、λ は気体の平均自由行程、d_f はフィルタの繊維系、τ は繊維表面でのすべり係数であり、FMF では τ=1.43 である。

このようにして、繊維が均一に充填したフィルタにおける捕集効率は推定可能となる。Fig. 2-2 に繊維径が 100, 300 nm と仮定した場合の粒径に対する理論単一繊維捕集効率を示す。

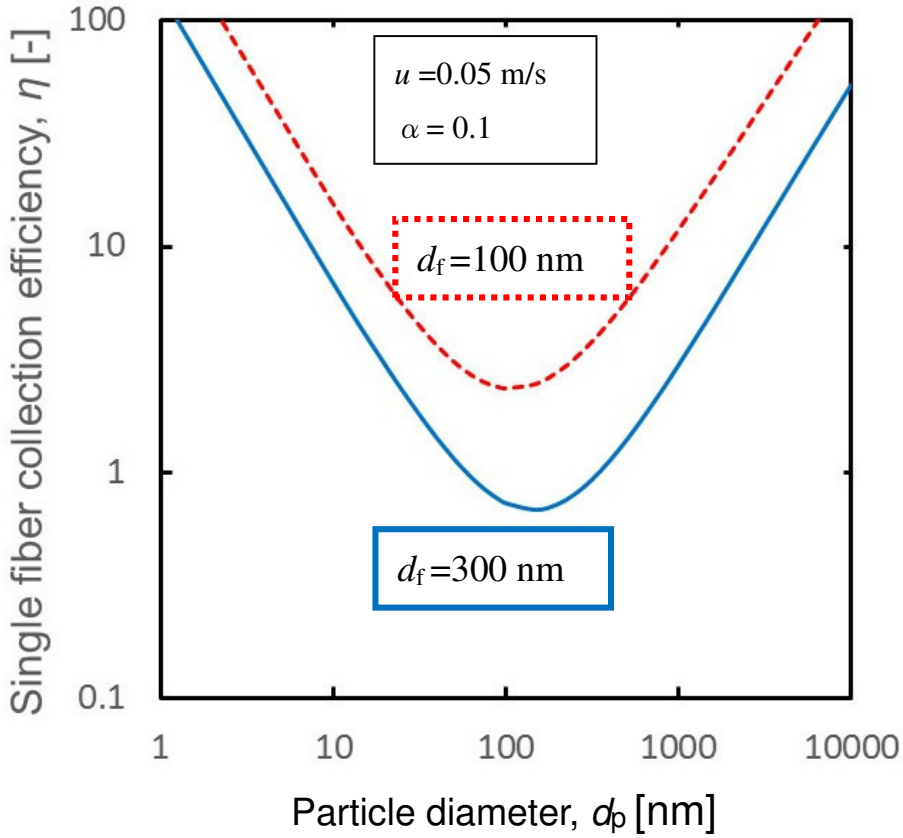


Fig. 2-2　Single fiber collection efficiency of nanofiber (100 nm, 300 nm).

Fig.2-2 から分かるように、繊維径が微細化されることにより、単一繊維捕集効率が増加するだけでなく、最大透過粒子径(MPPS)も小粒径側に移動していることから、ナノファイバによる繊維の微細化は、フィルタ捕集効率の向上に有効といえる。

2-2-3　実フィルタの圧力損失の推定

実フィルタにおける圧力損失の推定について、Kirsch and Zhulanov(1978)[8]は充填の不均一性因子δという無次元数を考慮することにより、実フィルタの圧力損失の推定を行っている。本報では、不均一性因子 δ は FMF の圧力損失と実フィルタの圧力損失の比として次式で表した。なお、Eq.(2-14)は近似式であり、この近似の妥当性については Appendix A に記述した。

$$\delta = \frac{\Delta P^f}{\Delta P^r} \qquad (2\text{-}14)$$

ここで、ΔP^f は FMF の圧力損失、ΔP^r は実フィルタの圧力損失である。また、すべりを考慮した FMF の圧力損失 ΔP^f は Kirsch and Fuchs(1968)[17]により次式で表される。

$$\Delta P^f = F\mu u l \tag{2-15}$$

$$F = \frac{4\pi}{K^f} \tag{2-16}$$

ここで、F は無次元抗力、μは流体の粘度、u はろ過速度、l はフィルタ単位面積あたりの総繊維長さである。

以上の補正を行うことで、実フィルタにおけるフィルタ構造、特に不均一性因子に着目した際に、圧力損失を推定することが可能である。

2-3　試験用ナノファイバフィルタの作製

本研究では、ナノファイバフィルタを基材に堆積させる方法として、抄紙法をベースとした液ろ過法と重力沈降法を採用して、ナノファイバフィルタの作製を行った。これらの方法では、ナノファイバの懸濁液の濃度を調整することにより既知量のナノファイバをある程度の厚さで堆積させることが可能である。

2-3-1　ナノファイバ及び基材

本実験では、積層させるナノファイバとして極細ガラス繊維 Code100(Johns Manville 社)を用いた。また、基材となるミクロンファイバとして、除電したポリプロピレン(PP)フィルタを用いた。これら二つの SEM 像を Fig. 2-3 に示す。これら SEM 像より、それぞれの繊維径は均一ではなく、その太さにはばらつきがあることが分かる。そこで本実験では、以下の Eq. (2-17)及び Eq.(2-18)式を用いて、平均繊維径を求めた。

$$\sigma_g = \frac{d_{fg84.13}}{d_{fg50}} \tag{2-17}$$

$$d_f = d_{fg50}\exp(0.5\ln^2\sigma_g) \tag{2-18}$$

ここで、d_{fg} は幾何平均径である。幾何平均径は SEM でフィルタ繊維の写真を撮影し、写真からフィルタ繊維径を 500 本以上計測し求めた。$d_{f84.13}$ は繊維径の篩い下分布を対数確率

紙上にプロットすることで、繊維径分布図を作成し、そのグラフより読み取った。これら Code100、および PP フィルタの繊維径分布を Fig. 2-4 に示す。このグラフより、Code100 の平均繊維径は 0.35 μm、その繊維径の分散は幾何標準偏差で 1.63 であり、また、基材の平均繊維径は 3.06μm、幾何標準偏差は 1.29 である。

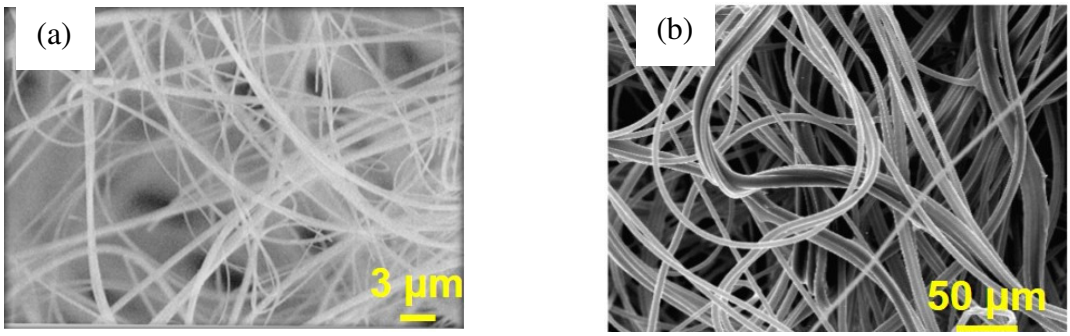


Fig. 2-3　SEM images of (a) Code100 and (b) Polypropylene filter.

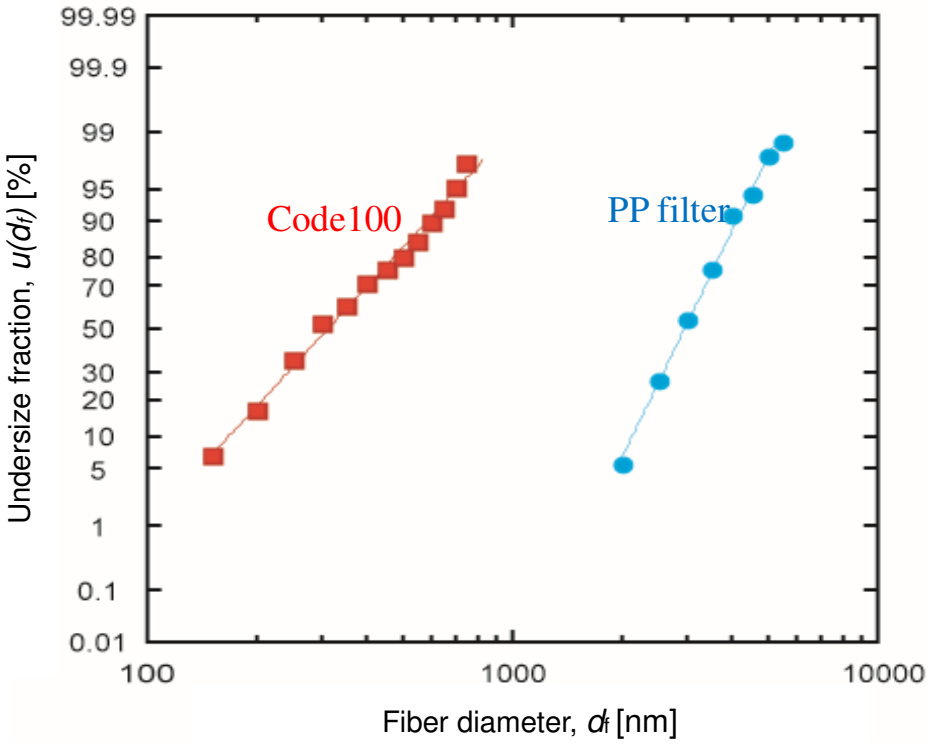


Fig. 2-4　Fiber size distributions of Code100 and Polypropylene filter.

このような物性値をもつナノファイバと基材となるミクロンファイバを組み合わせることにより、試験用のナノファイバフィルタの作製を行った。

2-3-2　湿式法によるサンプルの作製と物性の評価

(a)液ろ過法による試験用フィルタの作製

液ろ過法によるナノファイバフィルタの作製方法を Fig. 2-5 に示す。この方法では、Code100 を濃度 7.5 g/L で水に懸濁させた液を、真空ポンプで吸引ろ過し、基材の表面にナノファイバ層を形成させる。この際、真空ポンプの吸引ろ過圧力は 10 cmHg、ろ過有効面積は直径 47 mm の円とした。このようにして、PP フィルタの表面にナノファイバを一定量積層させたフィルタを作製後、75℃の恒温槽で 6 時間乾燥させ、試験用フィルタとした。ここで、積層させるナノファイバ量 (W [g/m^2])が、それぞれ W=1.45、7.15、12.4、28.3 g/m^2 の 4 種類の試験用フィルタ(以後、Sample A、B、C、D とする)の作製を行った。これら試験フィルタの SEM 像を Fig. 2-6 に示す。積層量の最も少ないフィルタでは、Code100 の細い繊維がほとんど付いていないが、Code100 の目付の増加とともに、Code100 の堆積量が増えており、最も多いフィルタでは、ほぼ Code100 の繊維しか表面に見られなくなっていることがわかる。

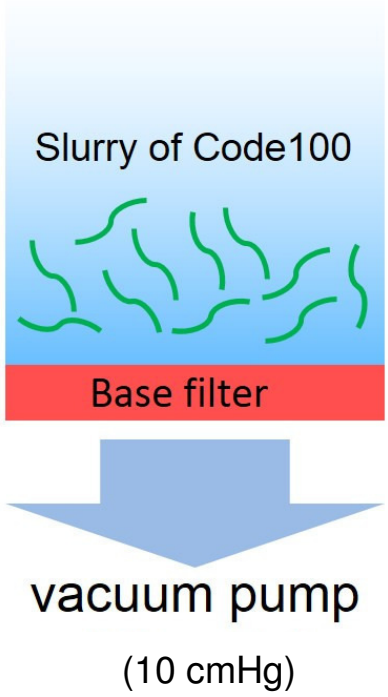


Fig. 2-5　Illustration of the liquid filtration process

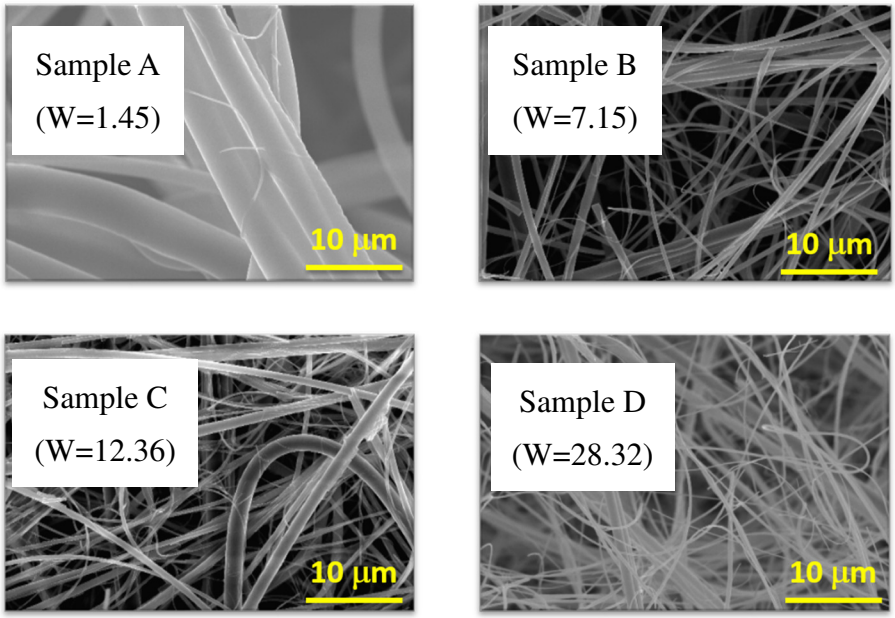


Fig. 2-6　SEM images of four filters.

これら 4 種類の試験用フィルタの繊維径分布を Fig. 2-7 に示す。それぞれの平均繊維径は、先ほど述べた方法により求めた。後述するフィルタ透過率試験を行う前に、フィルタの物性値を知ることは重要である。特に、対数透過式中の物性値である平均繊維径 d_f だけでなく、フィルタ厚み L、充填率 α の計測は重要である。そこで、作製したフィルタのこれらの物性値を Table 2-1 にまとめた。ここで、フィルタの厚み L は、マイクロメータ(PEACOCK, Model G-6C)により 20 回計測し、その平均値を用いた。また、充填率αは、次式により算出した。

$$\alpha = \frac{w_f}{L d_s \rho} \tag{2-19}$$

w_fは、電子天秤(ザルトリウス・ジャパン株式会社製)により測定した Code100 の重さ、L は Code100 層の厚み、d_s は製作したフィルタの面積、ρはフィルタ繊維材質(ガラス)の密度で、$\rho_{Code100}$= 2,400 kg/m^3 である。

抄紙量の多い Sample C と Sample D では、積層フィルタの繊維径、幾何標準偏差ともに、Code100 とほぼ一致していることがわかる。一方で抄紙量の少ない Sample A と Sample B では、Code100 の分布に比べて幾何標準偏差の値が小さく、繊維径が若干粗大側にシフトしていた。これは液ろ過において、細い繊維が透過してしまっているためであると考えられる。しかし、いずれのサンプルにおいても平均繊維径は、300 ~ 400 nm とナノファイバを基材の表面に積層したフィルタを作製できていることがわかる。

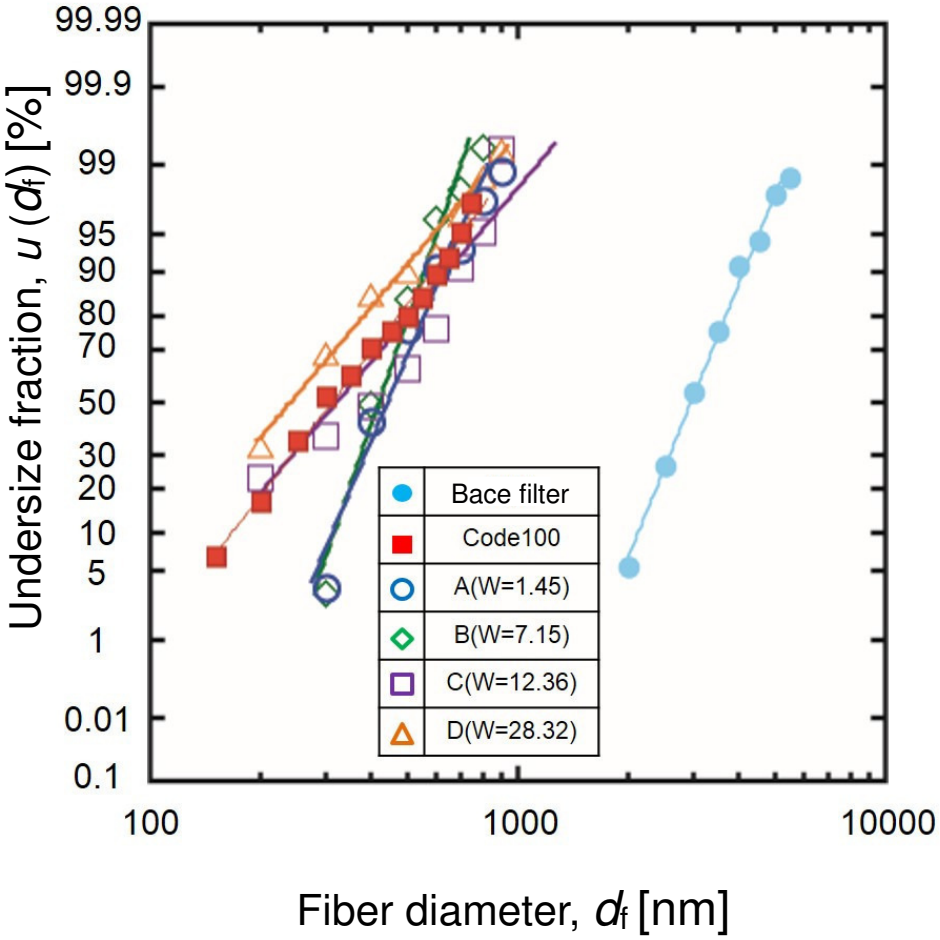


Fig. 2-7 Fiber size distributions of the four filters by liquid filtration.

Table 2-1 Properties of test filters and Code100.

	Fiber diameter, d_f [μm]	Mass of glass fibers [g/m^2]	Geometric standard deviation, σ_g [-]	Thickness, L [μm]	Packing density, α [-]
Base filter	3.06	-	1.29	294.6	0.113
Code100	0.35	-	1.63	-	-
Sample A	0.47	1.45	1.31	13.8	0.042
Sample B	0.44	7.15	1.25	39.7	0.072
Sample C	0.38	12.36	1.71	50.2	0.089
Sample D	0.29	28.32	1.72	125.8	0.090

(b)重力沈降法による試験用フィルタの作製

重力沈降法によるナノファイバフィルタの作製方法を Fig. 2-8 に示す。この方法では、基材を入れたシャーレ上に Code100 を水に懸濁させた液を浸し、75℃の恒温槽で 12 時間乾燥させることにより、試験用フィルタの作製を行った。ここで、積層させるナノファイバの目付(W [g/m^2])が、それぞれ W=1.63、6.60、11.80、28.62 g/m^2 の 4 種類の試験用フィルタ(以後、Sample E、F、G、H とする)の作製を行った。これら試験フィルタの SEM 像を Fig. 2-9 に示す。液ろ過の時と同様に、堆積量の最も少ないフィルタでは、Code100 の細い繊維がほとんど付いていないが、Code100 の目付の増加とともに Code100 の繊維しか表面に見られなくなっていることが分かる。また、これら 4 種類の試験用フィルタの繊維径分布を Fig. 2-10 に示す。それぞれのフィルタの物性値を先ほど述べた方法により求めた結果を、Table 2-2 にまとめた。抄紙量に関わらず繊維径分布は、どのサンプルも Code100 の分布とほぼ同じ傾向を示した。これは液ろ過とは異なり、重力沈降では細い繊維が抜けたりしないためである。このような重力沈降法を用いた場合にも、平均繊維径が 300 ~ 400 nm のナノファイバを基材の表面に積層させたフィルタの作製が可能であることも確認出来た。

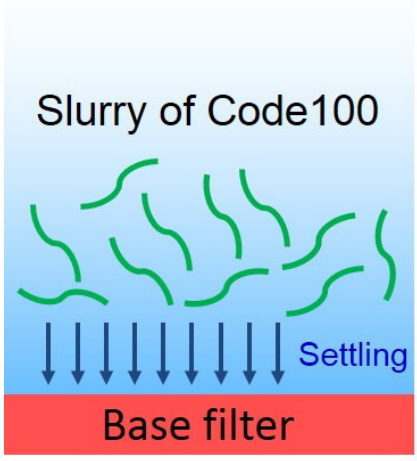


Fig. 2-8　Illustration of the gravitational settling process

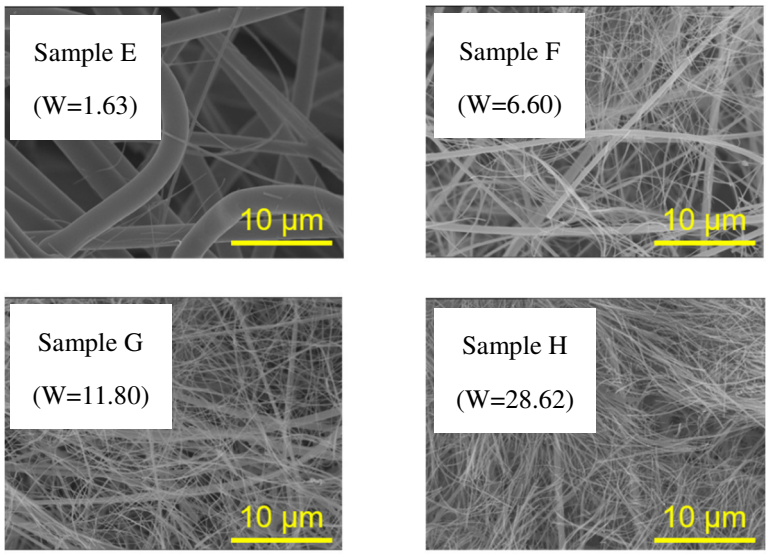


Fig. 2-9 SEM images of four filters.

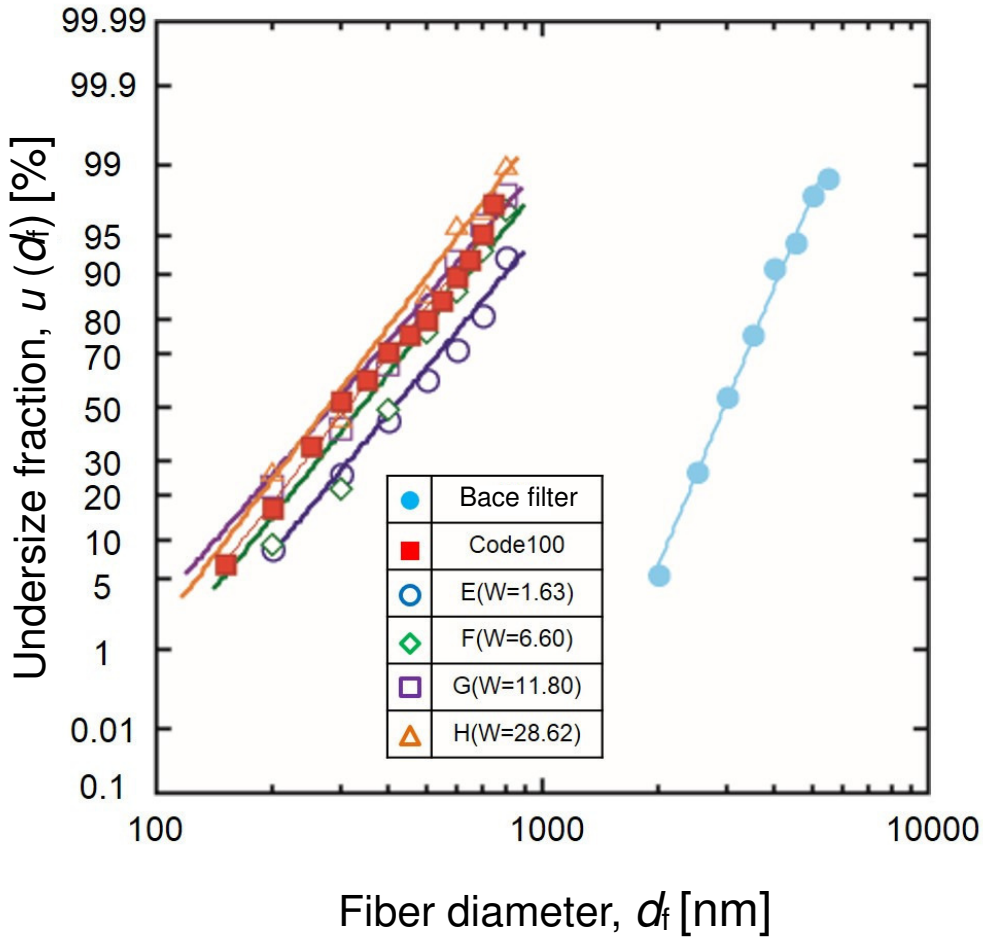


Fig. 2-10 Fiber size distributions of the four filters by gravitational settling.

Table 2-2　Properties of test filters and Code100.

	Fiber diameter, D_f [μm]	Mass of glass fiber [g/m^2]	Geometric standard deviation, σ_g [-]	Thickness, L [μm]	Packing density, α [-]
Base filter	3.06	-	1.29	294.6	0.113
Code100	0.35	-	1.63	-	-
Sample E	0.48	1.63	1.67	14.5	0.060
Sample F	0.44	6.60	1.65	40.3	0.070
Sample G	0.33	11.80	1.71	89.9	0.074
Sample H	0.32	28.62	1.60	189.7	0.086

(c) 積層したナノファイバの膜厚

本研究では、ナノファイバフィルタの積層方法として抄紙法をベースとした液ろ過法と重力沈降法に着目して行った。そこで、後に行うフィルタ捕集の実験をする際にフィルタ物性の中で重要な因子である膜厚が、作製方法の相違によりどの程度変化するのか検討した。

Code100 の目付に対して、ナノファイバの膜厚をプロットしたグラフを Fig.2-11 に示す。まず、重力沈降法で作製したナノファイバフィルタの場合、そのナノファイバ分の膜厚は目付に対して比例していることが分かる。液ろ過法で作製したナノファイバフィルタの場合、そのナノファイバ分の膜厚は目付に対して比例的には増加していないことが分かる。この相違は、液ろ過の際に吸引ろ過を行うことに起因すると考えられる。これは、基材の表面に積層したナノファイバが吸引ろ過により力を加えられ、ナノファイバが基材内部まで堆積するためである。一方で、重力沈降法では、吸引ろ過とは異なり、力がかからないことから、基材繊維の上に高さ方向に厚く積層される。実際に Fig.2-11 では、サンプル G 及び H の厚みはサンプル C 及び D よりも厚くなっていることがわかる。 次節では、このように作製したフィルタを用いて、圧力損失およびフィルタ捕集効率の測定を行い、フィルタ捕集性能を実験的、理論的に評価した。

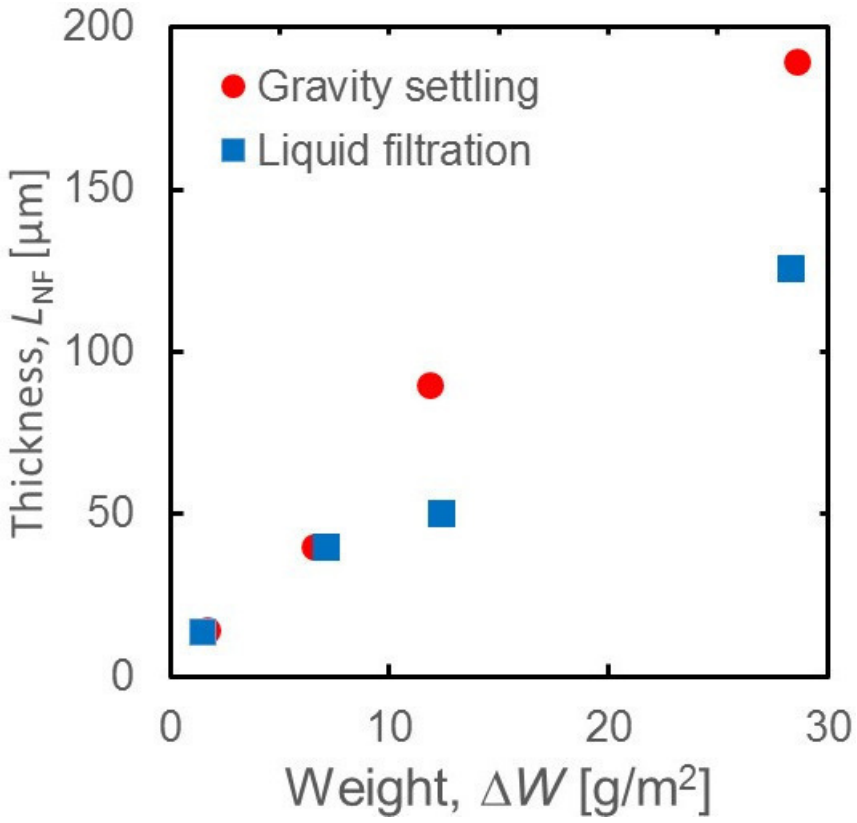


Fig. 2-11 Relationship between mass of glass fiberst and thickness of nanofiber.

2-4　サンプルの圧力損失測定と不均一性因子の評価

2-4-1　実験方法及び条件

前節で説明した 2 種類(液ろ過法、重力沈降法)の方法により作製した試験用フィルタの圧力損失測定経路を Fig. 2-12 に示す。ここで、フィルタ下流部のポンプの流量を調整することにより、ろ過速度を 0.05 ~ 0.15 m/s と変化させて実験を行い、フィルタの圧力損失を差圧計(株式会社テストー testo 510)により測定した。

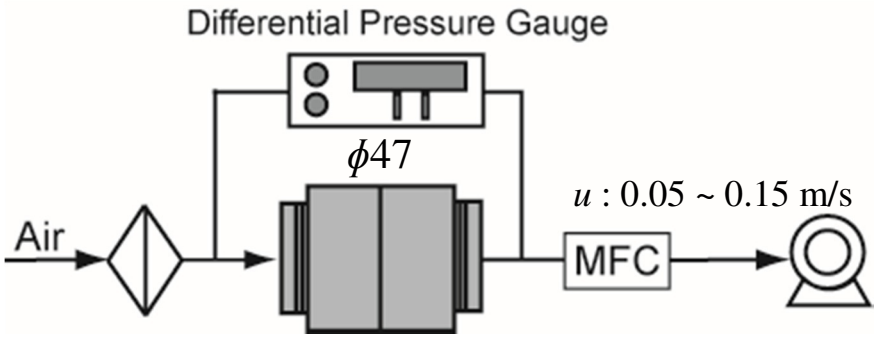


Fig. 2-12　Experimental setup for measuring pressure drop of filters.

2-4-2 試験結果及び考察

(a)液ろ過法により作製した試験用フィルタの圧力損失

液ろ過法により作製した試験用フィルタの圧力損失測定結果を Fig. 2-13 に示す。この図は、ナノファイバ積層フィルタの圧力損失を抄紙量に対してプロットしたものである。これより、各ろ過速度において抄紙量の増加とともに圧力損失が高くなっていることが分かる。また、Sample C(W=12.36 g/m^2)についてナノファイバ層のみの圧力損失ΔP_{NF}を 2-2-3 節で示した均一充填と仮定した際のファンモデルフィルタ(FMF)における理論圧力損失と比較した（Fig. 2-14)。図中の破線は均一充填の場合の理論線であり、理論線と実験値を比較すると、実験値の圧力損失が低いことがわかる。ここで、Eq. (2-14)により求めたフィルタの不均一性因子 δ は 7.3 となり、均一に充填されたフィルタより、圧力損失が 7.3 分の 1 であることを示している。

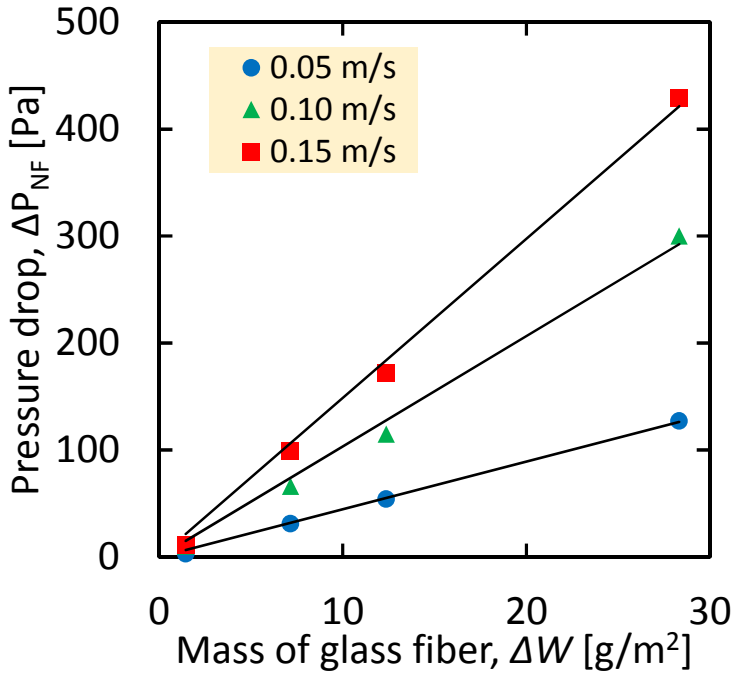


Fig. 2-13　Pressure drop of sample test filters made by liquid filtration.

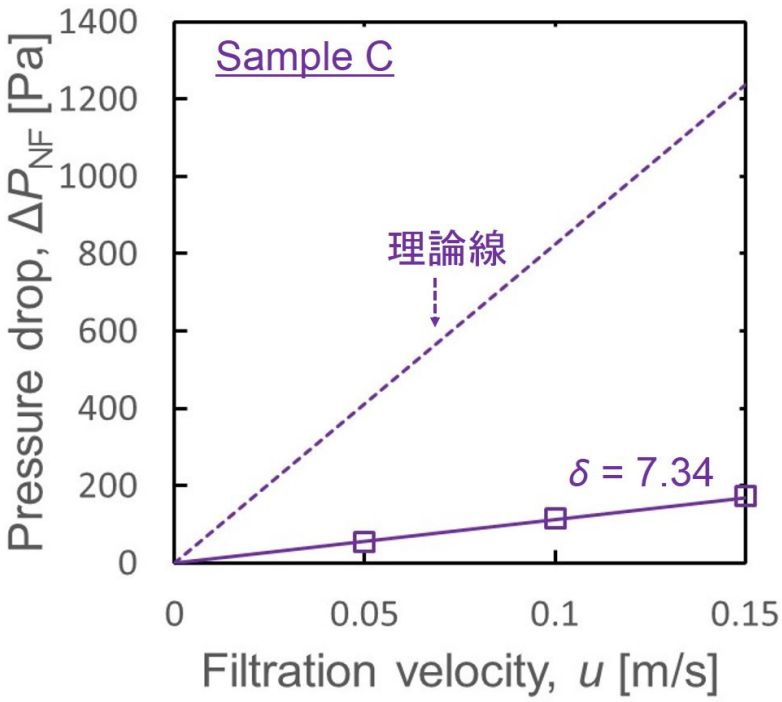


Fig. 2-14　Comparison of experimental pressure drop with theoretical one for Sample C.

液ろ過法により作製したそれぞれのサンプルの圧力損失をろ過速度に対してプロットした結果を Fig. 2-15 に示す。図中の実線は、Eq. (2-14)を用いて不均一性因子 δ により補正を行った推定線である。抄紙量によらず、不均一性因子 δ はおよそ 7 ~ 10 程度であることがわかった。

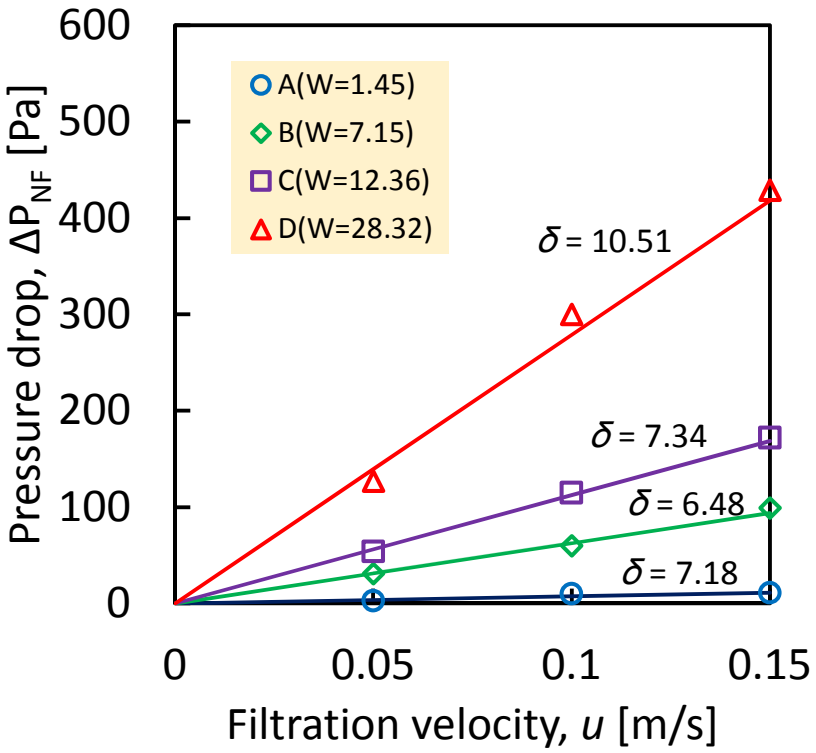


Fig. 2-15　Pressure drop of Sample A,B,C,D.

(b)　重力沈降法により作製した試験用フィルタの圧力損失

重力沈降法により作製した試験用フィルタの圧力損失測定結果を Fig. 2-16 に示す。この図は、液ろ過法により作製したフィルタと同様に、ナノファイバ積層フィルタの圧力損失を抄紙量に対してプロットしたものである。重力沈降により作製した場合についても各ろ過速度において、抄紙量の増加とともに圧力損失が高くなっていることがわかる。また、各試験用フィルタのナノファイバ層のみの圧力損失ΔP_{NF}と FMF における理論圧力損失との比から不均一性因子 δ を求めた。不均一性因子で補正後の圧力損失をろ過速度に対してプロットしたものを Fig. 2-17 に示す。重力沈降法においては、不均一性因子 δ はおよそ 2~5 程度であり、液ろ過で作製した試験用フィルタよりも不均一性因子が小さな値となった。重力沈降法はサンプル作成の際に液ろ過法のように吸引による力がかからず、繊維が均一に積層できたものと考えられる。

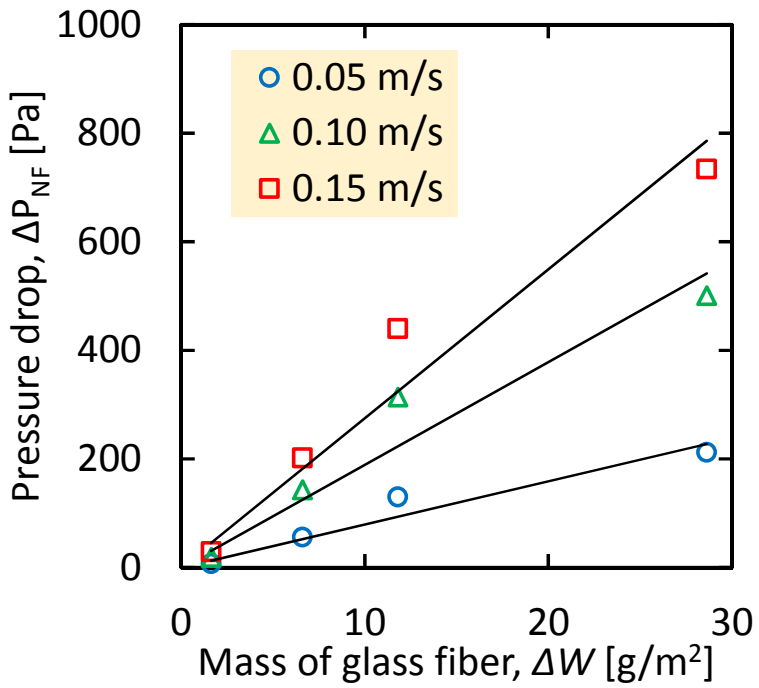


Fig. 2-16　Pressure drop of sample filters made by gravitational settling.

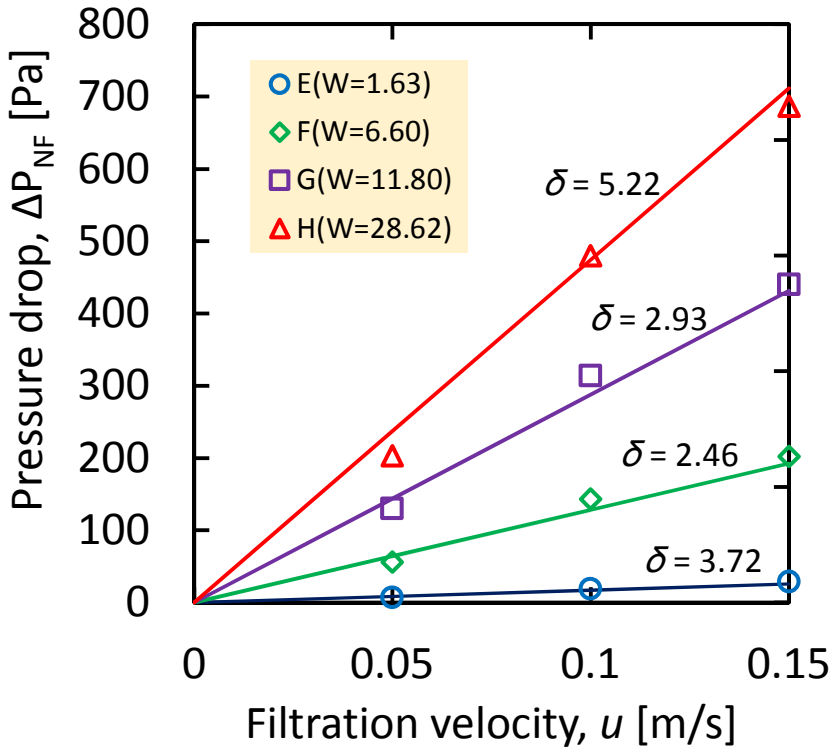


Fig. 2-17 Pressure drop of Sample E,F,G,H.

2-5 サンプルの捕集効率測定

本節では、液ろ過法および重力沈降法により作製した試験サンプルのエアロゾル捕集効率の測定について説明する。

2-5-1 実験方法及び条件

本実験で使用した実験装置図を Fig. 2-18 に示す。粒径が 10 ~ 200 nm の範囲の試験粒子として、セラミックス電気管状炉(アサヒ理化製作所 ARF-30K)を用いて蒸発凝縮法によって発生させた NaCl 粒子を ^{241}Am 放射線源により平衡帯電状態に荷電し、静電分級器である DMA(Differential mobility analyzer, TSI inc.)を用いて単分散粒子に分級した。そして、再度 ^{241}Am 放射線源を用いることにより得られた単分散・無帯電の試験粒子を清浄乾燥空気と混合希釈した後にフィルタホルダへ導入した。この場合、粒子計測には凝縮核計数器である CPC(Condensation Particle Counter, TSI inc.)を用いた。また、粒径が 200 ~ 500 nm の範囲の試験粒子として、コリソンアトマイザによって発生した多分散の NaCl 粒子を ^{241}Am 放射線源により中和し、清浄乾燥空気と混合希釈した後にフィルタホルダへ導入した。この場合、粒子の計測には、光学式パーティクルカウンターである OPC(Optical Particle Counter, RION KC-03B)を用いた。捕集部のろ過速度の調整はマスフローコントローラー(SEC-510 STEC Inc.)を用いて行い、0.05 ~ 0.15 m/s の範囲で変化させた。ナノ粒子のフィルタ透過率を評価する際には、経路内での壁面への拡散沈着が影響を与える可能性が考えられるので、Fig. 2-18 に示すようにテストフィルタを挿入したフィルタホルダと全く同じ形状のテストフィルタの挿入していないフィルタホルダを並列に接続し、それぞれの出口における粒子個数濃度 C_{filter}、C_{blank} を測定した。ここで、導入される試験粒子の濃度は常に安定しているわけではなく、時間の経過に伴い濃度が変動することがあるので、Table 2-3 に示すようにフィルタが挿入されているホルダと、挿入されていないホルダの粒子個数濃度 C_{filter}、C_{blank} をそれぞれ交互に測定し、各粒径に対する透過率 P_{ave} を Eq. (2-20)を用いて求めた。

$$P_{ave}(d_p) = \frac{\sum_{n=1}^{N}\left\{1 - \frac{2C_{filter,n}}{\left(C_{blank,n} + C_{blank,n+1}\right)}\right\}}{N} \tag{2-20}$$

ここで、N は透過率の測定回数であり、本実験においては N=4 である。

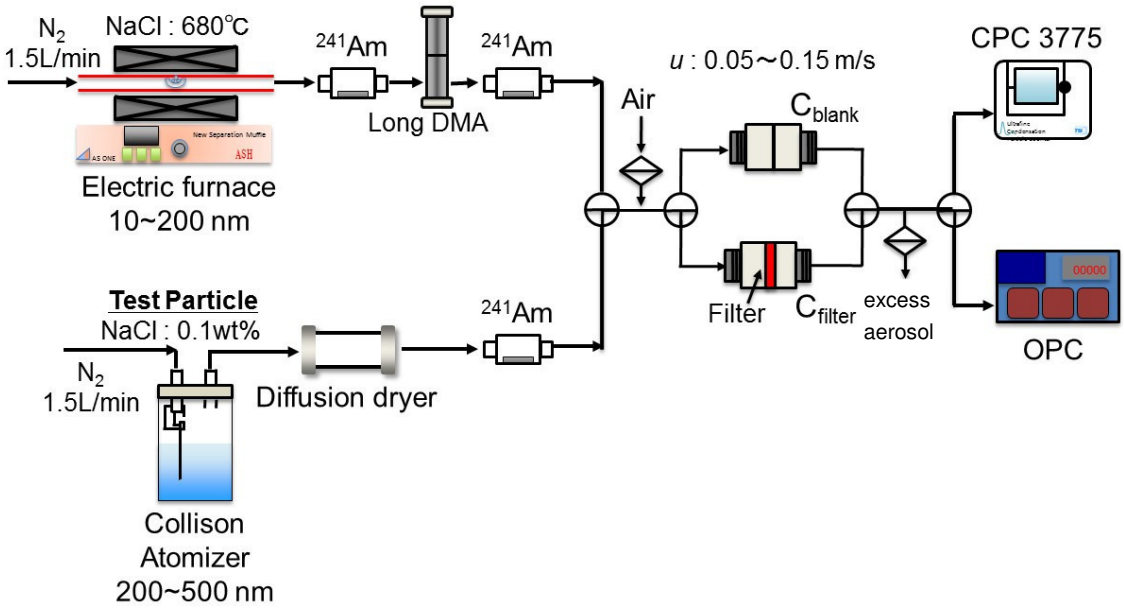


Fig. 2-18 Schematic diagram of experimental setup for determining particle collection efficiency.

Table 2-3 Penetration measuring method

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**
$\boldsymbol{C_{blank}}$	$C_{blank,1}$		$C_{blank,2}$		$C_{blank,3}$		$C_{blank,4}$		$C_{blank,5}$
$\boldsymbol{C_{filter}}$		$C_{filter,1}$		$C_{filter,2}$		$C_{filter,3}$		$C_{filter,4}$	

2-5-2　実験結果及び考察

液ろ過及び重力沈降法により作製した試験用フィルタの透過率 (ろ過速度：u = 0.05, 0.10, 0.15 m/s)を粒径に対してプロットした結果を Figs. 2-19 ~ 2-21 及び Figs. 2-22 ~ 2-24 に示す。

まず、液ろ過で作製した試験用フィルタ(u=0.05 m/s)について説明する。図中の白抜きのプロットは各試験用フィルタの実験値であり、抄紙量の増加とともに透過率は減少した。最大透過粒径は抄紙量の低いサンプル A は 200 nm 程度、最も抄紙量の高いサンプル D では、100 nm 程度と若干小さくなっており、Fig.2-2 で示した傾向と一致した。なお図中の実線は、Eqs. (2-9) ~ (2-13)により得られる FMF の単一繊維捕集効率 η^f を不均一性因子 δ で除することにより Eq. (2-21)のように補正を行い、この補正後の単一繊維捕集効率 η^r を Eq. (2-22)に示す対数透過則に代入して算出した理論線である。

$$\eta^r = {\eta^f}/{\delta} \tag{2-21}$$

$$P = exp\left\{-\frac{4\alpha L}{\pi(1-\alpha)d_f}\eta^r\right\} \tag{2-22}$$

この理論線と実験値を比べると、実験値と理論値がほぼ一致していることから、不均一性因子 δ による捕集効率の補正はある程度妥当であることが分かる。しかし、10 nm と微小な粒子では透過率の実験値のほうが高くなっている。これは、繊維充填の不均一性 δ だけでは補正できない因子、たとえば吹き抜けなどの影響であると推定される。このような傾向はろ過速度を変化させても、また作製方法を替えても同様であった。しかし、重力沈降法により作製したフィルタの方が、液ろ過により作製したフィルタよりも透過率が低いことが分かる。これは、重力沈降により作製したフィルタの不均一性因子が小さく、膜厚も厚いことから吹き抜けの影響を低減したものと考えられる。

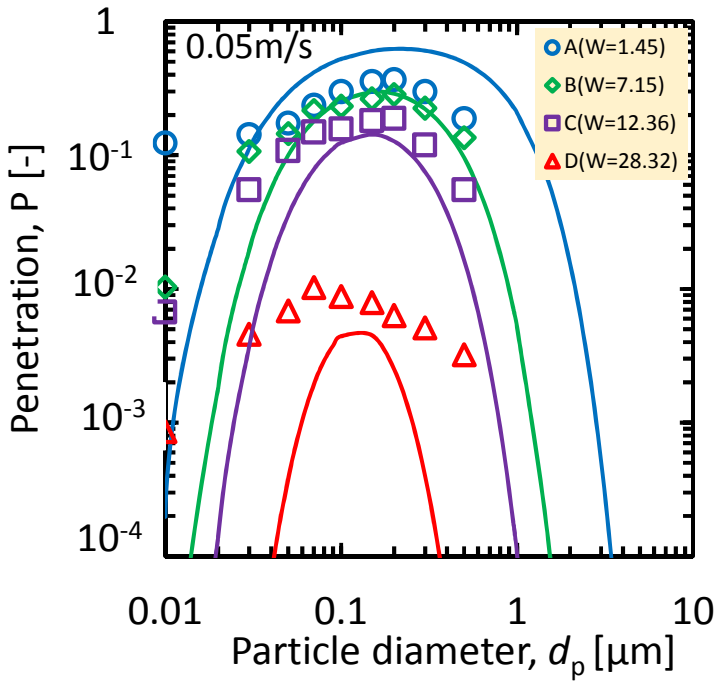


Fig. 2-19 Penetration of NaCl particles through sample A,B,C,D.(u=0.05 m/s)

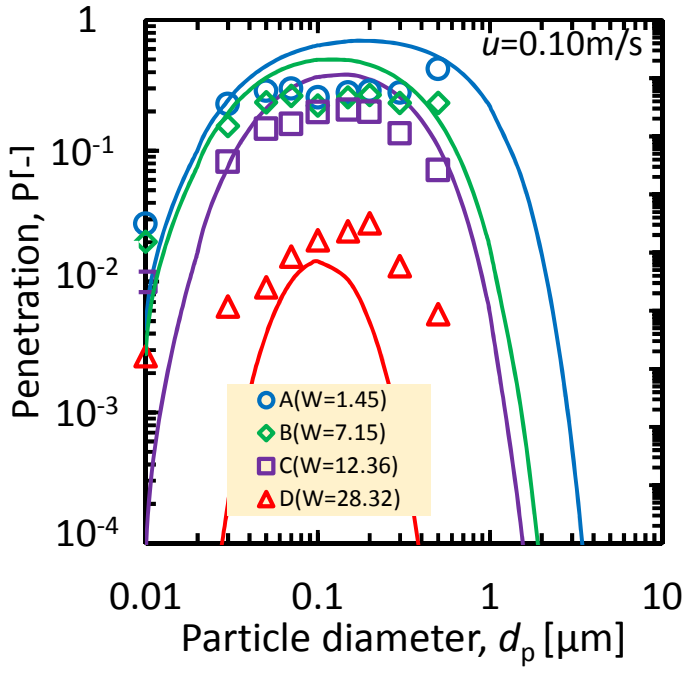


Fig. 2-20 Penetration of NaCl particles through sample A,B,C,D.(u=0.10 m/s)

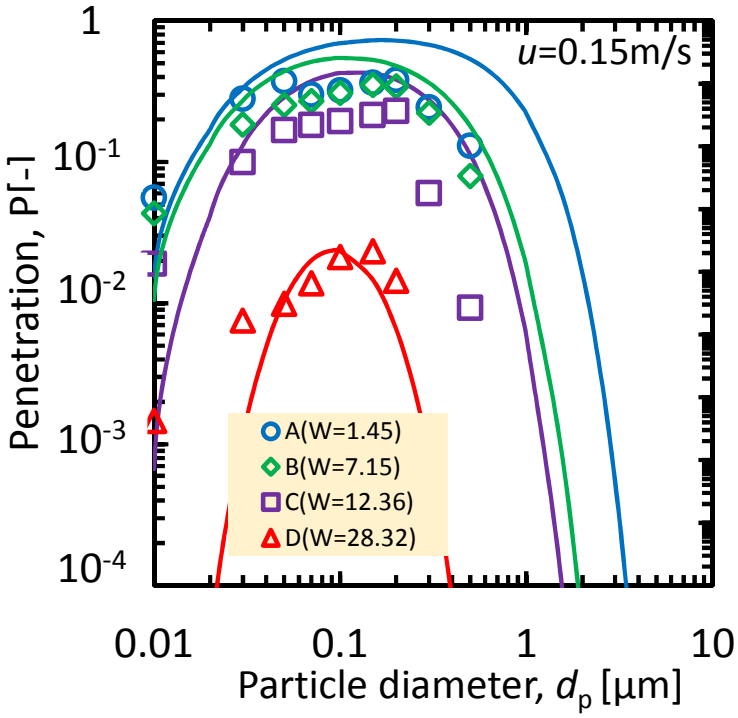


Fig. 2-21 Penetration of NaCl particles through sample A,B,C,D.(u=0.15 m/s)

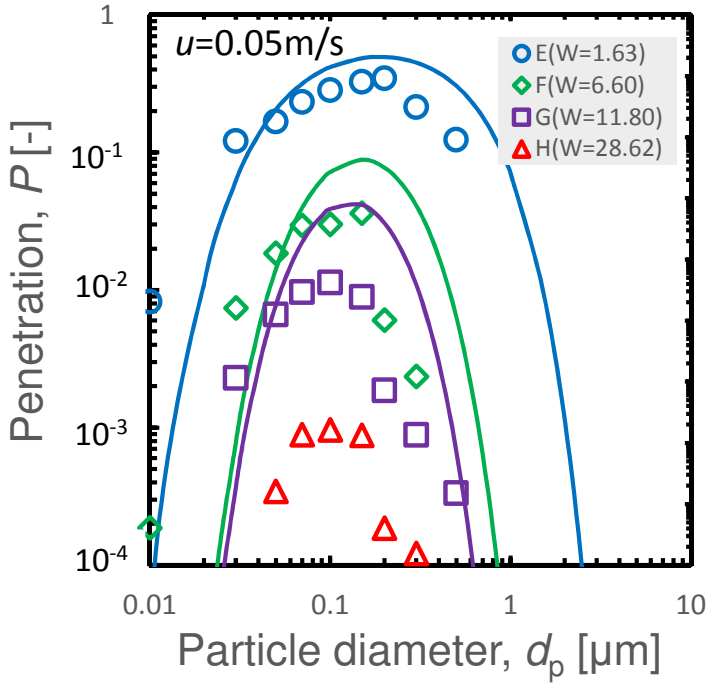


Fig. 2-22 Penetration of NaCl particles through sample E,F,G,H.(u=0.05 m/s)

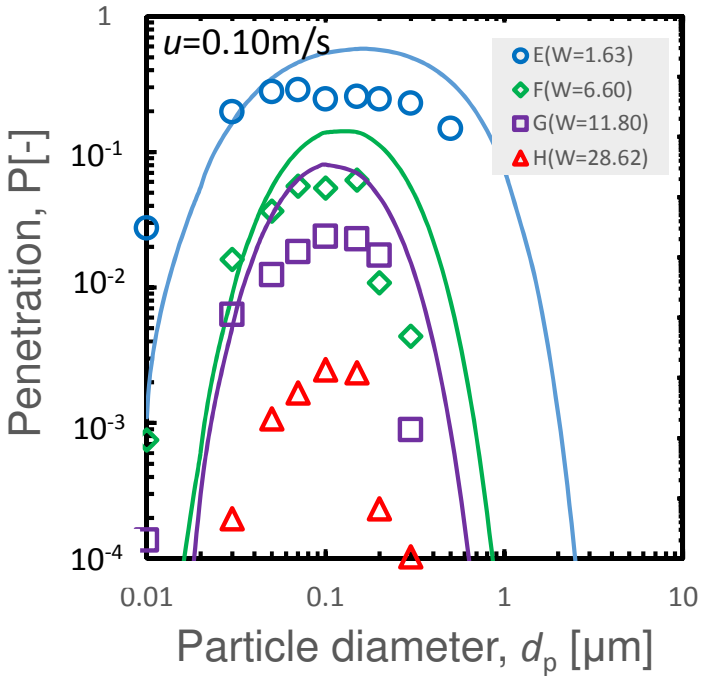


Fig. 2-23 Penetration of NaCl particles through sample E,F,G,H.(u=0.10 m/s)

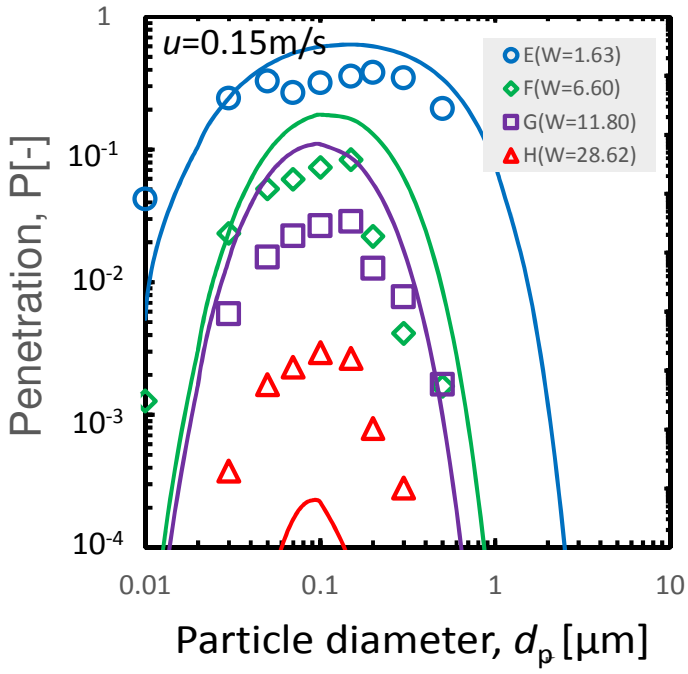


Fig. 2-24 Penetration of NaCl particles through sample E,F,G,H.(u=0.15 m/s)

2-5-3　PAN ナノファイバとの比較

本節では、既往の研究[16]で報告されたエレクトロスピニング法で作製されたポリアクリロニトリル(PAN)ナノファイバと本研究で作製したナノファイバの比較を行う。Table 2-4 に PAN ナノファイバフィルタと比較対象とした液ろ過法により作製したナノファイバフィルタ(Sample A)の物性値を示す。この表に示すように、PAN ナノファイバフィルタの繊維径と繊維充填量(目付)は、本研究により作製した Sample A とほぼ同様であるが、PAN フィルタでは、充填率が 0.42 と Sample A の 0.042 よりも約 10 倍高くなっている。ここで、ナノファイバの繊維充填量を同じとした際の単一繊維捕集効率が繊維の充填構造や不均一性因子の影響によりどのように変化するのか検討した。

Table 2-4　Properties of filters.

Sample	Weight, W [g/m^2]	Fiber diameter, d_f [μ m]	Packing density, α [-]
Sample A	1.45	0.47	0.042
PAN	1.48	0.36	0.42

Fig. 2-25 は、PAN ナノファイバと Sample A の単一繊維捕集効率 η を粒子径に対してプロットしたものである。図中の 2 つの破線は、均一に充填されている（FMF）と仮定したときの、拡散・さえぎりによる単一繊維捕集効率の理論線である。均一充填の時には、充填率の高い PAN フィルタの方が、理論的には捕集効率が高いことが推定される。しかし、プロットで示した実験値を比べてみると、PAN フィルタの方が Sample A よりも捕集効率が低くなっている。これは PAN フィルタの圧力損失の測定結果より求めた不均一性因子 δ が 66 と、Sample A の約 9 倍程度大きな値であることによるものであり、この傾向は δ で補正した推定線（実線）からもわかる。また、PAN ナノファイバフィルタと Sample A の圧力損失については、ろ過速度 u=0.05 m/s の場合、それぞれ 5 Pa、3 Pa と本研究により作製したナノファイバフィルタは捕集効率が高いだけでなく、圧力損失も低いことがわかった。これは、液ろ過法により作製したフィルタの方が、ある程度の厚みを持った三次元的な構造で繊維を積層出来ているためであると考えられる。

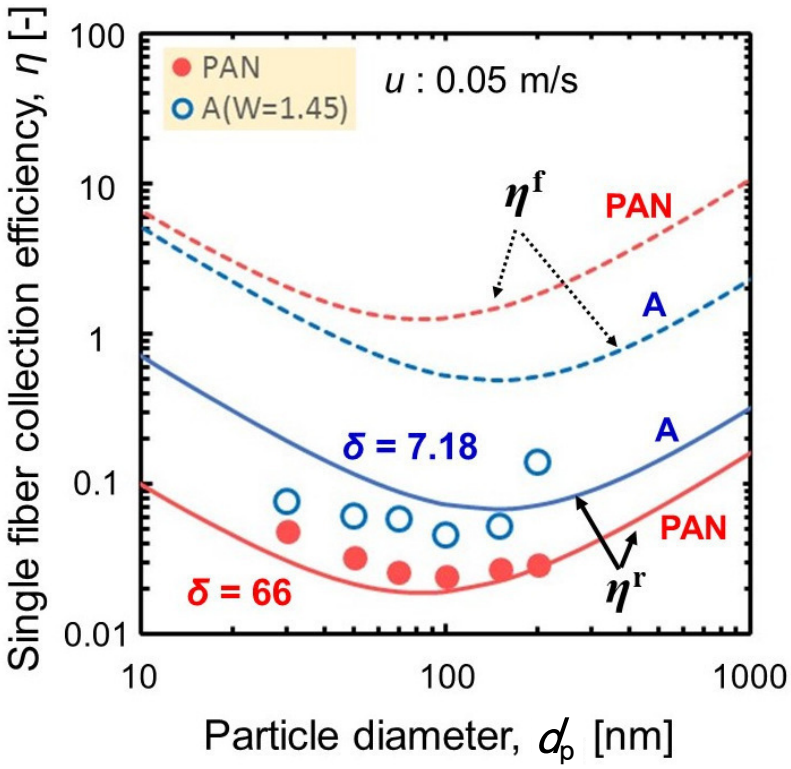


Fig. 2-25 Single fiber collection efficiency of PAN filter and Sample A.

2-5-4　ナノファイバの積層による単一繊維捕集効率への影響

液ろ過法および重力沈降法により作製した試験用フィルタの単一繊維捕集効率を Fig. 2-26、および Fig. 2-27 にまとめる。これら 2 つのグラフの破線と実線は、それぞれ不均一性因子 δ による補正前と補正後の各フィルタの推定線である。抄紙量の増加とともに若干理論捕集効率が増加しているが、補正後では、どの条件でもほぼ同様の捕集効率曲線となっている。それぞれの実験値についても、抄紙量によらず、単一繊維捕集効率がほぼ変わらないということから、液ろ過および重力沈降により堆積したフィルタ繊維は Fig. 2-28 に示すように、繊維堆積層の構造を保ちながら、3 次元的に厚み方向に積層されていることが予想される。このことから、液ろ過法については不均一性因子が約 7 ~ 10、重力沈降法については 2 ~ 5 程度とばらつきはあるものの、これら 2 つの方法は 3 次元的にナノファイバを積層することに適した手法であると考えられる。

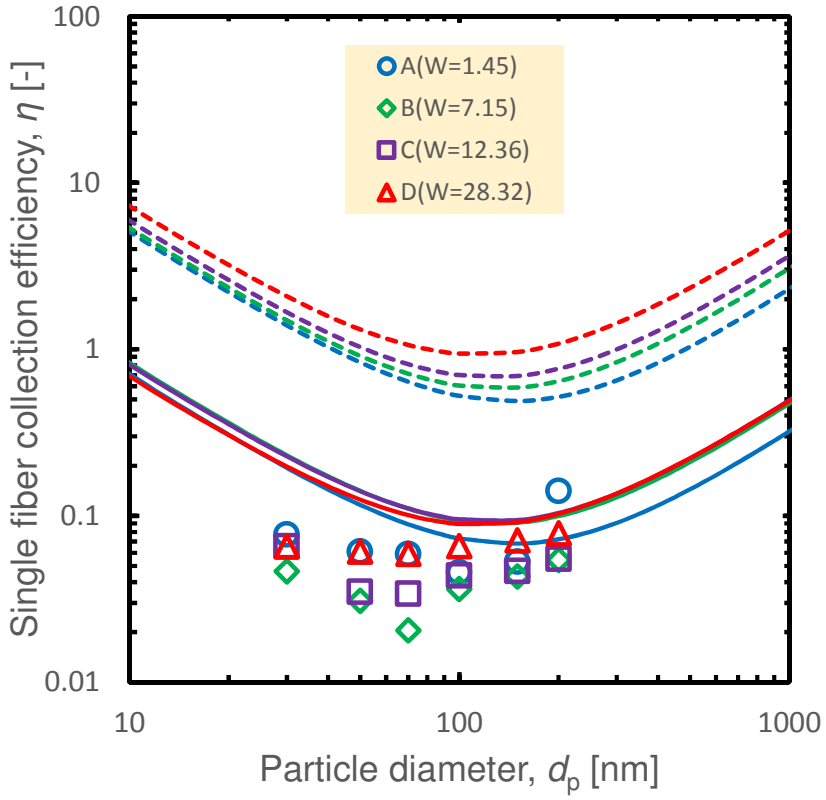


Fig. 2-26　Single fiber collection efficiency of sample A,B,C,D.

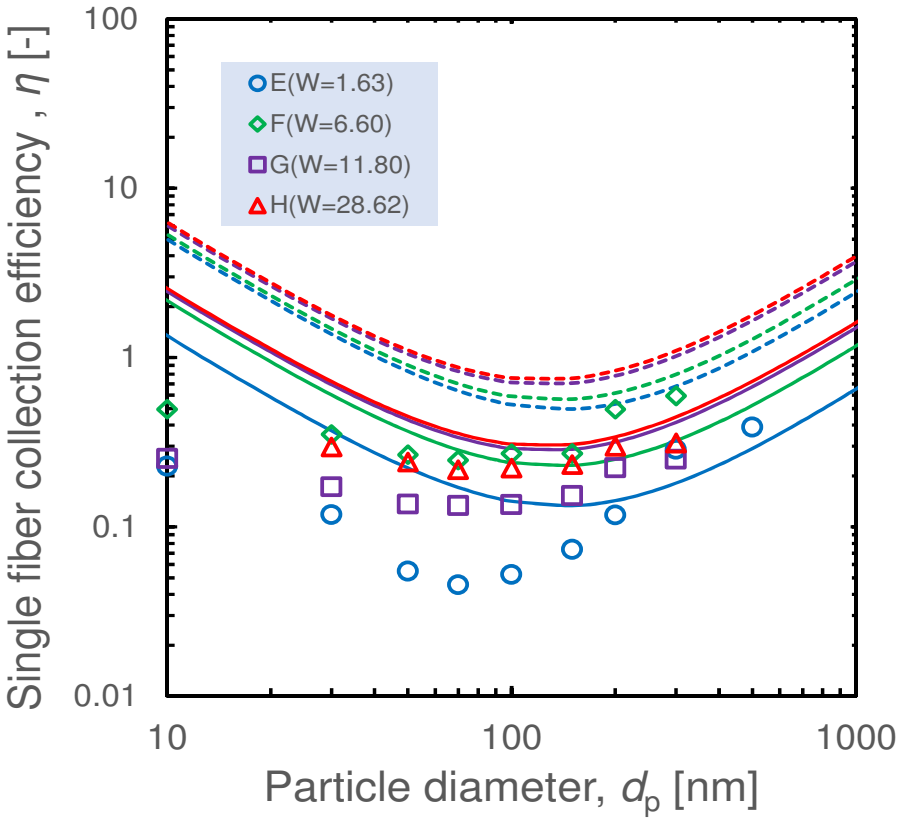


Fig. 2-27 Single fiber collection efficiency of sample E,F,G,H.

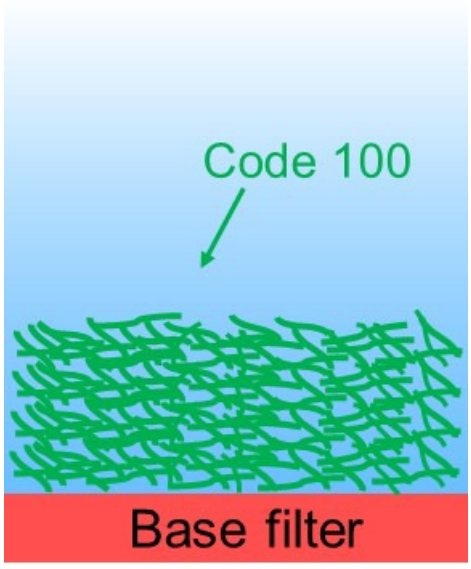


Fig. 2-28 Illustration of nanofiber layer.

2-6　結論

本研究では、フィルタの捕集性能を向上させることを目的として、ナノファイバをある程度の厚さで基材上に堆積させたフィルタを作製し、その捕集特性を実験的・理論的に評価した。以下に、本研究により得られた主な知見をまとめる。

試験用フィルタの作製

1. ナノファイバの積層方法として、抄紙法をベースとした液ろ過法と重力沈降法により、Code100 のガラス繊維(d_f = 0.35 μm)を基材となるポリプロピレン(PP)ミクロンファイバ(d_f = 3.06μm)上に積層させ試験用フィルタの作製を行った。繊維径を測定したところ、液ろ過法においては、抄紙量の少ない範囲では細い線が液ろ過時に基材繊維から抜けてしまったため、Code100 の繊維径分布と比べると若干微小繊維径側にシフトしていたが、液ろ過法、重力沈降法ともに平均繊維径が 300 ~ 400 nm 程度のナノファイバを表面に積層したフィルタを作製できた。

2. 作製した試験フィルタのナノファイバの膜厚を測定したところ、液ろ過法の方が重力沈降法により作製したものと比べて、膜厚が薄かった。これは、液ろ過法ではナノファイバを抄紙時に圧力を加えることから、ナノファイバが基材内部まで堆積しているためであると考えられる。

試験フィルタのエアロゾル捕集性能の評価

3. これらの試験フィルタ圧力損失の測定値とファンモデルフィルタ(FMF)の理論圧力損失の比較を行い、不均一性因子 δ を算出した。その結果、液ろ過法においては不均一性因子が約 7 ~ 10、重力沈降法においては約 2 ~ 5 であった。

4. NaCl 粒子を用いてフィルタ捕集試験を行ったところ、各フィルタ作製方法ともに、抄紙量の増加に伴い、捕集効率が上昇している傾向が見られた。また、各試験用フィルタについて、FMF フィルタに関する理論単一繊維捕集効率を先ほどの圧力損失測定より算出した不均一性因子 δ により補正を行った理論線と実験値の傾向がほぼ一致しており、圧力損失より求めた不均一性因子により補正することで、ナノファイバフィルタの捕集効率を推定することが可能である。

PAN ナノファイバフィルタとの比較

5. 抄紙量を同じとした液ろ過法により作製した試験用フィルタと PAN フィルタのエアロゾル捕集性能の比較を行ったところ、液ろ過により作製したフィルタの圧力損失の方が低く、単一繊維捕集効率が高いことがわかった。PAN フィルタのように二次元構造に堆積したフィルタでは、不均一性因子が 66 と液ろ過法と比べて約 10 倍程度大きく、繊維充填が均一かつ三次元的に厚みの持ったフィルタ捕集性能が高くなることを示唆している。

堆積したナノファイバの堆積構造

6. 各サンプルの単一繊維捕集効率は堆積量に依存せず、ほぼ一致した。したがって今回作成したナノファイバは、三次元的に厚み方向に積層されていることがわかった。

7. 三次元的にナノファイバを積層させる手法として、不均一性因子は比較的大きいが、液ろ過法、および重力沈降法は適した方法であり、今後より均一なフィルタを作製することによりフィルタ捕集性能の向上が見込まれる。

Appendix A

常圧における圧力損失データから求めた不均一性因子と Kirsch ら[8]の不均一性因子の差に関する検証実験について

Kirsch ら[8]は圧力損失の測定において、繊維充填の不均一性を示す指標として、式(A-1)のようにファンモデルフィルタの無次元抗力 F^f と $Kn=0$ における実フィルタの無次元抗力 F_0 の比として定義した。

$$\delta = F^f / F_0 \qquad \text{(A-1)}$$

ここで、ファンモデルフィルタの無次元抗力 F^f は、式(A-2)で表される。

$$F^f = 4\pi[-0.5\ln\alpha - 0.52 + 0.64\alpha]^{-1} \qquad \text{(A-2)}$$

Kirsch ら（1971）[20]は、FMF に対して、 $Kn=0$ における無次元効力 F_0 とある圧力における F の関係は式(A-3)で与えられることを示した。

$$F^{-1} = F_0^{-1} + \tau(1-t^2/3)Kn/4\pi \qquad \text{(A-3)}$$

また、実フィルタについては、式(A-3)と同様な式(A-4)を提案している。

$$F^{-1} = F_0^{-1} + 1.43(1-\alpha)\delta^{1/2}Kn/4\pi \qquad \text{(A-4)}$$

式(A-1)により不均一因子 δ を求めるに当たり、Kirsch らは絶対圧力 P を 760 torr から 7 torr まで変化させて実フィルタの圧力損失を測定することで F^{-1} と P^{-1} の関係を求め、得られた直線を $P^{-1}=0$ まで外装することにより、実フィルタの F_0 とした。

なお、今回の実験で使用したフィルタとは異なるが、Jia[21] が行った研究データを抜粋する。Jia らは、ガラス繊維フィルタ（HEPA）の圧力損失を減圧条件で測定し、Kirsch らと同様の方法で求めた δ と、式(A-4)において、$\delta=1$ として、均一充填フィルタの大気圧下における F^f を求め、それと大気圧における実フィルタの圧力損失から求めた F^r の比を取った δ を比較した。結果を Table A-1 に示す。これより、Kirsch らの不均一性因子は 6.53、常圧で

実験的に求めた不均一性因子は 7.63 と近い値となることを確認した。

Table A-1 Comparison of inhomogeneity factor (F^f/F^r) and degree of un-uniformity by Kirsch et al.(1973)[3)]

Sample	Dimensionless force of FMF F^f [-]	Dimensionless force at Kn=0 F_0 [-]	Degree of Non-uniformity by Kirsch et al. $\delta = F^f/F^r$ [-]	Inhomogeneity factor, F^f/F^r δ [-]
Glass fiber A	10.72	1.64	**6.53**	**7.63**

Literature cited

1) Albert Podgorski, Anna Balazy, Leon Gradon, "Application of nanofiber to improve the filtration efficiency of the most penetrating aerosol particles in fibrous filters," *Chemical Engineering Science*, **61**, 6804-6815, 2006
2) B. Maze, Vahedi Tafreshi, Q. Wang, B.Pourdeyhimi, "A simulation of unsteady-state filtration via nanofiber media at reduced operating pressures," *Aerosol Science*, **38**, 550-571, 2007
3) Barhate, R. S, Loong, C. K., and Ramakrishna, S, "Preparation and characterization of nanofibrous filtering media," *Jounal of Membrane Science*, **283**, 209-218
4) Jing Wang, Seong Chan Kim, David Y.H. Pui, "Investigation of the figure of merit for filters with a single nanofiber layer on a substrate," *Aerosol Science*, **39**, 323-334, 2008
5) Ki Myoung Yun, Adi Bagus Suryamas, Ferry Iskandar, Li Bao, Hitoshi Niinuma, and Kikuo Okuyama, "Morphology optimization of polymer nanofiber for applications in aerosol particle filtration," *Separation and Purification Technology*, **75**, 340-345,2010
6) Chi-Ho Hung and Wallace Woon-Fong Leung, "Filtration of nano-aerosol using nanofiber filter under low Peclet number and transitional flow regime," *Separation and Purification Technology*, **79**, 34-42, 2011
7) R. S. Barhate, Chong Kian Loong, Seeram Ramakrishna, "Preparation and characterization of nanofibrous filtering media," *Journal of Membrane Science*, **283**, 209-218, 2006
8) Kirsch, A.A. and Stechkina, I.B and Fuchs N. A. "Effect of gas slip on the pressure drop in a system of parallel cylinders at small Reynolds numbers," *Karpov Institute, Moscow, USSR*. 1971
9) S. Nakano, Y. Hikashiyama, "Nano Fiber Manufacture Technology and the Example of Use Using the Electrospinning Process," *SEN'I GAKKAISHI*, **66**,12-20,2010
10) Ki Myoung Yun, Christopher J. Hogan Jr, Yasuko Matsubayashi, Masaaki Kawabe, Ferry Iskandar, Kikuo Okuyama, "Nanoparticle filtration by electrospun polymer fibers," *Chemical Engineering Science*, **62**, 4751-4759,2007
11) 谷垣昌敬, 奥田泰弘, "延伸法による PTFE 膜の構造制御と機能," 日本膜学会, **26**, 141-147, 2001
12) Ellison, C. J., Phatak, A., Giles, D.W.,Macosko, C. W., and Bates, F. S., "Melt blown nanofibers: Fiber diameter distributions and onset of fiber breakup," *Polymer*, **48**, 3306-3316, 2007
13) 包 理, 大谷 吉生, 森 治朔, 江見 準, "高性能エアフィルタの集塵性能に及ぼす繊維径分散の影響, エアロゾル研究, **12**, 38-44, 1997

14) Cheng Y. S., Yamada, Y., Yeh, H. C, “Diffusion deposition on model fibrous filters with intermediate porosity,” *J. Aerosol Sci. Technol*, **12**,286-299,1990

15) Barhate, R. S. and Ramakrishna, S, “Nanofibrous filtering media: Filtaration problems and solutions from tiny materials,” *Jounal of Membrane Science*, **296**, 1-8, 2007

16) 大崎 智子, “気中ナノ粒子のろ過におけるフィルタ構造の影響,” 金沢大学修士論文, 2008

17) Kirsch, A. A. and Fuchs, N. A, “Studies on fibrous aerosol filters-3 Diffusional deposition of aerosols in fibrous filters,” *Annals of Occupational Hygiene*, **11**, 293-304, 1968

18) Kirsch, A. A. and Stechkina, I. B, “Chap.4 The Theory of Aerosol Filtration with Fibrous Filters,” *Fundamentals of Aerosol Science*, 165-257

19) Cheng Y. S., Yeh, H. C. and Brinsko, K. J. “Use of wire screens as a fan model filter,” *J. Aerosol Sci. Technol.* **4***,* 165-174,1985

20) Kirsch, A. A., Stechkina, I. B. abd Fuchs, N. A., “Effect of gas slip on the pressure drop in a system of parallel cylinders at small reynolds numbers”, *J. Colloid. Interface Sci.*, 37, 458

21）Jia Yanbo, Personal Communication, 2015 年度金沢大学修士論文用データ抜粋, 2015/6/12.

第 3 章　帯電状態を制御した気中マクロ分子の発生と捕集効率の測定

前章では、フィルタの構造に関する研究として、ナノファイバフィルタの高性能化に向けた資を得た。本章エアフィルタの捕集における粒子サイズの影響に関する研究として、呼吸保護分野でも重要である粒子−ガス分子の境界、すなわちフィルタで捕集できる最小の粒径を解明するための検討を行った。なお、本研究では 10 nm 以下の単分散粒子の発生と捕集効率評価技術の確立に焦点をおいた。

3-1　緒言

一般に、数ミクロン以上の固体粒子は、固体表面に高速衝突すると跳ね返る。しかし、速度が低く、粒径がサブミクロンまで小さくなると、粒子と固体表面間のファンデルワールス力が支配的になり、衝突粒子は表面に付着する。エアロゾル粒子を対象とした場合、このような粒子の衝突・付着過程は「沈着」と呼ばれる。一方、熱運動が大きいガス分子は、固体表面において吸着される場合を除き、固体表面上に蓄積されずに、流体へと跳ね返る。呼吸保護具はガス・蒸気を吸着除去する防毒マスクと微粒子を除去する防じんマスクに分けられており、粒子と気体分子の境界に関する知見は、吸入暴露リスクの軽減という観点からも極めて重要である。この沈着と跳ね返りの境界となる粒子サイズに関する実験的・理論的な検討が行われ、最近では、2 nm 程度がその境界として考えられている[1-6]。すなわち、このサイズ領域のナノ粒子はガス分子と固体粒子の中間的な性質を示し、固体表面上に粒子が安定に付着するかどうかは、粒子の物理的な大きさに加えて、粒子の材質、形状、固体表面の物性などに依存する可能性がある。これに加えて、粒子が帯電していると静電気力により粒子と固体表面の付着力が変化することも予想される。したがって、ナノ粒子の固体表面への沈着現象を実験的に解析するには、サイズ、形状、帯電状態などの物性が厳密に制御された試験粒子の発生法の確立が最も重要となる。

サブ 10 nm 領域の粒子の発生法は、蒸発凝縮法、アーク放電などが考案されているが、高濃度の粒子を発生可能な、エレクトロスプレーと静電分級器(DMA)の組み合わせによる手法が報告されている。Lee[5]は、エレクトロスプレー法により単一分子で 2 nm 程度の大きさを持つマクロ分子イオンを発生させ、固体表面の沈着特性や跳ね返りを検討した。その結果、粒径 0.9 ~ 2.6 nm のマクロ分子イオンで、固体表面から跳ね返りが起きると報告している。一方で Heim ら[4]は、酸化タングステンのアーク放電により発生した 0.9〜12 nm の粒子により SUS ワイヤスクリーンのろ過効率を計測し、跳ね返りがないことを報告した。これら相反する実験結果に対する検証が必要である。

近年の研究より、エレクトロスプレー法で発生した粒子は、粒径が小さくても多価に帯電

している可能性が指摘されている。すなわち、様々な帯電状態が混合しているエアロゾルをDMA で分級すると、目的の 1 価の粒子に加えて、同じ電気移動度を有する、より大きな多価帯電粒子が試験粒子に混入する。そのため、これらの多価帯電粒子が混在すると、物理的に大きなサイズの粒子が混入するとともに、粒子表面の電荷の影響によって、見かけ上、沈着率や捕集効率が変化する可能性がある。

本章では、エレクトロスプレーによって発生させた気中マクロ分子の帯電状態を制御するために、荷電中和器(^{241}Am)を用いて帯電状態の制御を試みた。また、このような方法で帯電状態を制御した気中マクロ分子を試験粒子として用いて、フィルタ捕集試験を行い、捕集効率に与える試験粒子の帯電状態の影響を評価した。

3-2　エアフィルタによる粒子の捕集理論

本章では、エアロゾル粒子がエアフィルタの繊維上に捕集される際に一般的に用いられる単一繊維ろ過理論について述べ、本研究で用いる試験粒子の支配的な捕集機構である拡散域の捕集とワイヤスクリーンへの粒子の捕集について述べる。

3-2-1 拡散による粒子の捕集

エアロゾル粒子がフィルタに捕集する機構として、基本的には、さえぎり、慣性衝突、拡散、重力沈降、静電引力の 5 つの機構がある。エアフィルタによるナノ粒子の捕集(粒径 100 nm 以下)では、拡散による粒子捕集が支配的な機構となる。そのため、Fig. 3-1 に示すように、Brown 運動によって繊維に衝突して粒子は捕集される。

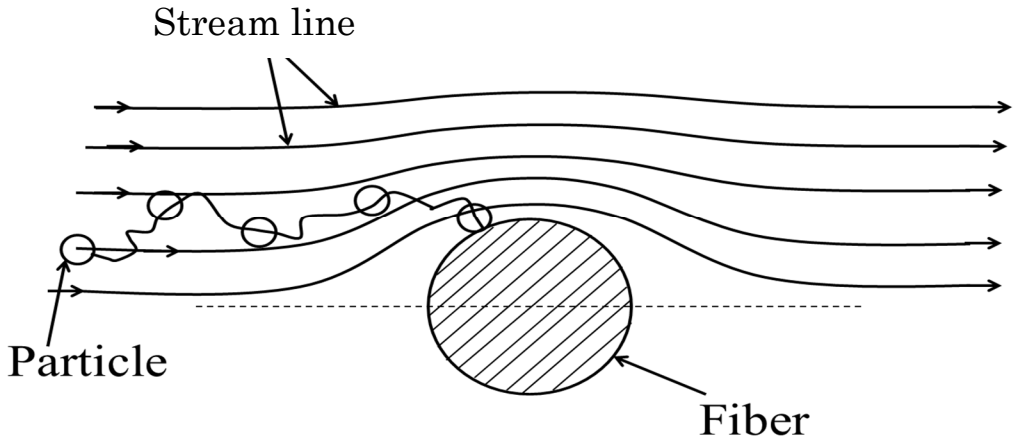


Fig. 3-1　Collection on single fiber by diffusion (Brownian motion)

本研究で用いるマクロ分子イオンの粒径は 10 nm 以下であり、拡散捕集が支配的な捕集機構となる。拡散による粒子の単一繊維捕集効率は、粒径及び濾過速度が小さくなるにつれて大きくなる。拡散の尺度は Eq. (3-1)で定義される Peclet 数(*P*e)で表される。

$$Pe = \frac{ud_f}{D} \tag{3-1}$$

ここで、*D* は粒子の拡散係数、*u* はろ過速度である。拡散係数 *D* は次の関係式で表される。

$$D = \frac{C_c kT}{3\pi\mu d_p} = \frac{Z_p kT}{n_p e} \tag{3-2}$$

ここで、C_c はすべり補正係数、*k* はボルツマン定数、*T* は絶対温度、μ は流体粘度、d_p は粒径、Z_p は電気移動度、*e* は電気素量を示している。*P*e 数は対流量と拡散量の比で、この無次元数が小さいほど拡散が有効な捕集機構として作用する。本研究では Chang ら[7] の報告に基づき、Eq. (3-3)で表される単一繊維捕集効率の半実験式を用いた。その結果を Fig. 3-2 に示す。

$$\eta_D = 2.68Pe^{-\frac{2}{3}} \tag{3-3}$$

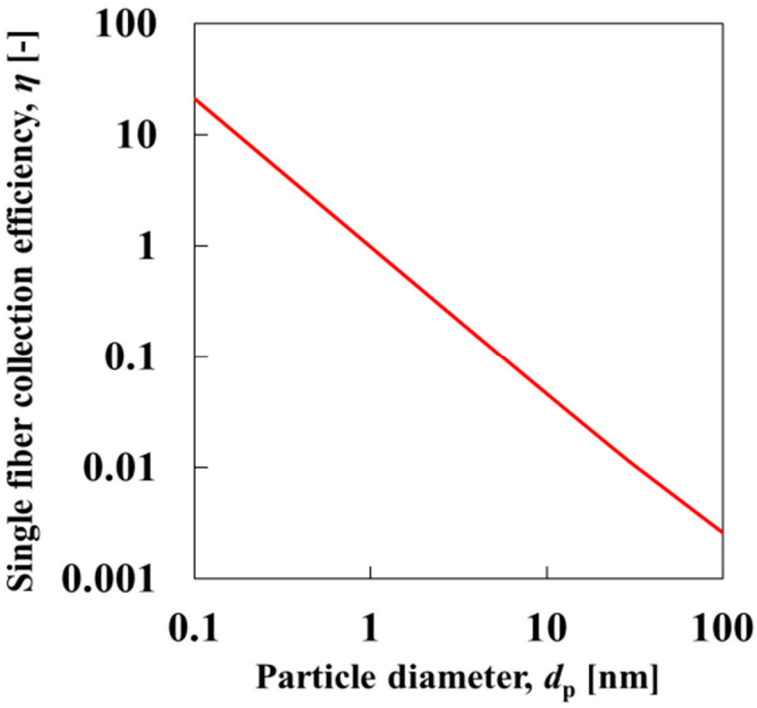


Fig. 3-2　Theoretical collection efficiency of single fiber by diffusion

Fig. 3-2 に示すように、捕集機構が拡散が支配的な領域では、繊維径が小さくなると単一繊維捕集効率は増加する。

3-2-2 ワイヤスクリーンへの粒子の捕集

対数透過則を用いて単一繊維捕集効率を求める際に、繊維径 d_f、フィルタの厚み h、充填率 α が重要である。そこで、径が一定で、表面がスムーズな網目構造をしているワイヤスクリーンを試験フィルタとして用いた。ワイヤスクリーンにおける透過率 P は対数透過則で与えられ、Cheng [7]らは、これに粒子の付着効率 η_a を考慮した次式を提案した。

$$P = \exp\left(-\frac{4}{\pi}\frac{\alpha}{1-\alpha}\frac{h}{d_f} n_{screen} \cdot \eta_s \right) \tag{3-4}$$

$$\eta_s = \eta_c \cdot \eta_a \tag{3-5}$$

ここで、h はスクリーン 1 枚の厚さ、n_{screen} はスクリーン枚数、η_S は単一繊維捕集効率、η_c は衝突効率を示す。一般に、粒径が数 nm から数 μm の粒子はファンデルワールス力が強く、付着効率 $\eta_a = 1$ とみなすことができるために、単一繊維捕集効率は衝突効率と等しくなる。しかし、ナノサイズ粒子において、Wang & Kasper[1)]は付着効率 $\eta_a = 1$ の仮定が 10 nm 以下の粒径では成立せず、粒子の熱運動によって固体表面で跳ね返りが生じ、捕集効率が低くなることを指摘した。

3-3　帯電状態を制御した PEG 分子イオンの発生

3-3-1 実験装置

粒径が 10 nm 以下の粒子の固体表面への沈着特性を評価するためには、試験粒子の発生と計測について得られるデータの信頼性の検証が必要である。特に、発生粒子の特性に関して、単分散性、荷電数、粒子濃度は本研究の目的を達成するうえで重要である。さらに CPC の計測下限（TSI-3776 の 50%計数効率の粒径は 2.5 nm）や AE の特性（荷電粒子にのみ応答し、S/N 比より 1000 個/cc (10fA) 以上の粒子濃度が必要である）など、計測装置の限界や特性と併せた検証が必要となる。本節では、エレクトロスプレーによるマクロ分子イオン発生、分級、計測法に関して記述し、上記課題を考慮したうえで PEG 分子の電気移動度分布を実験的に求めた。

(a)実験装置

Fig. 3-3 に、PEG 分子の発生および電気移動度分布測定のための実験経路を示す。実験経路は大きく分けて、粒子発生部(エレクトロスプレー(ESI))、分級部(微分型静電分級器(DMA))、検出部(エアロゾル電流計(AE)、凝縮核計数器(CPC))から構成されている。

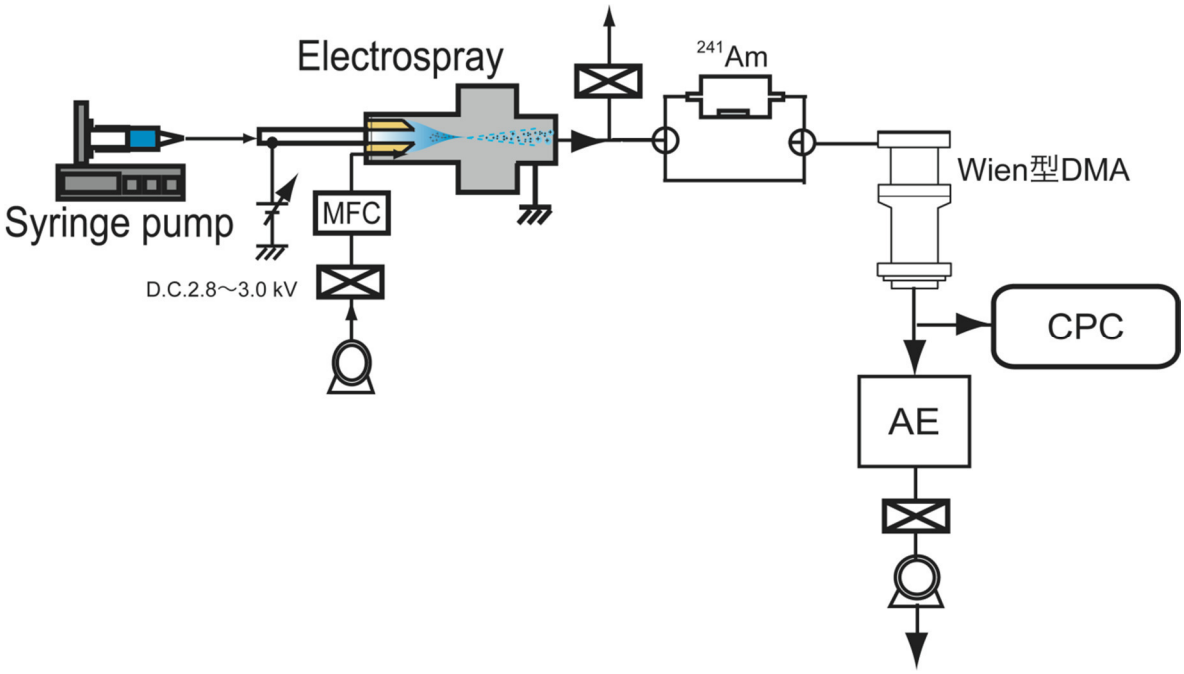


Fig. 3-3　Experimental set up for measurement of electrical mobility of macro molecular ions.

(b) 粒子発生部

粒子発生法は、発生粒子が液体か固体、さらに目的とする粒径などにより、分散法、液体噴霧法、蒸発凝縮法、静電噴霧法などが用いられる。その中で、本実験で用いた気中マクロ分子の発生方法である静電噴霧法(エレクトロスプレーイオン化法)について詳しく述べる。

溶液中のイオンを気中に取り出す方法は、その計測やハンドリングのために重要であり、現在まで様々な方法が考察されている。特にエレクトロスプレーイオン化法は以下の特徴がある。

① 分子を大気圧下で非破壊的にイオン化することができる。

② 液相中の物質を分子構造を保ったまま気相中に取り出せる。

③ 分子を適当に選ぶことで、目的のサイズや構造を有する分子状のイオンを連続的にイオン化することが可能である。

近年、エレクトロスプレーは、エアロゾル発生法としても注目されている。分子を適切に選択することにより、発生させる分子イオンのサイズを制御でき、ナノメートルオーダーの標準粒子を生成することが可能となる[8-10]。Fig. 3-4 にエレクトロスプレーの概念図を示す。

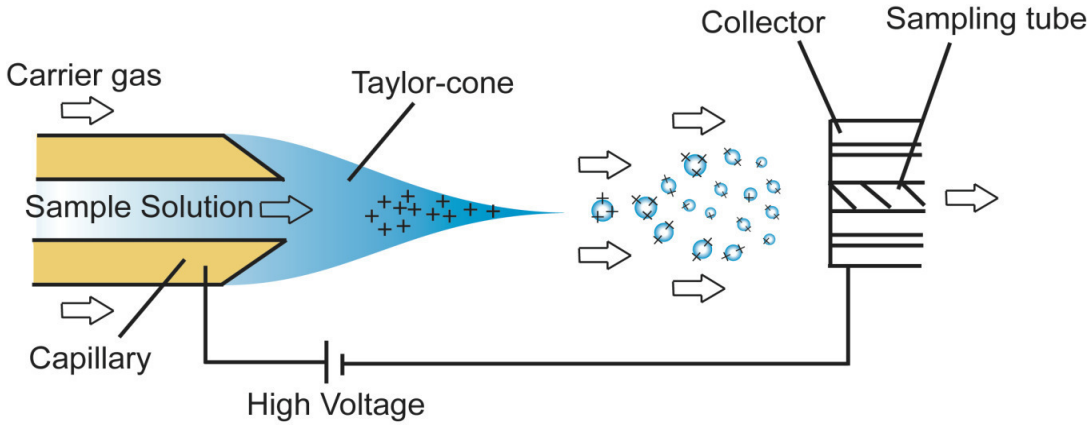


Fig. 3-4　Illustration of ion generation by electrospray.

エレクトロスプレー法の装置は、キャピラリーチューブ、サンプリング管、キャリアガス導入部、高電圧印加部、キャピラリー先端観察部で構成されている。エレクトロスプレーに、試料溶液を供給する方法としてシリンジポンプが用いられている。この供給された試料に、高電圧を印加することで、テイラーコーンと呼ばれる円錐状の形状を形成する。テイラーコーンの先端では溶媒が蒸発することで溶液中の電荷密度が濃くなり、イオン同士の反発が生じる。この反発力が溶液の表面張力よりも大きくなると、テイラーコーンの先端から溶液が噴霧され、帯電液滴となって分散され、気相中に単一分子からなるエアロゾル状態の分子イオンが得られる。生成される分子イオンの大きさは、溶質の種類・分子量を変えることで様々な粒子を生成することが可能である。エレクトロスプレーで得られた分子イオンは多分散であり、多価に帯電したイオンといった様々なものが含まれているため、分級装置と組み合わせることにより、単分散の分子イオンを得ることが可能となる。

(c) 分級部

ナノ粒子の粒度分布測定には微分型静電分級器(DMA ; Differential Mobility Analyzer)が用いられる。DMA は、帯電粒子の粒径および帯電量によって決定される粒子の電気移動度の違いを利用した粒子の分級装置である。DMA を用いて分級可能な粒径範囲はおよそ 1 nm ~ 1 µm である。また、DMA は検出装置と組み合わせることによって粒度分布測定装置として用いられている。本研究では、有効分級長さ L = 85.5 mm、内筒の外半径 R_1 = 27.5 mm、外筒の内半径 R_2 = 32.5 mm の Wien 型-DMA[11]を使用した。シース流量及び印加電圧によって得られる単分散粒子の粒径は異なるが、比較的に小さい粒径の粒子を分級する際に用いられる。エレクトロスプレーと Wien-型 DMA を用いて、凝縮核計数器(CPC)とエアロゾル電流計(AE)との組み合わせにより電気移動度を測定した。

3-3-2　試験試料及び実験条件

粒径が10 nm以下の粒子の固体表面の沈着特性を評価するために、サイズを制御した試験粒子の発生が求められる。そこで、エレクトロスプレーイオン化装置と微分型静電分級器(Wien型-DMA)を用いてポリエチレングリコール（PEG）分子を発生させ、荷電中和によるPEG分子の電気移動度分布変化を求めた。PEGは化粧品や医薬品などに使用されるなど生体への安全性が高く、エアロゾル化したPEGへの暴露による健康影響は小さいものと考えられる。

本実験で用いた試験試料である PEG の分子構造を Fig. 3-5 に示す。

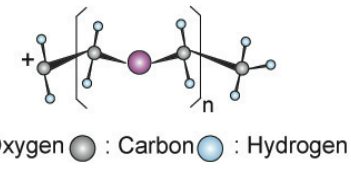


Fig. 3-5　Structure of Polyethylene glycol ion.

PEG は分子量を制御した単分散性の高い試薬を入手することが可能である。本実験では分子量が 2,000、4,600、10,000、21,300、75,200 g/mol の試薬を入手した。理論的には、その粒径は 2.2 ~ 6.2 nm に相当する。PEG 試料溶液の溶媒として次のように溶液を調整した。メタノール((株)関東化学)と蒸留水を体積比 1:1 で混合させ、導電性を与えるために電解質として酢酸アンモニウム((株)関東化学)を添加し 10 mM となるように調製した。この溶媒を予備実験の結果から、各分子量(2,000、4,600、10,000、21,300、75,200 g/mol)に対して、試料濃度をそれぞれ 0.005、0.05、0.02、0.02、0.002 mM になるように調製した。以降、これらの試料溶液をそれぞれ PEG2000、PEG4,600、PEG10,000、PEG21,300、PEG75,200 と表記することにする。これら 4 つの試料をエレクトロスプレーによって噴霧・乾燥させることにより、分子状態のイオンを気中に取り出すことが可能となる。

本研究では Fig. 3-3 に示す実験経路を用いて、電気移動度分布の測定を行った。PEG 試料溶液をシリンジポンプにより 500 μg/h の流量で、エレクトロスプレーに供給した。エレクトロスプレーへの試料溶液の供給は、シリンジの先にメタルハブ付交換針(0.11 mm I.D., 0.24 mm O.D., L = 25 cm (株)ジーエルサイエンス)を用いて行った。エレクトロスプレーに高圧電源(HAMAMATSU 製, Model C3350)を用いて、1900 ~ 2500 V の電圧を印加した。そして、安定なテイラーコーンを形成させて PEG 分子を発生させた。エレクトロスプレーの針の先端部を、CCD カメラとモニターを用いて観察することにより、テイラーコーンの様子を随時確認できるようにした(Fig. 3-6)。このような方法で発生させた PEG 分子は多価に帯電していると考えられる。そのため、帯電状態の中和に α 線源である ^{241}Am を用いた。中和器が無

い場合と中和器を設置して荷電中和を行った場合の 2 種類の帯電状態の PEG 分子を Wien 型-DMA に導入して分級した。Wien 型-DMA の電圧印加には、高電圧ソース・メータ(KEITHLEY,INC.製, Model 2410)を用いた。また、シースガスの流量は、15 L/min に設定して実験を行った。分級した PEG 分子の個数濃度の測定を、凝縮核計数器(TSI 社製 CPC-3776)とエアロゾル電流計(AE)で測定して電気移動度分布を求めた。

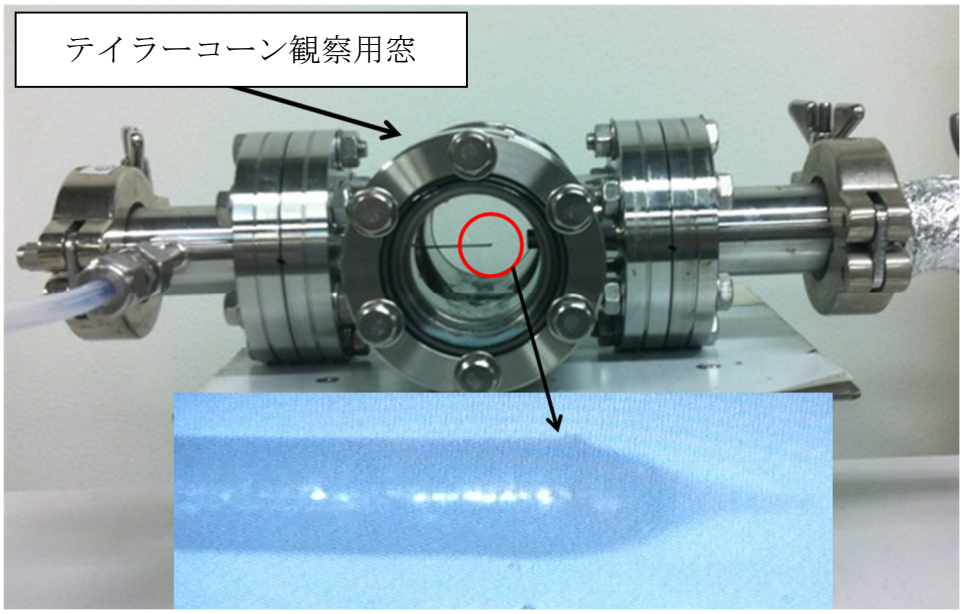


Fig. 3-6　Picture of electrospray

3-3-3　実験結果および考察

(a)　PEG の電気移動度分布（中和器有り無し　計測装置:CPC)

PEG4600 を試料として電気移動度分布の測定を行った。中和器が無い場合の電気移動度分布の結果を Fig. 3-7 に、中和器を設置して荷電中和を行った電気移動度分布の結果を Fig. 3-8 に示す。縦軸は個数濃度、横軸は電気移動度(Z_p)の逆数を示す。中和器が無い場合は Fig.3-7 のように 2 峰性の分布が見られる。この大きい方のピークを PEG4600 由来のピークで帯電数を 1 価と仮定するとその粒径は 2.2 nm になる。一方で中和器を設置して荷電中和を行った場合、Fig. 3-8 に示すように中和器が無い場合の結果と比べてピークの位置が右に移動している。同様に 1 価と仮定して粒径を求めると 2.7 nm になる。このような微小粒子は両極イオンによる平衡帯電状態では、1 価あるいは無帯電でしか存在できないため、PEG4600 の粒径は正しくは、2.7 nm であると考えられる。

PEG2000、PEG10,000、PEG21,300、PEG75,200 を試料として、PEG4,600 と同様な実験を

行った。PEG10,000 ~ PEG75,200 の中和器が無い場合と中和器を設置して荷電中和を行った場合の電気移動度分布の測定結果を Figs.3-9 ~3- 16 に示す。Figs.3-9、3-11、3-13、3-15 に示すように、中和器が無い場合は、二峰性の分布が見られ、PEG4600 の時と同様な傾向が得られた。二峰性のピークの大きなピークを PEG 由来のピークで 1 価と仮定すると、PEG2000 の粒径は 2.4nm、PEG10000 は 2.4 nm、PEG21300 は 2.4 nm、PEG75200 は 2.6 nm になる。Figs. 3-10、3-12、3-14 及び 3-16 に示すように中和器を設置して荷電中和を行った結果、中和器が無い場合の結果と比べてピークの位置が右に移動し PEG4600 の時と同様な傾向を示した。これらの粒子を 1 価と仮定して粒径を求めると、PEG2000 は 2.2nm、PEG10,000 の粒径は 3.5 nm、PEG21,300 の粒径は 4.5 nm、PEG75,200 の粒径は 6.9 nm となった。これらより、エレクトロスプレーで発生した PEG 粒子は多価に帯電しており、DMA-CPC の組み合わせでは、荷電数を 1 価と仮定すると正しい粒子径が得られないことがわかった。よって、CPC を用いて計測する際には、DMA 入口での荷電中和が必要である。

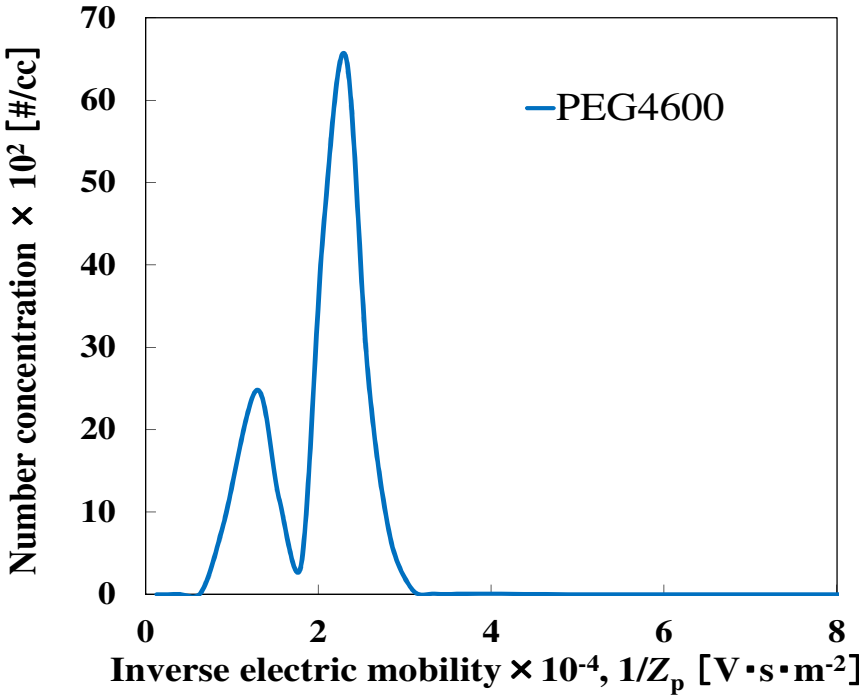


Fig. 3-7 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG4.600 (Without Am)

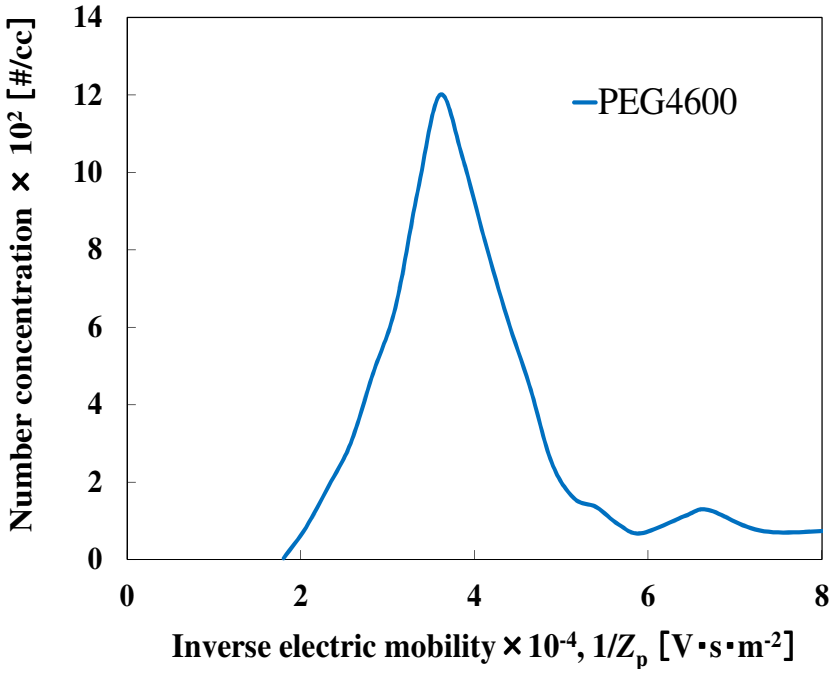


Fig. 3-8 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG4,600 (With Am)

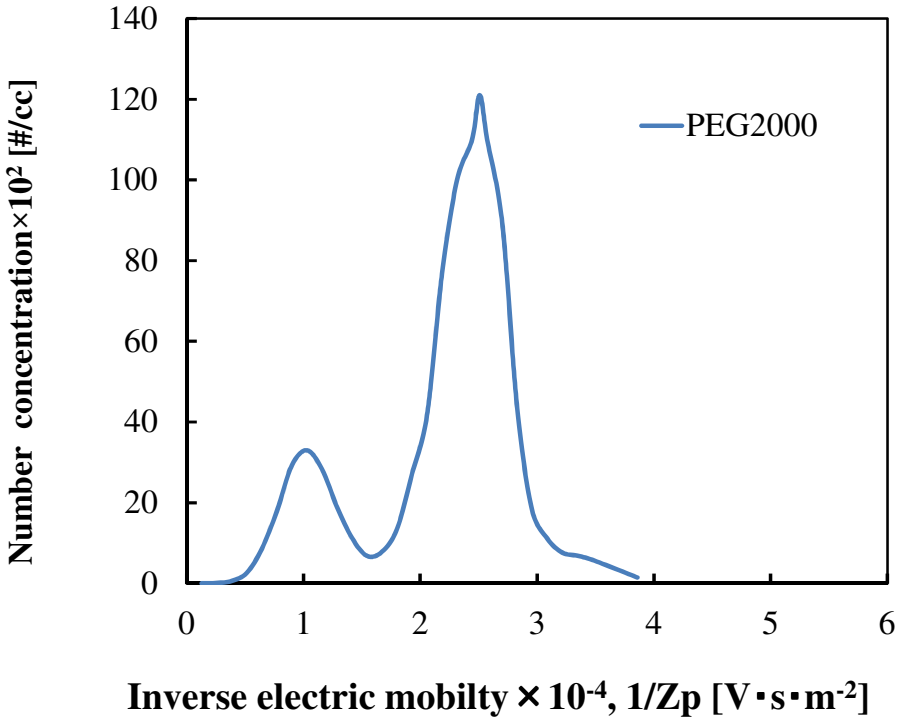


Fig. 3-9 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG2000. (Without Am)

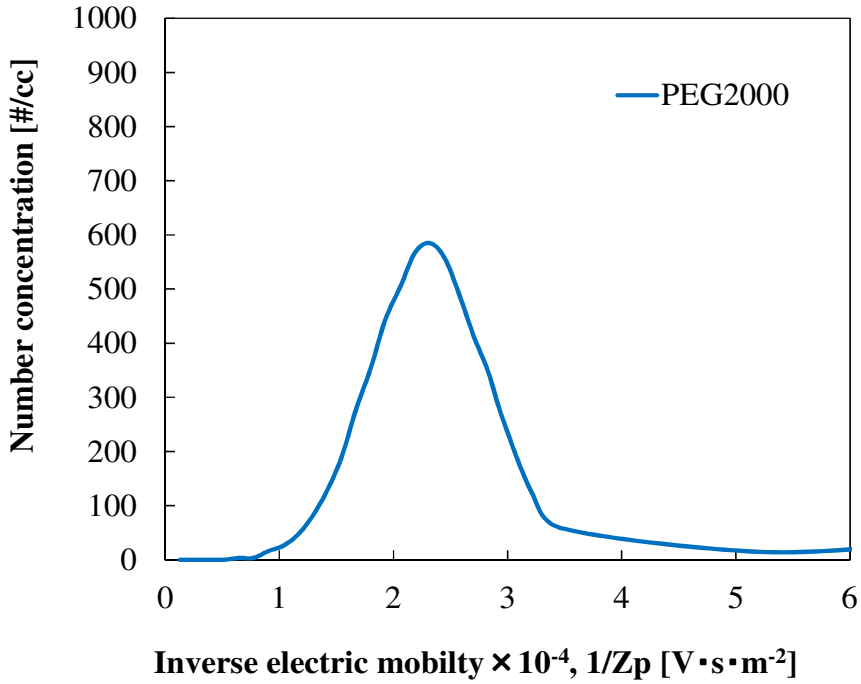


Fig. 3-10 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG2000. (With Am)

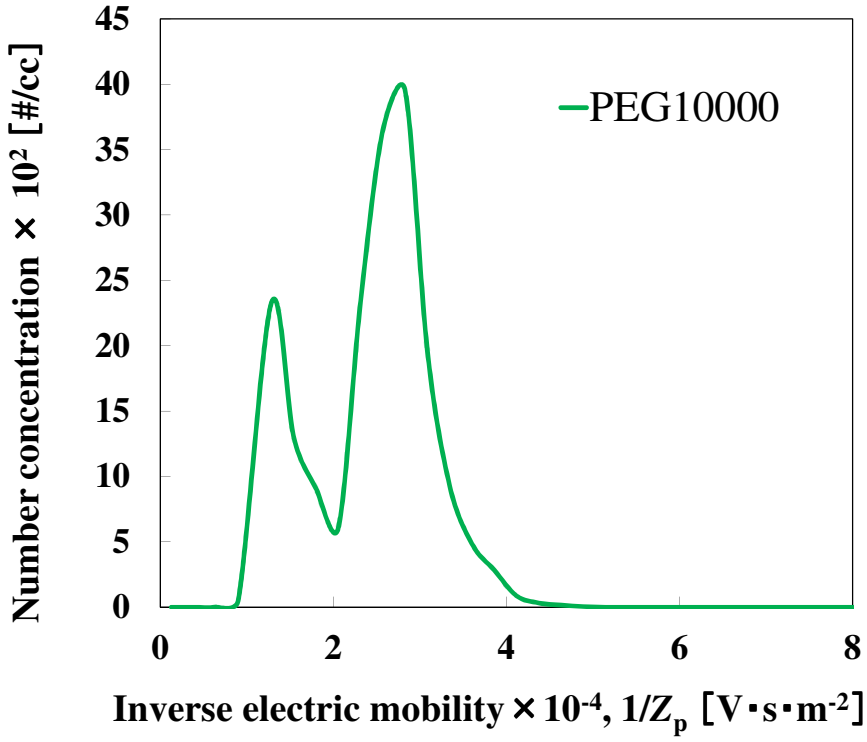


Fig. 3-11 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG10,000. (Without Am)

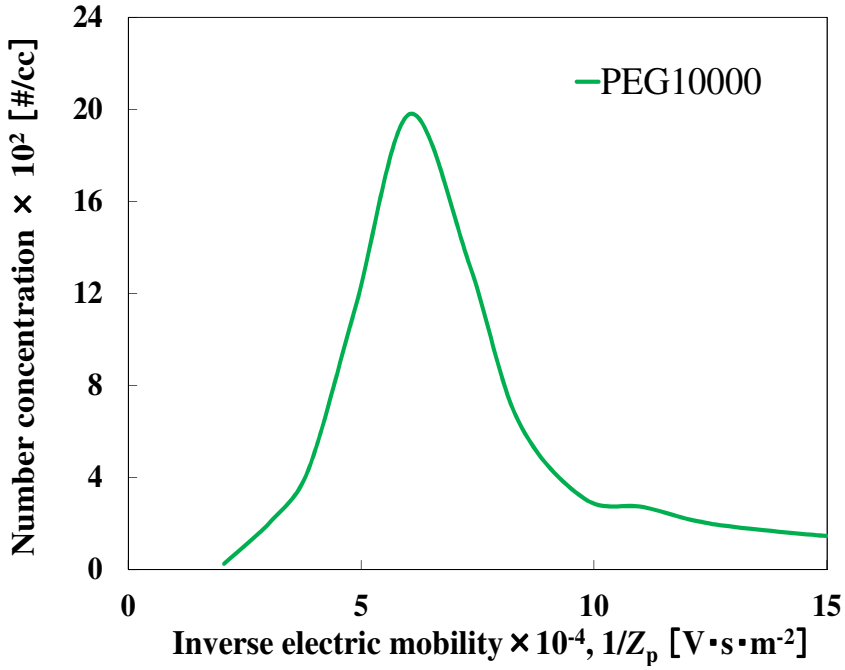


Fig. 3-12 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG10,000 (With Am)

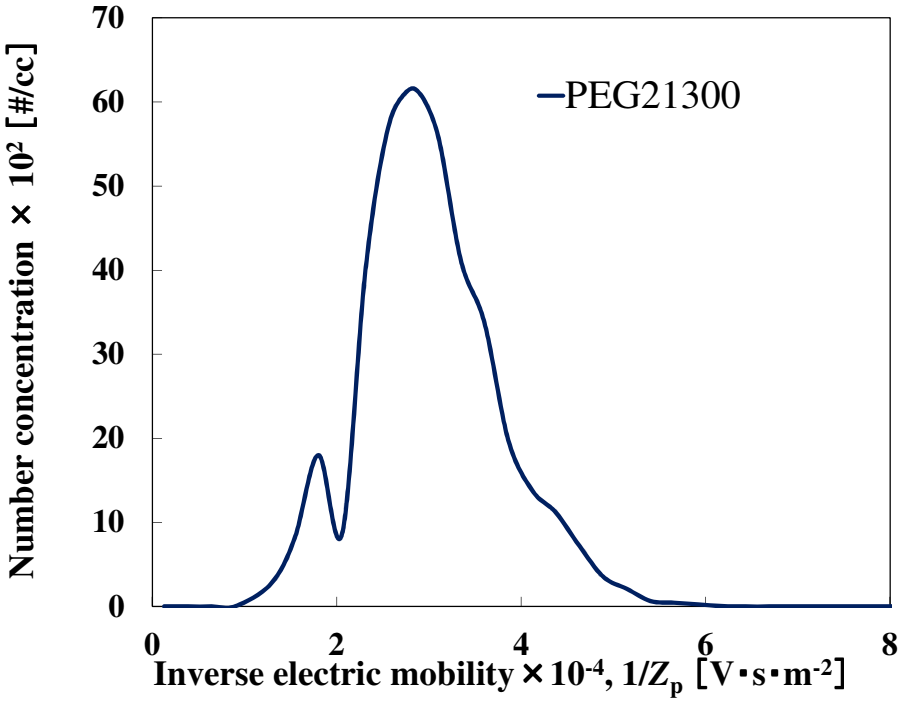


Fig. 3-13 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG21,300. (Without Am)

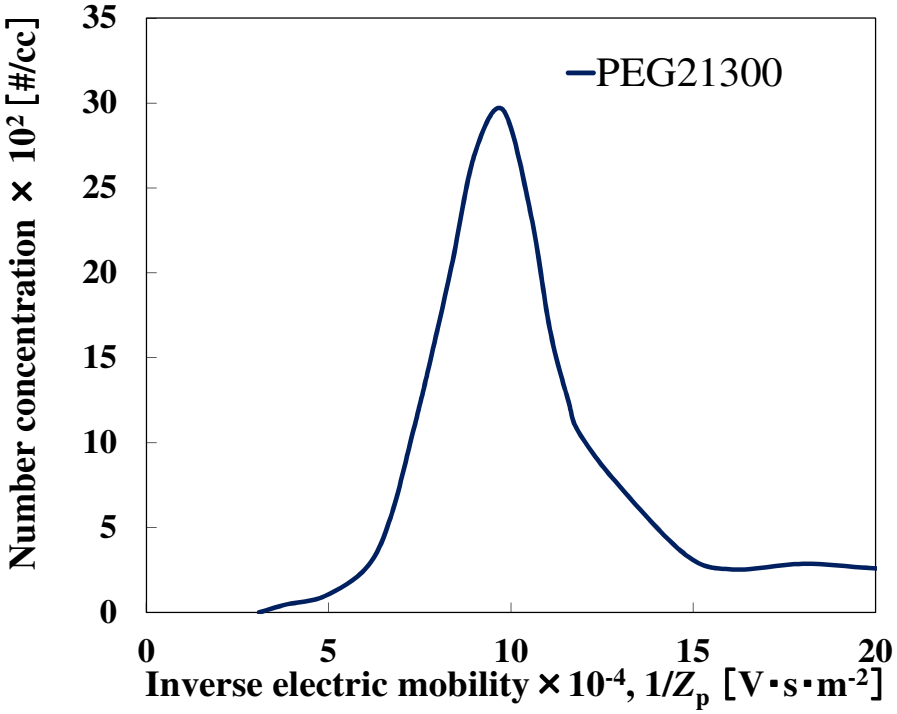


Fig. 3-14 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG21,300. (With Am)

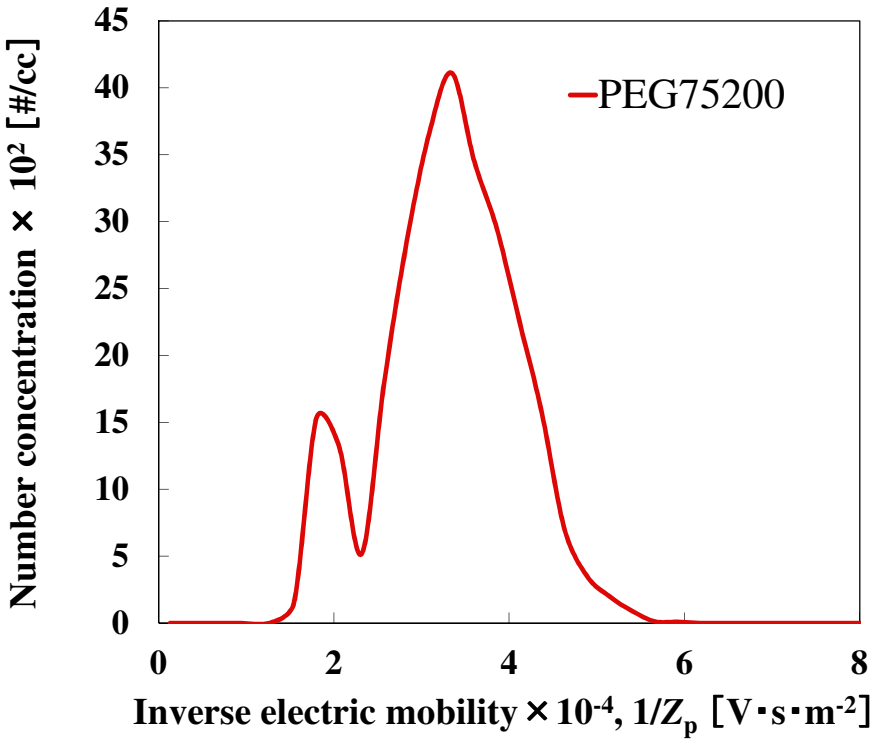


Fig. 3-15 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG75,200.(Without Am)

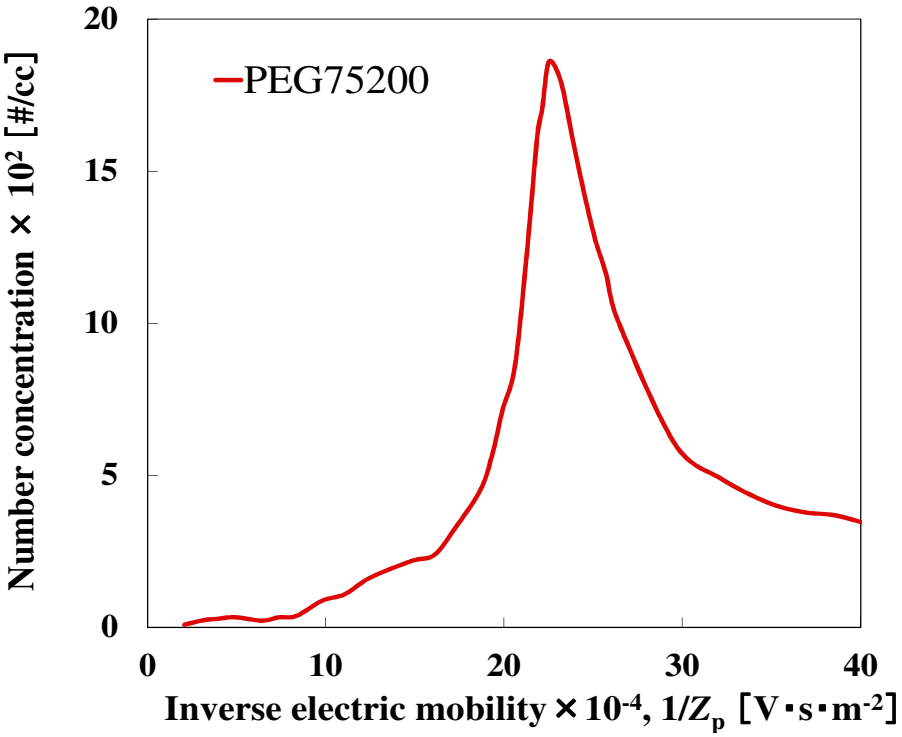


Fig. 3-16 Inverse mobility spectra of electrosprayed PEG75,200. (With Am)

(b)　PEG の電気移動度分布 (中和器無し　計測装置:AE)

CPC で測定した電気移動度分布の結果より、中和器が無い場合の PEG 分子の粒径は 2.2 ~ 2.6 nm と小さい。CPC の 50%検出粒径は 2.5 nm であり、AE を用いて電気移動度分布を求めて結果を比較することで、検出感度による測定誤差の有無を判断できる。Figs. 3-17 ~ 20 に AE で測定した電気移動度分布の結果を示す。縦軸は AE の電流値 *I*、横軸は電気移動度(Z_p)の逆数である。なお、AE の電流値 *I* と個数濃度 *N* の関係は、Eq. (3-6)の通りとなる。

$$N = \frac{I}{n_p \cdot e \cdot q_e} \tag{3-6}$$

ここで、n_p は粒子の荷電数、*e* は電気素量、q_e はエレクトロメータに流入するエアロゾル流量である。

Figs. 3-17 ~ 3-20 より二峰性の電気移動度分布が見られる。大きなピークを PEG 由来のピークで 1 価と仮定すると、PEG4600 の粒径は 2.3nm、PEG10000 の粒径は 2.4nm、PEG21300 の粒径は 2.5nm、PEG75200 の粒径 2.7nm となる。CPC で測定した結果と比較してもピークの位置に変化が見られなかった。原理の異なる 2 つの測定器を使用して同じ Zp でピークが得られていることより、計測器の妥当性を確認できたものと考える。しかし、AE の電流値から荷電数を 1 価として個数濃度を求めると、CPC で測定した濃度に比べ 100 倍高くなった。CPC は粒子が小さくなるほど検出効率が低下する。そのため、個数濃度に差が出ることが予測されるが、検出効率以上の差が出ている。これはエレクトロスプレーで発生した粒子やイオンが多価に帯電しているためと考えられる。故に、発生したピークの中には、1 価の帯電粒子に加え、同じ電気移動度を有する、より大きな多価帯電粒子が含まれているものと予想される。

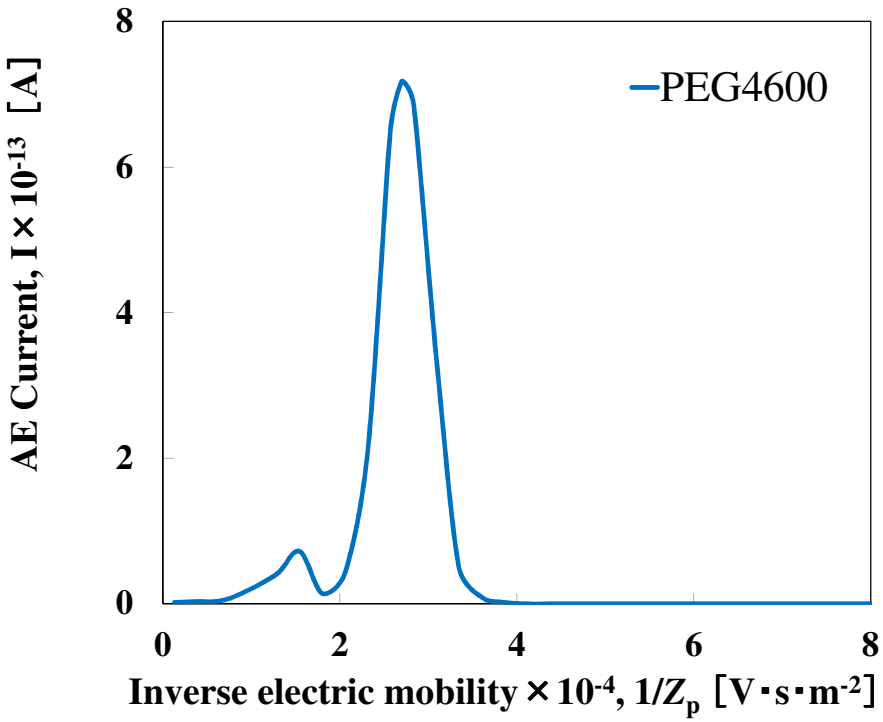


Fig. 3-17　Inverse mobility spectra of electrosprayed $PEG_{4.600}$ (Without Am)

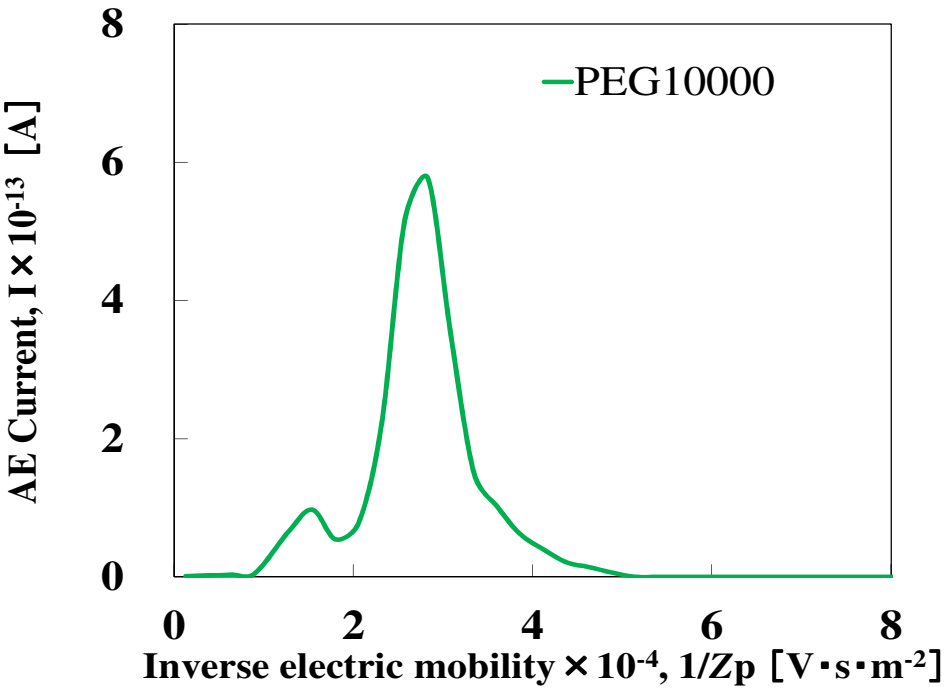


Fig. 3-18　Inverse mobility spectra of electrosprayed $PEG_{10.000}$ (Without Am)

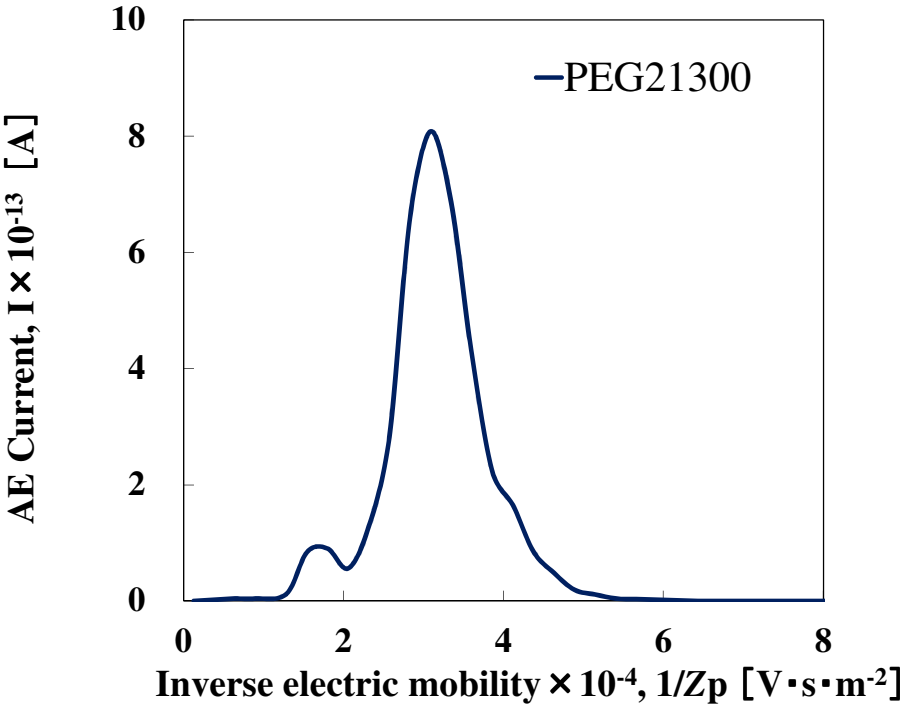


Fig. 3-19 Inverse mobility spectra of electrosprayed $PEG_{21.300}$ (Without Am)

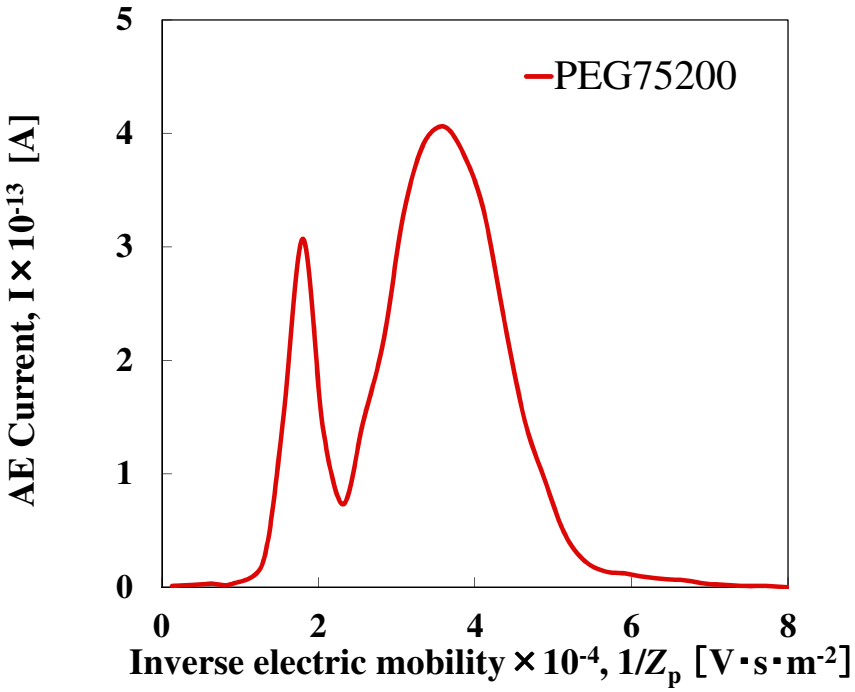


Fig. 3-20 Inverse mobility spectra of electrosprayed $PEG_{75.200}$ (Without Am)

(c) PEG の分子量と粒径の関係

Figs.3-7~3-20 の電気移動度分布のピーク位置における電気移動度 Z_p より、以下の Millikan & Fuchs の式を用いて、粒子の電荷を 1 価と仮定して求めた粒径をプロットした結果を Fig. 3-21 に示す。また PEG 分子量と各条件で計測した粒径の関係を Table 3-1 にまとめた。

$$\frac{d_p}{C_c(d_p)} = \frac{n_p e}{3\pi\mu Zp} \tag{3-7}$$

ここで、C_C は Cunningham の補正係数、μ は粘度である。

Fig.3-21 の縦軸は粒径、横軸は分子量である。図中のプロットは電気移動度分布より求めた粒子径を、実線は粒子密度 ρ_p＝1.12 ×10^3 kg/m^3 の球形と仮定して Eq. (3-8)で求められる理論線を示している。また、Saucy et al.[12]が実験的に検証した PEG 分子量 M_w と粒子径の関係式より求めた粒子径を破線で示した。

$$d_p = \left(\frac{6M_w}{\pi N_A \rho_p}\right) \tag{3-8}$$

ここで、N_A は、アボガドロ定数、ρ_p は密度である。

Fig. 3-21 及び Table 3-1 より、中和器が無い場合の結果を見ると分子量が変更しても粒径は変化しないことがわかる。一方、中和器を使用した場合は、分子量の増大とともに粒径が 2.7 ~ 7 nm まで変化し、2 つの理論線とほぼ一致した。中和器を設置して荷電中和を行わない場合、DMA-CPC の組み合わせでは粒子径を正しく評価できないといえる。

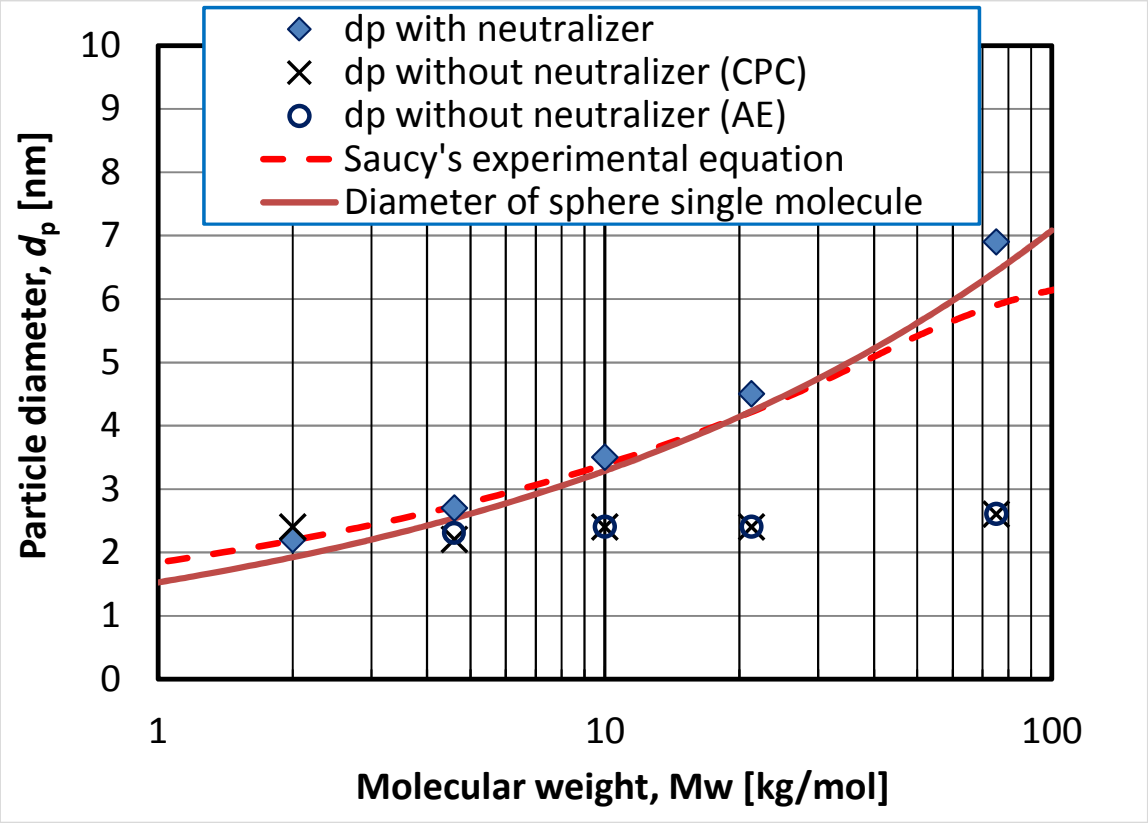


Fig. 3-21 Relationship between molecular weight and particle diameter of PEGs

Table 3-1 Relationship between molecular weight and particle diameter of PEGs

Molecular Weight [kg/mol]	d_p with Am (CPC) [nm]	d_p without Am (CPC) [nm]	d_p without Am (AE) [nm]
2.0	2.2	2.4	-
4.6	2.7	2.2	2.3
10.0	3.5	2.4	2.4
21.3	4.5	2.4	2.4
75.2	6.9	2.6	2.6

3-4　エレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンの荷電数の評価と PEG1000 単分子イオンの発生

前節の結果より、エレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンは DMA に導入する前に荷電中和をしないと正しい粒子径を求めることができないことが示唆された。これはエレクトロスプレーで発生した粒子が多価に帯電していることが原因であると推測される。そこで、DMA で分級した PEG4600 及び PEG2000 エアロゾルを中和後にナノ DMA で粒子径測定(タンデム DMA 法)を行い、粒度分布と荷電数分布を求めた。さらに、これらの試験結果から、1 価の PEG1000 単分子イオンの発生方法について実験的に検討した。

3-4-1　実験方法及び条件

実験装置を Fig.3-22 に示す。エレクトロスプレーを用いて PEG2000 及び PEG4600 の分子イオンを発生させ、直接 DMA に導入した。電気移動度によって分級されたエアロゾルを荷電中和装置に通した後、再度ナノ DMA に導入し、平衡荷電状態での電気移動度分布を計測した。なお、1 段目の DMA 印加電圧は、Fig.3-7 及び Fig.3-9 の電気移動度分布の 2 つのピークとした。

また、試験粒子として粒子径を可能な限り小さくするため、AE により PEG1000 を用いて電気移動度分布を計測した。

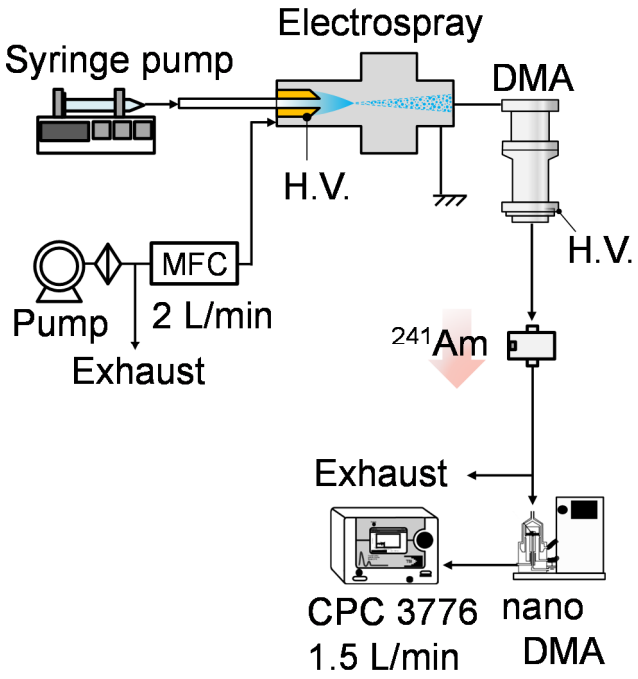


Fig. 3-22　Testing set up for measuring particle size distributions of multi charged PEG aerosol.

3-4-2 実験結果及び考察

(a) エレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンの荷電数の評価

帯電中和装置を使用せずに得た PEG4600 分子イオンの電気移動度分布(Fig.3-7)の 2 つのピークに含まれる PEG 分子イオンの粒度分布測定結果を Fig.3-23 に示す。同図において、数 10 nm 以下のナノ粒子は、平衡荷電状態で無帯電又は 1 個荷電粒子としてしか存在できないので、横軸は n_p＝1 として求めた粒径をとっている。これより、PEG4600 の第 1 ピークは約 3 nm の単分散分子イオンであり、第 2 ピークには多価帯電のモノマーと多価帯電の 10～30 nm の粗大粒子が含まれていることがわかる。同様に、Fig.3-9 に示した PEG2000 の電気移動度分布の第 1 ピークで分級した粒子の粒度分布を計測したところ、粒子径 2.2 nm のシャープな分布が得られた。また、第 2 ピークには 5～18 nm の粒子が含まれていた。したがって第 1 ピークに相当する DMA 印加電圧で分級することで、エレクトロスプレーの発生粒子の帯電を中和することなく単一分子イオンを取り出すことができる。ただし、第 1 ピークの電気移動度から Eq.(3-7)を用いて粒子の荷電数を算出したところ、PEG4600 では約 4 価、PEG2000 は約 1 価となり、分子量が大きくなるほど多価に帯電するモノマーが存在するといえる。以上のことから、PEG4600、2000 では第 1 ピークはモノマーであり、PEG4600 では平均荷電数を 4 、PEG2000 では 1 とすることにより、AE で測定される電流から Eq.(3-6)を用いて個数濃度に換算できると考えられる。

さらに、PEG 分子量が 2000 よりも小さい場合には、得られる単一分子イオンは 1 価になると予想されることから、PEG2000 以下の粒子の発生を試みた。

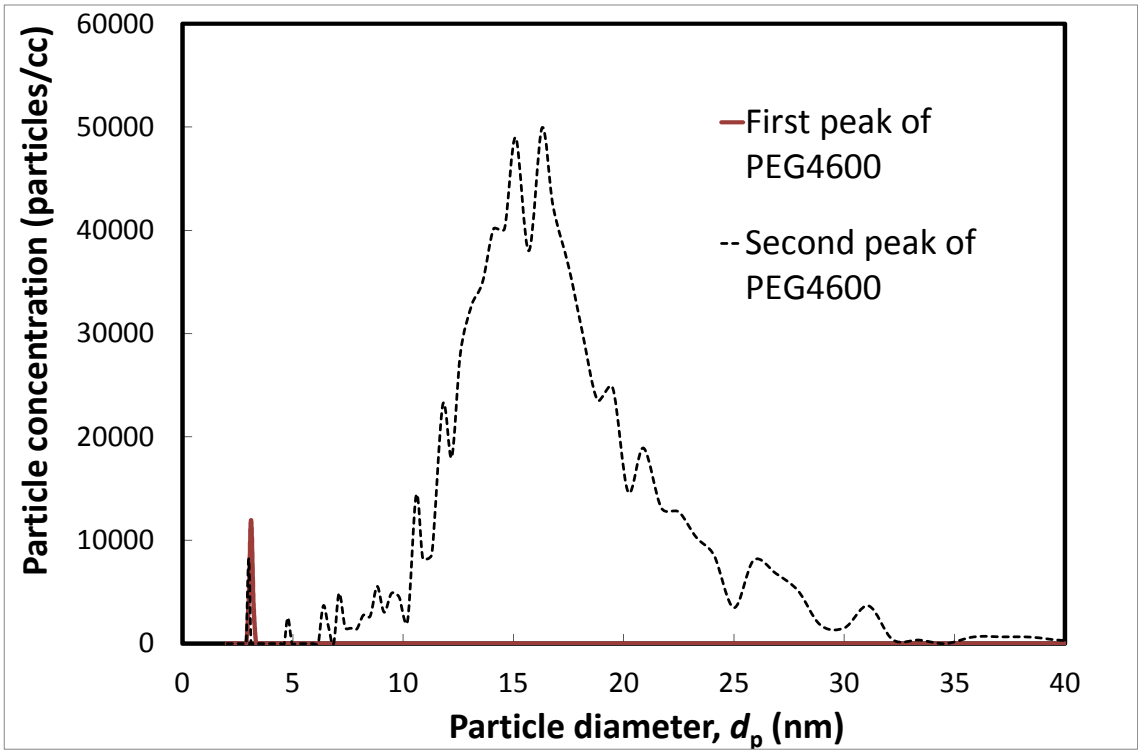


Fig. 3-23 Particle size distributions of PEG4600 aerosol measured by tandem DMA method.

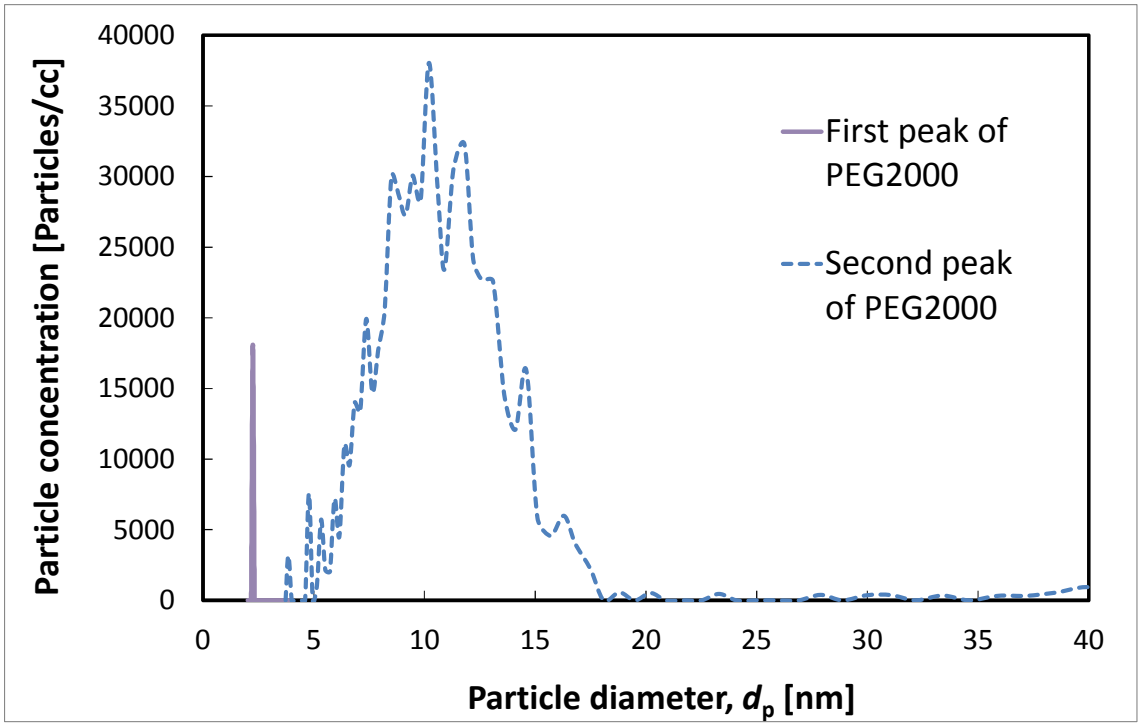


Fig. 3-24 Particle size distributions of PEG2000 aerosol measured by tandem DMA method.

(b)　1 価の PEG1000 単分子イオンの発生

濃度 0.005 M の PEG1000 溶液を用いエレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンの電気移動度分布を AE で計測した結果を Fig.3-25 に示した。ここでは DMA 入口に帯電中和装置は設置していない。結果より、これまでの試験と同様に 2 峰性の電気移動度分布が得られたことから、第 1 ピークで分級した粒子が 1 価の PEG1000 単分子イオンであると考え、次節の捕集効率試験に使用した。第 1 ピークの電気移動度より求めた PEG1000 の粒子径は 1.84 nm となった。なお、1000 以下の分子量の PEG を使用することでより小さな粒子を発生できると考えられるが、発生粒子濃度が低いこと及び 2 峰性の電気移動度分布を得ることができなかったため、捕集効率実験には使用しなかった。

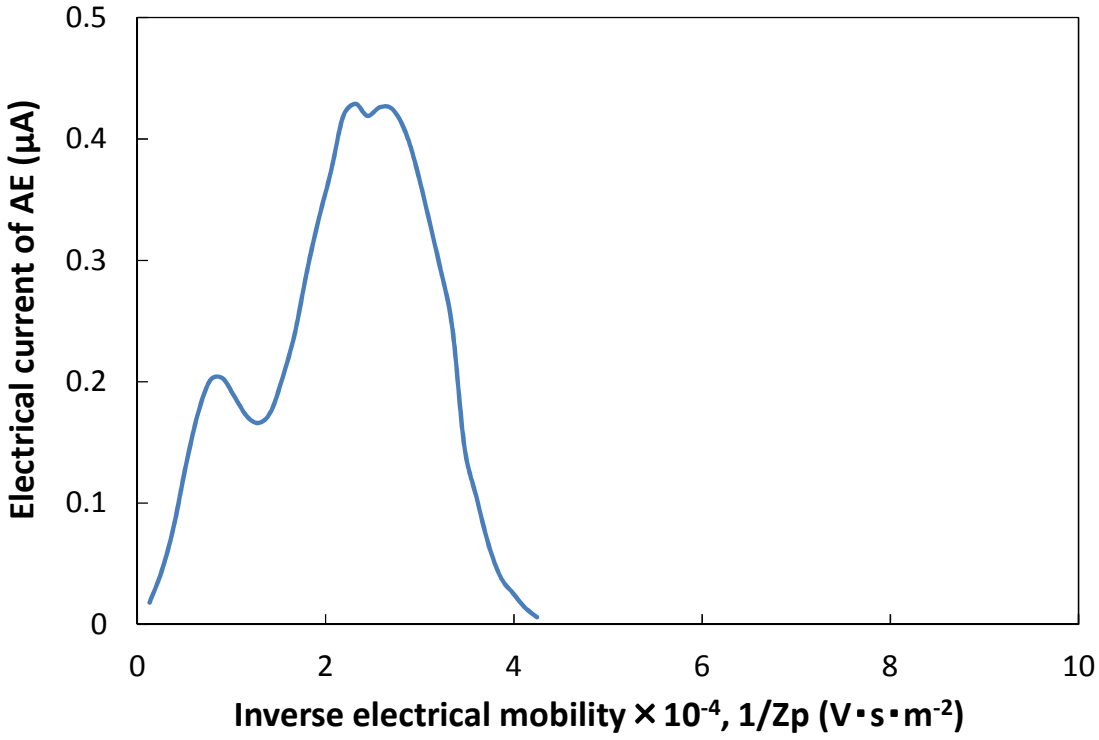


Fig. 3-25　Electrical mobility distribution of PEG1000

3-5　気中マクロ分子を用いたフィルタ捕集試験

本節では、エレクトロスプレーで発生した分子量 1000～75200g/mol の PEG 分子イオンを試験粒子として、実際にフィルタ捕集試験を行った。モデルフィルタとして、均一充填のワイヤスクリーンを用い各通気条件において透過率を求めた。得られた結果より単一繊維捕集効率を算出し、拡散理論に基づいた推定値と比較を行い、気中マクロ分子の固体表面の沈着特性を評価した。

3-5-1　実験装置及び試料

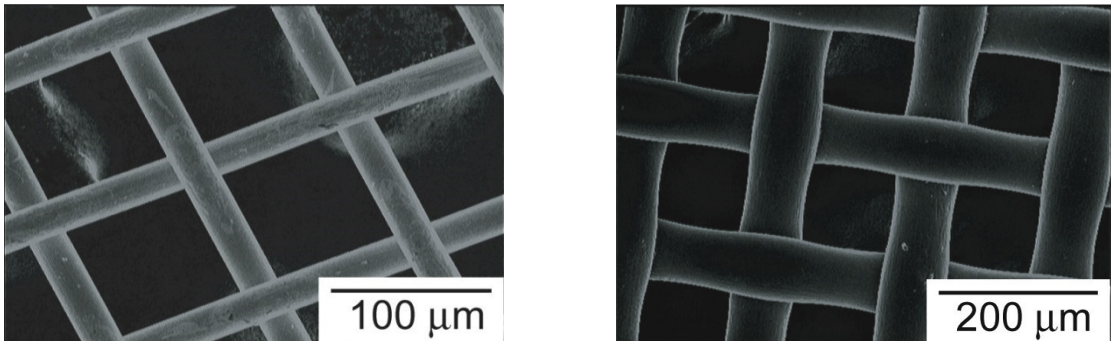
(a)　テストフィルタ（ワイヤスクリーン）の物性

本研究で用いたテストフィルタの SEM 像を Fig. 3-26 に示す。フィルタとして SUS および Nylon の 2 種類のワイヤスクリーンを用いた。これらのテストフィルタは、繊維径が一定で、表面がスムーズな繊維からなる網目構造をしている。本研究の目的である固体表面での単一分子の付着特性を評価するためには、テストフィルタとして繊維の配置が規則的であり、充填が均一である必要がある。このため、従来からこれらのワイヤスクリーンはモデルフィルタとして用いられてきた。(Cheng & Yeh[7])

対数透過則を用いて単一繊維捕集効率を求める際には、平均繊維径 d_f、フィルタ厚み L、充填率 α を計測する必要がある。本研究では、フィルタの繊維径 d_f は SEM 写真により、50 本の繊維をランダムに測定した平均値を用いた。厚み h は、1 枚のフィルタをマイクロメータ(PEACOCK, Model G-6C)により 20 回計測し、その平均値を用いた。充填率 α は、次式を用いて求めた。

$$\alpha = m_s/(Ld_s\rho_s) \tag{3-9}$$

ここで、L はワイヤスクリーンの厚み、ρ_S はワイヤスクリーンの繊維の材質の密度、d_s はワイヤスクリーンの面積、m_s はワイヤスクリーンの質量である。SUS304 およびナイロンの密度は、それぞれ $\rho_{SUS} = 7{,}930$ kg/m^3、 $\rho_{Nylon} = 1{,}140$ kg/m^3 とした。本実験では、ワイヤスクリーンを 3 cm の正方形に切り取り、このワイヤスクリーンの質量を電子天秤(Sartorius, CPA225D)で測定した。SUS304 およびナイロンの質量は、それぞれ $m_{SUS} = 0.00008166$ kg、$m_{Nylon} = 0.00006561$ kg となった。このようにして求めた各ワイヤスクリーンの繊維径 d_f と充填率 α を Fig. 3-26 の写真下部に示した。



(a) SUS wire screen　　(b) Nylon wire screen

$d_f = 30$ μm　　$d_f = 95$ μm

$\alpha = 0.247$　　$\alpha = 0.402$

Fig. 3-26　SEM micrograph of test filters.

(b)　実験装置

分子量 1000～75200g/mol の PEG 分子を試験粒子として用いて、SUS ワイヤスクリーン及び Nylon ワイヤスクリーンの透過率を測定した。Fig. 3-27 に実験経路を示す。実験経路は大きく分けて、PEG 分子発生部、分級部、捕集部、検出部から構成されている。試験粒子は、エレクトロスプレーと微分型静電分級器(Wien 型-DMA)の組み合わせで発生させた。Fig. 3-27 に示すように、本研究では中和器 (^{241}Am)の位置によって試験粒子の帯電状態を変化させた。図中の(a)～(c)の経路では、(a)中和器が無い場合の多価帯電粒子、(b)Wien 型-DMA の前に中和器を設置して荷電中和を行った 1 価帯電粒子、および、(c)DMA 出口で(b)の粒子をさらにもう一度荷電中和した単分散平衡帯電粒子の 3 つの帯電状態の粒子を発生させた。なお(a)の条件では、2 峰性の電気移動度分布のうち大きいピークで粒子を分級した。よってこの条件では、多重帯電の粗大粒子を含んでいる。

このようにして、得られた 3 通りの帯電状態の PEG 分子を清浄空気と混合希釈した後にフィルタホルダへ導入した。粒子捕集部のろ過速度の調整はマスフローコントローラーを用いた。ナノ粒子のフィルタ透過率を評価する際には、経路内での壁面への拡散沈着が影響を与える可能性が考えられるので、Fig. 3-27 に示すようにテストフィルタを装填したフィルタホルダと、全く同じ形状のテストフィルタの装填されていないフィルタホルダをそれぞれ並列に接続し、それぞれの出口における個数濃度 C_{filter}、C_{blank} を大気イオンカウンタあるいは凝縮核計数器(CPC)を用いて測定した。ここで、導入される試験粒子の濃度の濃度変化を考慮し、フィルタが挿入されているホルダ（フィルタホルダ）と、挿入されていないホルダ（ブランクホルダ）の粒子個数濃度をそれぞれ交互に測定し、透過率 P_{ave} を Eq. (3-10)を用いて求めた（Table 3-2）。

$$P_{ave}(d_p) = \frac{\sum_{n=1}^{N} \frac{2C_{filter,n}}{\left(C_{blank,n} + C_{blank,n+1}\right)}}{N} \qquad (3\text{-}10)$$

ここで、N は透過率測定回数(=3)である。

Table. 3-2　Penetration measuring method.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
$C_{\mathbf{blank}}$	$C_{\mathrm{blank},1}$		$C_{\mathrm{blank},2}$		$C_{\mathrm{blank},3}$		$C_{\mathrm{blank},4}$
$C_{\mathbf{filter}}$		$C_{\mathrm{filter},1}$		$C_{\mathrm{filter},2}$		$C_{\mathrm{filter},3}$	

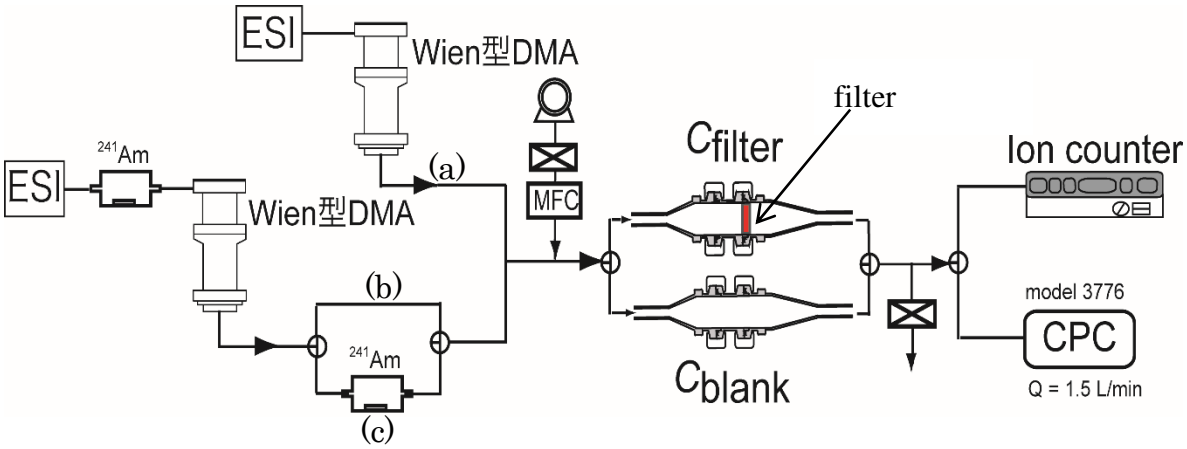


Fig. 3-27　Experimental setup for measurements of penetration through the wire screen.

3-5-2　試験装置の検証 1　透過率の経時変化

(a) 試験方法及び条件

捕集効率に影響を与える因子として、帯電粒子をフィルタに捕集することによる透過率の経時変化や試験粒子の個数濃度の変化による影響が考えられる。そのためフィルタ捕集実験を行う前に、これらの影響を検討した。電荷を持っている試験粒子を用いて透過率を測定すると、時間の経過に伴いフィルタに捕集される帯電粒子の量が増加する。これにより繊維付近に到達した粒子に対して反発力が働き、時間の経過とともに透過率が上昇すると考えられる。そこで、PEG分子イオンを試験粒子として用いて、透過率の経時変化の測定を行った。

透過率の経時変化の測定は、Fig. 3-27に示す経路で実験を行った。使用する試験粒子は、Fig. 3-27の経路(b)で発生させた1価帯電PEG10,000分子を用いた。ろ過速度を0.25 m/sに設定して、5分毎に透過率の測定を行った。試験フィルタとして、SUSワイヤスクリーンとNylonワイヤスクリーンを使用した。

(b) 実験結果および考察

SUSワイヤスクリーンを用いて測定した1価荷電PEG10000エアロゾルの透過率を120分間測定した結果をFig. 3-28に、Nylonワイヤスクリーンを用いて測定した透過率測定結果をFig. 3-29に示す。縦軸は透過率、横軸は経過時間を表す。これらより、材質を変更しても透過率は時間に対してほぼ一定であり、繊維上への電荷蓄積による透過率測定値への影響は確認できなかった。試験系はSUS製の配管及び試験ホルダを使用し、電気的にアースされていることから蓄積した電荷が消失したものと考える。

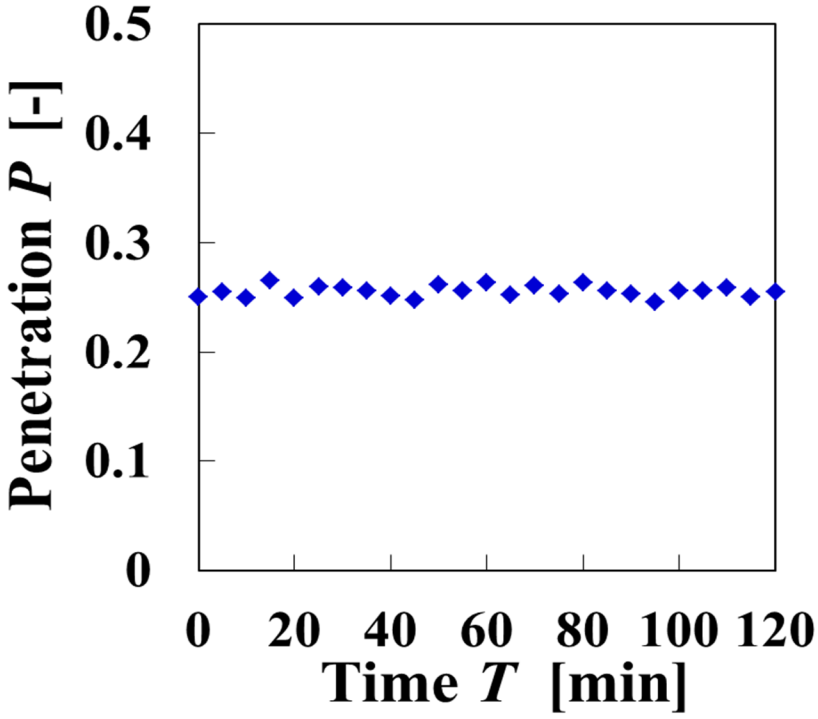


Fig. 3-28 Penetration of PEG10000 (singly charged) through SUS wire screen.

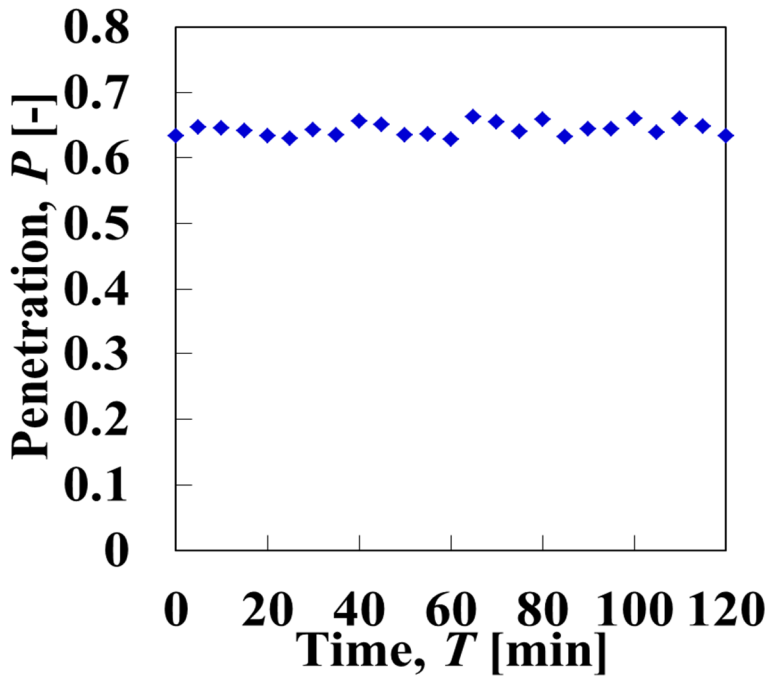


Fig. 3-29 Penetration of PEG10000 (singly charged) through Nylon wire screen.

3-5-3　試験装置の検証2　試験粒子濃度の影響

試験粒子の個数濃度を変化させることで、粒子の捕集機構に影響を与え、透過率が変化することが考えられる。そこでPEG分子を試験粒子として用い、その個数濃度を変化させて透過率の測定を行った。

(a)　実験方法及び条件

試験装置の概要をFig.3-30に示した。試験粒子には1価帯電PEG21300 分子を用いた。Fig. 3-27に示すSUSワイヤスクリーンをフィルタホルダに装着し、エアロゾル個数濃度を変化させてC_{filter}とC_{blank}の出口個数濃度の測定を行った。個数濃度を低下させるために、Fig. 3-30に示すようにDMAとフィルタホルダの間に、マスフローコントローラーを2台設置した。DMAに近い側のマスフローコントローラーで、清浄空気の量を5 ~ 11 L/minまで増加させることで希釈させ、個数濃度を低下させた。フィルタホルダの前に設置したマスフローコントローラーを用いてフィルタホルダに導入する流量が0.1～0.4 m/sになるように調整した。

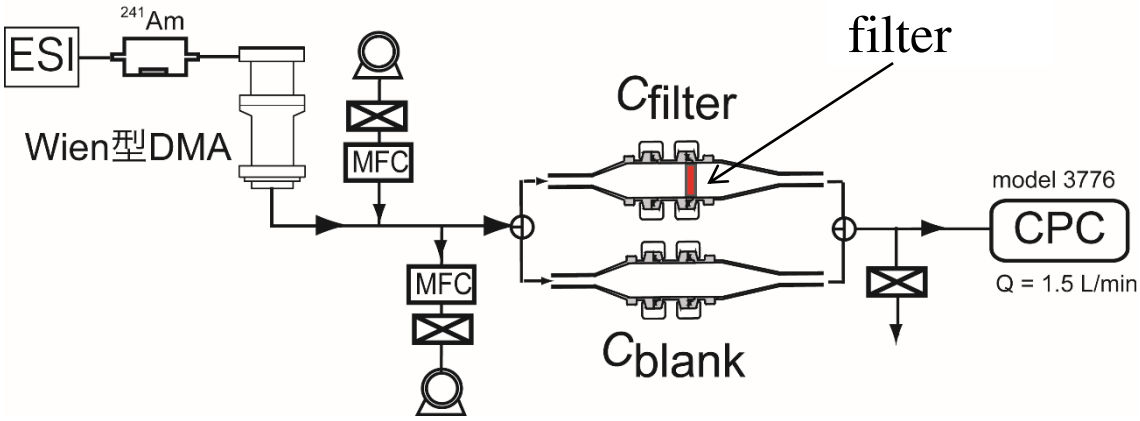


Fig. 3-30　Experimental setup for measurements of penetration through SUS wire screen.

(b)　実験結果および考察

各ろ過速度において試験粒子の個数濃度を変化させたときの実験結果をFig. 3-31に示す。縦軸はC_{filter}の出口個数濃度、横軸はC_{blank}の出口個数濃度を示す。これより、各ろ過速度において個数濃度を低下させても透過率に変化が無く、C_{filter}の出口個数濃度は、C_{blank}の出口個数濃度に比例して直線的に変化している。粒子径及びろ過速度が一定の場合にはフィルタの透過率も一定となる。本検証結果より、各流速における透過率の個数濃度による影響がないことから、試験系の健全性を確認した。

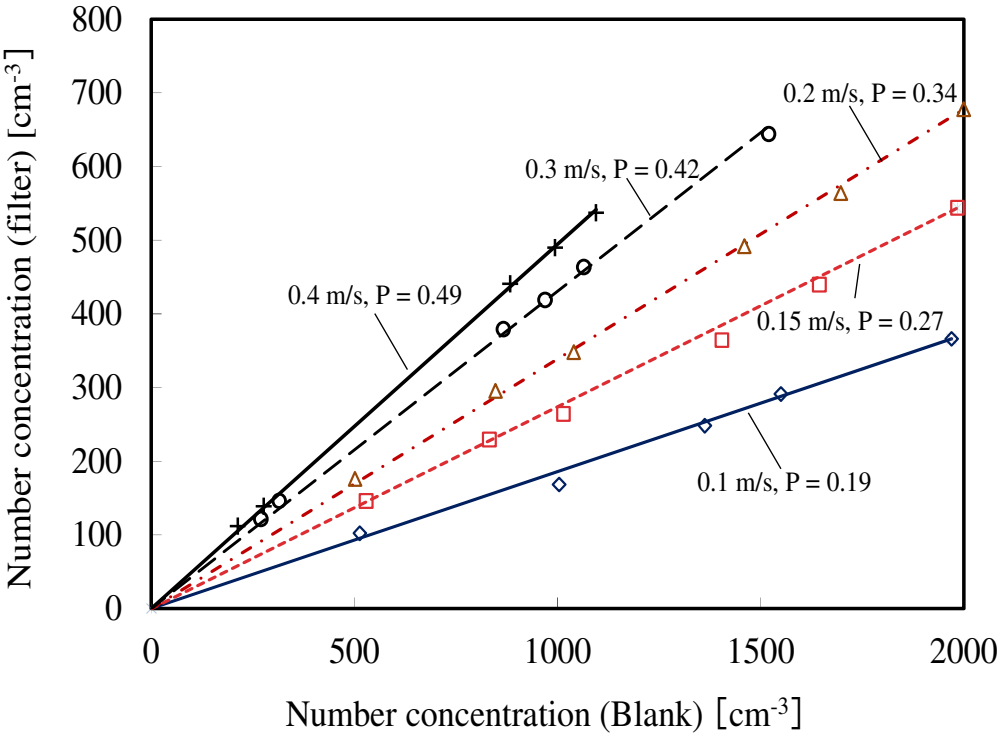


Fig. 3-31　Relationship between number concentration C_{blank} and C_{filter}.

3-5-4　実験方法及び条件

Fig. 3-27 の経路(a) ~ (c)で発生させた 3 通りの帯電状態の PEG 分子を試験粒子として用いて SUS 及び Nylon ワイヤスクリーンの透過率を評価した。ろ過速度は 0.25 ~ 0.45 m/s まで変化させた。各ろ過速度で計測した粒子個数濃度 C_{filter}、C_{blank} を Eq. (3-10)に代入し透過率を算出した。さらに本研究では、得られた透過率を Eq. (3-4)に代入して単一繊維捕集効率を求めた。なお、10 nm 以下の粒子の捕集は拡散捕集機構が支配的であることから実験条件より *Pe* 数を算出し、実験より求めた単一捕集効率の関係が理論式 Eq.(3-3)と一致するか確認した。

3-5-5 実験結果

(a)　SUS ワイヤスクリーンの単一繊維捕集効率

透過率測定結果より単一繊維捕集効率を求め、*Pe* 数との関係をプロットした結果を Figs.3-32 ~3-34 に示す。また、Eq. (3-3)の単一繊維捕集理論に基づいて求めた推定値を図中の実線で示す。

Fig. 3-32 より、多価帯電 PEG 分子の単一繊維捕集効率は推定線より低くなり、一見、繊維表面からの熱反発による跳ね返りが生じているように見える。しかし、Fig. 3-33 及び 3-34 のように 1 価帯電及び平衡荷電状態の粒子に対する単一繊維捕集効率は推定線とよく一致

した。Fig.3-33 において、PEG1000、2000 の測定値も推定線と一致していることから、1.84nm 以上の粒子では跳ね返りが起きていないことが確認された。また、PEG4600 の傾向がフィルタの材質による現象かを検証するため Nylon メッシュを用いた試験を実施した。

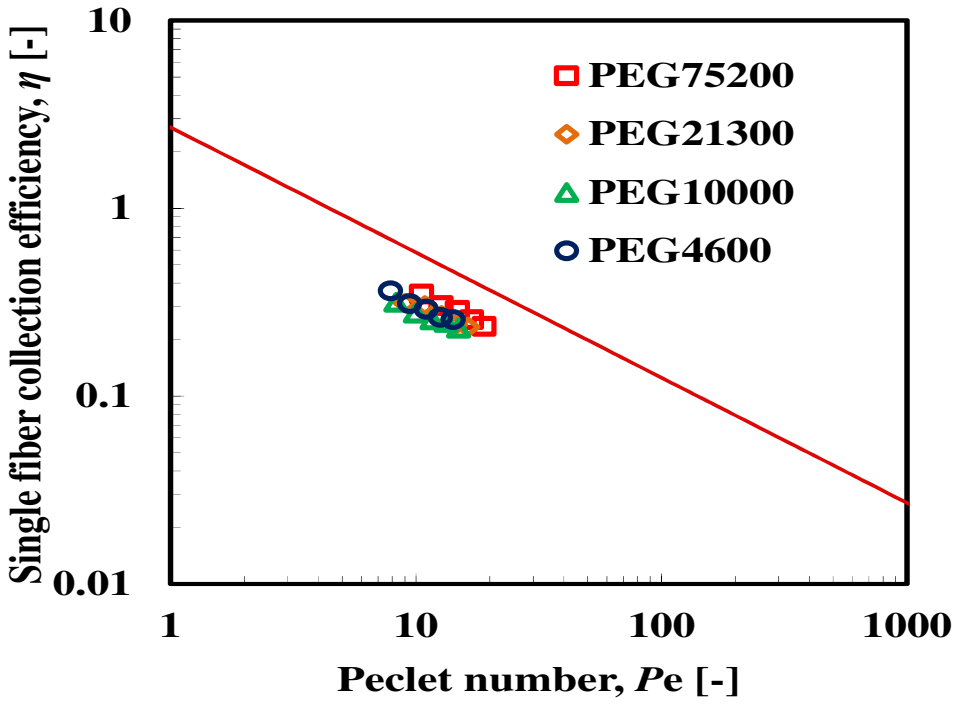


Fig. 3-32　Single fiber collection efficiency of PEG (multiply charged) through SUS wire screen.

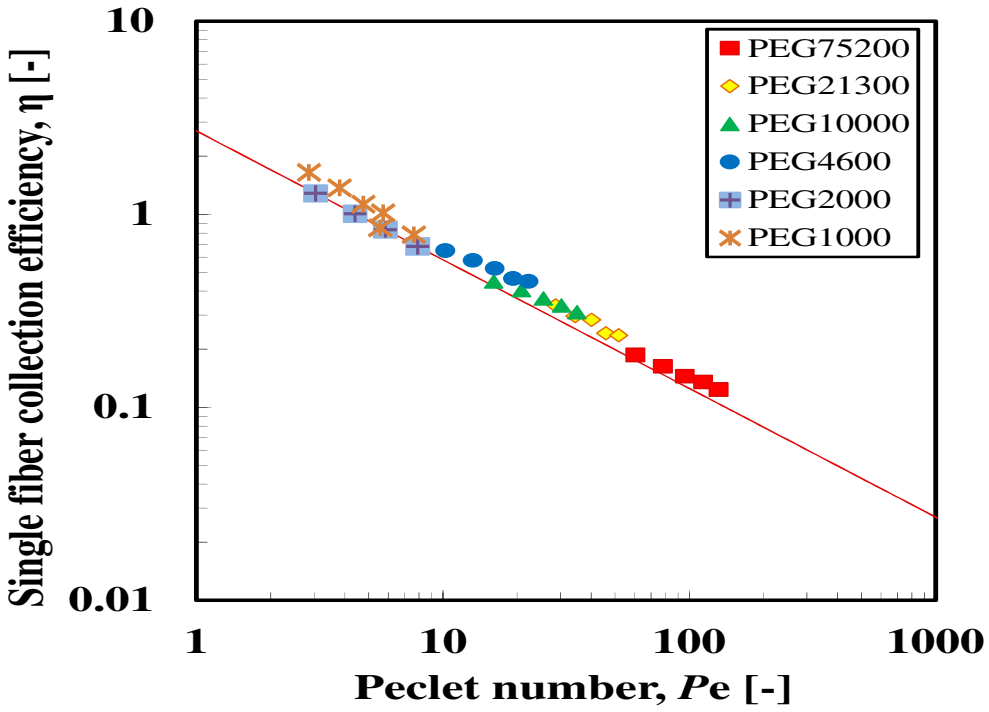


Fig. 3-33　Single fiber collection efficiency of PEG (singly charged) through SUS wire screen.

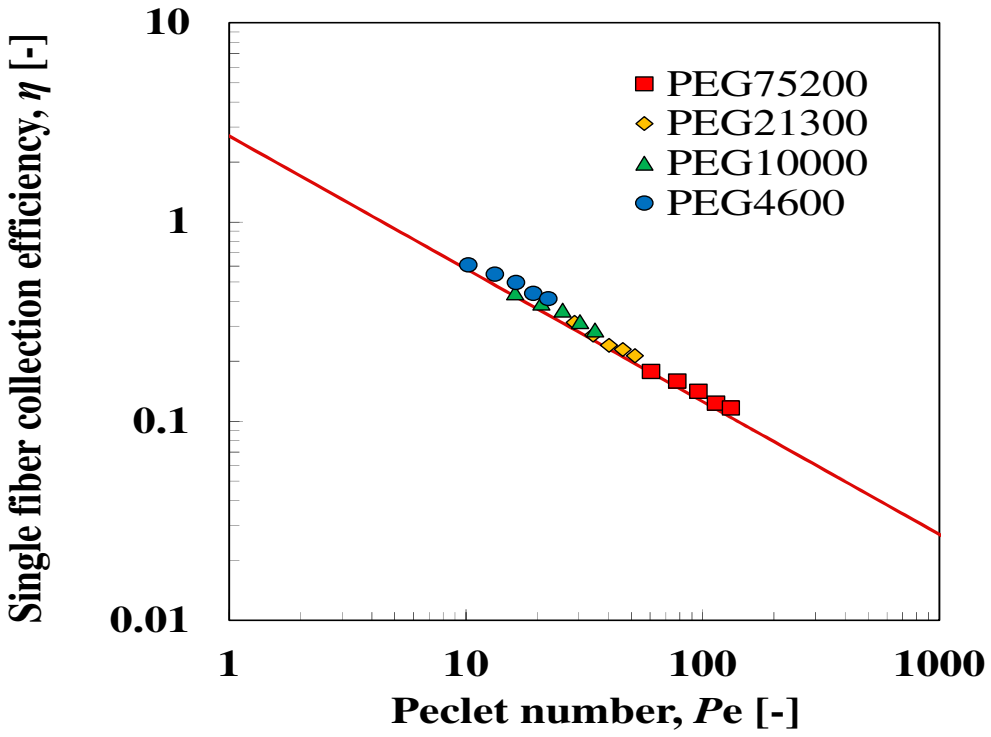


Fig. 3-34　Single fiber collection efficiency of PEG (equilibrium charged) through SUS wire screen.

(c)　Nylon ワイヤスクリーンの単一繊維捕集効率

Nylon ワイヤスクリーンを用いた捕集効率実験より *Pe* 数及び単一繊維捕集効率を求め、両者の関係をプロットした（Figs.3-35~ 3-37）。SUS メッシュを使用した時と同様に、多価帯電 PEG 分子の単一繊維捕集効率は推定線より低くなり、1 価帯電 PEG 分子と平衡帯電 PEG 分子の単一繊維捕集効率は推定線とほぼ一致した。SUS メッシュとの違いは確認できなかった。

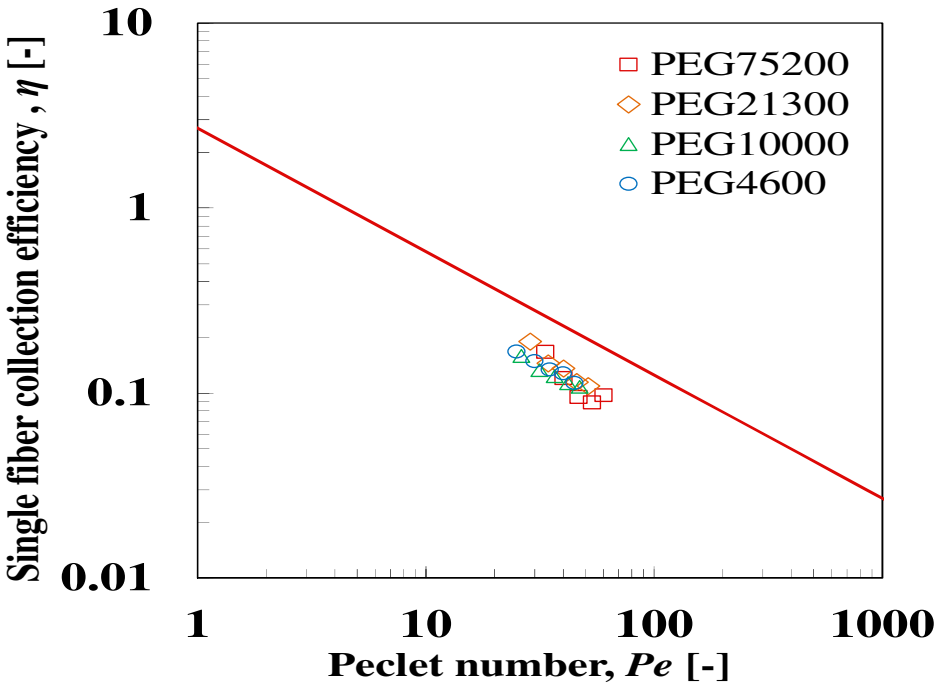


Fig. 3-35 Single fiber collection efficiency of PEG (multiply charged) through Nylon wire screen.

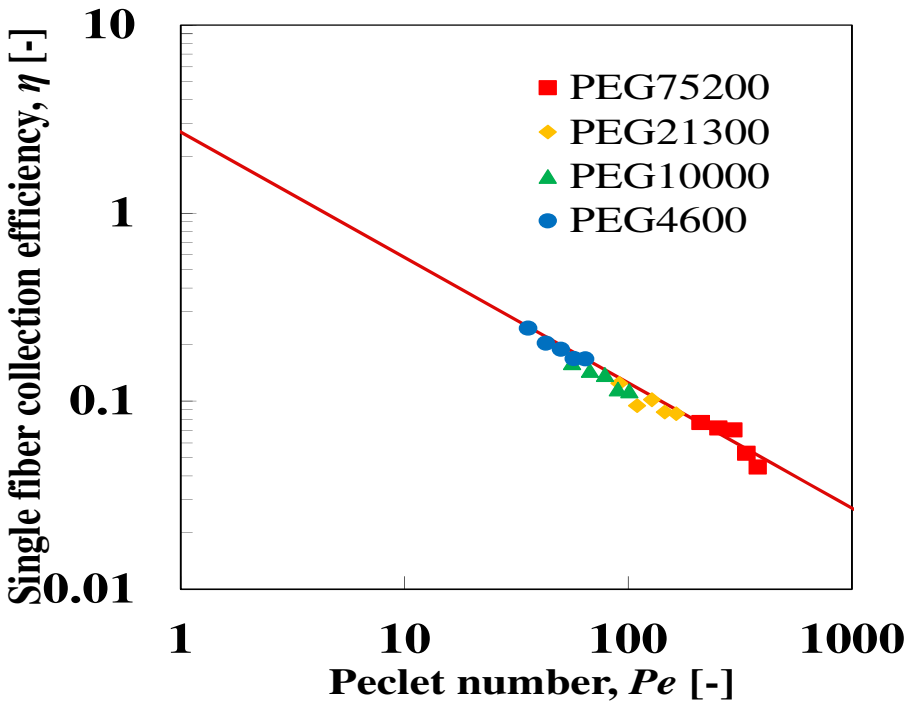


Fig. 3-36 Single fiber collection efficiency of PEG (singly charged) through Nylon wire screen.

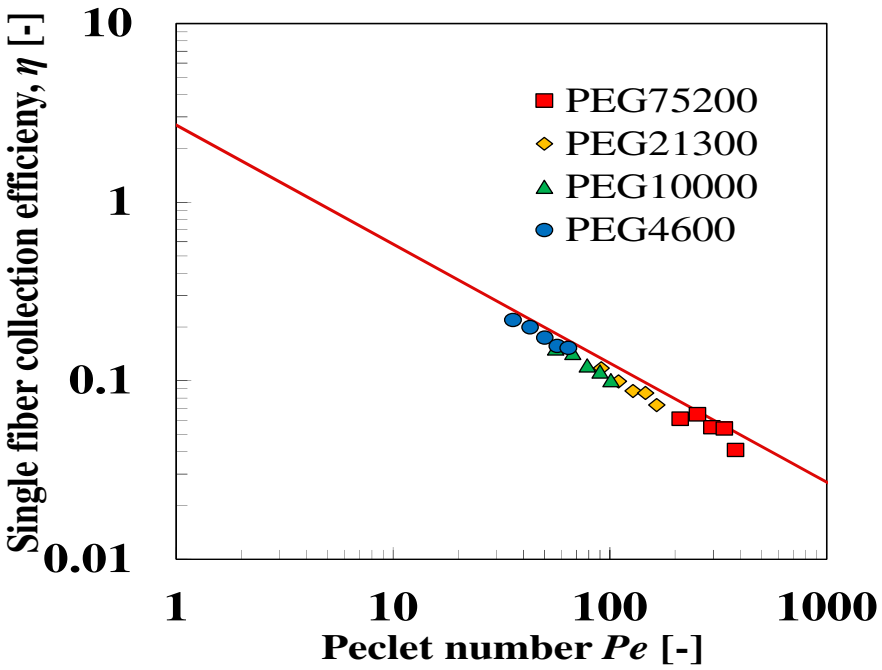


Fig. 3-37　Single fiber collection efficiency of PEG (equilibrium charged) through Nylon wire screen.

3-5-6　考察

3 種類の帯電状態の PEG 分子イオンを試験粒子としてモデルフィルタの単一繊維捕集効率を求めた結果、DMA 入口でエアロゾルの荷電を中和せず、2 峰性分布の大きなピークで分級した粒子で捕集効率試験を行うと、Fig.3-32 及び Fig.3-35 のように拡散捕集の理論値から外れ、熱反発が生じたようにみられることがわかった。一方で荷電状態を 1 価荷電及び平衡荷電状態と制御して捕集効率試験を行った結果、拡散による捕集理論と一致した。これはエレクトロスプレーで発生した PEG 分子をそのまま DMA に導入すると、一定の印加電圧で分級しても目的の 1 価の粒子に加えて、同じ電気移動度を有する大きな直径の多価帯電粒子が試験粒子に混入するものと推察される。この領域では、粒子径が小さくなるほど拡散効果による捕集効率が高くなるため、大きな粒子の混入は捕集効率を低下させる方向に影響する。

Lee の報告[6]では、エレクトロスプレーで発生させた PEG 粒子を荷電中和せずに DMA に導入しており、今回のように多重荷電粗大粒子により理論線から外れたものと思われる。しかし、PEG 分子よりも分子量及び分子サイズの小さいテトラアルキルアンモニウムイオンでは複数の電荷を維持できる可能性は低く、実際に 0.9 ~ 1.4 nm 程度の単一分子が発生できていると考えられ、跳ね返りの可能性はあると言える。残念ながら、本研究では、このイオンを荷電中和すると粒子の検出ができなかったため、実験的に評価を行うことができなか

った。したがって、今後はより微小な粒子を 1 価帯電もしくは無帯電の状態で検出できる計測技術の開発が必要であると考えられる。

3-6　結論

本研究では、気中マクロ分子の固体表面の沈着特性を評価するために、エレクトロスプレーと微分型静電分級器(Wien 型-DMA)を用いて PEG 分子を発生させた。この PEG 分子の帯電状態を荷電中和器(^{241}Am)により制御して、3 種類の帯電状態の PEG 分子を発生させた。それらの試験粒子を用いて、SUS 及びナイロンワイヤスクリーンの透過率を計測し、単一繊維捕集効率を求めて固体表面の沈着特性の評価を行った。以下に本研究で得られた主な知見をまとめる。

1、 分子量 1000~ 75200g/mol の PEG をエレクトロスプレーにより単一分子イオンとしてエアロゾル化する手法を確立した。また、発生させた PEG 分子イオンエアロゾルには多価に帯電した粗大粒子が含まれている。

2、 分子量 1000~ 75200 の多価帯電 PEG 分子を荷電中和することで、粒径が 1.8~ 6.9 nm の 1 価帯電 PEG 分子が発生できる。また DMA 入口に中和器を設置しない場合には、2 峰性分布の第一ピークが単一分子イオンであることを確認した。なお、この手法で得られる PEG4600 単一分子イオンは 4 価、PEG1000 及び 2000 は 1 価に帯電していることを確認した。また、分子量と粒径の関係は理論値とほぼ一致した。

3、 3 つの帯電状態の PEG 分子を試験粒子として用いて、フィルタ捕集試験を行った結果、SUS ワイヤスクリーンと Nylon ワイヤスクリーンに同様な傾向が得られた。そのため、テストワイヤスクリーンの材質の差による影響は無いと考える。

4、 Fig. 3-27 の経路(a)で発生させた PEG 分子イオンは 2 峰性の電気移動度分布を示した。第 2 ピークを用いて捕集実験を行ったところ、単一繊維捕集理論に基づいて求めた推定線よりも捕集効率が低下した。これは、跳ね返りが起きているのではなく、目的の 1 価の粒子に加えて、同じ電気移動度を有する粗大多価帯電粒子の混入が原因である。

5、 Fig. 3-27 の経路(b)及び(c)で発生させた 1 価帯電及び平衡荷電 PEG 分子イオンの捕集効率は推定線と一致した。これは Lee が報告した研究結果と異なるが、本研究では、PEG

単分子イオンの発生方法、試験系の妥当性を確認しており、データの信頼性は高いと思われる。

以上、本研究ではエレクトロスプレーを用いた PEG 単分子イオンの帯電特性を明らかにするとともにサブ 10 nm の粒子に対するフィルタの捕集効率の評価方法を確立した。また、捕集効率試験結果より、跳ね返りは少なくとも粒径 1.8 nm 以上では起こらないということを確認した。さらに中和器なしで発生した PEG 単分散イオンを AE で計測する手法を確立できたことから、今後さらに小さな分子量のマクロ分子イオンを用いた発生条件を検討することで 1 nm 程度の粒子に対する跳ね返りの検証が可能である。

Literature cited

1) Wang, H. C., & Kasper, G. (1991). Filtration efficiency of nanometer-size aerosol particles. Journal of Aerosol Science, 22, 31–41.

2) Guillaume Mouret., Sandrine Chazelet., Dominique Thomas., Denis Bemer.(2011). Discussion about the thermal rebound of nanoparticles. Separation and Purification Technology, 78, 125-131.

3) Heim, M., Mullins, B. J., Wild, M., Meyer, J., & Kasper, G. (2005). Filtration efficiency of aerosol particles below 20 nanometers. Aerosol Science and Technology, 39, 782–789.

4) Michael Heim., Michel Attoui., Gerhard Kasper.(2010). The efficiency of diffusional particle collection onto wire grids in the mobility equivalent size range of 1.2-8 nm. Journal of Aerosol Science, 41, 207-222.

5) イヘリ.(2010). 種々の固体表面への気中分子イオンの沈着. 金沢大学修士論文

6) 吉武.(2012).単分散 PEG エアロゾルナノ粒子の発生とそのろ過特性.金沢大学卒業論文

7) Cheng, Y. S., Yamada, Y., & Yeh, H. C. (1990). Diffusional deposition on model fibrous filters with intermediate porosity. Aerosol Science and Technology, 12, 286–299.

8) S. Ude., J.Fernandez de la Mora.(2005). Molecular monodisperse mobility and mass standards from electrosprays of tetra-alkyl ammonium halides. Journal of Aerosol Science, 36, 1224-1237.

9) Kaufman, S. L., J. W. Skogen, F. D. Dorman, F. Zarrin and K. C. Lewis, (1996). Macromolecule Analysis Based on Electrophoretic Mobility in Air: Globular Proteins. Anal.Chem., 68,4895-1904.

10) S. Ude., J.Fernandez de la Mora.(2003). Hypersonic impaction with molecular mass standards. Journal of Aerosol Science,34, 1245-1266.

11) W.Winklmayr., G.P.Reischl., A.O.Lindner., A.Berner.(1991).A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. Journal of Aerosol Science,22, 289-296.

12) D. A. Saucy, S.Ude, I. W. Lenggoro, and J.Fernandez de la Mora.(2004). Mass Analysis of Water-Soluble Polymers by Mobility Measurement of Charge-Reduced Ions Generated by Electrosprays. Analytical Chemistry.76(4), 1045-53.

第 4 章　呼吸シミュレータの開発と応用

第 2 章ではフィルタの構成の研究としてナノファイバフィルタの高性能化について実験を行った。また、第 3 章において帯電状態を制御した 1.8~6.9 nm のマクロ分子イオンの発生方法と捕集効率評価技術を確立した。本章では、呼吸に関する研究として、呼吸条件でマスク用エアフィルタの性能評価を実施するために必要不可欠な呼吸シミュレータの開発とその応用研究に関して記述する。

4-1　緒言

呼吸用保護具は、有害粉じんの吸入暴露による健康障害を防止する目的で使用するものであり、その性能は着用する人の呼吸に大きく影響を受ける。人の呼吸量は、性別、体格、年齢、会話の有無、運動強度や環境温湿度など様々な条件により変化し、安静時の数倍にも増加することが知られている [1-3]。一方で、呼吸用保護具の国家検定試験では、真空ポンプを用いた一定の通気流量や正弦波の脈動流で評価が行われている。規格試験の通気条件は、複数のマスクを全く同じ条件下で評価するには有効である。しかし、一定周期の通気条件では、状況に応じて変化する実際のマスクの使用時の性能を反映しているとはいえない。さらに、近年では着用者の呼吸を感知して必要な空気量のみを送風する電動ファン付き呼吸用保護具（PAPR）や吸収缶の寿命を知らせる検知器（ESLI）などを備えた高性能、高機能な製品の開発が進められており、これらの有効性を評価するために実使用時の呼吸波形を用いた試験方法の構築が必要である。

呼吸用保護具の実使用時の性能を評価するため、従来から実際の作業環境や作業環境を模擬したチャンバ内において被験者に様々な動作を行わせ、その間のマスク内外の粒子濃度を測定して防護性能を計測する研究が行われてきた [4-7]。しかし、人はまったく同じ呼吸を繰り返すことが困難であることから、被験者試験では複数のマスクを同じ呼吸条件で比較できない。さらに、有害物質が発生する環境下で被験者試験を行うことはできない。これらの理由から、マスク、フィルタ、吸収缶などの評価に呼吸模擬装置と呼ばれる機械的に正弦波気流などの周期的な呼吸波形を発生する装置が使用されてきた [8-13]。また、別の研究では、複雑な呼吸波形を空気波形として発生する呼吸シミュレータや、CO_2 などの呼気ガス濃度や呼気の湿度までもシミュレートできる Automated Breathing and Metabolic Simulator（ABMS）と呼ばれるシステムも開発されている [14-19]。しかしこれらの報告においては、作業中の人の呼吸を採取し、その呼吸波形を再生することは試みていない。一方で、作業中の人の呼吸波形を採取する装置が開発されているが、この波形を呼吸シミュレータで再生することは行われていない [20,21]。

我々は、作業現場における作業者の呼吸波形の採取に適した呼吸サンプリング装置とその呼吸を忠実に再生するシステムについて検討を行ってきた [22-24]。このシステムを使用することにより、実際に近い呼吸条件下においてフィルタの効率、吸収缶の吸着容量、呼吸抵

抗、マスクのフィット性、フィルタとバッテリの寿命、空気呼吸器の供給空気圧力、そしてマスクに搭載された各種センサの応答性などの評価が可能となった[22,24,25]。

しかし、これまで我々が開発してきた呼吸シミュレータは、呼吸の再生精度に問題があった。これは、記録した呼吸波形において呼気量と吸気量が完全に一致しないことに起因する。呼吸シミュレータは、電動シリンダの往復運動により空気波形を発生するが、シリンダのストロークには限界があるため、長時間の再生において計測時の誤差が蓄積すると、シリンダのストロークが限界に達し、呼吸データへの追随ができなくなる。本研究では、この問題を解決するためのリアルタイム補正プログラムを考案し、呼吸の記録と再生の精度を検証した。また、過去に記録した呼吸波形を再生し、補正プログラムの有効性を検証した。加えて、呼吸シミュレータを用いた呼吸用保護具の性能評価の応用として、電動ファン付き呼吸用保護具の実使用を模擬した防護性能の評価、及び、呼吸条件におけるマスク用フィルタのろ過効率について理論的、実験的検証を行った。

4-2　呼吸シミュレータの構造と制御

4-2-1　呼吸シミュレータの構造と仕様

開発した呼吸シミュレータの仕様と概要図を Fig.4-1 及び Table 4-1 に示した。本装置は、主として電動式サーボシリンダ及びサーボコントローラ（CYA150, Shinto, Japan）、波形発生器（2711A, Pragmatic Instruments, USA）、及び 2 本のエアシリンダ(10A-6, Taiyo, Japan)から構成されている。エアシリンダを 2 本使用することで、二酸化炭素ガスを用いたマスクの死積測定のような複雑な試験系統を必要とする試験や 2 つの試験サンプルを同時に評価することなどが可能である。電動式サーボシリンダのトルクは 2.92kN、最大ストローク速度は 300 ㎜/s、ストローク長は 250 ㎜である。エアシリンダのシリンダロッドは電動サーボシリンダに機械的に接合されており、電動式サーボシリンダの駆動に合わせてシリンダロッドが動くことで空気波形を発生する。電動式サーボシリンダのストロークは 0.01 ㎜単位で制御されており、呼吸の複雑で微細な変化にも対応できる。エアシリンダのシリンダ内径は 125 ㎜である。エアシリンダ 2 本で 1 回のストローク当り約 6L の空気を発生する。この容量は、多くの成人男性の肺活量よりも大きな値である。電動式サーボシリンダの伸縮速度（呼吸回数）は、理論上は最大 300 回/min（5Hz）であるが、ストロークが長くなるほど低下し、最大ストローク(250 ㎜)時の呼吸回数は 30 回/min となる。これは分時呼吸量で 180 L/min に相当し、日本だけでなく、米国、EU、韓国、中国などの呼吸用保護具の規格試験で採用されている換気条件を満たしている。

本研究で開発した呼吸シミュレータは、呼吸波形の発生手段として 3 つのモードを有している。第一に、データ設定器を使用して呼吸回数及び 1 回換気量を入力することで、任意の呼吸条件の正弦波、三角波、矩形波の空気波形を発生する。このモードでは、シリンダス

トロークの位置と時間を内部プログラムで計算し、理論波形とほぼ同一な空気波形を発生できるよう電動式サーボシリンダを位置制御する。第二に、PC で作成した任意波形や呼吸波形のサンプリング装置などを使用して記録した呼吸波形を再生する。人の呼吸を圧力や風速センサで記録する場合、その波形は呼吸の流速に応じた速度波形となる。本モードでは、この速度データを電圧信号として入力することで、その信号を基に電動式サーボシリンダの駆動が制御され空気波形が発生する（速度制御）。最後のモードは、第二のモードに近いが、人の呼吸を計測するセンサ出力を直接呼吸シミュレータに入力することで、その人の呼吸に同期して空気波形を複製することが可能である。

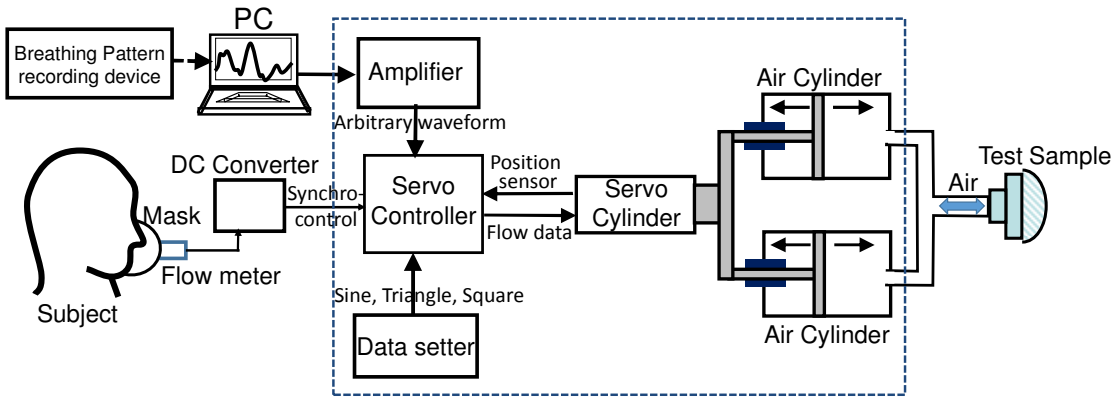


Fig. 4-1　Basic concept of breathing flow reproduction system

Table 4-1　Specifications of Breathing Simulator

Breathing Frequency per minute (cycles/min)	0-300
Maximum cylinder stroke (mm)	250
Maximum cylinder speed (mm/s)	300
Tidal volume of one breath (L/cycle)	0-6
Maximum minute volume of breathing simulator (L/min)	180
Reproductive breathing waveform　(3 modes)	1. Sine, Triangle, Square 2. Arbitrary 3. Synchronized-control with a human respiration

4-2-2　呼吸シミュレータによる空気波形の発生と制御

呼吸による気流速度は、Fig.4-2 のように速度ゼロを中心とした呼気と吸気の波形となる。呼吸波形を正弦波と仮定すると、時間 t における瞬時呼吸速度 V_t (L/min)は Eq.(4-1) のように表される。

$$V_t = V_{max} \sin(2\pi t/v) \qquad (4\text{-}1)$$

ここで、V_{max} は呼吸の最大流速(L/min)、v は 1 回の呼吸における周期(s)である。呼吸速度 $V_t = 0$ を中心として上下に分かれた部分の面積は 1 回換気量 V_i（L）となる。呼吸の最大流速 V_{max} は、Eq.(4-2)のように円周率 π と平均呼吸量 V_{ave} (L/min)の積であり、V_{ave} は 1 回換気量 V_i と呼吸回数 f_c (cycles/min)の積で表される。

$$V_{max} = \pi V_{ave} = \pi V_i f_c \qquad (4\text{-}2)$$

呼吸シミュレータにおける 1 回換気量 V_i は、シリンダストローク L_{cyl} (cm)とエアシリンダの断面積 A_{cyl} (cm^2)の積となる。よってエアシリンダより発生する空気速度 V_t は、Eq.(4-1)と Eq.(4-2)を用いて Eq.(4-4)のように表すことができる。

$$V_t = (\pi A_{cyl} f_c L_{cyl}) \sin(2\pi f_c t) \qquad (4\text{-}3)$$

呼吸シミュレータにより空気波形を発生する場合、Eq.(4-3)に従って電動式サーボシリンダを速度制御することで 1 回換気量 V_i 、呼吸回数 F の正弦波形を得ることができる。さらに、Eq.(4-3)を微分（$V_t = A\mathrm{d}x/\mathrm{d}t$）することで時間 t におけるストローク位置 x を算出することができる。Eq.(4-4)に従い呼吸シミュレータを位置制御することで正弦波気流の発生が可能となる。

$$x = -(L_{cyl}/2) \cos(2\pi f_c t) \qquad (4\text{-}4)$$

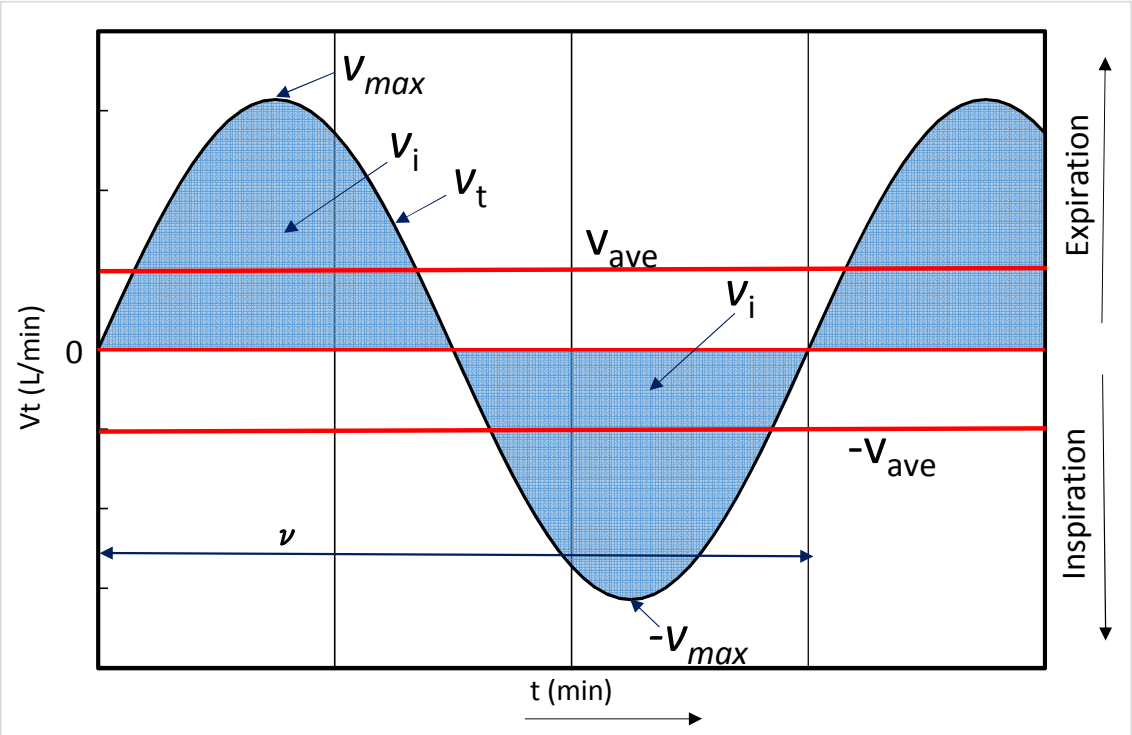


Fig. 4-2 Example of a breathing pattern (sinusoidal).

4-2-3　呼吸再生時の位置補正プログラム

人の呼吸波形は正弦波のような規則的な波形ではなく、状況に応じて常に変化しており、1 呼吸において吸気量と呼気量が一致することは少ない。さらに呼吸波形を何らかの装置で計測する場合には、得られる呼吸波形には測定誤差が含まれる。この測定誤差は、装置の測定原理、温度、湿度、記録間隔など多くの因子に起因する。結果的に、計測された呼吸波形は吸気量と呼気量が完全には一致しない。このような呼吸波形を呼吸シミュレータで再生すると、吸気量と呼気量の差がシリンダのストロークに偏りを生じさせ、時間の経過とともにストロークの中心がシリンダの限界値（本シミュレータのストロークは中心 0±125 ㎜）に達し、正確な呼吸波形の再生が不可能になる。このため電動式サーボシリンダを用いて呼吸再生を行う場合、その偏差を検知しストロークの中心が常に 0 付近となるような補正が必要となる。

本研究で検討したストローク偏差の補正プログラムの概要を Fig.4-3 のフローチャートに示した。まず外部から呼吸速度に応じた電圧 v_{in} がサーボコントローラに入力される。サーボコントローラは v_{in} に応じた速度 v_{cont} で電動式サーボシリンダを駆動する。これを繰り返すことで入力した呼吸波形に応じた空気波形を発生することができる。同時にサーボコントローラは一定時間ごとにストロークの位置 x_i を検出し、積算する(これをＳとする)。本装置では、ストローク位置は中心（125 ㎜の位置）をゼロとし、全 250 ㎜のストロークを 0±125 ㎜とした。したがって、吸気量と呼気量が常に同量の場合、ストロークの中心はゼロにあり、積算値もゼロ付近になる。しかし、吸気量と呼気量に差がある場合には、積算値 S は増加または減少を続ける。この積算値が許容値±Z_a を超えた際に補正が開始される。補正は電動式サーボシリンダの駆動電圧 v_{cont} に補正係数 a 又は-a を乗ずることで行われる。呼吸用保護具の試験では、主として吸気量が重要であることから Fig.4-3 では呼気のみを補正する例を示しているが、補正は吸気にもかけることが可能である。さらにサーボコントローラは過去数呼吸分のストロークの偏差 S_A 及び S_B を計算しており、積算値 S の増加または減少が停止した段階で補正を中止する。

Fig.4-4 に補正プログラムのシミュレーション結果を示した。この図は 100 L/min の正弦波において吸気量が呼気量よりも 1 ％多い場合のストローク位置 x と積算値 S の時間変化を示している。ここで、V_i = 2.5 L, f_c = 40 cycles/min, A_{cyl} = 122.5 cm^2, L_{cyl} =102.4 mm, 誤差 = -1%, 補正許容値 z_a = 8000, 補正係数 a = 0.98、位置 x_i の計測間隔= 40ms とした。

図中の細い実線（赤）は補正プログラムが稼働していない場合のストローク位置を示している。ストローク位置は時間とともにマイナス方向に移動し、60 秒経過後にはストローク位置 x_i は-100 mm にまで達している。同時に、細い破線（赤）で示した積算値 S も減少を続けていることがわかる。このままでは 70 秒経過後にはストロークの下限である-125 mm

に達し、正確な呼吸波形の再生ができなくなる。一方で、補正プログラムを用いた場合、太い実線（青）で示したストローク位置 x_i は 25 秒付近で減少から増加に転じ、60 秒後にはストロークの中心がゼロ付近まで戻っている。これは、25 秒付近で積算値 S が許容値 Za を下回り補正がスタートしたためである。太い破線（青）の減少が 25 秒付近で緩やかになっているのがわかる。補正プログラムの導入により、人の呼吸を入力した場合でも長時間安定した呼吸波形の再生が可能となる。

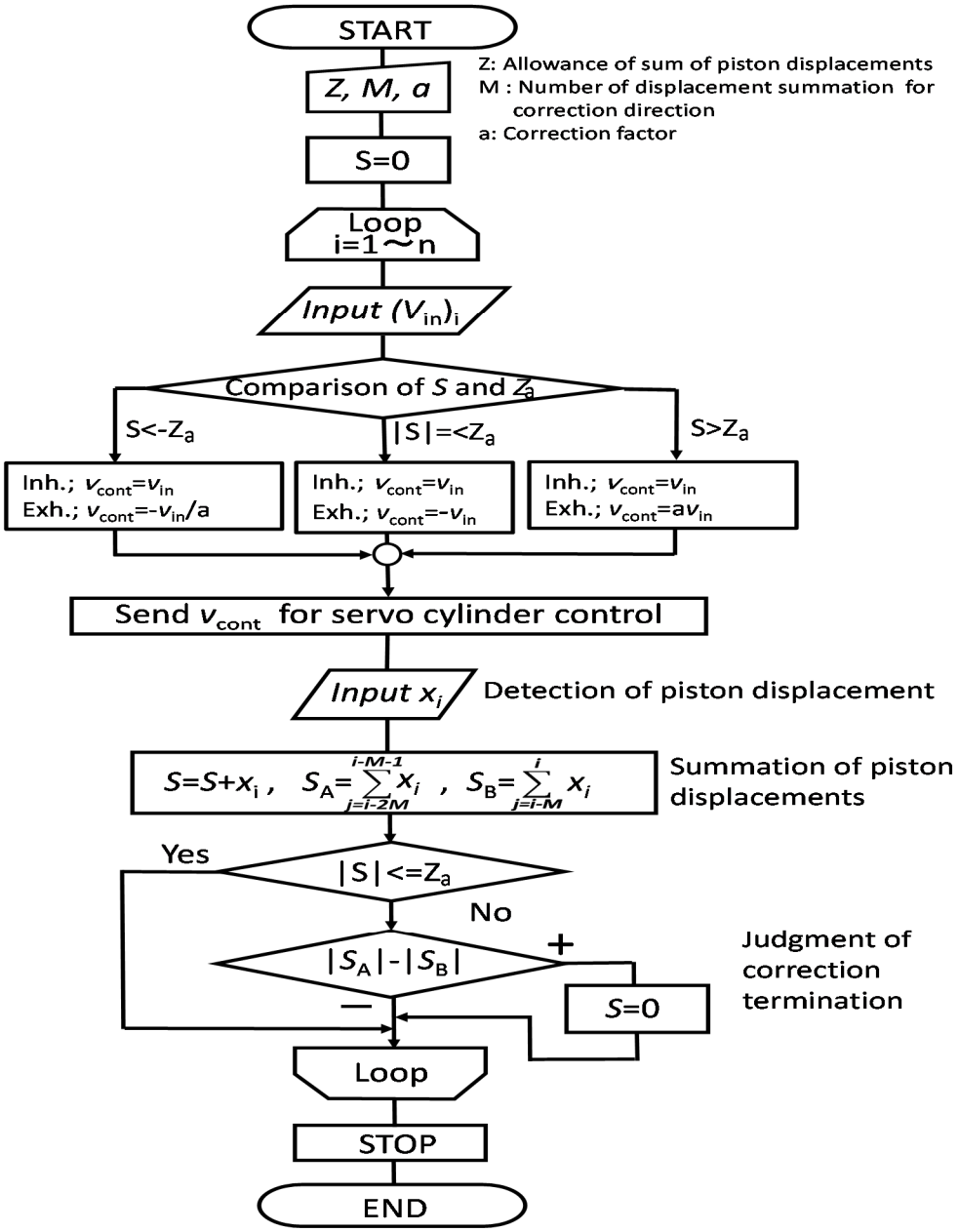


Fig. 4-3　Flowchart of the basic concept for piston position correction.

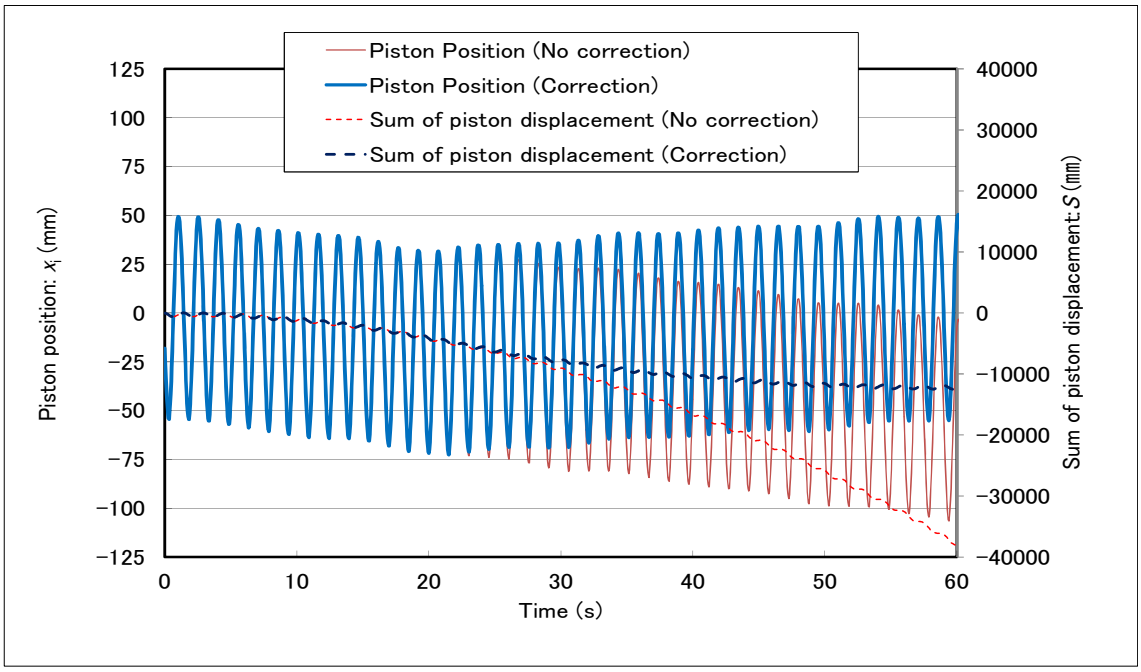


Fig. 4-4 Example of the real-time position correction

4-3　呼吸波形の記録と再生システムの検証

4-3-1 呼吸波形記録装置

呼吸波形の記録には湯浅ら [23]が開発した呼吸波形サンプリング装置を用いた。この装置は作業中の作業者の呼吸波形を記録するために適した装置である。装置の概要を Fig.4-5 に示した。装置は、防じんマスク、微差圧センサ、データロガー及びバッテリで構成されている。着用者の呼吸による面体内圧の変化を微差圧センサで検出し、その圧力データをロガーに記録する。予めマスクの面体内圧と流量の関係を求めて検量線を作成しておくことで、記録した圧力データから呼吸波形を得ることができる。呼気の検量線は、温度及び湿度による計測値の影響を考慮して 30 ℃、80 %RH の条件で作成した。また、計測値に影響を与える面体の材質及び接顔部からの漏れについて考慮されている。

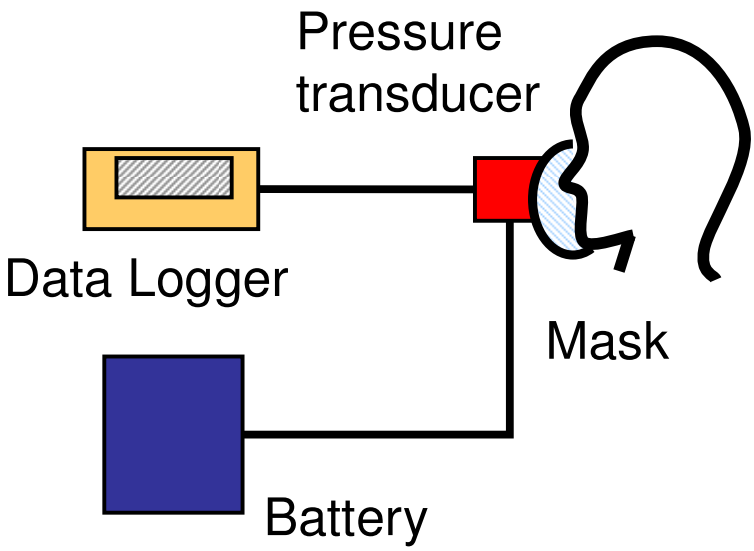


Fig. 4-5　Concept of breathing pattern recording device. [23]

4-3-2　実験方法及び条件

(a) 正弦波気流によるシステムの検証

呼吸波形記録装置及び呼吸シミュレータの記録及び再生気流の精度を検証するため次の実験を行った。試験装置の概要を Fig.4-6 に示した。まず呼吸シミュレータで既知流量の呼吸波形を発生させ、その空気波形を呼吸波形記録用のマスクを用いて記録した（Fig.4-6 上）。記録した波形データを呼吸シミュレータに入力して再生した（Fig.4-6 下）。試験条件を Table 4-2 に示した。呼吸シミュレータで発生した空気波形は正弦波とし、呼吸量は 10～40 L/min とした。これは静止状態～重度の作業強度における呼吸量に相当する。呼吸流量の計測には層流式流量計 LFE - 400LM（SOKKEN）を使用した。試験時間は各条件 60 秒とし、試験は 3-5 回繰り返し行った。

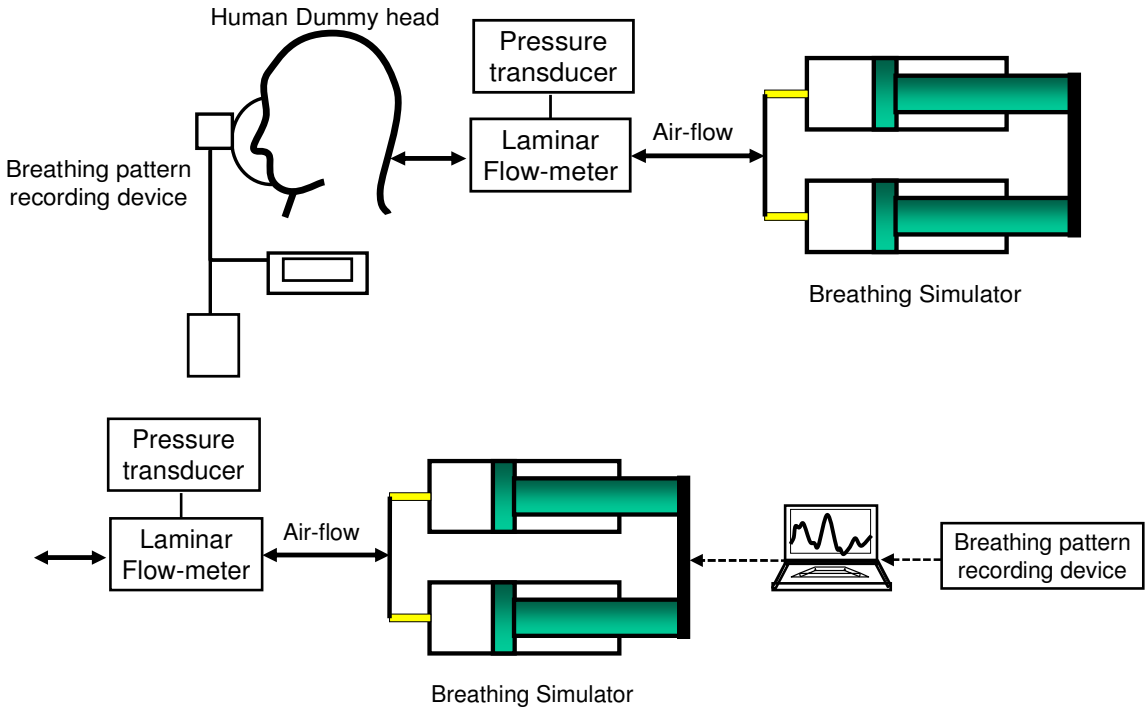


Fig. 4-6 Setup for evaluating accuracy of the breath recording device and breathing simulator; Top: Generation and recording of a known airflow pattern, Bottom: Reproduction of the recorded breathing pattern.

Table 4-2 Test conditions

Breathing condition	10 L/min (1.0 L/cycle, 10 cycles/min) 20 L/min (1.0 L/cycle, 20 cycles/min) 30 L/min (1.5 L/cycle, 20 cycles/min) 40 L/min (1.67 L/cycle, 24 cycles/min)
Test time	1 min
Sampling frequency	0.1 s
Repetition	3 -5 times at each breathing condition

（b）補正プログラムの有効性の検証

Fig.4-3 に示した補正プログラムの検証として、湯浅ら[24]が過去に記録した 3 名の溶接作業者の呼吸波形を補正プログラム ON と OFF の状態で呼吸波形を再生し比較した。実験には Fig.4-6 下の経路を用い、再生した呼吸波形を層流式流量計で計測し、入力した呼吸波形を補正あり及び補正なしの条件で得た呼吸波形の解析結果と比較した。試験条件を Table 4-3 に示した。

Table 4-3　Test conditions

Breathing pattern	Worker A, B, C[24]
Test time	800 s
Sampling frequency	0.1 s
Position correction	ON/OFF

4-3-3　試験結果及び考察

(a) 正弦波気流によるシステムの精度の検証

各条件で発生させた呼吸波形を呼吸波形記録装置と呼吸シミュレータで再生した結果を Table 4-4 に示した。これより、呼吸波形記録装置では 10－40 L/min の呼吸を-4%の誤差で計測した。このデータを呼吸シミュレータで再生したところ元の呼吸量に対して-5 %の誤差となった。誤差は 10 L/min が最も大きく、呼吸量が大きくなるにしたがって減少した。これは、サンプリング装置に使用している圧力センサの最小計測値である 1 Pa 当りの通気流量が高いことに起因している。本サンプリング装置は、作業中の呼吸データを採取、再生する目的で設計している。過去の研究[25]では、作業中の日本人の呼吸量は多くの場合 40 L/min 以下であるとの報告もあることから、本システムは高い精度で呼吸の記録と再生が可能であると考える。

Table 4-4　Minute volumes obtained by the breath recording and reproduction system.

Condition Measured	Minute volume (L/min)			
	10	20	30	40
Generated air flow	9.9 ± 0.14	20.1 ± 0.14	30.0 ± 0.08	40.1 ± 0.05
Breath recording device	9.6 ± 0.08	19.7 ± 0.19	29.4 ± 0.29	40.1 ± 0.05
Reproduced air flow	9.6 ± 0.12	19.1 ± 0.05	29.6 ± 0.05	39.9 ± 0.12

Values are mean ± SD

(b) **位置補正プログラムの有効性の検証**

呼吸波形サンプリング装置で記録した溶接作業者の呼吸波形と呼吸シミュレータで再生した波形を Fig.4-7 に示した。また、これらの波形を補正 ON/OFF で再生し、解析した結果を Table 4-5 に示した。Fig.4-7 より、呼吸シミュレータで再生した呼吸波形は、記録波形と非常に近いことを確認した。また、呼吸波形記録装置で記録した呼吸量は作業者 A,B,C で 24、31、17 L/min であったのに対し、再生波形の呼吸量の誤差は補正 OFF で約-10%、補正 ON で約-5%となり、補正プログラムが呼吸波形の再生に有効に働いたことを示唆している。また、吸気ピーク流量はいずれの条件においても大きな違いはなかった。作業者 B の呼吸波形の一部を拡大して示したのが Fig.4-8 である。これより、補正プログラムを起動させない場合（黒破線）には、吸気波形が元波形（青細線）に対して大きく異なっていることがわかる。これは、電動式サーボシリンダのストロークが限界に達していることを示している。この現象により、平均吸気量が元波形に比べて顕著に小さくなったものと考える。一方で、補正プログラムを稼働させた場合（赤太線）、吸気成分は元波形とよく一致しており、補正プログラムがシリンダストロークの限界に達するのを防いでいることが確認できた。ただし、補正プログラム ON の場合には、ずれた位置を補正するために呼気量を大きくしており、呼気成分は元波形よりも大きくなっていることがわかる。

本研究で開発した呼吸シミュレータは、呼吸波形の再生の他に、肺疾患患者の治療やエアロゾルセラピーなどにも有用であると考えられる。

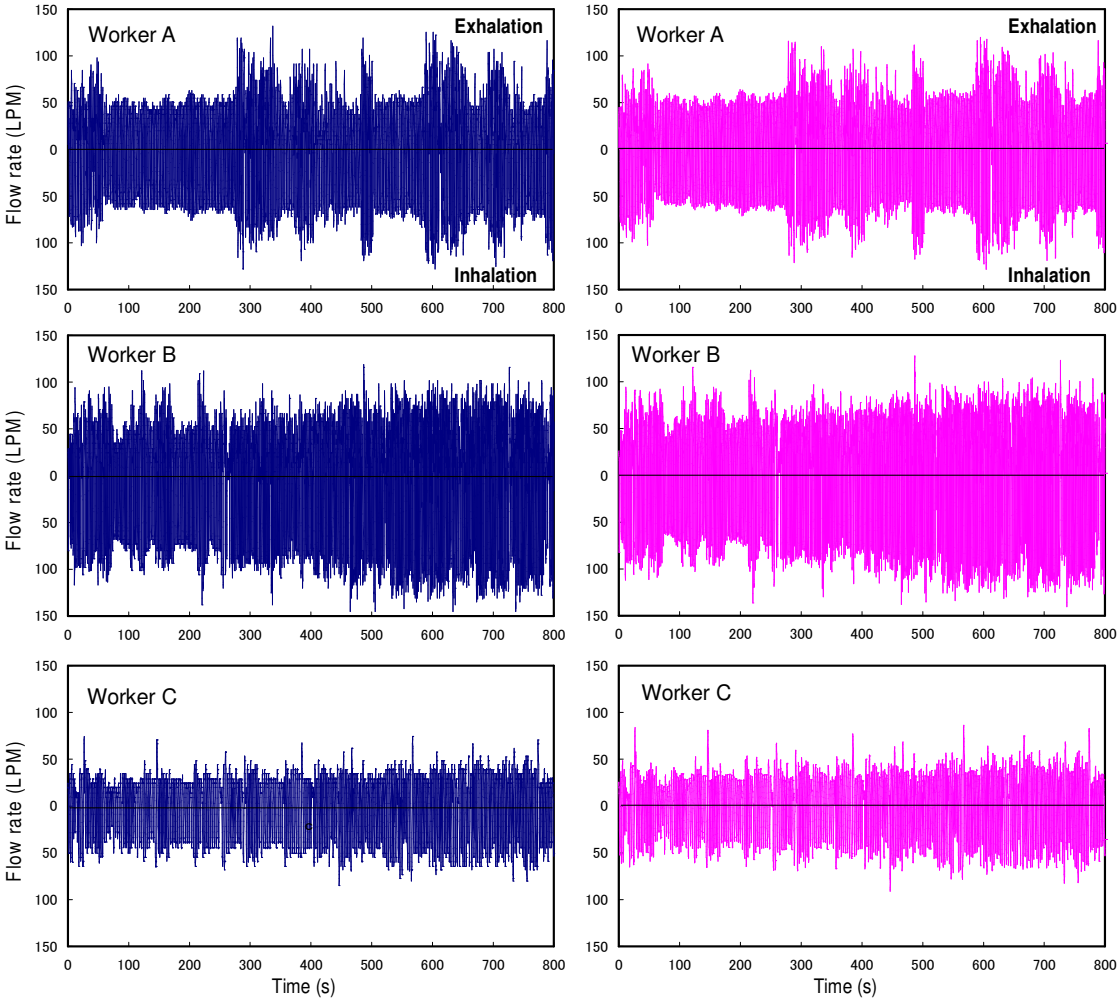


Fig. 4-7 Breathing patterns of three welders, recorded with the breath recording device (left column) and those reproduced by the breathing simulator.

Table 4-5 Characteristic parameters for welders' breathing patterns.

Worker	Waveform	Average minute volume (L/min)	Peak inhalation air flow rate (L/min)
A	Recorded	24.3	127.9
	Reproduced (Corrected)	23.0	128.2
	Reproduced (Non-corrected)	21.6	127.1
B	Recorded	31.2	145.2
	Reproduced (Corrected)	30.1	148.0
	Reproduced (Non-corrected)	26.7	144.7
C	Recorded	16.6	85.0
	Reproduced (Corrected)	15.9	91.0
	Reproduced (Non-corrected)	14.9	89.0

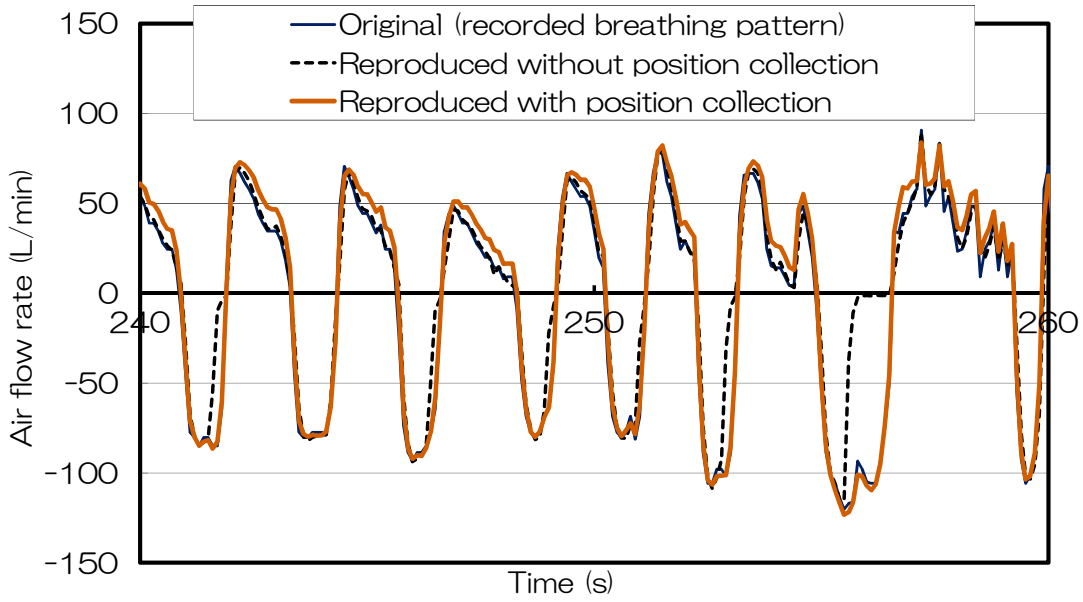


Fig. 4-8 Comparison of reproduced breathing patterns with and with the null position correction with the one measured by the breath recording device.

4-4　呼吸シミュレータを用いた呼吸用保護具の防護性能の評価

本節では呼吸シミュレータを使用して電動ファン付き呼吸用保護具（PAPR）の性能評価を行った結果を報告する。PAPR はマスク内に電動式のファンが内蔵された呼吸用保護具であり、防じんマスクよりも高い防護性能が必要とされる作業で使用する。近年、電動ファンの送風を着用者の呼吸に同調させる新型の PAPR が開発されている [24]。この PAPR は呼吸の強さを瞬時に感知して最適な送風を行う機構を有しており、このマスクの有効性を評価するためには、人の呼吸を使用するのが望ましいと考えられる。そこで、呼吸追随型 PAPR（BS-PAPR）と従来の連続送風式 PAPR（CF-PAPR）の防護性能について溶接作業環境を模擬した評価を行い、呼吸シミュレータの有効性を検証した。

4-4-1　実験方法及び条件

試験には BS-PAPR と CF-PAPR の 2 種の送風タイプのサンプルを使用した（Fig.4-9）。この 2 種は、フィルタの圧力損失、ファンの送風量とバッテリ電圧が同じになるよう調整した。フィルタの捕集効率は 0.3 μm の粒子に対して 99%のサンプルを使用した。実験装置を Fig.4-10 に示した。2.6 m^3 のチャンバ内に半自動溶接機（CO_2 ガスアーク溶接）を設置し、溶接アーク点上方 60 ㎝、距離 60 ㎝に試験マスクを装着した人頭を設置した。人頭の口部から後頭部方向に備えた配管に呼吸シミュレータを接続し、呼吸シミュレータで再生した呼吸を人頭口部から吸排気させた。チャンバ内の溶接ヒューム濃度が 30 mg/m^3 となるように調整し、マスク内外の粒子濃度(C_{in}/C_{out})をデジタル粉じん計 AP-6320（柴田科学）で計測して試験マスクの防護率を算出した。なお、試験マスクを人頭に装着する際、フィット不良を想定し、ファンの電源が OFF の時に呼吸させてマスク内への漏れ込が約 5 %となるよう調節した。呼吸シミュレータで発生した呼吸は前節の試験で使用した作業者 A,B,C とした。試験は、防護率 PF が 50 に低下するまで実施した。PF＝50 は、米国の労働安全衛生庁（NIOSH）で公表されている面体型 PAPR の指定防護係数（APF）である。

防護率（PF）の計算は以下の式による。

$$PF(-) = 100(\%) / \text{Total Inward leakage}(\%) \quad (4\text{-}5)$$

$$\text{Total Inward leakage}\ (\%) = 100 \cdot \text{Blank} \cdot C_{in} / C_{out} \quad (4\text{-}6)$$

ここで、Total Inward Leakage はマスクの全漏れ率（%）、Blank は 2 台のデジタル粉じん計の器差（-）を示す。

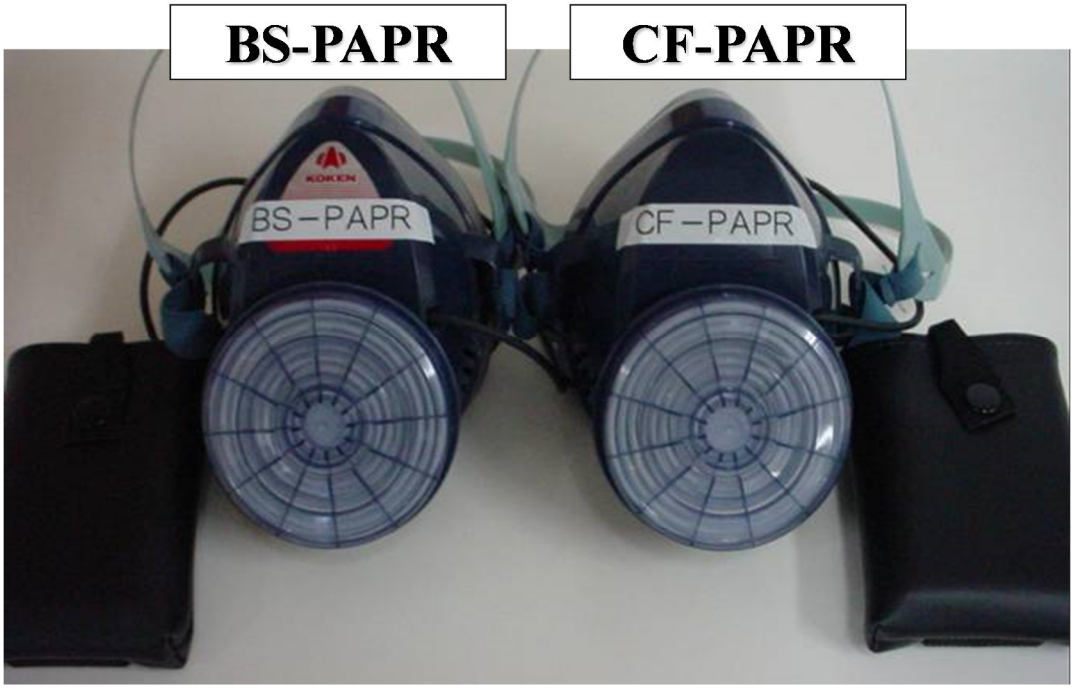


Fig. 4-9　PAPRs tested

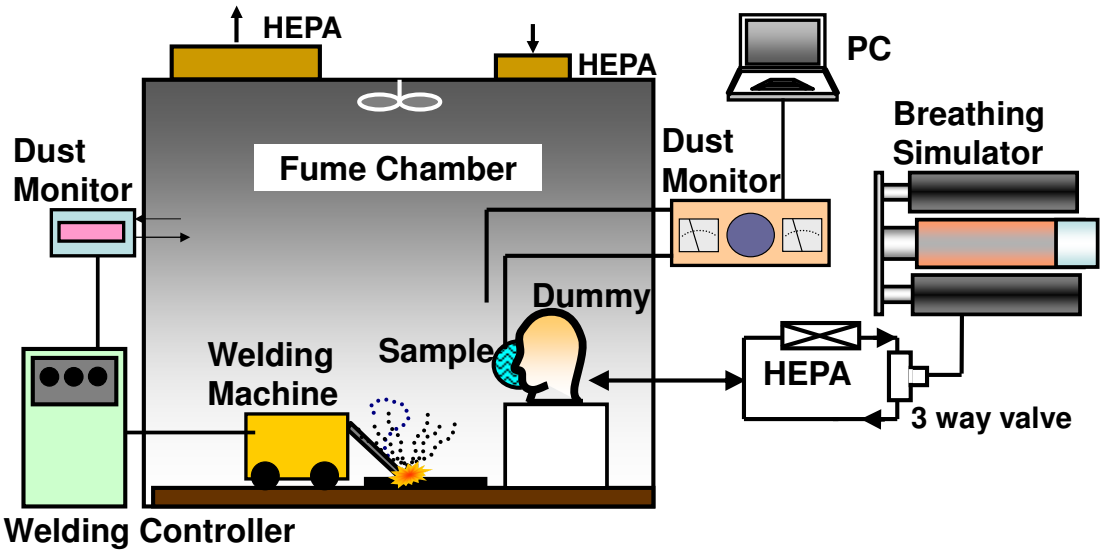


Fig. 4-10　Testing system for measuring protective performance of PAPRs under simulated usage condition.

4-4-2　実験結果及び考察

CO_2 ガスアーク溶接ヒューム環境下における試験マスクの稼働時間と PF の関係を Fig.4-11 及び Table 4-6 に示した。本実験ではマスクを装着する際、ファンを止めた状態で 5%程度の漏れ率になるよう意図的に調節した。グラフより、初期は両サンプルともに粉じんの漏れはほとんどなく、高い PF を示したが、時間の経過とともに徐々に数値が低下した。これは初期時ではファンの送風が吸気ピーク速度を常に上回っており、面体内が陽圧であるため接顔部からの粒子の漏れ込みがないことを意味している。しかし時間の経過とともに粉じんがフィルタに堆積し圧力損失が上昇することでファンの送風量が低下し、吸気時にマスク内が陰圧になり粉じんが漏れこむために PF が減少したと考えられる。また PF は上下に大きく変化しながら低下していることがわかる。瞬間的な PF の低下は、再生波形の吸気ピーク流量が高くなる部分で顕著に現れており、呼吸の大きさによってマスクの防護性能が大きく影響を受けていることを示している。

試験結果から、各呼吸に対して PAPR が有効であった時間（PF＜50 に達するまでの時間）は大きく異なることがわかった。作業者 A の呼吸に対して CF-PAPR は 58 分、BS-PAPR では 116 分間 PF>50 を維持した。また、作業者 B は 3 人の中で最も呼吸量が大きかったため PAPR の有効な時間は短く、CF-PAPR で約 50 分、BS-PAPR は 102 分であった。作業者 C は 3 人の中で呼吸量が最も小さく、使用時間は CF-PAPR で 171 分、BS-PAPR は 255 分と最も長かった。BS-PAPR は CF-PAPR に比べて有効な時間が約 1.5～2 倍長く、防護性能の向上に有効な保護具であるといえる。これは BS-PAPR が着用者の呼吸に合わせて吸気時のみに最適風量を送風するためであり、連続的に最大風量を送風している CF-PAPR に比べて、フィルタへの粉じんの目詰まりが低減したことが要因である。なお今回の試験では溶接ヒューム濃度が $30mg/m^3$ と高いため、得られた使用時間は全体的に短い傾向を示したが、実際の環境では常に高濃度のヒュームに暴露されることはないため、使用時間は更に延びるものと思われる。

本実験により、人の呼吸を再生して呼吸用保護具の評価を行うことで、吸気ピーク流量がマスクの防護性能に影響することを示した。また、作業者により高い防護性能を維持できる使用時間が異なること及び電動ファンの送風を呼吸に追随させることで連続送風式のマスクよりも高い防護性能を長時間維持できることなどが明らかとなった。これらは PAPR の規格試験では評価できないことから、我々の開発した呼吸シミュレータは実際の使用条件での性能を推測する上で有用であるといえる。

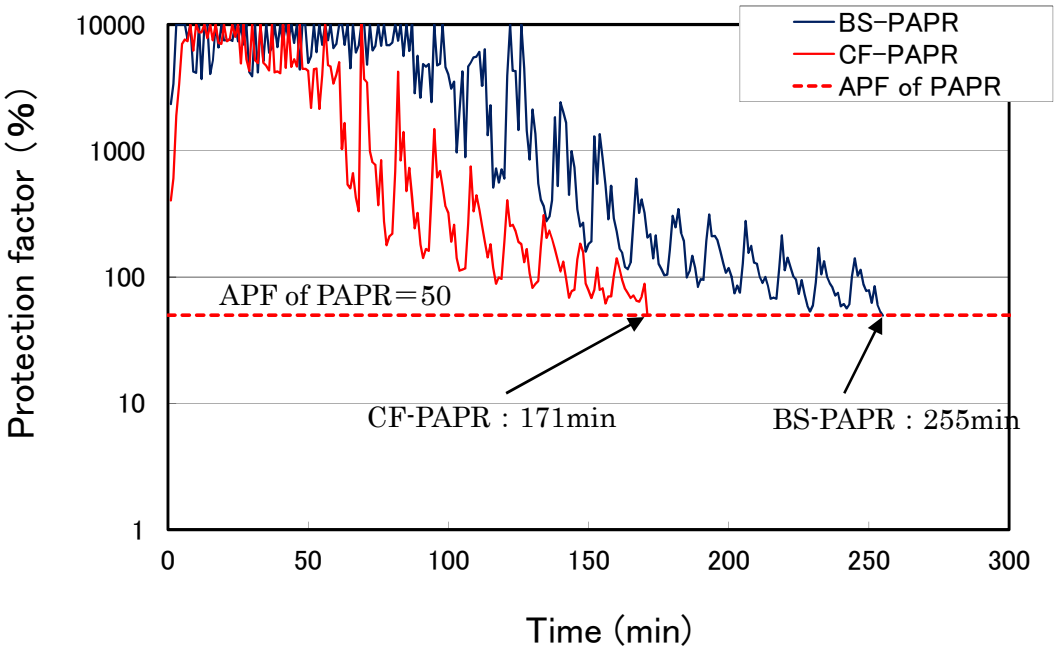


Fig. 4-11 Protection factors over elapsed time for test PAPRs under worker C's breathing condition.

Table 4-6 Protection factor of PAPRs under simulated usage condition.

	Worker	CF-PAPR	BS-PAPR
Initial protection factor [-]	A	527	844
	B	815	702
	C	404	2347
Simulated effective usage time※ [min]	A	58	116
	B	49	102
	C	171	255

※ : Simulated effective time is obtained as the time until protection factor reached below 50.

4-5　非定常流れにおけるマスク用フィルタの性能評価

人の呼吸は、吸気と呼気を常に繰り返しており、マスクの実際の粒子捕集効率を評価するためには、常に変化する流速条件下で試験する必要がある。しかし、刻々と変化する流速がエアフィルタの捕集性能に与える影響についての理論的検証はあまり行われていない。Alireza ら[27]は、呼吸回数と吸気ピーク流速(PIF, Peak inhalation flow)が粒子捕集効率に与える影響を調査し、捕集効率は呼吸頻度よりピーク流速に大きく影響されることを示した。また Eshbaugh ら[28] は、定常流と同じ平均流速を持つ往復流の捕集効率は、定常流より低くなることを示した。これらの既往研究では、フィルタの捕集効率を正弦波気流で実験しているが、実験結果の理論的な考察は行われていない。

本研究は、エアフィルタの捕集効率における流速変化の影響を理論的、実験的に解明することを目的とした。試験にはマスクに使用されるガラス繊維フィルタ及びポリプロピレンからなるエレクトレットフィルタを用い、非定常流れにおける下流側粒子濃度を微小時間単位で計測し、流速と透過率の関係を求めた。さらに定常流通気条件でもフィルタの透過率を計測し、非定常流れで得た透過率と比較した。また単一繊維捕集理論を用い、非定常流れにおけるろ過挙動について理論的検証を試みた。

4-5-1　実験方法及び条件

(a)　試験フィルタ

試験フィルタは、静電ポリプロピレンフィルタ（TORAY, Ltd.）及びガラス繊維フィルタ（HE1071）の 2 種類を用いた。サンプルの SEM 像を Fig.4-12 に示した。フィルタの有効径はφ80mm とした。繊維径分布測定結果を Fig.4-13 に、サンプルの物性を Table 4-7 に示した。

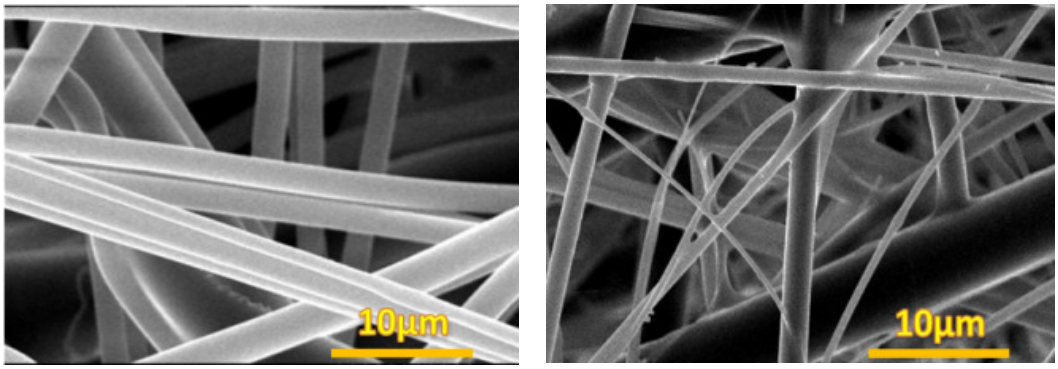


Fig. 4-12　Test filters (Left: PP filter, Right: Glass fiber filter)

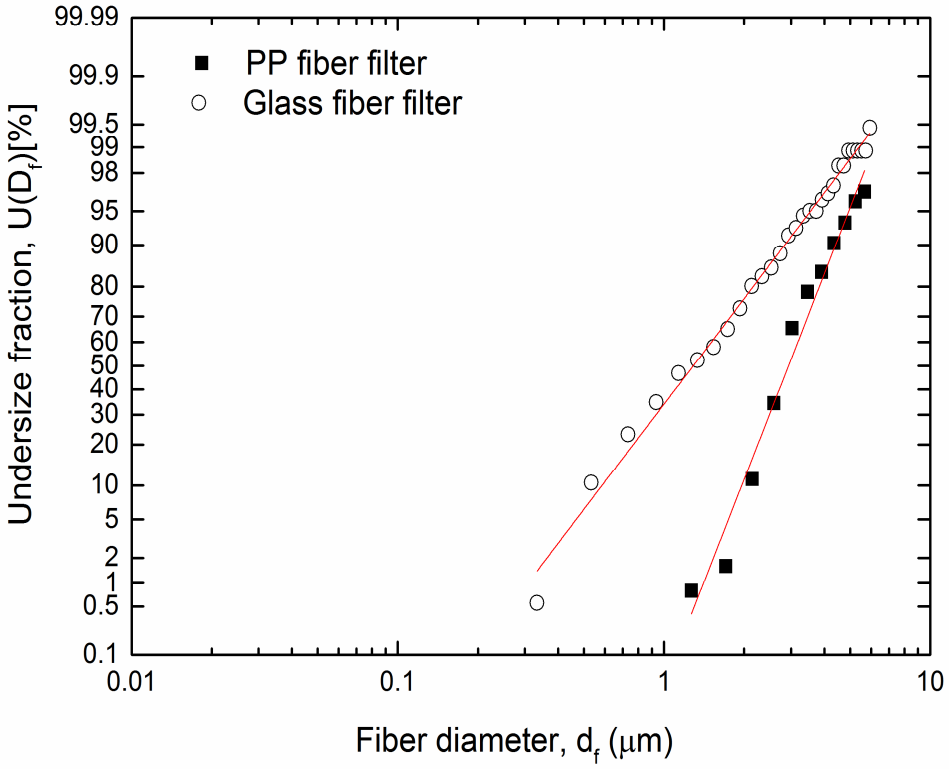


Fig. 4-13　Fiber diameter distribution of glass fiber filter and pp filter.

Fig.4-13 より幾何標準偏差(σ_g) は$d_{fg84.13}$とd_{fg50} の比として Eq.(4-7) のように求めた。

$$\sigma_g = \frac{d_{fg84.13}}{d_{fg50}} \tag{4-7}$$

また繊維径分布の分散 σ は Eq.(4-8) のように定義される。

$$\sigma = \frac{\overline{d_f^2} - \overline{d_f}^2}{\overline{d_f}^2} \tag{4-8}$$

繊維径分布が数正規分布に従うと仮定すると繊維径の分散 σ は σ g を用いて Eq.(4-9)のように表される。また平均繊維径$\overline{d_f}$ は Eq. (4-10)を用いて計算できる。

$$\sigma = 1 - \exp(\ln^2 \sigma_g) \tag{4-9}$$

$$\overline{d_f} = d_{fg50} \exp(0.5 \ln^2 \sigma_g) \tag{4-10}$$

フィルタの質量（w_f）は電子天秤で測定した。フィルタの厚み L の計測にはミクロメータ(PEACOCK, Model G-6C)を用いた。d_s はフィルタのろ過面積，ρ_f はフィルタ繊維の密度を示す。充填率は体積分率から Eq. (4-11)を用いて算出した。

$$\alpha = w_f/(Ld_s\rho_f) \tag{4-11}$$

Table 4-7　Basic physical properties of tested filters.

Physical properties	PP filter	Glass fiber filter
Fiber diameter, d_f [μm]	2.96	1.56
Geometric deviation, σ_g	1.39	1.97
Filter thickness, L [mm]	0.35	0.30
Fiber density,ρ_f [g/cm^3]	0.90	2.50
Packing density,α' [-]（measured）	0.16	0.048

(b)　実験装置

試験装置図を Fig.4-14 及び Fig.4-15 に示した。試験装置は、コリソンネブライザーによる NaCl 粒子発生部、荷電中和装置(PALAS2000)、バッファーチャンバ、試験ホルダ部、流量計で構成される。本実験では、流速の変化にともなうフィルタの性能影響を評価するため、フィルタを通気させる気流を、ポンプを用いた一定通気及び呼吸シミュレータを用いた脈動流による通気の 2 通りとした。往復流ではフィルタのろ過効率を測定できないことから、呼吸シミュレータの空気出口に三方弁を設置し、吸気時の気流のみフィルタを通過させた。 また過去に流速の変化にともなうマスク用フィルタの下流側粒子濃度の増減をリアルタイムで観察した報告はない。そこでレーザーパーティクルカウンタ(KC-18, RION Co. Ltd)のパルス出力を 0.2 秒ごとに読み取り、流速の変化とフィルタ下流側粒子濃度の変化を同時計測した。なお、KC-18 は 1,000,000 個/L まで 5%の計数誤差で測定できるため、計測値がこの範囲を超えないよう NaCl 粒子濃度を調整した。バッファーチャンバは、脈動流

のピーク流速による試験系統内の圧力変動を干渉するために設置した。また、試験時の圧力損失の変動を微差圧計（コスモ計器製 DP-330）で測定した。試験条件を Table 4-8 に示した。

LPC による粒子の計数は基準粒子径以上の全てのサイズの粒子が対象となる。本研究では、2 台のパルスカウンタで LPC の 2 粒子サイズのパルス出力を同時計測し、得られた粒子数の差を取ることで目的とする粒子径範囲の個数濃度を得た。例えば 0.1μm の粒子径の測定は、>0.1μm のパルス出力と>0.15μm のパルス出力を計数し、その差を 0.1～0.15μm の粒子濃度とした。本研究で計測したレーザーパーティクルカウンタ KC-18 の粒子径範囲を Table 4-8 に示した。

透過率 P(%)の計算は以下のように行った。

$$P = (C_{\mathrm{down1}} - C_{\mathrm{down2}}) \times 100 / (C_{\mathrm{up1}} - C_{\mathrm{up2}}) \qquad (4\text{-}12)$$

ここで、C_{up1} はパルスカウンタで計測したフィルタ上流側の小粒子径側の粒子個数、C_{up2} はパルスカウンタで計測したフィルタ上流側の大粒子径側の粒子個数である。同様に、C_{down1} 及び C_{down2} は、パルスカウンタで計測したフィルタ下流側の粒子個数を示す。なお、脈動流通気条件における測定では、連続的に通気速度が変化していることから、得られた透過率を流速に対してプロットし、各粒子径における流速影響を求めた。

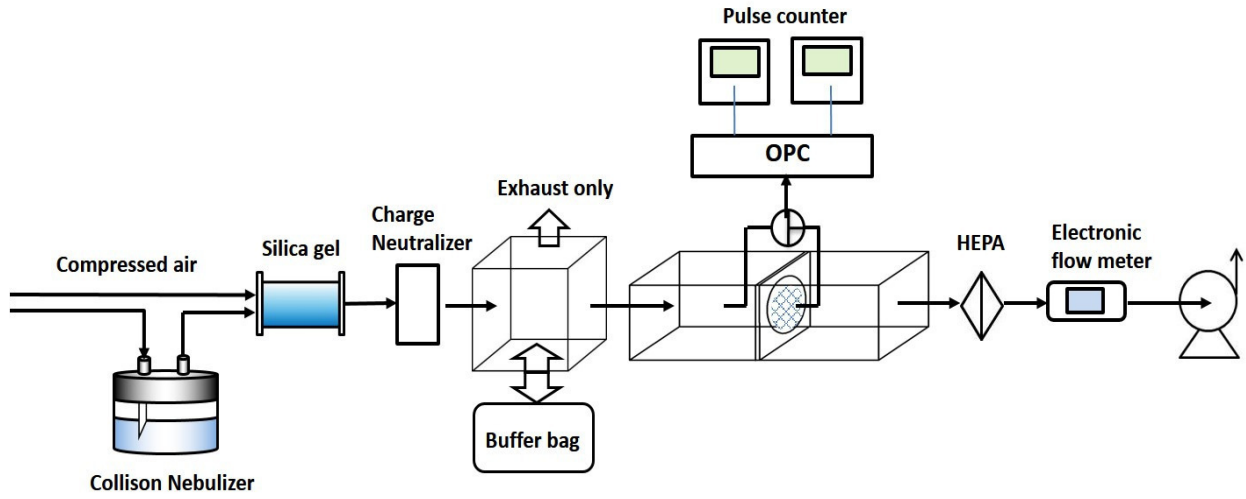


Fig. 4-14 Schematic diagram for constant flow experiment

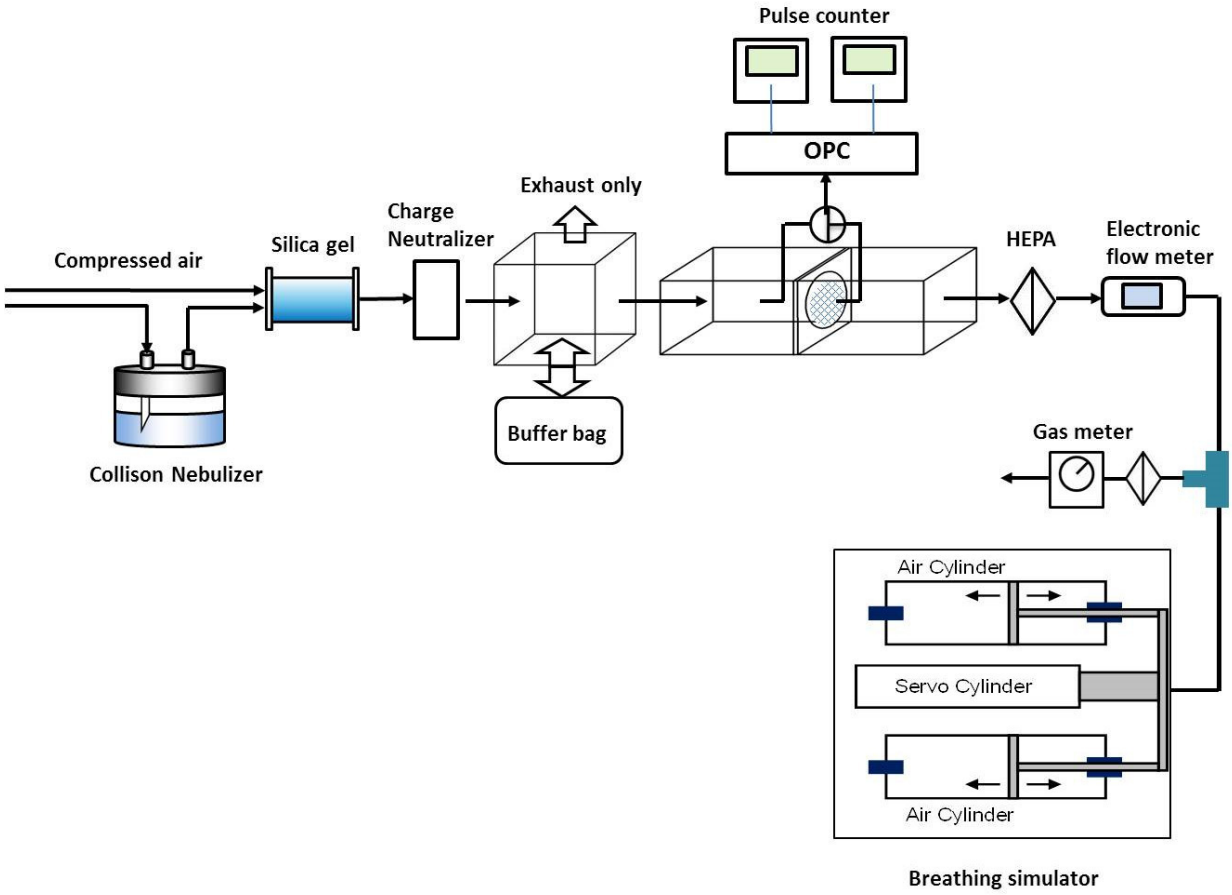


Fig. 4-15 Schematic diagram for cyclic flow experiment

Table 4-8　Experimental conditions

Test filter	Glass fiber filter (HE1071)
	Charged polypropylene(PP) filter
Filtration area	50 cm^2 (Φ80 mm)
Cyclic flow pattern	Triangle (inhalation only)
Constant flow	5, 15, 30, 45 L/min
Ventilation condition	1.5 L/cycle, 10 cycles/min 3.0 L/cycle, 5 cycles/min 5.0 L/cycle, 3 cycles/min
Measured particle size	0.1 μm（0.1 - 0.15 μm） 0.15 μm（0.15 - 0.2 μm） 0.2 μm（0.2 - 0.3 μm） 0.3 μm（0.3 - 0.5 μm）

4-5-2　繊維層フィルタの捕集理論

(a)機械的捕集機構による粒子の捕集 [29-33)]

エアフィルタの捕集機構は拡散、さえぎり、慣性衝突、重力沈降及び静電引力である。ここで呼吸保護具の対象となる粒子サイズである 0.01 μm～数 μm の粒子の捕集には拡散、さえぎり及び慣性衝突機構が支配的である。一般的な HEPA フィルタの粒子径と捕集効率の関係を Fig.4-16 に示した。ブラウン運動による拡散捕集は、空気分子の熱運動が大きく影響するため主として 0.1μm 以下の領域で支配的となり、粒子径が小さくなるほど捕集効率が高くなる。一方でさえぎり及び慣性捕集は粒子径が大きくなるほど有効である。このため、Fig.4-16 のように繊維層フィルタの捕集効率の最低値（MPPS）はこの領域に表れる [29-33)]。防じんマスクの規格試験では試験粒子として拡散とさえぎり機構の中間となる領域（粒子捕集効率が低くなる領域）である質量中位径 0.3μm の粒子サイズが採用されている。

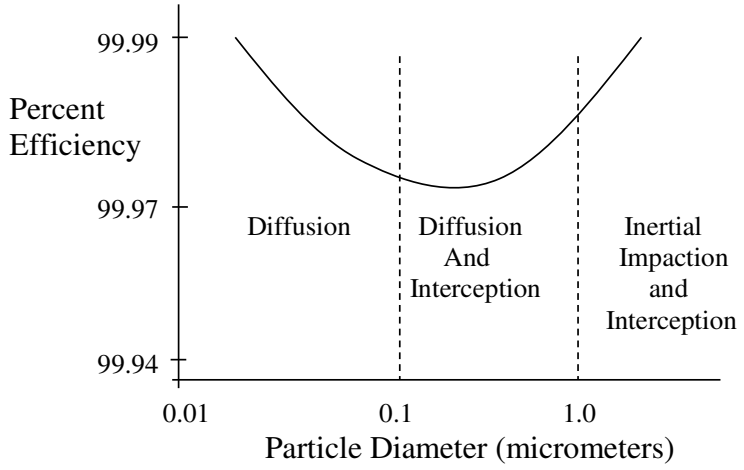


Fig. 4-16　Filter efficiency vs. particle size (electrostatic force ignored)

フィルタの捕集効率は Eq.2-1 で推定できる。ここで、拡散・さえぎり領域の単一繊維捕集効率(η_{DR}^{f})は Eq.(4-13)のように各捕集機構における単一繊維捕集効率の和で表される。

$$\eta_{DR}^{f} = \eta_{D}^{f} + \eta_{R}^{f} + f(Pe, R) \tag{4-13}$$

$$\eta_{D}^{f} = 2.7 Pe^{-2/3} \left\{ 1 + 0.39 \left(k^{f} \right)^{-1/3} Pe^{1/3} Kn \right\} \tag{4-14}$$

$$\eta_{R}^{f} = \frac{1}{2k^{f}} \left\{ \frac{1}{1+R} - (1+R) + 2(1+R)\ln(1+R) \right\} \tag{4-15}$$

$$f(Pe,R)=1.24\left(k^f\right)^{-1/2}Pe^{-1/2}R^{2/3} \tag{4-16}$$

ここで、η_D^f 及び η_R^f はファンモデルフィルタの拡散及びさえぎり捕集機構による単一繊維捕集効率、$f(Pe,R)$ は拡散さえぎり相互作用による単一繊維捕集効率である。 また、*Kn* はクヌーセン数(-)、k^f は桑原の水力学因子(-)、*C*c はすべり補正係数(-)である。ペクレ数 Pe はブラウン拡散の支配因子であり、拡散係数 *D* を用いて Eq.4-19 で表される。*R* はさえぎりパラメータ(-)である。

$$k^f=-0.5\ln\alpha-\frac{3}{4}+\alpha-\frac{\alpha^2}{4} \tag{4-17}$$

$$C_c=1+\frac{2\lambda}{d_p}[1.257+0.4\exp(-1.1\frac{d_p}{2\lambda})] \tag{4-18}$$

$$Pe=\frac{ud_f}{D} \tag{4-19}$$

$$D=\frac{C_c kt}{3\pi\mu d_p} \tag{4-20}$$

$$R=\frac{d_p}{d_f} \tag{4-21}$$

$$Kn=\frac{2\lambda}{d_f} \tag{4-22}$$

(b)静電フィルタのろ過理論と試験サンプルの帯電量の推定

両極に帯電した繊維からなる静電フィルタによる粒子の捕集において、Brown ら [34]は機械的捕集機構のない誘起力及びクーロン力による単一繊維捕集効率を計算した。後に大谷ら [35]は Eqs.(4-23)～(4-27)に示したようにより大きな範囲の推定式を示した)

$$\eta_{In}^{th}=1.48K_{In}^{0.93} \qquad (10^{-4}<K_{In}<10^{-2}) \tag{4-23}$$

$$\eta_{In}^{th}=0.51h_k^{-0.35}K_{In}^{0.73} \quad (10^{-2}<K_{In}<10^{0}) \tag{4-24}$$

$$\eta_{In}^{th}=0.54h_k^{-0.6}K_{In}^{0.4} \quad (10^{0}<K_{In}<10^{2}) \tag{4-25}$$

$$\eta_C^{th}=0.78K_C \ (10^{-3}<Kc<10^{-1}) \tag{4-26}$$

$$\eta_C^{th} = 0.59 h_k^{-0.17} K_C^{0.83} \ (10^{-1} < K_{In} < 10^{1}) \tag{4-27}$$

ここで η_{In}^{th} と η_C^{th} は独立した単一繊維捕集効率である。h_k は桑原の水力学因子、K_{In} と K_C は誘起力パラメータ及びクーロン力パラメータである。

$$K_{In} = \frac{(\varepsilon_p - 1) C_c \pi^2 Q_f^2 d_p^2}{6(\varepsilon_p + 2)\varepsilon_0 (1+\varepsilon_f)^2 \mu d_f u} \tag{4-28}$$

$$K_C = \frac{C_c n_p e Q_f}{6\varepsilon_0 (1+\varepsilon_f) \mu d_p u} \tag{4-29}$$

ここでQ_fは繊維電荷密度、ε_0は誘電率、ε_f及びε_pは繊維と粒子の双極子モーメント、n_pは粒子の電荷数である。本研究で用いた繊維電荷密度 Q_f は PP フィルタの透過率を無帯電 NaCl 粒子で計測することで Fig.4-17 のように推定した。帯電 pp フィルタの Q_f は 6.5×10^{-5} C/m^2 となった。

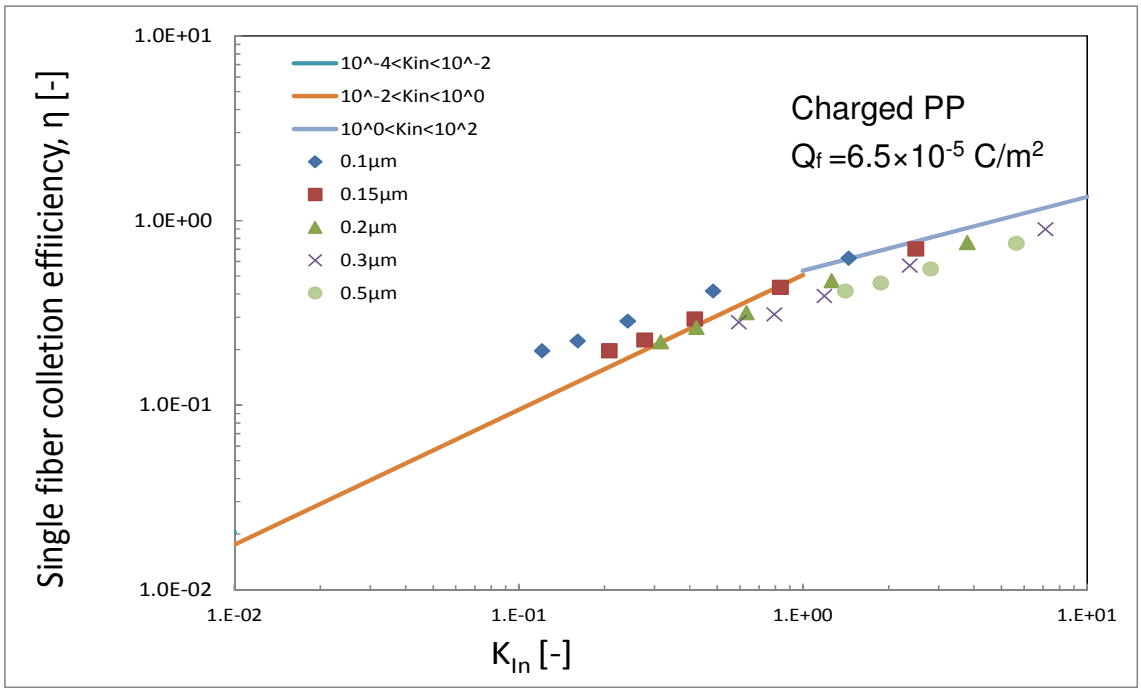


Fig. 4-17　Experimental single-fiber collection efficiency due to induced force as a function of induced force parameter for charged PP filter

（C）静電フィルタによるボルツマン平衡荷電状態の粒子の捕集

静電フィルタによる粒子の単一繊維捕集効率 η について、江見ら[36]は誘起力パラメータ K_{IN} とクーロン力パラメータ K_C を用いて以下のような式を報告した。

$$\eta = C_1 K_{IN}^{2/5} + C_2 K_C^{3/4} - C_3 (K_{IN} K_C)^{1/2} \quad (4\text{-}30)$$

ここで、C_1〜C_3 はフィルタの物性や帯電量などから求められる定数である。さらに金岡ら[37]は、Eq.(4-30)を Eq.(4-31)のようにブラウン拡散による影響を考慮して改善するとともに平衡帯電状態の粒子透過率 P に関して理論式を提案した。

$$\eta_{ED} = APe^{-2/3} + BK_{IN}^{2/5} + CK_C^{3/4} - D(K_{IN}K_C)^{1/2} \quad (4\text{-}31)$$

$$P = f(0,d_p)\,p(0,d_p) + 2\,f(1,d_p)\,p(1,d_p) + 2f(2,d_p)\,p(2,d_p) + \cdots \quad (4\text{-}32)$$

ここで A,B,C,D は実験的に求められる定数、$f(0,d_p)$はボルツマン平衡荷電状態における 0 個荷電粒子の存在割合、$p(0,d_p)$は 0 個荷電粒子の透過率を示す。したがって Eq.(4-32)は、ボルツマン平衡荷電状態における粒子透過率が、各電荷数における粒子の存在比と透過率の積の和で表すことができることを示している。

4-5-3 フィルタの捕集機構と流速の関係

前節で示した理論式を用いて、本研究で使用した試験フィルタの物性より、通気流速に対する各捕集機構における単一繊維捕集効率及び粒子透過率の関係を求めた。

(a) ガラス繊維フィルタサンプルに対する拡散捕集機構の流速影響

本研究で使用したガラス繊維フィルタの拡散捕集機構による単一捕集効率 η_D と流速 u の関係を Fig.4-18 に示した。これより、流速と粒子径が大きくなるほど η_D は低下した。また η_D は粒子径が大きくなると低下し、50 nm と 500 nm の粒子では約 10 倍の差となった。

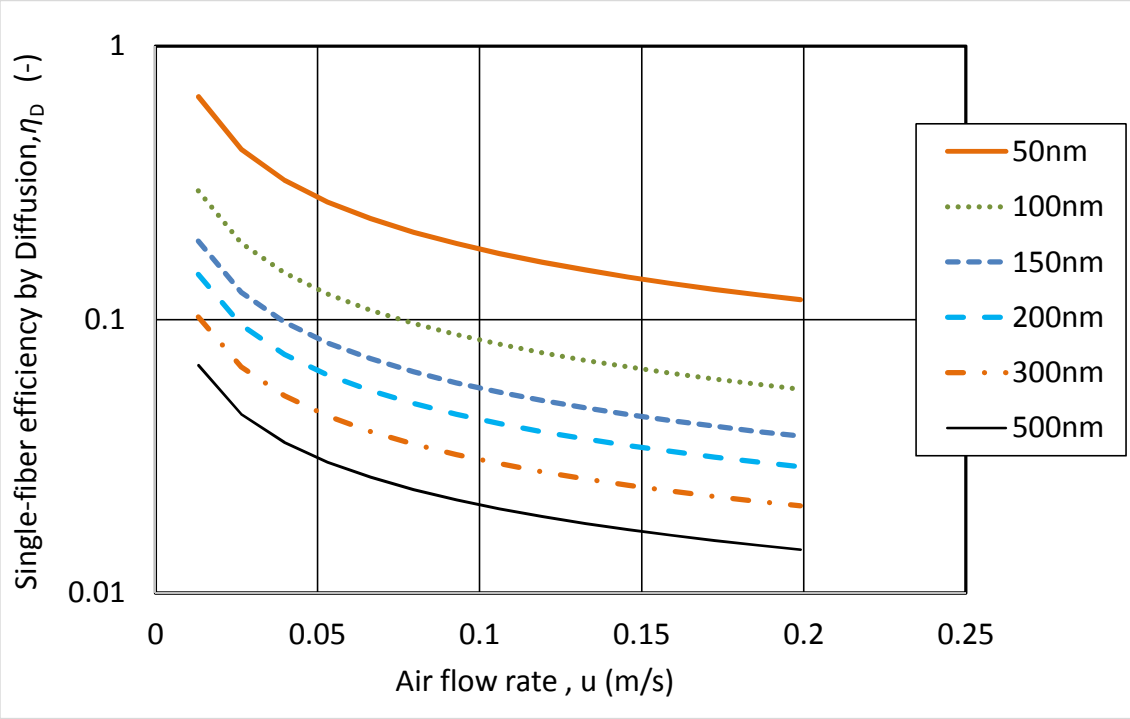


Fig. 4-18 Relation between η_D and u calculated by Eq.(4-14) at various particle diameters.

(b)　ガラス繊維フィルタサンプルに対するさえぎり捕集機構の流速影響

さえぎり機構による単一繊維捕集効率 η_R と流速 u の関係を Fig.4-19 に示した。さえぎりによる捕集はさえぎりパラメータのみに依存するため、流速に関係なく η_R は一定となった。また、粒子径が大きくなるほど捕集効率は向上し、50nm と 500nm では 100 倍の差となった。

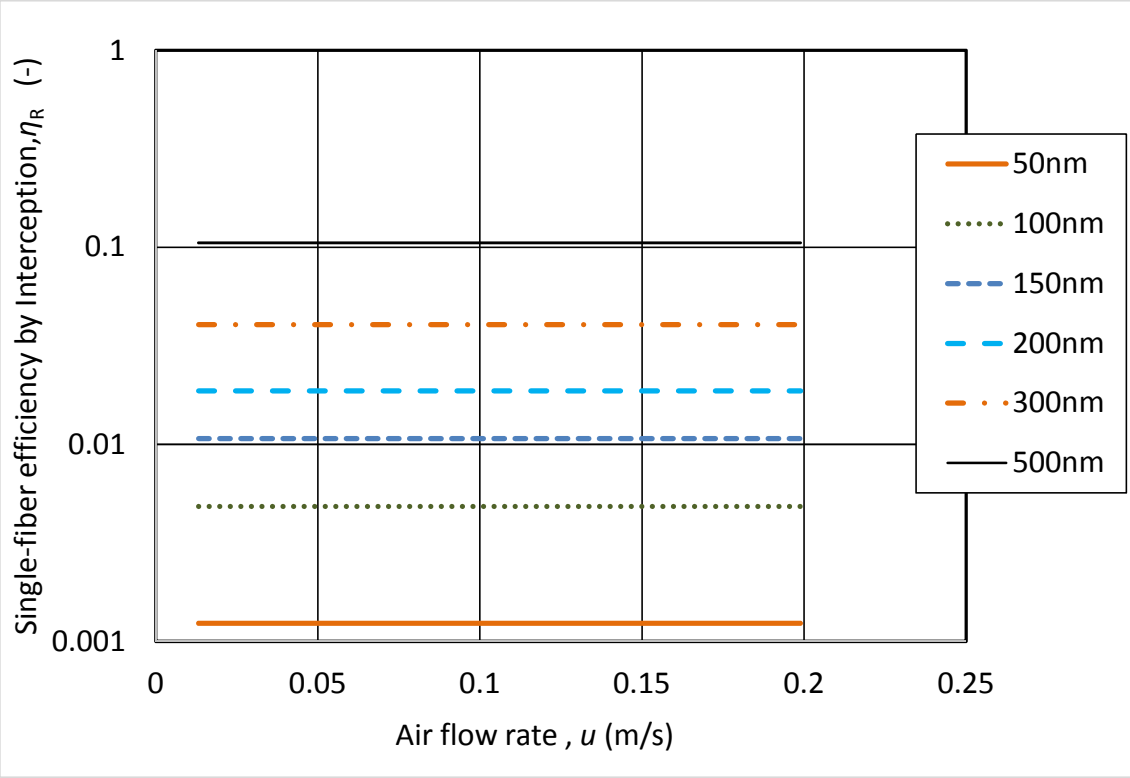


Fig. 4-19　Relation between η_R and u calculated by Eq.(4-15) at various particle diameters.

(c)　ガラス繊維フィルタサンプルに対する拡散さえぎり相互作用の流速影響

さえぎり拡散領域では、ブラウン運動している粒子のさえぎり捕集についても考慮する必要がある。Eq.(4-16)により算出した拡散さえぎり相互作用による単一繊維捕集効率を Fig.4-20 に示した。拡散機構による単一繊維捕集効率と同様に、流速の増加とともに捕集効率が低下する傾向を示したが、流速及び粒子径による影響は大きくないことがわかった。

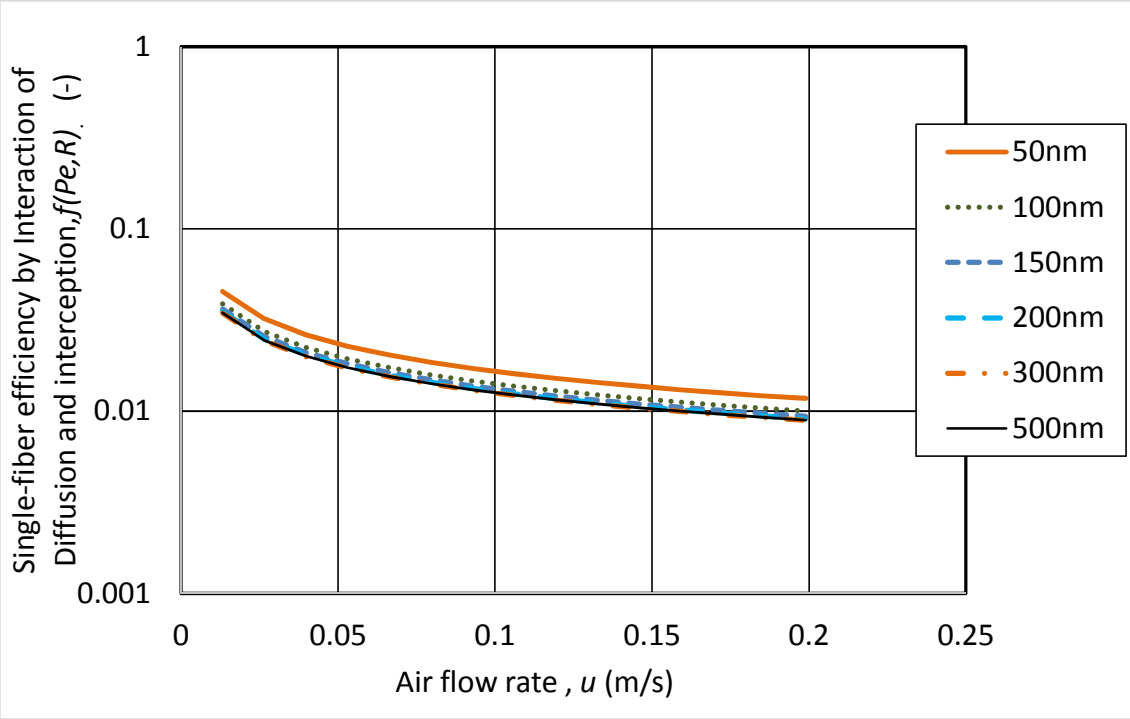


Fig. 4-20　Relation between η_D and u calculated by Eq.(4-10) at various particle diameters.

(d)　ガラス繊維フィルタサンプルの単一繊維捕集効率に対する流速影響

拡散、さえぎり領域におけるガラス繊維フィルタの単一繊維捕集効率は Eq.4-13 のように各捕集機構の単一繊維捕集効率の和で表される。Eq.(4-13)を用いて前述した 3 つの機構をあわせた結果を Fig.4-21 に示した。拡散さえぎり領域におけるガラス繊維フィルタの単一繊維捕集効率は流速の増加とともに低下する傾向を示した。ただし、その影響は粒子径により異なることがわかった。

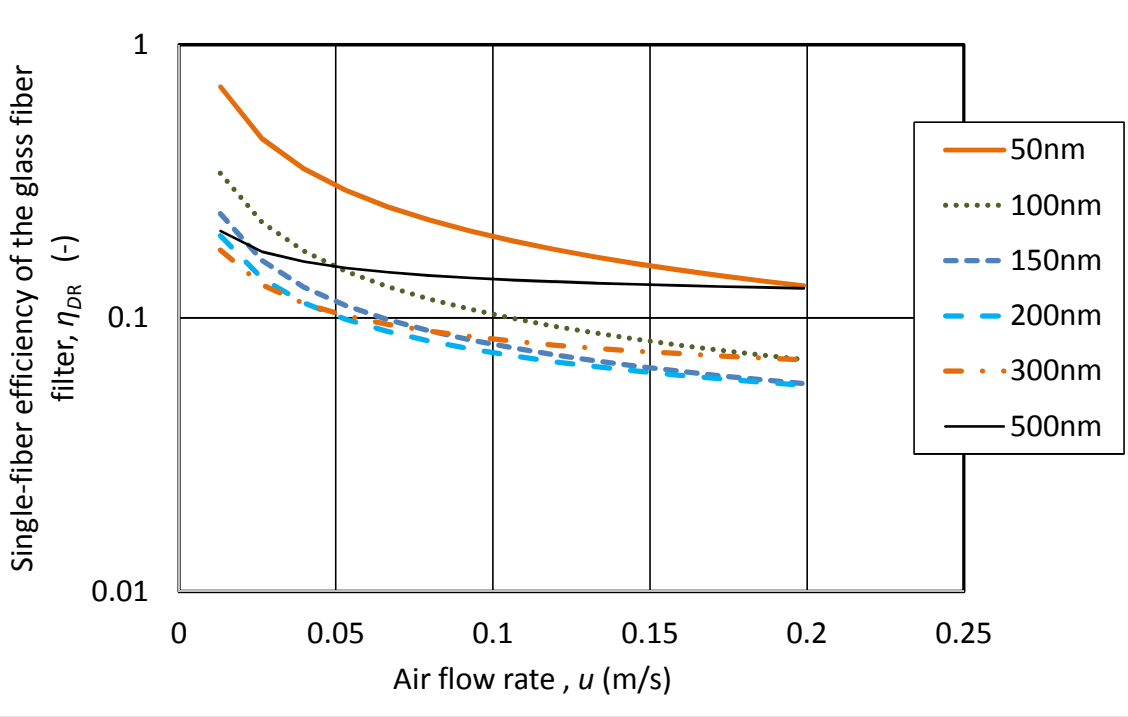


Fig. 4-21　Relation between η_{DR} and u calculated by Eq.(4-13) at various particle diameters.

(e)　ガラス繊維フィルタ全体の透過率の流速影響

本研究で使用したガラス繊維フィルタの透過率と流速の関係を Fig.4-22 に示した。本透過率は、前項(d) で得た単一繊維捕集効率 η_{DR} を Eq.2-1 に代入することで得られる。結果より 50 nm 及び 500 nm の粒子の透過率に比べて 150 - 300 nm の粒子に対してはいずれの流速においても透過率が高く、捕集しにくい粒子サイズであることがわかった。最大透過粒径（MPPS）は線速 0.05 m/s の低速域では 300 nm、それ以上の流速では 150 – 200 nm と流速に応じて変化した。

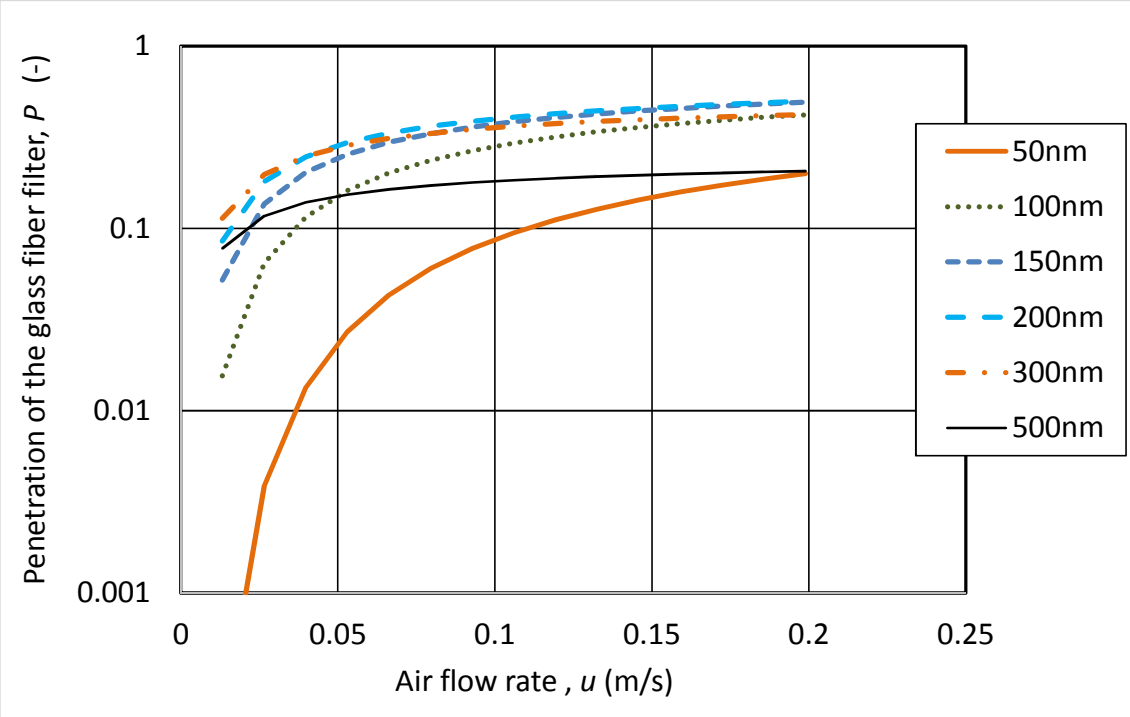


Fig .4-22　Relation between penetration and u calculated by Eq.2-1 at various particle diameters.

(f)　PP フィルタの誘起力パラメータの流速影響

本研究で使用した PP フィルタで NaCl 粒子を捕集する際の誘起力パラメータと流速の関係を Fig.4-23 に示した。誘起力による捕集は大きな粒子ほど有効に働き、流速の増加とともに低下する傾向を示した。

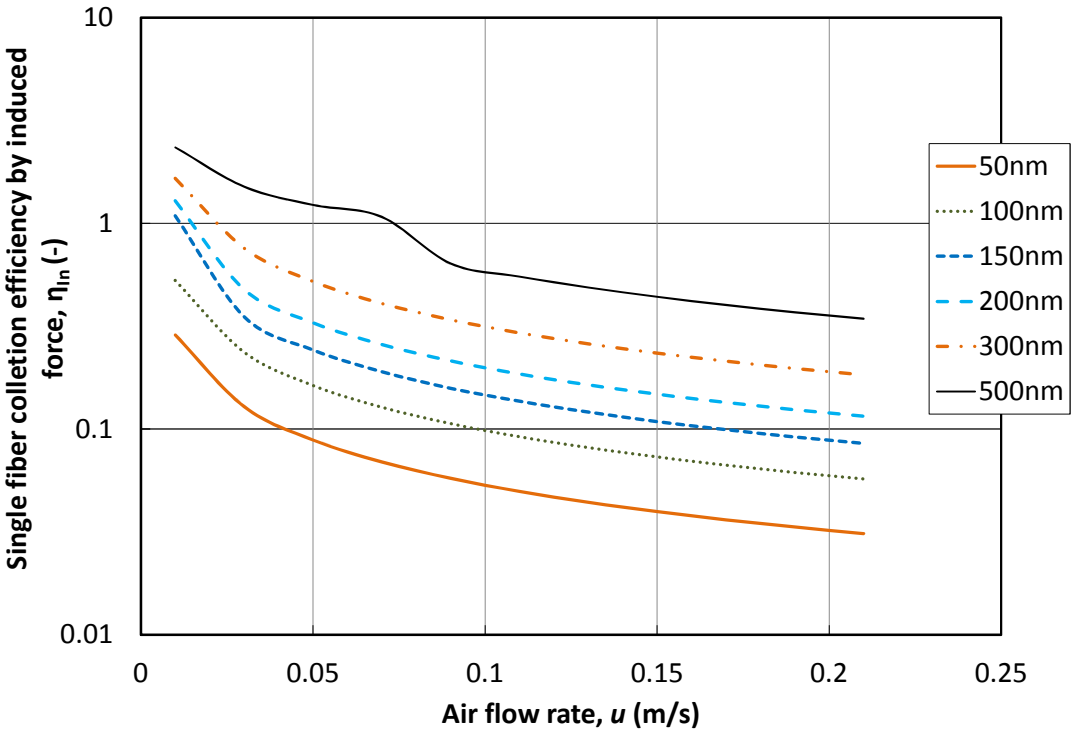


Fig. 4-23　Relation between η_{IN} and u at various particle diameters.

(g)　PP フィルタのクーロン力パラメータの流速影響

クーロン力による 1 個荷電粒子の単一繊維捕集効率 η c の流速影響を Fig.4-24 に示した。これより、クーロン力は小さな粒子ほど有効であり、50 nm と 500 nm の粒子では約 10 倍の差となった。

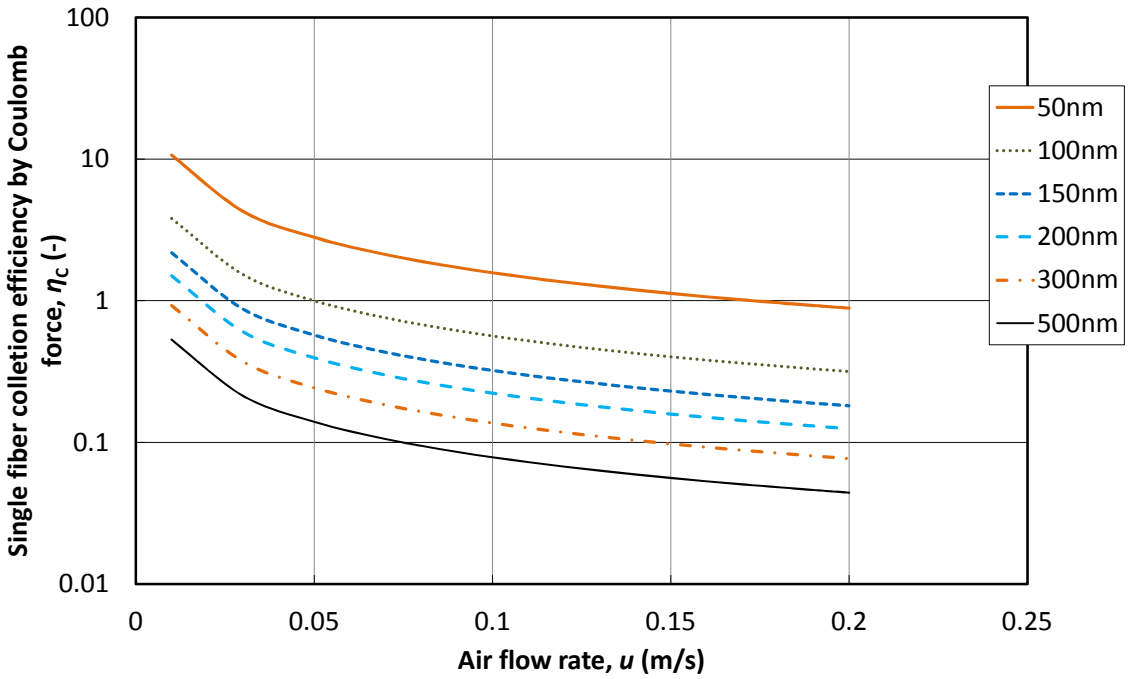


Fig.4-24　Relation between η_C and u at various particle diameters.

(h)　ボルツマン平衡荷電状態の NaCl 粒子に対する静電フィルタの透過率

Eq.(4-31)及び(4-32)を用いて PP フィルタの透過率を求めた。ただし、定数 A-D を求めるためには猥雑な手順を要するため、今回と試験粒子及びフィルタの物性が近い金岡らの研究で報告された値[37]を用いて近似した。また、ボルツマン平衡帯電における荷電数を 0～3 価までとして計算を行った。結果を Fig.4-25 に示した。これより、50 nm の粒子の透過率が他の粒子径に対して高くなっており、金岡らの報告と一致した。また、ここでは示されていないが、最大透過粒径は 40 ～ 60 nm 付近となった。静電フィルタは 0.03 m/s 以下の低流速において急激に透過率が低下することがわかった。

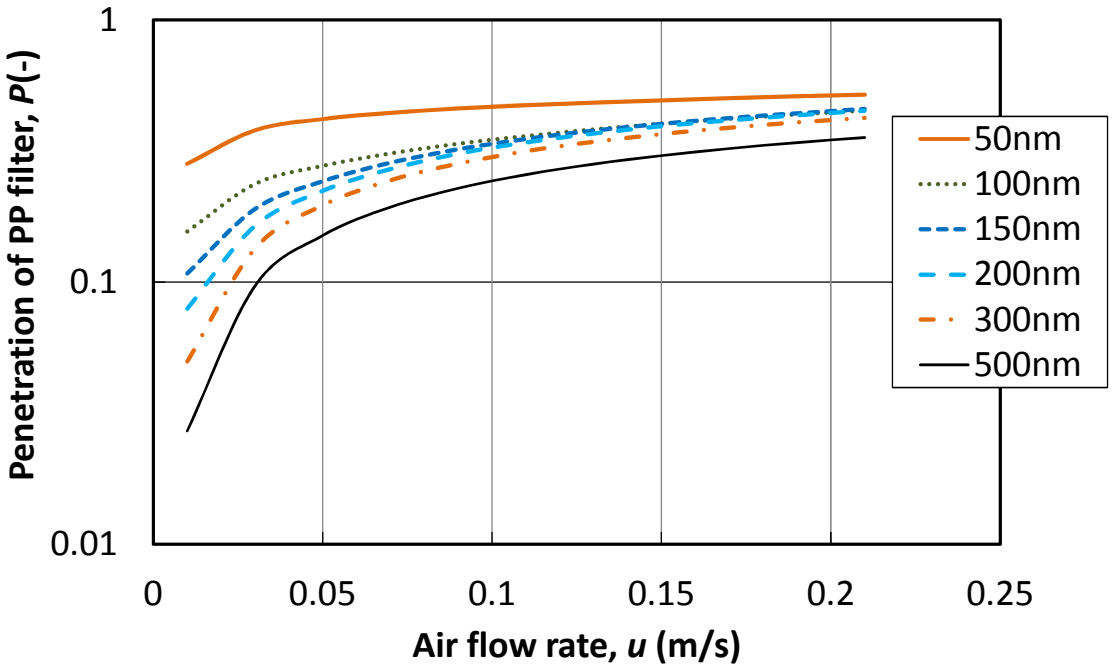


Fig.4-25　Penetration of the PP filter at various particle diameters.

4-5-4　脈動流の換気条件とフィルタの透過率の関係

前節はエアフィルタの各捕集機構に対する流速影響について単一繊維捕集理論より議論した。本節では、前節のデータを基に 15 L/min の呼吸条件おけるフィルタの透過率を推定する。

呼吸波形は三角波とし、呼吸回数を下記のように 3 種類変化させた条件で性能を比較した。三角波は単位時間当たりの流速変化が一定であり、非定常流れの影響が明確に表れるものと考えられる。また、人の呼吸回数は通常 10～30 cycle/min 程度であるが、今回は計測器の応答速度を考慮し呼吸回数を少なく設定した。各条件における三角波の流速の変化を Fig.4-26 に示した。

① 1 回換気量 1.5 L、呼吸回数 10 回（毎分呼吸量＝15 L/min、平均流速 0.1m/s）
② 1 回換気量 3.0 L、呼吸回数 5 回 （毎分呼吸量＝15 L/min、平均流速 0.1m/s）
③ 1 回換気量 5.0 L、呼吸回数 3 回 （毎分呼吸量＝15 L/min、平均流速 0.1m/s）

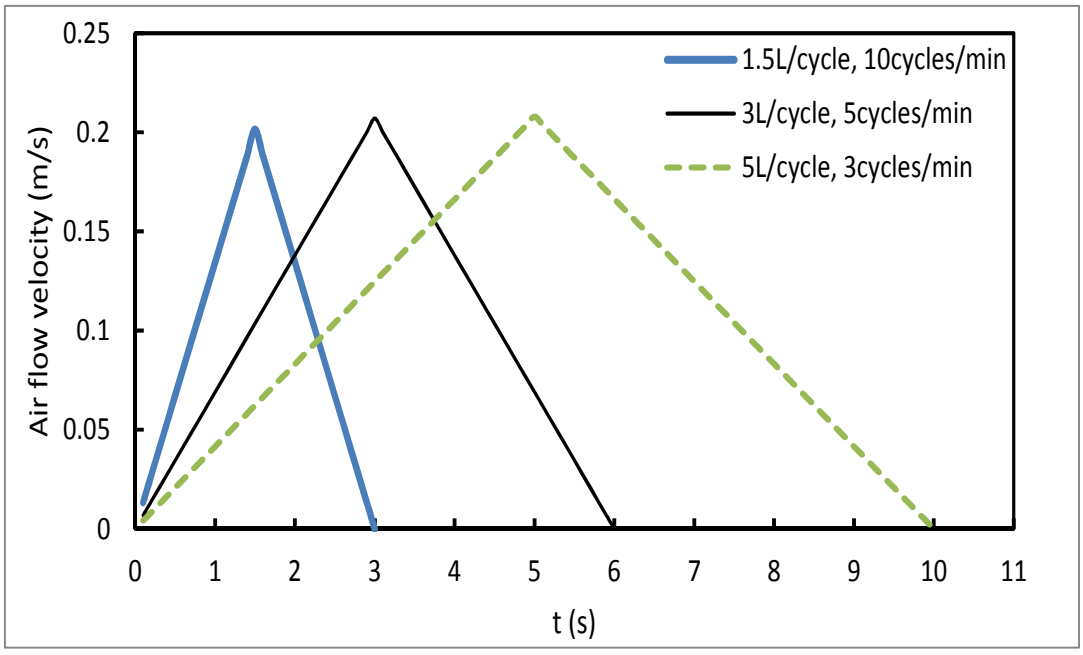


Fig.4-26　Triangular flow patterns through test filters during one inspiration (filtering effective area: 100 cm^2)

Fig.4-26 に示したように三角波の流速は直線的に 0 から 0.2 m/s まで上昇し、ピークに達した後は、同じ時間で 0 m/s まで速度が低下する。この 3 条件において三角形の面積は 1 回当たりの呼吸量に相当する。また毎分換気量は 15 L/min で一定のため、1 分間あたりの平均通気速度と三角形の面積の和はいずれも同じである。

単一繊維捕集理論では、フィルタ内の流れは常に一定と仮定して捕集効率を推定している。そこで、非定常流れを瞬間的な定常流れの積み重ねと仮定して従来の捕集理論より、分時呼吸量 15 L/min の三角波の通気流速と透過率の関係を求めた。

(a) 脈動流通気条件におけるフィルタの透過率の推定

Fig.4-26 に示した 3 つの通気条件におけるガラス繊維フィルタと PP フィルタの透過率を計算した。透過率の計算には Fig.4-22 及び Fig.4-25 で示した 50 nm～500 nm のデータを用い、実験条件と同じ 0.2s ごとの流速値の透過率として求めた。計算結果の 1 例として、200 nm の粒子径に対する試験フィルタの透過率を Fig.4-27 及び Fig.4-28 に示した。さらに 0.2s ごとの瞬間的な透過率 p_i (-)から、1 呼吸当りの透過率の積算値 P_I (cycle^{-1})、1 分当りの透過率の積算値 $P_{I1\min}$ (min^{-1})、及び呼吸 1 サイクルあたりの透過率の平均値 P_{ave} (cycle^{-1})を求めた。

$$P_I = \sum_{t=0}^{y} p_i \tag{4-33}$$

$$P_{I1\min} = \left(\sum_{t=0}^{y} p_i\right) \cdot f_c \tag{4-34}$$

$$P_{ave} = \left(\sum_{t=0}^{y} p_i\right) / \left(\frac{y}{0.2}\right) \tag{4-35}$$

ここで、y は 1 サイクルあたりの時間 (s/cycle)、f_c は呼吸回数 (cycles/min)である。

各流子径における計算結果を Table 4-8 及び 4-9 にまとめた。これらより、1 分当りの透過率の積算値及び平均透過率は換気条件によらず一定となった。今回採用した 3 つの換気条件において、1 回換気量の違いにより単位時間当たりの流速変化量は異なるが、単一繊維捕集理論では流速の変動がない定常場として捕集効率を求めているため、平均流速が同じであれば透過率も同じとなることがわかった。

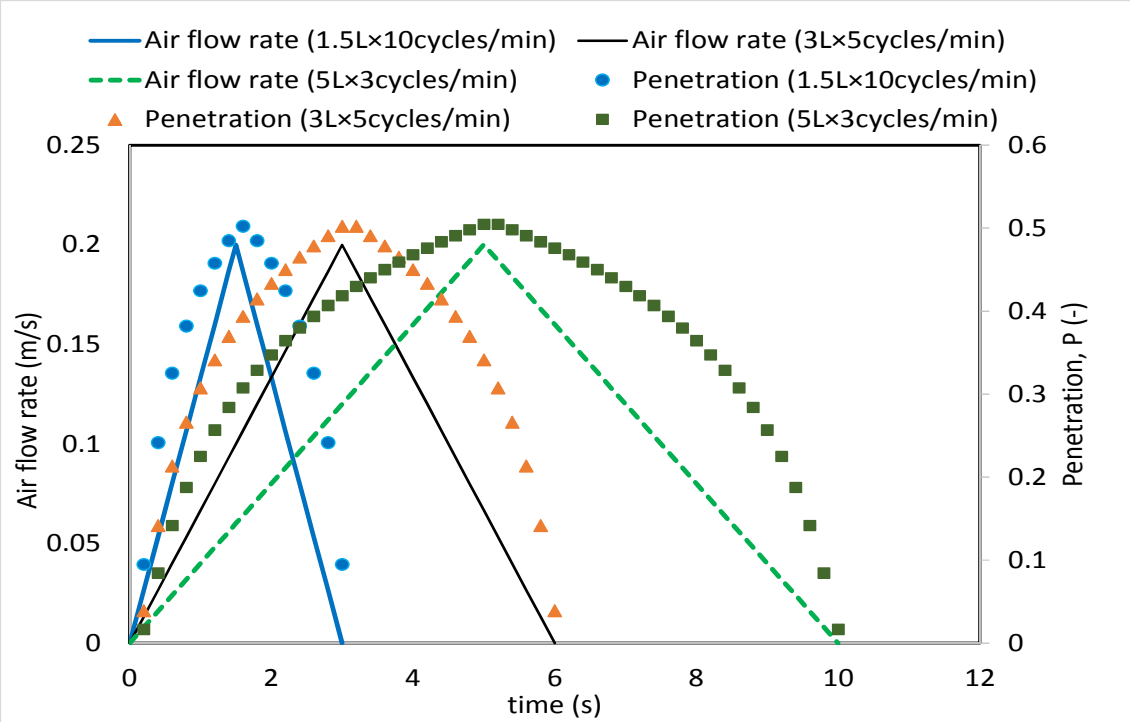


Fig. 4-27 Estimated Penetrations of glass fiber filter at three triangular flow patterns.

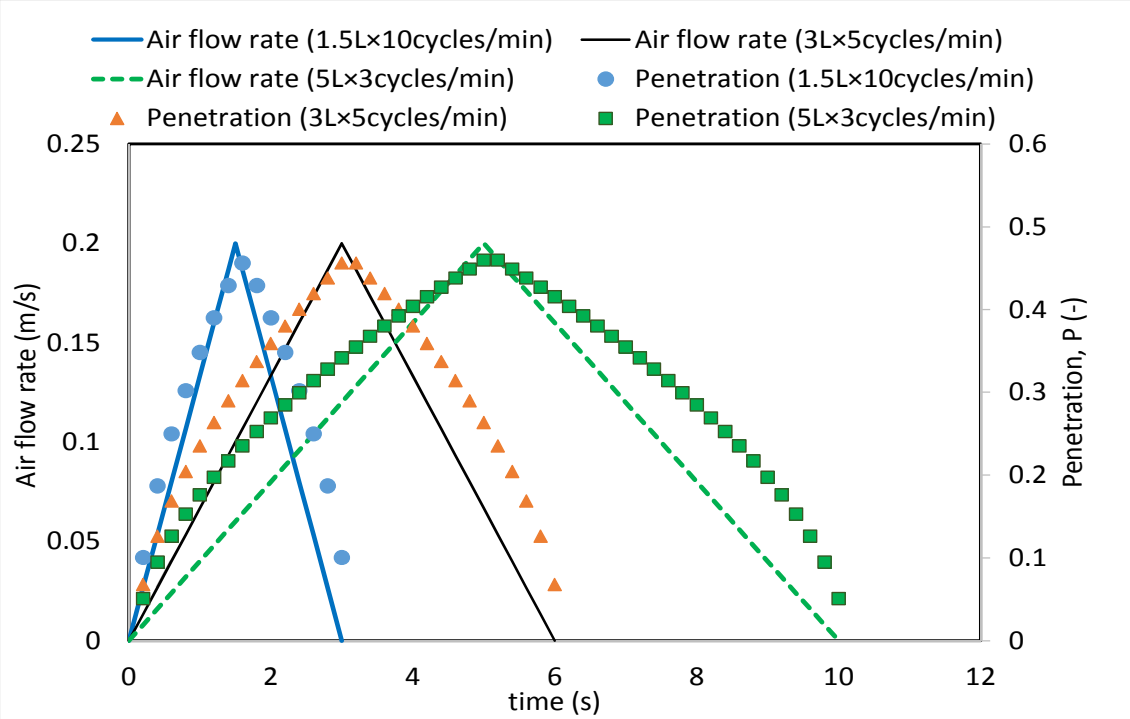


Fig.4-28 Estimated Penetrations of pp filter at three triangular flow patterns.

Table 4-9 Relationship between tidal volume and estimated penetration at each particle sizes (Glass fiber filter).

Particle size (nm)	Breathing frequency (cycles/min)	Integrated penetration per cycle, P_I (cycles^{-1})	Integrated penetration per minute, P_{1min} (min^{-1})	Average penetration per cycle, P_{ave} (cycles^{-1})
50	10	1.48E-07	1.48E-06	9.87E-09
	5	3.07E-07	1.53E-06	1.02E-08
	3	5.18E-07	1.55E-06	1.04E-08
100	10	3.76	37.6	0.251
	5	7.53	37.6	0.251
	3	12.6	37.7	0.251
150	10	4.96	49.6	0.331
	5	9.91	49.5	0.330
	3	16.5	49.5	0.330
200	10	5.33	53.3	0.355
	5	10.6	53.1	0.354
	3	17.7	53.1	0.354
300	10	4.84	48.4	0.323
	5	9.64	48.2	0.321
	3	16.1	48.1	0.321
500	10	2.51	25.1	0.167
	5	4.99	24.3	0.166
	3	8.31	24.9	0.166

Table 4-10 Relationship between tidal volume and estimated penetration at each particle sizes (pp filter).

Particle size (nm)	Breathing frequency (cycles/min)	Integrated penetration per cycle, P_I (cycles^{-1})	Integrated penetration per minute, P_{1min} (min^{-1})	Average penetration per cycle, P_{ave} (cycles^{-1})
50	10	6.67	66.7	0.445
	5	13.3	66.5	0.443
	3	22.1	66.4	0.442
100	10	4.98	49.8	0.332
	5	9.93	49.7	0.331
	3	16.5	49.6	0.331
150	10	4.70	47.0	0.313
	5	9.37	46.9	0.312
	3	15.6	46.8	0.312
200	10	4.47	44.7	0.298
	5	8.92	44.6	0.297
	3	14.9	44.6	0.297
300	10	4.09	40.9	0.273
	5	8.17	40.8	0.272
	3	13.6	40.8	0.272
500	10	3.30	33.0	0.220
	5	6.59	33.0	0.220
	3	11.0	33.0	0.220

4-5-5　実験結果及び考察

(a)　定常流と脈動流による圧力損失測定結果の比較

1.5 L/cycle、10 cycle/min の換気条件におけるガラス繊維フィルタと PP フィルタの圧力損失の変化を Fig.4-29 及び 4-30 に示した。フィルタの圧力損失は流速とともに変化しており、PP フィルタの圧力損失はガラス繊維フィルタに比べて約 1/4 であった。

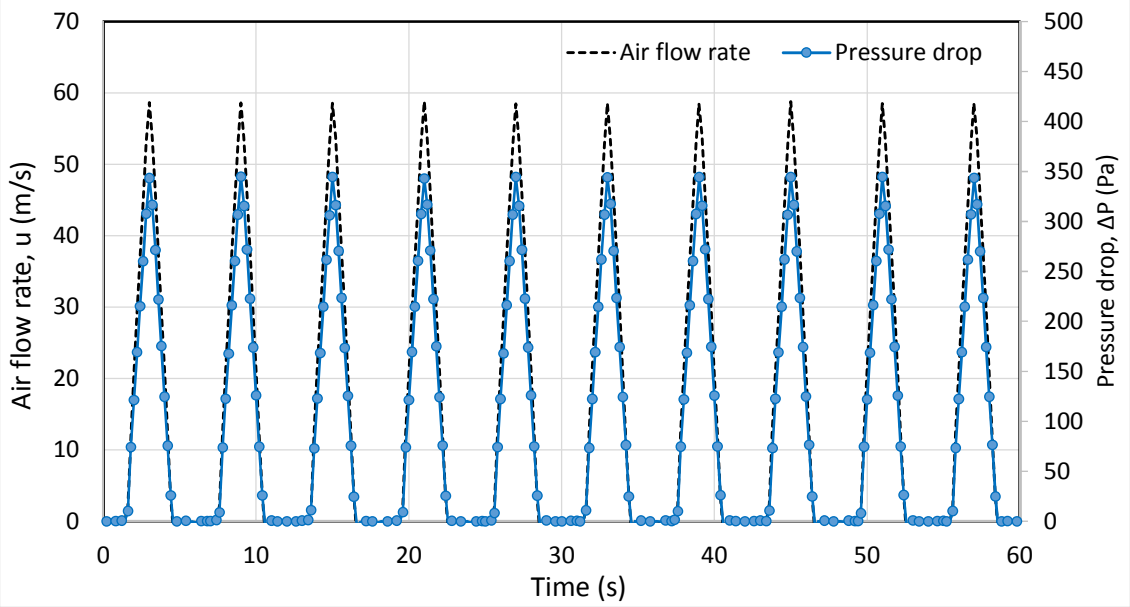


Fig. 4-29　Air flow rate and Pressure drop of glass fiber filter over elapsed time.

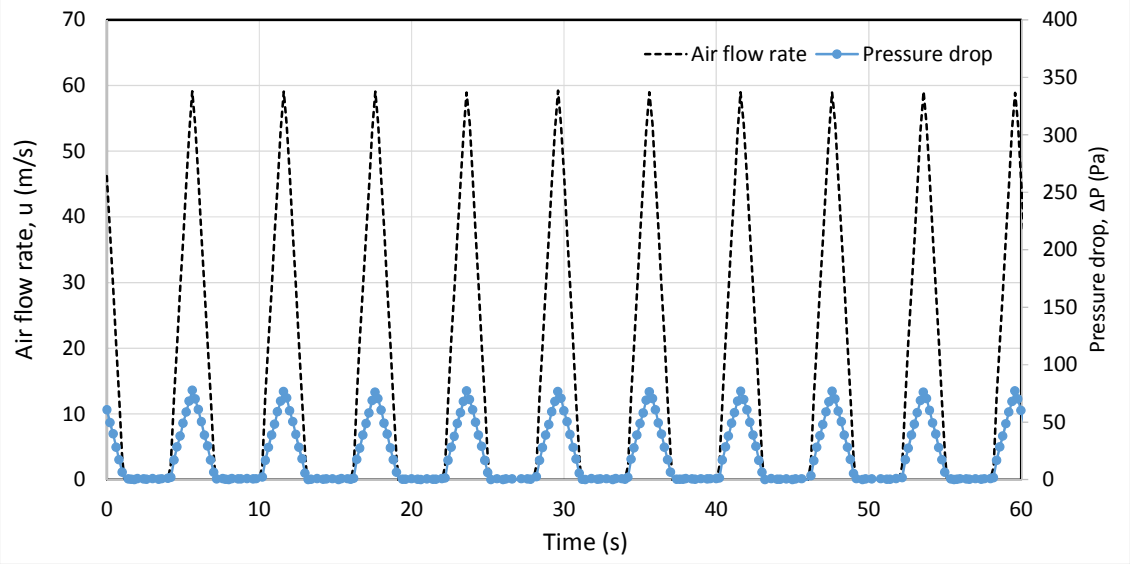


Fig. 4-30　Air flow rate and Pressure drop of pp filter over elapsed time.

定常流と脈動流で計測したガラス繊維フィルタと pp フィルタの圧力損失の関係を Fig.4-31 に示した。定常流と脈動流の圧力損失は非常によく一致しており、脈動流の圧力損失は定常流で計測した値から推測できることがわかった。

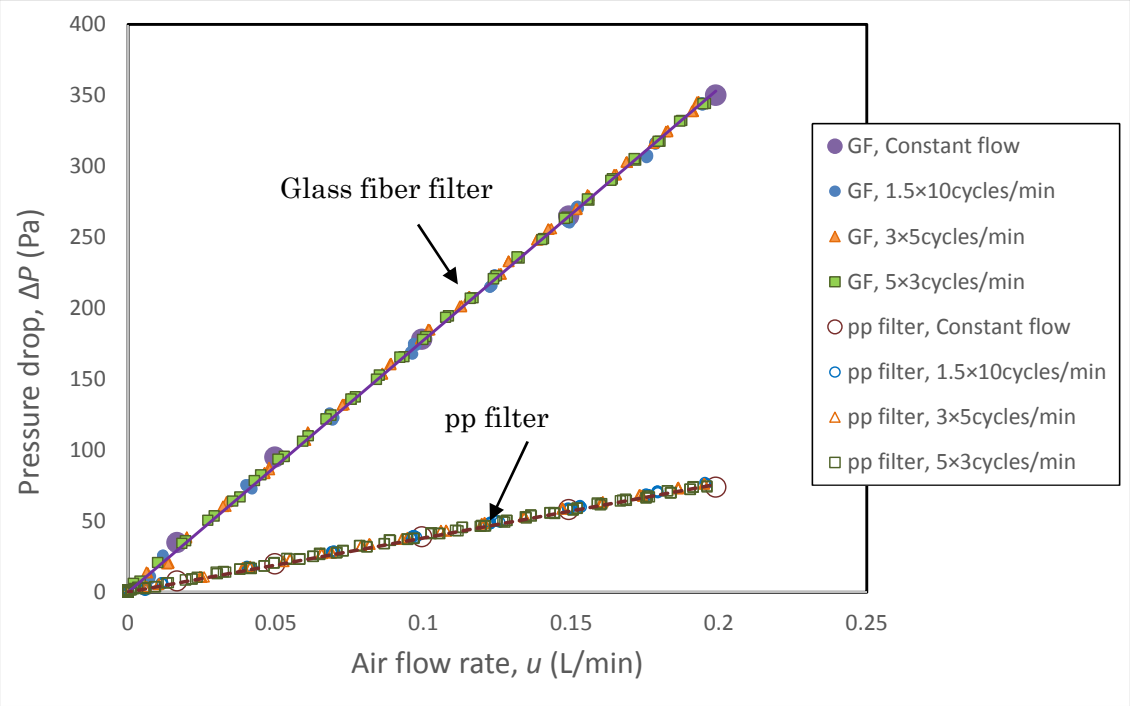


Fig. 4-31　Relationship between flow rate and pressure drop of test filters measured under constant and cyclic flow condition.

(b)　定常流と脈動流による透過率測定結果の比較

脈動流による LPC の計測結果の一例として、1.5L×10 cycles/min の換気条件で 0.1 μm の粒子(0.1～0.15 μm の範囲)に対するガラス繊維フィルタ及び pp フィルタの 0.2s ごとの粒子濃度計測結果を Fig.4-32 及び 4-33 に示した。ここで 0.1～0.15 μm の上流粒子濃度は三角と四角のプロットの差となる。同様にフィルタを通過した粒子は 0.1 μm Down と 0.15 μm Down の差である。結果より上流側濃度は一定であり、下流濃度は呼吸の流速に合わせて変化していることがわかった。透過率の計算は、呼気を除いた吸気時間のみで実施した。また、呼気時はフィルタに流れる流速はゼロとなり粒子は透過しないはずであるが、Fig.4-32 と Fig.4-33 からもわかるように呼気時にも 0.1 μm 以上の粒子が約 30 個、0.15 μm 以上の粒子が 20 個程度計測されていた。これは流速がゼロの時でもパーティクルカウンタのポンプが稼働しているため、フィルタホルダ内の粒子を計測したもの考えられる。呼吸条件下でマスクの評価を実施した既報の実験 [25,38,39]は全て呼気時にも粒子を計測して透過率を求めており、フ

ィルタを透過した粒子のみを計測したフィルタの捕集効率の測定とは異なる結果になるものと思われる。

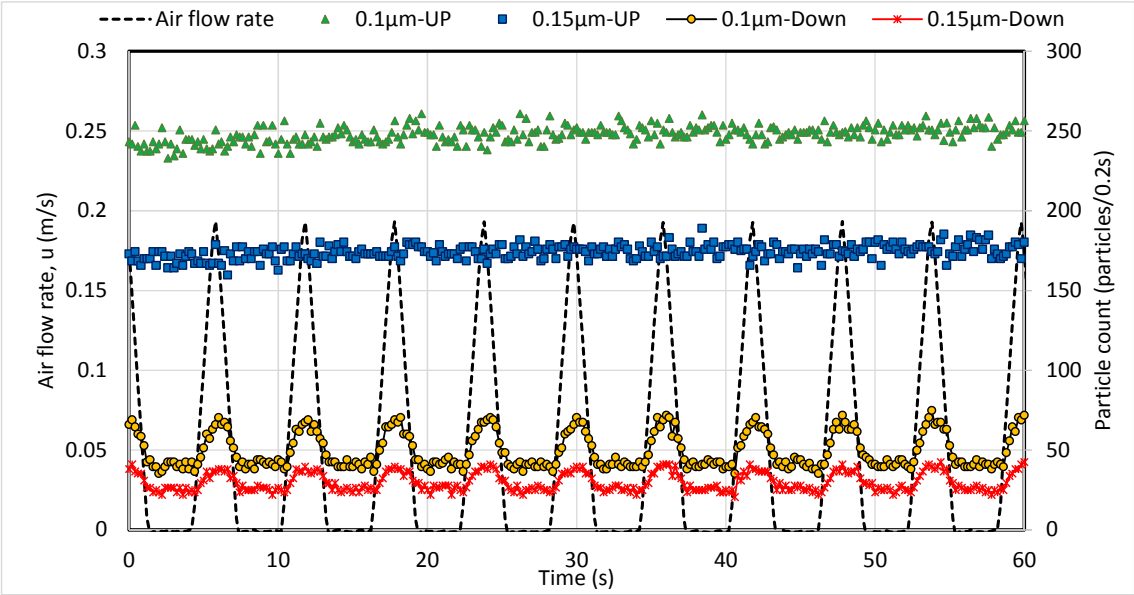


Fig. 4-32　Particle concentration measured up- and down-stream of glass fiber filter at cyclic flow condition (1.5L/cycle,10cycles/min).

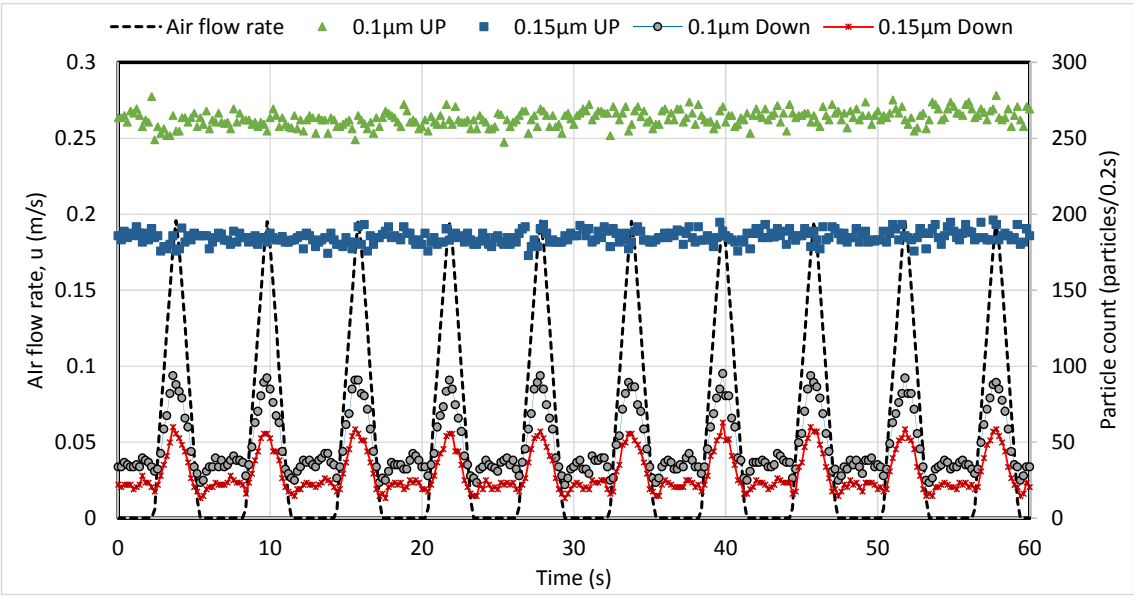


Fig. 4-33　Particles count measured in up- and down-stream of pp filter at cyclic flow condition (1.5 L/cycle,10 cycles/min).

本実験で得られた粒子個数の実測値から流速と透過率の関係を求めた。ガラス繊維フィルタの結果を Figs.4-34~4-37 に、静電 pp フィルタの実験結果を Figs.4-38～4-41 に示した。これより、パーティクルカウンタで計測した粒子径範囲に対して、ガラス繊維フィルタは定常流で求めた粒子透過率と脈動流で求めた結果がよく一致した。さらに、換気条件による透過率は変化がなく、理論と同様の傾向となった。

一方で、静電フィルタである pp フィルタは、換気条件により透過率の傾向が異なり、毎分呼吸量が同じでも換気回数の増加とともに透過率は上昇した。この傾向は、従来の理論とは異なるものであるため、実験値の信頼性を確認するため、試験に使用した pp フィルタを除電し、各換気条件で透過率測定を行った。除電により、ガラス繊維フィルタと同じく機械捕集機構のみが捕集に関与するため、ガラス繊維フィルタの結果と同様の傾向を示すはずである。除電 pp フィルタの 0.1 μm 及び 0.3 μm の各換気条件における流速と透過率測定結果を Fig.4-42 及び Fig.4-43 に示した。これより、除電することで pp フィルタの換気回数と透過率の関係は、ガラス繊維フィルタと同じく、換気回数に依存せず定常流で求めた透過率と一致した。これらの結果から、静電フィルタは流速の変化が捕集機構に影響している可能性が示唆された。

本研究により、呼吸条件下におけるフィルタの透過率は流速の増減に合わせて常に変化していることがわかった。また、非定常流れにおけるガラス繊維フィルタの透過率は、定常流れで試験した結果から推測することが可能であるが、静電フィルタの透過率は呼吸回数に影響を受けることがわかった。この現象は、静電フィルタの捕集において単位時間当たりの流速の変化が捕集機構に影響を及ぼすことを意味しており、従来の捕集理論では説明ができない。Xinjian He ら [38]は N95FFR 及びサージカルマスクのフィルタの性能について、呼吸回数を変化させて透過率測定を行い、N95 の全漏れ率は呼吸回数の増加に伴い増加したと報告している。これは今回の実験データと一致する。しかし、Xinjian He らの実験では、呼気及び吸気に関係なく CPC で連続的にマスク内の粒子濃度を計測しており、本質的なフィルタの透過率を測定していない。本研究の結果の妥当性については更なる検証が必要である。

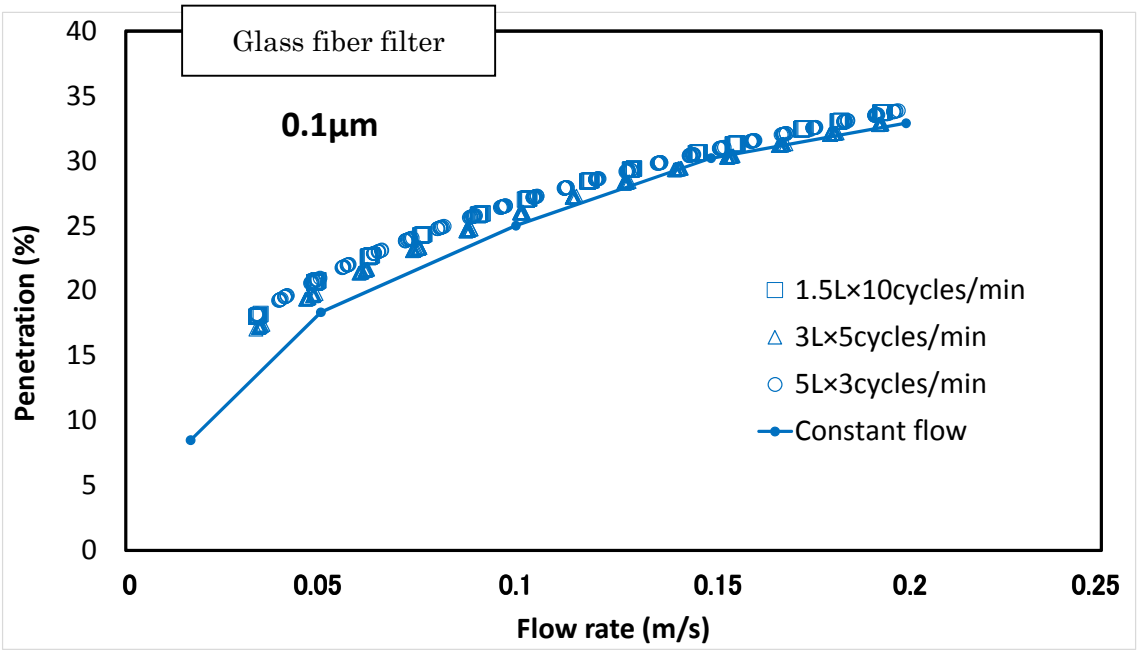


Fig. 4-34 Relationship between flow rate and 0.1 μ m particle penetration of glass fiber filter measured at cyclic and constant flow condition.

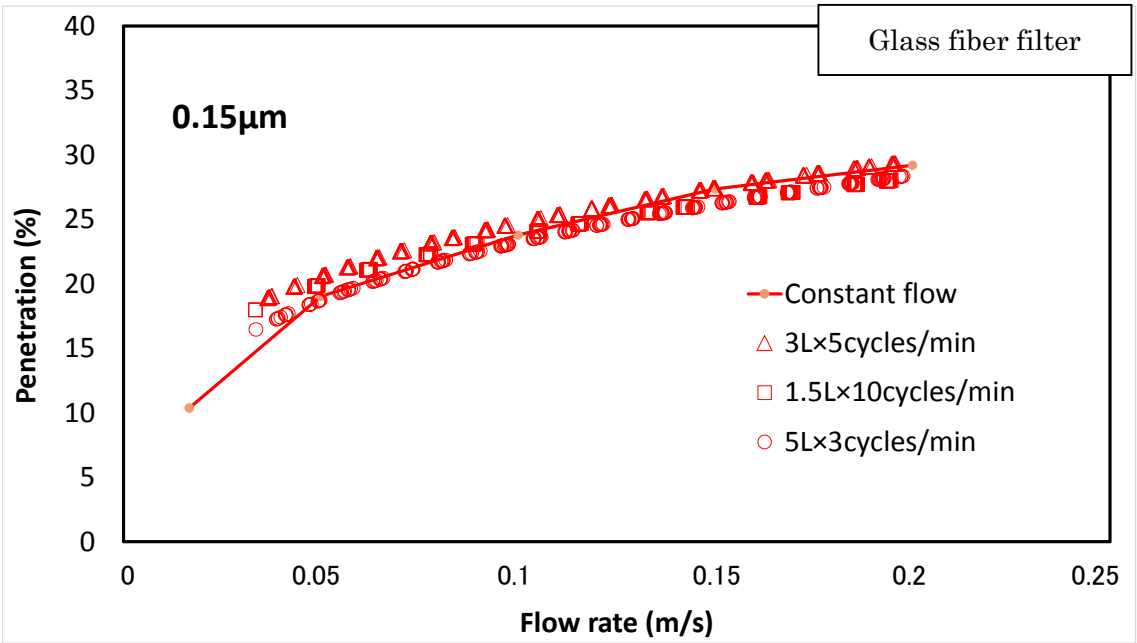


Fig. 4-35 Relationship between flow rate and 0.15μm particle penetration of glass fiber filter measured at cyclic and constant flow condition.

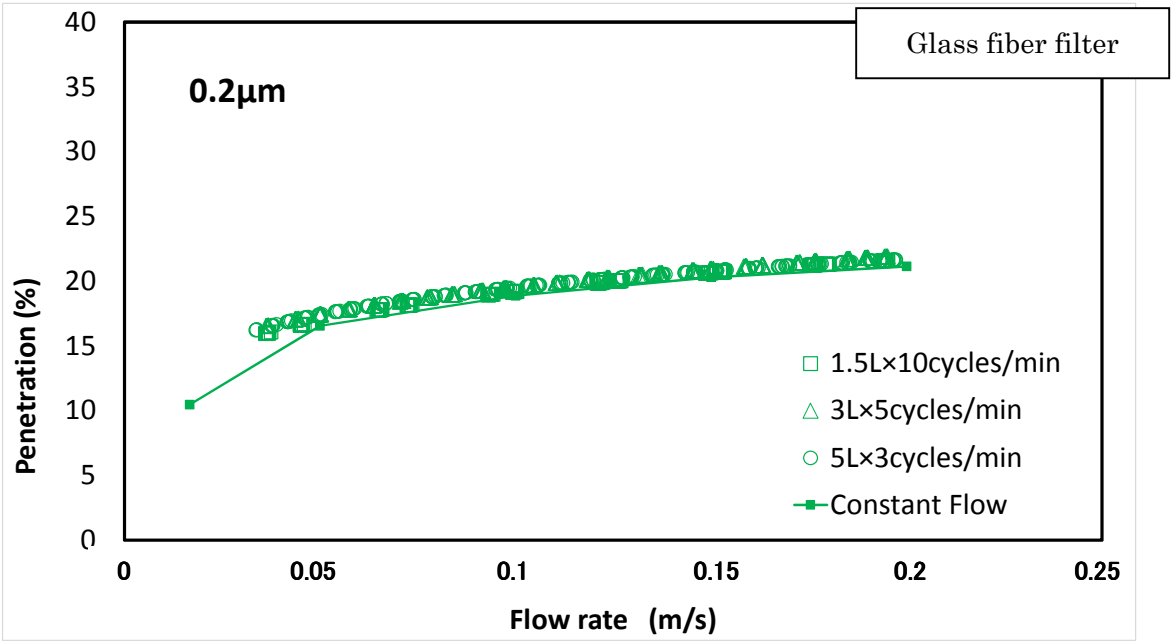


Fig. 4-36 Relationship between flow rate and 0.2μm particle penetration of glass fiber filter measured at cyclic and constant flow condition.

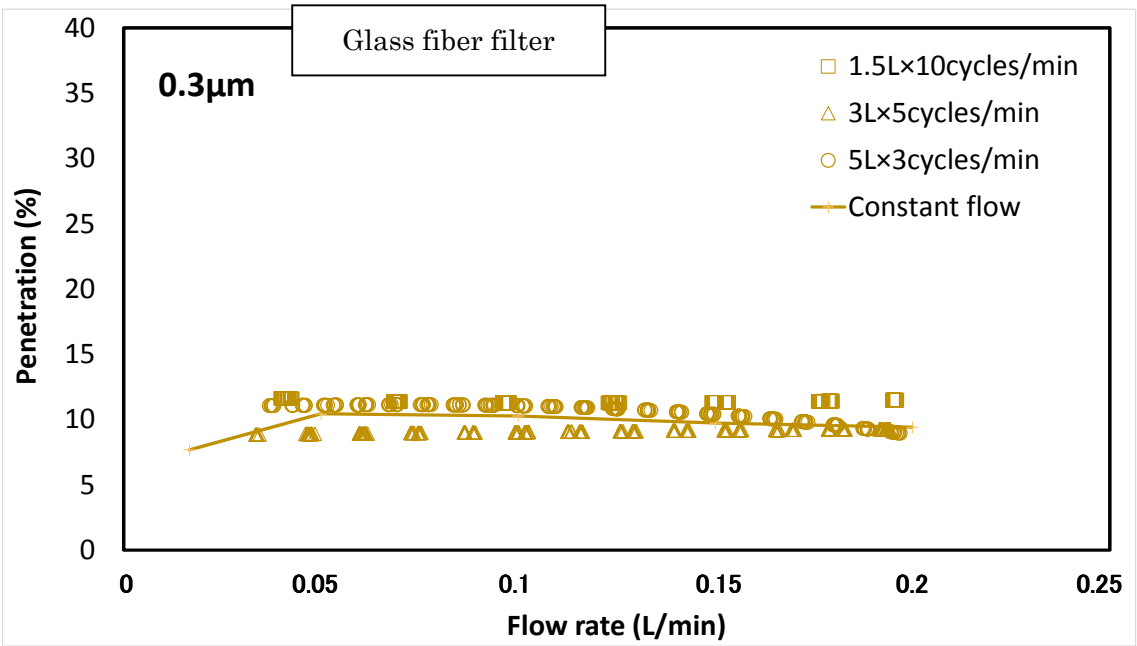


Fig. 4-37 Relationship between flow rate and 0.3μm particle penetration of glass fiber filter measured at cyclic and constant flow condition.

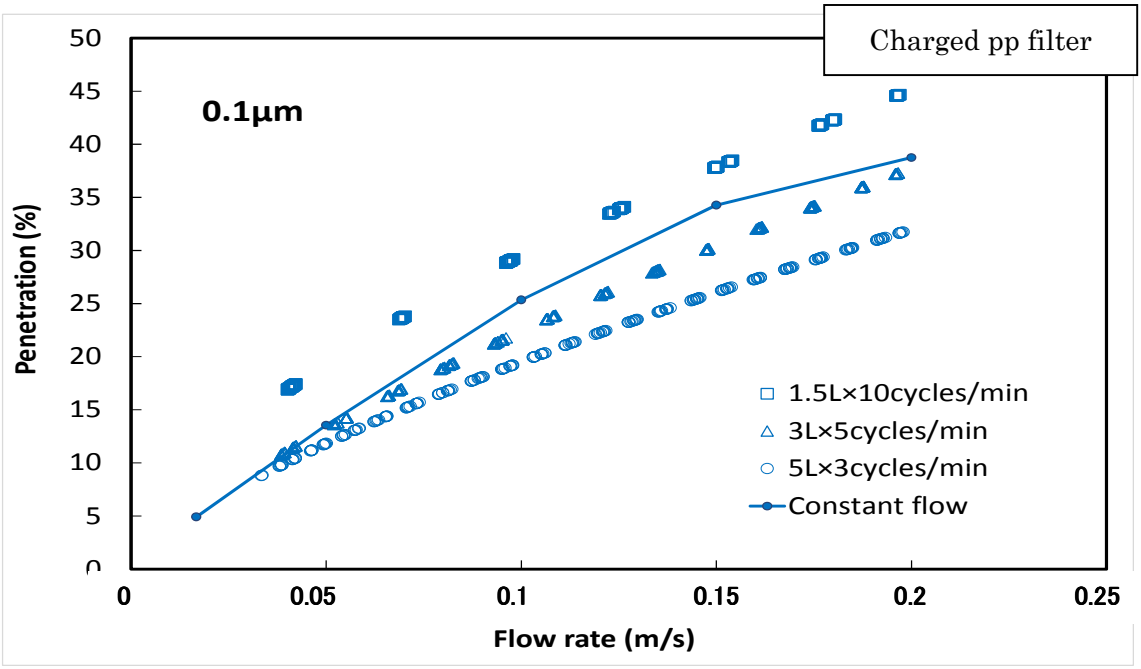


Fig. 4-38 Relationship between flow rate and 0.1μm particle penetration of pp filter measured at cyclic and constant flow condition.

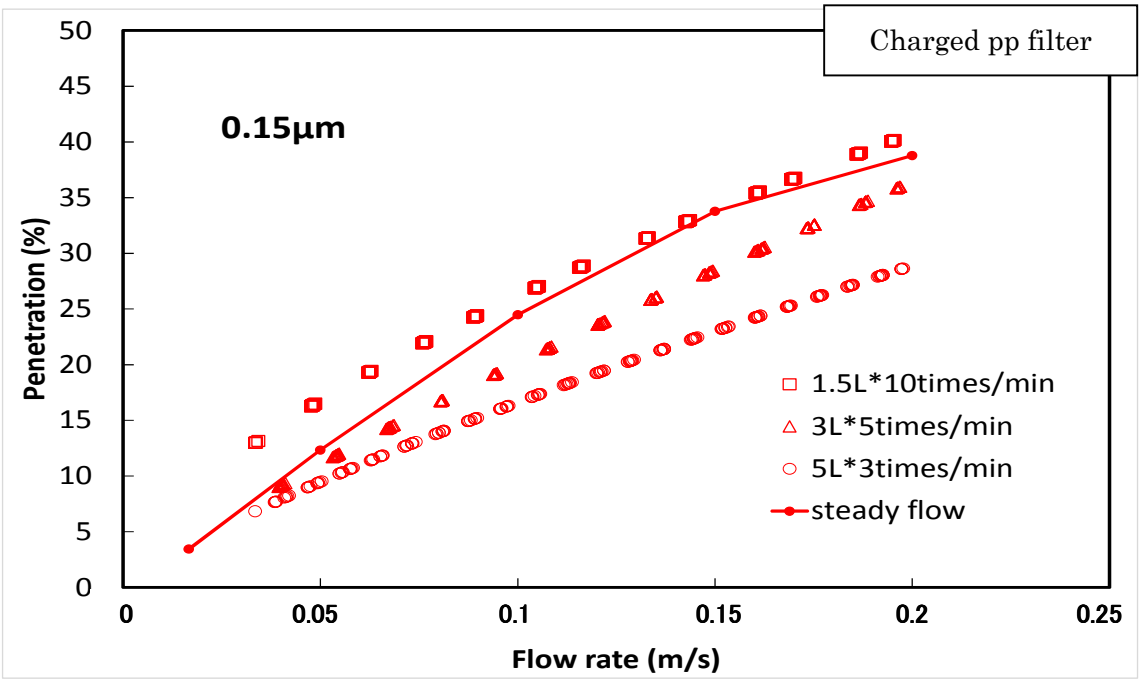


Fig. 4-39 Relationship between flow rate and 0.15μm particle penetration of pp filter measured at cyclic and constant flow condition.

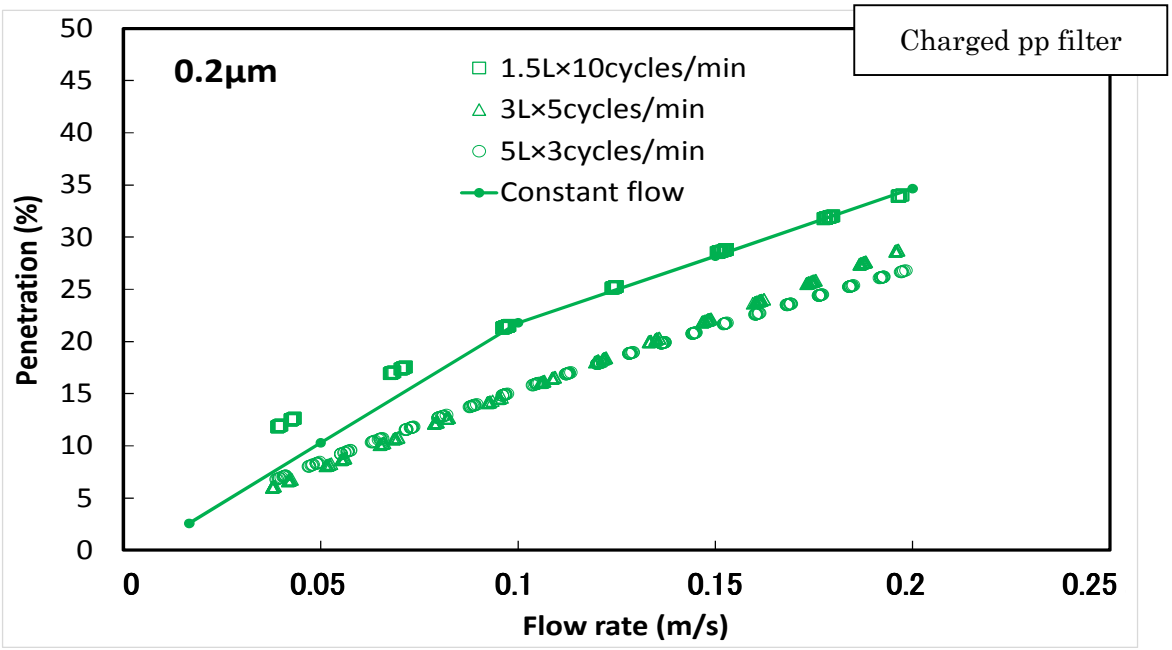


Fig.4-40 Relationship between flow rate and 0.2μm particle penetration of pp filter measured at cyclic and constant flow condition.

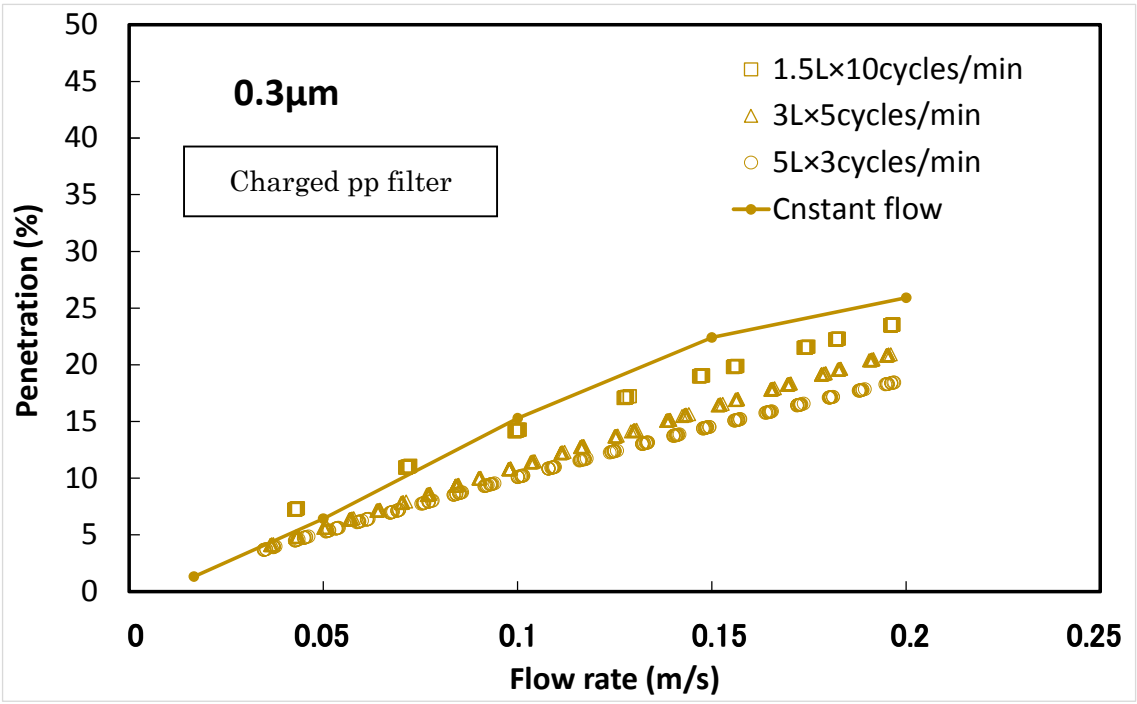


Fig. 4-41 Relationship between flow rate and 0.3μm particle penetration of pp filter measured at cyclic and constant flow condition.

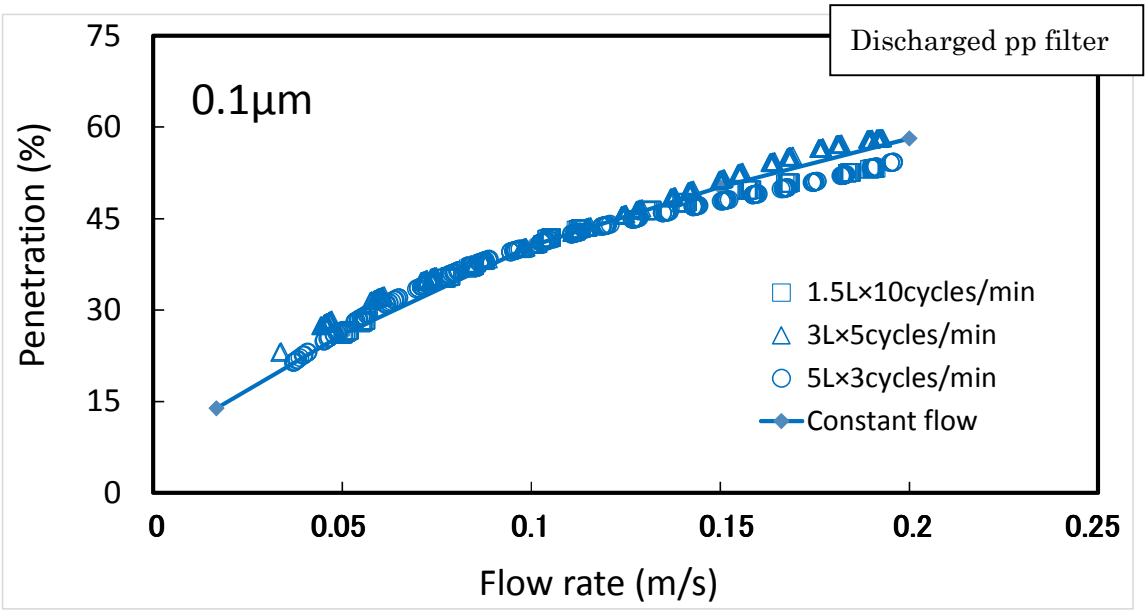


Fig. 4-42 Relationship between flow rate and 0.1μm particle penetration of discharged pp filter measured at cyclic and constant flow condition.

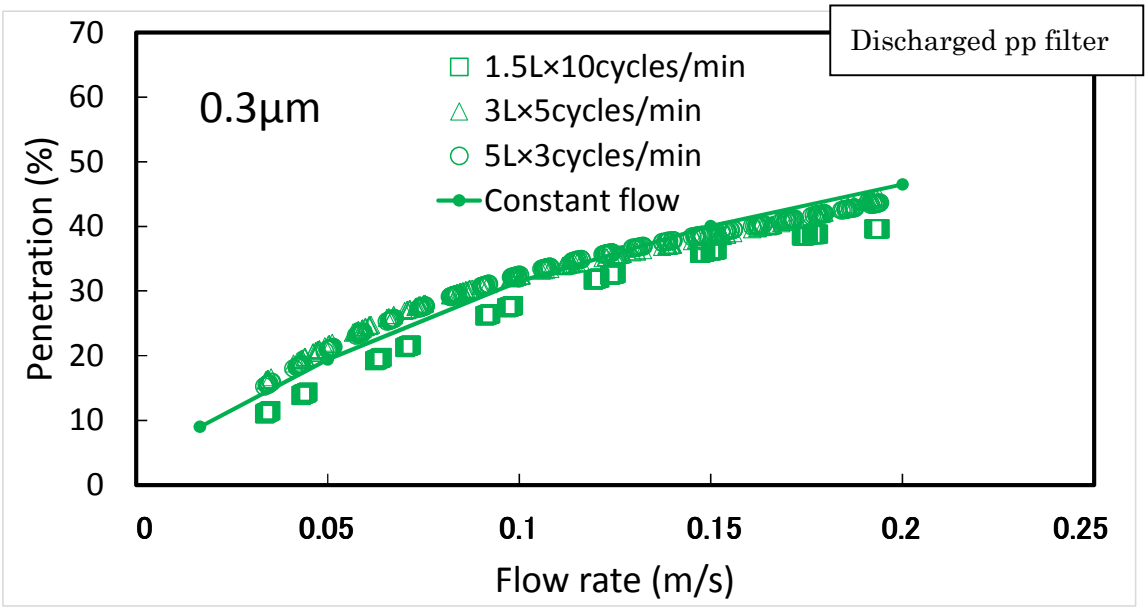


Fig. 4-43 Relationship between flow rate and 0.3μm particle penetration of discharged pp filter measured at cyclic and constant flow condition

4-6　結論

本章では、人の呼吸波形を再生する呼吸シミュレータを開発し、その性能評価を行った。さらに呼吸シミュレータの応用として、電動ファン付呼吸用保護具の防護性能を評価した。また、呼吸に伴う流速の変化がフィルタ性能に与える影響を実験的、理論的に検証した。その結果以下の知見を得た。

1. 本研究で開発した呼吸シミュレータは、PC で作成した波形など複雑な波形を空気波形として出力でき、呼吸波形記録装置で採取した呼吸波形を忠実に再生する。

2. 新しく考案した電動シリンダの位置補正プログラムにより、従来よりも高い精度で呼吸波形を再生可能である。

3. 本呼吸シミュレータの開発により、呼吸用保護具の防護性能、フィルタの性能、圧力損失を評価でき、様々な労働負荷条件における呼吸用保護具のセンサや面体構造の妥当性を検証できる。

4. 呼吸シミュレータの応用として電動ファン付呼吸用保護具の防護性能を行い、実使用時の防護性能、寿命は呼吸によって大きく影響を受けていること示すとともに、電動ファンの稼働を呼吸に合わせて送風することで長時間、高い防護性能を維持できることを実証した。

5. 呼吸による流速変化をともなう非定常流れにおけるフィルタの捕集効率は、流速に応じて変化するとととともに、捕集機構によっても異なる傾向を示した。静電フィルタでは、呼吸回数が多くなるほど透過率が増加した。この傾向は、定常流れに基づいた従来の捕集理論からは説明できない。流速の変化量と静電捕集機構の関係については今後より詳細な検証が必要である。

Literature cited

1） Silverman L, Lee G, Plotkin T, Sawyers LA and Yancey AR. (1951) Air flow Measurements on Human Subjects with and without Respiratory Resistance at Several Work Rates. Ind. Hyg. Occup. Med. 3:461-478.

2) Berndtsson G. (2004) Peak Inhalation Air Flow and Minute Volumes Measured in a Bicycle Ergometer Test. J. Int. Soc. Resp. Prot. 21:21-30.

3) Coyne K, Caretti D, Scott W, Johnson A and Koh F. (2006) Inspiratory Flow Rates during Hard Work when Breathing through Different Respirator Inhalation and Exhalation Resistance. J. Occup. Env. Hyg. 3:490-500.

4) Lowry PL, Wheat LD and Bustos JM. (1979) Quantitative Fit-Test Method for Powered Air-Purifying Respirators. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. (40):291-299.

5) Cohen HJ, Hecker LH, Mattheis DK, Johnson JS, Biermann AH and Foote KL. (2001) Simulated Work place Protection Factor Study of Powered Air-Purifying and Supplied Air Respirators. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 62:595-604.

6) Myers WR, Peach MJ, Cutright K and Iskander W. (1984) Workplace Protection Factor Measurements on Powered Air-Purifying Respirators at a Secondary Lead Smelter: Results and Discussion. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 45(10):681-688.

7) Lee SQ and Lawrence P. (1983) Inhalation Exposure of Lead in Brass Foundry Workers: The Evaluation of the Effectiveness of a Powered Air-Purifying Respirator and Engineering Controls. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 44(10):746-751.

8) Linderset MJD, Mallens EPJ, Van Bokhoren JJGM, Kapteijin F and Moulijin JA. (2006) Breakthrough of Shallow Activated Carbon Beds under Constant and Pulsating Flow. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 64:173-180.

9) Nelson GO and Harder CA. (1972) Respirator Cartridge Efficiency Studies: Effects of steady-state and pulsating flow. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 33:797-805.

10) Rowland JJ. (1970) Study of Aerosol Filtration Characteristics, M.S. Thesis. The University of Arkansas, Little Rock, Arkansas.

11) Broseau LM, Ellenbecker MJ and Evans JS. (1990) Collection of Silica and Asbestos Aerosols by Respirators at Steady and Cyclic Flow. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 51:420-426.

12) Haruta, H, Honda T, Eninger R.M, Reponen T, McKay R and Grinshpun S.A (2008)

Experimental and theoretical investigation of the performance of N95 respirator filters against ultrafine aerosol particles tested at constant and cyclic flows. J. Int. Soc. Resp. Prot. 25(Fall/Winter):75–88 (2008).

13) Wang A, Richardson AW and Hofacre KC (2012) The effect of flow pattern on collection efficiency of respirator filters. J. Int. Soc. Resp. Prot. 29(1):41-54.

14) Nelson GO, Johnsen RE, Lindeken CL and Taylor RD. (1972) Respirator Cartridge Efficiency Studies. A mechanical breathing machine to simulate human respiration. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. Nov: 745-75.

15) Myojo T. (1989) Breathing Pattern Simulation Using Slit/Cam valve. Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 50(5):240-244.

16) Deno NS (1984) Automatic Breathing and Metabolic Simulator: The Respiring Robot. J. Int. Soc. Resp. Prot. 2:38-52.

17) Reimers. SD. (1984) The Development of a New Automated Breathing Metabolic Simulator. J. Int. Soc. Resp. Prot. 2(1):170-196.

18) Kyriazi N. (1986) Development of an Automated Breathing and Metabolic Simulator, an Information Circular U.S. Bureau of Mines, to the U.S. Department of the Interior, Report Number 9110.

19) Kyriazi N. (2011) Performance comparison of breathing and metabolic simulators. J. Int. Soc. Resp. Prot. 28(1):1-25.

20) Berndtsson G and Ekman L. (2003) A New Simplified Technique for Measuring Inspiratory Flow Characteristics. J. Int. Soc. Resp. Prot. 20:91-101.

21) Groves WA. (2006) Personal Sampling System for Measuring Workplace Protection Factors for Gases and Vapors. J. Int. Soc. Resp. Prot. 26:30-43.

22) Tanaka S, Tanaka M, Kimura K, Nozaki K and Seki Y (1996) Breakthrough Time of a Respirator Cartridge for Carbon Tetrachloride Vapor Flow of Workers' Respiratory Patterns. Ind. Health 34(3), 227-236

23) Yuasa H, Fukiura K, Kimura K, Emi H and Nozaki K. (2008) A Study on Respiration Sampling Device for Worker. J. ISRP Japn.Sec. 20(2):2-8

24) Yuasa, H., Shimizu E, Kimura K, Emi H, and Nozaki K (2008) Performance of breathing-synchronized powered air-purifying respirator under simulated usage conditions. J. Int. Soc.

Resp. Prot. 25, 107–118

25) Grinshpun, S.A., Haruta, H., Eninger, R., Reponen, T., McKay, R., and Lee, S.-A. (2009) Performance of an N95 Filtering Facepiece Particulate Respirator and a Surgical Mask during Human Breathing: Two Pathways for Particle Penetration. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 6(10):593-603

26) Haruta H, Yuasa H, Shimizu E, Tachi K, Kimura K, Emi H and Nozaki K (2011) Sampling and estimation of workers' work rate using their breathing patterns. J. ISRP Japn.Sec. 23(1):2-12

27) Alireza M, Ali B, Fariborz H et al. (2014)Contribution of Breathing Frequency and Inhalation Flow Rate on Performance of N95 Filtering Facepiece Respirators. Ann. Occup. Hyg, Vol. 58, No. 2, 195–205

28) Eshbaugh JP, Gardner PD, Richardson AW et al. (2009) N95 and p100 respirator filter efficiency under high constant and cyclic flow. J Occup Environ Hyg; 6: 52–61.

29) Hinds, W.C., Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. 1982, New York: J. Wiley. xix, 424.

30) Lee, K.W. and B.Y.H. Liu, Experimental-Study of Aerosol Filtration by Fibrous Filters. Aerosol Science and Technology, 1982. 1(1): p. 35-46.

31) Chiu-sen Wang and Yoshio Otani (2012) Removal of Nanoparticles from Gas Streams by Fibrous Filters: A Review, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52 (1), pp 5–17

32) Davis, C.N. (1952). The separation of airborne dust and particles. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. 1B;185-199

33) Kirsch , A. A., and Stechkina I. B.(1978). Chap.4 The Theory of Aerosol Filtration with Fibrous Filters. Fundamentals of Aerosol Science. 165-257.

34) Brown, R. C., Gray, W. R., Blackford, D. B., Bostock, G. J. (1988). Effect of industrial aerosols on the performance of electrically charged filter material. Annals of Occupational Hygiene. 32; 271-294.

35) Otani, Y., H. Emi and J. Mori;"Initial Collection Efficiency of Electret Filter and Its Durability for Solid and Liquid Particles,"KONA Powder and Particle, 11, 207-214 (1993)

36) Emi, H., C. Kanaoka, Y. Otani and T. Ishiguro, (1987), "Collection mechanisms of electret filter",

Particle Science Technology, 5(2), 161-171.

37) Kanaoka, C., H. Emi, Y. Otani and T. Iiyama, (1986), “Effect of Charging State of Particles on Electret Filtration”, Aero. Sci Tecnol. 7(1), 1-13.

38) He X, Grinshpun SA, Reponen T et al. (2013a) Laboratory evaluation of the particle size effect on the performance of an elastomeric half-mask respirator against ultrafine combustion particles. Ann Occup Hyg; 57: 884–97.

39） Wang A, Richardson AW, Hofacre KC. (2012). The effect of flow pattern on collection efficiency of respirator filters. J Int Soc Respir Prot; 29: 41–54.

第5章　総括

マスクは空気中に浮遊する有害な微粒子の吸入を防止する目的で広く利用される。その性能への要求は、呼吸負担の低減、防護性能の向上、有効性の実証データの取得など多岐にわたり、時代とともに高度化している。本論文では、マスクの性能を決定する主因子であるフィルタに関して、「フィルタの構成」、「粒子サイズ」及び「呼吸」という 3 つの観点から課題を見出し、上記の要求事項を解決するための研究の方向性について第 1 章で議論した。その結果、「フィルタの構成」の課題としてフィルタの低圧力損失と高捕集効率を達成可能なナノファイバフィルタに着目し、ナノファイバ積層フィルタにおける繊維充填の不均一性と性能の関係について理論的及び実験的検証を行うこととした。次に、「粒子サイズ」に関しては、ナノリスクの懸念から粒子 - ガス分子の境界を求めるための研究に焦点を当てた。防じんマスクで対応可能な粒子サイズを決定することは呼吸保護の観点からも重要である。特に、既報研究では繊維表面からの跳ね返りが起きる粒子サイズとして矛盾した結果が報告されていたため、本論文ではサブ 10 nm 領域の粒子発生と制御技術、捕集実験の信頼性の評価方法にも注力する必要があることを示した。最後に「呼吸」に関しては、マスクを装着する人の呼吸を記録し、その呼吸を忠実に模擬できる装置に関する既報論文がないことから、開発した呼吸シミュレータの制御方法と新規に考案したストローク位置補正プログラムの有効性を検証したデータをまとめた。さらに呼吸シミュレータの応用実験と非定常流れにおけるろ過の理論的、実験的検証を行うこととした。

本章で示した課題を基にテーマを決定し、第 2 章～第 4 章の研究を実施した。

第 2 章は、ナノファイバフィルタの繊維充填の不均一性が捕集性能に及ぼす影響を実験的・理論的に解明し、ナノファイバフィルタの性能向上の資を得ることを目的とした。ナノファイバの積層量を調節したサンプルを液ろ過法及び重力沈降法の 2 通りの積層方法で作製して不均一性、捕集性能を検証した。その結果、重力沈降法は繊維充填の不均一性が小さく捕集効率が高いことがわかった。ナノファイバフィルタの性能予測において、不均一性因子で単一繊維捕集効率を補正することで実際の性能を推定できることを示した。さらに既報の PAN フィルタの試験データと比べたところ、今回作成したサンプルは不均一性因子が小さく、低圧力損失、高捕集効率であることがわかった。本研究の成果として、ナノファイバの積層において繊維の均一充填及び 3 次元的な積層がフィルタの高捕集効率化に有効であること実証した。

第 3 章では、エアフィルタによるサブ 10nm 領域の粒子の捕集について、マクロ分子イオンを用いた捕集効率測定法の構築、ならびに粒子用フィルタで捕集できる下限サイズを実証することを目的とした。まずエレクトロスプレーを用いて発生した PEG 分子イオンの電気移動度分布を基に、その発生特性の解明と荷電状態の制御を試みた。結果として、エレクトロスプレーで発生した PEG 分子イオンは多価に帯電しており、電気移動度分布のピーク中に粗大粒子が含まれていることを明らかにした。帯電状態を制御した PEG 単分子イオンを用いた SUS およびナイロンメッシュの捕集実験より、単一荷電及び平衡荷電状態の PEG 分子の単一繊維捕集効率は拡散理論と一致したが、粗大粒子を含む多重荷電エアロゾルを用いると、得られる単一繊維捕集効率は拡散理論線から外れ、あたかも跳ね返りが起きているようにみられた。本実験により既報の矛盾を解決した。なお、分子量 1000 g/mol の PEG 単分子イオンの電気移動度径は 1.8 nm となり、このサイズにおいても跳ね返りは観測されなかった。本研究により、跳ね返り現象の解明までは至らなかったが、PEG 分子イオンを用いたフィルタの捕集性能評価法を確立した。

第 4 章では、外部より入力した呼吸データを忠実に再生することができ、さらに呼吸を記録した際の吸気量と呼気量の差による気流再生時の課題を解消することのできる呼吸シミュレータの開発を目的とした。開発した呼吸シミュレータの呼吸データの再生精度について検証したところ、10～40 L/min の元呼吸に対して-5 %以内の測定誤差となり、高い精度で呼吸パターンを再生可能であることを確認した。また位置補正プログラムの搭載により、ストロークの位置ずれによる再生精度の低下を解消した。さらに、呼吸シミュレータを用いた電動ファン付き呼吸用保護具の評価として、作業者の呼吸波形を再生して実用性能を調査した結果、人の呼吸量とピーク流量がマスクの防護性能と使用時間に密接に関わっていることを実証できた。このような評価は従来の試験では困難であり、新しい評価手法を確立できたものと考える。また、呼吸は吸気と呼気を繰り返すことからマスクを通過する空気の流れは非定常流れとなる。従来の捕集理論は定常場（一定流速）の仮定のもとで構築されており、非定常流れにおける圧力損失と捕集効率への適応性は不明であった。そこで脈動流通気における圧力損失とフィルタ下流側の粒子濃度をリアルタイムで計測し、透過率と通気流速の関係を求め、定常流れで求めた圧力損失及び透過率と比較した。結果として、圧力損失は、ガラス繊維フィルタ及び pp フィルタともに、定常流と脈動流のデータが一致し、定常流のデータから脈動流の圧力損失を推定できることがわかった。透過率に関しては、ガラス繊維フィルタ及び除電し

た pp フィルタは、定常流と脈動流の透過率がほぼ一致したが、帯電 pp フィルタの透過率は、呼吸回数が多くなるほど高い透過率を示した。この現象は従来の捕集理論とは異なることから、非定常流れにおける静電フィルタの捕集挙動に対し、流速の変化が影響することを示唆している。しかし、本研究に関しては更なる検討が必要であると思われる。

マスクに要求される性能は時代とともに高度化を続けている。同時にマスク用エアフィルタの性能やその評価手法も高度化していく必要がある。本論文の各章で得た知見は発展途上な部分も多いが、将来、新規マスクの開発と呼吸保護分野の発展の原動力になるものと期待する。

Nomenclature

A	Hamaker constant	[-]
A_{cyl}	cross sectional area of piston/filter	[cm^2]
A_f	filtration area of filter	[m^2]
a	collection coefficient	[-]
C	particle concentration	[particle/cm^3]
C_{blank}	particle concentration of blank holder	[particle/cm^3]
C_c	Cunningham's slip correction factor	[-]
C_D	drag coefficient	[-]
C_{down1}	down-stream pulse count of counter1	[pulse]
C_{down2}	down-stream pulse count of counter2	[pulse]
C_{filter}	particle concentration of filter fixed holder	[particle/cm^3]
C_{in}	particle concentration of inlet	[particle/cm^3]
C_{out}	particle concentration of outlet	[particle/cm^3]
C_{up1}	upstream pulse count of counter1	[pulse]
C_{up2}	up-stream pulse count of counter2	[pulse]
D	diffusion coefficient of particle	[m]
d	diameter	[m]
d_f	fiber diameter	[m]
d_p	particle diameter	[m]
d_s	area of test filter/screen	[m^2]
E	collection efficiency	[-]
e	elementary unit of charge	[C]
F	drag force	[N/m]
fc	breathing frequency	[cycle/min]
h	thickness of filter	[m]
h_{k}	hydrodynamic factor	[-]
I	current measured by the electrometer	[A]
I.D.	inner diameter	[m]
K_{C}	Coulombic force parameter	[-]

K^f	hydrodynamic factor of fan model filter	[-]
K_{In}	induced force parameter	[-]
Kn	Knudsen number	[-]
K_{P}	compressive-elastic coefficient of particles	[-]
K_{S}	compressive-elastic coefficient of wall surface	[-]
L	thickness of filter	[m]
L_{cyl}	cylinder stroke	[cm]
L_{DMA}	rod length of DMA	[m]
M	number of data for summation of positon displacements	[-]
m_{s}	mass of screen	[kg]
l	total fiber length per unit filter area	[m/m^2]
l'	total fiber length per unit filter volume	[m/m^3]
$\mathrm{M_w}$	molecular weight	[Da]
N	particle number concentration	[particle/cm^3]
n_{p}	number of charges on a particle	[-]
O.D.	outer diameter	[m]
P	penetration	[-]
P_{ave}	average penetration	[cycle^{-1}]
Pe	Peclet number	[-]
p	number of charges	[-]
p_i	instantaneous penetration	[-]
P_I	integrated penetration per cycle	[cycle^{-1}]
P_{I1min}	integrated penetration per minute	[min^{-1}]
Q	charge density	[C/m^2]
Q_{a}	volumetric flow rate of aerosol	[L/min]
Q_{c}	volumetric flow rate of sheath gas	[L/min]
Q_{e}	volumetric flow rate of carrier gas	[L/min]
Q_{s}	volumetric flow rate of sampling aerosol	[L/min]
Q_v	volumetric flow rate of Ion Counter	[L/min]
q	quality factor of filter	[1/Pa]

q_e	volumetric flow rate of aerosol into electrometer	[L/min]
R	interception parameter	[-]
R_1	inner radius of center electrode for DMA	[mm]
R_2	outer radius of center electrode for DMA	[mm]
Re	Reynolds number	[-]
S	sum of piston displacements	[mm]
S_A	sum of piston displacements from 2M to M+1	[mm]
S_B	sum of piston displacements from 0 to M	[mm]
T	temperature	[K]
t	time	[min]
u	filtration velocity	[m/s]
V	voltage	[V]
V_{ave}	minute volume	[L/min]
V_{cr}	critical velocity	[m/s]
V_D	voltage of DMA	[V]
V_E	voltage of electrospray	[V]
V_{fr}	volumetric flow rate	[m/s]
V_i	tidal volume	[L/cycle]
V_{im}	impact velocity	[m/s]
V_{max}	breathing peak air flow rate	[L/min]
v_{cont}	control voltage of servo cylinder	[V]
v_{in}	voltage input	[V]
V_t	breathing air flow rate	[L/min]
w_f	mass of filter	[kg]
x_i	piston position	[mm]
y	time per cycle	[s]
Z_p	electric mobility	[$m^2/(V \cdot s)$]
Z_a	allowance of piston displacements	[mm]
z	mass fractions of fibers	[-]

Greek

α	packing density of filter	[-]
α'	packing density of filter considering variance of fiber	[-]
δ	inhomogeneity factor of filter	[-]
ε	dielectric constant	[-]
ε_0	space permittivity	[$C^2/(Nm^2)$]
λ	mean free path of gas molecules	[m]
μ	viscosity of air	[Pa·s]
θ	dimensionless polar coordinate tangential direction	[-]
k	Boltzman constant	[J/K]
ρ	density	[kg/m^3]
σ	variance of fiber	[-]
τ	coefficient connected with gas slip near fiber surface	[-]
Δp	pressure drop	[Pa]
η	single fiber collection efficiency	[-]
λ	mean free path	[nm]
μ	viscosity of air	[Pa・s]
v	time of a cycle	[s]
ρ	density	[kg/m^3]
σ	variance of fiber	[-]
$\sigma_{p\text{-}s}$	adheasion energy between particle and wall	[-]

Superscripts

exp	Experimental
f	fan model filter
r	real filter
th	Theory

Subscripts

blank	blank holder
C	Coulombic force
D	diffusion
down	down-stream
f	fiber
fg	geometric
filter	filter holder
In	induced force
in	inlet
out	outlet
p	particle
R	Interception
up	up-stream

謝　辞

本研究を実施するにあたり、本当にお忙しい日々の中、私の受け入れから修了まで非常に懇切なご指導を賜りました金沢大学理工学域自然システム学類の大谷吉生教授に心より感謝申し上げます。大谷教授には在学期間中に多大なご支援をいただきました。おかげさまで研究者としての視点を学ぶとともに、私個人の視野も広がり、今後の人生においても非常に有益で貴重な経験ができたものと考えております。

金沢大学理工学域自然システム学類の瀬戸章文教授には、本研究を行うにあたりテーマの選定から博士論文の構成まで細微にわたり丁寧にご指導をいただき、深く感謝申し上げます。また論文執筆と投稿、学会参加に際し金沢大学理工学域自然システム学類の汲田幹夫准教授、東秀憲助教にご助力をいただき誠に感謝いたします。

金沢大学名誉教授の江見準先生には研究テーマに関する助言をいただいただけでなく、金沢大学とのご縁を紡いでいただきましたこと厚く御礼申し上げます。富山高等専門学校機械システム学科の吉川文恵准教授には、研究テーマの進捗に関して 3 年にわたり的確なご助言をいただき、誠にありがとうございました。

金沢大学熱流体・微粒子プロセス研究室の皆様には私を快く受け入れてくださり、とても感謝しております。特に、研究にご尽力いただいた吉武孝様、石上温様、周潔云様、向井康晃様、林奨様、Jia Yanbo 様に心よりお礼申し上げます。また、社会人学生として同期入学し、情報交換しながら研究に取り組んできた福森幹太様に深く感謝いたします。

興研株式会社幹部の皆様ならびに私の上司である木村一志研究所長には、金沢大学における博士号取得という使命を与えてくださったこと、業務と博士課程の両立に際しご理解とご助言をいただき心より感謝申し上げます。研究所の同僚である春田広樹様、清水絵理子様には私の不在中の業務遂行に協力いただき深く感謝いたします。

博士課程在学期間が仕事の多忙な時期と重なり、多くの休日をつぶしてしまいましたが、そのような中で応援してくれた妻や両両親、子供たちに心より感謝いたします。

最後に、金沢大学熱流体・微粒子プロセス研究室の在研生、卒業生の皆様およびここにお名前を挙げることのできなかった多くの方々に深く感謝申し上げます。

平成 27 年 7 月　湯浅　久史