

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 29 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410138

研究課題名(和文) 架橋高分子内に存在する不均一構造の直接観察

研究課題名(英文) Direct observation of inhomogeneous structure in cross-linked polymers

研究代表者

小椎尾 謙 (Kojio, Ken)

九州大学・先端物質化学研究所・准教授

研究者番号：20346935

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：架橋高分子は、高分子材料の中でも独特な性質を有しており、他の高分子では代替が不可能な特定の用途を担っている。しかしながら、架橋高分子が形成する網目鎖構造と各種物性の関係は未解明な部分も多い。架橋高分子内で形成されている不均一構造を原子間力顕微鏡観察に基づき直接観察した結果、網目鎖密度の相違に基づく不均一構造が観察された。

研究成果の概要(英文)：Cross-linked polymers have intrinsic properties which can not be replaced by another polymer. However, there are many open-questions on relationship between a network structure and various properties. An inhomogeneous structure formed in cross-linked polymers was directly observed by atomic force microscopy. The inhomogeneous structure due to difference in cross-linking density was detected.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：架橋高分子 化学架橋 物理架橋 ポリウレタン 原子間力顕微鏡 小角X線散乱

### 1. 研究開始当初の背景

架橋高分子は、制震材、弾性材料、吸水材料、生医学材料、電子材料、塗料、接着剤など幅広い用途に用いられており、われわれの生活に必要な不可欠な材料である。この架橋高分子は、化学架橋からなる網目構造を有しており、この構造に由来して、膨潤特性、ゴム弾性、高い耐熱性などを示す。一般に、架橋高分子の架橋点間分子量が大きいと膨潤特性や伸縮性(ガラス転移温度が使用温度よりも低い必要もある)を示し、架橋点間分子量が小さいと様々な外場に対して安定性に優れた材料となる。前者はウレタン樹脂、後者はエポキシ樹脂が代表である。いずれの架橋高分子においても、当然ながら用途に応じて物性を制御する必要がある。代表的な物性の制御因子としては、

1. 架橋点間の分子鎖の分子運動性
2. ダングリング鎖の導入
3. 架橋点間分子量(架橋密度)の変化

などが挙げられる。しかしながら、実際は、架橋高分子の網目構造には特有の不均一性が存在しており、このことが物性制御の妨げになる。この網目構造の不均一性について、これまで散乱技術により評価されているものの、直接観察された例は皆無である。学術的な真理の究明の観点に加えて、実用的な観点からも、架橋高分子の網目構造の不均一性の可視化は極めて重要である。

### 2. 研究の目的

以上のような状況を鑑み、本研究では、架橋高分子の網目の不均一構造を顕微鏡により直接観察するとともに、放射光 X 線散乱により相補的に構造評価を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、化学架橋のみおよび化学架橋と物理架橋が共存した架橋高分子を調製した。化学架橋のみからなるポリウレタンは、ポリ(オキシプロピレン)グリコール(分子量

1000 および 8000 の混合物で分子量 1000 の成分が 30 および 70% であるものをそれぞれ 37 および 73 と示す。)およびリジントリイソシアネート(LTI)を用いて合成した。また、化学架橋と物理架橋が共存した架橋高分子として、ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール、1,4-ヘキサメチレンジシソシアネート(1,4-H<sub>6</sub>XDI)およびブタンジオールおよび1,1,1-トリメチロールプロパンを用いて合成した。比較試料として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を用いたものも調製した。

得られた試料について、インターミッテントモード AFM 観察および大型放射光施設(SPring-8)において小角 X 線散乱測定を行い網目構造を評価した。

### 4. 研究成果

図 1 は、PPG73-LTI および PPG37-LTI の AFM 像位相像である。像中、暗い相は位相差

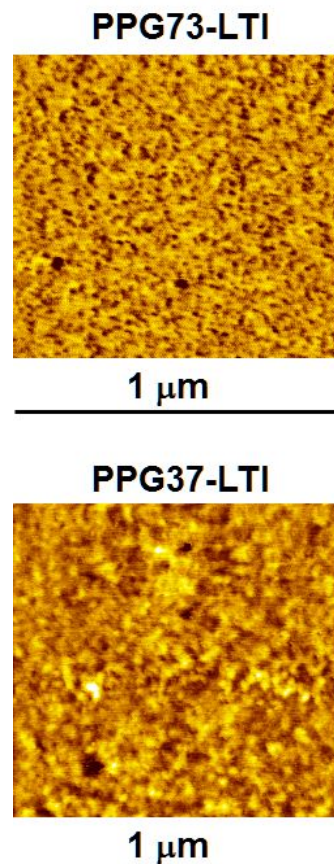


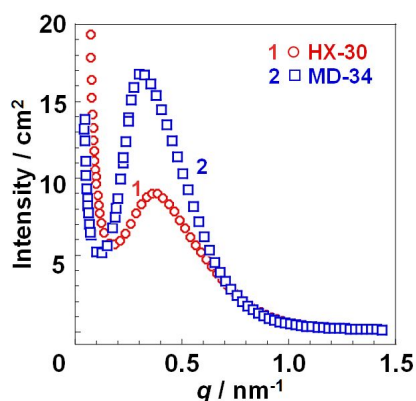
図 1 PPG73-LTI および PPG37-LTI の AFM 位相像

が小さい相に相当する。PPG73-LTI において、暗い相は孤立相として観察されたのに対し、PPG37-LTI ではやや連続相に近い状態で観察された。PPG73-LTI 中には反応性が高い分子量 1000 の PPG が 70%存在するため、架橋密度が高い相が形成されたと考えられる。AFM による直接観察により、化学架橋高分子における不均一相が存在することが明らかとなった。

図 2 は、1,4-H<sub>6</sub>XDI を用いた PUE の小角散乱およびそれより得られた相分離度および界面粗さである。汎用で広く使用されている MDI を用いて合成した PUE と比較して、1,4-H<sub>6</sub>XDI を用いた PUE では以下の特長を有することが明らかになった。

1. ハードセグメントの凝集力が強く、よく結晶化した構造を形成すること
2. ミクロ相分離度がハードセグメント含有量が低くてもやや高く、界面厚が小さいこと(図 2 参照)

今後、この試料について顕微鏡による直接観察を行い、散乱による構造評価と直接観察の結果の相関を解明する。



	Degree of overall microphase separation $\Delta\eta^2 / \Delta\eta_c^2$	Boundary diffuseness $\Delta\eta^2 / \Delta\eta_c^2 - 1$	Diffuse-microphase boundary thickness, Linear, E / nm
HX-30	0.39	1.77	2.09
MD-34	0.38	1.83	2.61

図 2 1,4-H<sub>6</sub>XDI および MDI を用いた PUE の SAXS プロファイルおよび 3 次元自己相関関数解析に基づき解析した相分離度および界面粗さ

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Nozaki, S.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Kojio, K.; Takahara, A. “Effect of Chain Architecture of Polyol with Secondary Hydroxyl Group on Aggregation Structure and Mechanical Properties of Polyurethane Elastomer”, *Polymer*, **116**, 423-428 (2017). DOI: 10.1016/j.polymer.2017.03.031 (査読あり)
2. Nozaki, S.; Masuda, S.; Kamitani, K.; Kojio, K.; Takahara, A.; Kuwamura, G.; Hasegawa, D.; Moorthi, K.; Mita, K., Yamasaki, S. “Superior properties of polyurethane elastomers synthesized with aliphatic diisocyanate bearing a symmetric structure”, *Macromolecules*, **50**, 1008-1015 (2017). DOI: 10.1021/acs.macromol.6b02044 (査読あり)

〔学会発表〕(計 2 件)

1. 小椎尾 謙, 野崎 修平, 高原 淳, 三田 一樹, 山崎 聡; 対称構造を有するジイソシアネートを基材としたポリウレタンエラストマーの伸長過程における凝集構造評価、第 30 回放射光学会年次大会、神戸、神戸芸術センター、平成 29 年 1 月 8 日
2. K. Kojio, S. Masuda, S. Nozaki, A. Takahara, K. Mita, S. Yamasaki; Specific molecular aggregation structure and mechanical properties of novel cycloaliphatic diisocyanate-based polyurethane elastomer, International Polymer Conference (IPC) 2016, 平成 28 年 12 月 18 日, 福岡国際会議場

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

○取得状況(計 0件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

九州大学・先導物質化学研究所・准教授

小椎尾 謙 (KOJIO, Ken)

研究者番号：20346935

### (2)研究分担者

該当なし

### (3)連携研究者

該当なし