

ポリカーボネートジオール共重合体/チタニアハイブリッドの調製と物性
Preparation and Physical Properties of Copolycarbonate diol/ Titania Hybrid Materials

○石井遼佑¹, 伊掛浩輝², 栗田公夫², 清水 繁²

*Ryosuke Ishii¹, Hiroki Ikake², Kimio Kurita², Shigeru Shimizu²

Abstract: Copolycarbonate diol (coPCD31) composing of the molar ratio, 1,4-cyclohexane dimethanol (CH): 1,6-hexane diol (HM) = 3: 1, was end-capped by 3-isocyanatopropyltriethoxysilane. Titania was incorporated into the end-capped coPCD31 by the sol-gel process with titanium tetraisopropoxide (TiOPr). The hybrids cut UV-rays below 320nm. The refractive index was controlled with the CH/HM molar ratio in copolymer and TiOPr content.

【緒言】

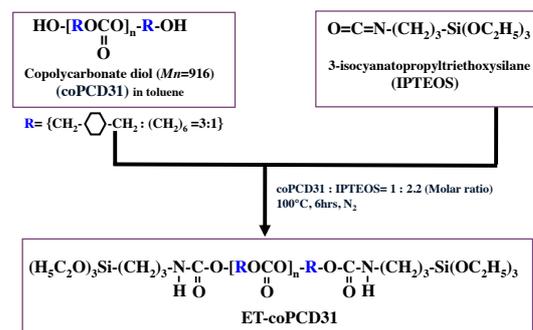
ポリカーボネートジオール(PCD)は、ポリウレタンの主原料の一つであるが、他のポリオールよりも耐水性、耐熱性に優れているので、塗料や接着剤等の原料としても有用である。我々は、これまでに柔軟性に富む脂肪族 PCD (PHMCD; ポリヘキサメチレンカーボネートジオール)及び剛直性の脂環族の PCD(PCHCD; ポリシクロヘキサンカーボネートジオール)に、高屈折率かつ紫外線防御効果を有するチタニア(TiO₂)の前駆体のチタニウムテトライソプロポキシド(TiOPr)をハイブリッド化し、PCD/チタニアハイブリッドを調製し、その光学特性や微細構造などの物性について報告してきた¹⁾。また、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CH): 1,6-ヘキサンジオール(HM)のモル比が 1: 1 の PCD 共重合体(coPCD11)を用いたハイブリッドフィルムも作製し、その光学的性質についても報告している²⁾。本報告では、前報²⁾とは異なるモル比 3: 1 の PCD 共重合体(coPCD31)を用いて、TiOPr とのハイブリッドフィルムを作製し、組成比(CH:HM)の違いによる物性への影響を検討した。

【実験】

原料の PCD には、CH:HM のモル比が、3: 1 の宇部興産株式会社製の ETERNACOLL UM-90(3/1) (coPCD31, $M_n=916$) を用いた。ET-coPCD31 の合成は、より反応を完結するために、反応時間を 6 時間とした以外は、前報²⁾と同様であるが、以下に略記する(Scheme 1)。80°C で 24 時間真空乾燥した coPCD31 のトルエン溶液に、チタニアの分散性を良くするためにシランカップリング剤である 3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン(IPTEOS) を、coPCD31 に対して IPTEOS を 2.2 倍当量になるように加えて、N₂ 雰囲気下で 100°C、反応時間 6 時間で行い、coPCD31 の両末端をトリエトキシシリル基でエンドキャップした後、この溶液をヘキサンに投入し、ET-coPCD31 の沈殿を得た。

coPCD31/TiO₂ ハイブリッドの調製も前報²⁾と同様である。真空乾燥した ET-coPCD31 の THF 溶液に、TiOPr [Ti-(OCH(CH₃)₂)₄]の THF 溶液を加え、酸触媒である 1M HCl を、ET-coPCD31 及び TiOPr に対して、モル比でそれぞれ 0.10 および 0.02 滴下し、15 分間攪拌した後、シャーレに展開し、室温で 3 日間静置し、ハイブリッドフィルムを得た。その後、真空中で 80°C、24 時間熱処理をしたものを試料とした。

赤外吸収スペクトル(ATR-IR)、紫外-可視分光光度(UV-VIS)、動的粘弾性(DVA)等の物性測定装置及び測定条件は、前報²⁾と同様である。



Scheme 1 Synthesis of triethoxysilyl-terminated copolycarbonate diol (ET-coPCD31).

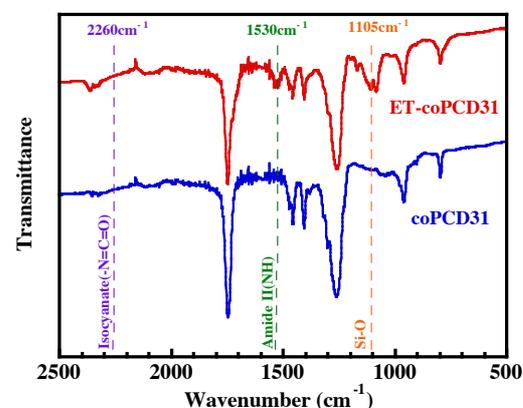


Fig.1 ATR-IR spectra of coPCD31 and ET-coPCD31.

【結果・考察】

合成の確認は、ATR-IR と $^1\text{H-NMR}$ で行った。Fig.1 に示すように、IPTEOS の -N=C=O による 2260cm^{-1} 付近の吸収ピークが無く、 1530cm^{-1} 付近にウレタン結合由来のアミド II(NH)の吸収、また、 1105cm^{-1} 付近には、Si-O 結合の吸収も観測されたので、coPCD31 末端にトリエトキシシリル基が導入されたと考えられる。また、Fig.2 から、0.6ppm 付近に IPTEOS 中の Si の隣のメチレン基 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$)によるシグナルが、3.2ppm 付近には、ウレタン結合の隣のメチレン基 ($-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$)によるシグナルが観測されたことからトリエトキシシリル基が導入されたと推察される。

Fig.3 は、coPCD31/TiO₂ ハイブリッドの DVA 測定結果である。いずれのハイブリッドも貯蔵弾性率 E' は、100°C 以上では、ほぼ一定となるゴム状プラトー領域を示し、三次元ネットワーク構造を形成していることが分かった。TiOPr 複合量が増加すると、この領域の E' 値が高くなり、チタニアによる補強効果が現れている。また、40°C 付近の損失正接 $\tan\delta$ ピーク値も TiOPr 量の増加とともに低くなっていることから、マトリックスのコポリマーセグメントのマイクロブラウン運動がチタニアの複合によってより束縛されるようになるためである。この $\tan\delta$ ピークを示す温度は、既報の結果と併せてみると、coPCD 中の CH の割合が高くなるにつれて、高温側にシフトする。即ち、主鎖の剛直性が増すことを示している。

Fig.4 は、coPCD31/TiO₂ ハイブリッドの UV-VIS 測定の結果である。TiOPr 未複合フィルムは、紫外線部も透過しているが、TiOPr 複合量 10wt% では、人体に有害とされる UV-B(320nm 以下)の紫外線をカットしており、それ以上の TiOPr 複合量になると、可視光線領域の透過率も良好になった。これら傾向は、他の 3 種の PCD と同様であった^{1,2)}。

Fig.5 は、ハイブリッドの屈折率 n_D 及びアッペ数 ν_D の TiOPr 複合量依存性を示す。図には、PHMCD、PCHCD¹⁾及び coPCD11²⁾ のデータも載せてある。 n_D は、TiOPr 未複合では、PCHCD と coPCD11 の中間の値を取っており、TiOPr 複合量の増加に伴う直線的な増加は、既報と同様の挙動となった。一方、 ν_D は減少するが、四者の傾向は、ほぼ同じであった。これは、チタニアの n_D の波長依存性に起因すると考えられる。

以上の結果から、coPCD31 に TiOPr を複合することで、可視光線領域では透明であるが、紫外線を遮蔽するハイブリッドフィルムを作製することができた。また、CH と HM の共重合割合を制御することで、屈折率が制御できることが分かった。

1) 伊掛浩輝, 玉繁千里, 清水 繁, 室賀嘉夫, 栗田公夫, 高分子論文集, 67, (7), 381-389 (2010).

2) 大竹崇史, 伊掛浩輝, 栗田公夫, 清水 繁, 平成 24 年度日本大学理工学部学術講演会論文集, 1209-1210 (2012).

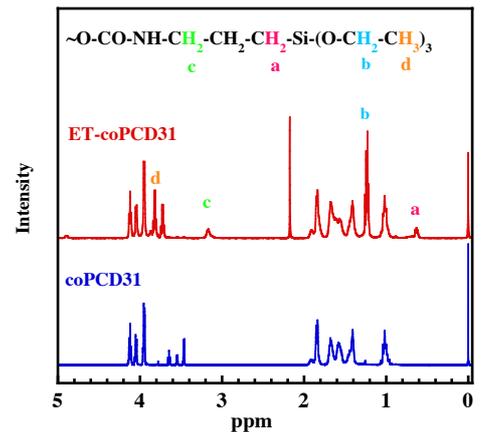


Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectra of coPCD31 and ET-coPCD31.

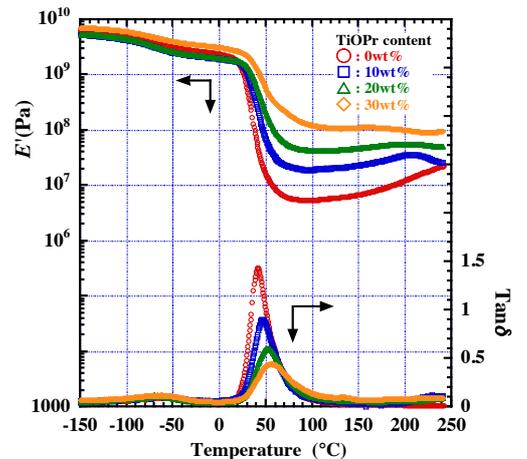


Fig.3 Dynamic viscoelastic properties of coPCD31/TiO₂ hybrid materials.

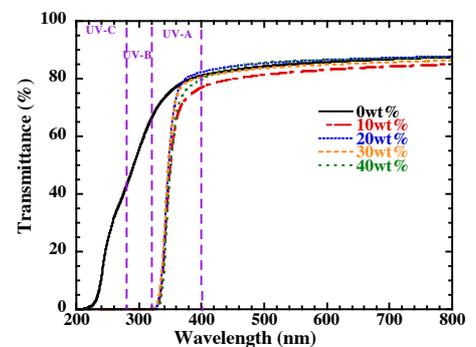


Fig.4 UV-VIS spectra of coPCD31/TiO₂ hybrid materials.

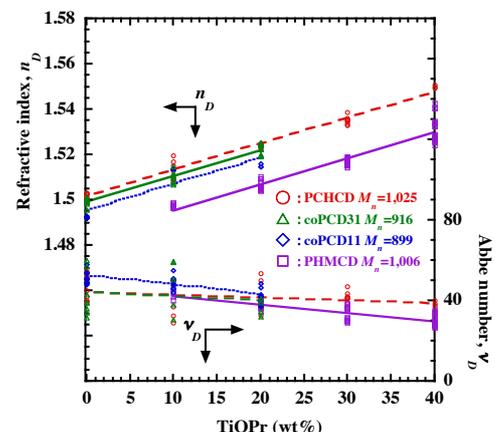


Fig.5 Refractive index and Abbe number of PCHCD/TiO₂, PHMCD/TiO₂, coPCD11/TiO₂ and coPCD31/TiO₂ hybrid materials.