

“加熱不要” 熱可塑性ポリウレタンの光溶融成形技術の確立

信川省吾¹・高坂泰弘^{2,3}

¹名古屋工業大学 大学院工学研究科 〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

²信州大学 繊維学部 〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

³信州大学先端材料研究所 〒386-8567 長野県上田市常田 3-15-1

1. はじめに

エラストマー材料の一つであるポリウレタン (PU) はシーリング材、スポーツ用品などの様々な用途に用いられている。特に化学架橋を持たない熱可塑性 PU (TPU) は加熱による再成形が可能であり、環境に配慮した循環型資源として注目されている。

TPU は物理架橋点を担うハードセグメント (HS) と、弾性を担うソフトセグメント (SS) からなり、ゴムのような性質を示す。Fig.1 (左) のように、一般的な TPU の物理架橋 (HS) は 200 °C 付近まで加熱すると崩壊し、冷却すると再形成される。このプロセスで TPU の溶融成形が行われるが、熱エネルギーを利用しているため、環境負荷がゼロとは言い切れない。そこで、加熱せずに物理架橋の崩壊と再形成を可能とする、新たな溶融成形技術が求められる。

我々はこれまでに、ポリカーボネート (PC) などガラス状高分子にアゾベンゼンを添加し、紫外 (UV) 光を照射することで、ガラス転移温度 (T_g) の低下に成功している¹⁾。この T_g の低下は、UV 光によるアゾベンゼンの *trans*→*cis* 異性化に伴う膨張力²⁾により、高分子鎖間の相互作用が弱まったためであることが明らかになっている。すなわち、アゾベンゼンの光異性化が PU の HS の物理架橋構造を弱めることができれば、加熱なしで溶融する可能性がある (Fig.1 (右))。しかしながら、HS や SS にアゾベンゼンを化学導入する場合、実用化に向けて新たに試料を合成する必要がある。そこで本研究では、より試料調製が簡便になるように、種々のアゾベンゼン誘導体を PU にブレンドし、UV 光による溶融化を検討した。なお本研究では、光溶融性の有無については、ガラスを用いた光接着実験により評価している。

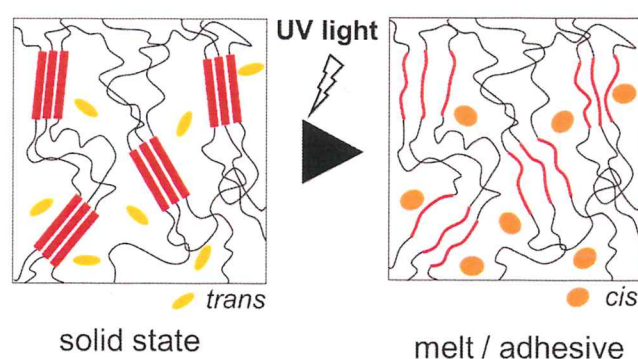


Fig.1 Dissociation of hard segment (HS) in polyurethane (PU) containing azobenzene by UV light irradiation.

2. 実験方法

2.1 試料

本研究で用いる熱可塑性ポリウレタン (PU) は、メチレンジフェニル 4,4' -ジイソシアナート (MDI) とポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTMG, $M_n=2,000$)、鎖延長剤としてブタンジオール (1,4-BD) を重縮合させることで合成した。PU の重量平均分子量と数平均分子量 (M_w , M_n) はそれぞれ 1.82×10^4 、 1.22×10^4 である (ポリスチレン換算分子量)。アゾベンゼン誘導体 (Fig.2) として、アゾベンゼン (AB)、ヒドロキシアゾベンゼン

(HAB)、ジヒドロキシアゾベンゼン (DHAB) の 3 種類を用い、それぞれ 10 wt%の重量濃度で PU とテトラヒドロフラン (THF) 溶液中で混合し、溶液キャスト法によりフィルム状試料を作成した。得られたフィルムはいずれも透明であり、アゾベンゼンは均一に相溶していると考えられる (Fig.3)。なお、アゾベンゼン誘導体を含む場合は赤色に着色している。

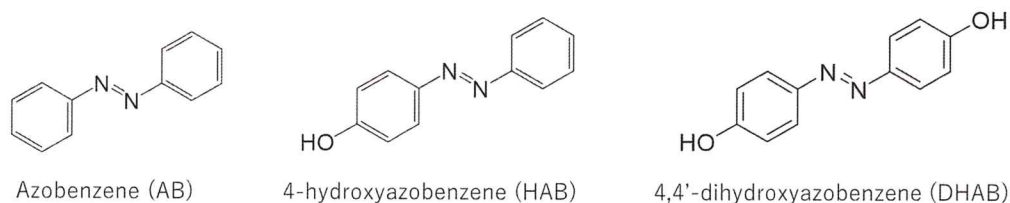


Fig.2 Azobenzene derivatives used in this study.

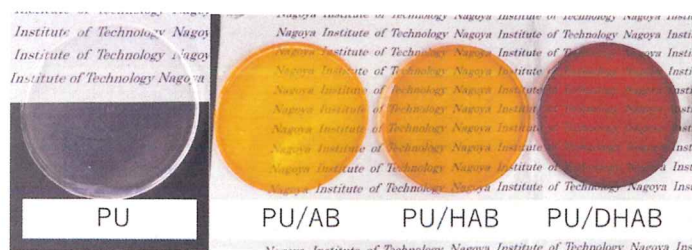


Fig.3 Transparency and color for PU and PU/azobenzene derivative blend films.

2.2 実験方法

UV 光照射時のアゾベンゼンの光異性化 ($\text{trans} \rightarrow \text{cis}$) は、THF 溶液に UV 光を照射した前後の可視紫外吸収スペクトル変化から確認した。PU および PU ブレンドの熱特性の変化を調べるため、示差走査熱量測定 (DSC) と動的粘弾性測定 (DMA) を実施した。PU の光溶解性の確認は、カバーガラスを用いた接着温度を比較することで実施した (Fig.4)。各 TPU をカバーガラスの間に挟み、UV 光を照射しながら昇温させ、100 g のおもりで押さえた後の試料を観察することにより、UV 光照射の有無での溶融温度を評価した。接着した試料について、引張試験機を用いた剥離試験を行い、荷重-変位曲線から評価した剥離エネルギーを比較した。

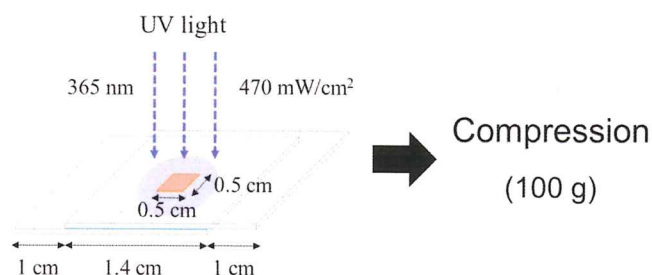


Fig.4 UV light induced adhesion test for PU/azobenzene blends.

3. 結果と考察

3.1 光異性化

各アゾベンゼンの THF 溶液に UV 光 (365 nm) を 3 分間照射し、光異性化 ($\text{trans} \rightarrow \text{cis}$) を可視紫外吸収スペクトルから確認した。その結果を、Fig.5 に示す。アゾベンゼン (AB) については図は省略している。図より、HAB では、UV 光照射後に 350 nm 付近の trans 体の極大吸収ピークが大きく減少し、450 nm 付近の cis 体の吸収ピークが増大していることから、 $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ 異性化が確認できる。一方、DHAB については、 trans 体の吸収ピークの低下はわずかであり、 $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ 異性化はほとんど生じていないと考えられる。これは、2つのフェニレン基の p 位

に電子供与性のヒドロキシ基が結合することで、trans 体の構造安定化が生じたためと考えられるが、詳細なメカニズムは明らかではない。なお、この結果は PU 中でも同様であると考え、以降の実験結果を考察する。

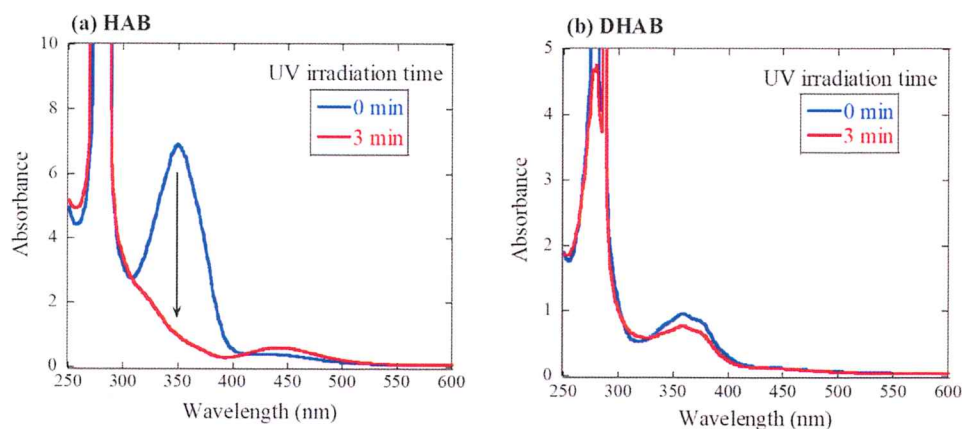
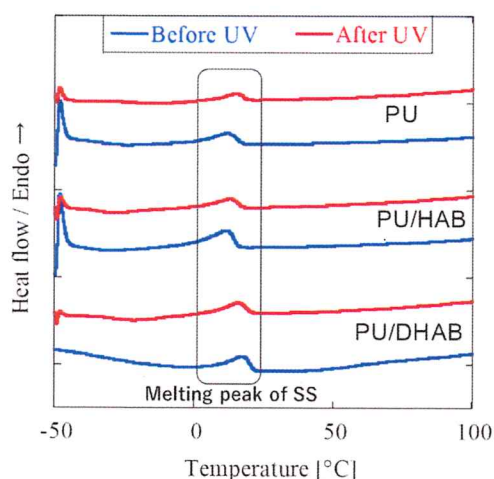


Fig.5 UV-visible absorption spectra for (a) HAB and (b) DHAB in THF solution before / after UV light irradiation.

3.2 熱特性, 力学特性

UV 光照射前、照射後の PU、PU ブレンド試料について DSC 測定を実施した結果を Fig.6 に示す。15 °C 付近の融解ピークは PU 中のソフトセグメント (SS、PTMG 鎖) の結晶融解を示している。また、この温度範囲においては、ハードセグメント (HS) の結晶融解は確認されなかった。また、SS が結晶化しているため、DSC 曲線からはガラスーゴム転移温度は評価できなかった。SS の結晶融解温度 (T_m) と融解熱を Fig.6 の表に示す。融解温度は UV 光照射前後で変化していないが、融解熱はわずかに低下することが確認された。しかしながら、PU 単体でも低下しており、光異性化による影響かどうかは判断できないため、今後、追加調査が必要である。



	T_m of SS [°C]		Heat of fusion [J/g]	
	Before UV	After UV	Before UV	After UV
PU	17.4	15.7	31.4	22.3
PU/HAB	11.4	12.7	40.5	23.1
PU/DHAB	11.8	14.9	26.6	15.7

Fig.6 DSC curves of PU, PU/HAB, PU/DHAB before/after UV light irradiation. Melting peak is originated from the melting of soft-segment (SS) crystals in PU. The melting temperature (T_m) and heat of fusion are shown in the table.

次に、UV 光照射時の動的粘弾性測定を行い、試料の熔融特性を比較した。その結果 (貯蔵弾性率 E' の温度依存性) を Fig.7 に示す。UV 光未照射の場合、PU、PU ブレンドともに、 E' の温度変化には大きな差は確認できなかった。(PU/DHAB では 80 °C 直前でフィルムの破断により測定が終了) 一方、UV 光照射時は、光による発熱の影響で、PU 単体でも 60 °C 手前から E' が低下し始めることはわかる。また、アゾベンゼンを添加した PU ブレンドでは測定開始前 (室温) において、UV 光照射により試料が破断したため、データが得られなかった。この結果は室温下の PU 試料の軟化を示唆している。

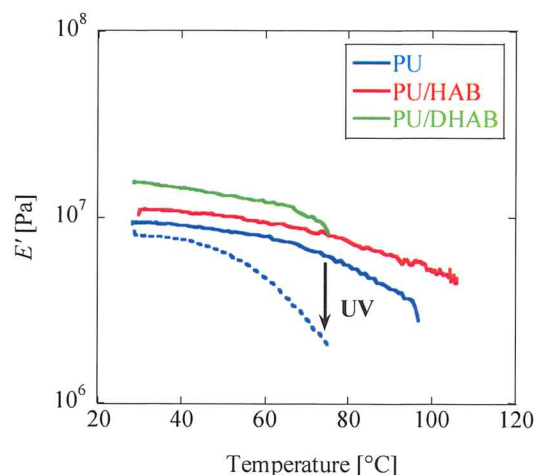


Fig.7 Temperature dependence of storage modulus (E') of PU, PU/HAB, and PU/DHAB films. Solid line represents the data without UV light irradiation. Dotted line indicates the data with UV light irradiation only for PU. Since PU/HAB and PU/DHAB films were broken with irradiation of UV light, their data are not shown.

3.2 光接着温度および剥離試験

UV 光照射時の溶融性を確認するため、2 枚のカバーガラスの接着温度の変化を調査した。Fig.8 に UV 光照射の有無での光接着温度を比較する。図中の数字は、赤外温度計により評価した、UV 光照射時の試料表面温度である。PU や PU/AB では接着温度は 100~120 °C であり、UV 光照射によりほとんど変化していないが、PU/HAB、PU/DHAB では UV 光照射により接着温度が 100 °C から 25~60 °C まで大きく低下することがわかった。この時、表面温度は UV 光照射無しの接着温度よりも低いことから、接着温度自体低下していると言える。

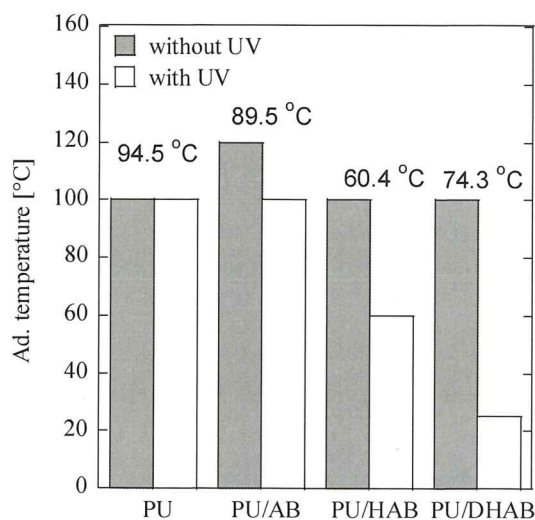


Fig.8 Adhesion temperature of PU and PU/azobenzene blends without/with UV light irradiation. The number of temperature indicates the surface temperature with irradiation of UV light.

次に、接着した試料について剥離試験を行い、荷重-変位曲線や剥離エネルギーを比較した。その結果を Fig.9 に示す。図より UV 光照射時に接着した試料では、照射無しの場合と同様の剥離挙動および剥離エネルギーを持つことがわかる。すなわち、PU/HAB や PU/DHAB における低温での光接着現象は、加熱による接着と同じポテンシャルを持つと結論付けられる。

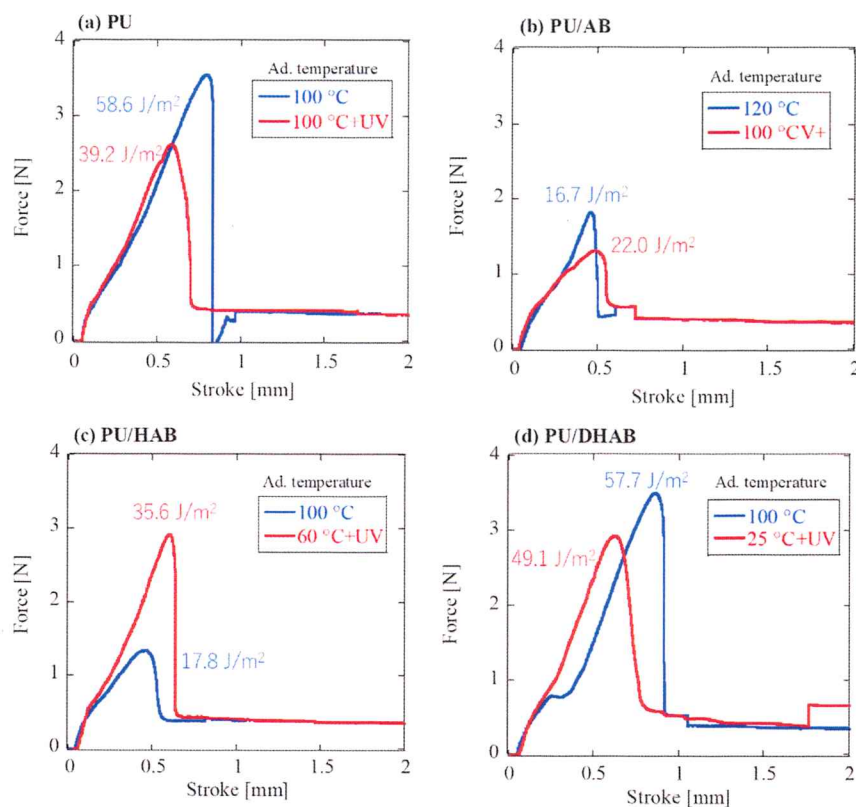


Fig.9 Load-stroke curves during peeling test for PU and PU/azobenzene blends after adhesion between glass plates with/without UV light irradiation. The numbers of energy (J/m^2) are peeling energies.

4. まとめ

本研究では、熱可塑性 PU にアゾベンゼン誘導体を添加し、UV 光照射による異性化が熱特性や接着性に与える影響を調査した。その結果、アゾベンゼンの光異性化により低温での光接着が可能であることが示された。特に、PU/DHAB では室温下で光接着が可能であることから、加熱無しの光溶融成形も可能と考えられる。今後は、UV 光による溶融成形について実験的調査を行う予定である。

謝辞

本研究は公益財団法人江野科学振興財団の第 33 回研究助成を受けて実施されました。ご支援いただきました皆様に深く感謝申し上げます。本研究を進める上で、竹内真凜氏（信州大学）、池谷岳紀氏（名古屋工業大学）、川谷諒博士（信州大学）に実験の協力をいただきました。

文 献

- 1) M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata, *Polymer Journal*, **54**, 269-279 (2022).
- 2) V. Toshchevikov, J. Ilnytskyi, M. Saphiannikova, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 1094-1098 (2017).