

フラーレン存在下で合成したポリイミド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、先に極少量のフラーレン(C₆₀)を芳香族ジイソシアナートに予め溶解後に C₆₀/TPU 複合物を合成する方法(溶解法)で調製した。これらは、通常の TPU 合成後に C₆₀ 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比の C₆₀/TPU 複合物よりも、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、C₆₀/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 C₆₀ との親和性に起因し、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、昨年度と同様にポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)2000、*o*-トリジンジイソシアナート(TODI)、1,4-ブタンジオール(BD)を主骨格とし、鎖延長剤 BD の一部にピロメリット酸二無水物(PMDA)を併用し、C₆₀ との親和性がより期待される芳香族イミド結合を 10%程度有する C₆₀ 含有ポリイミドウレタンエラストマー(TPIU)を溶解法で調製し、諸物性に与えるピロメリットイミド導入の影響について検討した結果、未導入系に比べて C₆₀ 添加量の増加とともに引張強度の大幅な増大および相分離構造中の HD サイズの微細化を認めた。

研究分野：有機材料化学、高分子工業化学

キーワード：ポリイミドウレタン、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、耐熱性が劣るといった欠点を有するため、市場では用途を制限される場合が生じている。そのため、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、より自己凝集性の高いジイソシアナートを用いることによって、強固な 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、より優れた TPU を創造するために、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。

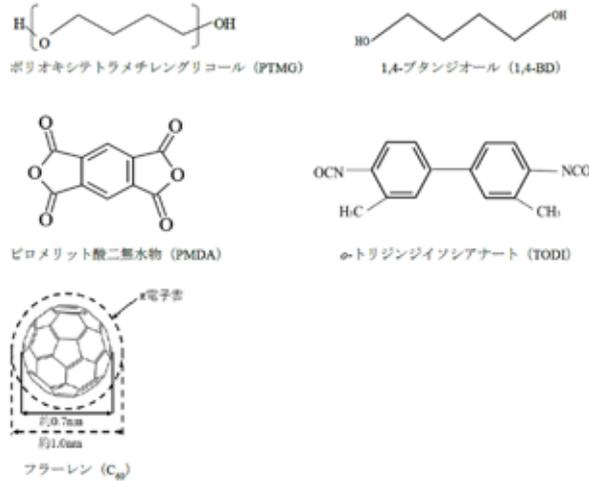
近年では、各種ナノフィラーが開発され、TPE との複合化研究も広く行われており、筆者らも TPU と各種ナノフィラーとの複合化研究を行ってきた。現在は、ナノフィラーとして、主にセルロースナノファイバー(CNF)およびフラーレン(C₆₀)を検討中であるが、C₆₀ は芳香族ジイソシアナートを用いた TPU の HS と親和性が高いことに起因し、HD の造核剤としての機能を示し、数百 ppm 程度の極少量の添加量で物性を増大する効果を確認している。さらに研究した結果、芳香族ジイソシアナートの中でも、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)よりも *o*-トリジンジイソシアナート (TODI)の方が、C₆₀ の物性向上効果が高いことを明らかにしている。そこで本研究では、C₆₀

に対する芳香族イミドの親和性がより高いと考えられることから、ピロメリット酸二無水物(PMDA)を用い、同組成のTPUに10%程度のピロメリットイミド結合を導入することで、諸物性に与える影響を検証するものである。

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。



(2) C₆₀/TPIU 複合物の調製

本研究においても、C₆₀ との複合化は溶解法を用い、TPIU のモル比を分子量 2000 の PTMG / TODI / 鎖延長剤 = 1 / 2 / 1、鎖延長剤のモル比を PMDA / BD = 0 / 10、1 / 9 とし、プレポリマー法を用いたバルク重合で C₆₀ / TPIU 複合物を調製した。C₆₀ の含有量は、0、100、1000ppm とした。C₆₀ / TPIU 複合物の合成方法を Scheme1 に、調製した試料の名称を Table1 に示す。

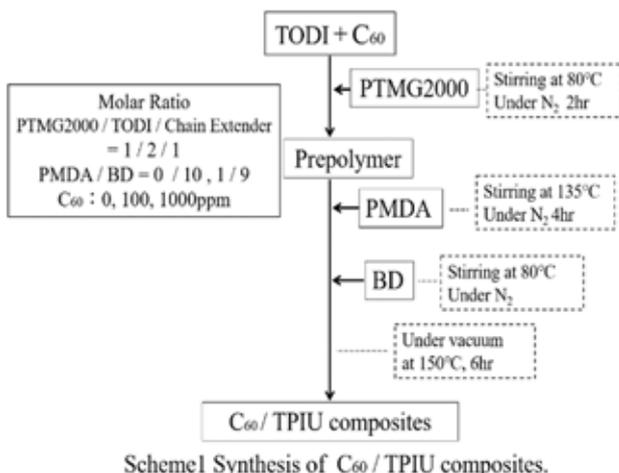


Table1 Nomenclature of C₆₀/TPIU composites.

Chain Extender Molar Ratio	C ₆₀ Concentration(ppm)	Sample name
PMDA / BD=0 / 10	0	PB010-0
	100	PB010-100
	1000	PB010-1000
PMDA / BD=1 / 9	0	PB19-0
	100	PB19-100
	1000	PB19-1000

(3) 評価

得られた C₆₀ / TPIU 複合物を引張試験、示差走査熱量測定(DSC)、走査型プローブ顕微鏡観察(SPM)により評価した。

4. 研究成果

(1) 機械特性

Fig.2 に C₆₀ / TPIU 複合物の応力-ひずみ曲線を示す。C₆₀ 未添加試料である PB010-0 と PB19-0 では、引張強度および伸びは、ほぼ同じ値を示したが、C₆₀ 添加系においては、PB19-100 では約 500%から、PB19-1000 では約 300%から応力の急な立ち上がりが見られ、C₆₀ の添加量の増加とともに大幅に引張強度が増大することを認めた。これは、PB19 系の化学構造中に導入した 10%程度の芳香族イミド結合と C₆₀ の併用による効果であると考えられる。

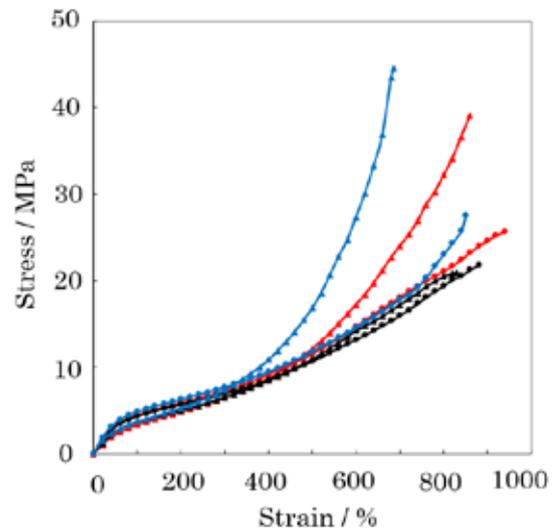


Fig.2 Stress-strain curves of C₆₀/TPIU composites.

● PB010-0 ● PB010-100 ● PB010-1000
▲ PB19-0 ▲ PB19-100 ▲ PB19-1000

(2) 示差走査熱量測定(DSC)

Fig.3 に C₆₀ / TPIU 複合物の DSC 測定の結果を示す。芳香族イミド結合を含まない系においては、PB010-0 で

は、ソフトセグメント(SS)中に微分散した HD の融解吸熱ピーク(T_{mh})を 128.9°Cに示すが、PB010-100、PB010-1000 では、C₆₀の添加量の増加とともに T_{mh}が大幅に高温側にシフトしていることおよび 10°C付近の PTMG のメチレン連鎖の再配列結晶化のブロードなピークの面積が増加していることから、C₆₀の添加量の増加により、相分離が促進されたと考えられる。一方、芳香族イミド結合を導入した系の T_{mh}は、C₆₀未添加の PB19-0 であっても、173.7°Cと高い値を示し、芳香族イミド結合の導入による HD の剛直化を示唆する結果を示した。C₆₀添加系では、その量の増加とともに、T_{mh}がより高温側にシフトし、PB19-1000 では 182.0°Cという非常に高い値を示した。また、PB010-100および PB010-1000に確認された 60~70°Cのピークが見られないことから、SS中に HSが分散した相が消失したと考えられる。このように、芳香族イミド結合の導入により、HDとSSの相分離がより進行したと考えられる。

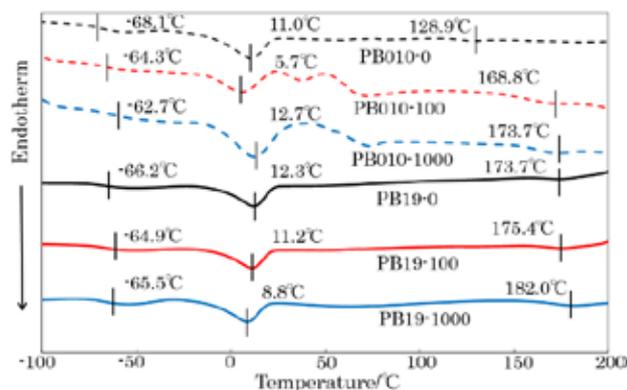


Fig.3 DSC Thermogram of C₆₀/TPIU composites.

(3) 走査型プローブ顕微鏡観察(SPM)

Fig.4にC₆₀/TPIU複合物のSPMによる観察結果を示す。図中の色の濃い部分がHDを、薄い部分がSSを示す。いずれの系も、棒状のHDを観察することができる。C₆₀未添加試料と比較すると、イミド結合を含むPB19-0の方がPB010-0よりもHDが微細化していることが分かる。また、C₆₀を1000ppm添加した系は、いずれもC₆₀未添加系よりもHDが微細化し、芳香族イミド結合を含むPB19-1000のHDは極めて微細であることを認めた。先の述べた引張強度およびHDの融解温度が高い系は、より微細化したHDを有することが示され、諸物性とモルフォロジーに密接な関連性があることを確認することができた。

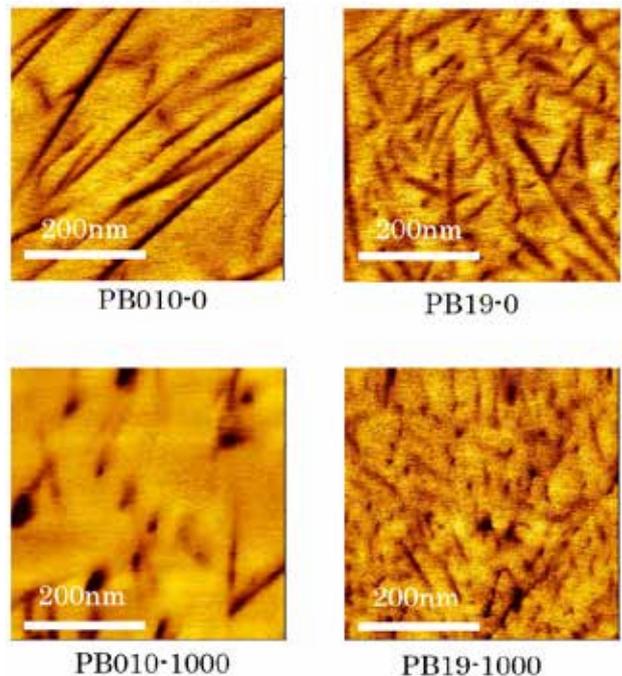


Fig.4 SPM images of C₆₀/TPIU composites.

(4) まとめ

PMDAを鎖延長剤の一部に用い、TPUに10%程度のピロメリットイミド結合を導入したTPIUとC₆₀の複合物の諸物性を測定した結果、従来のC₆₀/TPUに比べ大幅に引張強度が増大することを確認した。DSC測定結果からC₆₀/TPIU複合物のHD融解温度の高温側へのシフトおよびSPM観察結果からは、TODI/BD特有の棒状HDの微細化が芳香族イミド結合導入により起こり、さらにC₆₀の添加により極めて微細なHDを有する相分離構造となり、引張強度の増大を支持する結果となった。今後は、さらにピロメリットイミド結合を増量した系を検討するとともに他の芳香族イミドにおいても同様の導入効果が見られるかを検証していきたいと考える。

5. 本研究に関する発表

なし。