Article

Microphase-Separated Structure and Dynamic Viscoelastic Properties of Polyurethanes Elastomers Prepared at Various Temperatures and Cross-Linking Agent Contents

Ken KOJIO[†], Shun MATSUMURA, Takuya KOMATSU, Shuhei NOZAKI,
Suguru MOTOKUCHO, Mutsuhisa FURUKAWA, and Kohji YOSHINAGA

*Chemistry and Materials Science Division
Graduate School of Engineering, Nagasaki University, Japan
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521*

The relationship between a microphase-separated structure and dynamic viscoelastic properties of polyurethane elastomers (PUEs) prepared at various temperatures and cross-linking agent contents were investigated. The PUEs were synthesized with poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BD) and a mixture of BD and 1,1,1-trimethylol propane (TMP) by a prepolymer method. The PUEs are in the strong-segregation limit. The microphase-separated structure was investigated using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimetry (DSC), small-angle x-ray scattering (SAXS) and atomic force microscope (AFM). The extent of microphase separation of the PUEs became stronger and weaker with increases in curing temperature and trifunctional TMP content, respectively. The consistent results obtained in this study would be quite helpful to design the desirable PUEs.

Key Words: Polyurethane elastomers / Microphase-separated structure / Dynamic viscoelastic properties /
Curing temperature / Cross-linking agent

種々の硬化温度と架橋剤含有率で調製した ポリウレタンエラストマーのミクロ相分離構造と動的粘弾特性

小椎尾 謙[†], 松村 隼, 小松 拓也, 野崎 修平,
本九町 卓, 古川 睦久, 吉永 耕二

(原稿受理: 2014 年 1 月 20 日)

1. 緒 言

ポリウレタン (PU) は, 原料, 調製条件をはじめとする数多くの条件を変化させることで, プラスチックにもゴムにもなり, 極めて多様な粘弾性挙動を示す. PU から弾性体を得る場合, 伸長を担うゴム状態の分子鎖をつなぎ止める部位として, 化学架橋点あるいは物理架橋点のいずれも使用することができる. このことなどに起因して, PU エラストマー (PUE) の物性制御法は多数存在するが, それらの制御法が有効である理由や原理には, いまだに不明な点が多く残されている. セグメント化ポリウレタンは, 屈曲なソフトセグメントと剛直なハードセグメントからなり, 各セグメン

トがリッチ相を形成することで, ハードセグメントドメインが架橋部位として機能し, 弾性をはじめとして多彩な力学物性を発現する. スフィア構造, シリンダー構造などのミクロ相分離構造は, 熱物性, 力学物性さらには電気物性, 光学物性などともかかわりがあり, 物性を制御する上でミクロ相分離構造を精密に制御することは必要不可欠である.

ポリウレタンのミクロ相分離状態の評価は, フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)¹⁻³⁾, 示差走査熱量 (DSC) 測定^{4,5)}, 小角 X 線散乱 (SAXS)^{6,7)}, 透過型電子顕微鏡 (TEM)⁸⁾ および原子間力顕微鏡 (AFM)⁹⁻¹³⁾ などに基づき研究が行われてきた. FT-IR 測定ではハードセグメントおよびソフトセグメントの水素結合状態や結晶状態から, DSC 測定では, ソフトセグメントのガラス転移温度やハードセグメントの融点などから相分離状態を推定することが可能である. また, SAXS 測定からは, ミクロ相分離構造の形状, サイズや間隔とともに相分離度に関する知見が得られる. さらに, TEM や AFM 観察では, ミクロ相分離構造の局所構造を得ることが可能で

[†] 長崎大学大学院工学研究科物質科学部門

〒 852-8521 長崎市文教町 1-14

* Author to whom correspondence should be addressed.

Tel&Fax: +81-95-819-2652, Email: kojio@nagasaki-u.ac.jp

ある。⁸⁻¹³⁾ 一方、動的粘弾性測定や誘電緩和測定などのレオリジ的な測定は、ミクロ相分離構造に関する知見とともに力学物性などを与えることから以前から有用な手法として広く用いられている。^{4,14,15)} 近年においても、ソフトセグメントに架橋を有する PUE の構造発展の評価¹⁶⁾、長期間水につけておいた PUE 試料の分子量及び力学物性変化の評価¹⁷⁾、誘電緩和測定に基づいた伸長過程におけるソフトセグメントの分子運動特性の評価¹⁸⁾、さらには、核磁気共鳴 (NMR) 測定による水の含有挙動と高分子鎖と水分子の運動性評価¹⁹⁾ など引き続き研究が精力的に行われており、ポリウレタンの構造の全貌の解明とさらなる物性の向上のための基礎研究の進展が今なお求められている。

本研究では、硬化温度および架橋剤を種々変化させて系統的に調製した相分離系 PUE について、ミクロ相分離構造と動的粘弾特性の関係を解明することを目的とする。

2. 実 験

2.1 試料の合成

評価試料として、プレポリマー法により 12 種類の PUE を調製した。Fig. 1 は、本研究で合成した PUE の反応式である。まず、乾燥したポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (PTMG, 数平均分子量 (M_n) = 2000) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) を配合比 $K = [\text{NCO}] / [\text{OH}] = 3.3$, 80 °C の条件で撹拌することでプレポリマーを合成した。得られたプレポリマーに、硬化剤として、1,4-ブタンジオール (BD) あるいは BD と 1,1,1-トリメチロールプロパン (TMP) の混合物を $\text{NCO INDEX} = [\text{NCO}]_{\text{pre}} / [\text{OH}] = 1.02$ の条件で加え、撹拌後、硬化反応を行い、PUE を調製した。ここで、 $[\text{NCO}]_{\text{pre}}$ は、プレポリマー中に存在する NCO 基の濃度である。反応温度を 4 条件 (80, 100, 120 および 140 °C)、BD/TMP の比を 3 条件 (10/0, 8/2 および 5/5) 変化させ合計 12 種類の PUE を調製した。10/0 の PUE は、化学架橋を有さず、線状の分子構造を、8/2 および 5/5 は三官能の TMP を組み込んでいるため、網目状の分子構造を有し、5/5 が最も高い化学架橋密度を有する。

2.2 膨潤試験

非極性溶媒としてトルエンを、極性溶媒として *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) を用い、60 °C の恒温槽中で膨潤させた。試料が平衡膨潤に達した後、減圧乾燥炉中で恒量になるまで乾燥させて、膨潤前および乾燥後の重量 (それぞれ W および W_b) よりゲル分率 $g (= W_b / W)$ を算出した。膨潤度 q は、 $q = 1 + \{(W_a - W_b) / d_s / (W_b / d_p)\}$ により求めた。ここで、 W_a , d_s および d_p はそれぞれ平衡膨潤時の重量、溶媒の密度、試料の密度である。

2.3 全反射フーリエ変換赤外分光 (ATR-FT-IR) スペクトル測定

水素結合状態を評価するため、BIO RAD EXCALIBUR (Bio Rad Laboratories 製) を用いて、ATR 法により FT-IR 測定を行った。測定には MCT 検出器を用い、測定条件は、積算回数 32 回、分解能 2 cm^{-1} とした。

2.4 示差走査熱量 (DSC) 測定

熱的性質を評価するため、理学電気株製 Thermo Plus ステーションと示差走査型熱量計 (DSC8230) を用いて、DSC 測定を行った。測定条件は、窒素ガス流量 20 ml/min 、昇温速度 10 °C/min とした。

2.5 小角 X 線散乱 (SAXS) 測定

相分離状態およびサイズを評価するため、SAXS 測定を行った。測定は SPring-8 BL03XU (フロンティアソフトマター開発産学連合ビームライン (FSBL)) において行った。X 線の波長 0.1 nm、カメラ長 1.8 m の条件で、検出器には CCD を用いた。

2.6 原子間力顕微鏡 (AFM) 観察

ミクロ相分離構造を直接観察するため、AFM 観察を行った。測定には SPA300HV および SPI4000 (セイコーインスツルメンツ株製) を用いた。インターミッテントモードを用いて、カンチレバーには、シリコン製、短冊状、ばね定数 13 N/m、共振周波数 126 Hz のものを用いた。

Fig. 1. Synthetic scheme of PUEs prepared in this study.

2.7 動的粘弾性測定

セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析レオロジーシステム (DMS6100) を用いて動的粘弾性測定を行った。測定条件は、昇温速度 2.0 °C/min, 温度範囲 -140 ~ 250 °C, 周波数 10 Hz, 印加ひずみ 0.1 % とした。

3. 結果および考察

3.1 基礎物性評価

試料名は、BD と TMP の重量比および硬化温度を用いて、PUE10/0-80 のように表記した。Table I は、各 PUE のハードセグメント含有率、ゲル分率および膨潤度をまとめたものである。非極性溶媒であるトルエンを用いた場合のゲル分率は、すべての試料で 100 % に近い値を示した。これより、合成した試料は、十分な分子量を有していることが確認された。また、ウレタン基間の水素結合を開裂できる極性溶媒である DMAc を用いた場合のゲル分率は、PUE10/0 の場合、完全に溶解して測定不可能であり、PUE8/2 および PUE5/5 の場合、100 % に近い値であった。これらのことより、PUE8/2 および PUE5/5 では、TMP が適切に組み込まれて網目構造を形成していることが明らかである。一方、膨潤度は DMAc がトルエンよりも高い値を示した。これは、DMAc はソフトセグメントの PTMG に侵入した上ハードセグメントドメイン間の水素結合を開裂するのに対し、トルエンでは PTMG への侵入にとどまるためである。また、TMP 含有率で膨潤度を比較すると、トルエンの場合、 $PUE10/0 \approx PUE8/2 > PUE5/5$, DMAc の場合、 $PUE8/2 > PUE5/5$ であった。PUE5/5 が最も小さい値を示したのは、TMP 導入による化学架橋の影響が顕著に表れたことによると考えられる。

3.2 水素結合状態

Fig. 2 は、BD/TMP 比が (a)10/0, (b)8/2 および (c)5/5 で種々の硬化温度で調製した PUE の ATR-FT-IR スペクトルである。すべての試料において、1730 および 1705 cm^{-1} 付近に、それぞれ遊離および水素結合したカルボニル伸縮振動 ($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$ および $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}$) が、3290 および 3340 cm^{-1} 付近に、それぞれポリオールのエーテル酸素およびハードセグメント鎖のカルボニル酸素と水素結合した NH 基の伸縮振動 ($\nu(\text{NH})_{\text{HB-ether}}$

および $\nu(\text{NH})_{\text{HB-carbonyl}}$) が観測された。各吸収バンドについて波形分離を行った結果、波数位置は硬化温度および TMP 含有率に依存しなかったが、吸収度は大きく依存した。 $\nu(\text{C}=\text{O})$ に関して、硬化温度の上昇および TMP 含有率の増加に伴い、 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$ の吸収度が増加した。一方、 $\nu(\text{NH})$ においては、硬化温度の上昇および TMP 含有率の増加に伴い、 $\nu(\text{NH})_{\text{HB-ether}}$ の吸収度が増加した。これらの傾向はよく対応した傾向である。

Fig. 2. Attenuated total reflection Fourier-transform infrared (ATR-FT-IR) spectra for the PUEs prepared at 80, 100, 120 and 140 °C with BD/TMP ratios of (a) 10/0, (b) 8/2 and (c) 5/5.

Table I. Hard segment content, gel fraction and degree of swelling of polyurethane elastomers prepared in this study.

Sample	HSC ¹⁾ [%]	Gel Fraction [%]		Degree of swelling	
		Toluene	DMAc ²⁾	Toluene	DMAc ²⁾
PUE10/0-80	33.5	100	dissolved	2.10	dissolved
PUE10/0-100	33.5	99	dissolved	2.13	dissolved
PUE10/0-120	33.4	99	22	1.95	21.06
PUE10/0-140	33.4	100	dissolved	2.02	dissolved
PUE8/2-80	33.5	100	96	2.05	4.14
PUE8/2-100	33.4	100	99	2.10	2.89
PUE8/2-120	33.4	100	98	2.22	4.10
PUE8/2-140	33.4	100	99	2.14	3.12
PUE5/5-80	33.4	97	98	1.96	2.40
PUE5/5-100	33.4	98	98	1.98	2.45
PUE5/5-120	33.4	98	98	1.96	2.37
PUE5/5-140	33.4	98	99	2.01	2.40

1) Hard Segment Content

2) DMAc: *N,N*-Dimethylacetamide

したがって、本研究で調製した PUE では、ハードセグメントは自身同士で水素結合しているものとソフトセグメント相に分散してエーテル酸素と水素結合を形成しているものが混在しており、その割合は硬化温度の上昇および TMP 含有率の増加に伴い、ソフトセグメント相に存在するものの割合が高くなることが明らかとなった。

3.3 熱的性質

Fig. 3 は、BD/TMP 比が (a)10/0, (b)8/2 および (c)5/5 で、種々の硬化温度で調製した PUE の DSC サーマグラムである。PUE 試料において、 $-70 \sim -50$ °C 付近にベースラインのシフト、 0 °C および $160 \sim 200$ °C 付近に吸熱ピークが観測された。これらは、それぞれソフトセグメント鎖のガラス転移温度 (T_g)、結晶化したソフトセグメント相の融点 (T_{ms}) およびハードセグメントの融点 (T_{mh}) に相当する。 T_{ms} は、PUE10/0 においてのみ観測された。TMP 含有率および硬化温度の上昇に伴い、 T_g および T_{mh} は上昇した。一般に、ブロック共重合体における T_g の上昇あるいは低下は、各セグメント間の相互作用により誘起される分子鎖の拘束に由来する。本研究で調製したポリウレタンの場合、ハードセグメント鎖の NH 基とソフトセグメント鎖のエーテル酸素との間の水素結合形成に伴う分子鎖の拘束が存在し得る。したがって、TMP 含有率および硬化温度の上昇に伴う T_g の上昇は、ハードセグメント鎖のソフトセグメント相への分散によると考えられる。試料全体のミクロ相分離構造に関する考察は後述する。一方、 T_{mh} の上昇は、より純粋でサイズが大きい微結晶が形成したことに相当する。ここで、MDI と BD の連鎖からなるハードセグメント鎖からなる結晶ドメインの融点は、より平衡に近い状態で、 $194^{20)}$ および 208 °C²¹⁾ であると報告されている。したがって、硬化温度の上昇に伴い、熱力学的により平衡に近い結晶を形成したことにより T_{mh} が上昇したと考えられる。さらに、TMP 含有率の増加に伴う T_{mh} の上昇は、 $-(\text{MDI-BD})_n$ -連鎖の T_m が MDI-BD の繰り返し単位 n の変化 ($n=1 \sim 6$) において、 $n=3$ 付近で極大の融点をしめすという報告²²⁾に基づく、TMP を導入したことで、 $-(\text{MDI-BD})_n$ -連鎖が結晶化しやすい長さに適度に分断されたことによると推察される。

ATR-FT-IR 測定による水素結合状態と上述の DSC 測定の熱的性質の結果より、硬化温度の上昇に伴い、ソフトセグメント相にハードセグメント鎖が存在する傾向が強くなるものの、より発達したハードセグメント相を有するミクロ相分離構造を形成すること、さらに、TMP 含有量の増加に伴い、PUE8/2 では T_{mh} が上昇するという特異的な相分離の進行はあるものの全体的には三次元架橋により相混合傾向をもたらすことが明らかとなった。

3.4 ミクロドメイン構造

Fig. 4 は、PUE10/0-80 および PUE10/0-140 の SAXS プロファイルである。硬化温度が高い PUE10/0-140 の散乱ピークは、PUE10/0-80 のそれと比較して、散乱強度が高く、低角側にシフトし、ピーク幅は減少した。Invariant を計算した結果、PUE10/0-140 および PUE10/0-80 の値はそれぞれ 0.25 および 0.21 であった。これらのことより、PUE10/0-140 がミクロ相分離傾向がより強いことが明らかとなった。ピーク位置より算出された PUE10/0-80、 -100 、 -120 および -140 のドメイ

ン間距離は、それぞれ 15.6, 15.5, 19.8 および 21.7 nm であった。3.3 で述べたように、MDI および BD からなるハードセグメントの本来の結晶融解の融点は、 200 °C 以上であるため、本研究で硬化した温度範囲で硬化温度が上昇すると、より平衡状態に近いハードセグメントドメインを形成すると考えられる。したがって、硬化温度の上昇に伴い微結晶のサイズが増大したため、SAXS から得られたドメイン間距離が増加したと考えられる。

Fig. 3. Differential scanning calorimetry (DSC) curves for the PUEs prepared at 80, 100, 120 and 140 °C with BD/TMP ratios of (a) 10/0, (b) 8/2 and (c) 5/5.

Fig. 5 は、(a) PUE10/0-80 および (b) PUE10/0-140 の AFM 位相像である。像中明るい部分は、位相差が大きい領域に相当する。PUE10/0-80 では、Fig. 5 (a) のように孤立したハードセグメントドメイン（暗い点）が数多く観察された。これに対し、PUE10/0-140 では、Fig. 5 (a) に示すような構造に加えて、Fig. 5 (b) に示すような棒状のハードセグメントも併せて観察された。さらに、この棒状ドメインの太さは、孤立したハードセグメントドメインの大きさより顕著に増加した。したがって、硬化温度の上昇に伴う T_{mH} の上昇は、棒状ドメインの形成に由来すると考えられる。

3.5 動的粘弾性測定

Fig. 6 は、硬化温度 (a) 80 °C および (b) 140 °C で調製した種々の TMP 含有率を有する PUE の動的貯蔵弾性率 (E')、動的損失弾性率 (E'') および損失正接 ($\tan \delta$) の温度依存性である。すべての PUE 試料において、-140 °C 付近に、 E' の低下、 E'' および $\tan \delta$ 曲線にピークが観測された。これは、ソフトセグメント鎖のテトラメチレン鎖のクラックシャフト運動に由来すると考えられる。²³⁾ 次に、-60 ~ -30 °C 付近に E' の急激な減少および $\tan \delta$ のピークが観測された。これは、ソフトセグメント鎖のガラス転移に由来する α 緩和に帰属され

る。化学架橋を導入する TMP 含有率の上昇に伴い、 α 緩和が観測される温度は上昇するとともに、 $\tan \delta$ のピーク幅は顕著に増大した。ATR-FT-IR 測定より、硬化温度あるいは TMP 含有率が高くなると、ハードセグメント鎖同士の水素結合の割合が低下し、遊離のハードセグメント鎖の割合が増加したこともあわせて考えると、 α 緩和が観測される温度の上昇と $\tan \delta$ のピーク幅の増大は、ソフトセグメント相へハードセグメント鎖が分散し、ソフトセグメント鎖のエーテル酸素とハードセグメント鎖の NH 基が水素結合を形成し、様々な相互作用状態のソフトセグメントが存在したことでよく説明できる。

TMP を含まない PUE10/0 の試料では、ガラス-ゴム転移域からゴム平坦領域に入る前の -20 °C 付近において、 E' 曲線に肩部が観測された。これは、ガラス状態で分子運動が凍結されていたソフトセグメント鎖が、ガラス-ゴム転移域を経てミクロブラウン運動を開始した後、再配列結晶化したことに起因すると考えられる。この -20 °C 付近の肩部は、PUE8/2 および PUE5/5 の試料では観測されなかった。このこ

Fig. 4. Small-angle x-ray scattering profiles for the PUE10/0-80 and PUE10/0-140.

Fig. 5. AFM phase images for the (a) PUE10/0-80 and (b) PUE10/0-140.

(a)

(b)

Fig. 6. Temperature dependence of storage modulus (E'), loss modulus (E'') and loss tangent ($\tan \delta$) for the PUEs prepared at (a) 80 and (b) 140 °C with BD/TMP ratios of 10/0, 8/2 and 5/5.

とは、PUE8/2 および PUE5/5 が、PUE10/0 よりも相分離傾向が低く、ソフトセグメント相内に存在したハードセグメント鎖により再配列結晶化が抑制されたためと考えられる。

ゴム状平坦域における各試料の E' 値は、TMP 含有率の増加に伴い、低下した。これは、TMP の導入により、ハードセグメント鎖同士の水素結合の形成および結晶化が抑制され、物理架橋部位として働くことが可能なハードセグメントドメインの形成が抑制されたためと考えられる。すなわち、TMP の組み込みにより、試料全体の化学架橋密度は増加するものの、ハードセグメントドメインによる物理架橋密度は低下したため、 E' 値は低下したと考えられる。したがって、PUE における化学架橋と物理架橋は弾性率に関してトレードオフの関係にあり、物理架橋の方がゴム状平坦域の E' 値には支配的に働くと言える。また、0 °C 付近から 150 °C 付近のゴム状平坦域の E' 値は、TMP 含有率が高い PUE5/5 で顕著に温度とともに上昇し、エントロピー弾性を示した。このことから、PUE5/5 は、ゴム状平坦域の E' 値の上昇をもたらすハードセグメントドメイン（物理架橋部）はあまり形成されていないが、化学架橋は十分に形成されていることが明らかである。さらに高温域において、PUE10/0 では、150 °C 付近で流動に伴う E' 値の著しい低下が観測されたのに対し、PUE5/5 ではわずかな E' 値の低下を示したものの、流動による顕著な E' 値の低下は観測されなかった。なお、PUE8/2 では、PUE10/0 と PUE5/5 の中間的な挙動が顕著に観測された。すなわち、170 °C 付近で、結晶化したハードセグメントの融解に伴う E' 値の低下が観測され、その後一旦 E' 値の低下の度合いが低下し、さらにその後 E' 値が顕著に低下した。 E'' 曲線において、ハードセグメントドメインの融解は、ピークとして観測された。高温域での E' 値の低下は、試料の熱分解の可能性が考えられる。以上の結果より、TMP を含有している試料では、ハードセグメントドメインが融解した後、化学架橋の存在により流動を軽減する傾向を示し、最終的な流動に至ることが明らかとなった。

硬化温度の影響を評価するため、Fig. 7 に、BD/TMP 比が (a)10/0、(b)8/2 および (c)5/5 で、種々の温度で調製した PUE の E' 、 E'' および $\tan \delta$ の温度依存性をプロットした。三種類の TMP 含有率で調製した PUE の動的粘弾性の温度依存性への硬化温度の影響 (Fig. 7) は、TMP 含有率のそれ (Fig. 6) と比較すると小さかった。硬化温度の上昇に伴い、PUE10/0 では α 緩和が観測される温度付近において、わずかな影響が観測された。ゴム状平坦域の E' の値は、硬化温度上昇に伴い、Fig. 7(a) の PUE10/0 では上昇したのに対し、PUE5/5 では低下した。AFM 観察より明らかになったように、PUE10/0 では、80 °C で硬化するとスフィア構造を、140 °C で硬化するとシリンドラー構造を形成する。したがって、局所的には異方的である 140 °C の方が、等方的なスフィア構造を有する 80 °C より、ひずみのハードセグメントへの伝達が起こり易いと考えられる。このため、ハードセグメントドメインの構造形成が、熱平衡に基づいて進行できる PUE10/0 では、硬化温度の上昇に伴い、ゴム状平坦域における E' の値が上昇したと考えられる。これに対し、PUE5/5 では、硬化温度が上昇した場合にも、発達したハードセグメントドメインは形成されず、むしろ高温下では BD と TMP の反応がより均一に進行することにより、 --MDI-BD-- の連鎖が形成されず、ハードセグメントドメインの形成が抑制されたため、ゴム

状平坦域における E' 値が低下したと考えられる。

さらに、PUE10/0 および PUE8/2 では、170 °C 付近に観測された流動開始温度が、硬化温度の上昇に伴い、上昇したのに対し、PUE5/5 では、硬化温度に依存しなかった。このことは、TMP 含有率が低ければ、この温度域でより熱平衡状態に近いハードセグメントドメインを形成して、流動開始の温度が上昇するが、TMP 含有率が高くなるとその傾向を示すことができず、流動開始温度はほぼ一定であったと考えられる。

Fig. 7. E' , E'' and $\tan \delta$ for the PUEs prepared at 80, 100, 120 and 140 °C with BD/TMP ratios of (a) 10/0, (b) 8/2 and (c) 5/5.

4. 結 論

種々の硬化温度および架橋剤含有率で相分離系 PUE を調製しマイクロ相分離構造と動的粘弾特性を評価した。硬化温度の上昇に伴い、ソフトセグメント中に存在するハードセグメント鎖の割合が上昇するものの、発達したハードセグメントドメインを形成し、マイクロ相分離傾向が強くなることが明らかとなった。動的粘弾性測定の結果も、マイクロ相分離構造と対応した結果を示し、本研究で得られた知見に基づき、硬化温度および架橋剤含有量を調製することで要求物性を満たす材料を調製するための重要な指針が得られた。

謝 辞

SAXS 測定を行うにあたり、実験補助を賜りました公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の増永 啓康 博士に感謝致します。

REFERENCES

- 1) Yokoyama T, *Advances in Urethane Science and Technology*, **6**, 1 (1978).
- 2) Lee HS, Wang YK, Hsu SL, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
- 3) Brunette CM, Hsu SL, MacKnight WJ, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
- 4) Ng NH, Allegrezza AE, Seymour RW, Cooper SL, *Polymer*, **14**, 255 (1973).
- 5) Koberstein JT, Stein RS, *J Polym Sci, Polym Phys*, **21**, 1439 (1983).
- 6) Furukawa M, Komiyama M, Yokoyama T, *Angew Makro Chem*, **240**, 205 (1996).
- 7) Koberstein JT, Russell TP, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
- 8) Li C, Cooper SL, *Polymer*, **31**, 3 (1990).
- 9) McLean RS, Sauer BB, *Macromolecules*, **30**, 8314 (1997).
- 10) Garrett JT, Siedlecki CA, Runt J, *Macromolecules*, **34**, 7066 (2001).
- 11) Kojio K, Uchiba Y, Mitsui Y, Furukawa M, Sasaki S, Masunaga H, Okuda H, *Macromolecules*, **40**, 2625 (2007).
- 12) Kojio K, Uchiba Y, Kugumiya S, Nishino Y, Furukawa M, *Polym J*, **41**, 118 (2009).
- 13) Kojio K, Uchiba Y, Yamamoto Y, Motokucho S, Furukawa M, *J Phys Conf Ser*, **184**, 012028 (2009).
- 14) Kajiyama T, MacKnight WJ, *Macromolecules*, **2**, 254 (1969).
- 15) North AM, Reid JC, *Euro Polym J*, **8**, 1129 (1972).
- 16) Pichon PG, David L, Mechin F, Sautereau H, *Macromolecules*, **43**, 1888 (2010).
- 17) Chaffin KA, Buckalew AJ, Schley JL, Chen X, Jolly M, Alkatout JA, Miller JP, Untereker DF, Hillmyer MA, Bates FS, *Macromolecules*, **45**, 9110 (2012).
- 18) Lee HK, Fragiadakis D, Martin D, Milne A, Milne J, Runt J, *Macromolecules*, **43**, 3125 (2010).
- 19) Zhu H, Huinink HP, Adan OCG, Kopinga K, *Macromolecules*, **46**, 6124 (2013).
- 20) Saotome K, Komoto H, *J Polym Sci, A-1: Polym Chem*, **5**, 119 (1967).
- 21) Chamberlin Y, Pascault JP, Letoffe M, Claudy P, *J Polym Sci A*, **20**, 1445 (1982).
- 22) Hwang KKS, Wu G, Lin SB, Cooper SL, *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, **22**, 1677 (1984).
- 23) Ferry JD, “*Viscoelastic Properties of Polymers*”, 3rd ed. (1980), John Wiley & Sons Inc, NY p 450.