

# フラーレン(C<sub>60</sub>)存在下で合成した高ハードセグメント含有 熱可塑性ポリウレタンエラストマーの諸物性

[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

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(C<sub>60</sub>)を芳香族ジイソシアナートに予め溶解後に C<sub>60</sub>/TPU を合成する方法(溶解法)が挙げられる。溶解法で調製された C<sub>60</sub>/TPU は、通常の TPU 合成後に C<sub>60</sub> をロール混練で添加する方法(ロール法)で調製した同一組成の C<sub>60</sub>/TPU よりも、機械物性や耐熱性が優れていることを明らかにした。また、C<sub>60</sub>/TPU のハードドメイン(HD)の形成は、芳香族ジイソシアナートと C<sub>60</sub> の親和性に起因し、HD の凝集性が高い系ほど、機械物性が大きく向上することを認めた。そこで本研究では、ポリオールにポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)の中でも、分子量が高いことに起因して柔軟性に優れた PTMG4000 を、ジイソシアナートには HD の凝集性が比較的低い 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、鎖延長剤に 1,4-ブタンジオール(BD)を用いて、ハードセグメント量(HSC)の異なる C<sub>60</sub> 含有 TPU を溶解法で調製し、諸物性に与える HSC および C<sub>60</sub> 含有量の影響について検討した。その結果、C<sub>60</sub> 無添加 TPU に比べて、C<sub>60</sub> 含有 TPU(100ppm)は引張強度が増大したが、C<sub>60</sub> 含有量を更に 500ppm に増加させても引張強度の増大は認められなかった。

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

地球環境・エネルギー問題の解決のために、架橋ゴムから熱可塑性エラストマー(TPE)への代替検討が進められている。現在では、数多くの TPE が開発され、幅広い産業分野で使用されている。その中でも、TPU はスチレン系 TPE やオレフィン系 TPE と比較して、機械特性、耐摩耗性、低温柔軟性、耐油性などに優れるが、耐熱性が劣るという欠点を有するため、その欠点を改良する新技術の開発が急務である。その新たな技術として、HSC を増加させることにより強固な HD を形成させる手法および極少量で補強効果を発現するナノフィラーの添加などを挙げることができる。

## 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の役割を果たす 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)の化学構造を各種変更した 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、新規な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いる。現在は、ナノフィラーとして、主にフラーレン(C<sub>60</sub>)を検討中であるが、C<sub>60</sub> 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て HD の凝集を促し、数百 ppm 程度の極少量の添加量で機械物性等を増大させる効果を確認している。そこで本研究では、高い HSC であっても樹脂化することなく柔軟性を保持できるように、分子量の高い PTMG4000 を、また、C<sub>60</sub> における HD の凝集効果をより明確にするために、それ自身では凝集性が低い MDI を用

いて、HSCやC<sub>60</sub>がPUの諸物性に与える影響を検討した。

### 3. 研究の方法

#### (1) 原材料

本研究で使用した原材料を以下に示す。

##### ①ポリオール

・分子量 4000 のポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG4000)

##### ②ジイソシアネート

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)

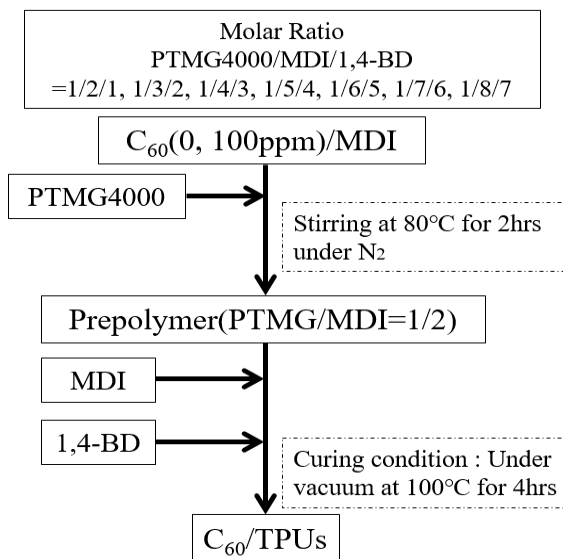
##### ③鎖延長剤

1,4-ブタンジオール(BD)

##### ④フラーレン(C<sub>60</sub>)

#### (2) C<sub>60</sub>/TPU の調製

C<sub>60</sub>/TPU の合成方法を Scheme1 に示す。本研究では、PU と C<sub>60</sub> との複合化には溶解法を用い、TPU のモル比を PTMG/MDI/BD=1/2/1、1/3/2、1/4/3、1/5/4、1/6/5、1/7/6、1/8/7 とし、プレポリマー法を用いたバルク重合で C<sub>60</sub>/TPU を調製した。C<sub>60</sub> の含有量は、PU に対して、0、100ppm を基本とし、モル比 1/6/5 系においては、C<sub>60</sub> の添加効果をより明確にするために、添加量の検討数を増やし 50、500ppm も実施した。調製した試料の略号は、TPU のモル比-C<sub>60</sub> の含有量の順で示した。一例として、TPU のモル比が 1/6/5 で、C<sub>60</sub> の含有量が 100ppm の試料は、165-100 とした。



Scheme1 Preparation of C<sub>60</sub>/TPUs.

#### (3) 評価

得られた C<sub>60</sub>/TPU を引張試験、示差走査熱量測定(DSC)等により評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 機械特性

Fig.1 に 132、154、176 系の C<sub>60</sub>/TPU の応力-ひずみ曲線を示す。HSCが増加するとともに、破断時応力が增大することおよびいずれの系も C<sub>60</sub> の添加により更に応力が高くなることを確認した。

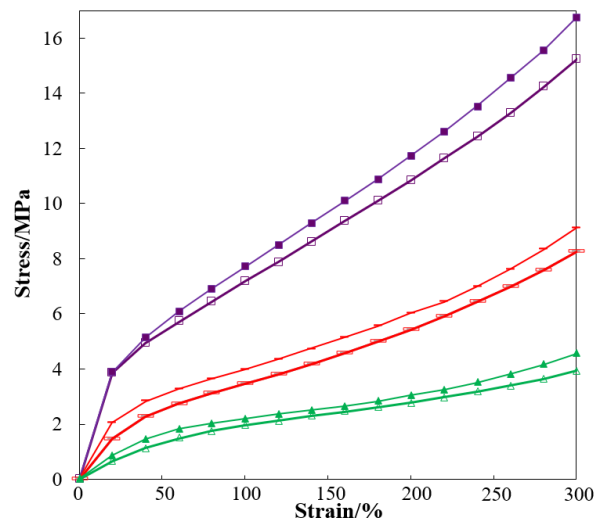


Fig.1 Stress-strain curves of various of C<sub>60</sub>/TPUs.

▲ 132-100      ▲ 154-100      ▲ 176-100  
 □ 132-0        □ 154-0        □ 176-0

次に、Fig.2 に 165 系において、C<sub>60</sub> の添加量を 50、100、500ppm と変化させた C<sub>60</sub>/TPU の応力-ひずみ曲線を示す。165-0 と比較して、165-50、165-100 の順に引張強度は増大

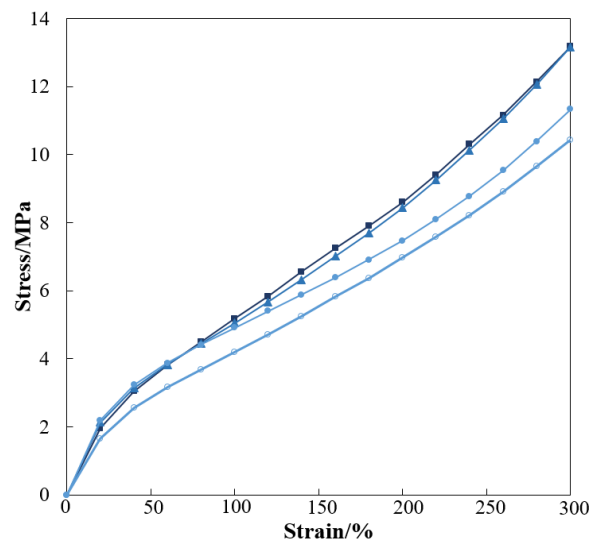


Fig.2 Stress-strain curves of C<sub>60</sub>/TPU165.

○ 165-0      ▲ 165-50      □ 165-100      ◆ 165-500

したが、165-500 では 165-100 と同等の値を示したため、HSC と C<sub>60</sub> の添加量の間で最適値が存在することを示唆した。

## (2) 示差走査熱量測定(DSC)

Fig.3 に 165、176、187 系の DSC 結果を示す。HSC の増加とともに、200°C 付近の HD 融解吸熱ピークが高温側へシフトしたと同時に、20~35°C の PTMG 融解吸熱ピークが大きくなった。C<sub>60</sub> の添加により、更に HD 融解吸熱ピークが高温側へシフトしたことから、HSC の増加および C<sub>60</sub> は、相分離構造の形成を促すと考えられる。

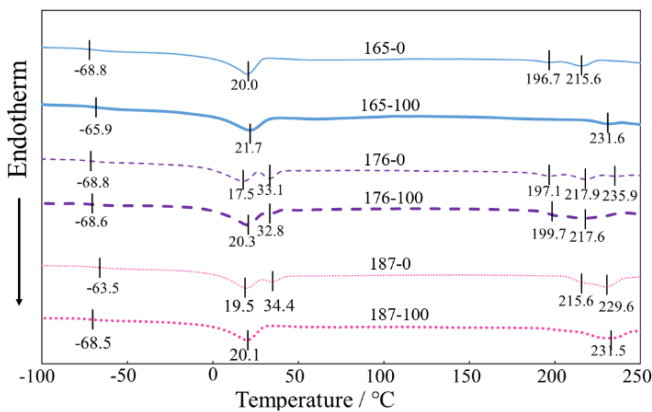


Fig.3 DSC thermograms of C<sub>60</sub>/TPUs (165,176,187).

Fig.4 に 165 系において、C<sub>60</sub> の添加量を変化させた試料の DSC 結果を示す。基本的に Fig.3 の結果と同じ傾向であるが、165-500 では、200~220°C の HD 融解吸熱ピークが 165-100 より低温側に現れたことから、C<sub>60</sub> の高添加により、相構造が変化したと考えられる。これは、前項の機械特性で述べた 165-500 が 165-100 と同等の引張強度に留まったことと関係していると考えられるため、他の分析方法で詳細に確認する必要がある。

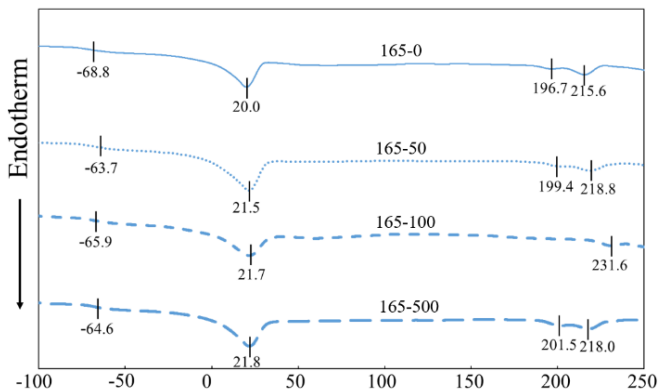


Fig.4 DSC thermograms of C<sub>60</sub>/TPU165.

## (4) まとめ

分子量の高い PTMG4000 と凝集性が低い MDI を用いて、溶解法で調製した C<sub>60</sub>/TPU の物性と C<sub>60</sub> の添加効果を検討した結果、一定量までの C<sub>60</sub> は機械物性を増大させることを認めた。しかし、C<sub>60</sub> が高添加量の系では、その効果が小さくなったことから、HSC と C<sub>60</sub> の添加量の間で密接な関係があると考えられる。今後は、動的機械分析 (DMA) や走査型プローブ顕微鏡観察 (SPM) を用いてモルフォロジーを精査し、これらの諸物性の結果と合わせて検討する予定である。

## 5. 本研究に関する発表

なし。