

フラーレン存在下で合成した熱可塑性ポリウレタンエラストマーの物性

[研究代表者] 山田英介 (工学部応用化学科)

[共同研究者] 佐藤暢也 (工学部応用化学科)

研究成果の概要

当研究室では、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)の高機能・高性能化の一つの手法として、極少量のフラーレン(C₆₀)を機械的に添加する方法が有効であることを認め、さらにC₆₀のTPUへの添加方法が機械物性に与える影響も検討してきた。その結果、2本ロールを用いてC₆₀を混練する方法(ロール添加法)で調製したC₆₀-TPU-R複合物よりも、同一組成比のTPUの芳香族ジイソシアナート化合物に極少量のC₆₀を予め溶解して、TPUを合成する方法(溶解法)で調製したC₆₀-TPU-S複合物の方が、機械物性の増大が大きいことを明らかにした。これまでの研究には、汎用の4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)を用いたが、本研究では、MDIより自己凝集性が高く、相分離構造を形成しやすい*o*-トリジンジイソシアナート(TODI)に変更して、先と同じポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)2000を用いて、溶解法で調製したハードセグメント含有量(HSC)の異なるTPUの機械物性を検討した結果、MDI系TPUとは逆に、より低いHSCの系において、機械物性の増大が大きい形でC₆₀の添加効果を認めた。

研究分野：有機材料化学、高分子工業化学

キーワード：ポリウレタン、ナノフィラー、フラーレン、複合材料、高強度化

1. 研究開始当初の背景

省エネルギー化およびリサイクル性を考慮して、架橋ゴムから熱可塑性エラストマー(TPE)への代替が継続的に進められている。数多くのTPEの中で、TPUは他のTPEと比較して、機械物性、耐摩耗性、低温柔軟性、耐油性などに優れるが、耐熱性(熱間強度)が劣るという欠点を有し、市場では用途を制限される場合があるため、その欠点を改良する新たな技術が熱望されているのが現状である。その新たな技術として、より自己凝集性の高いジイソシアナート化合物を用いることによって、強固なハードドメイン(HD)の形成を促進すること或いは極少量で補強効果を発現するナノフィラーによる強度増大などが挙げられ、現在、当研究室では、その併用効果を研究している。

2. 研究の目的

TPUは、一般的に機械強度や耐摩耗性に優れているが、高温下では物理架橋点で形成されるHDが融解するため、機械物性が著しく低下することが大きな欠点とされてい

る。そのため、TPUの耐熱性を改良する目的で、種々の研究が行われており、当研究室ではTPUのハードセグメント(HS)の化学構造を幅広く変更したTPUを合成し、それらの高次構造と各種物性の関係を研究してきた。近年では、各種ナノフィラーが開発され、TPEとの複合化研究も広く行われており、筆者らもTPUと各種ナノフィラーとの複合化研究を行ってきた。現在は、ナノフィラーとして、主にセルロースナノファイバー(CNF)およびフラーレン(C₆₀)を検討中であるが、6員環と5員環で構成されるC₆₀は、芳香族ジイソシアナートを用いたTPUのHSと親和性が高いことに起因し、HDの造核剤としての機能を果たすため、極少量の添加量で物性を増大する効果を確認している。しかし、芳香族ジイソシアナートの化学構造と物性増大効果は明らかにされていないため、本研究では、溶解法によりTODIを用いたTPUを調製し、その諸物性を確認することにより、この調製方法においてより好適な芳香族ジイソシアナートを明確にするものである。

3. 研究の方法

(1) 原材料

Fig.1 に本研究で使用した原材料の化学構造式を示す。

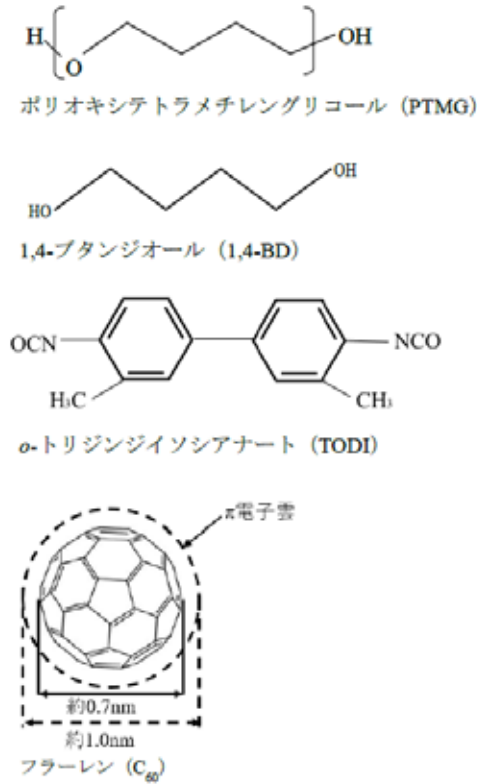
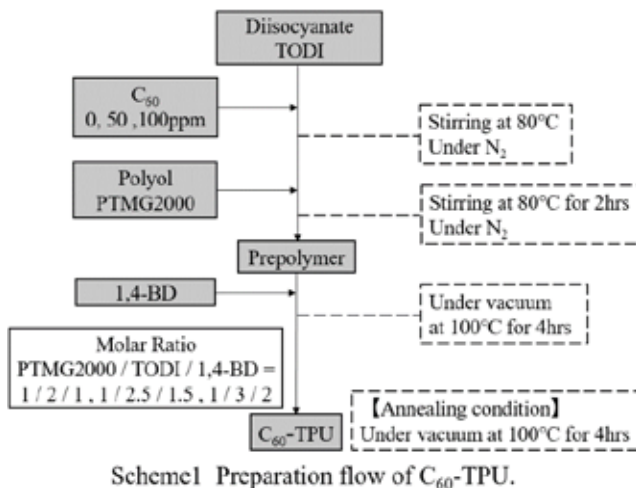


Fig.1 使用した原材料

(2) TPU の合成

本研究では、モル比を分子量 2000 の PTMG / TODI / 1,4-BD = 1/2 / 1、1/2.5 / 1.5、1/3 / 2 の 3 水準とし、プレポリマー法を用いたバルク重合の溶解法で C_{60} -TPU 複合物を合成した。 C_{60} の含有量は、50、100ppm とした。合成方法を Scheme1 に示す。



Scheme1 Preparation flow of C_{60} -TPU.

(3) 評価

得られた C_{60} -TPU 複合物を引張試験、示差走査熱量測定(DSC)により評価した。

4. 研究成果

(1) 機械特性

Fig.2 に C_{60} 含有量が異なる C_{60} -TPU121 系の応力-ひずみ曲線を示す。まず、 C_{60} 未添加試料(コントロール)では、非常に伸びが大きく、高伸長領域でも伸長配向による応力の急な立ち上がりが見られなかったが、添加系 C_{60} -TPU121 においては、50 および 100ppm 系ともに約 300% からコントロールの曲線からはずれ、応力の立ち上がり認められると同時に、引張強度は、コントロールと比較して増大した。50ppm という極少量であっても、引張強度が増大することを認め、TODI 系 TPU においても C_{60} の添加効果を確認した。

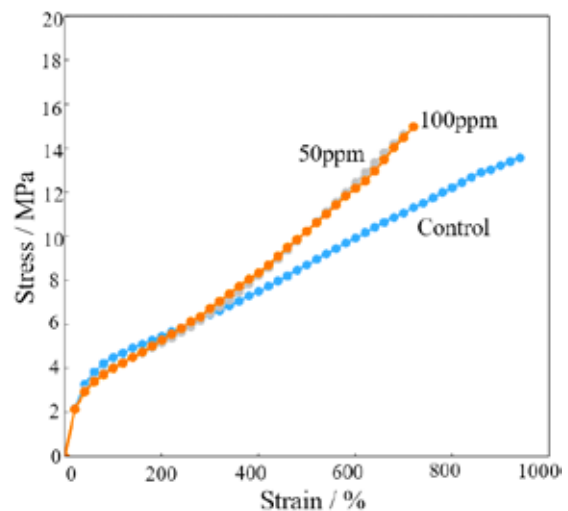


Fig.2 Stress-strain curves of C_{60} -TPU121.

次に、 C_{60} -TPU132 系の応力-ひずみ曲線を Fig.3 に示す。コントロールの引張強度は、HSC が高いことに起因して、約 45MPa と非常に高い値を示し、破断伸びは約 600% となり、強靱な引張物性を示した。また、50 および 100ppm 添加系では、応力-ひずみ曲線がコントロールに比べ若干高伸長側に移動し、引張強度はコントロールの値を上回る約 50 MPa を示した。本研究では、自己凝集性の高い TODI を使用しているため、HS を凝集させやすく、 C_{60} が未添加であっても、HD とソフトセグメント(SS)が相分離する高次構造の形成を示唆している。

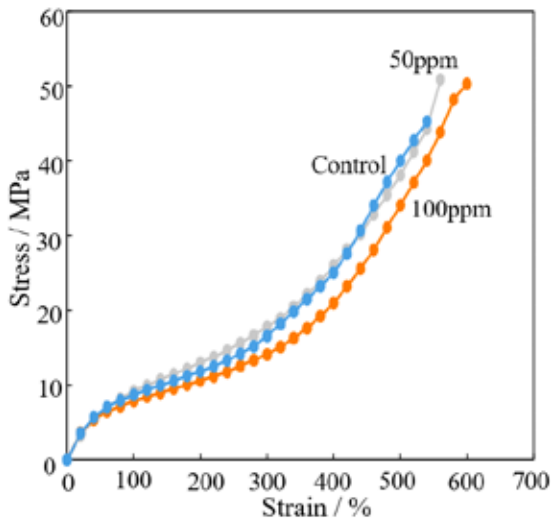


Fig.3 Stress-strain curves of C₆₀-TPU132.

(2) 示差走査熱量測定(DSC)

Fig.4 に C₆₀-TPU121 系の DSC の結果を示す。コントロールの曲線は、低温側から順に、-66.2℃にガラス転移温度(*T_g*)と考えられるショルダーが見られ、次に PTMG のメチレン連鎖の再配列結晶化のブロードなピークが見られ、11.8℃にメチレン連鎖の結晶融解に起因する吸熱ピーク(*T_{ms}*)、125.9℃にソフトセグメント中に微分散した HD の融解吸熱ピーク(*T_{mh}*)を確認した。50ppm 系では、コントロールと比較して、ほとんど変化が認められないが、100ppm 系では、12℃付近の SS の結晶融解吸熱ピークおよび 125℃付近の HD 融解吸熱ピークの面積が大きくなることから、C₆₀ の添加量の増加とともに、HD と SS の相分離を促進していると考えられる。

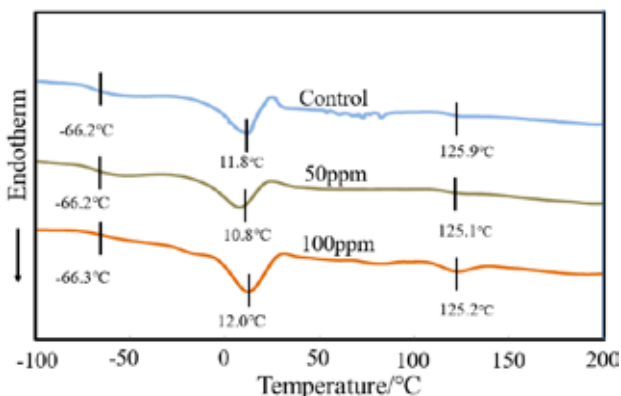


Fig.4 DSC Thermograms of C₆₀-TPU121.

Fig.5 に C₆₀-TPU132 系の DSC の結果を示す。C₆₀ の添加量に対する大きな変化は認められないが、*T_g* および *T_{ms}* は、わずかではあるが、C₆₀ の添加により、低温側にシフトすることおよびそれらのピーク面積が大きくなること

から、相分離構造を取りやすい傾向であると考えられる。また、C₆₀-TPU121 系と HSC の高い C₆₀-TPU132 系のそれぞれのコントロールを比較すると、C₆₀-TPU132 系の方が、*T_g* および *T_{ms}* がより低温側に表れることから、C₆₀-TPU121 系より相分離構造を取りやすいと言える。

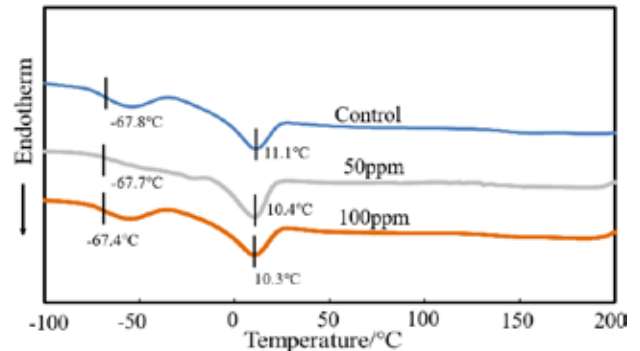


Fig.5 DSC Thermograms of C₆₀-TPU132.

(3) まとめ

溶解法により、C₆₀-TODI / PTMG 系 TPU 複合物を調製し、機械物性評価を行った結果、HSC が高い C₆₀-TPU132 系では、C₆₀ 未添加試料であっても、相分離構造を取りやすいため、C₆₀ の添加効果は小さいが、HSC が低い C₆₀-TPU121 系では、機械物性の増大が可能であることを確認した。