

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14689

研究課題名（和文）可逆的に物理架橋 - 化学架橋変換が可能な新規熱可塑性ポリウレタンの開発

研究課題名（英文）Development of a thermoplastic polyurethane that can reversibly switch between physical and chemical crosslinking

研究代表者

伊藤 祥太郎（Ito, Shotaro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：00783979

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、成形性に優れリサイクルが可能な熱可塑性エラストマーに対し、可逆的に架橋・解架橋する官能基を導入し、化学架橋に基づく高耐久性を付与したエラストマーを開発することを目的とした。架橋・解架橋部位として、光二量化反応する、1,4-フェニレンジアクリル酸エステル、9,10-ビス（アルコキシ）アントラセン、9-アントラセンメタノール誘導体を検討したところ、9-アントラセンメタノール誘導体が、ポリマーが熱分解しない200℃までに解架橋することが分かった。この官能基を導入したポリウレタンは、光照射によって液体状態からゴム状へ変化し、150℃の加熱によりアントラセン二量体が解架橋することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱可塑性エラストマー（TPE）は、成形が可能で生産性に優れ、再熔融による材料リサイクルが可能な低環境負荷材料である。しかし、物理架橋の本質的な性質ゆえ、TPEは高温での物性低下が大きく、化学架橋エラストマーと比較して耐久性が劣ることが課題となっている。本研究では、9-アントラセンカルボン酸エステルによる光架橋部位をTPEに導入し、紫外光照射による化学架橋させることで、架橋密度が上がり、弾性が向上することが分かった。さらに、150℃以上の加熱により、化学架橋部位が一部解架橋することを示した。したがって、化学架橋部位導入による物性向上や解架橋による成形性の再生などの可能性を示せた。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research was to develop a thermoplastic elastomer with high durability based on chemical crosslinking by introducing functional groups that reversibly crosslink and uncross-link thermoplastic elastomers. Focusing on photodimerization reactions as crosslinking and uncross-linking sites, we investigated 1,4-phenylenediacrylic acid ester, 9,10-bis(alkoxy)anthracene, and 9-anthracenecarboxylic acid ester, and found that 9-anthracenecarboxylic acid ester uncross-linked up to 200 °C, at which point the polymer did not thermally decompose. It was found that polyurethane with this functional group changes from a liquid state to a rubbery state when exposed to UV light, and that anthracene dimers are uncross-linked when heated to 150 °C.

研究分野：高分子合成

キーワード：熱可塑性エラストマー ポリウレタン 架橋・解架橋 光二量化

## 1．研究開始当初の背景

室温以下のガラス転移温度を有する柔軟なソフトセグメントと、可逆な物理架橋点として働くガラス・結晶状態のハードセグメントからなる熱可塑性エラストマー（TPE）は、成形が可能で生産性に優れ、再溶解による材料リサイクルが可能な低環境負荷材料である。しかし、物理架橋の本質的な性質ゆえ、TPE は高温での物性低下が大きく、化学架橋エラストマーと比較して耐久性が劣ることが課題となっている。一方、化学架橋エラストマーは高耐熱、高耐久性であるが、非可逆な架橋であるがゆえに再成形性、すなわち材料リサイクルに難があった。

これに対して近年、化学架橋を有しながら成形が可能な樹脂・エラストマーとして、“ vitrimer ” が注目されている。<sup>1)</sup> Vitrimer は、エステル交換反応などに基づく化学架橋点の交換が成形温度で起こり、材料の粘度が低下するため、成形が可能である。そのため、化学架橋本来の耐久性を有し、成形が可能な新規材料として期待されている。しかし、現時点では、成形温度で化学架橋点の交換を可能とするために、触媒添加や過剰の反応物の導入（エステル交換反応ではアルコールやカルボン酸）が必要で、既存の化学架橋樹脂・エラストマーと同等の耐久性を発揮させるには至っていない。したがって、化学架橋に基づく高耐久性と、熱可塑性に基づく高生産性・リサイクル性という相反する性質を兼ね備えた材料を実現する新たな分子設計指針を構築することは学術的にも産業的にも意義があると考えられる。

## 2．研究の目的

本研究では、熱可塑性ポリウレタン（TPU）のハードセグメントに光照射による化学架橋・加熱による解離が可能な光応答性色素を探索し、これを導入した材料を合成する。TPU の成形後に光架橋を行うことで、化学架橋エラストマーへと変化し、化学架橋に基づく高耐久性を示すことが期待される。また、成形温度（約 200 ）で熱的に解離するような光架橋部位を用いることで熱可塑性に戻り、TPU と同様に再成形が可能になると考えられる。

## 3．研究の方法

ポリウレタン中に導入する光二量化部位は、熱可塑性ポリウレタンの原料となる、ポリオール、ジイソシアネート、低分子ジオールのうち、低分子ジオールとして導入することとした。したがって、ヒドロキシ基を 2 つもつ光応答部位の合成が必要である。光応答部位は、これまでに光二量化することが報告されている、1,4-フェニレンジアクリル酸エステル、9,10-ビス（6-ヒドロキシヘキサノロキシ）アントラセン、9-アントラセンメタノール誘導体を検討した。

## 4．研究成果

まず光応答部位の検討を行った。図 1(a)に示す、1,4-フェニレンジアクリル酸は有機溶媒に難溶性であったため、溶媒に N-メチル-2-ピロリドンを用い、1,4-ブタンジオールを重縮合させることによって、クロロホルムに可溶なオリゴマーを合成した。このオリゴマーは、365nm の紫外光照射を行うと、アクリル基の二重結合に由来するピークが消失し、光架橋が進行したことを赤外分光法（FT-IR）により確認した。この架橋物を 200 に加熱すると、FT-IR ではアクリル基の再生が確認できず、オリゴマーが黄変したため、加熱によりオリゴマーの変性や分解が進行したと推測した。

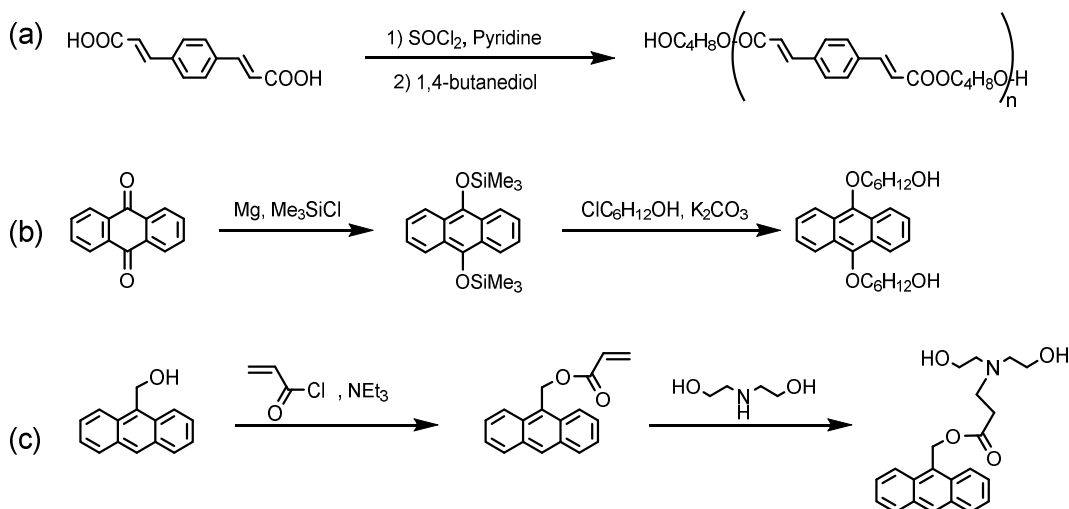


図 1. 光応答部位の合成 (a) 1,4-フェニレンジアクリル酸誘導体、(b) 9,10-ビス(6-ヒドロキシヘキサノロキシ)アントラセン、(c) 9-アントラセンメタノール誘導体

そのため、次の光応答部位の候補として、9,10-ビス(6-ヒドロキシヘキサノロキシ)アントラセンを検討した。この化合物は、図 1(b)に従って合成した。生成物の合成は、核磁気共鳴分光法 ( $^1\text{H}$  NMR) と質量分析法により確認した。この生成物を空気下で静置すると、徐々に原料のアントラキノンが生成することが分かり、不安定な化合物であることが判明した。

最終的に、ジオールの側鎖にアントラセンを有する誘導体 (図 1(c)) を 9-アントラセンメタノールから合成し、安定であることを確認したうえで、ポリウレタンの低分子ジオールとして用いた。

次に、図 2 に従ってポリウレタンを合成した。数平均分子量  $M_n=2000$  のポリカプロラクトンジオール (PCL, 5g, 2.5mmol) に対し、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI, 1.28g, 5.13mmol) を反応させてプレポリマーを作り、N,N-ジメチルホルムアミドに溶かしたアントラセン含有ジオール (0.856g, 2.33mmol) を加え、メタノールへの再沈殿によりポリマーを回収した。得られたポリマー (5.42g) は粘度の高い液状であり、淡黄色を呈した。 $^1\text{H}$  NMR により、アントラセン部位、PCL、MDI がポリマーに導入されていることを確認した。また、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により、数平均分子量  $M_n=14800$ 、分子量分布  $M_w/M_n=1.81$  のポリウレタンが得られたことを確認した。

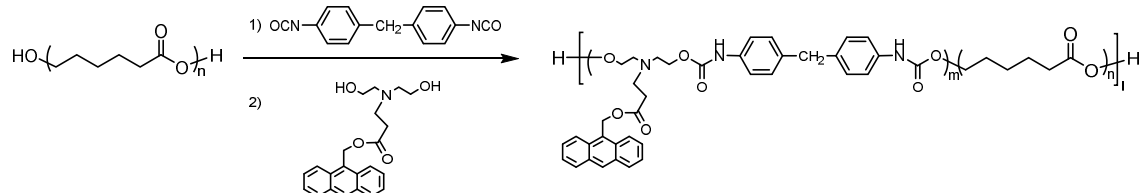


図 2. アントラセン含有ポリウレタンの合成

溶媒キャストしたウレタンポリマーの紫外可視分光法 (UV-vis) により、アントラセン構造に由来する 310~400nm の吸収ピークが確認された。このポリマー薄膜に対し、365nm の UV ライト ( $30 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を照射すると、アントラセンの吸収ピークが減少し、5 分でほとんど消失した。続けて、150 で加熱を 1 分行くと、アントラセンの吸収ピークが半分程度まで回復した。以上より、アントラセンの架橋と、部分的な解架橋を確認した。完全な解架橋が進行しなかったもの

の、部分的に解架橋が進行することで、熱可塑性エラストマーの再成形性が回復する可能性が認められた。

アントラセン含有ポリウレタンの応用例の一つとして、光応答性に基づく接着力の変化を調べた。上記のポリマーをそのまま接着剤として用い、2枚のガラス基板による単純重ね合わせ接手（接着面積 5mm×15mm）を作成した。まず、130℃のホットプレートに載せたガラス基板上でポリマーを熔融させ、重ね合わせたのち冷却することで、2枚のガラス基板を接着した。せん断接着力は 0.14MPa を示した。次に、同様に接着した試験片に対し、365nm の紫外光を照射強度 100mW/cm<sup>2</sup> で 10 分間照射した。この試験片は、2.61MPa の強度を示した。次に、上記の通り紫外線照射した試験片の接合部をヒートガンでガラス表面の温度が約 150℃になるまで加熱した（加熱時間は約 30 秒加熱）。放冷した試験片は、接着力が 2.50MPa であった。ここで接着面を取り外した試験片について、再度加熱して張り合わせ、紫外光照射して作製した試験片は 4.68MPa の接着強度を示した。ポリマー単体で確認したように、紫外光照射によってアントラセンが架橋することで、ポリマーが液体状態から固体ゴム状へ変化したことで接着力が向上したと考えられる。また、150℃の加熱による接着強度の顕著な低下は見られなかった。解架橋が完全進行しないことが原因の一つと考えられる。取り外した試験片は再接着可能で、初期の接着強度の約 2 倍を示し、再利用可能な接着剤として取り扱えると考えられる。

#### 文献

- 1) V. Schenk, K. Labastie, M. Destarac, P. Olivier, and M. Guerre, *Mater. Adv.* **2022**, *3*, 8012-8029.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 伊藤 祥太郎	4. 巻 57
2. 論文標題 アゾ化合物の光固液相転移と可逆接着剤への応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 370-357
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 伊藤 祥太郎
2. 発表標題 アゾベンゼン含有ポリマーの固液相転移現象を利用した可逆接着剤の開発
3. 学会等名 第70回高分子年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 伊藤 祥太郎、秋山 陽久
2. 発表標題 アゾポリマーの固液相転移に基づく光応答性可逆接着剤
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------