

平成21年 3 月 30 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19750185

研究課題名（和文） 光解架橋性ポリウレタンの合成とその物性評価

研究課題名（英文） Synthesis and Physical Property of Photo-decrosslink Polyurethane

研究代表者

本九町 卓 (MOTOKUCHO SUGURU)

長崎大学・工学部・助教

研究者番号：70404241

研究成果の概要：

光開裂性官能基を有する新規な架橋剤として多官能ジチオカーバメート誘導体（TUT）を合成した。TUTを用いてプレポリマー法により架橋ポリウレタンの合成を行ない白色固体を得た。得られた白色個体は、種々の溶媒に不溶であることから架橋ポリウレタン（CPU）であることが分かった。光解架橋による塑性変形について検討するために、ひずみをかけた状態で光照射を行いその応力の変化について検討したところ光照射により応力が低下したことから、架橋高分子の塑性変形を実現した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成19年度	1,900,000		1,900,000
平成20年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,100,000	360,000	3,460,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学

キーワード：高分子材料創製

## 1. 研究開始当初の背景

ここ数年、環境問題に関する配慮が強かうたわれるようになり、近年の材料研究では、高機能化、高性能化に加え、リサイクル化が非常に大きな問題となっている。高分子材料の研究領域においても、その重要性は非常に高く、廃材そのものを利用するマテリアルリサイクルや化学処理によって廃材を原料に戻すケミカルリサイクルといったリユースタイプのリサイクル法を念頭に材料開発が進められるようになっている。

高分子材料は我々の身の回りに数多く存在し、特に高い力学的、熱的物性を有する架橋高分子は、応用範囲が多岐にわたる。現在、架橋高分子はさまざまな形で利用されているが、繰返し応力に対する疲労や、基材に生じるクラックなどの劣化の補修が困難で使用後は再利用されることはほとんど無く、燃料として焼却されてい

るのが現状である。したがって、架橋高分子のリサイクルは、資源保護及び環境保護において非常に重要な課題となっている。架橋高分子のリサイクルが困難であるのは、安定で不可逆的な共有結合による架橋が形成されており、不溶不融で成形性が低いためである。

共有結合を基盤とする化学架橋高分子を成形するためには、結合の化学的切断を行う必要があり、実際に熱および化学的処理による架橋部位の結合の開裂や解重合が報告されている。しかしながら、これらの報告では、主鎖、あるいは架橋部位の崩壊を主としており、崩壊した官能基からでは、再架橋は困難で反応後に高分子の力学物性が大きく低下してしまう。以上のような背景から架橋高分子において、架橋点の解離（解架橋）だけでなく、再形成（再架橋）を意識した分子設計を行えば、架橋高分子の成形性の付与と、力学物性を保持することが可能

となると考えられる。

## 2. 研究の目的

### (1) 成形可能な架橋高分子の合成

本申請で提案する架橋剤の分子設計の指針は、架橋剤がチオエステル構造を有していることである。これにより、光によって架橋高分子の架橋点の解架橋と再架橋を制御することができる。このような光により架橋点と解架橋させた状態で再成形した後、再架橋することで元の物性を維持できる光可塑性架橋高分子という材料分野を開拓する。

### (2) 可塑性架橋高分子の物性評価

本申請で提案する光可塑性高分子は、解架橋と再架橋する反応点を架橋点に有するため、解・再架橋による変形後も物性が低下しないことが期待される。この光可塑性架橋高分子の塑性発現および塑性変形前後の力学物性・熱物性といったマクロな視野での性質のみならず、凝集構造・分子運動性などミクロ構造の変化まで評価する。これにより、可塑性架橋高分子が真にリサイクル材料として機能することを明らかとする。

## 3. 研究の方法

チオエステル誘導体は、原料の試薬の種類が多く、穏和な条件で合成できるため幅広い分子設計が可能である。特にチオウレタン基は、有機合成、高分子合成の分野では、優れた光開裂によるラジカル発生基であり、アミンとハロゲン化アルキルと二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)を原料として容易に誘導可能な官能基である。よって本申請では、架橋高分子を合成するために、光開裂性官能基(チオウレタン基)を有する新規な架橋剤として多官能チオウレタン誘導体(TUT)を設計し合成する。TUTは、ヒドロキシエチルハロゲン化アセテートとジエタノールアミンと二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)を原料として用いることで合成した。

高分子材料の中でも応用範囲の広いポリウレタンをターゲットとして架橋ポリウレタン(CPU)を合成し、光により可塑性を発現することを明らかとする。このためにジイソシアナートとポリマーグリコールの反応により両末端にイソシアナート基を有するプレポリマーを合成し、これにTUTを架橋剤として加え反応させることでCPUを合成し、CPUの光可塑性について検討した。

## 4. 研究成果

光開裂性官能基を有する新規な架橋剤として多官能ジチオカーバメート誘導体(TUT)を合成した。

TUTを用いてプレポリマー法により架橋ポリウレタンの合成を行なった。原料には、ポリプロピレングリコール(PPG)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)を用いて両末端イ

ソシアネートのポリマーグリコールを調整し、これにTUTを加えて80℃に加熱し弾性のある白色固体を得た。得られた白色個体は、種々の溶媒に不溶であることから架橋ポリウレタン(CPU)であることが分かった。CPUは、示差走査熱量(DSC)測定の結果、ガラス転移温度が原料のPPGよりも高温へ上昇したことから架橋反応によって分子運動性が抑制されたと考えられる。力学物性、動的粘弾性測定の結果から、得られたCPUは、エラストマーであることが明らかとなった。光解架橋による塑性変形について検討するために、ひずみをかけた状態で光照射を行いその応力の変化について検討したところ光照射により応力が低下した。このような現象が見られる高分子は報告されておらず、これまで不可能であった架橋高分子の塑性変形を実現した点で極めて新規性の高い材料の創製に成功した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) Teerin Kongpun, Suguru Motokuchō, Ken Kojio, and Mutsuhisa Furukawa, *The Journal of Adhesion society*, 44(9) 333-340, **2008**, 有
- 2) Atsushi Sudo, Suguru Motokuchō, Takeshi Endo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 46(7) 2588-2592, **2008**, 有

[学会発表] (計 3 件)

- 1) ポリウレタンゲルの架橋度が表面分子運動性に与える影響, 松村 隼, 緒佐島健史, 本九町卓, 小椎尾 謙, 古川睦久 日本ゴム協会 2008 年年次大会研究発表講演会 (2008-05) 東京
- 2) ヌレート構造が架橋ポリウレタンの凝集構造に与える影響, 西口 浩二, 本九町卓, 小椎尾 謙, 古川 睦久 2008 年日本化学会西日本大会 (2008-11) 長崎
- 3) 多官能性イソシアヌレートを用いた架橋ポリウレタンの凝集構造, 西口 浩二, 本九町卓, 小椎尾 謙, 古川 睦久 第 20 回エラストマー 討論会 (2008-12) 名古屋

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

本九町 卓 (MOTOKUCHO SUGURU)  
長崎大学・工学部・助教