熱可塑性ポリウレタンエラストマーのマイクロ凝集構造と物性に及ぼすアニール温度の影響[†]山崎 聡^{*1, *3}・西口 大介^{*3}・小椎尾 謙^{*2}・古川 睦久^{*1}

Effects of Annealing Temperature on the Micro-Aggregation Structure and Properties for Thermoplastic Polyurethane Elastomers

Satoshi YAMASAKI ^{*1, *3}, Daisuke NISHIGUCHI ^{*3}, Ken KOJIO ^{*2}, Mutsuhisa FURUKAWA ^{*1} (^{*1} Graduate School of Science and Technology, ^{*2} Faculty of Engineering, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan, ^{*3} R&D Center, Mitsui Takeda Chemicals, Inc., 580-32 Nagaura, Sodegaura 299-0265, Japan)

The effects of annealing temperature on the micro-aggregation structure, the mechanical and melting properties of thermoplastic polyurethane elastomer (TPU) were investigated. TPU was composed of poly{(tetramethylene adipate)-co-(hexamethylene adipate)} glycol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol units. The TPU sheets prepared by injection molding were annealed at various temperatures from 23 to 120 °C for 4 h. Differential scanning calorimetry, pulsed nuclear magnetic resonance and dynamic viscoelastic measurements revealed that the degree of micro-phase separation of the TPUs became stronger with increasing annealing temperature owing to the progress of the formation of well-organized hard segment domains. Dynamic storage modulus of the rubbery plateau region around room temperature and the termination temperature of the rubbery plateau region decreased and increased with increasing annealing temperature, respectively. The temperature sweep experiments for molten TPUs indicated that the critical gel temperature at intersection between G' and G'' , increased with increasing annealing temperature. In addition, the TPUs showed the strain hardening of uniaxial elongation viscosity with increasing annealing temperature owing to residual hard segment domains at the operating temperature. It was revealed that the formation of well-organized hard segment domains by annealing strongly influences on not only mechanical properties but also melting ones of the TPUs.

(Received on June 28, 2005)

(Accepted on November 11, 2005)

Key Words : Thermoplastic polyurethane elastomers, Annealing temperature, Micro-aggregation structure, Mechanical properties, Melting properties, Critical gel temperature, Uniaxial elongational viscosity, Strain hardening

1. 緒 言

熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) の多くは、射出あるいは押出工程を経て、靴底、工業用部品、シート、チューブ、繊維およびフィルムなど様々な形状に成形される¹⁾。これらの成形過程における熱履歴や変形および成形後のアニールは、TPU のマイクロ凝集構造ならびに物性に大きく影響する。特に、TPU をアニールすることにより、その構造および熱的性質が大きく変化することが知られている²⁻⁶⁾ が、力学物性に及ぼすアニール温度の影響に関する

報告は非常に少ない^{7, 8)}。

一方、ポリマーの成形加工において、射出成形でのポリマー鎖の変形はせん断流動が支配的であるが、ブロー、インフレーションフィルム、紡糸成形など断面積が変化する成形加工でのポリマー鎖の変形は伸長流動が支配的となる⁹⁾。しかしながら、それらの基礎的知見となる TPU の溶融物性に関する研究¹⁰⁻¹²⁾ は極めて少ない。これまで、せん断流動変形下において、射出成形で調製した 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)-1,4-ブタンジオール (BD) 系 TPU の熱履歴はそのレオロジー的性質に大きく影響すること¹¹⁾、およびポリエステル系 TPU では、ゾルからゲルへ転移する臨界ゲル化点は試料に印加した熱履歴に大きく影響すること¹²⁾ が明らかにされているのみであり、伸長流動変形に関する研究例は皆無である。

我々は、TPU のマイクロ凝集構造とその力学物性および

[†] 本論文を動的条件下で重合した熱可塑性ポリウレタンエラストマーの構造と物性に関する研究第 3 報とする。

^{*1} 長崎大学大学院生産科学研究科 (〒852-8521 長崎市文教町 1-14)

^{*2} 長崎大学工学部材料工学科 (〒852-8521 長崎市文教町 1-14)

^{*3} 三井武田ケミカル株式会社研究所 (〒299-0265 袖ヶ浦市長浦 580-32)

溶融物性の関係を明確にし、材料設計ならびに成形加工の基礎的知見を得ることを目的として研究を進めている¹³⁾。本論文では、異なるアニール温度で処理したTPUのマイクロ凝集構造と力学物性、および溶融状態におけるせん断ならびに一軸伸長流動変形に及ぼすマイクロ凝集構造の影響について、得られた知見を報告する。

2. 実 験

2.1 試料および調製法

TPUとして、shore A硬度85の市販のペレット(BASF ジャパン(株)製、エラストランC85A-10)を用いた。このTPUは、¹H-および¹³C-核磁気共鳴(NMR)スペクトルの解析から、ポリ(テトラメチレンアジパート-co-ヘキサメチレンアジパート)グリコールをソフトセグメント、14 mol%のMDIおよびBDをハードセグメントとして構成されている。

ペレットを窒素雰囲気下、90℃、24時間乾燥させた後、スクリーンの直径が40 mmである射出成形機(名機製作所(株)製、型式M100A II-DH)を用いて、長さ200 mm、幅150 mmおよび厚み2 mmで、その中心部分にゲートが設置された金型によりTPUのシートを射出成形した。なお、ホッパーからスクリー先端までの4箇所の温度は、180, 200, 200および200℃とした。また、金型温度は30℃、射出圧力は200 MPaとし、射出後の保持時間を30秒とした。マイクロ凝集構造が異なるTPU試料を得るため、成形後、直ちに以下の温度条件でシートをアニールした。工業上、TPUのアニールは100℃前後で行われることを考慮して、23℃、相対湿度55%の恒温恒湿下、80, 100および120℃のオープンでそれぞれ4時間アニールすることにより、4種類の試料を調製した。アニール処理終了後、試料を23℃、相対湿度55%の恒温恒湿下、1週間静置した後に、シートの長さ方向に試料を採取し、測定に供した。得られた試料の名称を、ES-85-23のように、ポリエステルポリオール(ES)、硬度(85)、アニール温度(23, 80, 100, 120)の順に記す。また、上記の温度条件にてペレットもアニールし、23℃、相対湿度55%の恒温恒湿下、1週間静置した後に、測定に供した。

2.2 TPUシートのキャラクタリゼーション

2.2.1 分子量

各試料の数平均分子量($\overline{M}_n$)および重量平均分子量($\overline{M}_w$)を前報記載の方法¹³⁾に従い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した。 $\overline{M}_n$ および $\overline{M}_w$ は、1枚のシートの長さ方向に沿って、ほぼ等間隔の3箇所から試料を採取し、GPC測定で求めた平均値とした。

2.2.2 熱的性質

前報記載の装置および方法¹³⁾により、示差走査熱量測定法(DSC)により測定した。

2.2.3 パルスNMR

マイクロ相分離構造を推定するために、日本電子(株)製パルスNMR(JNM-MU25)を用い、ソリッドエコー法によって、測定温度60℃における¹H核のFree Induction Decay(FID)シグナルを測定した。得られたFIDシグナルを、緩和時間が短い成分にガウス型、緩和時間が中間の成分および最も長い成分にローレンツ型の3成分からなる磁化強度の式¹⁴⁾を用い、最小二乗法による近似によって各成分に分離した後、ハード、ソフトセグメント相、およびその界面相中のスピン-スピン緩和時間と相対プロトン含有量を算出した¹³⁾。

2.2.4 力学物性

動的粘弾性の温度依存性を、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製RSA IIを用いて、周波数1 Hz、昇温速度3℃/minの条件下、-80℃から200℃の範囲で測定した。

応力-ひずみ曲線を、JIS 3号ダンベル試験片を用いて、23℃、相対湿度55%の恒温恒湿度下、引張速度300 mm/minの条件で標線間追跡装置を装着した(株)オリエンテック製テンシロン(MODEL U4410/U4400)を用いて測定した。

2.2.5 溶融物性

動的粘弾性の周波数分散、温度分散および時間分散を、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製の応力制御型レオメータSR-5000を用いて、窒素雰囲気下、直径25 mmのコンプレートにより線形粘弾性の範囲内にある応力を印加し、測定した。周波数分散は、175~215℃の範囲にて、周波数0.1~100 rad/sの条件により、温度分散は、昇降温速度3℃/min、周波数0.628 rad/sの条件により、180℃から215℃まで昇温後、保持することなく215℃から130℃まで降温させて測定した。時間分散は、180~225℃の範囲にて、3000秒間測定した。180および190℃の測定における周波数は0.314 rad/s、195~225℃の測定における周波数は0.628 rad/sとした。3000秒間測定した後、レオメータ上にある試料を直ちに0.5%(w/v)のジ-n-ブチルアミンを混合したN,N-ジメチルホルムアミド(DMF、和光純薬(株)液体クロマトグラフィー用)溶液に溶解し、上記したGPC法によりES-85-23の $\overline{M}_w$ を測定した。

一軸伸長粘度のひずみおよび温度依存性を、窒素雰囲気下、レオメトリックス・サイエンティフィック・エフ・イー社製の溶融伸長レオメータRME¹⁵⁾により評価した。175, 180および190℃にて、ひずみ速度を0.01~1.0 s⁻¹の範囲で変えて測定した。一軸伸長粘度の解析には、測定温度および25℃におけるTPUの密度を用いた。溶融状態から25℃におけるTPUの密度を求めるため、SWO社製PVT-100を用いて、前記した条件でアニールしたペレッ

トの比容を測定した。圧力をそれぞれ20, 60および100 MPaに調整後, 5 °C/minの条件にて, 230 °Cから25 °Cまで降温させる等圧冷却法により評価した。その後, 装置に付属している解析ソフトを用いて0.1 MPaの比容を外挿し, 密度に換算した。ES-85-23の密度は, 180 °Cにて1.092 g/cm³であり, 25 °Cでは1.215 g/cm³であった。

3. 結果および考察

3.1 TPUのミクロ凝集構造に及ぼすアニール温度の影響

Table 1に, 射出成形シートをアニールした後の各TPUシートの $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ および分子量分布を示す。ES-85-23の $\overline{M}_n$ および $\overline{M}_w$ は, 他の試料と比較してわずかに高かったが, すべての試料においてほぼ同じ範囲の分子量であった。また, 1枚のTPUシートにおける $\overline{M}_n$ および $\overline{M}_w$ の差異は±5%以内であった。さらに, 本アニール条件で得られたTPUシートはDMFに溶解したことから, アロファネート結合による架橋がほとんどない線状ポリウレタンであることが確認された。

Figure 1に, 各TPUシートのDSCサーモグラムを示す。Table 1に, DSC測定から得られたTPUシートのソフトセグメントのガラス転移温度(T_g), T_g における熱容量(Δ

Figure 1 DSC thermograms of TPU sheets annealed at various temperatures.

C_p)およびハードセグメントドメインの融点($T_{m,h}$)を示す。 $T_{m,h}$ は低い温度から観測された順に, $T_{m,h1}$, $T_{m,h2}$ および $T_{m,h3}$ とした。アニール温度の上昇に伴い, ソフトセグメントの T_g は約7 °C低下し, ΔC_p は約0.02 J/g K増加した。これは, アニール温度の上昇に伴いソフトセグメント成分がより純成分に近づき, その運動性が向上したためと考えられる。一方, $T_{m,h1}$ はアニール温度の上昇に伴い, 著しく上昇したが, $T_{m,h2}$ および $T_{m,h3}$ は, アニール温度に依存しなかった。 $T_{m,h1}$ の上昇傾向は, Cooperら²⁾の結果と一致し, $T_{m,h1}$ は, アニール温度より約20~40 °C以上高く, 約140 °C以下に観測された。また, ハードセグメントのモデルとなるMDIとBDから構成されるポリウレタンの融点が約194 °C¹⁶⁾あるいは208 °C¹⁷⁾であること, およびTPUがブロックポリマーであることを考慮すると, 約161

Figure 2 Annealing temperature dependences of T_{2H} (◆) and T_{2I} (●), and relative proton contents of hard segment phase (◇) and interfacial phase (○) for TPU sheets annealed at various temperatures.

Table 1 Average molecular weights, molecular weight distributions^a and thermal properties^b of TPU sheets

Sample code	$\overline{M}_n \times 10^{-3}$	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	T_g^c (°C)	ΔC_p^d (J/g·K)	$T_{m,h1}$ (°C)	$T_{m,h2}$ (°C)	$T_{m,h3}^e$ (°C)
ES-85-23	30.8	180.3	5.86	-40.9	0.395	64.1	162.4	177.4
ES-85-80	27.4	151.5	5.54	-47.0	0.405	107.9	160.0	177.1
ES-85-100	26.5	151.6	5.76	-47.6	0.411	120.2	161.2	176.2
ES-85-120	28.5	152.9	5.37	-48.2	0.412	138.5	160.3	176.9

^a Molecular weight of TPU sheets were determined by GPC in DMF containing 0.01 mol/L LiBr at a column temperature of 40 °C using polystyrene standards for calibration.

^b Thermal properties were measured by DSC in the temperature range from -100 to 270 °C with a heating rate of 10 °C min⁻¹ under a nitrogen atmosphere.

^c Glass transition temperature of soft segments.

^d Heat capacity at glass transition region.

^e Melting point of hard segment domains.

℃付近で観測された $T_{m,h2}$ は、 $T_{m,h3}$ よりもハードセグメントの凝集性が若干低下したドメインの融解に基づく^{4,5)}と考えられる。さらに、 $T_{m,h3}$ は、200℃付近で観測されていることから、より秩序性が高い結晶相を形成したハードセグメントドメインの融解に基づく^{4,5)}と考えられる。

Figure 2に、パルスNMRで測定した各TPUシートの60℃におけるハードセグメント相および界面相のスピンスピン緩和時間(T_{2H} および T_{2I})およびそれらの相対プロトン含有量のアニール温度依存性を示す。パルスNMRで測定したFIDシグナルは3成分に分離され、緩和時間が短い成分は凝集して運動性が低いハードセグメント相に、緩和時間が中間の成分はその緩和時間の程度から、ハードセグメント相に拘束されたソフトセグメントから形成される界面相に、緩和時間が長い成分はソフトセグメント相にそれぞれ帰属した。アニール温度の上昇に伴い、 T_{2H} およびハードセグメント相の相対プロトン含有量の減少、および T_{2I} の増加と界面相の相対プロトン含有量の減少が観測された。

以上のDSCおよびパルスNMRの測定結果から、アニール温度の上昇に伴い、ハードセグメント相によって拘束あ

るいはその界面に存在していたソフトセグメントに由来する界面相が減少し、ソフトセグメントの運動性が上昇すること、ソフトセグメント相に分散している比較的凝集が弱いハードセグメント相の凝集が進行すること、およびその凝集の進行に伴い、ハードセグメント相全体としての運動性は低下し、その存在量は減少することが示唆された。

3.2 TPUの力学物性に及ぼすマイクロ凝集構造の影響

Figure 3に、各TPUシートの貯蔵弾性率(E')および損失正接($\tan \delta$)の温度依存性を示す。Table 2に、23℃における E' 、 $\tan \delta$ の α 緩和ピーク温度およびゴム状平坦領域の終端温度(T_{end})を示す。アニール温度の上昇に伴い、ガラス状からゴム状に転移する領域の E' の温度依存性(傾き)が増加し、 $\tan \delta$ の α 緩和ピークは低温側にシフトした。これは、ソフトセグメントのミクロブラウン運動の緩和機構がより単一化し、その運動性が向上していることを示唆している。この結果は、DSCで観測されたソフトセグメントの T_g の低下および ΔC_p の増加、ならびにパルスNMRで観測された界面相の低下とよく一致した傾向である。これらの結果より、アニール温度の上昇に伴い、ハードセグメント相に混合していたソフトセグメントが溶出し、ミク

Figure 3 Temperature dependence of dynamic storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) for TPU sheets annealed at various temperatures. The inset shows the termination temperature of rubbery plateau region (T_{end}).

Figure 4 Relationships between termination temperature of rubbery plateau region (T_{end}) and melting point of hard segment domains observed in the lower temperature region ($T_{m,h1}$) of TPU sheets annealed at various temperatures.

Table 2 Viscoelastic properties^a and tensile properties^b of TPU sheets

Sample code	peak temperature of $\tan \delta$ (°C)	E'^c (MPa)	T_{end}^d (°C)	M_{100} (MPa)	M_{200} (MPa)	M_{300} (MPa)	M_{400}^e (MPa)	σ_b^f (MPa)	ϵ_b^g (%)
ES-85-23	-27.7	25.6	48.2	5.90	7.73	11.0	19.3	48.3	491
ES-85-80	-32.8	23.6	99.6	5.89	7.91	10.9	17.3	48.6	540
ES-85-100	-32.8	21.6	109.5	5.76	7.88	11.0	17.2	46.7	549
ES-85-120	-33.8	15.6	132.6	5.43	7.61	10.4	15.5	46.5	596

^a Viscoelastic properties were measured at a frequency of 1 Hz with a heating rate of 3 °C/min.

^b Tensile properties were measured at 23 °C with an elongation velocity of 300 mm/min.

^c Dynamic storage modulus (E') at 23 °C.

^d Termination temperature of rubbery plateau region.

^e M_x is the tensile modulus at a strain of x %.

^f Tensile strength.

^g Elongation at break.

ロ相分離が進行したと考えられる。一方、23℃における E' は、25.6 MPaから15.6 MPaに低下したが、 T_{end} は、48.2℃から132.6℃まで約84℃上昇した。

Figure 4に、 E' の温度依存性における T_{end} とDSC測定で観測された $T_{\text{m,h1}}$ との関係を示す。 T_{end} は $T_{\text{m,h1}}$ と直線関係にあることから、アニールに伴うハードセグメントの凝集の進行は、ゴム状平坦領域の終端温度に大きく影響することが明らかである。

Table 2に、23℃で測定した引張物性の結果を示す。アニール温度の上昇に伴い、低伸長領域における応力が低下し、破断伸び(ϵ_b)は顕著に増加した。100%弾性率(M_{100})の低下は、23℃における動的粘弾性での E' の低下と一致した。23℃における E' および M_{100} の低下は、物理架橋濃度の減少、すなわち架橋点間距離の増加を示唆している。

Figure 5 Temperature dependence of dynamic storage modulus (G') and dynamic loss modulus (G'') for molten TPU of ES-85-23.

Figure 6 Annealing temperature dependence of critical gel temperature (T_{cg}) for TPUs annealed at various temperatures.

パルスNMRの結果からわかるように、ハードセグメント相および界面相の減少により、ソフトセグメントの運動性が向上し、物理架橋点間距離が増加したものと考えられる。同様に、アニール温度の上昇に伴う ϵ_b の増加は、ソフトセグメントの運動を拘束する界面相の減少に基づき、ソフトセグメントの伸びきり鎖効果が抑制されたことに起因すると推測される。

3.3 TPUの溶融物性に及ぼすミクロ凝集構造の影響

Figure 5に、ES-85-23の昇降温過程における貯蔵弾性率(G')および損失弾性率(G'')の温度依存性を示す。すべての試料において、180から215℃までの昇温過程における G' および G'' 、および215から約160℃までの冷却過程における G' および G'' は一致せず、ヒステリシスが観測された。また、約145～153℃付近にかけて G' と G'' が重なる温度(臨界ゲル化温度： T_{cg})が観測された。時間分散測定後の $\overline{M}_w$ は、測定温度上昇とともにほぼ直線的に低下し、215℃での $\overline{M}_w$ は約9万であった。この結果から、溶融状態での昇降温過程における G' と G'' のヒステリシスは、主にTPUの分子量の低下に起因すると考えられる。

Figure 6に、各TPUシートのアニール温度と臨界ゲル化温度(T_{cg})の関係を示す。アニール温度の上昇とともに T_{cg} は上昇し、ゾルからゲルへの転移温度は上昇することがわかった。各TPUシートを25℃からレオメータによる時間分散測定と同じ215℃まで昇温させた後、冷却した時の発熱ピークの開始温度を調べた結果、アニール温度の上昇に伴い、発熱ピークの開始温度は147.6℃から152.2℃に上昇しており、発熱ピークの開始温度と T_{cg} は相関していることがわかった。アニール温度の上昇に伴う T_{cg} の上昇は、Cooperら²⁾およびKobersteinら¹⁸⁾による赤外吸収(IR)スペクトルを用いて評価したMDIおよびBDをハードセグメントとするポリウレタンのN-H基が、220℃付近でも水素結合しているという報告と、本実験で観測されたDSCにおける T_{mh} の挙動から、215℃でも凝集してい

Figure 7 Time dependence of uniaxial elongational viscosity measured at 175, 180 and 190 °C for ES-85-23.

るわずかなハードセグメントドメインが冷却過程において成長核となり、ハードセグメントの凝集を進行させたことによると考えられる。

Figure 7に、175, 180および190 °Cにて、ひずみ速度を $0.01 \sim 1.0 \text{ s}^{-1}$ の範囲で変えて測定したES-85-23の一軸伸長粘度の時間依存性を示す。実線は180および190 °Cにおける周波数分散で測定した粘弾性関数を用いて計算したゼロせん断粘度の3倍の値($3\eta(t)$)⁹⁾である。175 °Cでは、 G' および G'' が測定した範囲の周波数においてほぼ等しく、ゲル化状態であったため、 $3\eta(t)$ は算出できなかった。ひずみ速度の増加に伴い伸長粘度も増加しており、伸長粘度のひずみ硬化性が観測された。このひずみ硬化性は、DSCサーモグラムにおいて175 °Cでハードセグメントドメインの融解に帰属される吸熱ピークが観測されていることから、完全に溶融していない微量のハードセグメントドメインが物理的架橋点となって、ソフトセグメントが伸長されたことに基づくと考えられる。180 °Cでも同様に、伸長粘度のひずみ硬化性が観測された。また、 $3\eta(t)$ と微小変形領域における伸長粘度が一致していることから、Trouton比¹⁵⁾が成立することが明らかとなった。180 °Cにおいてもひずみ速度の増加に伴い、伸長粘度の非線形領域に移行する時間は早くなったが、175 °Cの結果と比較すると、その時間は長くなった。180 °Cでは175 °Cと比較して、溶融せずに残存しているハードセグメントドメインの存在量がわずかに低減したためと考えられる。また、ひずみ速度が最も遅い 0.01 s^{-1} での伸長粘度は時間とともにいったん低下した後、急激に立ち上がる現象を示した。ひずみ速度 0.01 s^{-1} での伸長粘度の測定時間は試料の余熱時間を含め、約1000秒を要した。そのため、ひずみ速度が速く、測定時間が短い場合と比較して、測定過程においてTPUの $\overline{M}_w$ は低下したと考えられる。したがって、この現象から、 $\overline{M}_w$ の低下により伸長粘度はいったん低下し、残存している微量のハードセグメントドメインの存在によりソフトセグメントが伸長配向され、伸長粘度が増加したと推定される。190 °Cで測定したすべての試料において、ひずみ速度が最も速い 1.00 s^{-1} では伸長粘度の急激な増加は観測されなかった。190 °Cでは、ソフトセグメントを伸長配向させるために必要なハードセグメントドメインが残存せずに融解しているためと考えられる。また、動的粘弾性の測定から求めた $3\eta(t)$ は伸長粘度よりも低かった。ひずみ速度 1.00 s^{-1} での測定時間は約240秒弱であったが、動的粘弾性の測定には約800秒要したことから、この差異は測定温度の上昇に伴う $\overline{M}_w$ の低下に起因すると考えられる。

Figure 8に、各TPUシートの180 °Cにおけるひずみ速度0.1および 1.0 s^{-1} で測定した一軸伸長粘度の非線形パラメーター(λ_n)の時間依存性を示す。非線形パラメーター(λ_n)は小山らの方法¹⁹⁾により計算した。それぞれのひず

Figure 8 Time dependence of nonlinear parameters of uniaxial elongational viscosity measured at 180 °C for TPUs annealed at various temperatures.

み速度において、アニール温度の上昇に伴い、 λ_n が急激に増加する時間は早くなり、ひずみ硬化性が増加した。この結果も、アニール温度の上昇に伴い進行したハードセグメントの凝集が、溶融状態においても伸長粘度に影響することを明確に示している。

4. 結 論

MDIおよびBDをハードセグメントとするポリエステル系TPUのマイクロ凝集構造に及ぼすアニール温度の影響、およびアニール温度により変化したマイクロ凝集構造が及ぼすTPUの力学物性ならびに溶融物性について調べた。

その結果、アニール温度の上昇に伴い、ハードセグメント相によって拘束あるいはその界面に存在していたソフトセグメントに由来する界面相が減少し、ソフトセグメントの運動性が上昇すること、比較的凝集が弱いハードセグメント相の凝集が進行すること、およびハードセグメント相全体としての運動性は低下し、その存在量はわずかに減少することが示唆された。

これらのマイクロ凝集構造の変化に伴い、動的粘弾性におけるガラス状からゴム状領域に移行するソフトセグメントの緩和分布が単一化し、その転移温度が低下すること、およびゴム状平坦領域の弾性率の低下ならびにゴム状平坦領域の終端温度は上昇することがわかった。さらに、界面相の減少によって応力-ひずみ挙動における破断伸びは増加した。

一方、溶融状態におけるせん断流動変形での温度分散から、215 °Cまで昇温させた後、冷却する過程において、融解せずに残存している微量のハードセグメントドメインの存在により、臨界ゲル化温度が上昇することが明らかとなった。さらに、一軸伸長粘度における非線形領域の比較か

ら、アニール温度の上昇に伴うハードセグメントの凝集性の向上により、ひずみ硬化が強くなることがわかった。

アニール温度の上昇に伴うソフトおよびハードセグメントのミクロ相分離の進行によって、TPUの力学および溶融物性は大きく影響されることが明らかとなった。

References

- 1) Randall, D., Lee, S.: "The Polyurethanes book", John Wiley & Sons, New York, p.315 (2000)
- 2) Seymour, R. W., Cooper, S. L.: *Macromolecules*, **6**, 48 (1973)
- 3) Koberstein, J. T., Russel, T. P.: *Macromolecules*, **19**, 714 (1986)
- 4) Koberstein, J. T., Leung, L. M.: *Macromolecules*, **19**, 706 (1986)
- 5) Koberstein, J. T., Galambos, A. F.: *Macromolecules*, **25**, 5618 (1992)
- 6) Hu, W., Koberstein, J. T.: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **32**, 437 (1994)
- 7) Matsuura, Y., Nishimoto, H., Okatani, S., Abe, T.: *J. Takeda Res. Lab.*, **42**, 313 (1983)
- 8) Matsuura, Y.: *J. Takeda Res. Lab.*, **45**, 154 (1986)
- 9) Takahashi, M., Masuda, T., Onogi, S.: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **11**, 13 (1983)
- 10) Hentschel, T., Münstedt, H.: *Polymer*, **42**, 3195 (2001)

- 11) Yoon, P. J., Han, C. D.: *Macromolecules*, **33**, 2171 (2000)
- 12) Cossar, S., Nichetti, D., Grizzuti, N.: *J. Rheol.*, **48**, 691 (2004)
- 13) Yamasaki, S., Nishiguchi, D., Kojio, K., Furukawa, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **78**, 260 (2005)
- 14) Clayden, N. J., Howick, C.: *Polymer*, **34**, 2508 (1993)
- 15) Yao, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **70**, 550 (1997)
- 16) Saotome, K., Komoto, H.: *J. Polym. Sci. A-1*, **5**, 119 (1967)
- 17) Chamberlin, Y., Pascault, J. P., Letoffe, M., Claudy, P.: *J. Polym. Sci. A*, **20**, 1445 (1982)
- 18) Koberstein, J. T., Gancarz, I.: *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **24**, 2487 (1986)
- 19) Koyama, K., Ishizuka, O.: *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **13**, 93 (1985)

日本語表記参考文献

- 7) 松浦義勝, 西本洋, 岡谷進, 阿部哲郎: 武田研究所報, **42**, 313 (1983)
- 8) 松浦義勝: 武田研究所報, **45**, 154 (1986)
- 9) 高橋雅興, 升田利史郎, 小野木重治: 日本レオロジー学会誌, **11**, 13 (1983)
- 13) 山崎聡, 西口大介, 小椎尾謙, 古川睦久: 日本ゴム協会誌, **78**, 260 (2005)
- 15) 姚明龍: 日本ゴム協会誌, **70**, 550 (1997)
- 19) 小山清人, 石塚修: 日本レオロジー学会誌, **13**, 93 (1985)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴム工業便覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造, 加工, 製品, 測定, 分析に至るまでを, 現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により, 最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は, 必要事項(送付先住所, 勤務先, 氏名, 電話番号など)をご記入のうえ, FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて
FAX 03 (3401) 4143