セグメントポリウレタン弾性体の 構造発現とゴム弾性

セグメントポリウレタン弾性体および繊維の構造とゴム弾性挙動の特徴，ならびにその構造発現がどのような因子に主に支配されているかにつき考察を行った．セグメント配向および凝集構造に重点をおいた検討の結果，理想ゴム弾性へのアプローチはハードセグメントの凝集構造の制御にあることが指摘できる．

石原 英昭
Hideaki Ishihara
古谷 哲朗
Tetsuo Kotani
東洋紡績（株）

1. はじめに

セグメントポリウレタンは化学構造的にはブロック共重合体であり，ハードセグメントとソフトセグメントより構成される線状弾性体である．このハードセグメントにはウレタン基連鎖よりなるものとウレア基連鎖よりなるものがあり，本報では後者の弾性体を対象にしている．セグメントポリウレタンは高弾性体であり，紡糸が可能であることから高弾性繊維として利用され工業的にユニークな位置をしめている．セグメントポリウレタンの物性は基本化学構造に依存するところが大きい，皮膜や繊維を作るときの成形法や成形条件によっても変化する．これはポリマーの基本組成や組成分布の違いによりプロセッシング条件によって発現する微細構造の差異を大きく反映していることを表している．本報告では皮膜および繊維の構造とゴム弾性挙動の特徴につき述べ，さらにその構造発現がどのような因子に主に支配されているかにつき考察を行う．

2. 皮膜の構造とゴム弾性

セグメントポリウレタンウレア弾性体の化学構造と模式的な共重合平均構造を図1に示した．図にはハードセグメントの例としてエチレンジアミン（EDA）とヒドラジン（HH）を鎖延長剤に使った場合を示した．ポリウレタン弾性体と通常の架橋ゴムとの相違点は網目結節点の水素結合などの物理的相互作用によるものであり，またハードセグメントの大きさが有限，つまり，重合段階で決まる一定のブロック性をもっている点である．こうした特徴からセグメントポリウレタンウレア溶液からキャストされた皮膜にはハードセグメント結晶が水素結合方向によく成長し，ラメラ構造さらには球晶構造にまで発達した高次組織が形成されている^{1),2)}．図2は繰り返し大変形下における皮膜のハードセグメントとソフトセグメントの配向挙動である．配向度は赤外二色性法により測定し，ハードセグメントには 1680 cm^{-1} のウレカルボニル基の伸縮振動バンドを，ソフトセグメントには 1370 cm^{-1} のメチレン基の縦ゆれバンドを用いた^{3),4)}．ハードセグメントは伸張とともに直角配向（逆配向）を示し，低伸度域からの回復および再伸張過程で配向のヒステリシス現象を表わしている．一方，高伸度域の正配向状態からの繰り返し変形ではほとんど配向度に変化が表

Structural Development and Rubber Elasticity of Segmented Polyurethanes

石原英昭 東洋紡績（株）フィルム研究所（520-02 大津市堅田 2-1-1）所長，工博（写真左）

1968年阪大理学部高分子学科修士課程修了，1968年東洋紡績入社．1977年京大工博．専門は高分子の成形加工（フィルム，繊維）

〈趣味〉将棋，テニス

古谷哲朗 同上，総合研究所 繊維研究所（写真右）

1987年京工繊大学院修士課程修了．1987年東洋紡績入社．専門は高分子物性．〈趣味〉野球，ドライブ

われのないに対してソフトセグメントは外部変形に追従した変化挙動を示している。セグメントポリウレタンの良好なゴム弾性挙動がソフトセグメントの伸張追従性に起因しており、エントロピー弾性を裏付けていよう。図3はこれらの配向挙動を説明する構造の模式図である。この図から、逆配向の起源などが理解できよう。つまり、低伸度域での異常配向はラメラの長軸が伸張方向に優先的に配向するためであり、これはハードセグメントの大きさの有限性と水素結合方向への結晶成長による異方性に基づくものである。この現象は応力～ひずみ関係にも顕著に表われ、低伸度域での異常弾性、つまりゴム弾性理論からの著しい背異として観察される。この様子は、ムーニー・リブリンプロットで示した図4から理解することができる。図中の

EDA および HH はハードセグメントがそれぞれ単独の鎖延長剤で重合された弾性体皮膜であり、初期ひずみでの応力の立ち上がりが高く異常弾性を現している。EDA が HH より立ち上がりの顕著なのは EDA のラメラ組織が HH より大きく、図 5 に示したように逆配向性の大きいことに起因するものである。このようにハードセグメントの形成する高次構造がゴム弾性に大きく影響を与えていることがわかる。次に分子設計の立場から理想ゴム弾性へのアプローチを考えてみよう。図 4 中に示された弾性体皮膜のブレンド、ブロック、ランダムはそれぞれハードセグメントを複合ジアミンで調整したものであり、ブレンド 2 種類の弾性体、つまり EDA と HH を溶液混合したものである。ブロックは鎖延長反応をまず半分 EDA で行い、

図 5 鎖延長剤の違いによるハードセグメントの配向挙動の比較

図 6 ハードセグメントの逆配向性の比較

残り半分を HH で行ったものであり、ハードセグメント自身がブロック状のシーケンス分布になっている。

他方、ランダムは鎖延長反応を当モル EDA と HH の混合ジアミンで行ったものであり、ハードセグメントの水素結合方向への結晶成長を異種ジアミンで抑制したものである。図 4 の応力～ひずみ関係が示すようにランダムの弾性体皮膜は低伸度域での立ち上がりが他の弾性体よりも小さく、ひずみに対し全体が平坦な状態に近づいている。

これはハードセグメントの凝集組織が異方性の大きいラメラ状から小さく分断された構造体に変化していることを表している。このことは図 5 および図 6 に示したハードセグメントの逆配向性の違いからも裏付けされる。つまり、理想ゴム弾性へのアプローチはハードセグメントに関して言えばハードセグメントの凝集構造の抑制にあるといえる。図 3 の右図の構造モデル

へ近づくことを意味していよう。

3. 繊維の構造とゴム弾性

セグメントポリウレタンウレア弾性繊維は乾式紡糸によって作られる。乾式紡糸は皮膜形成と異なりせん断や伸長変形下で構造を形成させるため、物性を最大限に引き出すためにはポリマーの分子設計だけでなく、紡糸条件の適正化が重要となる。乾式紡糸の挙動は複雑であり、実験的に把握できる内容にも限度があるため、理論的な検討が加えられた⁵⁾。図 7 はその一例であり、糸条の定常状態がノズルからの距離の関数として示されており、これにより必要なパラメータの定量的な値が推定される。特に、後述する紡糸応力 F/A は構造発現に対し重要なパラメータとなる。図 8 は赤外二色性法によって得られたハードセグメント

図 7 乾式紡糸シミュレーションの定常解

図 8 セグメントポリウレタンウレア弾性繊維のセグメント配向

図 9 セグメントポリウレタンウレア弾性繊維の水素結合指数

とソフトセグメントの配向度と巻取点における紡糸応力との関係である⁹⁾。紡糸応力の変更は主に吐出量と巻取速度を変えることにより行った。ハードセグメントの配向度はウレアカルボニル伸縮振動バンド $\nu(\text{CO})_{\text{B, UA}}$ を用い、ソフトセグメントの配向度はメチレン基の縦われバンド $\omega(\text{CH}_2)_{\text{PT}}$ を用いて求めた。図からも明らかなようにハードセグメントの配向度は紡糸応力とともに大きくなるが、ソフトセグメントの配向度はほとんど零近傍であり、たとえ応力が大きくなっても無配向状態にある。

このことはソフトセグメントがエントロピー弾性の働きを示すのに有利な状態にあることを表している。

図 9 はウレアカルボニル基およびウレタンカルボニル基の水素結合濃度を示す指標 (それぞれ H-UA および H-UT) と紡糸応力との関係である⁹⁾。ここで述べる H-UA は配向度測定に用いた $\nu(\text{CO})_{\text{B, UA}}$ と $\omega(\text{CH}_2)_{\text{PT}}$ の赤外吸光度比として定義した。応力とともにこの指標が減少しているのはハードセグメントの凝集体がより小さく分断されていることを示しており、応力の増大により水素結合方向へ大きく成長するのが抑制されていることを表している。一方、ウレタン基の水素結合濃度 H-UT は応力の大きさにかかわらず、ほぼ一定値を示している。これは図 8 で示したソフトセグメントの配向性ともよく符合している。つまり、乾式紡糸過程で糸条にかかる応力は内部構造的にはハードセグメントに大きく影響が表れ、ソフトセグメントにはほとんど影響のないことを示している。

図 10 は 100% 伸度からの弾性回復性と紡糸応力との関係である。応力の増大とともに回復性はよくなっており、この挙動は先に示したハードセグメントの配

図 10 セグメントポリウレタンウレア弾性繊維の弾性回復性

向性やウレア基の水素結合濃度の動きとよく合致している。このことは弾性回復特性がもともとソフトセグメントのエントロピー弾性によるものであるがハードセグメントの構造、つまり配向性や凝集状態にも大きく依存していることを表している。

4. おわりに

テイラーメイドポリマーとして幅広く基本組成や組成分布に変化をもたせることのできるセグメントポリウレタン弾性体の構造と物性につき簡単に述べてきた。ゴム弾性としての基本的な力学特性は基本化学構造によるところが大きい。プロセッシング条件にも強く依存している。つまり、ポリマーに合ったプロセス設計、プロセスに合ったポリマー設計が大切である。この両者の適切なバランスにより、ますます新しい弾性繊維の出現が将来期待されよう。

文 献

- 1) I. Kimura, H. Ishihara, H. Ono, N. Yoshihara, S. Nomura, H. Kawai: *Macromolecules*, **7**, 355 (1974)
- 2) H. Ishihara, I. Kimura, N. Yoshihara: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B22**(5&6), 713 (1983-84)
- 3) H. Ishihara, I. Kimura, K. Saito, H. Ono: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B10**(4), 591 (1974)
- 4) H. Ishihara: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B22**(5&6), 763 (1984-84)
- 5) H. Ishihara, S. Hayashi, K. Tani, H. Ikeuchi: *J. Polym. Eng.*, **6**(No. 1-4), 237 (1986)
- 6) T. Kotani, S. Hayashi, H. Ishihara, T. Matsui: *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B31**(1), 65 (1992)
- 7) 古谷哲朗, 林 清秀, 石原英昭: 第 39 回日本レオロジー討論会予稿集, p.3 (1991) (名古屋)