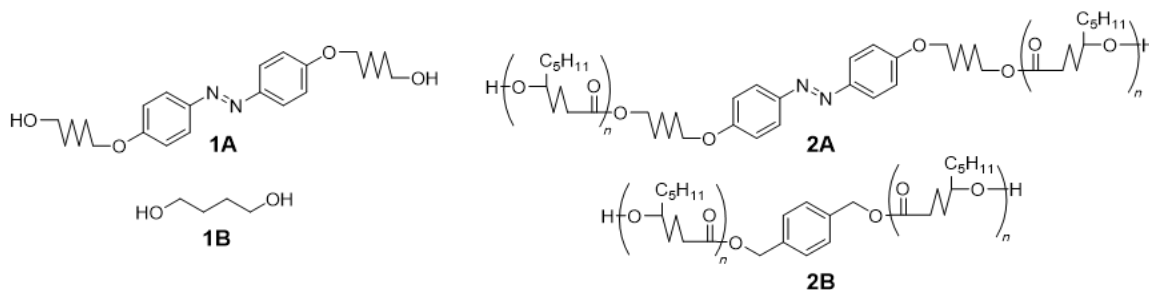


アゾベンゼン骨格を主鎖に有するポリウレタンの合成と光応答性

信州大繊維¹・名工大院工²・信州大先鋭材料研³・JST さきがけ⁴

○竹内真凜¹, 池谷岳紀², 川谷諒¹, 信川省吾², 高坂泰弘^{1,3,4}

【緒言】ポリウレタンエラストマー (Thermoplastic Polyurethane: TPU) は、機械部品やスポーツ用品、シーリング剤に使用される代表的な熱可塑性エラストマーである。TPU は機械特性や加工性に優れるものの、熔融成形には 200 °C 以上での高温加熱を要する。ところで、アゾベンゼン (AB) の *cis/trans* 光異性化を樹脂マトリクス中で行うと、AB 近傍の局所温度上昇^[1]や、ガラス転移温度の低下^[2]が誘起されることが報告されている。そこで本研究では、AB の光異性化を利用することで、TPU の可塑化や低温での成形加工の実現を目指した。TPU は、芳香族ジイソシアナートを短いジオールで連結したハードセグメント (HS) と、ゴム状態にある高分子ジオールで連結したソフトセグメント (SS) で構成される。TPU に AB 誘導体を添加するアプローチ^[3]では、AB 骨格が HS, SS のどちらに作用するか予測できないため、光異性化反応が可塑化に与える効果を定量評価しにくい。そこで、AB 骨格を TPU 主鎖に導入し、その存在位置を明確にした TPU を作製し、AB 骨格の存在位置が光可塑化への影響を調べた。



【結果・考察】 AB 骨格を HS, SS に導入する目的で、低分子ジオール **1A**、高分子ジオール **2A** を、それぞれ合成した。 **2A** は、ジフェニルリン酸を触媒、 **1A** を開始剤とする δ -デカノラク톤のリビング開環重合^[4]により得た。同様に、AB 骨格を含まない高分子ジオール **2B** を合成した。そして、 **1A**, **1,4**-ブタンジオール (**1B**), **2A**, **2B** を 4,4'-メチレンビス (フェニルイソシアナート) (MDI) と様々な組成比で重付加し、

TPU を合成した。得られた TPU をガラス板に挟み、ホットプレートで加熱し、2 つのガラス板が接着する温度を調べた (Table)。AB 骨格を HS に含む Entry 2 や、AB 骨格を含まない Entry 4 では、UV 照射による接着温度への効果は見られなかった。一方、AB 骨格を SS に含む Entry 3 の接着温度は 190 °C であったが、UV 照射下では 140 °C に低下した。さらに、SS の組成比を増やした Entry 5 では、UV 照射下で室温での接着が可能であった。以上の結果から、アゾベンゼンの挿入位置と HS/SS の組成比が光可塑化に影響を与えと考えられる。

[1] J. Vapaavuori, A. Laventure, C. G. Bazuin, O. Lebel, C. Pellerin, *J. Am. Chem. Soc.* **2015** 137, 13510. [2] M. Maeda, S. Nobukawa, K. Inomata, *Polym. J.* **2022**, 54, 269. [3] 池谷, 信川, 高坂, 猪股, 第 72 回高分子討論会予稿集, 2Pc067 (2023). [4] D. K. Schneiderman, M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **2016**, 49, 2419.

Synthesis and photo-responsive of Polyurethanes Containing Azobenzene Moieties

Marin Takeuchi¹, Takenori Ikegaya², Ryo Kawatani¹, Shogo Nobukawa², Yasuhiro Kohsaka^{1,3,4}

(¹Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano, 386-8567, Japan; ²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ³Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University, ⁴JST PRESTO) Tel: +81-268-21-5488, E-mail: kohsaka@shinshu-u.ac.jp)

Table. Compositions of TPUs and their adhesion behaviors.

Entry	[1]/[2]				Adhesion Temp. [°C]	
	(mole)	(weight)	1	2	dark	UV
1	95/5	53/47	1A/1B *	2A		140
2	90/10	34/66	1A	2B	80	100
3	90/10	31/69	1B	2A	190	140
4	90/10	27/73	1B	2B	130	130
5	50/50	13/87	1B	2A/2B *	> 20	< 20

*[1A]/[1B] = 5/90 (in mole), [2A]/[2B] = 13/37 (in mole).