熱可塑性ポリウレタンエラストマーの 力学物性の発現

古 川 睦 久

What Brings Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane Elastomers?

Mutsuhisa FURUKAWA (The Emeritus Professor of Nagasaki University, Institute of Nagasaki Polyurethane Science and Technology, 3-5-1-903 Baikouen, Chuo-ku, Fukuoka 810-0035, Japan)

Thermoplastic polyurethane elastomers (TPUs) can be given as one of the most popular polar thermoplastic elastomers (TPEs). The TPUs are usually composed of soft segment formed with polymer glycol and hard segment done with diisocyanate and chain extender. Though olefinic TPEs are simple chemical and micro-phase structures, TPUs are very numerous chemical and micro-phase structures. Physical properties of the TPUs are strongly dependent on micro-phase structures. In this review, it was described on the origin of rubber elasticity of polyurethane elastomers, the direct observation of the microphase separated structure of the TPUs using AFM, and the molecular design factors for high performance TPUs.

Key Words : Thermoplastic Polyurethane Elastomers, Rubber Elasticity, Micro-phase Structures, AFM, Molecular Design Factors

1. は じ め に

環境・エネルギー問題の解決が火急の問題となり、熱可塑性エラストマー（TPE）が架橋ゴムの代替材料としての新素材として注目されて久しい。現在では、種々のTPEが開発され、さまざまな分野で用途展開されている。Otto Bayerにより1937年に発明されたポリウレタン（PU）は、1958年、B. F. Goodrichの“Polyurethane VC”の名前でTPE分野に参入した。以後、改良が進められESTANEなる商品名で熱可塑性ポリウレタンエラストマー（TPU）としての地位を確立した¹⁾。日本では、昭和40年前後に保土ケ谷化学、日本バルカー、大日本インキ化学が相前後して国産化に着手し上市している。TPUは無極性のスチレン系、ポリ塩化ビニル系、ポリジエン系、オレフィン系TPEに比較して、機械的強度が高く、低温柔軟性、耐摩耗性および耐油性に優れる反面、開発当初において極性のポリエステル系、ポリアミド系TPEと比較して生産性、成形加工温度、耐熱性等の問題のため、市場成長率は必ずしも高くなかった。その後、新たな原料開発、製造技術、成形加工技術、複合化技術の展開により、市場成長率は順調に推移し現在に至っている。ここでは、TPUの力学物性の発現機構について考察するとともに、

TPUの高性能化の因子を明らかにする。

2. ポリウレタンのミクロ相構造²⁾

TPUはジイソシアナートと鎖延長剤である短鎖グリコール（あるいはジアミン）との反応により生成するハードセグメント（HS）と、数平均分子量が1000～4000のポリマーグリコール（ポリオール）成分のソフトセグメント（SS）から構成されるマルチブロックコポリマーである。TPUの第1の特徴は、原料となるポリオール、ジイソシアナート、鎖延長剤の幅広い種類とその反応の多様性である。イソシアナートは、その強い活性のためにウレタン化反応以外に系に存在する活性水素と種々の副反応を引き起こす。第2の特徴は、それらの化学構造が作る高次構造の多様性である。すなわち、極性マルチブロック共重合体であるTPUは、HSとSSの相溶性の程度に加えて、HSと

古川 睦久；長崎大学名誉教授、工博。ながさきポリウレタン技術研究所（〒810-0035 福岡市中央区梅光園3-5-1-903）昭和45年九州大学大学院工学研究科修士課程修了。昭和47年長崎大学工学部材料工学科助手、助教授、教授を経て平成21年同大学院生産科学研究科物質科学専攻定年退職。専門は高分子材料学、特にポリウレタンの科学。日本ゴム協会前会長

HS間、HSとSS間の水素結合による相互作用の程度により種々のマイクロ相分離構造を取る。HSとHS間の相互作用がHSとSS間の相互作用より大きい場合にマイクロ相分離が起こる。表1にTPUが含有する官能基の凝集エネルギーを示す。表1からわかるように、ウレタン基、ウレア基の凝集エネルギーが他の官能基より著しく強いことがわかる。

相混合の予測は各相の溶解度パラメータ δ_1 , δ_2 から式(1)を用いて求められる相互作用パラメータ χ_{12} と臨界相互作用パラメータ χ_{12crt} の比較からできる。

$$\chi_{12} = (V_s/RT) (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1)$$

$$\chi_{12crt} = (1/2) \{ (1/X_1^{0.5}) + (1/X_2^{0.5}) \}$$

V_s はモノマー単位のもル体積、 X_1 と X_2 はポリマー1と2の重合度である。SmallとHoyによるグループコントリビューション法で計算した δ_1 を表2に示す。表2から4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) /1,4-ブタンジオール (BD) 系HSはポリジメチルシロキサン (PDMS) > ポリ (オキシプロピレン) グリコール (PPG), ポリブタジエン (PB) > ポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (PTMG) > ポリ (エチレンアジペート) グリコール (PEA) の順でSSと相分離しやすいと言える。

定性的には相分離の速度と相分離の程度は、外的条件 (熱処理温度や貯蔵温度, 時間, 圧力) はもちろんのこと2相間の相互作用パラメータ (SS, HSの化学構造に依存), セグメントの大きさと分布, 水素結合, SSとHSの結晶性とその濃度などの構造パラメータに依存する。

表1 官能基の凝集エネルギー

-CH ₂ -	0.68
-CH ₃	1.7
3.9
-CH(CH ₃) ₂	1.9
-O-	1.0
-CO-O-	2.9
-OH	5.8
-COOH	5.6
-NHCOO-	>8.74
-NHCONH-	>8.74

(kcal/mol)

3. ミクロ凝集構造とゴム弾性

ミクロ凝集構造と力学物性との関係は、示差走査熱量法 (DSC), 小角X線散乱 (SAXS), 広角X線回折 (WAXD), フーリエ変換赤外分光 (FT-IR), 引張試験, 動的粘弾性等の測定より調べられ, SS, HSの化学構造と両成分の重量分率 (SSC, HSC) のパラメータで整理されてきた。これらの結果は通常 “ミクロ相分離あるいはミクロ相混合” で説明されるのみであり, 水素結合によるミクロ凝集構造が力学物性へどのように寄与するか定量的に研究した報告は少ない。

PUにおいてゴム弾性に有効な網目鎖濃度 (ν_e/V) の化学架橋と物理架橋に基づくそれへの分離定量はWeisfeldら³⁾, Rutkowskaら^{4,5)} によって試みられたのが最初である。彼らは化学架橋点の切断は生じないが, 物理架橋点はアレニウス型の温度依存性で切断すると仮定し, 網目鎖濃度を化学架橋と物理架橋に基づく網目鎖濃度に分離している。Markら⁶⁾, Allenら⁷⁾ やSmith⁸⁾ はポリマーグリコールとトリイシアナートから合成した鎖末端架橋網目において絡み合いの寄与を考える必要があることを指摘している。Dusekら⁹⁾ はPPG-MDI系の網目において, 高分子量PPG ($M_n = 2630$) を用いると実測される弾性率が理想ゴム弾性論からの値の2倍であり, 比較的低分子量PPG ($M_n = 708$) を用いると実験値は理想ゴム弾性論から算出した値より低く, 分子鎖間相互作用が永久的な絡み合いとして弾性率に寄与していることを示唆している。いずれにしても化学架橋点を実測して論じてはいない。

我々は架橋点であるアロファネート基の化学定量法¹⁰⁾ を確立し, アロファネート架橋PUをモデル網目として, 応力-ひずみ関係を求め, 理想ゴム弾性式とMooney-Rivlin式で解析した有効網目鎖濃度 (ν_e/V)_E, (ν_e/V)_{2C₁} と定量したアロファネート基濃度との対比により, ゴム弾性への化学架橋および物理架橋の寄与を明らかにした¹¹⁾。

図1aに示すように, (ν_e/V)_E は, 化学架橋の寄与に加えて水素結合によるHSのミクロ凝集による物理架橋と緩和時間の長い粘性に基づく寄与をも含み, 2C₁項から算出した (ν_e/V)_{2C₁} は化学架橋の寄与に加えて, 鎖の永久的な絡み合いの寄与をも含む。

表2 典型的なソフトセグメントとMDI-BDハードセグメントの溶解度パラメータ

polymer	δ experimental (J/cm ³) ^{1/2}	δ Small (J/cm ³) ^{1/2}	δ Hoy (J/cm ³) ^{1/2}
Poly (oxypropylene)	16.0-20.3	15.8	17.1
Poly (oxytetramethylene)	17.0-17.5	16.6	17.7
Polybutadiene	16.6-17.6	16.5	17.1
Poly (dimethylsiloxane)	14.9-15.5	12.5	
Poly (ethylene adipate)		19.6	20.0
MDI-BD polyurethane			23.2

ポリウレタンにはPPG ($M_n = 1000, 2000$) - 2,4-トリレンジイソシアナート (TDI) - 低分子グリコール系アロファネート架橋PUEsを用いた。これらのPUEsは無定形のミクロ相混合したエラストマーである。一例として図1bに1,2-プロピレングリコール (PG) を硬化剤とするPUEについて、 $(\nu_e/V)_E$, $(\nu_e/V)_{2C1}$ と定量したアロファネート基濃度から求めた $(\nu_e/V)_{chem}$ の関係を示す。求めた有効網目鎖濃度は、いずれも化学架橋のそれよりも大きく、鎖の永久的な絡み合いの寄与を含み、化学架橋が増加するとゴム弾性への化学架橋による寄与が増加し、物理架橋による寄与は減少する傾向を示した。架橋剤としてエチレングリコール (EG), トリメチレングリコール (TMG), 1,4-ブタンジオール (BD), ペンタメチレングリコール (PMG), ヘキサメチレングリコール (HMG), PG, 1,3-ブタンジオール (1,3-BD), ネオペンチルグリコール (NPG) を用いたPPG-TDI系PUEにおいては、永久的な絡み合いの寄与は約5~15%, 化学架橋点の寄与は45~60%, 残りは鎖の凝集からの寄与であった。これらの結果より、PUの力学物性の発現には化学架橋からの寄与に加えて物理架橋、すなわち水素結合によるミクロ凝集構造の寄与が大きいことが分かる。

これらの結果は、古典ゴム弾性論に基づいてアロファネート基濃度が小さい配合では、ハードセグメントの凝集が強くなるため網目鎖の相互作用が増し網目はアフィン挙動を、他方アロファネート基濃度が増すとハードセグメントの凝集が弱くなり網目鎖間の束縛が小さくなるため網目はファントム挙動を示すと考えると理解できる。

水素結合による鎖の凝集がゴム弾性の発現に大きく寄与していることは、ハードセグメントを両末端にもつポリマーグリコールが成膜でき、貯蔵弾性率の温度依存性においてゴム状高原域を示すことよりわかる¹²⁾。図2に別途合成したHSオリゴマー (3量体) を両末端に持つポリマーグリコールの動的粘弾性の温度依存性を示す。図2から得られたPUシートは末端HSの水素結合による凝集が擬架橋を作り弾性発現していることを示唆している。

4. ポリウレタンの凝集構造の可視化

前節で、水素結合したセグメントのミクロ凝集構造が物性発現に大きな役割を果たしていることを明らかにしたが、ではミクロ凝集構造はどのような高次構造を取っているのだろうか。

PUEのミクロ凝集構造はSSC, HSC, その試料の履歴

図1 PPG-TDI-PG系ポリウレタンにおける弾性測定からの有効網目鎖濃度 $(\nu_e/V)_E$, $(\nu_e/V)_{2C1}$ と化学架橋点からの $(\nu_e/V)_{chem}$ との関係

図2 ハードセグメントオリゴマー (3量体) 両末端PPGの凝集構造模式図 (a) と動的粘弾性の温度依存性 (b)

の関数としての相の体積分率、大きさ、形、配向性、連続性で記述される。球晶構造の形成は偏光顕微鏡 (POM) で観察される。たとえば、ポリカプロラクトン (PCL) - MDI系PUEは13 wt%のHSCでは球晶を示さないが、HSCが増加すると球晶が現れ、その大きさは50 μm まで増加する¹³⁾。HSC 20 wt%のPTMG2000-MDI-BD系TPUのアズキャストフィルムでは球晶は観察されないが、これを200 $^{\circ}\text{C}$ で30分間アニーリングすると数 μm の球晶が観察される。しかしPTMGの M_n が600, 1000では観察されない。また、30-40 wt%のHSCでは等方性のマトリックス中に80 $^{\circ}\text{C}$ から137 $^{\circ}\text{C}$ で消失する10 μm の球晶を持ち、この温度で弾性率の減少と小さな熱転移が観察される¹⁴⁾。このようなPUEの球晶は次のように生成してくると思われる¹⁵⁾。MDI-BD系のウレタンドメインは180 $^{\circ}\text{C}$ 付近で、PTMG結晶は45 $^{\circ}\text{C}$ 以下で融解することから重合の間に連続的な相分離が生じ、そこでMDI-BDに富む相がまず分離し結晶核を生成し、この核は等方的に成長し球状となり、さらに融液から重付加された高分子鎖は成長している球表面につき、SS鎖を含む球晶組織を生じる。

さらに精密にはX線回折法あるいは電子線回折法により、ドメインの大きさが5~100 nmのオーダーである中間レベルでは2相構造が観察されている。TEMによるドメインの直接観察によれば、ポリエーテル、ポリエステルポリウレタンでは暗いドメインが5~10 nm幅で観察されている。具体例を挙げるとPTMG-MDI-1,4 BD系のキャストフィルムにおいてHSCが39 %では短いシリンダー状の、HSCが50 %ではラメラ状のHSドメインが観察され、125 $^{\circ}\text{C}$ でアニーリングするとラメラがより長くより配列する。一方HSCが50 %のバルク試料では不規則なモルホロジーが観察され、アニーリングしても変化は見られていない¹⁶⁾。部分結晶系では配列したHS相は主鎖に平行な数十 nmよ

り小さい厚さ(軸)をもつ房状ラメラドメインからなると考えられ、SSやHSの鎖長、分布、体積分率に依存し、両相が連続したあるいは分離した相構造が提案されている。2相構造の形成に対する直接的証拠はBonart¹⁷⁾とCloughら¹⁸⁾に初めて提出されたのが始まりであるが、それ以後多くの研究者により提出されてきた。多くのマイクロ凝集構造の模式図が図3に示すように提案されている。しかし、染色の困難さからSSとHSとの電子密度の差が小さく可視化された像は得られていなかった。

原子間力顕微鏡はマイクロ凝集構造の可視化を可能とした。我々は、原子間力顕微鏡を用いPTMG-MDI-BD、-BD/トリメチロールプロパン (TMP)、-TMP系PUEのマイクロ凝集構造の可視化に成功した¹⁹⁾。全ての系でNH基の伸縮振動の吸収は3330 cm^{-1} に見られることより、全てウレタン基は水素結合していることが分かる。一方、水素結合しているカルボニル基の吸収ピーク強度はBD系>BD/TMP系>TMP系の順序で減少し、水素結合していない吸収ピーク強度はこの逆であることより、BD系>BD/TMP系>TMP系の順にマイクロ相分離からマイクロ相混合へ変化することが分かる。この結果は小角X線散乱から裏付けられ、BD系のマイクロ相分離サイズは20~30 nmであった。図4に示すようにいずれのPUEsのAFMの位相像にはコントラストが観察される。TPEであるBD系で明確なコントラストが見えマイクロ相分離サイズは20~30 nmであり、小角X線散乱から求めた値とよく一致した。マイクロ相混合系であるTMP系はコントラストが薄く均一なマイクロ相構造であり、BD/TMP系はその中間であることがわかる。さらにHS含有量が高く球晶が観察されるPTMG-MDI-BD系PUEで球晶内部とマトリックスの像を比較すると、球晶内部で緻密なコントラストが観察される。これらの結果より、TPEは水素結合をドライビングフォ

図3 ポリウレタンのマイクロ相分離構造の模式図 (a) ~ (c) とX線測定からのマイクロ相分離構造 (d)¹⁶⁾

ースとするHSとSSとの真のナノコンポジットと考えると、物性発現が説明できる。

5. 高性能ポリウレタンの分子設計因子

TPUでは相分離が完全になればなるほど耐寒及び耐熱性の良好なエラストマーとなるが、相分離の結果として成形加工性は悪くなる。したがってTPUの分子設計にあたっては、特にSSとHSの化学構造、分子量、分布状態をどうすれば目的にかなうかを考える必要がある。

5.1 TPUの重合方法と温度の影響

TPUは塊状重合により合成され、重合法には、大別してポリマーグリコール、ジイソシアナート、鎖延長剤を同時に重合させるワンショット（OS）法と、ポリマーグリコールとジイソシアナートを反応させ、イソシアナート基末端プレポリマーを合成し、鎖延長剤を添加し、重合させるプレポリマー（PP）法とがある。

Shollenbergerらは、180～230℃で動的塊状重合法によってポリ（ブチレンアジペート）グリコール（PBA; $M_n = 1000$ ）-MDI-1,4-B系TPUの重合過程におけるトルクおよび樹脂温度に及ぼすポリエステルポリオール、酸化防止剤、組成および触媒の影響や機械的強度を報告している²⁰⁾。

我々はプラストミルで重合温度140から230℃で合成したPEA-MDI-BD（1:2.5:1.5）系TPUを合成し、ミクロ凝集構造と物性に及ぼす重合方法と温度の影響について検討した^{21,22)}。

重合過程におけるトルクは重合温度140℃では反応初期にはOS法が高いが、その後PP法で急激に増加し、著しい差が生じる。重合温度の上昇にともないOSとPP法での差は小さくなる。重合温度140℃でのOS系のヤング率もPP系より大きい。重合温度230℃ではいずれの物性もOSとPPの差はない。選択分解により得たHSの分子量分

布を比較すると、重合温度140℃ではOSにおいて分子量、分子量分布ともにPPのそれより大きく、重合温度の上昇にともないその差は小さくなった。PP法によるTPUの数平均分子量はOSのそれより大きく、HS長はOS法に比較して小さく、分布は狭い。OS法はPP法に比較して重合温度の影響が大きい。重合温度の上昇にともないTPの凝集構造はミクロ相混合の傾向を示す。さらに、重合温度がHSの融点（ T_{mh} ）以上で重合すると、重合方法に依存せず、TPUのHSの分子量分布、ミクロ凝集構造は同様な傾向を示す。大量生産方式としては、ワンショット法が優れているが、ポリオールと低分子グリコールの水酸基の反応性が著しく異なるため、HS長や分布の制御が困難であり、プレポリマー法が良いと考えられる。

90℃で合成した各種ポリオール（ $M_n = 2000$ ）-MDI系プレポリマーを鎖延長剤BD/TMP（wt/wt）=（97/3）として成形（硬化）温度110℃、130℃、150℃で硬化したPUEの外観は成形温度の上昇に伴いポリエステル系においては半透明から透明へと変化し、ポリエーテル系においては白色から半透明へと変化した^{2,23)}。クロスニコル下で偏光顕微鏡を観察すると、110℃で成形した場合、PEA系、PCL系では明瞭なmaltesecrossを示す直径15～20 μm 程度の、PBA系においても、25～30 μm 程度の球晶が認められる。PTMG系では20～25 μm の球晶が観察され、その構造はポリエステル系に比べ複雑な樹枝状である。成形温度が130℃になると球晶はPEA系、PBA系、PTMG系では樹枝状構造となりその数は減少する傾向を示し、PCL系では球晶が観察されなくなる。しかしその大きさはPEA系では20～25 μm へ、PBA系では40～45 μm へPTMG系では25～35 μm へと成長した。成形温度が150℃になるとエステル系試料では全く観察されなくなったが、PTMG系では130℃で成形した場合と同様の大きさや構造を有する球晶が観察された。成形温度が低いほどPUEのソフトセグメントのガラス転移温度（ T_{gs} ）と

図4 ポリウレタンの原子間力顕微鏡位相像

(a) PTMG-MDI-BD（HSC = 34 wt%）、(b) PTMG-MDI-BD/TMP、(c) PTMG-MDI-TMP

原料ポリマーグリコールの T_g の温度差が少なく、また、ハードセグメントの融解に基づく200℃付近のピークの温度は成形温度の上昇とともに小さくなり、ピーク温度は上昇する傾向を示す。これらの結果より、より低い温度で成形された試料においてミクロ相分離が進行していることが示唆される。エーテル系とエステル系PUEにおける球晶形成の差はエーテル系セグメントの極性がエステル系セグメントと比較して低いため、高極性であるハードセグメントとの相溶性が本質的に低いことに起因していると考えられる。200%弾性率、引裂強度は成形温度の上昇とともに低下する傾向を示す。しかし引張強度はPTMG系試料では低下する傾向を示すが、エステル系試料では明確な傾向を示さない。また、成形温度の上昇に伴いDIN摩耗試験により評価した耐摩耗性は悪化する傾向を、摩擦係数は増加する傾向を示す。

5.2 HSおよびSSの影響

PTMG-MDI-BD系TPUにおいてHSCの増加とともに、弾性率はHSCが50-60%までは増加し、その後減少する。ポリマーグリコールの分子量により、減少に転ずるHSCは異なる。一方、伸びはHSCの増加にともない減少するのみである。このことより、異なる分子量のポリマーグリコールを用いて同一弾性率を得るためにはHSCを変化させること、即ち配合比を変化させればよいことを示している。これらの傾向はPPG,PEA等でも得られている。

TPUのSSとして使用されるポリオールは、モノマーの選択、共重合組成、平均分子量、分子量分布などにより広範囲に調整できる²⁾。特に二塩基酸とグリコールとの重縮合によって得られるポリエステルでは、工業的に生産されている多様なモノマーを選択できるため分子設計の自由度が大きい。メチレン鎖長の偶奇効果、側鎖の種類、濃度などにより結晶性の異なるポリオールが上市されている。TPUにおいて、SSはエントロピー弾性を発現する弾性鎖として機能している状態では結晶化することはない。しかながら、SSの結晶性はPUEの物性、特に機械的特性に大きな影響を及ぼす。SSは両端に配置するHSにより分子のダイナミックな運動が制限される。したがって室温よ

り高い融点をもつ結晶性の高いポリオールを用いても、SSとしてはゴム弾性を有する非晶体として振舞うことが出来る。結晶性の高いポリオールを用いると、高強度のエラストマーを得ることが出来る。これは過度の変形時に速やかに配向して、更に可逆的な伸長結晶化により自己補強性を発現するためである。常温よりも高い融点を有するポリオールを用いてTPUを設計する際、ポリオールの分子量が大き過ぎる場合またはHSの相対比率が低い場合など分子設計が不適切である場合に自発的な結晶化(cold-hardening)を起こすことが知られている。TPUに卓越した強度および耐摩耗性などの物理的性質を最大限付与するためにcold-hardeningを考慮しなければならない。

SSの分子量分布の影響も無視できない。上市されている M_n2000 のPTMGの分子量分布は1.6から2.6とメーカーにより異なる。これから合成したPTMG-MDI-BD系TPUでは、分子量分布が広いほど可逆的な伸長配向が小さなひずみで生じ、その応力は大きく T_{gs} は低い。すなわち、分子量分布が狭いほど、小さな応力で大きく伸びる。分子量分布が大きいほど、永久ひずみ、 T_{gs} が低くなる。

ジイソシアナートと低分子グリコールあるいはジアミンから合成されるHSの結晶構造はその化学構造と結晶化条件に依存する。BlackwellらはMDIと低分子ジオール(C2からC8)からなるHSの結晶構造を詳細に検討している²⁴⁻²⁶⁾。ジオールの偶奇効果により、偶数のジオールからの誘導体は最低のエネルギーに引き伸ばされたコンフォメーションを取り、水素結合しやすい。その他にはBDとヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)、*p*-フェニレンジイソシアナート(PPDI)、*p*-キシリレンジイソシアナート(PXDI)からなるHSは結晶性を示すが、2,4-TDI-BD系HCは結晶性をもたない。このようにSSとHS単独の結晶構造は用いる原料の化学構造に依存し、これを結合させたポリウレタンの相構造は前述したように複雑になる。

ウレア、ウレタン、エステル、芳香環のような極性基が増加すると、弾性率や引裂強度は増加する。表3にポリウレタンのHSおよびSSの分子量、分子量分布のTPUの諸物性への影響を示す。結晶性SSはTPUの力学物性に著し

表3 TPUの諸物性へのハードおよびソフトセグメントの分子量と分子量分布の影響

物 性	ハードセグメント		ソフトセグメント			
			結晶性		無定形	
	分子量	分子量分布	分子量	分子量分布	分子量	分子量分布
	大	狭	大	狭	大	狭
T_{gs}	↓	↓	↓	↑	↓	↑
T_{mh}	↑	↑	↑	↓	↑	↑
膨潤度	↓	↓	↑	↑	↑	↓
破断伸び	↓	↓	↑	↑	↑	↓
引張強度	↑	↑	↑	↓	↑	↓
ヤング率	↑	↑	↓	↓	↓	↑
永久ひずみ	↓	↑	⇒	⇒	↑	↓

く影響する。天然ゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴムのような合成ゴムはSSと架橋点から構成される。これらのゴムのSSは連続相をとるが、TPUにおいてはSS/HSの交互ブロックが超構造をとる。HSは高い凝集性のために剛直であり、SSの動的運動性を制限する。したがって60℃より低い温度に融点をもつ結晶性ポリオールは室温以上で弾性ソフトセグメント鎖として作用する。高結晶性ポリオールは高伸張状態で可逆的伸長配向結晶化をとまう高強度TPUを与える。TPUにおいてポリオールの分子量分布は高伸張での結晶化および緩和における無定形部を制御する重要な因子である。

6. お わ り に

ポリウレタンの優れたゴム弾性への化学架橋と水素結合による物理架橋の寄与について、さらにゴム弾性発現の起源を原子間力顕微鏡観察に基づくミクロ凝集構造のナノ構造の可視化から考察した。最後にこれからの課題を眺めてみよう。

原料面ではポリオールの化学構造と分子量分布の制御、イソシアナートの新規開発に加えて既存品の併用によるTPUの高性能化がある。原料、配合が決定されれば、化学構造は化学量論的に決まるように錯覚しがちであるが、TPUでは反応温度により種々の異なる反応が生じる。この分野の研究は少なく、これを計算機科学で予測することがこれからますます重要となろう。さらに、生成したTPUの高次構造の制御はますます重要になる。すなわち、TPUの凝集構造は温度、時間、圧力に依存して変化するので、TPUの合成時のハードセグメント長と分布の制御に加えて、成形条件の設定が要となろう。しかしその道は半ばであり簡単ではない。さらに個々の知見を積み上げてポリウレタンの結晶性をも含めたミクロ相構造と物性の関係を、産学の連携のもとに明らかにしていくことが、ポリウレタンエラストマーの高性能化、高機能化を果たすことになるであろう。

References

- 1) Randall, D.; Lee, S.: *The Polyurethane Book*, 2000, Ed., John Wiley & Sons Press; N.Y., Chapter 21
- 2) Furukawa, M.; Shirasaka, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 454

- (2002)
- 3) Weisfeld, L. B.; Little, J. R.; Wolstenholme, W. E.: *J. Polym. Sci.*, **56**, 455 (1962)
- 4) Rutkowska, M.; Kwiatkowski, A.: *J. Polym. Sci., Symp.*, No.53, 141 (1980)
- 5) Rutkowska, M.; Balas, A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2531 (1980)
- 6) Mark, J. E.; Sung, H. E.: *Eur. Polym. J.*, **16**, 1223 (1980)
- 7) Allen, G.; Egerton, P.; Walsh, J. D.: *Polymer*, **17**, 65 (1976)
- 8) Smith, T. L.: *Polym. Preprints*, **22**, 169 (1981)
- 9) Ilavsky, M.; Dusek, K.: *Polymer*, **24**, 981 (1983)
- 10) Furukawa, M.; Yokoyama, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 175-180 (1979)
- 11) Furukawa, M.: *46th Summer Seminar of Society of Rubber Industry, Japan*, pp.24-33 (2010)
- 12) Kojio, K.; Hirai, B.; Motokucho, S.; Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokai Elastomer Toronkai Yoshishu*, **20**, 133 (2008)
- 13) Cooper, S. L.; Estes, G. M., Eds.: *Multiphase Polymers*, Chap. 2, ACS, Washington (1979)
- 14) Vallance, M. A.; Castles, J. L.; Cooper, S. L.: *Polymer*, **25**, 1734 (1985)
- 15) Okazaki, T.; Furukawa, M.; Yokoyama, T.: *Kobunshi Ronbunshu*, **53**, 184 (1996)
- 16) Li, C.; Cooper, S. L.: *Macromolecules*, **21**, 2367 (1988)
- 17) Bonart, R.: *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B2**, 115 (1968)
- 18) Clough, S. B.; Schneider, N. S.; King, A. O.: *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B2**, 641 (1968)
- 19) Kojio, K.; Kugumiya, S.; Uchiba, Y.; Nishino, Y.; Furukawa, M.: *Polymer J.*, **41** (2) 118 (2009)
- 20) Schollenberger, C. S.; Dinbegs, K.; Stewart, F. D.: *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 137 (1982)
- 21) Yamasaki, S.; Nishiguchi, D.; Kojio, K.; Furukawa, M.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **57**, 800 (2007)
- 22) Yamasaki, S.; Nishiguchi, D.; Kojio, K.; Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 447 (2005)
- 23) Furukawa, M.; Okazaki, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **72**, 144 (1999)
- 24) Blackwell, J.; Gardner, K.: *Polymer*, **20**, 13 (1979)
- 25) Blackwell, J.; Nagarajan, M. R.: *Polymer*, **22**, 1534 (1981); **23**, 950 (1982)
- 26) Balckwell, J.; Lee, C. D.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **T**, 759 (1984)

日本語表記参考文献

- 2) 古川睦久, 白坂 仁: 日本ゴム協会誌, **75**, 454 (2002)
- 11) 古川睦久: 日本ゴム協会第46回夏期講座“ソフトマテリアル”, pp. 24-33 (2010)
- 12) 小椎尾謙, 平井文太, 本九町卓, 古川睦久: 日本ゴム協会エラストマー討論会要旨集, **20**, 133 (2008)
- 15) 岡崎貴彦, 古川睦久, 横山哲夫: 高分子論文集, **53**, 184 (1996)
- 22) 山崎 聡, 西口大介, 小椎尾謙, 古川睦久: 日本ゴム協会誌 **78**, 447 (2005)
- 23) 古川睦久, 岡崎貴彦: 日本ゴム協会誌, **72**, 144 (1999)