ポリウレタン材料の分析技術の現状と展望

古 川 睦 久*

1. は じ め に

ポリウレタンは1937年初めてBayerらによる特許が公表されて以来、研究は発展し続け今日ではプラスチック・弾性繊維・エラストマー・合成皮革・塗料・接着剤などとして開発され、工業材料、医用材料として重要な高分子材料の一つとなっている。これらのポリウレタンはウレタン基や尿素基等の極性基の他に、原料となるポリオール、ジイソシアナート、硬化剤に含まれる種々の極性基を含み、それらが作る化学構造と高次構造は複雑になる。このため、通常のキャラクタリゼーションの手法に加えてポリウレタン独自に適用される手法を開発し、化学構造、高次構造を分析することにより、構造・物性の解明や理論を検証しなければならない。ここでは、ポリウレタンの構造と物性との関係を解明するために必要な極性基やマイクロ凝集構造の分析技術と問題点を述べる。

2. 極 性 基 の 分 析

2.1 イソシアナート基

イソシアナートはアミンとの反応を利用し定量分析できる。すなわち、イソシアナート基はクロルベンゼン、ジオキサン、トルエン等の有機溶媒中で、過剰の脂肪族アミン(ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン等)と反応させた後、指示薬にブロムフェノールブルーあるいはメチルレッドを用い、塩酸溶液で逆滴定する。機器分析ではFT-IR、NMRが用いられる。イソシアナート基は 2250cm^{-1} 付近に、 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 非対称伸縮振動による強い吸収を示し、その強度の変化は活性水素化合物との反応追跡に用いられる。ハードセグメント含量を決めるモノメリックかマクロジイソシアナートかの定量にはHPLCあるいはGPCによる定量と滴定法の併用から容易に決定できる。

2.2 ウレタン基・尿素基

ウレタン基の定量は化学分析法がないので、機器分析にたよることが多い。FT-IRにおけるウレタン基の特性吸収帯には、 $3400\sim 3300\text{cm}^{-1}$ のNH伸縮振動および 1730

$\sim 1690\text{cm}^{-1}$ のカルボニル伸縮振動、 $1530\sim 1575\text{cm}^{-1}$ 付近のNH変角振動とCN伸縮振動、 1250cm^{-1} 、あるいは 1220cm^{-1} にC-O伸縮振動が存在する。尿素結合には $3400\sim 3300\text{cm}^{-1}$ のNH伸縮振動および 1660cm^{-1} のカルボニル伸縮振動が存在する。ウレタン基と尿素基の識別はカルボニル伸縮振動の波数の違いで識別できる。

芳香族イソシアナート誘導体のNH基のプロトンシグナルはDMSO、DMAc中で尿素基では $8.58\sim 8.23\text{ppm}$ 、ウレタン基では $9.70\sim 8.66\text{ppm}$ に観察される。TDIのウレタン誘導体では2位のNHプロトンは4位のそれと比べて、メチル基の立体障害とI効果のために 0.8ppm 高磁場に現れる。m-キシリレンジイソシアナート(XDI)誘導体のNH基のプロトンシグナル(3重線)はウレタン基では $7.43\text{ppm}\sim 7.55\text{ppm}$ に、尿素基ではベンジル置換体で 6.55ppm に、芳香環置換体で 6.70ppm と 8.72ppm 、クロルアリニン誘導体で 7.74ppm と 8.15ppm に現れる。脂肪族イソシアナート誘導体のNH基のプロトンシグナル(3重線)はウレタン基では $6.82\sim 6.95\text{ppm}$ に、尿素基では $5.70\sim 6.00\text{ppm}$ に3重線で観察される。XDIや芳香族イソシアナートに存在するメチレン基のシグナルは2重線として観察され、ケミカルシフトは生成される結合により異なる。すなわち、尿素基では 4.30ppm に、ウレタン基では 4.16ppm に観察される。実際には、ポリウレタン中に存在する構造に最も近いモデル化合物を用いてあらかじめ共鳴吸収を測定し、これとポリマーの共鳴吸収との比較によりかなり詳細に検討することができる。

* 長崎大学生産科学研究科物質科学専攻/工学部材料工学科 (〒852-8521 長崎市文教町1-14)、教授、工博。

九州大学工学研究科修士課程昭和45年修了、同年出光石油化学(株)入社、昭和47年長崎大学材料工学科助手、助教授を経て平成5年より現職。

専門は高分子材料学。

2.3 アロファナート基・ビウレット基

アロファナートの化学分析には、アロファナート基と脂肪族アミンとの反応がウレタン、ウレア等のNH含有基との反応よりも速く進行するという知見^{1,2)}を更に発展させ、著者らが開発した方法³⁾がある。すなわち、芳香族ジイソシアナートから誘導されたアロファナート基(ビウレット基)はDMSOやDMAcのような極性溶媒中で、*n*-ブチルアミンや*n*-ヘキシルアミンのような塩基性が強く適当な沸点をもつ脂肪族アミンにより穏和な温度で選択的にウレタン基と尿素基に分解される。反応生成物の¹H-NMR^{1,2)}や未反応のアミンを塩酸-メタノール溶液等による逆滴定³⁾から定量できる。

アロファナート基、ビウレット基は、NH伸縮振動、カルボニル伸縮振動領域に特性吸収を示す。特に、カルボニル伸縮振動領域の1750~1710cm⁻¹と1708~1653cm⁻¹とに二つの吸収を示す。しかし、この吸収帯を利用したウレタン基、ウレア基等含むポリウレタン中のアロファナート基の検出は、カルボニル基の吸収が重なり合うので困難である。近赤外領域では、芳香族のウレタンやウレア化合物が6750cm⁻¹付近にNH伸縮振動の第一倍音をもつものに対し、対応するアロファナートやビウレット化合物にはNHの分子内水素結合のためこの吸収が存在しない。この特徴を利用しイソシアナートとアルコールの反応、イソシアナートとウレタンからのアロファナートの生成、アロファナートやビウレットの解離反応、アロファナートとアミンとの反応の追跡等に用いることができる。

芳香族イソシアナート誘導体のNH基のプロトンシグナルはDMSO中でアロファナート基では10.62~10.67ppmに、ビウレットでは9.35~10.25ppmに観測される。XDI誘導体のアロファナート基では9.02ppm、ビウレット基では8.75ppmに観測される。脂肪族イソシアナート誘導体のアロファナート基では8.45ppm付近に、ビウレットでは8.23ppm付近に観測される。XDIや芳香族イソシアナートか

ら誘導されるアロファナートに存在するメチレン基のシグナルは4.88ppm(一重線)と4.48ppm(2重線)に、ビウレットでは5.05ppm(一重線)と4.30ppm(2重線)に現れる。図1に芳香族、アラルキル、脂肪族イソシアナート誘導体のNH基のケミカルシフトをまとめて示す。

2.4 イソシアヌレート基・カルボジイミド基・エーテル基・エステル基

イソシアヌレート基は1720~1680cm⁻¹と1428~1406cm⁻¹に特性吸収を示す。カルボジイミド結合の吸収は2120cm⁻¹に見られる。ポリエーテル系ではエーテル結合の吸収が1120cm⁻¹付近に強く現れる。エステル系では1740cm⁻¹にC=O吸収が強く現れ、C-O伸縮振動が1170cm⁻¹、1070cm⁻¹に現れる。また、ポリエステル成分の識別には塩酸ヒドロキシルアミン-塩化第二鉄により赤紫色、青紫に呈色することで分かる。ポリマーグリコールの機器分析については成書を見られたい。

3. ポリウレタンの網目鎖構造の解析

ポリウレタンは熱可塑性、熱硬化性を問わず程度の差はあるものの構造の不均一性を持ち、高次構造が特性を決めていると言っても過言でないだろう。したがって、ポリウレタンの物性を理解するためには分子、ドメイン、マクロレベルでの高次構造の知見を種々の方法を駆使して得る必要がある。

3.1 セグメントブロックの分子量と分布分析

ハードセグメントの化学構造、含有量、ソフトセグメントの分子量と分布は容易に算出されるが、ハードセグメント長と分布は簡単に決定できない。そこで、ハードセグメント長と分布を反応速度論や確率論を併用してシュミレーションしようとする試み^{4,5)}もある。しかし、まだ理論との対比や物性との関係はあまり論議がなされていないが、これからコンピュータケミストリーの分野は更に進歩しよう。化学分析によるハードセグメントの分子量や分布の決定は各々のポリウレタンの構造に適した分析法を個々に開発する必要がある。鈴木ら⁶⁾は、ポリ(テトラメチレンオキシド)(PTMG)が過塩素酸で解重合することに注目し、PTMG-MDI系セグメントドポリウレタンウレアについて、ソフトセグメントであるPTMG残基を過塩素酸水溶液を用いて室温で一昼夜、70℃で40時間処理することにより分解し、尿素セグメントを取り出し、NMR、元素分析で評価している。渡邊ら⁷⁾はポリエステル系ポリウレタンから塩酸を触媒とするメタノールとのエステル交換反応によるハードセグメントの分取を報告している。古川⁸⁾はポリエステル系あるいはポリカーボネート系ポリウレタンを0.01N KOH-メタノール溶液と50℃で一昼夜反応させウレタン基を分解せずにエステル基のみを分解し、エステル由来のグリコール残基を末端にもつハードセ

図1 芳香族、アラルキル、脂肪族イソシアナート誘導体のNH基のケミカルシフト

(A) 芳香族イソシアナート (B) アラルキルイソシアナート
(C) 脂肪族イソシアナート

斜線 アロファナート結合 斜線交差 ビウレット結合
黒色 ウレタン結合 白色 ウレア結合

図2 ポリウレタンのNH基の水素結合の吸収位置

グメントを取り出し、ハードセグメントの分子量や分布をGPCやNMRにより検討している。

^{13}C -NMRはコンピュータを用いたパルス・フーリエ変換法と超伝導磁石を用いた高感度装置の開発により可能になった。炭素どうしのスピンスピン結合がないためスペクトルの解析は有利になる。オフレゾナンスのスペクトルにおけるシグナルの分裂は炭素の直結したプロトンとのスピンスピン結合によるもので、メチル炭素は4重線に、メチレン炭素は3重線に、メチン炭素は2重線に分裂し、プロトンの結合していない炭素は単一線として観測される。通常は、シグナル強度を上げるため、プロトンとの完全デカップリング条件下での測定を行う。

炭素-炭素結合のシーケンスを検討できることはポリウレタンの分析においても強い味方となる。

3.2 高次構造の特性化

ポリウレタンは鎖間で水素結合し、ミクロ凝集構造と諸物性に影響を及ぼしている。NH基はウレタン基や尿素基のカルボニル結合、ソフトセグメントに含まれるエーテル結合、エステル結合と水素結合をする。図2にNH基と種々のアクセプターとの水素結合の吸収位置を示す。水素結合していないNH基の $\nu\text{NH}_{\text{free}}$ は 3450cm^{-1} 付近に、エステル基、ウレタン基のカルボニル酸素との水素結合では $\nu\text{NH}_{\text{bond}}$ —エステル、ウレタンは $3355\text{cm}^{-1} \sim 3300\text{cm}^{-1}$ に、エーテル酸素との水素結合では $\nu\text{NH}_{\text{bond}}$ —エーテルは $3310\text{cm}^{-1} \sim 3290\text{cm}^{-1}$ に現れる。一方、アクセプターであるカルボニル基において、水素結合していない $\text{C}=\text{O}$ 基の $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$ は $1740 \sim 1730\text{cm}^{-1}$ に、 $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{bond}}$ は 1720cm^{-1} から 1670cm^{-1} に見られる。例えば、エーテル系ポリウレタンにおいて νNH が水素結合した位置のみで観察され、一方、 $\nu\text{C}=\text{O}$ がfreeとbondの位置で観察されると、NH基の一部はエーテル基と水素結合していることがわかる。NH基、 $\text{C}=\text{O}$ 基の伸縮振動の吸収波数は水素結合の強さに依存し、強く水素結合すると $\text{N}-\text{H}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 基の力の定数が減少するので低波数に移動する。すなわち、 $\nu\text{NH}_{\text{free}}$ 、 $\nu\text{C}=\text{O}_{\text{free}}$ のピーク位置からのシフト量 $\Delta\nu$ は水素結合の強さの尺度となる。これらの吸収の波数位置や強度の構造依存性、温度依

図3 2,4-TDI-, m-XDI-, HDI-PPG-BD系
ポリウレタンにおける T_g のウレタン基濃度依存性

存性を調べることで、水素結合種の組み合わせ、水素結合量、水素結合の熱力学諸量を求めることができる。一般に $\nu\text{NH}_{\text{bond}}$ のピーク面積は温度の上昇に伴い水素結合の切断により減少し、吸収強度と温度関係に不連続が見られるが、これは相状態の変化に帰せられる。セグメントの配向性を調べるためには偏光赤外を用いる赤外2色性の測定が有効である。NH基や $\text{C}=\text{O}$ 基の伸縮振動はハードセグメントの配向を、 CH_2 基の伸縮振動はソフトセグメントの配向を示すので、水素結合の方向やひずみによる応力による鎖の配向関係が解明できる。配向関数が1の場合はすべての配向要素が伸長方向に配向している。伸長方向に対して理想的な横配向に対しては $-1/2$ になり、配向が全くない場合は $f=0$ である。

固体NMRはまだまだ高額機器でありどこそこにあるというものではないが強力な武器となる。Cross Polarisation (CP), Magic Angle Spinning (MAS), High-Power Decouplingなどの手法を用いてポリウレタンおよびその複合体についてもNMR緩和測定から高次構造と諸物性を関係づける多くの研究がなされている。一例を挙げると、相分離したハードセグメントシーケンスが伸長状態なのか、コイル状あるいは折り畳み状態なのかは興味あるところであるが、固体NMRで調べられコイル状であろうとされている。比較的手に入りやすいパルスNMRを用いて、スピンスピン緩和時間(T_2)の観察から分子鎖の運動性を調べミクロ相分離構造が詳細に論じられるようになってきた。より短い T_2 成分はハードセグメントの、より長い T_2 成分はソフトセグメントの運動性に関係づけられるが、ハードセグメントの運動性を更に詳細に分類しよ

うとする試みがある。後述する原子間力顕微鏡やTEMを用いたモルホロジーの直接観察と関係づけられることより一層理解が進もう。

相転移挙動、高次構造変化の検出にDSCがよく用いられる。この方法では力学的測定に適さない粉末試料にも応用できるが、低温での副分散のように熱の出入りの少ない現象の検出には適さない。

ポリウレタンのミクロ相分離を解析するには、ソフトやハードセグメント成分のガラス転移温度 T_{gs} 、 T_{gh} や融点 T_{ms} 、 T_{mh} の転移に注目する。もし完全相分離したものであれば、 T_g や T_m はその成分ホモポリマーの T_g や T_m を示し、ハードセグメント含量が変化しても T_g や T_m はほぼ一定のままである。しかしながら、相混合が進行してくるとソフトセグメントの T_{gs} はハードセグメントとの水素結合等の相互作用のために上昇し、 T_{ms} は融点降下を示す。相分離し各々のセグメントの環境が同一であれば転移の温度幅は狭いが、相混合により二成分のセグメント間の相互作用が多くなり種々の緩和時間をもつ状態を取れば、転移幅は広がってくる。ハードセグメント成分の T_{gh} 、 T_{mh} も同様な変化を示すと考えられるが、ハードセグメント含量の少ない試料では、はっきりと検出できないことが多い。図3にその代表的例として、TDI、-XDI、-HDI-PPG-BD系ポリウレタンのソフトセグメント T_{gs} のハードセグメント含量依存性⁹⁾を示す。 T_{gs} はウレタン基濃度の増加に伴いTDI系では上昇し、HDI系では一定であり、XDI系ではその中間にあることがわかる。ソフトセグメントの T_g からFox, Wood, Gordon-Taylor等の共重合体の T_g の経験式を適用して、相分離度を算出することもなされている。また、結晶性をもつソフトセグメントを用いたポリウレタンではその再結晶、結晶融解に基づくピークが観察されることがある。この場合、結晶融解ピークの融解熱を評価することにより、相分離度が求められる。DSCでみられるソフトセグメントの T_{gs} あるいは融解温度 T_{ms} とハードセグメントの融解温度 T_{mh} との間に観察される副次的な吸熱ピークは、モルホロジーの多様性を反映しており、熱処理条

件を変えるなどして検討する必要がある。すなわち、ハードセグメント長の分布によって生じるロングレンジオーダーの規則性とショートレンジオーダーの規則性とに広く分けられる。ショートレンジオーダーの規則性はアニーリングによって、ロングレンジオーダーの規則性に影響することなく、絶えず増進されるため、吸熱ピークの同定には注意を払う必要がある。また、最近ではダイナミックDSCが相転移やガラス転移現象の解明に用いられてきている。

TMAは試料に静的に一定の荷重(ひずみ)を与えて、熱変化に伴う変形(荷重)の変化を追跡する方法で、熱膨張率、転移温度などが測定されるがあまり多くは用いられていない。

動的粘弾性特性の変化をA、B成分の混合状態について考えると、主分散は、DSCで観察される T_g と同様にミクロブラウン運動に基づく緩和時間の分布の状態を反映している。したがって、セグメントの分子環境が同一種のものであれば弾性率の転移域、損失弾性率、損失正接の吸収の一定周波数における温度位置と形は影響されず、セグメントの存在量に対する分散強度の変化が見られる。しかし、2種のセグメントがお互いに運動性を干渉するようになると、すなわちセグメントの摩擦係数の変化に応じて影響を受けるようになり、転移温度は変化し、その分散温度幅も広がる。完全相分離では個々の成分のもつ温度に転移を示し、その温度間の貯蔵弾性率の大きさは成分の含有率に依存する。完全に相混合すると主転移は1個の分散を示し、貯蔵弾性率のガラス転移域の傾きは1/2を示す。部分相溶系ではピーク強度を弱めた主分散が幾分その温度を近づけながら強度を弱めて観察され、ガラス転移域の傾きは緩くなる。更にミクロ相分離が進行すると主分散は1個になり、ガラス転移域の温度幅は広がり、損失弾性率の主分散ピークの半価幅も広がり、ピーク強度は弱くなる。しかしながら、ポリウレタンではこのように明確に現れることは少ない。その具体例として、図4にハードセグメント含量を変化させた無定形ポリマーであるPPGを基材とするジオール架橋ポリウレタン⁹⁾について示す。TDI系はハードセグメント含量に拘わらずいずれの試料も分子混合系に近

図4 2,4-TDI, XDI, HDI, PPG-BD系ポリウレタンにおける動的粘弾性のハードセグメント含量依存性

く、主分散ピーク温度がハードセグメント含量の増加とともに上昇し、その幅は低温側で広がっているが、ガラス転移域の傾きは一定である。XDI系は混合系からマイクロ不均一系へ変化する系であり、ハードセグメントがある量を超えると転移域が広がり、ゴム状高原域の弾性率がハードセグメントの充てん補強効果で増加している。HDI系では更にマイクロ相分離が進行した系で、主分散温度のピーク温度はハードセグメント含量によらず一定で、ゴム状高原域の弾性率が上昇している。以上記述したように、主分散のピーク温度、ピーク強度とその幅、転移域の傾きは我々にマイクロ凝集構造についての情報を与える。また、貯蔵弾性率のゴム状高原域の終端温度は耐熱性の尺度となる。更に、 α 分散より低い温度で現れる副分散からは架橋点近傍の分子運動についての知見、分子鎖と水分との相互作用や分子鎖の局所運動に基づく知見が与えられる。また、分散ピーク温度の周波数依存性を観測し、縦軸に周波数の対数を横軸にピーク温度(絶対温度)を取りアレニウスプロット(分散地図)することにより、その緩和の見かけの活性化エネルギーが算出できる。

X線回折(WAXS)を用いた著名な研究にBonartの研究がある。芳香族ウレタンセグメントは、約200%以下の伸長で引張方向と直角に配向し、更に伸長すると引張方向に配向することがわかり、この結果に基づき、有名なソフトセグメントマトリックス中のハードセグメントドメインのモデルが提案された。非晶性ポリマーグリコールを基材とし、ハードセグメント含量の少ないポリウレタンのWAXSでは $2\theta = 20^\circ$ 付近にピークをもつ無定形ポリマーに特有のブロードな回折図を示す。結晶性ハードセグメント含量の多い試料では、相分離の進行とともに、ソフトセグメントとハードセグメントに基づく回折ピークが無定形ピークに重なって現れてくる。したがって、ピークの鋭さやピーク位置から相分離の程度を判断することになる。

小角X線散乱(SAXA)により2相の界面境界の厚さや相分離の大きさの分布や程度がわかる。ヒドラジン鎖延長ポリエーテルおよびエステルウレタンウレアについて、ポリエーテル系のより高い軟化点は、セグメント親和力では説明できず、ソフトセグメントの分子量分布によるとされ、界面の厚さは20 Åと見積られ相分離はぼやけていることがみだされている。また、ポリエーテル系はポリエステル系より小さな境界界面の厚さをもつことや、120℃付近の吸熱転移温度を過ぎると界面境界の厚さが増すことなど重要な知見が得られている。

相分離しているかどうかの判断には目視による試料の状態の観察も重要な手段である。不透明や白濁した試料では相分離を疑わなければならないし、伸長下での試料の白化・白濁は分子鎖の可逆的な伸長配向結晶化を考えなければならない。

光学顕微鏡も形態の観察に大きな力を発揮する。クロスニコル下で試料が光学的に等方性であれば暗視野像を与え、マイクロ相分離構造をもつ時は光学異方性を示し全体が灰白色の視野像を与え、相分離の程度により明るさは異なる。また、微結晶や球晶が存在すると、前者は棒状や粒状の明視野像を後者はマルティーズクロスの像を示す。鋭敏色検板を顕微鏡に挿入し観察すると、同心円方向の屈折率が高い負の球晶と半径方向のそれが大きい正の球晶が判別できる。すなわち、球晶の第1, 3象限が青、第2, 4象限が黄色に着色するものが正の球晶、その逆が負の球晶である。我々の観察ではプレポリマー法で合成したエーテル系、エステル系ポリウレタンの球晶は負の球晶であるが、2級ジアミンとビスクロロホーメートから合成したポリウレタンは正の球晶を取る。

小角光散乱(SALS)から得られるパターンの形の観察は、ポリウレタンの散乱要素の非等方性とその形の近似を与え、ポリウレタンのマイクロ相分離過程が偏光顕微鏡および小角光散乱(SALS)の経時変化の観察により検討できる。

走査型顕微鏡(SEM)や透過型顕微鏡(TEM)、原子間顕微鏡(AFM)観察は試料のモルホロジーについての直接情報を与える。SEMによる観察により球晶の大きさ、数の状態や分布がわかり、混合状態、破断機構などが考察できる。TEMによる観察によりフブリルの長さや球晶の構造の解析ができる。ポリウレタンのSEM, TEM, AFM観察の鍵は観察試料の作成にかかっている。SEM観察用試料の作成には液体窒素中で破壊し、その破断面を観察することが多くなされている。また、酸素等でスパッタリングしハードセグメントドメインを観察することもなされている。TEM観察の成功の鍵はまず、いかに超薄切片試料を得るか、更にそれにいかにコントラストをつけるかにかかると。分子鎖のドメイン構造を見るために十分なコントラストを得ることが必要だが、非常に高い相分離したものでさえ、同じ電子密度をもっているのだから、コントラストは本質的に薄い。コントラストを増すためには選択的な染色法を見いだすことが重要である。染色法として、ヨード染色、 OsO_4 、酢酸ウラン、クロロスルホン酸などが用いられているが、染色による相構造の変化の可能性もあり成功例は限られている。直接観察ではないが、レプリカ法は試料の構造変化がないので有力な手段である。原子間力顕微鏡(AFM)ではいかに平面な試料を作成できるかが成功の鍵を握る。凍結マイクロトームで切り出したポリウレタン試料のAFM像はいとも簡単に得られるがそれがなにを意味するのか解釈が難しく、今後の研究課題である。

電子分光法(ESCA)はポリウレタンの表面構造を調べるための重要な手段である。ポリウレタン表面と内部での極性基の分布状態の違いからマイクロ相分離構造を解明できる。

3.3 網目鎖濃度のキャラクタリゼーション

ポリウレタンエラストマーの力学物性の発現には、化学架橋のほかに各種の物理架橋が寄与していることが知られているが、これを分離定量しようとする試みは少ない。力学物性を支配する弾性に有効に作用する網目鎖濃度 (v_e/V) の決定は、架橋反応中の副反応・橋かけの形態や性質の複雑さのため非常に困難であるが、一般にはa) 化学量論的方法、b) 弾性測定による方法、c) 膨潤法、等によりなされる。

化学架橋と物理架橋に基づく網目鎖濃度の分離定量は、Weisfeld¹⁰⁾ により化学架橋の濃度は温度によらず一定であるのに対し、物理架橋の濃度は温度依存性を示し温度の上昇とともに減少すると仮定しゴム弾性論を用いて算出されたのが初めてである。Rutkowska¹¹⁾ は同様に平衡ゴム弾性率の温度変化より熱可塑性ウレタンについて鎖延長剤の量と性質の物理架橋への影響を報告している。我々^{8,12)} はゴム弾性に寄与する (v_e/V) をアロファナート基のアミン分解法と弾性測定による物理的方法と併用し定量した。化学分析より (v_e/V)_{chem}、準平衡状態での測定から得たヤング率より (v_e/V)_E、Mooney - Rivlin 式の $2C_1$ 項から (v_e/V)_{2C1} を求めた。第1近似として (v_e/V)_{chem} は化学架橋点に起因する有効網目鎖濃度を、(v_e/V)_{s-s, 2C1} は $2C_1$ 項の意味するところより化学架橋により生成された網目と永久的な絡み合いからの寄与を、(v_e/V)_E と (v_e/V)_{2C1} の差は水素結合、鎖の凝集、ルーズな絡み合いによる物理架橋(二次架橋)と長い緩和時間をもつ流動項の粘弾性の寄与に基づくと考えられる。このような考え方は状態を単純化し過ぎているだろうが、上述した有効網目鎖濃度の帰属はポリウレタン網目の構造と物性を考察するうえでポリウレタン網目の成分を種々の寄与に分けるために非常に有用であると考えられる。この手法により、モデル網目のアロファネート架橋 PPG-TDI 系ポリウレタンでは化学架橋点の寄与は45~60%、残りは物理架橋(鎖の凝集、永久的な絡み合い (5~15%)), ルーズな絡み合い)の寄与であることを明らかにしている。

4. お わ り に

本稿ではなるべく高額な機器を用いずにポリウレタンのキャラクタリゼーションを行うことを念頭において、現状と問題点を述べた。このために進歩著しい機器による解説が少ない面があるがご容赦願いたい。ポリウレタンの分析に関係する技術者が技術を磨き積極的にゴム協会年会や討論会で発表し、その情報を共有することにより更にポリウレタン科学を発展させたいものである。

ポリウレタンのキャラクタリゼーションに関する一般文献として

- ① Saunders, J. H., Frisch, K. C.: "Polyurethanes; Chemistry and Technology, Part I Chemistry, Part II Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York (1962)
- ② David, J. D., Staley, H. B.: "Analytical Chemistry of the Polyurethanes", John Wiley & Sons, Inc., New York (1969)
- ③ Wright, P., Cumming, A. P. C.: "Solid Polyurethane Elastomers", Gordon and Breach Science Publishers, New York (1969)
- ④ Buist, J. M., Gudgeon, H. Ed.: "Advances in Urethane Science and Technology", Interscience, N.Y. (1969)
- ⑤ Pigott, K. A.: Polyurethane, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 2nd Ed., **11**, 507, (1969)
- ⑥ Cooper, S. L., West, J. C., Seymour, R. W.: Polyurethane Block Polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* 2nd Ed. Supl.1, 521 (1976)
- ⑦ Gunter, O.: "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, N. Y. (1993)
- ⑧ Clauod, H.: "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, 2nd Ed., (1992)
- ⑨ "The ICI Polyurethane Book", Pub. Printed by ICI PUs and John Wiley & Sons, (1987)
- ⑩ Konard, U.: "Discovering Polyurethanes", Hanser Publishers, Munchen (1999)
- ⑪ Dillon, J. G.: "Infrared Spectroscopic Atlas of Polyurethanes", Technomic Publishers
- ⑫ 一寸木康夫: 武田研究所報, **34**, 224 (1975)
- ⑬ 日本分析化学会・高分子分析研究懇談会編: 高分子分析ハンドブック, 朝倉書店 (1985)
- ⑭ 岩田敬治編: ポリウレタン樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社 (1987)
- ⑮ 今井嘉夫: ポリウレタンフォーム, 高分子刊行会 (1987)
- ⑯ 古川睦久: 最新ポリウレタンの構造・物性と高機能化および応用展開 第2章, 技術情報協会 (1998)
- ⑰ 古川睦久: 機能性ポリウレタンの基礎と応用 第3章, シーエムシー (2000)

引用文献

- 1) 一寸木康夫: 武田研究所報, **34**, 224 (1975)
- 2) Okuto, H.: *Makromol. Chem.*, **98**, 148 (1966)
- 3) Furukawa, M., Yokoyama, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 175 (1979)
- 4) Peebles, C.H. Jr.: *Macromolecules*, **9**, 58 (1975)
- 5) Dusek, K., Duskova-Smrckova, M.: *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1215 (2000)
- 6) Suzuki, H., Ono, H.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **43**, 682, 687 (1970)
- 7) 渡邊健一, 成瀬志のぶ: 第5回エラストマー討論会要旨集 (1991)
- 8) Furukawa, M., Komiya, M., Yokoyama, T.: *Angew. Makromol. Chemie*, **240**, 205 (1996)
- 9) 古川睦久, 江頭 満, 宮木直哉, 横山哲夫: 高分子論文集 **41**, 83 (1984)
- 10) 大武義人, 古川睦久: 材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞社 (1999), p.52
- 11) Weisfeld, L. B. et. al.: *J. Polym. Sci.*, **56**, 455 (1980)
- 12) Rutkowska, M., Kwiatkowski, A.: *J. Polym. Sci., Symp.*, **53**, 141 (1980)
- 13) Yokoyama, T., Furukawa, M.: *Int. Prog. In Urethane*, **4**, 1 (1985)