

量産性に優れたナノファイバー製造用 PU 樹脂の分子構造とその物性に関する研究

生産システム課 吉田 巧 早苗徳光 金丸亮二 ものづくり研究開発センター 成瀬大輔

1. 緒言

ナノファイバー(NF)の実用化例が少ない大きな理由はその量産性の悪さとそれに付随した高コスト化である。また、実用化においては用途に適した性能と量産性を併せ持つ NF が必要となるが、そのためには市販の樹脂を購入し、調合と紡糸条件の最適化を行う必要がある。ところが、一般的な市販樹脂は NF の製造用として供給されているわけではないので、使用目的に適していると考えられる樹脂を手当たりしだいに試みるほかない。そして、この作業には膨大な時間を要する。そこで、本研究では、量産技術が確立すればその優れた伸縮性から衣料用途への応用が期待されるポリウレタン(PU)樹脂を原料とした NF をターゲットとし、その PU 樹脂の分子構造の紡糸能力に対する影響を調査することによって、量産性の向上及び開発時間の短縮を目指した。

2. 実験方法

2.1 PU 樹脂の分析

分析装置として、赤外分光光度計(日本分光社製 FT/IR-6200)、熱分解ガスクロマトグラフ(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 ISQ)、ゲル浸透クロマトグラフ(東ソー社製 HLC-8120GPC)を用いた。ゲル浸透クロマトグラフの検出器は UV(東ソー社製 UV-8010)を用い、校正曲線の標準物質にはポリスチレンを用いた(東ソー社製 TSKstandard POLYSTYRENE)。

2.2 PU 樹脂の合成

アルゴン雰囲気下、トルエン溶媒中、80℃で 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)(東京化成工業社製)とポリカプロラク톤ジオール(PCL)(シグマアルドリッ

チ社製)を反応させプレポリマーを合成した。それから鎖延長剤として 1,4-ブタンジオール(1,4-BD)(和光純薬工業社製)を加えさらに数時間攪拌した。このとき必要に応じて、架橋剤としてトリメチロールプロパン(TMP)(東京化成工業社製)を、反応停止剤として 1-ブタノール(BuOH)(和光純薬工業社製)を添加した。反応終了後、トルエン及びヘキサンまたは DMF 及び水を用いて再沈殿とデカンテーションを行い精製した。

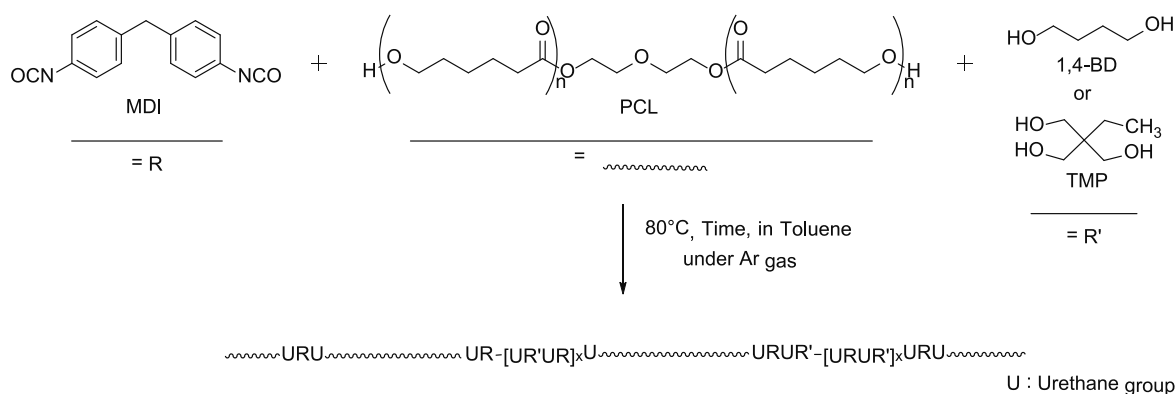
2.3 ナノファイバー不織布の製造

合成した PU 樹脂を DMF に溶解させ、その後 MEK を加えた。さらに金属塩等を添加し、NF の紡糸原料樹脂溶液とした。この樹脂溶液の粘度は適正紡糸範囲の 400~600 mPa・s に調整した。その調整した樹脂溶液を自作のシングルノズル式エレクトロスピンニング装置を用いて紡糸し、NF 不織布を製造した。

3. 実験結果および考察

まず、これまでに NF の原料として使用したことのある PU 樹脂の中で、比較的量産性に優れた市販樹脂 A の構造解析を IR 及び熱分解 GC/MS を用いて行った。その結果、そのイソシアネート基質は MDI、そのポリオール基質はエステル系であることがわかった。次に、GPC を用いてその PU 樹脂の分子量を調査したところ、その Mn は 40,000 程度で、その Mw は 100,000 程度であることがわかった。

この結果を踏まえて、MDI/PCL:Mn = 2,000/1,4-BD をモル比 2.6/1.2/1.4 で加えて反応させると、収率 84%で白色の弾力のある固体として、Mn:45,000、Mw:160,000 程度の PU-1 を合成することができた(Scheme 1)。その生成は



Scheme 1 ポリウレタンの合成

IR を用いて確認し(N-H:3340 cm^{-1} 、C-H:2945 cm^{-1} 、2866 cm^{-1} 、C=O:1733 cm^{-1} 、C=C(芳香環):1597 cm^{-1} 、H-NCO:1532 cm^{-1})、その分子量は GPC を用いて確認した。同様に、MDI/PCL/1,4-BD/BuOH をモル比 2.6/1.2/1.0/0.4 で加えて反応させ、 M_n 8,000、 M_w :25,000 程度の PU-2 を合成した。また、 M_n = 530 の PCL を用いて MDI/PCL/1,4-BD /TMP = 4.0/1.8/1.9/0.25 で加えて反応させ、 M_n :8,000、 M_w :25,000 程度の PU-3 も合成した。

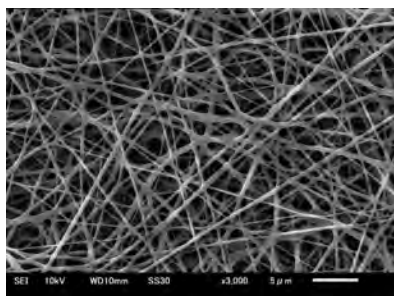


Fig. 1 PU-1 で製造した NF 不織布の SEM 写真
Scale bar = 5 μm

これらの合成した PU を用いてエレクトロスピンニング法による紡糸実験を行ったところ、PU-1 が最も生産性、繊維形状ともに良好であった(Fig. 1)。しかしながら、その生産速度は樹脂 A に及ぶものではなかった。

一方、同程度の分子量を持つ PU-2 と PU-3 の紡糸量を比較すると PU-3 の方が優れていた。ここで、樹脂 A、PU-1、PU-2 及び PU-3 の IR チャートにおける 1700 cm^{-1} 付近のエステルカルボニル基を基準とした 2950 cm^{-1} 付近のメチレンの吸光度を比較すると、その値は樹脂 A: 0.22、PU-1: 0.26、PU-2: 0.32、PU-3: 0.23 であった(Fig. 2)。この比較から、PU-3 の方が PU-2 より、より樹脂 A に近いメチレン鎖の比率を持つことがわかる。つまり、PU-3 は生産性に優れた樹脂 A と類似したメチレン鎖比率を有するため、PU-2 より紡糸量が多かったと考えられる。

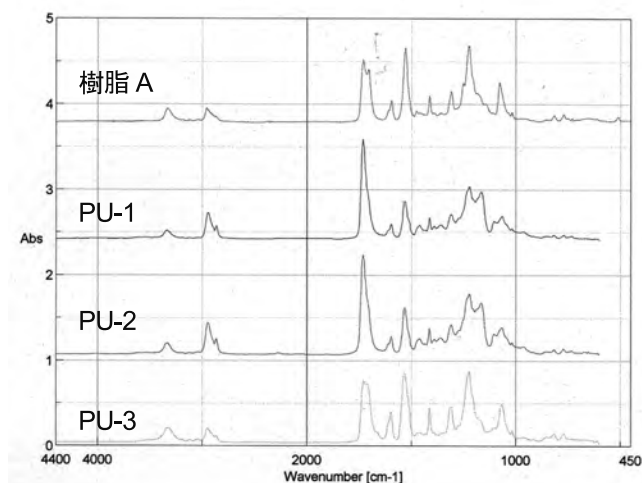


Fig. 2 PU 樹脂の IR

これらの結果から、ポリオールとして M_n = 530 の PCL を用いて M_w 100,000 程度の PU を合成し、そのエステルカルボニル基を基準としたそのメチレンの吸光度の比率を 0.22 に近づけることができれば、より生産性の良い PU 樹脂を得ることができると推定できる。今後は、前記の PU 樹脂の合成を目指す予定である。

4. 結言

量産性に優れた市販 PU 樹脂 A の構造解析を行ったところ、その原料として MDI 及びエステル系ポリオールが使用されており、その M_w は 100,000 程度であった。MDI/PCL(M_n 2,000)/1,4-BD を用いて M_w 160,000 程度の PU を合成し、エレクトロスピンニング法を用いて NF を製造したが、樹脂 A の生産性には至らなかった。 M_n 530 の PCL を用いて PU を合成することによって、生産性の向上が見込まれるため、今後その合成に取り組みたい。

参考文献

- 1)株式会社技術情報協会:ポリウレタンの材料選定、構造制御と改質 事例集, 第 1 版第 1 刷(2014)6-7

キーワード：ポリウレタン、ナノファイバー、エレクトロスピンニング

Molecular Structure and Physicality of PU for Nanofiber Production with Excellent Productivity

Production Technology Section; Takumi YOSHIDA, Norimitsu SANAE and Ryoji KANAMARU
Monozukuri Research and Development Center; Daisuke NARUSE

As a result of the structural analysis of PU-A excellent in mass productivity, it was found that 4,4'-MDI and ester polyol is a raw material and its M_w is about 100,000. PU with the M_w of about 160,000 was synthesized using 4,4'-MDI, PCL of M_n 2,000 and 1,4-BD, and the nanofiber was produced by the electrospinning method, but it did not reach the productivity of PU-A. Productivity improvement is expected by synthesizing PU using PCL of M_n 530.