

熱可塑性ポリウレタンエラストマーの諸物性に及ぼす フラーレン(C₆₀)添加量の影響

[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、同一組成比で、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。これまでの研究で、C₆₀の添加量を50、100ppmとし、添加量の増加とともに引張強度の増大を認めたため、100ppmより高添加量での諸物性を確認する必要があると考えられる。そこで、本研究では、先の研究と同様にポリオキシテトラメチレングリコール2000(PTMG)と*o*-トリジンジイソシアナート(TODI)を用いて、C₆₀の添加量を100、500、1000ppmとし、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、HSCの低い系において、C₆₀の添加量の増加とともに引張強度が増大することを認めた。

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、耐熱性向上、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、強固なハードドメイン(HD)の形成を促進するC₆₀による耐熱性向上や強度増大などが挙げられ、当研究室では、継続的にその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ている。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、諸物性におけるC₆₀の最適な添加量が明らかにされていないため、本研究では、C₆₀の添加量を変化させ、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、最適なC₆₀添加量を明確にするもの

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。

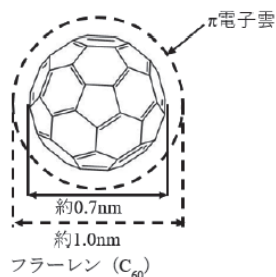
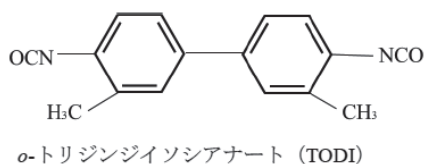
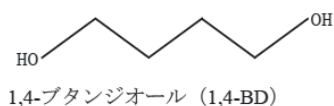
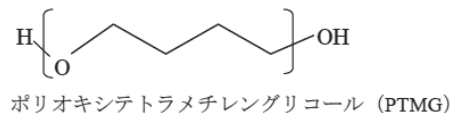
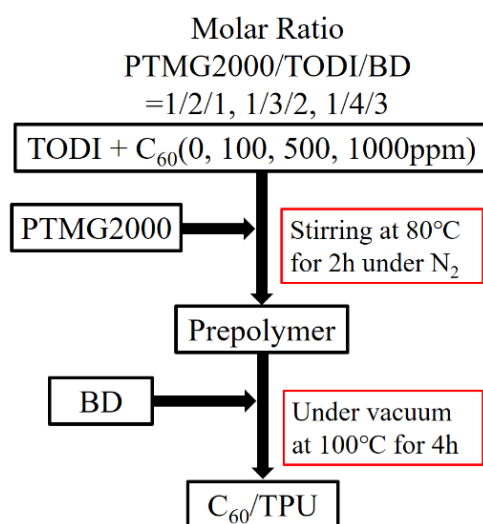


Fig. 1 使用した原材料

(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, 1/3/2, 1/4/3 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 C₆₀-TPU 複合物を合成した。C₆₀ の含有量は、0、100、500、1000ppm とした。合成方法を Scheme1 に示す。



(3) 評価

得られた C₆₀-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 C₆₀ 含有量が異なる C₆₀-TPU121 系の応力-ひずみ曲線を示す。まず、C₆₀ 未添加試料(コントロール)では、引張強度が 42MPa、伸びが 670%であったが、C₆₀ 添加 3 系においては、その添加量の増加とともに、引張強度および伸びが増大し、1000ppm 系では引張強度 51MPa、伸び 720%と非常に高い値を示した。また、コントロールと比較して 100ppm 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、低 HSC の TPU において、C₆₀ の添加効果を確認した。

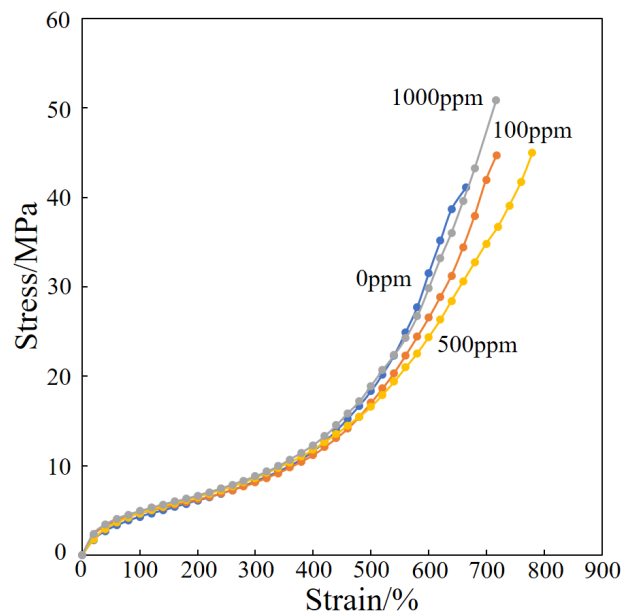


Fig.2 Stress-Strain curves of C₆₀-TPU121.

次に、C₆₀-TPU132 系の応力-ひずみ曲線を Fig.3 に示す。コントロールにおいては、引張強度が 42MPa、伸びが 670%であった。一方、C₆₀ 添加系では、100ppm 系では、コントロールより引張強度が若干低下したものの、500ppm 系では引張強度 49MPa、伸び 700%と高い値を示した。また、100ppm および 500ppm 系の 100~200% の低伸長領域の応力は、コントロールよりも高いことから、C₆₀ の添加により弾性率が増大したと言える。

これらの結果は、C₆₀ の添加により、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。

ここには示していないが、C₆₀-TPU143系の引張強度は、121系と132系と比較すると、大幅に低い値を示した。これはHSCが多いため、樹脂化したことが要因であると考えられる。

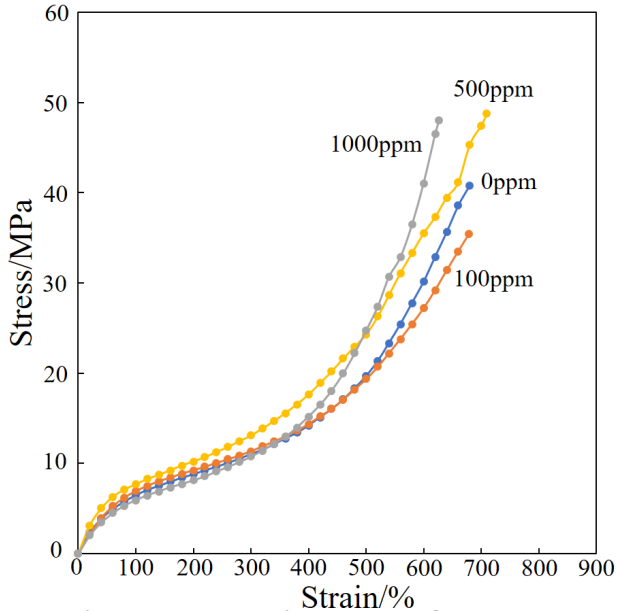


Fig.3 Stress-Strain curves of C₆₀-TPU132.

(2) 示差走査熱量測定(DSC)

Fig.4にC₆₀-TPU121系のDSCの結果を示す。コントロールは、低温側から順に、-66.1°C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、9.6°Cにメチレン連鎖の結晶融解に起因する吸熱ピーク(*T_m*)、125.8°Cにソフトセグメント中に微分散したHDの融解吸熱ピークを、146.6°Cと198.1°CにHD融解吸熱ピーク(*T_{mh}*)を確認した。C₆₀添加系では、*T_g*はコントロールよりも低温側に1.5~3.4°Cシフトすると同時に、125.8°Cのピークが消失し、*T_{mh}*が高温側に大き

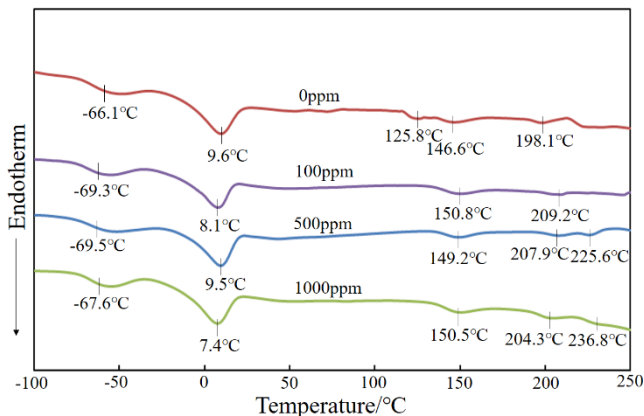


Fig.4 DSC Thermograms of C₆₀-TPU121 .

くシフトした。その*T_{mh}*を示す温度は、C₆₀の添加量が多いほど、高いことを認めた。また、7~10°CのPTMGに起因する*T_m*の面積が大きくなることから、C₆₀の添加量の増加によって、HDとSSの相分離が促進されていると考えられる。

Fig.5にC₆₀-TPU132系のDSCの結果を示す。そのコントロールをC₆₀-TPU121系と比較すると、*T_g*は-67.0°Cとほぼ同じであるが、*T_{mh}*は204.4°Cと約6°C高いことから、HSCが高いことに起因して、C₆₀-TPU121系より相分離が進行していると考えられる。C₆₀添加系では、C₆₀添加量の増加とともに8~13°Cの*T_m*のピーク面積が大きくなることおよび*T_{mh}*が高温側にシフトすることから、C₆₀-TPU121系と同様に相分離構造を形成していると言える。

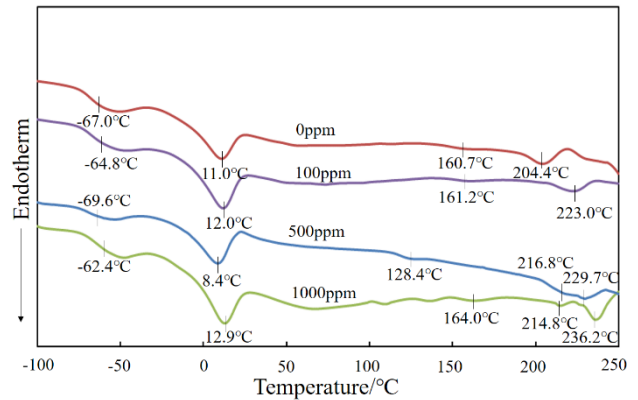


Fig.5 DSC Thermograms of C₆₀-TPU132.

(3) まとめ

C₆₀の添加量を変化させたPTMG/TODI系TPU複合物を溶解法により調製し、機械物性評価を行った結果、C₆₀-TPU121系では1000ppmで、C₆₀-TPU132系では500ppmと1000ppmで最も高い引張強度を示した。この様に、HSCによって最適なC₆₀添加量が存在することを認めた。

5. 本研究に関する発表

なし。