

# PU プレポリマー / PVA 水溶液 エマルジョンを用いた 静電紡糸において架橋剤添加が繊維形成に及ぼす影響

## Effect of cross-linker agent on fiber forming by emulsion electrospinning

(山形大院) ○城田諒、Tongsai Jamnongkan、(正) 杉本昌隆、  
(正) Sathish K. Sukumaran、(正) 小山清人

In an electrospinning, an organic solvent is usually used to dissolve polymer. From the viewpoint of environment a new process is required without organic solvent. We investigated the method of electrospinning by using an emulsion of polyurethane pre-polymer / poly (vinyl alcohol) aqueous solution without using an organic solvent. As a result, we obtained PU particles about 2 $\mu$ m in diameter, in which PVA was removed from the electrospun mat. On the other hand we obtained a large aggregate of PU by adding cross-linker agent.

*Keywords:* Electrospinning, Emulsion, Oligomer, Polyurethane

### 1. 緒言

近年、容易にナノファイバーを作成することのできる技術としてエレクトロスピンニング法は幅広い分野への応用が見込まれ研究が盛んに行われている。この手法は高分子溶液に高電圧を印加することによって、帯電した溶液をキャピラリー先端から噴射し、高分子溶液を極細化すると同時に溶媒を蒸発させ、捕集することにより、一工程でナノファイバーを得ることができる。溶媒の選択によって従来の手法である熔融紡糸や湿式紡糸では困難であった材料でも繊維化が可能になった。しかし一方でその多くは環境へ高負荷な有機溶媒を用いていることから、有機溶媒の使用を控えた新たな手法が求められている。

そこで本研究では、単体で紡糸可能な高分子水溶液中に低分子を分散させたエマルジョンを用いてエレクトロスピンニングを行い、低分子を架橋させることより水に不溶な繊維作製を目指し検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2-1 試料及び試料作製

本研究では、ポリエチレングリコール (Wako Chemical 社製、 $M_w=400$ ) とヘキサメチレンジイソシアネート (Wako Chemical 社製) をモル比 1:1 で混合し、60°C 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  $M_w=3000$  程度であることを確認した。また、ポリビニルアルコール (SIGMA-ALDRICH 社製、 $M_w=85,000-124,000$ 、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。

#### 2-2 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 室温で行った。

#### 2-3 SEM 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

---

Ryo SHIROTA\*, Tongsai JAMNONGKAN,  
Masataka SUGIMOTO, Sathish K. SUKUMARAN,  
and Kiyohito KOYAMA  
Graduate school of Polymer Science and  
Engineering, Yamagata University,  
Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan  
TEL:0238-26-3058, FAX:0238-26-3411  
E-mail: shirota@ckpss.yz.yamagata-u.ac.jp

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。

## 2-4 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、① PVA 繊維、② PVA 水溶液に PU プレポリマーを添加した繊維、③ ②に架橋剤を添加し紡糸後、PVA を除去後のものを用いた。

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 試料観察

Figure 1 に光学顕微鏡によるエマルジョンの観察画像(A~C)、紡糸後に得られた繊維の SEM による表面観察画像(D~F)、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。

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  $2\mu\text{m}$  の粒子が分散していた。一方、架橋剤を添加した系では凝集体を形成しているのが確認できた。

### 3-2 元素分析

Figure 2 に FT-IR による元素分析の結果を示す。吸光度比( $\nu\text{C=O}_{\text{Urea}} / \nu\text{C=O}_{\text{Urethane}}$ )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 凝集体形成へと繋がったと考察した。

## 4. 結言

PU プレポリマー / PVA 水溶液を用いて作製したエマルジョンは、架橋剤を添加することによって PU 凝集体を得るに留まり、PU 繊維を得るまでには至らなかった。

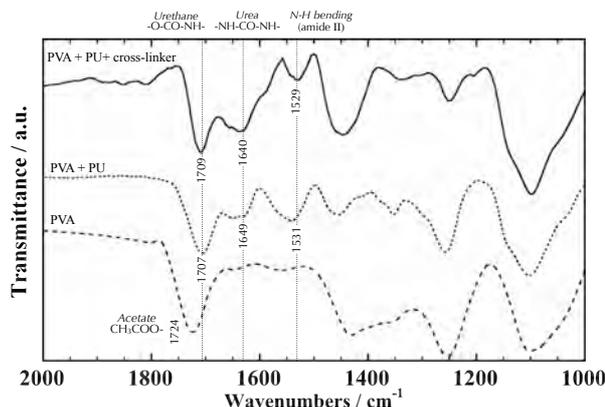


Figure 2 FT-IR spectra

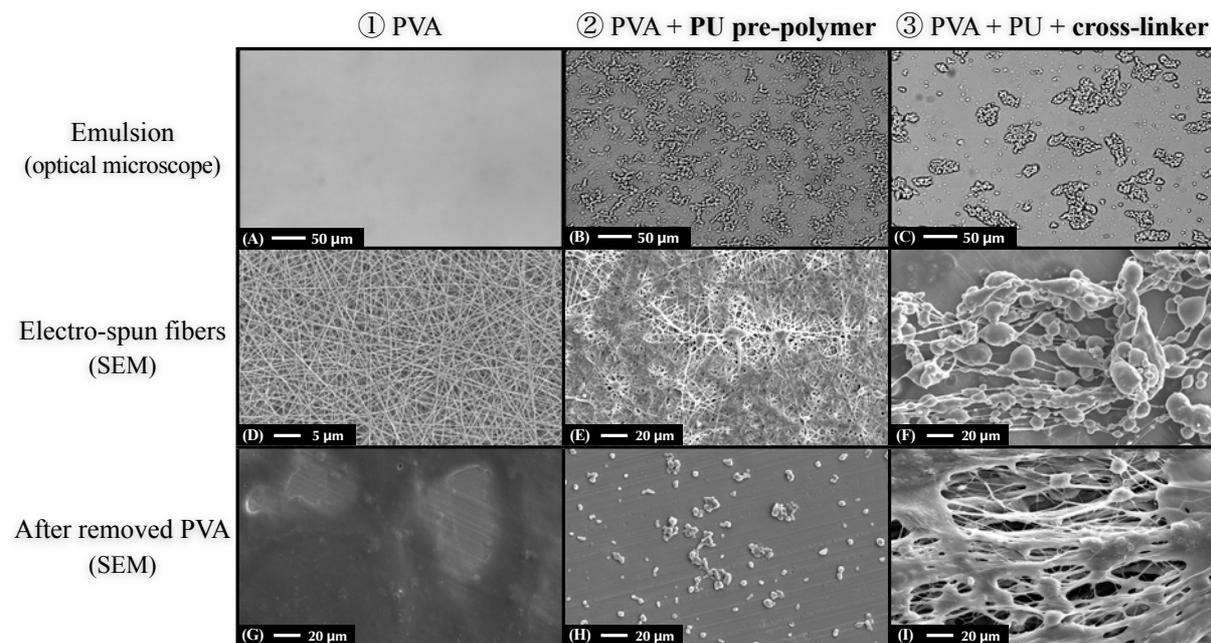


Figure 1 optical microscope images of emulsion (A~C), SEM images of electrospun fiber (D~F) and after removed PVA (G~I)