

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23655209

研究課題名(和文) エマルジョンを用いたポリウレタンの反応エレクトロスピンニング

研究課題名(英文) Preparation of Polyurethane Nanofibers by Emulsion Electrospinning

研究代表者

青木 雄二 (Aoki, Yuji)

山形大学・理工学研究科・客員教授

研究者番号：30536199

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、有機溶媒フリーの低環境負荷な新しい静電紡糸法として、高分子の水溶液内に低分子量物質(PUプレポリマー)が分散している溶液を噴射し、ガイド役の高分子溶液(PVA)内部で分散物質をつなぎ、繊維状にすることを目指し検討を行った。

PVA水溶液とPUプレポリマーのみで紡糸を行うと、PUは約2 μ mの粒子が分散した状態で存在していた。一方、架橋剤を添加した系では架橋剤量に依存した繊維状の成型品が得られた。これは架橋剤の添加により生成したウレア結合はウレタン結合に比べ凝集力が強いので、密で大きな凝集体を形成し、紡糸過程での伸張によりこの凝集体が引き延ばされ繊維状構造を形成したと考える。

研究成果の概要(英文)：In an electrospinning, an organic solvent is usually used to dissolve polymer. From the viewpoint of environment a new process without organic solvent is required. We investigated the novel method of electrospinning by using an emulsion of polyurethane pre-polymer / poly(vinyl alcohol) aqueous solution without using an organic solvent. We obtained PU particles about 2 micrometer in diameter from PVA-aq / PU blend, in which PVA was removed from the electrospun mat.

By incorporating cross-linking agent to the emulsion, we observed large aggregates of the PU particles in emulsion. We obtained a thick fiber (about 260 micrometer in diameter) of PU by using the emulsion with cross-linking agent. The cross-linking reaction generated the urea bond on the surface of PU particles. We considered that the urea bond was more stronger than aggregating that of interaction between the PU particles. This aggregates were extended by electrospinning process and eventually led to the fiber.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：エレクトロスピンニング ポリウレタン コア・シェル構造 ナノファイバー 高強度・高弾性

1. 研究開始当初の背景

エレクトロスピンニング法は高分子溶液または熔融体に 10~20kV 程度の高電圧をノズルに加え、そこから噴射される溶液に電圧印加させることにより繊維を作成する方法である。エレクトロスピンニング法は 1934 年に発明され、得られる繊維は非常に大きい比表面積、高い空孔率を持つことから、有害物質の吸着フィルター、細胞を培養するための足場、ドラッグデリバリーシステム、バッテリーセパレータなど多方面での研究がなされている。

一般的にエレクトロスピンニングでは高分子溶液からは繊維の作製は可能だが、低分子では表面張力により紡糸ジェットが分裂し液滴となってしまうため繊維の作製はできない。つまりエレクトロスピンニングでは溶液中の分子鎖の絡み合いが重要である。

またエレクトロスピンニングに用いる試料に溶液を用いる場合、溶媒の選択により幅広い材料で繊維化が可能になった反面、多くは有機溶媒を用いているため環境への負荷が問題となる。環境への低負荷な方法としては溶融させた試料を用いるエレクトロスピンニングがある。しかしこの方法では、高温での加熱を行うため、試料によっては熱分解による物性低下を引き起こしてしまう。そのため、溶融させることができ、且つ熱分解を引き起こすことのない試料に限定されてしまう。

以上のことから、さらに幅広い材料での紡糸に向けて、熔融体を用いず、有機溶媒の使用を控えた、新しいエレクトロスピンニングの方法が求められている。

過去に紡糸可能な高分子水溶液 (PEO 水溶液) に可溶性低分子試料 (ヒドラジド修飾ヒアルロナンチオール化合物 HA-DTPH) を混合したものを紡糸溶液とし、低分子試料を架橋させる架橋剤 (ポリエチレングリコールジアクリレート PEGDA) を添加し紡糸することで、繊維作製後に低分子試料を架橋させ、水に不溶性高分子 (HA-DTPH) を得た報告がある。しかし、この方法をエマルジョンに適用した研究はまだ行われていない。そこで今回、エマルジョンを用いたエレクトロスピンニングの検討を行った。この方法は、高分子溶液と非相溶性無溶媒の低分子試料を混合させ、高分子溶液がマトリックス、低分子試料がドメインとなるエマルジョンを作製する。このエマルジョンを紡糸溶液として紡糸を行い、紡糸過程で起こる溶液の伸張と溶媒の揮発によりドメインを合一させ繊維を得ようとしたものである。本研究ではドメインの合一を促進させるため、架橋剤の添加を行い繊維形成に及ぼす影響の調査を行った。

2. 研究の目的

本研究はポリウレタン (PU) の新規のエレクトロスピンニング法を提案するものである。

具体的には高分子の水溶液内に低分子量物質が分散している溶液を噴射し、ガイド役の高分子溶液内部で分散物質をつなぐことで、繊維が作製可能であるか検討することを目的とする。

この有機溶媒を使用しない紡糸技術の確立により、PU を初めとした多くの非水溶性高分子繊維を環境に負荷をかけることなく紡糸が可能となり、工業的に大きく貢献できると考える。

3. 研究の方法

(1) 試料及び試料作製

本研究では、ポリエチレングリコール ($M_n=400$) とヘキサメチレンジイソシアネートをモル比 1:1 で混合し、60 で 3 時間重合させてポリウレタンプレポリマーの作製を行った。ゲル浸透クロマトグラフ (GPC) により得られたプレポリマーの分子量は $M_n=3000$ 程度であることを確認した。また、ポリビニルアルコール ($M_n=85,000-124,000$ 、以下 PVA) を用いて、濃度が 10wt% の PVA 水溶液を作製した。その後、自転・公転式攪拌脱泡機 (シンキー社製 AR-100) を用いてポリウレタンプレポリマーと PVA 水溶液を混合させ紡糸溶液となるエマルジョンを作製した。そして、分散状態の確認を光学顕微鏡にて行った。

(2) エレクトロスピンニング

紡糸条件は、印加電圧 15kV、極板間距離 10cm、紡糸時間 10 分間、相対湿度 約 50%、雰囲気温度は室温で行った。

(3) 試料観察

作製した繊維を 24 時間真空乾燥させた後、走査型電子顕微鏡 (KEYENCE 社製 VE-9800) にて表面観察を行った。得られた繊維を精製水に 24 時間浸し、水溶性の PVA のみを除去し再度 SEM により観察を行った。

(4) 元素分析

フーリエ変換赤外分光光度計 (HORIBA 社製 FT-IR 720) を用いて元素分析を行った。試料は、PVA 繊維、PVA 水溶液に PU プレポリマーを添加した繊維、に架橋剤を添加し紡糸後、PVA を除去後のものを用いた。

4. 研究成果

(1) 試料観察

図 1 に光学顕微鏡によるエマルジョンの観察画像 (A~C) を示す。紡糸後に得られた繊維の SEM による表面観察画像を図 2 (D~F) に示す。図 3 に得られた繊維を水により PVA を取り除いた後の表面観察結果 (G~I) を示す。

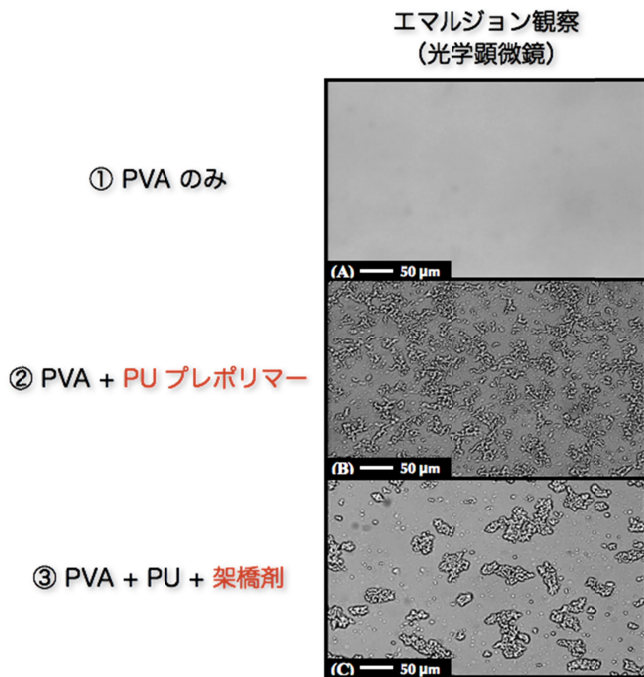


図 1 光学顕微鏡によるエマルジョン観察画像

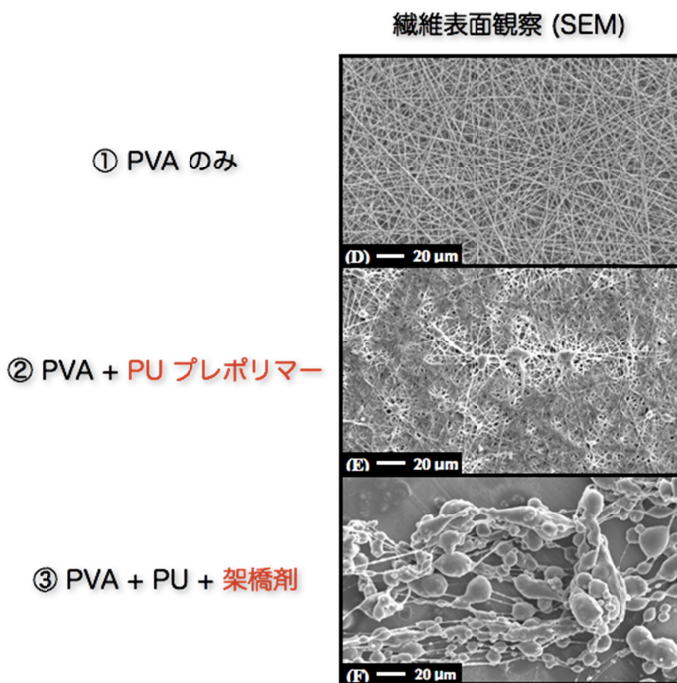


図 2 SEM による表面観察画

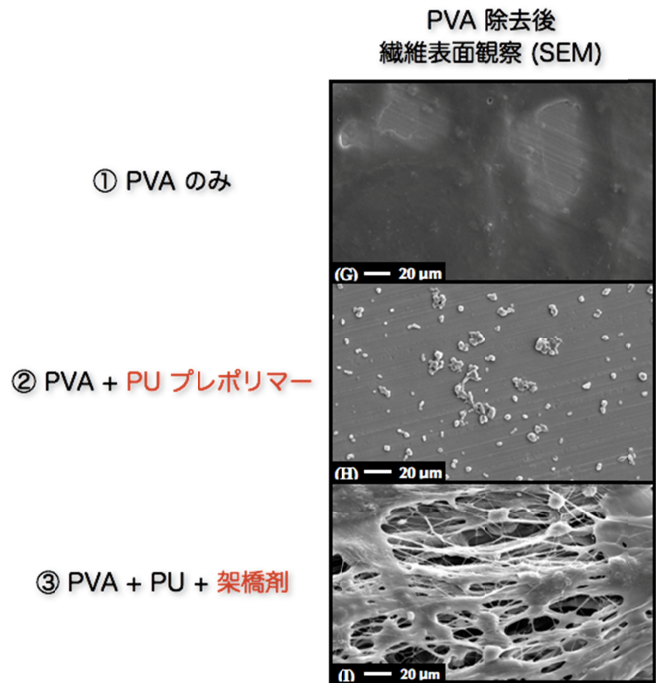


図 3 PVA 除去後の SEM 観察画像

エマルジョン観察から架橋剤の添加により PU ドメインの凝集部分の増加が見られ、凝集速度が早くなっていることも確認できた。また SEM 観察より PVA 除去後は架橋剤を添加しない系においては約 2 μm の粒子が分散していた。一方、架橋剤を添加した系では肉眼でも視認できるほど (約 260 μm) の繊維を形成しているのが確認された。エレクトロスピンニング中における繊維形成時の写真を図 4 に示す。

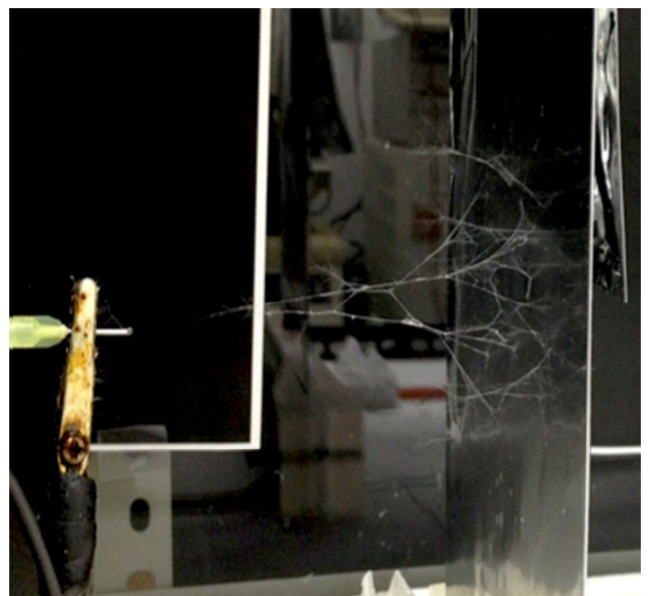


図 4 エレクトロスピンニング中における繊維形成の様子

(2) 元素分析

図5にFT-IRによる元素分析結果を示す。

吸光度比 ($C=O_{Urea} / C=O_{Urethane}$) を求めると、架橋剤なしでは0.49だったものが架橋剤を加えることにより0.96に上昇していることが明らかになり、架橋剤の添加によってウレア結合を形成する架橋反応が進んでいると予想される。

架橋剤を添加することで生成したウレア結合はウレタン結合に比べ凝集力が強いいため、密で大きな凝集体を形成し、紡糸過程での伸張によりこの凝集体が引き延ばされるが、密に凝集しているため分裂は起きづらく、より大きなPU凝集体形成し、この凝集体が引き延ばされ、PUの繊維形成へと繋がったと考える。

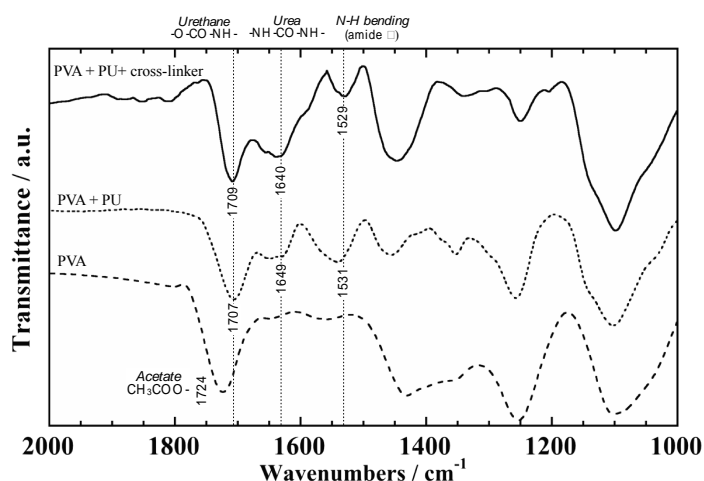


図5 FT-IRによる元素分析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

青木 雄二 (AOKI Yuji)

山形大学大学院理工学研究科・客員教授

研究者番号：30536199

(2) 研究分担者

スクマラン サティシュ

(SUKUMARAN S. K.)

山形大学大学院理工学研究科・助教

研究者番号：70598177

杉本 昌隆 (SUGIMOTO Masataka)

山形大学大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：10361271