

主論文

伸長結晶化ポリウレタンゴムに関する研究



2000 年

白 坂 仁

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖 の設計方法	
2.1 序	6
2.2 実験	6
2.2.1 試薬	6
2.2.2 オリゴマーの合成	7
2.2.3 オリゴユニット重付加体の合成	7
2.2.4 DSC 測定	7
2.2.5 X 線回折測定	9
2.3 結果および考察	9
2.3.1 平均分子量および分子量分布の異なる PCL の性質	9
2.3.2 DSC による脱タンパク天然ゴムの結晶化特性の評価	9
2.3.3 PCL オリゴユニット重付加体の性質	14
2.3.4 X 線回折	20
2.4 結論	20
第 3 章 ポリカプロラクトン系ポリウレタンの結晶性におよぼす 開始剤グリコールの影響	
3.1 序	22
3.2 実験	23
3.2.1 試薬	23
3.2.2 PCL オリゴマーの合成	23
3.2.3 線状ポリウレタンの合成	23
3.2.4 GPC 測定	23
3.2.5 DSC 測定	24
3.2.6 WAXD 測定	24
3.3 結果および考察	24
3.3.1 種々の開始剤グリコールを用いた PCL の合成 およびその性質	24

3.3.2	種々の開始剤グリコールを用いた PCL から得られる 線状ポリウレタンの性質	29
3.4	結論.....	33
第 4 章	ϵ -カプロラクトンオリゴユニットから得られるエラストマーの 諸特性	
4.1	序.....	34
4.2	実験.....	34
4.2.1	架橋エラストマーの合成.....	34
4.2.2	引張り試験	36
4.2.3	動的粘弾性測定	36
4.2.4	応力緩和測定	36
4.3	結果および考察	36
4.3.1	熱的特性	36
4.3.2	機械的測定	39
4.3.3	動的粘弾性	43
4.3.4	応力緩和	43
4.4	結論.....	47
第 5 章	ポリカプロラクトン系ポリウレタンの結晶性におよぼす 連鎖分布の影響	
5.1	序.....	48
5.2	実験.....	49
5.2.1	連鎖分布の異なるポリウレタンの合成.....	49
5.3	結果および考察	51
5.3.1	熱的特性	51
5.3.2	機械的測定	51
5.3.3	動的粘弾性	55
5.4	結論.....	58
第 6 章	テトラヒドロフランオリゴユニットから得られる エラストマーの諸特性	
6.1	序.....	59
6.2	実験.....	59

6.2.1	原料および試薬	59
6.2.2	線状ポリウレタンの合成.....	60
6.2.3	架橋エラストマーの合成.....	60
6.2.4	引張り試験	60
6.2.5	動的粘弾性測定	60
6.3	結果および考察	60
6.3.1	線状ポリウレタンの性質.....	60
6.3.2	架橋ポリウレタンの性質.....	68
6.4	結論.....	72
第7章	単分散のポリ（オキシテトラメチレン）グリコールから得られる セグメント化ポリウレタンウレアの諸特性	
7.1	序.....	76
7.2	実験.....	77
7.2.1	試薬.....	77
7.2.2	分子量分布の狭い PTMG の調製.....	77
7.2.3	プレポリマーの合成.....	79
7.2.4	ポリウレタンウレアエラストマーの合成.....	79
7.2.5	GPC 測定	79
7.2.6	DSC 測定	79
7.2.7	引張り試験	79
7.2.8	動的粘弾性測定	79
7.3	結果および考察	81
7.3.1	分子量分布の狭い PTMG の調製.....	81
7.3.2	プレポリマーの性質.....	81
7.3.3	ポリウレタンウレアエラストマーの性質.....	83
7.4	結論.....	88
第8章	総括	91
	参考文献および脚注	94
	論文リスト.....	97
	謝辞	

第1章 緒言

ゴム工業における重要な課題の一つに高強度あるいは耐摩耗性といった力学特性に優れた材料の開発がある。優れた力学特性を長期にわたって維持できる材料を用いることにより、装置全体の信頼性を高め、メンテナンス負荷を低減し、小型・軽量化の設計が可能となる。さらには、省資源および廃棄物の環境に対する影響などを考慮すると社会的にも意義のある課題といえる。

本研究は、しなやかで強靱なエラストマーを得るための新たな分子設計を開拓することを目的として行われたものであり、特性の目安として最も着目したのは、天然ゴムの有する伸長結晶性である。

天然ゴムがしなやかで強靱であることは、市販の輪ゴムを引っ張ってみることで体感できる。自長の5倍程度までは比較的小さな力で容易に変形させることができるが、さらに伸長させると急に負荷が大きくなり、破断直前では繊維のように強靱になっている。この現象は伸長結晶化と呼ばれ、天然ゴムが優れた機械特性を示す重要な鍵となっており、伸長により生成した剛直な微結晶が補強剤として作用するため¹とされている。天然ゴムは過度の伸長が起こった場合、自発的に微結晶を生成することにより自己組織の破壊を防ぐインテリジェントな材料といえる。しかもこの変化は可逆的であり、常温では瞬時に元の形状に回復することができる。この実に巧みな現象を工業的に簡便な手法で制御することができれば、エラストマーの応用をさらに広げることが可能となると考えられる。

高強度のエラストマーを得る方法として、カーボンブラックあるいはシリカなどの充填剤による補強効果²がよく知られている。さらに無機微粒子粉体のほかに、水素化ニトリルゴムにポリメタクリル酸亜鉛を高度に分散させた系³も報告されている。ポリウレタンに代表される相分離型エラストマーの多くが

高強度を示すのも、ハードセグメントが補強剤として寄与していること⁴が大きいとされている。これらは、物理的な作用を示す補強剤を機械的あるいは化学的に最初から組み込んだゴムと捉えることができる。天然ゴムにたとえるなら伸長により微結晶が発生した状態といえる。充填剤による補強の場合、硬度あるいはモジュラスの上昇を伴うため、柔軟な材質とするためには大量の可塑剤の添加を必要とする。これは、相手材への移行あるいは汚染など不具合の要因となる。分子自身が過度の変形という刺激に応答して伸長結晶を発現する材料の分子設計方法を開拓することは、高強度のみならず機能性の付与にも役立つと考えられる。

ゴムは可逆的な大変形を速やかに行うことができる特異的な材料である。このような性質は分子鎖の活発なミクロブラウン運動に基づくエントロピー弾性によるもので、金属あるいはセラミックスなどの無機材料では代替が困難とされている。ゴムの歴史は天然ゴムに始まり、コロンブスによる西洋社会への伝搬から500年以上たった今でも天然ゴムは主要な原料資源である。ゴムの需要は自動車に代表される輸送機械の発展により飛躍的に増大した。すなわち、タイヤ、パッキン、ベルトおよびホースなど振動を吸収したり、変位に追随するといった特性が不可欠とされる製品への用途である。一方、合成ゴムの開発が加速したのは、ゴムが軍事物資として不可欠であることを背景とし、東南アジアに偏在していた天然ゴム産地からの供給不安が契機とされている。第1次世界大戦中、ドイツは最初の合成ゴムとしてジメチルブタジエンゴムを製造した。その後、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリル-ブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）などが相次いで工業化された。これらの合成ゴムは適当な手法により架橋させることができ、ゴム状弾性を示す。さらに、ニトリル基または塩素の導入により天然ゴムでは解決できなかった耐油性を付与することに成功した。しかしながら、天然ゴムが持つしなやかで強靱

な性質を満足するものは得られなかった。

天然ゴムがほぼ 100%のシス-1,4-ポリイソプレンを主成分としていることは比較的古い時代⁵からわかっており、その立体規則性が高物性発現の要因であり、伸長により結晶化が励起されることも初期の段階で指摘⁶されていた。しかしながら、立体規則性重合により合成ゴムを得るのはチグラール・ナツタ触媒の登場まで待たねばならなかった。シス-1,4-ポリイソプレン (IR) が工業生産されたのは 1960 年以降⁷であり、合成ゴムとしては比較的新しい。高シスポリイソプレンは天然ゴムに類似した応力-ひずみ挙動を示すが、機械的特性としては天然ゴムを越えるには至らなかった。同様の手法でシス-1,4-ポリブタジエン (BR) も開発され、伸長結晶性を有することが報告されている⁸。

天然ゴムの模倣ではなく、高強度合成ゴムの分子設計に挑戦したのが古川である。古川らは交互共重合という天然ゴムとは全く異なるデザインおよび技法により、天然ゴムと同等以上の強度を有する合成ゴムが得られることを提示した⁹。各交互共重合体において、エチレン-ブタジエン系は 4 °C 付近に融点を示すが、プロピレン-ブタジエンおよびアクリロニトリル-ブタジエン系では明確な融点が認められないとしながらも、X線では伸長による高度の配向を観察している¹⁰。これらの合成ゴムはモノマー連鎖の配列を高度に規制することにより、高伸長時の結晶化あるいは高配向化による自己補強性を発現させ、高強度を可能としたものである。しかしながら、工業的生産性を考慮すると、天然ゴムに匹敵する配列規制を行うことは非常にむずかしく、ゴムに適するモノマーの種類も限られている。これらについては、現在でも多くの研究がなされている。

ポリウレタンに代表される相分離型エラストマーは、ソフトセグメントに結晶性を有する高分子鎖 (オリゴマー) を用いることにより、比較的容易に伸長結晶性を発現しうる。具体的には、融点 50 °C 前後を示すポリエチレンアジペ

ート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンカーボネートあるいはポリ ϵ -カプロラクトンなどをソフトセグメントとして使用することができる。適切な分子設計のもとでは、ソフトセグメントは両端のハードセグメントにより固定されているため、オリゴマー自身の融点より低い温度においても非晶状態を保つことができる。しかしながら、ソフトセグメントが長すぎる場合またはハードセグメントの相対比率が低い場合などに、自発的な結晶化（cold hardening）を起こすことが知られている^{11,12}。すなわち、相当量のハードセグメントを必要とするため、高硬度のエラストマーとならざるを得ないといった問題点がある。

ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアナートの重付加反応により合成することができる。2官能性のジオールとジイソシアナートとからは線状のポリウレタンを合成することができ、ジオールとしてガラス転移点の低いマクロジオールを用いると、合成ゴムの様態を示す組成物が得られる。この組成物はミラブル型ポリウレタンと呼ばれるもので、マクロジオールとして結晶性の強いオリゴマーを用いると、伸長結晶性を有するエラストマーが得られる。しかしながら、自発的な結晶化が起こるため上記のような結晶性オリゴマーを使用することは困難であった¹³。実際に工業的に生産されたのは、ランダム共重合により結晶性を低下させたもので、エチレングリコール・プロピレングリコール、エチレングリコール・ブタンジオールおよびヘキサジオール・ネオペンチルグリコールとアジピン酸との共重合ポリエステルなどである。Morbiterらは伸長結晶性におよぼす共重合ポリエステルとホモポリエステルの比較を報告している¹⁴。共重合化により、自発的結晶性を低下させることができるが、伸長結晶性も低下する。これらの共重合ポリエステルから得られるポリウレタンゴムは結晶性の強いポリエステルから得られるポリウレタンに比べ、物性的に劣ったものとなる¹⁵ことも古くから知られている。

伸長結晶性を与えるゴムを設計するために試みられた種々の結果を総合すると、結晶を形成する規則性と非晶性を付与する不規則性とが規則的に配置される必要があると考えられる。

伸長結晶性を発現させるためには結晶化しうるセグメントが必要であり、通常の負荷環境下で安定な非晶体であるためには、結晶化を妨げるセグメントが必要である。結晶化を完全に妨げると伸長時に結晶化することができなくなるため、結晶化しうる状態で非晶性を保たなければならない。この二律背反する特性を満足させることは一見不可能に思えるが、実用的な環境条件を規定することにより、平衡融点を室温以上とし、見かけの融点が室温より低く、結晶化するまで長時間を要するならば、見かけ上は天然ゴムの挙動と類似した合成ゴムが得られると考えられる。

本研究では、機能を分担させた各セグメントの独立した設計と配置とが容易であると考えられるポリウレタンの手法を用いることにした。末端分子のみが確実に重付加をおこなう特性を利用し、規則的繰り返し単位からなる高結晶性オリゴユニットおよびその両端部に配置され結晶化を阻害する連結ユニットから構成されるオリゴユニット重付加体をモデル化合物として合成した。モノマーの連鎖配置に定序性のあるオリゴマーでは、オリゴマーの分子量分布を広義の連鎖分布としている。広範囲に見かけの融点あるいは過冷却度（結晶化速度）を制御することができれば、伸長結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスを高度に両立させる分子設計が可能となる。

そこで、種々のポリウレタンについて、オリゴユニットを構成するモノマーの平均連鎖数および連鎖分布が、分子全体の結晶性および伸長結晶性と弛緩時の非晶安定性におよぼす影響について、天然ゴムの挙動を参考にしながら検討した結果について報告するものである。

第 2 章 高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖の 設計方法

2.1 序

天然ゴムは伸長結晶性を有する特異的な高分子である。本章では、天然ゴムの結晶化挙動を合成高分子を用いてできるだけ忠実に再現することを試みた。分子設計として、高結晶性オリゴマーであるポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) を比較的嵩高いジイソシアナート (4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート : MDI) と重付加させることにより得られる線状ポリウレタンを選択した。得られるポリウレタンは、規則正しいカプロラクトン連鎖と PCL の結晶性を阻害する MDI との交互共重合体となる。カプロラクトン連鎖について、平均連鎖数および連鎖分布がポリウレタン全体の結晶性に対しどのような影響をおよぼすかについて検討したものである。

2.2 実 験

2.2.1 試 薬

ϵ -カプロラクトンはダイセル化学工業 (株) 製のプラクセル M を、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) は保土谷化学 (株) 製のミリオネート MT を市販品のまま用いた。エチレングリコール (EG)、テトラブチルチタネート (TBT) および塩化第一スズは、関東化学製の特級試薬を市販品のまま用いた。ポリカプロラクトン (PCL) ホモポリマーは、ダイセル化学工業 (株) 製のプラクセル HP-4 (分子量約 4 万) を市販品のまま用いた。天然ゴムは、脱タンパク天然ゴム (DPNR) を市販品のまま用いた。

2.2.2 オリゴマーの合成

EG を開始剤として ϵ -カプロラク톤を開環付加させ、水酸基末端 PCL オリゴマーを得た (Scheme 2.1)。カプロラク톤モノマーの平均連鎖数 (n) は EG とモノマーとの仕込み比によって、また分子量分布 (M_w/M_n) は、重合触媒¹⁶ と反応温度とによって調整した。 M_w/M_n の広い系は触媒として TBT を用い 170 °C で反応させ、狭い系は塩化第一スズを用い 150 °C で反応させた。反応はすべて窒素雰囲気で行い、残存モノマーがガスクロマトグラフィーの測定で 0.5% 以下になるまで行った。得られたオリゴマーは、JIS K1557 に準じて水酸基価 (KOH mg/g) を測定し、その値から数平均分子量 (M_n) を求め、平均連鎖数 (n) を算出した。ただし、オリゴマー 1 分子における末端水酸基数は 2.0 としてある。

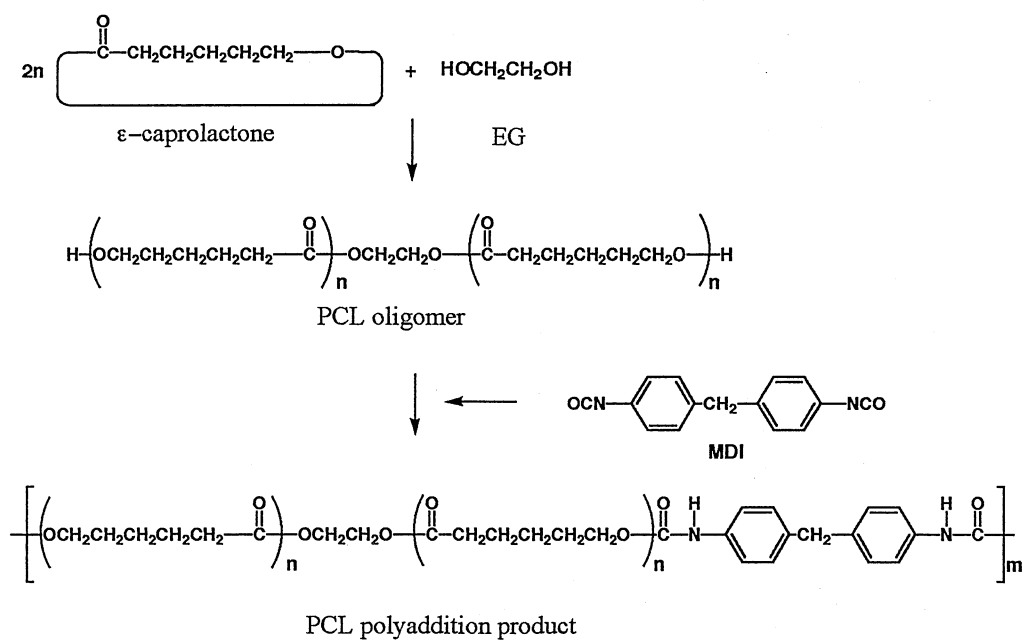
2.2.3 オリゴユニット重付加体の合成

オリゴマーを 100 °C に加温したのち、水酸基に対し等モルのイソシアナート基に相当する MDI を添加混合し、100 °C で 5 時間反応させた。サンプルの名称は開始剤種 (EG) - 平均連鎖数 (n) - オリゴマー分子量分布 (M_w/M_n) の順に記した。

2.2.4 DSC 測定

装置に容量 100 L の液体窒素自動冷却ユニットを接続したセイコーインスツルメンツ (株) 製熱分析システム (EXSTRA6000 DSC6200) を用い、温度はスズおよびインジウムの 2 点により校正を行った。熱量に関してはインジウムの融解熱 (ΔH_m) により装置定数の補正を行った。試料重量 10 mg、昇温速度 10 °C/min、窒素雰囲気下で熱的特性 (ガラス転移点 (T_g)、融点 (T_m) および融解熱 (ΔH_m)) を測定した。はじめに、室温 (約 23 °C) から 100 °C まで昇温させたのち -100 °C まで温度を下げ、次いで 100 °C まで昇温させた。 T_g 、 T_m および ΔH_m は 2 度目の昇温時のサーモグラムを用い決定した。等温結晶化は、

Scheme 2.1. Synthetic Route for the Preparation of the PCL Oligomer and PCL Polyaddition product



冷却途中に設定温度で所定時間保持するステップを挿入することにより測定を行った。

2.2.5 X線回折測定

ゴニオメーターによるX線回折装置 (RIGAKU RAD-B) を用い、Cu-K α をX線源として出力 40 KV、100 mA で 10 – 35° の範囲を 4 °C/min の速度で測定を行った。伸張時の測定は、幅 5 mm、厚さ 1 mm に調製した試料を所定量伸張させたのち、アルミホルダーに固定し、室温 (23 °C) にて直ちに測定した。

2.3 結果および考察

2.3.1 平均分子量および分子量分布の異なる PCL の性質

PCL オリゴマーの GPC 微分分子量分布曲線を Fig. 2.1 に示す。触媒として塩化第一スズを用いた系は M_w/M_n が狭く、特に高分子量成分が規制されていることが認められる。一般に、スズ系触媒は分子内のエステル交換が起きやすいのに対し、チタン系触媒は分子間でのエステル交換が起きやすいと言われている。これより分子間でのエステル交換能の差が M_w/M_n に現れたものと推定される。

PCL オリゴマーの DSC 挙動を Fig. 2.2 に示す。降温過程において結晶化による発熱ピークがみられ、また、昇温過程において結晶の融解による吸熱が観察される。このときに観察される ΔH_m と PCL の結晶融解熱 15.9 kJ · mol⁻¹ と¹⁷ から結晶化度を算出すると 60%程度の値を示し、結晶性の高いオリゴマーであることがわかる。今回の測定条件では 2 箇所隣接した融点が観察されたため、融点範囲として Table 2.1 に示した。

2.3.2 DSC による天然ゴムの結晶化特性評価

-25 °C における保持時間を変えて測定したときの脱タンパク天然ゴム (DPNR) の DSC 曲線を Fig. 2.3 に示す。ここで保持時間がゼロの場合、通常

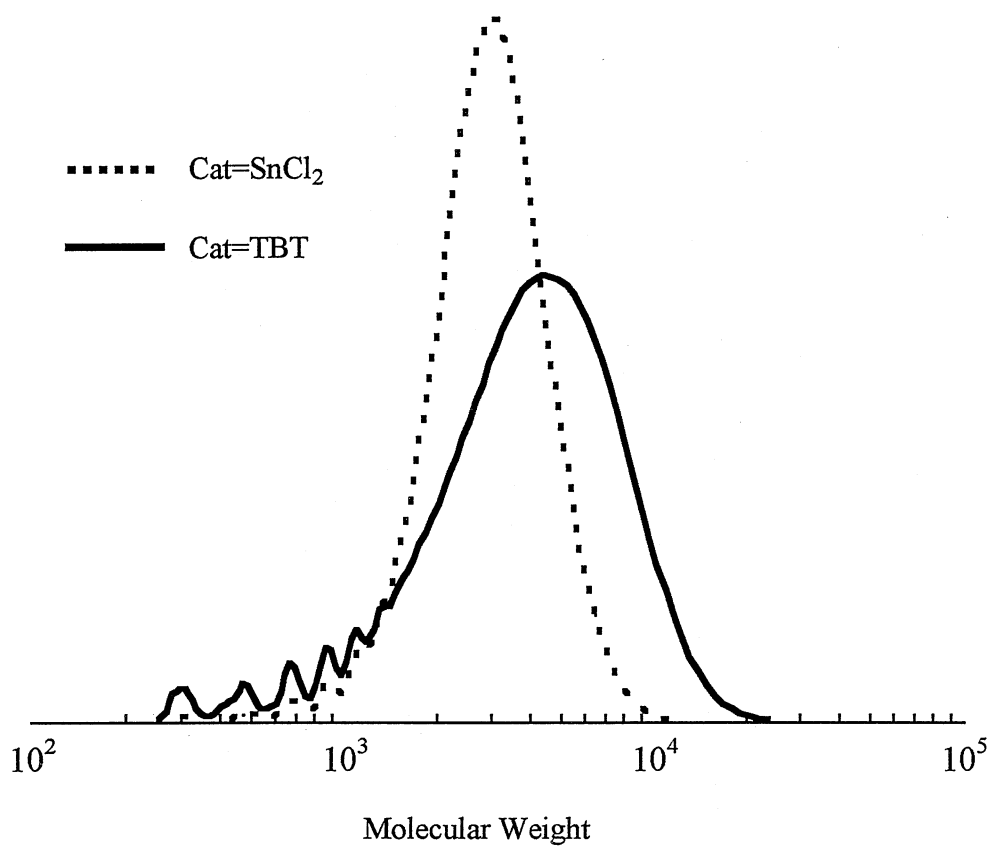


Fig. 2.1. Molecular weight distribution of PCL oligomers based on standard polystyrenes.

Table 2.1. Properties of PCL oligomers and polyaddition products

Sample	PCL oligomer				Polyaddition product				
	M_n^a	η^b	M_w/M_n^c	T_m^d (°C)	$\Delta H_m^{d,e}$ (mJ/mg)	M_n^o ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n^o	m^f	T_g^d (°C)
EG-4.8-1.4	1162	4.8	1.35	35~39	86.9	1.04	1.90	73.7	-37
EG-6.0-1.3	1430	6.0	1.25	38~42	64.6	1.16	1.87	69.0	-42
EG-8.5-1.3	1991	8.5	1.27	44~48	81.8	1.33	1.90	59.4	-48
EG-4.9-1.9	1184	4.9	1.94	41~47	71.0	1.11	1.88	77.4	-38
EG-6.0-2.1	1432	6.0	2.10	47~50	74.8	1.26	1.98	74.9	-43
EG-8.5-2.0	1991	8.5	2.00	46~51	83.1	1.43	2.01	63.8	-48

^a Calculated from the hydroxyl value by titration. ^b Average number of repeating unit of caprolactone in PCL oligomer.
^c Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes. ^d Measured by DSC from -120°C to 100°C at a heating rate of 10°C/min. ^e Heat of fusion. ^f Average number of repeating unit of PLC oligomer in PLC polyaddition product.

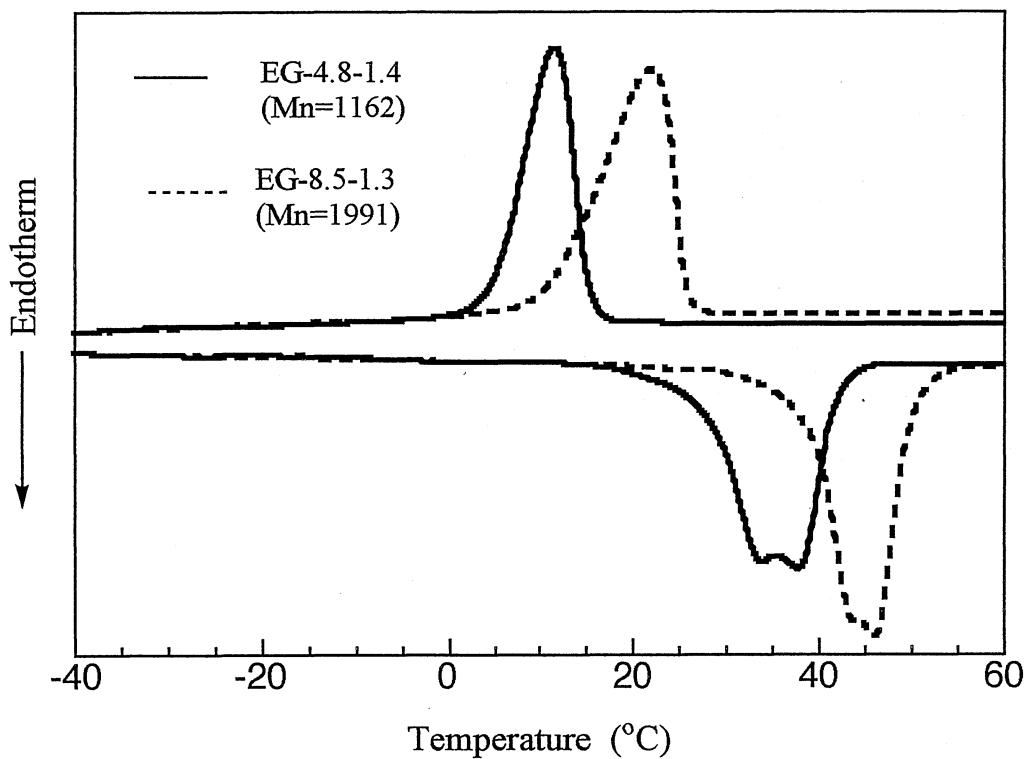


Fig. 2.2. DSC curves for PCL oligomers.

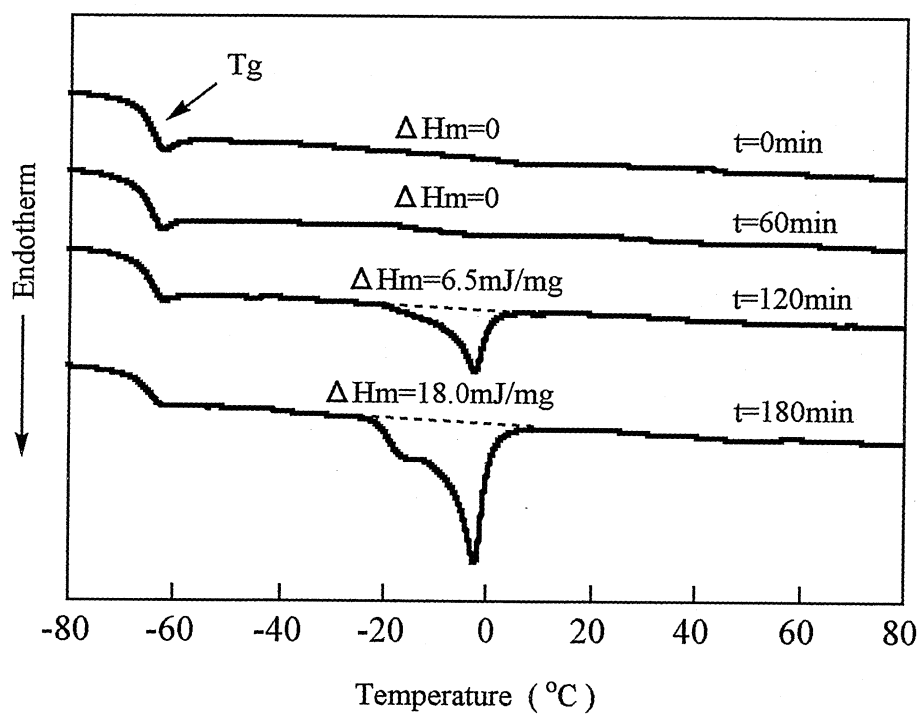


Fig. 2.3. DSC curves for DPNR after holding at -25°C

の昇温測定であり、ガラス転移点はこの測定により求めることができる。また、ガラス転移以外の熱的挙動が観測されなかった場合、所定温度で所定時間保持するステップを組み込んだのちに観測される ΔH_m を測定することにより、結晶化挙動を定量的に評価することが可能と考えられる。Fig. 2.4 は保持時間を一定にして保持温度を変化させたときに観測される ΔH_m をプロットしたものである。図中に点線で記載したのは、Wood らが報告した天然ゴムの結晶化速度と温度との関係¹⁸であり、デラトメーターによる体積変化から求めた全体積変化における半減期の逆数で表したものである。両者の傾向はよく一致しており、DSC による測定が、エラストマーとして実用的な結晶化速度を示す高分子においても有効であることを示している。また全融解熱以外に、ガラス転移や融解温度に関する熱的情報が得られるため、分子設計に対し有用な知見を与えらると思われる。

2.3.3 PCL オリゴユニット重付加体の性質

PCL オリゴマーをMDIで連結したオリゴユニット重付加体はGPC測定より、 M_n は10 - 15万、 M_w/M_n は約2であった。重付加体におけるオリゴマーの平均連鎖数 (m) は60-80程度と推定される (Table 2.1)。これらの高結晶性オリゴマーをMDIで連結したオリゴユニット重付加体は弾性に富むゴム状物質で、天然ゴムと同様ゴム用ロール機にて混練り可能であったが、室温(約23°C)に冷却することにより結晶化し、全体が固化するものもあった。

オリゴユニット重付加体 (EG-6.0-1.3)のDSC挙動をFig. 2.5に示す。-10°Cでの保持時間0および60 minでは融解ピークは観測されず、保持時間が長くなるにしたがい ΔH_m が増大することから、-10°Cでの等温保持により結晶が生成していることが示唆される。結晶は融点約23°C付近で先に成長し、融点5°C付近があとから成長してくる様子が明瞭に観測される。これは、一般的にみられる低融点側の結晶が昇温過程で融解し、再結晶化する現象と異なり

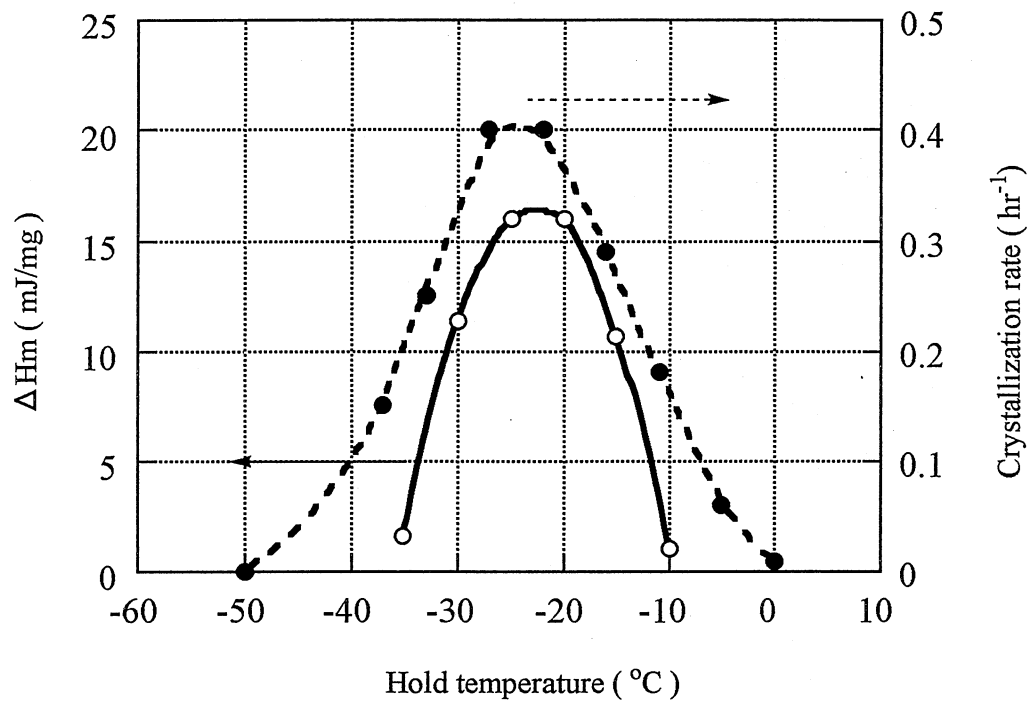


Fig. 2.4. Relations between ΔH_m and hold temperature at a constant hold time for the DPNR.

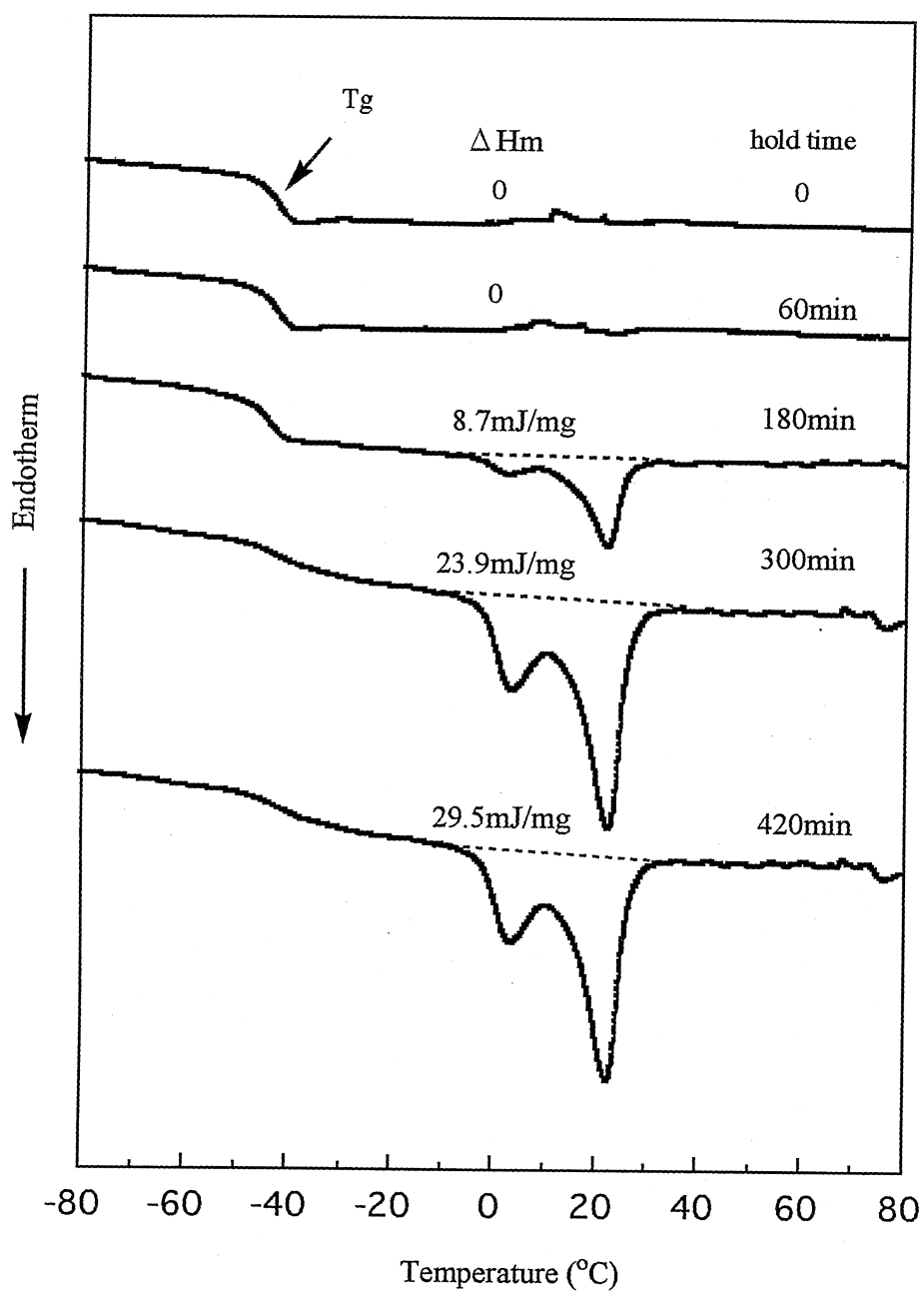


Fig. 2.5. DSC curves for PCL polyaddition product (EG-6.0-1.3) after holding at -10°C .

興味深い。低融点部分の増大は、結晶化度に伴って結晶厚さの分布が広くなるためとの報告がある¹⁹が、結晶化時間とともに低融点側のピーク位置が高温側へシフトしていることから、異種の欠陥を含む結晶生成が行われていると考えられる。

Fig. 2.6 に n と T_g との関係を示す。 n が増大するに従い T_g は低下する。これは水素結合を形成し、分子鎖の運動性を妨げるウレタン基のモル分率が、 T_g に大きく影響していることを示唆している。種々のオリゴユニット重付加体について、 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ における保持時間と ΔH_m との関係を Fig. 2.7 に示す。保持時間とともに ΔH_m が増大し、結晶化が進行していることが観察される。PCL をソフトセグメントとする相分離型ウレタンエラストマーでは、ハードセグメントが PCL の末端を凍結してしまうため、非結晶領域が増大し、分子量 2000 - 3000 までは PCL の結晶化は起こらないことが報告されている¹²。しかしながら、相分離型ウレタンエラストマーの原料として、一般的に使用される n が 8.5 の PCL オリゴマ ($M_n : 2000$) から得られたオリゴユニット重付加体 (EG-8.5-2.0 および EG-8.5-1.4) は高結晶性を示し、常温以下では、弾性高分子鎖として安定に使用できない。また、 n が減少するに従い結晶性は低下し、さらに M_w/M_n を狭くすることによっても、結晶性は低下することが明らかとなった。これはオリゴマーの高分子量成分、すなわちモノマー連鎖数の大きいユニットがオリゴユニット重付加体の結晶性に影響を与えていることを示唆している。比較として、DPNR の同一条件 ($-10\text{ }^\circ\text{C}$) および天然ゴムの最適結晶化温度とされる $-25\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁹ における測定結果を併記した。天然ゴムの有する微妙な結晶化挙動を模した合成弾性高分子鎖が、高結晶性オリゴユニットの n と M_w/M_n とによって設計可能であることを示唆している。

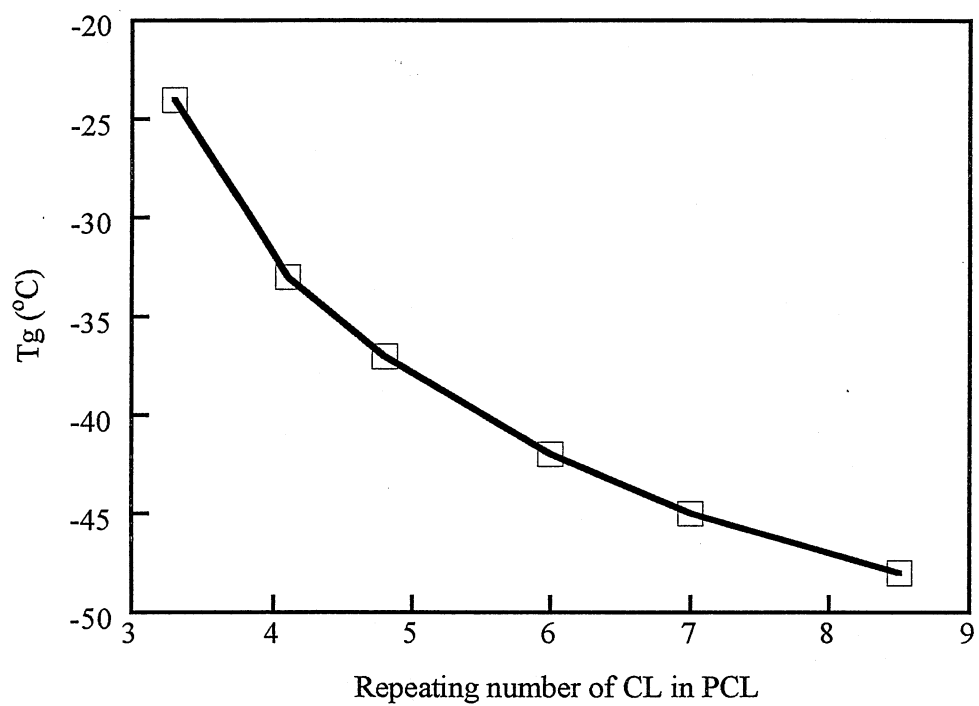


Fig. 2.6. Dependence of T_g on the number of repeating unit of CL monomer in PCL oligomer in PCL polyaddition products consisting of oligomers with narrow molecular weight distribution.

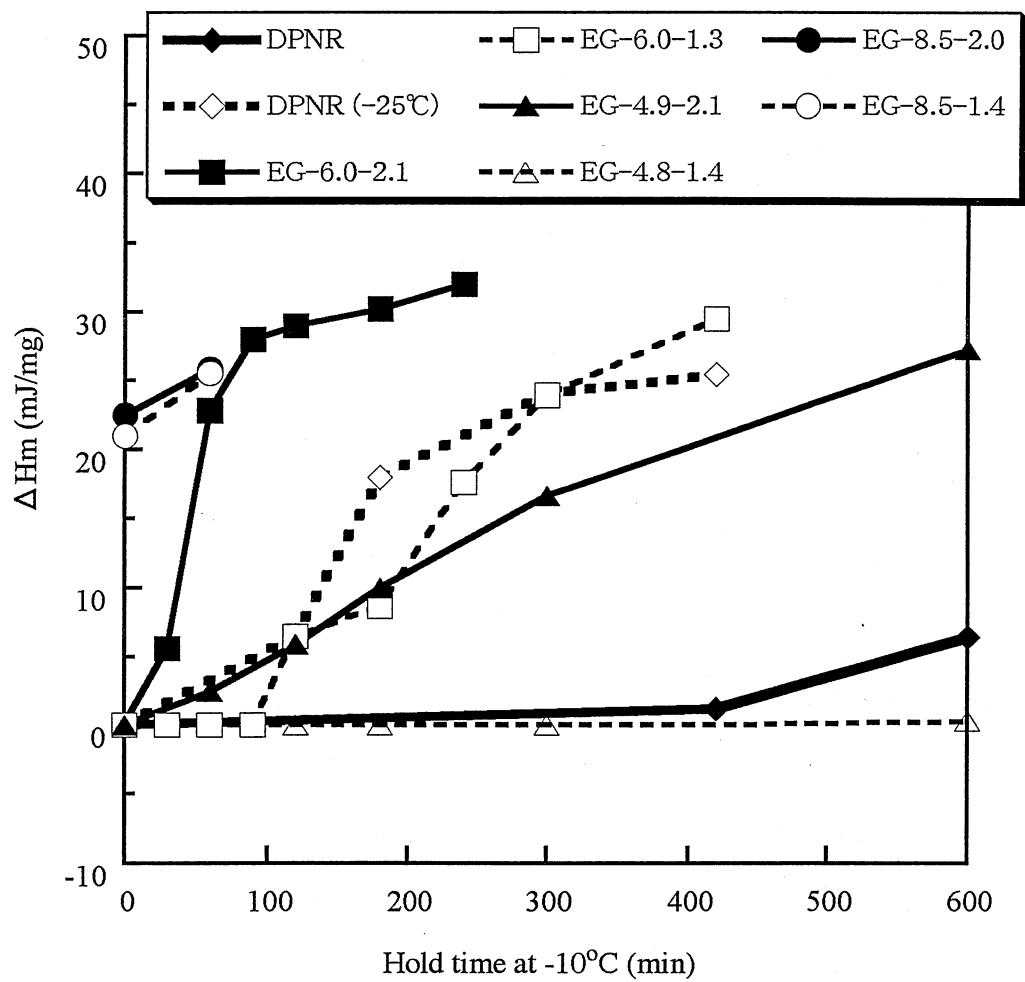


Fig. 2.7. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for PCL polyaddition products.

2.3.4 X線回折

PCL オリゴユニット重付加体および PCL ホモポリマーの広角 X 線回折パターンを Fig. 2.8 に示す。ゴム状である重付加体 (EG-4.8-1.4) は非晶質ポリマー特有のブロードな回折パターンが観察された。一方、結晶化している重付加体 (EG-8.5-2.0) の回折パターンは PCL ホモポリマーの回折パターンと一致することから、PCL オリゴユニット重付加体で生ずる結晶はカプロラクトン連鎖による結晶であり、MDI に由来するウレタン部分は結晶を形成していないことが明かとなった。

2.4 結 論

PCL オリゴユニット重付加体で生ずる結晶はカプロラクトン連鎖による結晶であり、この結晶成長は連鎖数の大きいユニットが影響を与える。 n を低下させると結晶性は低下するが T_g の上昇を招く。これらの結果より、 M_w/M_n が狭い高結晶性オリゴユニットを合成したのち、ユニットの両端を結晶化を緩和する分子で連結することによって、弾性高分子鎖として要求される微妙な結晶性を制御することが可能となる。この高結晶性オリゴユニットを構成単位とする分子設計は、弾性高分子鎖の新たな設計方法となりえるものである。

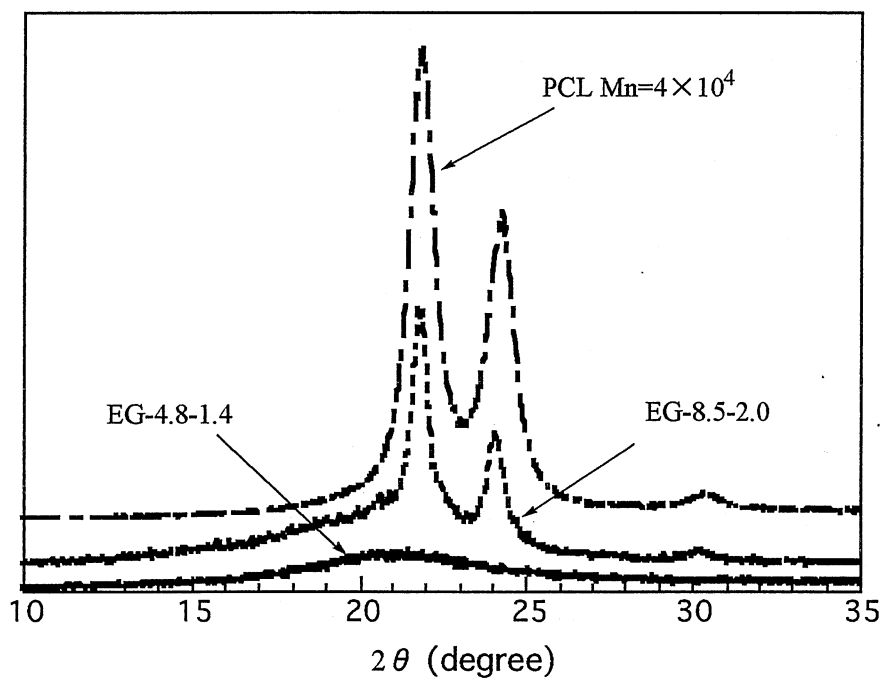


Fig. 2.8. WAXD profiles for the PCL and PCL polyaddition products.

第3章 ポリカプロラクトン系ポリウレタンの結晶性におよぼす

開始剤グリコールの影響

3.1 序

ポリカプロラクトン (PCL) ポリオールはポリエステル系ポリウレタンにおけるソフトセグメントとして一般的に使用される原料である。ほとんどのポリエステルポリオールが二塩基酸とグリコールとの重縮合により得られるのに対し、PCL はモノマーとして環状エステルである ϵ -カプロラクトンを水酸基あるいはカルボキシル基などの活性水素化合物に開環重付加させることにより得られる。開始剤の活性水素を有する官能基数を変化させることにより、多官能のポリエステルがゲル化を起こすことなく製造できる。反応性が等しいとみなしうる水酸基を 2 個有する低分子グリコールを開始剤とした場合、エステル交換反応が起きなければ、開始剤グリコールを中心とし、両端に向かってラクトンが付加した構造を有する PCL オリゴマー が得られることになる。さらに開始剤グリコールの分子量分布 (M_w/M_n) が狭くなるに従い、左右の重合度の差は減少すると考えられる。

ポリウレタンエラストマーの原料のポリエステルポリオールは、分子量が 1000 - 2000 のものを用いるケースが多く、このような分子量を持つ PCL オリゴマーはカプロラクトンの重合度として 10 数個である。規則的なラクトン連鎖は開始剤グリコールの存在により数個程度となる。開始剤の構造が PCL オリゴマーおよびポリウレタンの結晶性に大きな影響を与えることが予想されるため、ここでは、その影響について考察した。

3.2 実験

3.2.1 試薬

ネオペンチルグリコール (NPG)、パラキシレングリコール (PXG) およびビスヒドロキシエトキシベンゼン (BHEB) は、関東化学製特級試薬を市販品のまま用いた。ジクミルパーオキサイドは日本油脂 (株) 製のパークミル D を市販品のまま用いた。モノブチルスズオキシド (MTBO) は関東化学製特級試薬を市販品のまま用いた。

3.2.2 PCL オリゴマーの合成

それぞれのグリコールを開始剤として ϵ -カプロラク톤を開環付加させ、水酸基末端 PCL オリゴマーを得た。ラクトンユニットの平均連鎖数 (n) は開始剤とモノマーとの仕込み比によって調整した。触媒として MTBO を用い 130°C で反応させた。反応はすべて窒素雰囲気で行い、残存モノマーがガスクロマトグラフィーの測定で 0.5% 以下になるまで継続した。得られたオリゴマーは、JIS K1557 に準じて水酸基価 (KOH mg/g) を測定し、その値から数平均分子量 (M_n) を求め、 n を算出した。ただし、オリゴマー 1 分子における末端水酸基数は 2.0 としてある。

3.2.3 線状ポリウレタンの合成

オリゴマーを 100°C に加温したのち、水酸基に対し等モルのイソシアネート基に相当する MDI を添加混合し、 100°C で 5 時間反応させ線状ポリウレタン (linear polyurethane : LPU) を得た。サンプルの名称は開始剤種 (R) - 平均連鎖数 (n) - オリゴマー分子量分布 (M_w/M_n) の順に記した。

3.2.4 GPC 測定

オリゴマーおよび線状ポリウレタンの分子量分布 (M_w/M_n) は東ソー製 GPC SC8010 により、東ソー製 TSKgel G5000 HXL カラム 1 本および GMHXL カラム 2 本を直列につないで測定した。溶離液はテトラヒドロフラン (THF) を使

用し、流量 1.0 ml/min、カラム温度 40 °C で示差屈折計により測定を行った。

3.2.5 DSC 測定

2.2.4 と同様の操作を行った。ただし、冷却途中の設定温度を -10 °C とした。

3.2.6 WAXD 測定

2.2.4 と同様の操作を行った。測定セルは、試料厚さ 0.3 mm のガラスセルを用いた。試料を充填したセルを 80 °C に昇温し試料を溶解させた後、室温にて冷却固化させたのち、測定を行った。

3.3 結果および考察

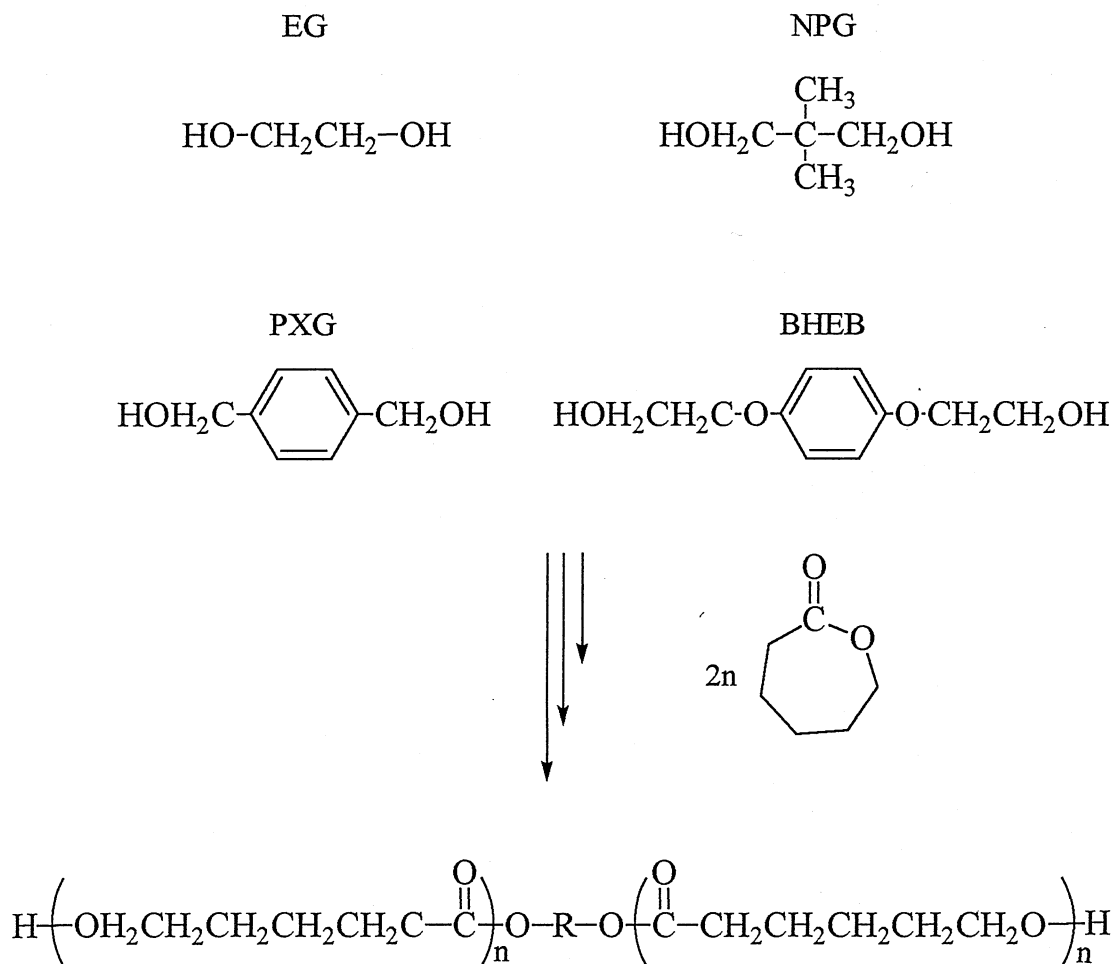
3.3.1 種々の開始剤グリコールを用いた PCL の合成およびその性質

開始剤として、直鎖脂肪族である EG、メチル基を有する NPG、芳香環を有する PXG および BHEB を用いて PCL オリゴマーを合成した (Scheme 3.1)。

ラクトンユニットの n が約 6 個で、種々の開始剤を有する PCL オリゴマーの DSC 曲線を Fig. 3.1 示す。冷却過程では結晶化に起因する発熱が観察されるが、2 箇所ピークが認められる。高温側のピーク温度はいずれの試料でも約 22 °C に観察されるが、低温側のピークは EG 系が 16 °C 付近に存在するのに対し、立体障害となる NPG、PXG および BHEB 系は 10 °C 付近に観察される。これは、二次的な結晶化に際し、PCL オリゴマーの開始剤が結晶成長を阻害しているためと考えられる。昇温過程では、結晶の融解による吸熱が観察される。融解ピークも 2 箇所観察され、立体的に嵩高い NPG、PXG および BHEB では、いずれも EG を開始剤とした場合より融点の低下が認められた。融解ピーク温度および結晶化ピーク温度は EG > NPG > BHEB > PXG の順に低下した。また融解熱 (ΔH_m) は融点が低下するに従って減少する傾向が観察された。得られた PCL オリゴマーの性質をまとめて Table 3.1 に示す。

Fig. 3.2 に n が約 6 個で、種々の開始剤を有する PCL オリゴマーの WAXD プ

Scheme 3.1. Preparation for PCL Oligomers with Various Glycols (HO-R-OH) as Initiator



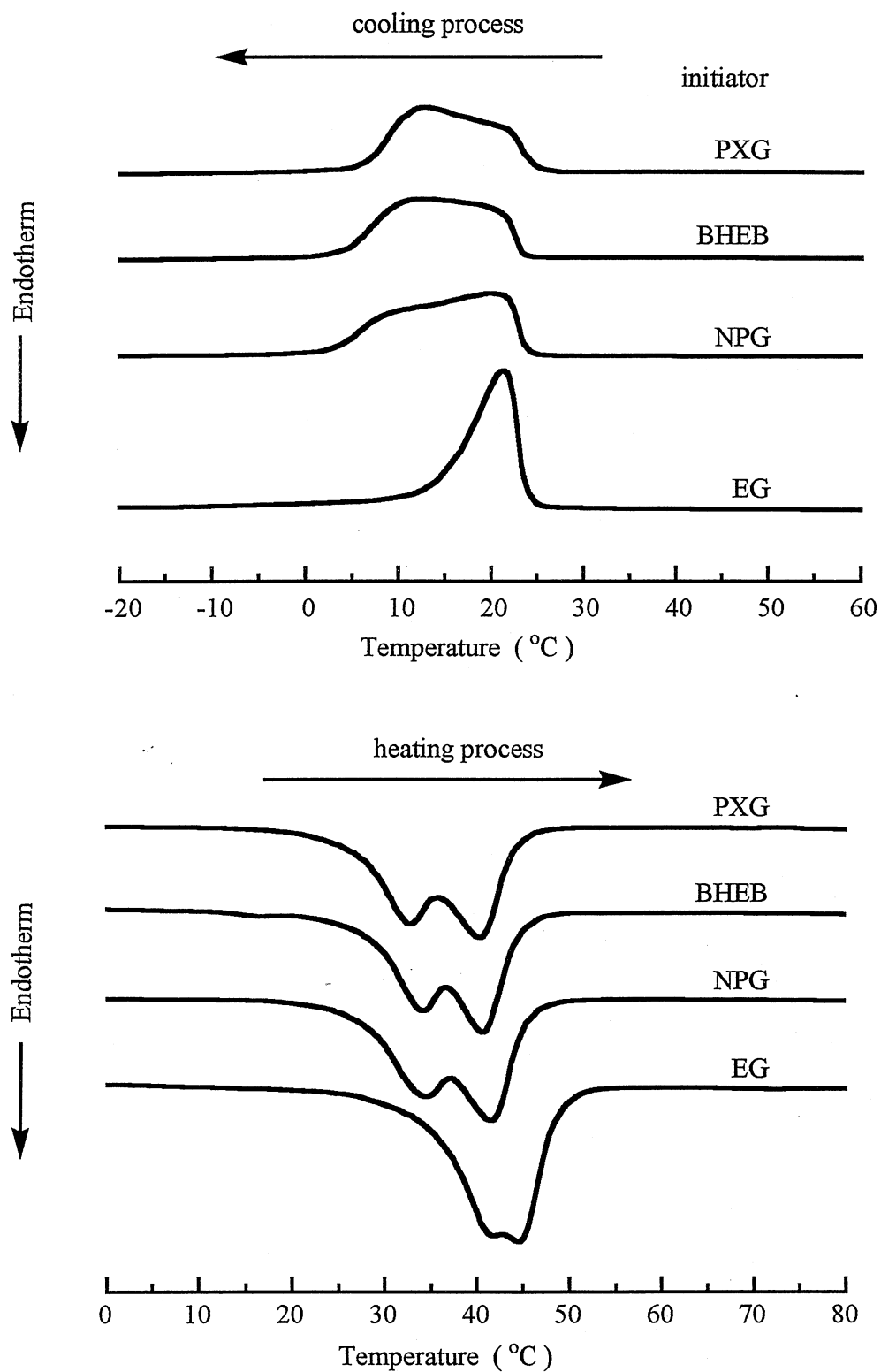


Fig. 3.1. DSC curves for PCL oligomers with various initiator.

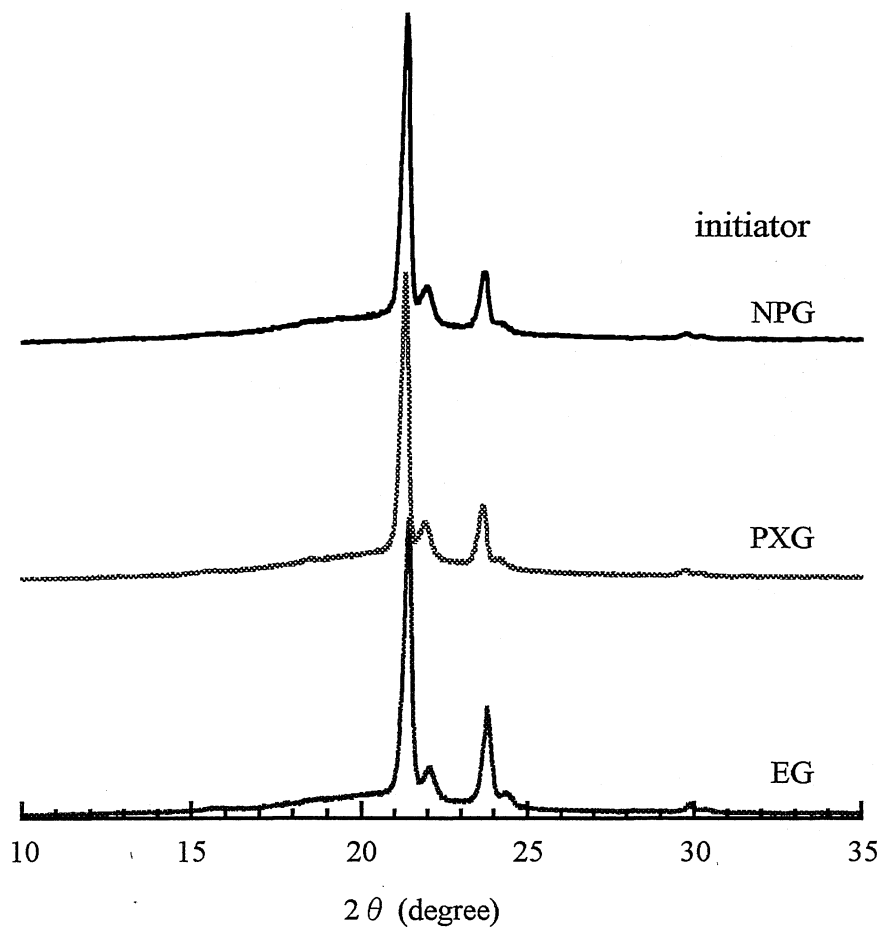


Fig. 3.2. WAXD profiles for PCL oligomers with various initiator.

Table 3.1. Properties of PCL Oligomers and LPUs

Sample	Initiator	M_n^a	n	PCL oligomers					LPUs		
				M_w/M_n^b	T_m^c (°C)	ΔH_m^c (mJ/mg)	T_c^c (°C)	ΔH_c^c (mJ/mg)	M_w^b ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n^b	T_g^c (°C)
EG-6.0-1.3	EG	1424	6.0	1.32	42-45	93.0	21	-89.3	1.49	2.13	-42.5
NPG-6.0-1.3	NPG	1476	6.0	1.30	34-42	83.6	15	-83.0	1.64	1.94	-41.9
PXG-6.2-1.3	PXG	1548	6.2	1.28	33-40	79.3	6	-76.7	1.50	2.13	-39.4
BHEB-5.9-1.3	BHEB	1554	5.9	1.27	34-41	81.8	9	-77.4	2.06	2.08	-33.3
BHEB-7.0-1.3	BHEB	1784	7.0	1.26	38-43	84.4	13	-80.6	1.34	2.12	-38.4
BHEB-8.0-1.2	BHEB	2011	8.0	1.20	40-44	87.9	14	-82.3	1.49	2.02	-40.6

a) Calculated from the hydroxyl value by titration.

b) Determined by the basis of calibration with standard polystyrenes.

c) Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of 10°C/min.

ロファイルを示す。開始剤の種類に関わらず、同一の回折パターンを示しており、結晶格子には開始剤ユニットは含まれないと考えられる。結晶を形成するのはラクトン連鎖のみであることを示唆している。

3.3.2 種々の開始剤グリコールを用いた PCL から得られる

線状ポリウレタンの性質

開始剤として EG および PXG を有する PCL からなる LPU を $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ にて等温結晶化させた後に観察される DSC 曲線を Fig. 3.3 示す。比較として、DPNR を同一温度で結晶化させた時に観察される曲線を併記した²⁰。融解ピークは DPNR と同じく 2 箇所観察される。オリゴマーの DSC 挙動と同様に嵩高い置換基ともいえる PXG を含む LPU の融解温度は、EG を用いたものよりも低下することがわかる。種々の開始剤を用いて得られる LPU の $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ における保持時間と ΔH_m との関係を示す。保持時間とともに ΔH_m が増大し結晶化が進行していることが観察される。 n がほぼ等しい約 6 のもので比較すると、NPG、PXG および BHEB は EG を開始剤とした場合より、結晶化開始までの誘導期間の延長および結晶化速度の低下が認められる。結晶化速度は $\text{EG} > \text{NPG} > \text{PXG} > \text{BHEB}$ の順に低下した。結晶化速度を遅くするためにはメチル基側鎖より芳香環のほうが効果が大きいことが明らかとなった。また、BHEB は PXG に比べ結晶化遅延効果に優れるが、この理由として、PCL 連鎖に対し不規則構造となる開始剤の分子量が大きいことおよびガラス転移点が上昇し分子鎖の滑り拡散がしにくくなったことが考えられる。比較として DPNR の測定結果を併記した。天然ゴムの微妙な結晶化挙動を模した合成弾性高分子鎖は、 n が数個と適切に設計された PCL オリゴマーを用いることにより得られることを示唆している。

Fig. 3.5 に BHEB を開始剤として n を変化させた LPU の $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ における保持時間と ΔH_m との関係を示す。第 2 章で検討した開始剤エチレングリコールと同

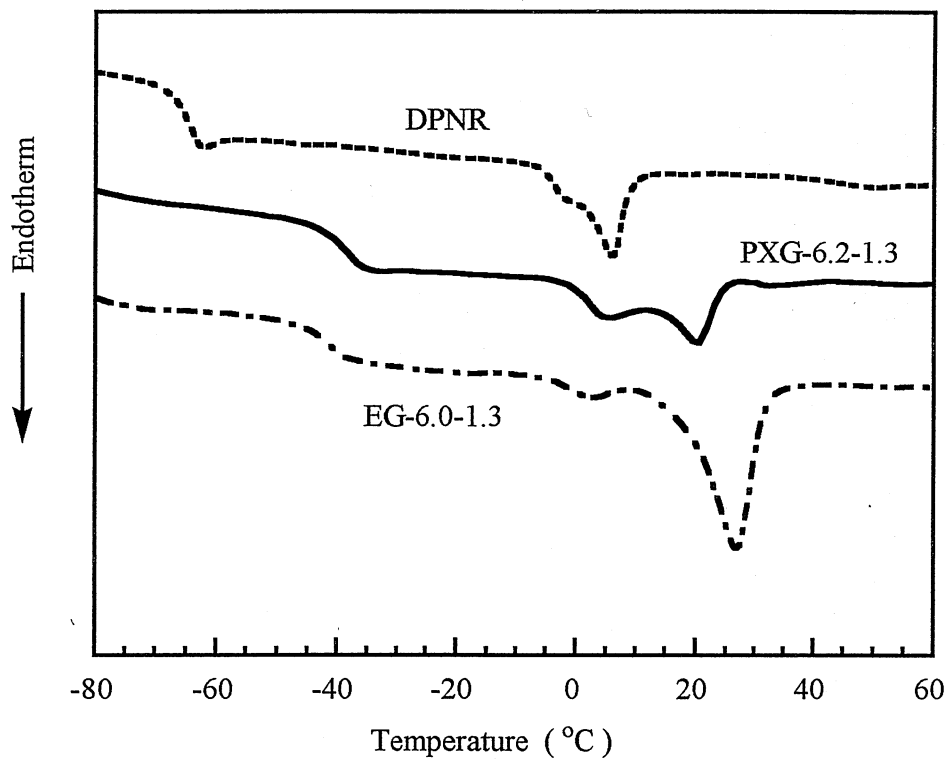


Fig. 3.3. DSC curves for LPU after holding at -10°C consist of PCL initiated with EG and PXG.

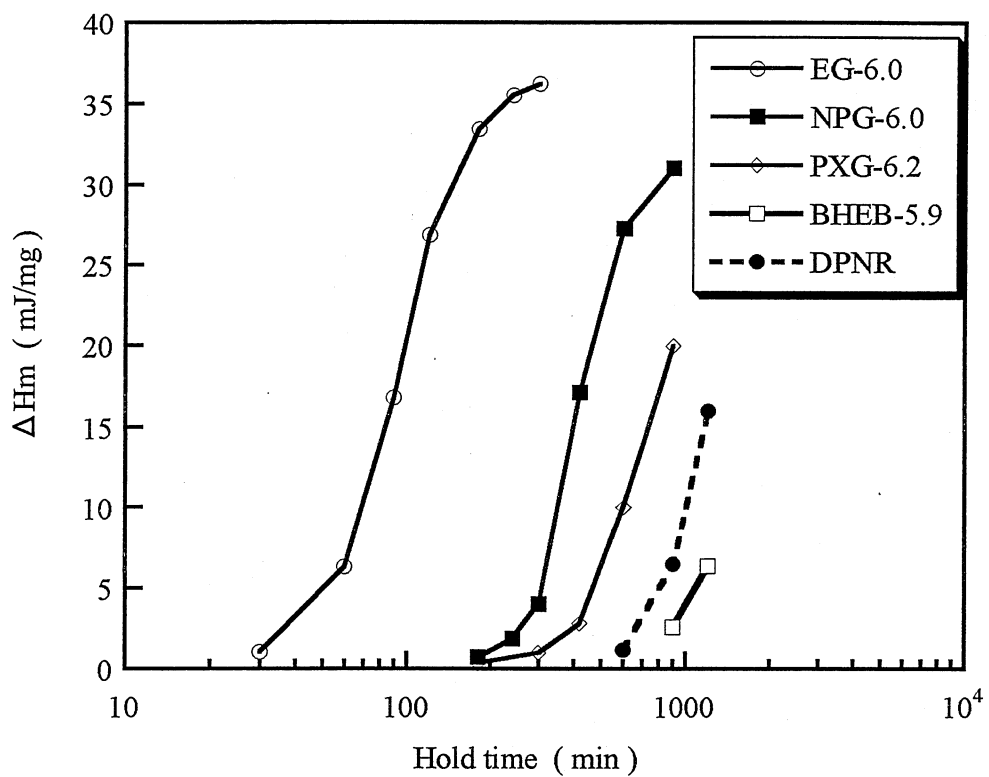


Fig. 3.4. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for LPU's consist of PCL with various initiators.

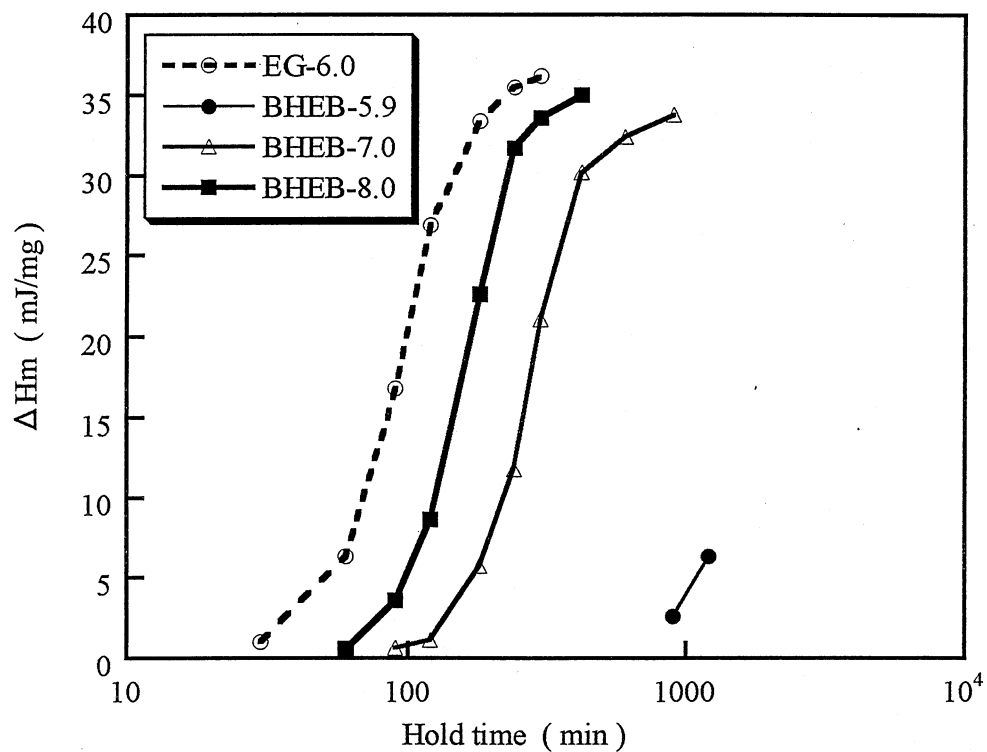


Fig. 3.5. Relations between ΔH_m and holdin time at -10°C for LPUs consist of PCLs initiated with BHEB.

様に、ラクトンモノマーの n が大きくなるほど速やかに結晶化することが明らかとなった。また、EG 系と比較した場合、同等の連鎖数での結晶化速度および結晶化開始までの誘導時間は遅くなることから、ラクトン連鎖を妨げる異分子ユニットの構造により、ポリウレタン全体の結晶性を制御できると考えられる。

3.4 結 論

PCL の開始剤は、PCL および MDI の重付加体であるポリウレタンの結晶性に大きな影響を与えることが明らかとなった。結晶化速度は EG>NPG>PXG>BHEB の順に低下した。PCL 連鎖に対し、不規則構造となる開始剤の分子構造により結晶化挙動が大きく変化することは、高結晶性オリゴユニットとみなしうるラクトン連鎖を連結するユニットを適切に選定することによりポリウレタン全体の結晶性を制御できることを示唆している。

第4章 ϵ -カプロラクトンオリゴユニットから得られるエラストマー の諸特性

4.1 序

第2章および第3章で、PCLオリゴユニット重付加体においてPCLオリゴマーの平均連鎖数 (n) および分子量分布 (M_w/M_n) を調製することにより、高分子鎖全体の結晶性が制御でき、天然ゴム類似の結晶化挙動が再現可能であることを述べた。これは構造規則性をある程度保持したまま n と連鎖分布というパラメーターにより結晶性高分子をアモルファス化できることを示したもので、過度の変形下では天然ゴムと同様に伸長結晶性を発現することが予想される。そこで本章では、伸長結晶性と良好なエントロピー弾性とを合わせ持つ高性能エラストマーの分子設計指針を得るため、高結晶性を示すPCLオリゴユニットとMDIとの重付加体を架橋させて得られるエラストマーについて、オリゴユニットの n および連鎖分布がエラストマーの結晶化挙動に与える影響を検討した。

4.2 実験

4.2.1. 架橋エラストマーの合成

オリゴユニット重付加体の100重量部に対し2重量部のジクミルパーオキシサイドをオープンロールを用いて練り込んだのち、160 °C に加温した金型で20分間プレス成形を行い、架橋エラストマーを得た。架橋はパーオキシサイドの解離により生成する酸素ラジカルがMDIのメチレン水素を引き抜き、さらに生成したメチンラジカル同士が再結合するものとされている²¹。模式図をFig. 4.1に示す。

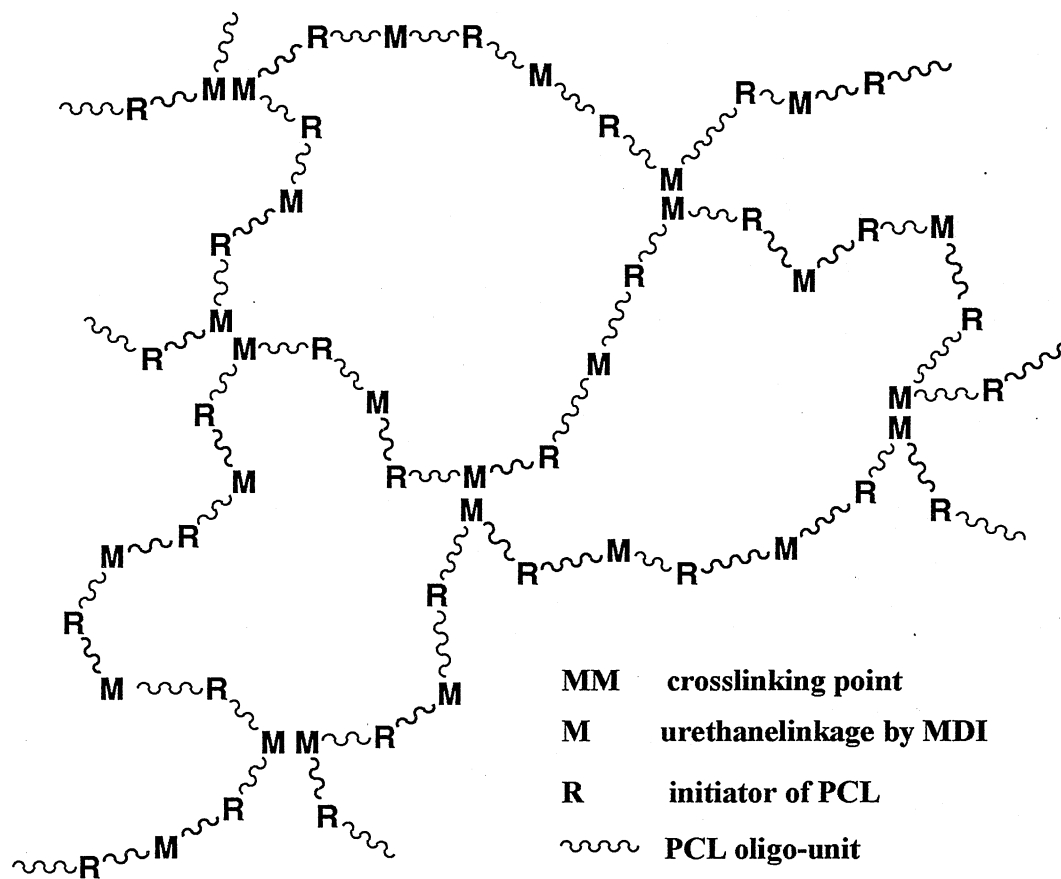


Fig. 4.1. Model of crosslinked PCL oligo-unit elastomer.

4.2.2 引張り試験

東洋精機（株）製の万能試験機（ストログラフ R）を用いて、23 °C にて引張り速度 500 mm/min で行った。

4.2.3 動的粘弾性測定

東洋精機（株）製レオバイブロンを用い、測定周波数 10 Hz、-60 °C から 220 °C の範囲を昇温速度 2.5 °C/min で測定した。

4.2.4 応力緩和測定

セイコーインスツルメンツ（株）製熱分析システム（EXSTRA6000 DMS6100）を用いて測定した。測定は幅 3 mm、厚さ 1 mm に調製した試料を室温（約 23 °C）でとりつけ、所定の倍率に伸長させたのち、昇温速度 2 °C/min で室温から 50 °C まで昇温させたのち、所定温度まで温度を下げ、等温保持を行い応力の経時変化を測定した。所定温度に達した時の応力を $f(0)$ 、 t 時間後の応力を $f(t)$ とし応力保持率 $f(t) / f(0)$ を求めた。

4.3 結果および考察

4.3.1 熱的特性

Table 4.1 に重付加体および架橋体のガラス転移点を示す。架橋体が若干低いガラス転移点を示したが、これは MDI のメチレン鎖が架橋部位になるとともに、ガラス転移点を上昇させるウレタン結合の分子間相互作用が弱まり、かつ分子運動が活発な PCL オリゴユニットが架橋に関与しないためと思われる。Fig. 4.2 に -10 °C で 240 分間等温結晶化をおこなった重付加体および架橋体の昇温時における DSC 挙動を示す。 ΔH_m は重付加体の 20.1 mJ/mg に対して架橋体は 10.4 mJ/mg と減少している。見かけの融点は 2 ヶ所観察されるが、重付加体と比較して架橋体の融点は、低温側は 3.9 °C から 5.4 °C に上昇し、高温側の融点は 23.9 °C から 18.8 °C に低下した。天然ゴムの結晶では、低温側の融点はラメ

Table 4.1. Properties of PCL Oligomers, Polyaddition Products(G), and Elastomers(C)

Sample	Oligomer		Polysddition product (G)				Elastomer (C)					
	M_n^a	n^b	M_w/M_n^c	M_n^c ($\times 10^{-5}$)	m^d	M_w/M_n^e	T_g^e (°C)	T_g^e (°C)	H_s^f (A)	R_b^g (%)	T_b^h (MPa)	E_b^h (%)
4.8-1.4	1162	4.8	1.35	1.04	74	1.90	-37	-38	58	74	22.4	550
6.0-1.3	1430	6.00	1.25	1.16	69	1.89	-42	-44	56	76	20.1	580
6.0-2.1	1432	6.00	2.1	1.26	75	1.98	-43	-44	56	77	24.2	620

a) Calculated from the hydroxyl value by titration. b) Average number of the repeating unit of caprolactone in PLC oligomer.

c) Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrens. d) Average number of the repeating unit of PCL oligomer in PCL

polyaddition product. e) Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of 10°C/min. f) Hardness, JIS K6253. g) Rebound resilience,

JIS K6255. h) Tensile and Elongation at break, JIS K6251.

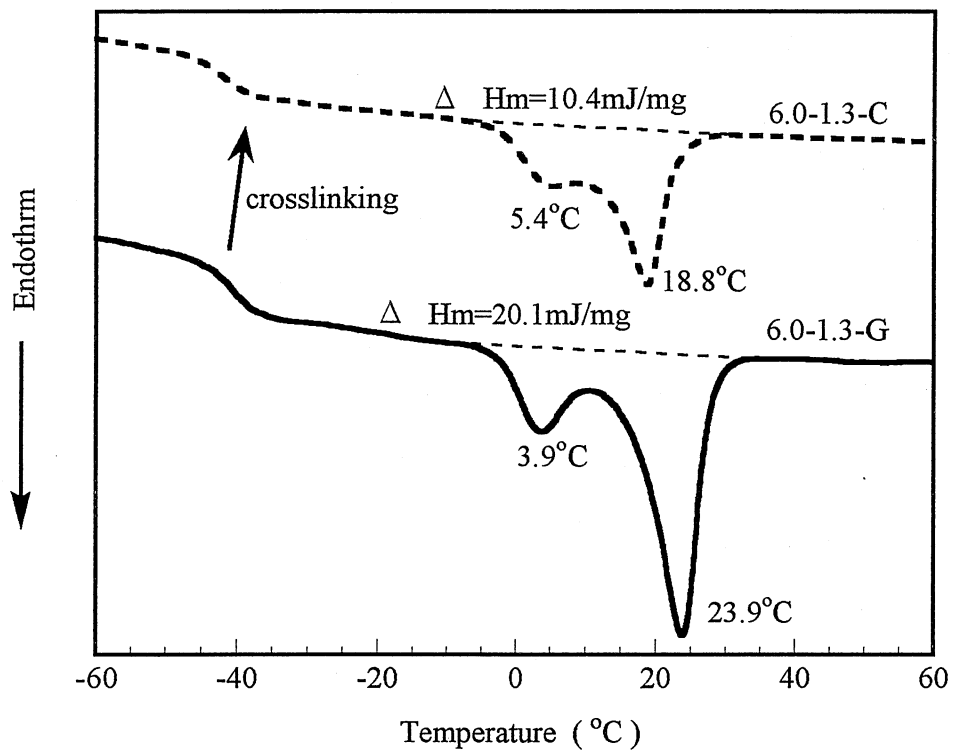


Fig. 4.2. DSC curves for PCL polyaddition product and crosslinked elastomer after holding for 240min at -10°C .

ラ構造と関連し、高温側の融点は配向結晶に関連すると報告されている¹⁹。架橋構造の導入により、NR の融点の 20 °C 以上の低下が報告されている²² のに対して、今回得られたオリゴユニット型エラストマーでは融点の低下は少ない。これは NR の架橋部位が結晶単位となるイソプレンユニットであるのに対し、オリゴユニット型エラストマーでは結晶化を緩和する MDI ユニットが架橋部位になり、結晶を構成する PCL オリゴユニットが架橋に関与しないためと思われる。

Fig. 4.3 に -10 °C での等温保持時間を変化させたときの ΔH_m の変化を示す。架橋体は結晶化速度および結晶化度の低下が認められるが、架橋前の重付加体の結晶化挙動を反映しており、架橋構造が導入されることによる構造不規則性の増加が、著しい結晶性の変化をもたらさない事を示している。これはエラストマーの結晶性が重付加体の構成単位であるオリゴユニットの性状を正確に反映することを示唆しており、オリゴユニットの n および M_w/M_n を制御することにより、エラストマーの結晶化挙動を比較的正確に制御できることも示唆している。

4.3.2 機械的特性

エラストマーの一般性状は、エラストマーとしてバランスのとれた値を示している (Table 4.1)。Fig. 4.4 に PCL エラストマーの応力-ひずみ曲線を示す。300% 付近より応力の立ち上がりが認められ、明確な伸長結晶化挙動が観察される。破断時の応力は補強充填剤を含まない純ゴム過酸化物架橋体としては、高水準の値である 20 MPa 以上を示した。NR との比較からも、より高い強度を容易に得られることが示唆される。Fig. 4.5 に PCL エラストマーの伸長時における WAXD プロファイルを示す。伸長率 200% 以下では非晶性を示すハローのみが観察されるのに対し、伸長率 250% より回折ピークが観察され、伸長率の増大とともに強度も増大する。また、このとき観察されるプロファイルは PCL

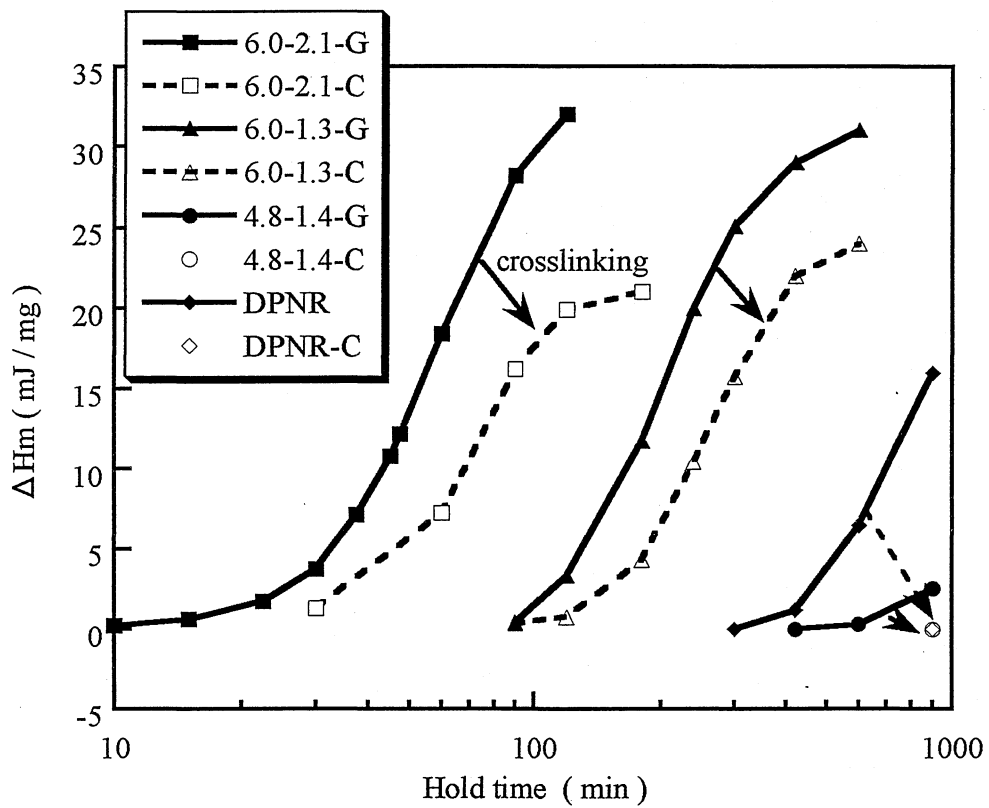


Fig. 4.3. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for PCL polyaddition products and crosslinked elastomers.

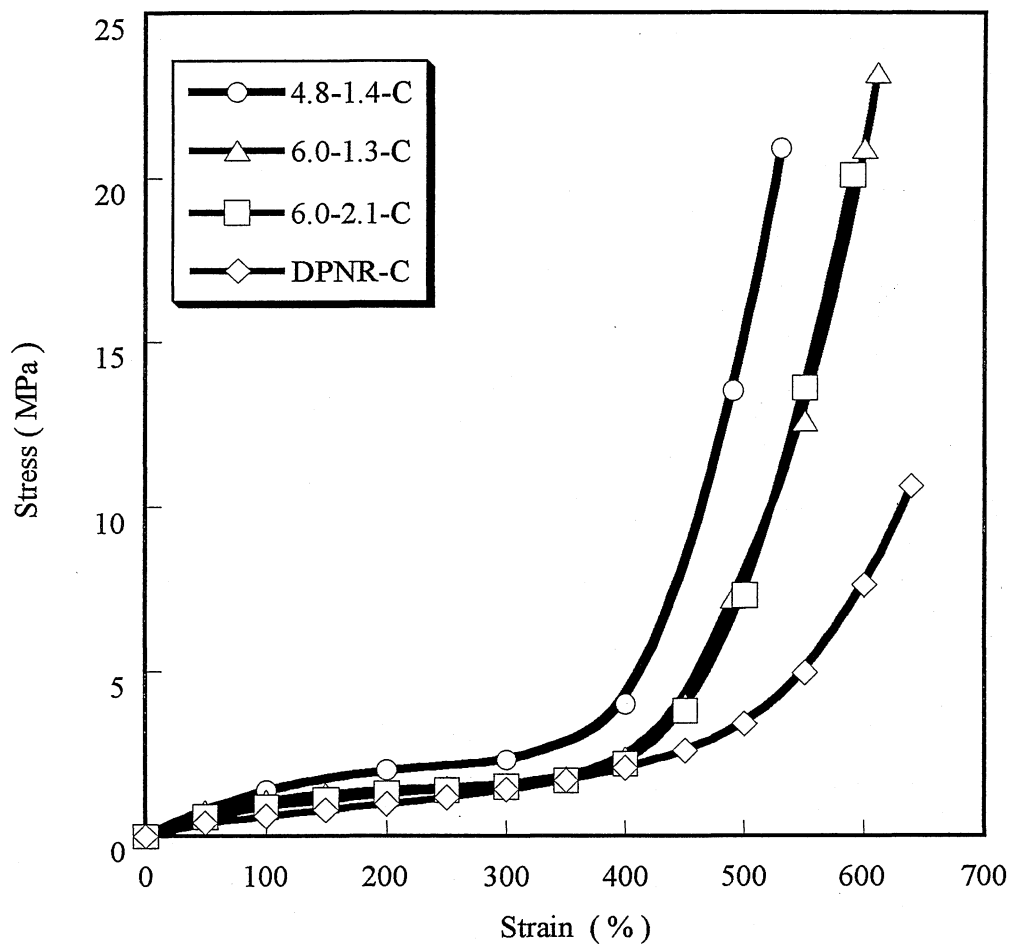


Fig. 4.4. Stress-strain curves for PCL oligounit elastomers.

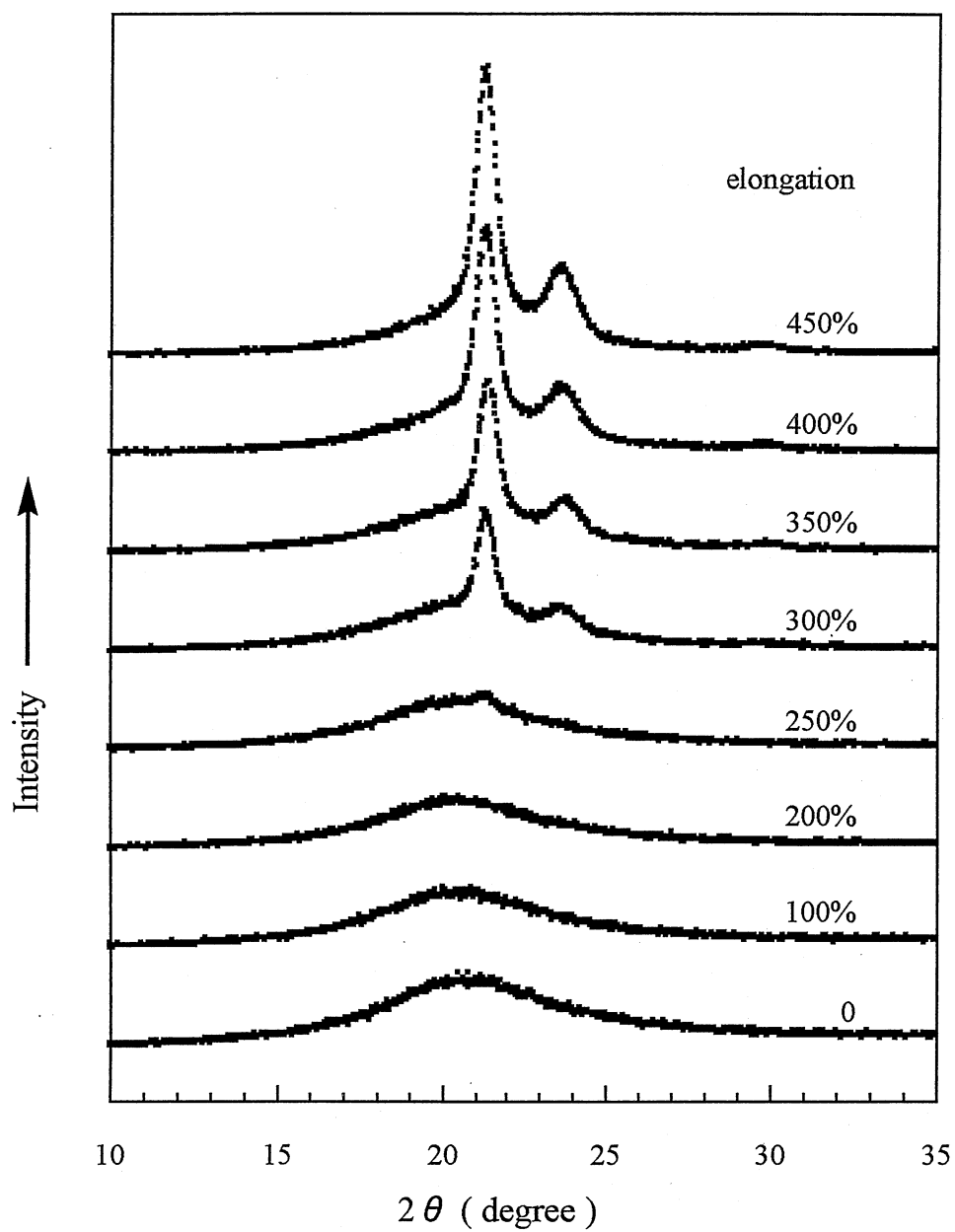


Fig. 4.5. WAXD profiles for PCL oligounit elastomer at various elongation.

ホモポリマーの回折プロファイルと一致することから、伸長により生成する結晶はイソシアネートに由来するウレタンセグメントの結晶ではなく、PCL オリゴユニットに由来する結晶であると考えられる。

4.3.3 動的粘弾性

Fig. 4.6 に PCL エラストマーの動的粘弾性測定における貯蔵弾性率 (E') および損失弾性率/貯蔵弾性率比 ($\tan \delta$) の温度依存性を示す。PCL オリゴユニットの M_w/M_n の狭い 6.0-1.3-C はガラス転移が終了する -10°C くらいからプラトー域が観察され、軟化が始まる 200°C 付近までほぼフラットな E' を示すのに対し、 M_w/M_n の広い 6.0-2.1-C では 50°C までプラトー域に到達しない。DSC における結晶の融解挙動の評価と合わせて考えると、この差は結晶弾性によるものと推察される。すなわち、冷却および昇温時において結晶化温度領域で生成する結晶成分が弾性率を増大させると考えられる。この現象は cold-hardening と呼ばれ低温特性に悪影響をおよぼす。したがってエラストマーとして安定に使用するためには、連鎖分布を狭くすることが有効である。連鎖分布の狭い 6.0-1.3-C は 0°C から 100°C までの温度領域において、 E' は $3.3 - 3.5 \text{ MPa}$ および $\tan \delta$ は $0.1 - 0.05$ であり、良好なゴム状弾性体としての挙動を示した。

4.3.4 応力緩和

結晶化による応力緩和は天然ゴムにおいて研究されており²³ エントロピー弾性の消失および自発伸長²⁴ によるものとされている。Fig. 4.7 に -5°C 、50%伸長における応力緩和挙動を示す。 M_w/M_n の広いものは急激な応力緩和を示したが、 M_w/M_n を狭くすることにより応力を保持していることがわかる。Fig. 4.8 に 22°C 、100%伸長における応力緩和と WAXD による回折強度との関係を示す。応力が緩和するにしたがい回折強度が増大していることから、結晶化によるエントロピー弾性の消失が応力の緩和に起因するものと考えられる。結晶化による応力緩和は、伸長率および最適な結晶化温度によって加速されることが報告さ

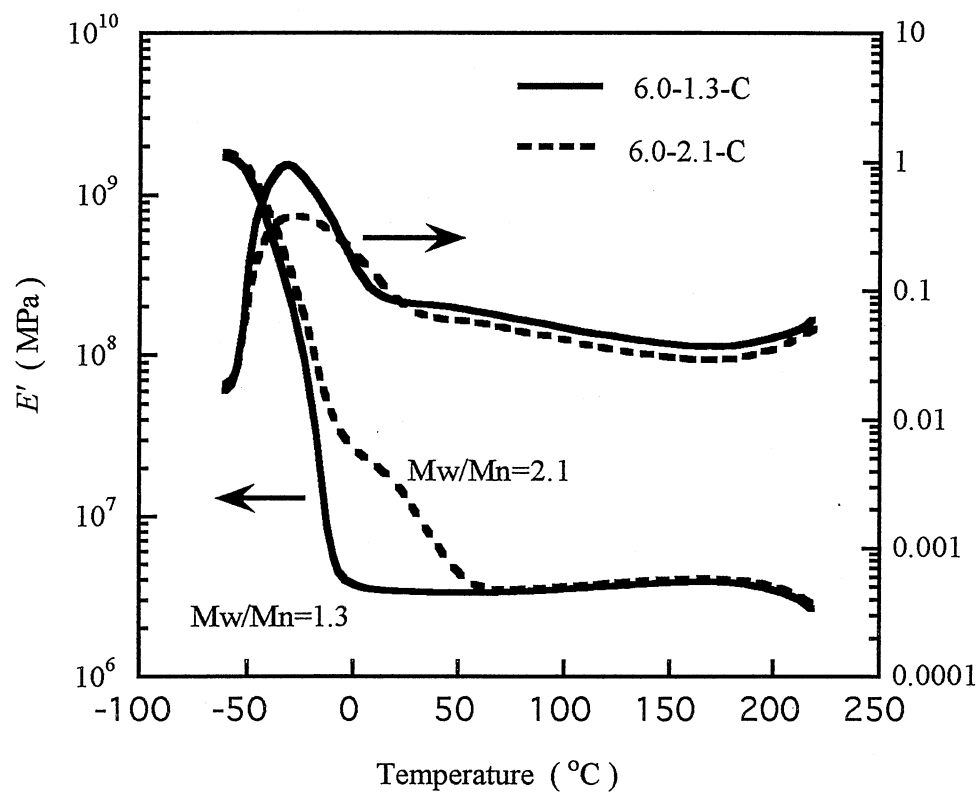


Fig. 4.6. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for PCL oligomer elastomers.

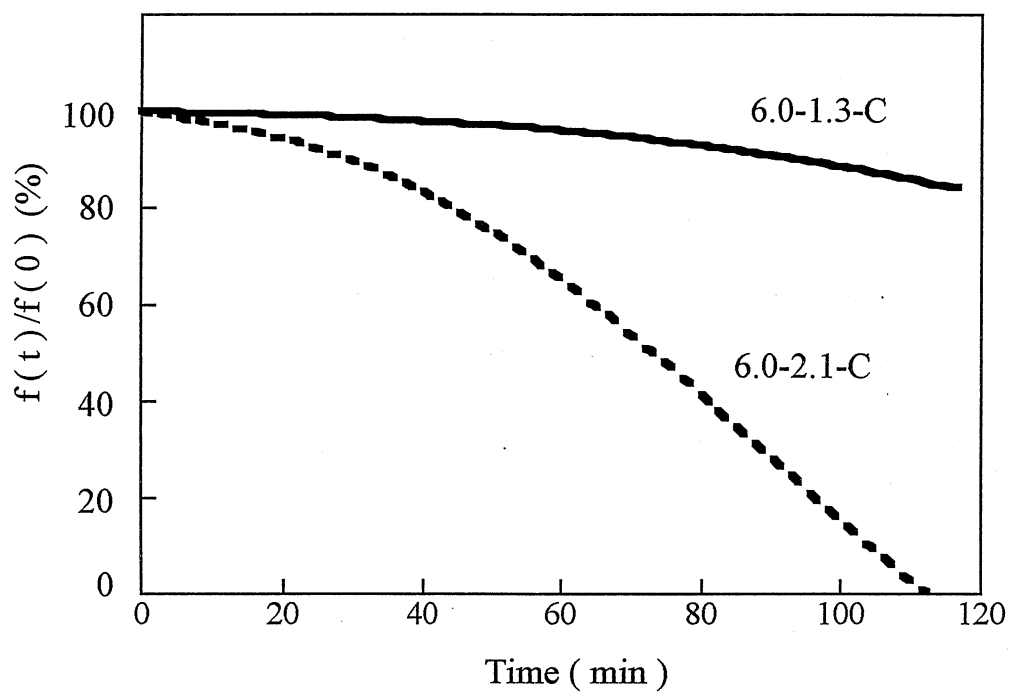


Fig. 4.7. Stress relaxation of PCL oligounit elastomer at -5°C under 50% elongation.

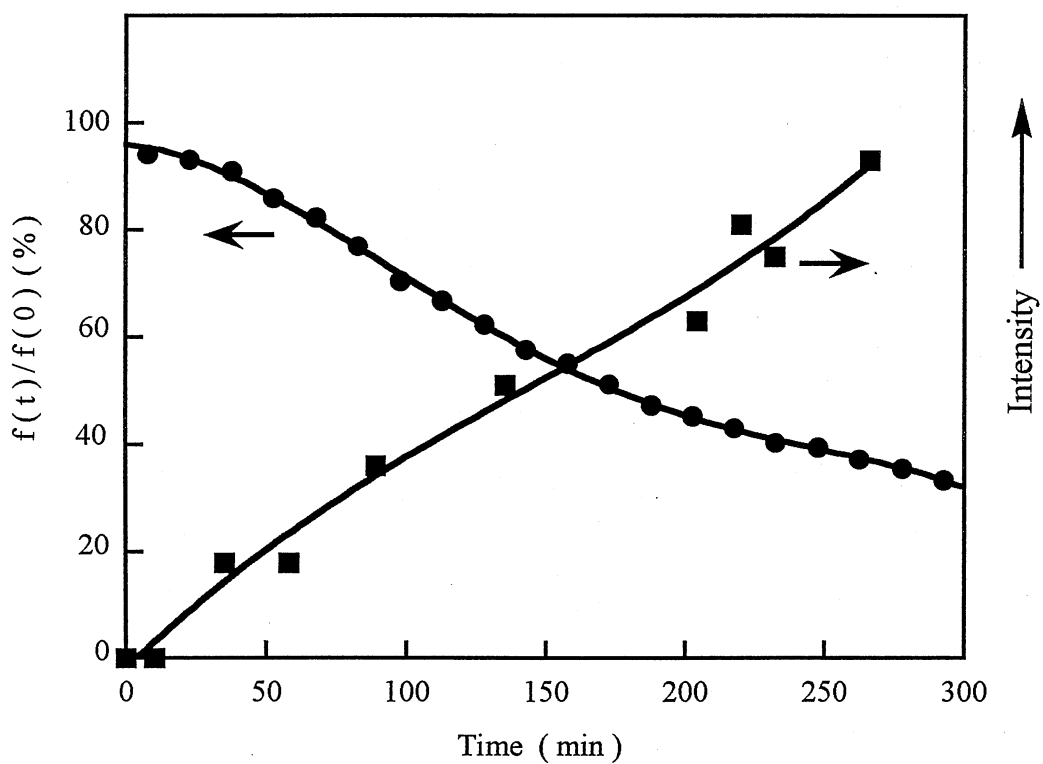


Fig. 4.8. Plots of stress relaxation and WAXD intensity for PCL oligounit elastomer at 23°C under 100% elongation.

れている²⁵。

4.4 結 論

得られた結果から、連鎖分布を狭くしたオリゴユニット型弾性高分子鎖は、50% 以下の実用的な伸長領域においては自発的結晶化を緩和し、エントロピー弾性を維持する性質を有しているものと考えられる。すなわち、 n および M_w/M_n を制御した高結晶性オリゴユニットをもちいる分子設計は、立体特異性重合あるいは交互共重合などのモノマー連鎖を配列制御する従来の合成ゴムの設計と異なる設計概念によるものであり、伸長時の結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスをとる新たな有効な手法といえる。

高結晶性オリゴユニットである PCL オリゴマーをかさ高い MDI で連結することにより、得られる重付加体を過酸化化物で架橋したエラストマーは、優れた伸長結晶性を示した。オリゴユニットの M_w/M_n を狭くすることにより、エントロピー弾性体として使用できる温度領域が広がることが明らかとなった。以上より、 M_w/M_n を狭くした上で n を制御することにより、優れた伸長結晶性と良好なエントロピー弾性とを両立させるエラストマーの設計が可能となった。得られたエラストマーは補強剤を添加しない純ゴム過酸化化物架橋系においても 20 MPa 以上の強度を示した。

第 5 章 ポリカプロラクトン系ポリウレタンの結晶性におよぼす

連鎖分布の影響

5.1 序

高分子量のポリカプロラクトン (PCL) は代表的な結晶性脂肪族ポリエステルであり、熔融紡糸により実用性のある繊維²⁶を形成することが可能である。また、その融点は約 60 - 64 °C であり、特別な設備を必要としない熱可塑樹脂として医療用ギブスなどに用いられている。一方、分子量数千以下のオリゴマー領域のものはポリウレタンに代表される相分離型エラストマーのソフトセグメントとして用いられ、耐加水分解性、ゴム弾性、強度および耐摩耗性などに優れる原料として工業的に重要な地位を占めている。これらの多くは PCL を非晶体として活用している。カプロラクトン系ポリウレタンの分子構造と結晶性に関する研究^{12,27}がなされている中で、とりわけ、ソフトセグメントである PCL の分子量およびジイソシアネートと短鎖ジオール類とから構成されるハードセグメントの鎖長あるいは相対比率について論じられている例が多い。この微妙な結晶性について、著者らはカプロラクトン連鎖における連鎖分布と平均連鎖数 (n) とを調整することにより伸長結晶性を有し、かつ自発的な結晶化を制御した天然ゴムを模倣した安定なエラストマーを調製できることを第 4 章で述べた。これは、連鎖数で数個ないし十数個レベルの結晶性オリゴユニットを構成単位として規則的に構造を乱すことにより、従来の立体特異性重合などの製造技術を用いても非常に困難²⁸とされる伸長結晶性と定常時の非晶安定性とを両立させた合成ゴムの提供を可能とするものである。この分子設計ではオリゴユニットを連結する連鎖の分布が重要な意味を持つ。そこで本章では、連鎖分布が結晶化挙動におよぼす影響についてさらに知見を得るため、ポリマーブレンドの観点から検討を行い、その結果について述べる。平均分子量がほぼ同

じで分子量分布 (M_w/M_n) の異なる 2 種類の PCL オリゴマーを用い、これらを MDI で重付加させて得られる単独のポリウレタンと、混合ポリオール (重量比=50/50) より得られるオリゴマーブレンドポリウレタン (N·W) および単独の重付加体を混合 (重量比=50/50) したポリマーブレンドポリウレタン (N+W) の 4 種類のポリウレタンを調製した。N·W は PCL オリゴマーの M_w/M_n に相応した連鎖分布を持つのに対し、N+W は分子鎖レベルで局在化した連鎖分布を持つと考えられる。連鎖分布様式の異なるこれらのポリウレタンの結晶化挙動を解析することによりエラストマー全体の結晶化挙動が物性に対しどのような影響を及ぼすかについて検討した。

5.2 実験

5.2.1 連鎖分布の異なるポリウレタンの合成

N·W は等重量比で混合したオリゴマーを用い 2.2.2 に従い調整した。N+W は N および W から得られた単独のポリウレタンをオープンロールにて 5 分間混練りすることにより得た。Table 5.1 に重付加体および架橋体の一般性状を示す。ブレンドオリゴマー N·WP は単一ピーク形状の GPC クロマトグラムを示したことから、今回調製した試料は連続的な分布を持つ試料 (unimodal) とみなすことができる。水酸基末端 PCL オリゴマーと MDI との重付加体である LPU の M_w/M_n は、オリゴマーの M_w/M_n に関係なく約 2 を示す。これは重付加反応が統計的に行われたことを支持している。また、同一のオリゴマー組成を有する N·WLPU および N+WLPU は同程度の分子量を示した。従って、両者の違いはカプロラクトン連鎖の分布様式にある。N·W は PCL オリゴマーの M_w/M_n に相応した連鎖分布を持つのに対し、N+W は分子鎖レベルで局在化した連鎖分布を持つと考えられる。

Table 5.1. Properties of PCL Oligomers(PCL), Liner Polyurethanes(LPU) and Cross-linked Polyurethanes(CPU)

Sample	PCL		LPU			CPU				
	M_n^a	M_w/M_n^b	M_n^b ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n^b	T_g^c ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^c ($^{\circ}\text{C}$)	H_s^d (A)	R_b^e (%)	T_b^f (MPa)	E_b^f (%)
N	1422	1.20	1.13	1.92	-42	-44	56	76	20.1	580
W	1438	1.87	1.21	1.94	-43	-44	56	77	24.2	620
N · W	-	1.66	1.09	1.96	-43	-44	56	76	21.0	660
N+W	-	-	1.04	2.03	-43	-44	56	76	20.1	640

a) Calculated from the hydroxyl value by titration.

b) Determined by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes.

c) Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

d) Hardness.

e) Rebound resilience.

f) Tensile strength and Elongation at break.

5.3 結果および考察

5.3.1 熱的特性

Fig. 5.1 に $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ での等温結晶化時間を変化させた LPU (N) の昇温時に観察される DSC 挙動を示す。保持時間 60 分以下では融解熱 (ΔH_m) が観測されないことから、ここで観察される ΔH_m は等温保持された条件で生成した結晶量に対応していると考えられる。

Fig. 5.2 に $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ での等温保持時間を変化させたときの ΔH_m の変化を示す。すべての試料においてアブラミ型の結晶化が観察される。また飽和に達すると想定される ΔH_m はほぼ等しく、 40 mJ/mg 程度である。この ΔH_m を PCL の結晶融解熱 15.9 kJ/mol から結晶化度を算出すると、30%程度の値となる。この値は、天然ゴムにおいて報告^{29,30}されている 27–31% に近い。オリゴマーブレンドによって得られた N·W は混合オリゴマーの M_w/M_n から想定される N と W の中間的な挙動を示す。一方、ポリマーブレンドである N+W は W とほぼ同一の挙動を示した。カプロラクトン連鎖のマクロ的な分布が等しいにも関わらず、N·W および N+W の両者の挙動は大きく異なる。このことはカプロラクトン長連鎖の存在そのものだけではなく、分子内における長連鎖ユニットの連子の存在がポリウレタン全体の結晶性に対し大きな影響を与えることを示しており、臨界核以上の巨視的結晶に育つ確率に対して重要な役割を担っていると思われる。また、WLPU および WP の分子量および M_w/M_n から、この連子は分子量数万程度の大きさと推定される。

5.3.2 機械的特性

エラストマーの一般性状を Table 5.1 に示す。反発弾性が高く、破断強度、破断伸びが大きいといった架橋天然ゴムの特徴に類似するバランスのとれた値を示している。Fig. 5.3 に N·W および N+W の応力-ひずみ曲線を示す。いずれの試料も 300% 付近より応力の立ち上がりが認められ、明確な伸長結晶化挙動

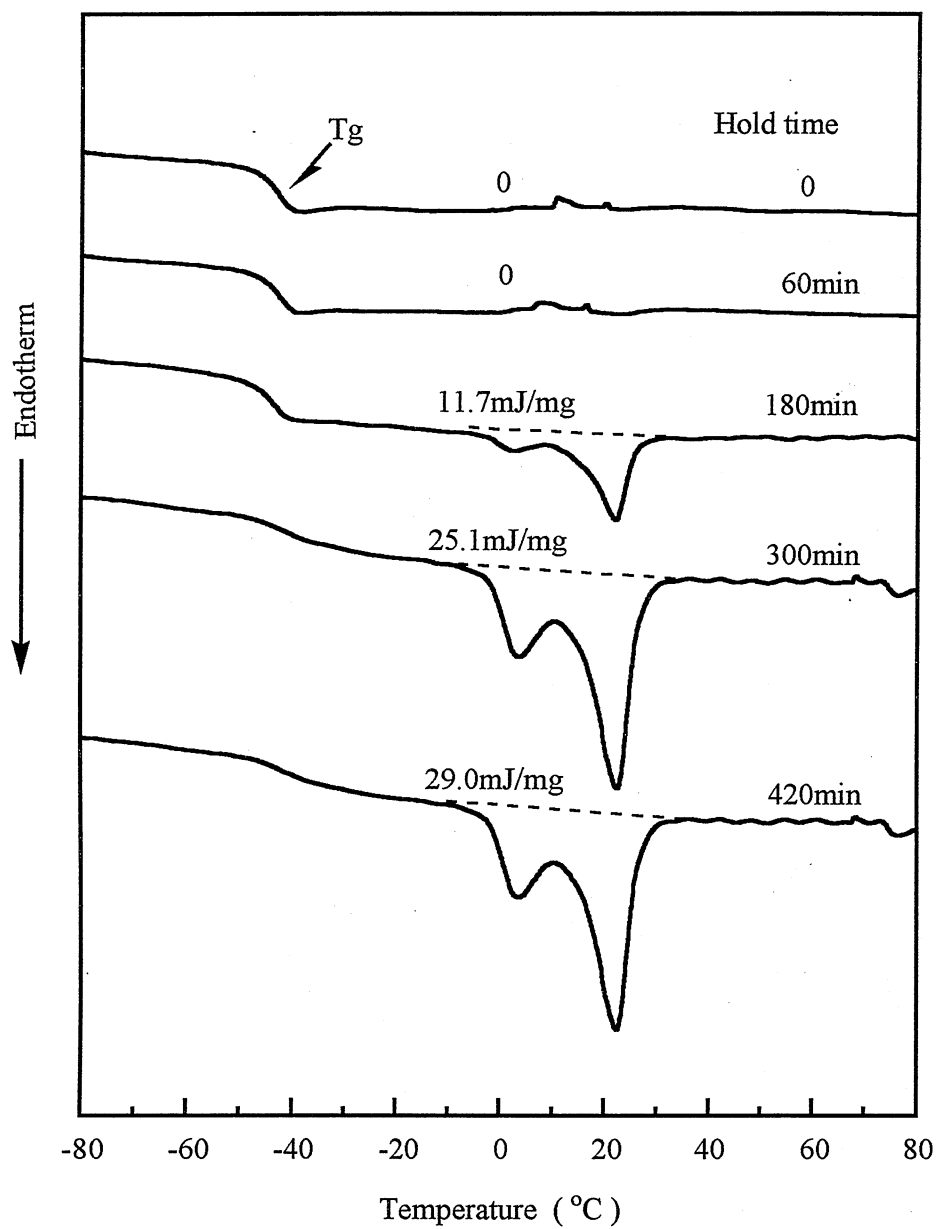


Fig. 5.1. DSC curves for LPU(N) after holding at -10°C .

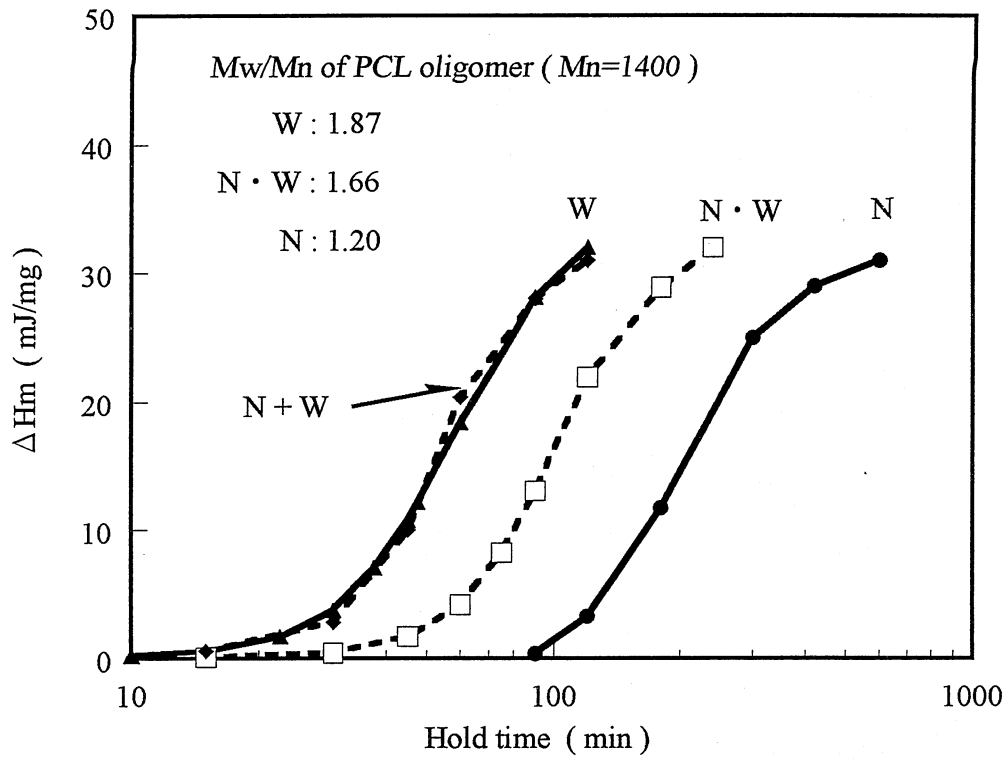


Fig. 5.2. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for LPU.

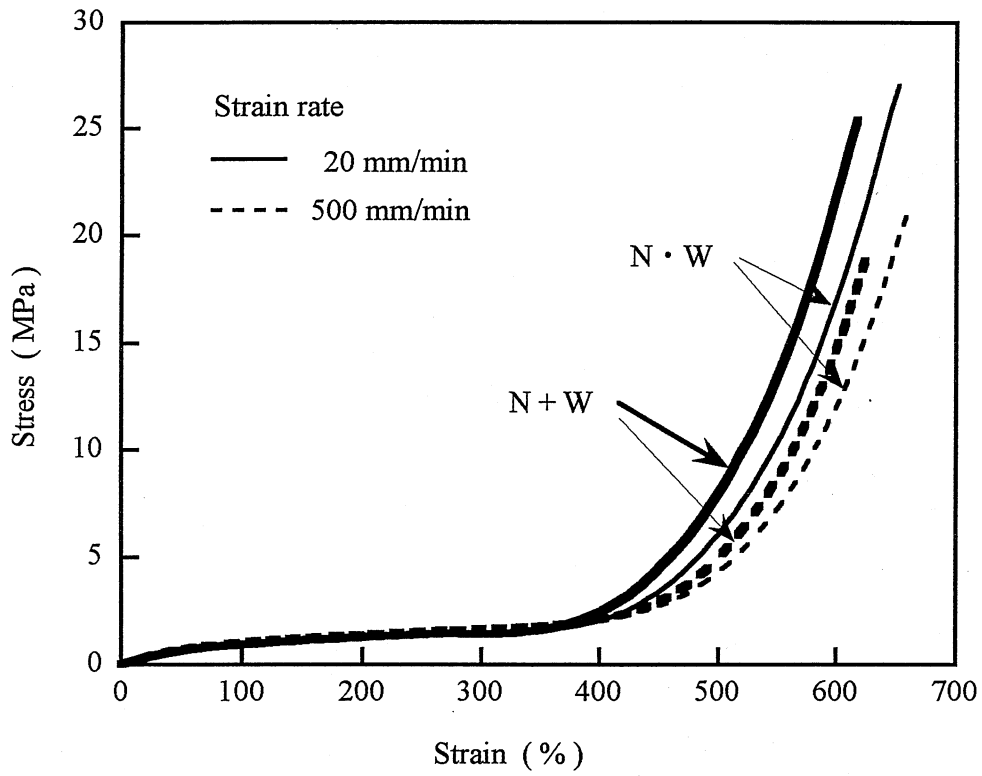


Fig. 5.3. Stress-strain curves for CPUs.

が観察される。破断時の応力は補強充填剤を含まない純ゴム過酸化物架橋体としては高水準の値である 20 MPa 以上を示した。応力の立ち上がりはポリマーブレンドのほうが早い、破断時の強度はオリゴマーブレンドのほうが優れていた。これは、ポリマーブレンド系のほうが伸長結晶化においても結晶化速度が大きいことを支持している。伸長速度を遅くすると応力の立ち上がりが早くなり、破断強度も増大する傾向が認められる。これは結晶化速度が遅ければ延伸過程において、より欠陥が少ない再配列が形成されるためと思われる。

Fig. 5.4 に 250% 伸長時における WAXD プロファイルを示す。N・W は N と W の中間的な回折強度を示すが、N+W は W とほぼ等しい。この結果は Fig. 5.2 から想定される結晶化速度の傾向と一致する。また、このとき観察されるプロファイルは PCL ホモポリマーの回折プロファイルと一致することから、伸長により生成する結晶はイソシアネートに由来するウレタンセグメントの結晶ではなく、PCL オリゴユニットに由来する結晶である。

5.3.3 動的粘弾性

Fig. 5.5 に比較的遅い昇温速度 (1 °C /min) における貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。ガラス転移の裾が -20 °C にかけて観察されるが、このグラフに記している温度領域は架橋エラストマーにおけるゴム状弾性域であり、本来、 E' の温度依存性は少ない温度領域である。オリゴマーの M_w/M_n が広い試料では、-10 °C から 40 °C において E' の上昇が観察される。これは結晶生成の最適温度領域である -10 °C 前後³¹ を通過する際に生成した結晶がミクロ相分離構造をとり、物理的架橋点として作用したためと考えられる。 E' の上昇する度合いは $W > N \cdot W > N$ となり、DSC による結晶化傾向の序列と一致した。Fig. 5.2 の等温結晶化挙動から想定される結晶化時間より、短い時間で結晶化の影響が観察される。 ΔH_m として検出が困難な結晶生成の初期過程を検出する手段として有効である。また結晶化プロセスの違いも挙げられる。試料をガラス転移点

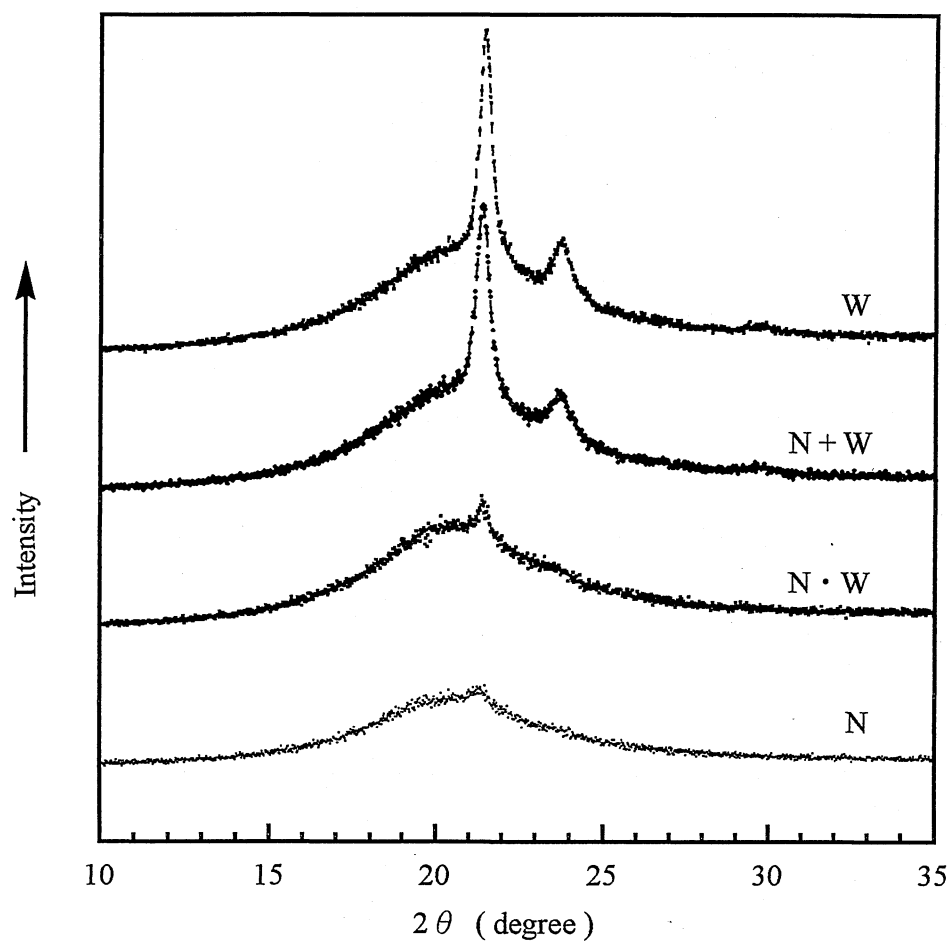


Fig. 5.4. WAXD profiles of CPUs under 250% elongation.

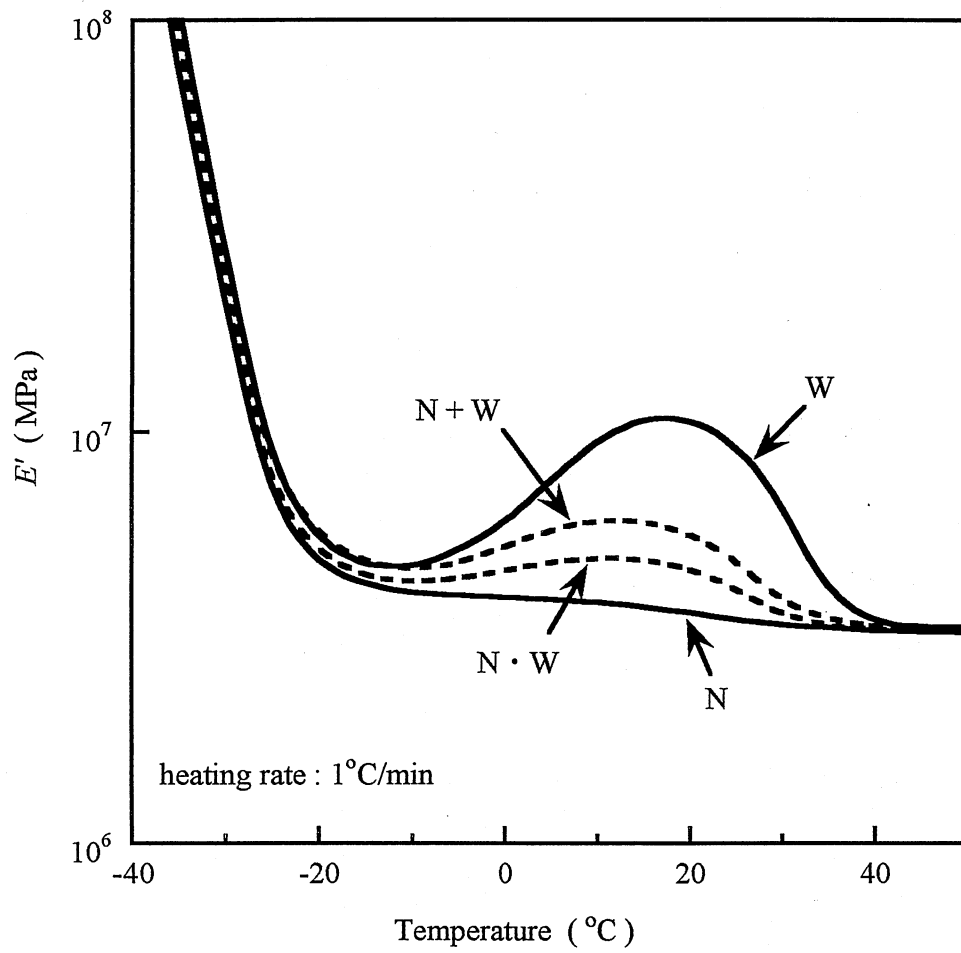


Fig. 5.5. Temperature dependence of E' for CPUs.

以下の温度から昇温過程を経て行う結晶化すなわち冷結晶化（cold crystallization）は、融体から結晶化させる熱結晶化（hot crystallization）より早く結晶化することが知られている。この弾性率の上昇は cold hardening と本質的に同じであり、低温で長時間保管されると結晶化を起し、エラストマーとして機能しなくなることを示している。

5.4 結 論

オリゴマーブレンドでは統計的連鎖分布から予想される結晶性を示すのに対し、ポリマーブレンドでは高結晶性を示す連鎖分布の広いオリゴマーから得られるポリウレタンの結晶化挙動に全体が支配された。また架橋エラストマーの伸長結晶化挙動において、オリゴマーブレンド系に比較しポリマーブレンド系では、応力の立ち上がりが早く観察され、DSC および WAXD による結晶性の序列と一致した。架橋ポリウレタンの結晶化挙動は前駆体である線状ポリウレタンの結晶性を反映しており、オリゴユニットの平均分散度だけでなくユニット連鎖の分散度に強く影響を受けることが明らかとなった。この結果は結晶性を決定する制御因子は分子量数千のラクトン連鎖単体だけではなく、連鎖数の大きいラクトン連鎖ユニットが数個連結した分子量数万のマルチユニット構造が寄与していることを示唆している。

第6章 テトラヒドロフランオリゴユニットから得られる

エラストマーの諸特性

6.1 序

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) はガラス転移点が低く、ゴム弾性に富み、強度が高いためポリウレタンを始め、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドなどの高性能相分離型エラストマーのソフトセグメントとして用いられるオリゴマーである。PTMG 系エラストマーが高強度を示すのは PTMG が適度の結晶性を有するためであるが、結晶性の高いポリオールを用いる分子設計では低温硬化現象 (cold hardening) に留意する必要がある。末端架橋型 PTMG ネットワークの結晶化³²が研究されているように、エラストマーのソフトセグメントとして PTMG を用いる場合には適切な分子設計が必要である。cold hardening に対する有効な解決策として、異種モノマーとの共重合による結晶性の抑制³³などがあるが、これは結晶性ポリオールの特性を活かした分子設計に限界があることを示している。PTMG は、開始剤であるジオール類などの活性水素化合物にモノマーを付加させて得られる PCL と異なり方向性がないため、分子量分布を連鎖分布とみなすことができる。すなわち、ポリウレタンを形成した後のウレタン結合間における連鎖分布はオリゴマーの分子量分布 (M_w/M_n) に対応すると考えられる。そこで、連鎖分布の規制された PTMG から得られるポリウレタンの結晶性と諸特性との関連について PTMG の連鎖分布がおよぼす影響を検討し、その結果について報告する。

6.2 実験

6.2.1 原料および試薬

オリゴマーには、保土谷化学工業 (株) より提供を受けた分子量分布の異なる

るポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) を用いた。

6.2.2 線状ポリウレタンの合成

PTMG の水酸基に対し、等モルのイソシアナート基に相当する MDI を反応させ、PTMG-MDI 線状ポリウレタン (PTMG-MDI based linear polyurethane : TMLPU) を得た。詳細は第 2 章に述べた方法に準じて行った。

6.2.3 架橋エラストマーの合成

TMLPU の 100 重量部に対し 2 重量部のジクミルパーオキサイドをオープンロールにて練り込んだのち、160 °C に加温した金型で 20 分間プレス成形を行い、架橋エラストマー (PTMG-MDI based cross-linked polyurethane : TMCPU) を得た (Scheme 6.1)。サンプルの名称は平均連鎖数 (n) - PTMG 分子量分布 (M_w/M_n) - 架橋有無 (線状 : L / 架橋体 : C) の順に記した。

6.2.4 引張り試験

(株) オリエンテック製の万能試験機 (テンシロン RTC-1225A) を用いて、23 °C、引張り速度 500 mm/min で行った。試験片は厚さ 1 mm、幅 3 mm、内径 30 mm のリング片を用い、外径 3 mm のプーリーに取り付けた。

6.2.5 動的粘弾性測定

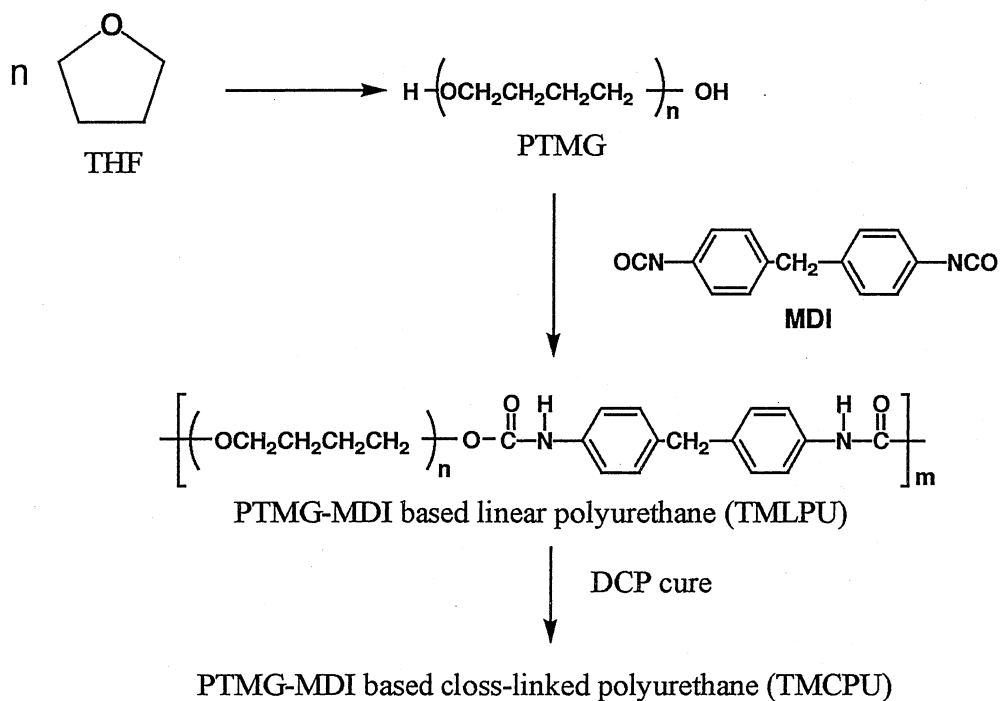
(株) オリエンテック製レオバイブロン (DDV-01FP) を用い、測定周波数 10 Hz、-40 °C から 40 °C の範囲を昇温速度 0.5 °C、1 °C および 2.5 °C/min で測定した。

6.3 結果および考察

6.3.1 線状ポリウレタンの性質

Fig. 6.1 に n が約 20 (平均分子量 1422) の PTMG の DSC 曲線を示す。降温過程では結晶化による発熱ピークが、昇温過程では融解による吸熱ピークが観察される。このとき観察される融解熱 (ΔH_m) と PTMG の結晶融解熱 (12.6 kJ ·

Scheme 6.1. Preparation of TMLPU and TMCPU



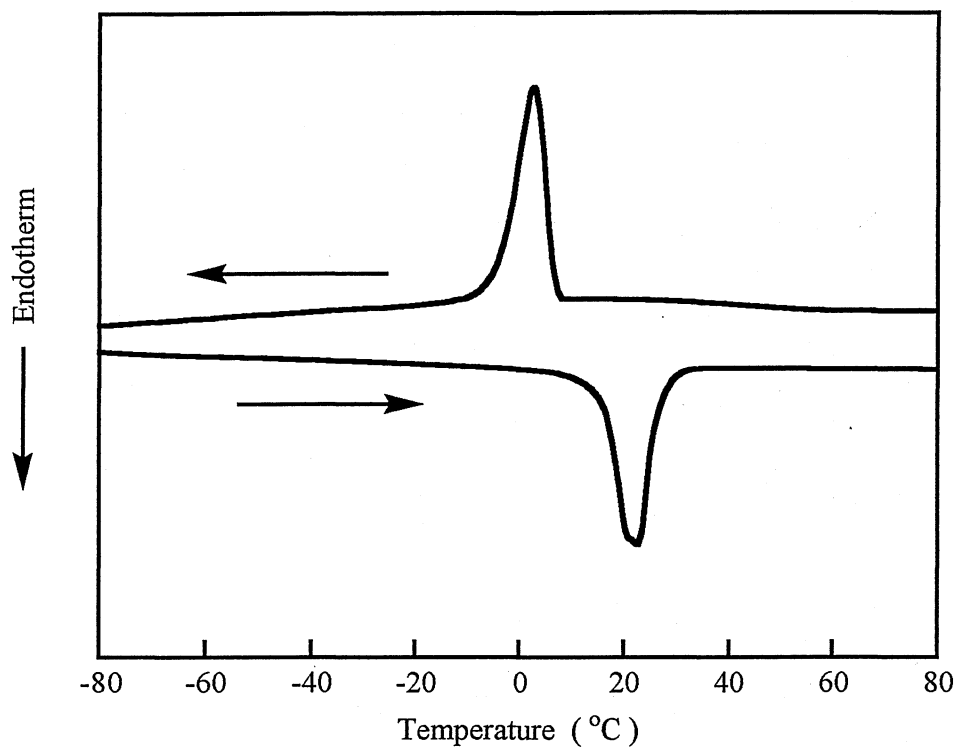


Fig. 6.1. DSC curves for PTMG ($M_n=1422$, $M_w/M_n=1.48$).

mol⁻¹)³⁴から結晶化度を算出すると、約 40% であった。Table 6.1 に用いた PTMG および合成した TMLPU の性状を示す。PTMG では n が増大すると融点は若干の上昇を示す。 n が同じで連鎖分布が異なっても、 ΔH_m には大きな違いは観察されない。TMLPU では PTMG の n が減少するにしたがい、ガラス転移点は上昇する。これは運動性を妨げる MDI 由来のウレタンセグメントが増加するためと考えられる。 n が同じでも、連鎖分布が増大するに従い、ガラス転移点は若干低下する傾向が観察された。

Fig. 6.2 に TMLPU および DPNR の DSC による -20°C における等温結晶化後の融解挙動を示す。等温保持時間が増大するに従い、 ΔH_m が増大し、結晶化が進行していることがわかる。両者ともに高温側に主ピークがあり、結晶化度の増大によって主ピーク温度はほとんど変化しないのに対し、低温側のピークは総融解熱の増加すなわち結晶化度の増大とともに高温側にシフトする様子が観察される。一方、結晶化の進行にともなうガラス転移域の変化は大きく異なっている。DPNR は結晶化がほぼ飽和していてもガラス転移域の変化が少ないのに対し、TMLPU では転移終了温度が不明瞭になり、高温側にシフトしている。このことから DPNR は相分離的な結晶化挙動をとり、TMLPU は相混合的な結晶化挙動をとるものと考えられる。

Fig. 6.3 に ΔH_m と結晶化温度の関係を示す。TMLPU の最適結晶化温度は約 -25°C に観測され、DPNR とほぼ同様の傾向を示した。この最適結晶化温度は今回の範囲内では平均連鎖長および M_w/M_n にはあまり依存しない。一方、 n が 20 から 17 に減少しただけで、結晶性は大幅に低下している様子が観察される。それぞれの原料として用いた PTMG の融点および ΔH_m の差からは予測し難い現象である。

Fig. 6.4 に TMLPU の ΔH_m と保持時間との関係を示す。 n が増大すると結晶化速度は増加する。また n がほぼ同じ場合、連鎖分布が狭いほど結晶化速度は

Table 6.1. Properties of PTMG and TMLPU

Sample	PTMG				TMLPU				
	$M_n^a)$	$n^b)$	$M_w/M_n^c)$	$T_m^d)$ (°C)	$\Delta H_m^{d),e)}$ (mJ/mg)	$M_n^e)$ ($\times 10^{-5}$)	$M_w/M_n^e)$	$T_g^d)$ (°C)	NHCOO ^{f)} (mmol/g)
17-1.5	1230	16.8	1.53	21.7	71.6	1.22	1.97	-57.9	1.35
20-1.5	1422	19.5	1.48	22.7	70.2	1.33	1.86	-61.7	1.20
20-1.9	1426	19.5	1.94	22.9	70.8	1.31	1.84	-63.0	1.19
20-2.3	1432	19.6	2.33	22.4	69.7	1.43	1.99	-63.7	1.19
23-1.6	1660	22.8	1.59	23.9	74.7	1.65	2.01	-67.2	1.06

a) Calculated from the hydroxyl value by titration.

b) Average number of repeating unit in PTMG.

c) Determined by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes.

d) Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of 10°C/min.

e) Heat of fusion.

f) Calculated urethane (-NHCOOH-) content in TMLPU.

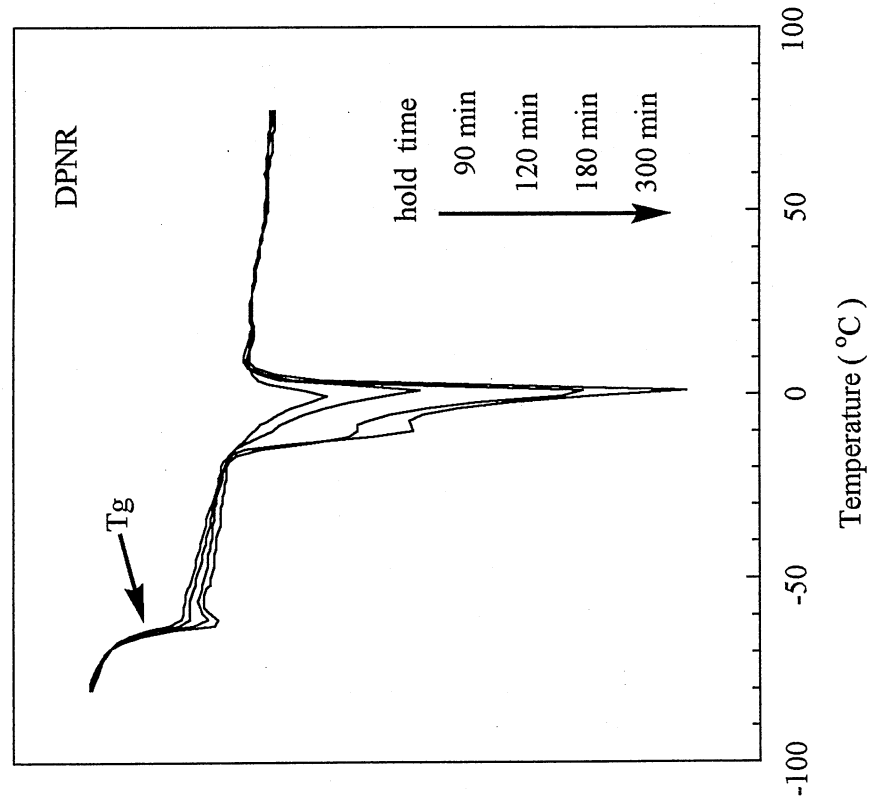
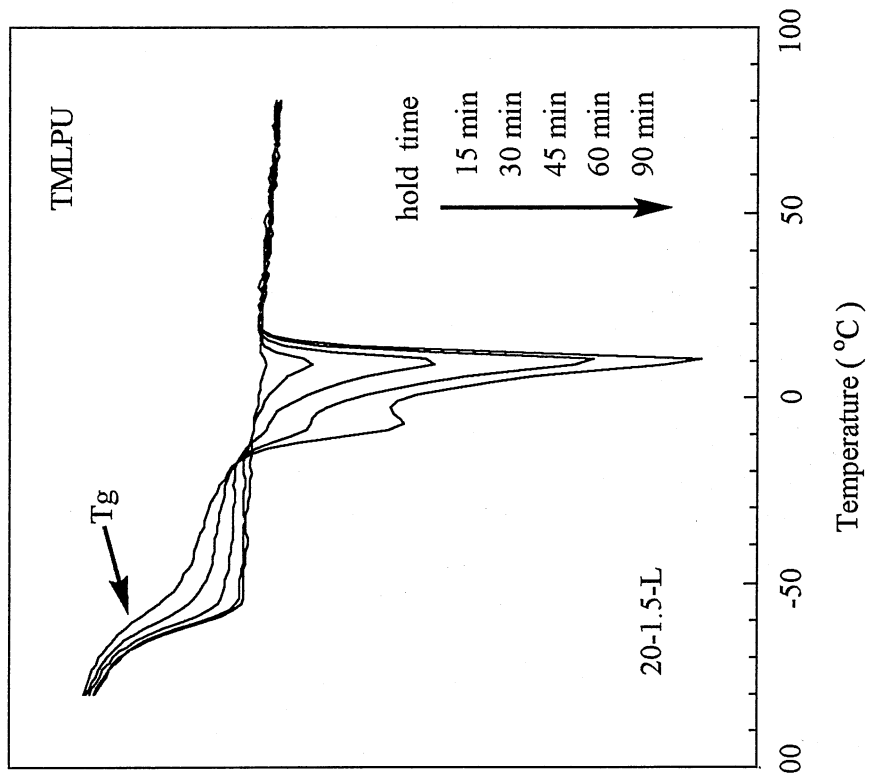


Fig. 6.2. DSC curves after various hold time at -20°C.

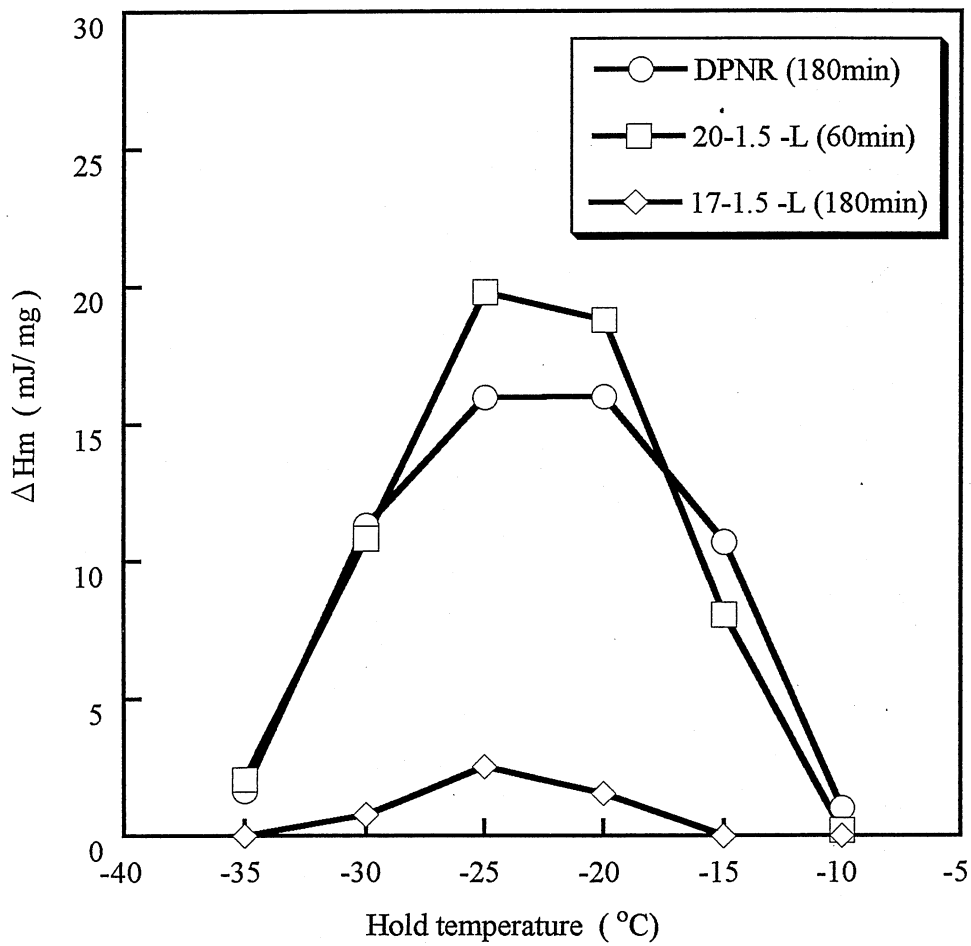


Fig. 6.3. Relations between ΔH_m and hold temperature for TMLPU at a constant time.

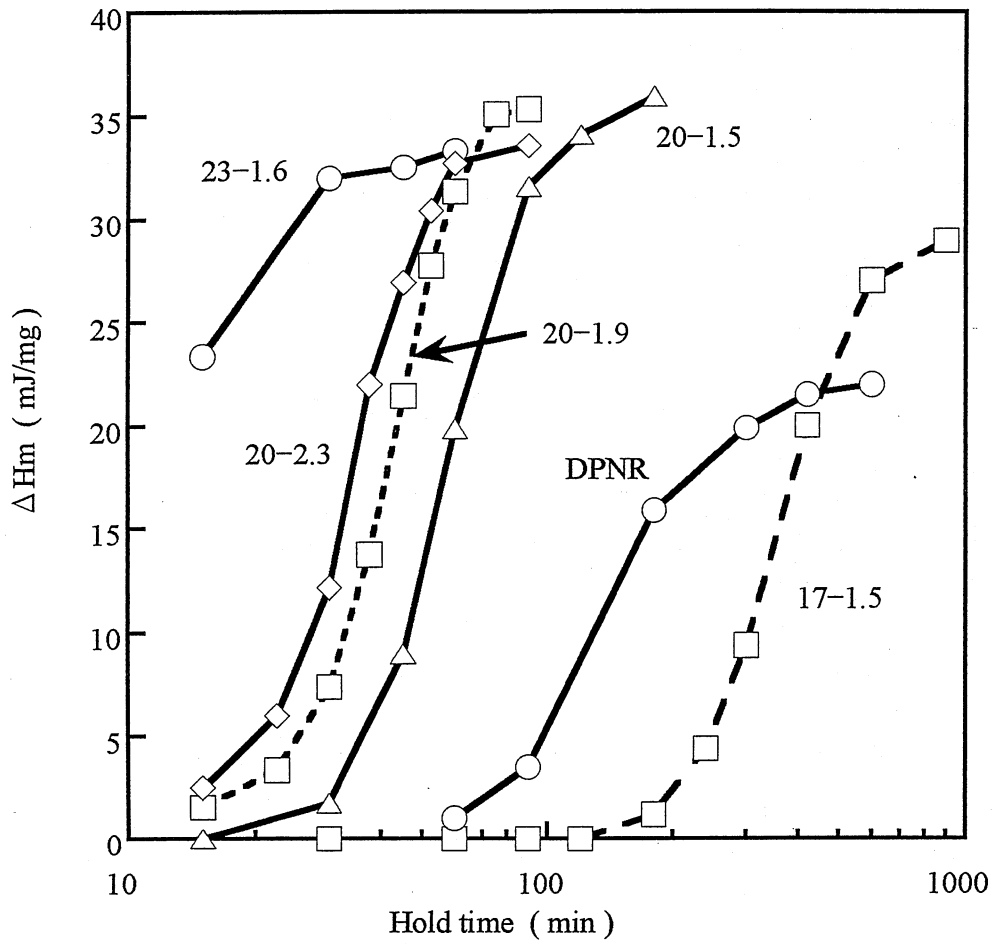


Fig. 6.4. Relations between ΔH_m and hold time at -20°C for TMLPU.

遅くなることが明らかとなった。DPNR と同様の結晶化挙動が n と連鎖分布とを調整することにより、容易に得られることを示唆している。

6.3.2 架橋ポリウレタンの性質

1) 機械的特性

Fig. 6.5 に TMCPU の応力-ひずみ曲線を示す。伸長率 300% 以下の低伸長領域では架橋 DPNR に比べ 1.5 - 2 倍の応力を示した。これは分子間凝集力の違いと考えられる。伸び率 400% 以上では DPNR と同等の応力の立ち上がりが観察され、良好な伸長結晶性を示した。破断時の応力および伸びも DPNR とほぼ同等であった。

2) X線回折

Fig. 6.6 に 20-1.5-C 系試料について伸長率と WAXD プロファイルとの関係を示す。伸長率 300% までは非晶性を示すハローのみしか観察されないが、400% 以上では明確な回折を示すようになることから応力の立ち上がりは伸長結晶に起因するものと考えられる。また、このプロファイルは PTMG ホモポリマー結晶のプロファイルとほぼ一致することから、伸長により生成する結晶は PTMG の結晶であると考えられる。

3) 動的粘弾性

Fig. 6.7 に n が約 20 で連鎖分布が異なる TMCPU において、昇温速度を変化させたときの貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。ガラス転移の裾が -30°C にかけて観察されるが、このグラフに記している温度領域は架橋エラストマーにおけるゴム状弾性域であり、本来、温度依存性は狭い温度領域にある。連鎖分布の広いサンプルでは昇温速度が低下するに従い、 -20°C から 10°C における E' の上昇が顕著に観察される。これは結晶生成の最適温度領域である -25°C 前後を通過する時に生成した結晶が、弾性率を増大させるためと考えられる。この現象は cold hardening と本質的に同じ現象であり、低温で保管されると結

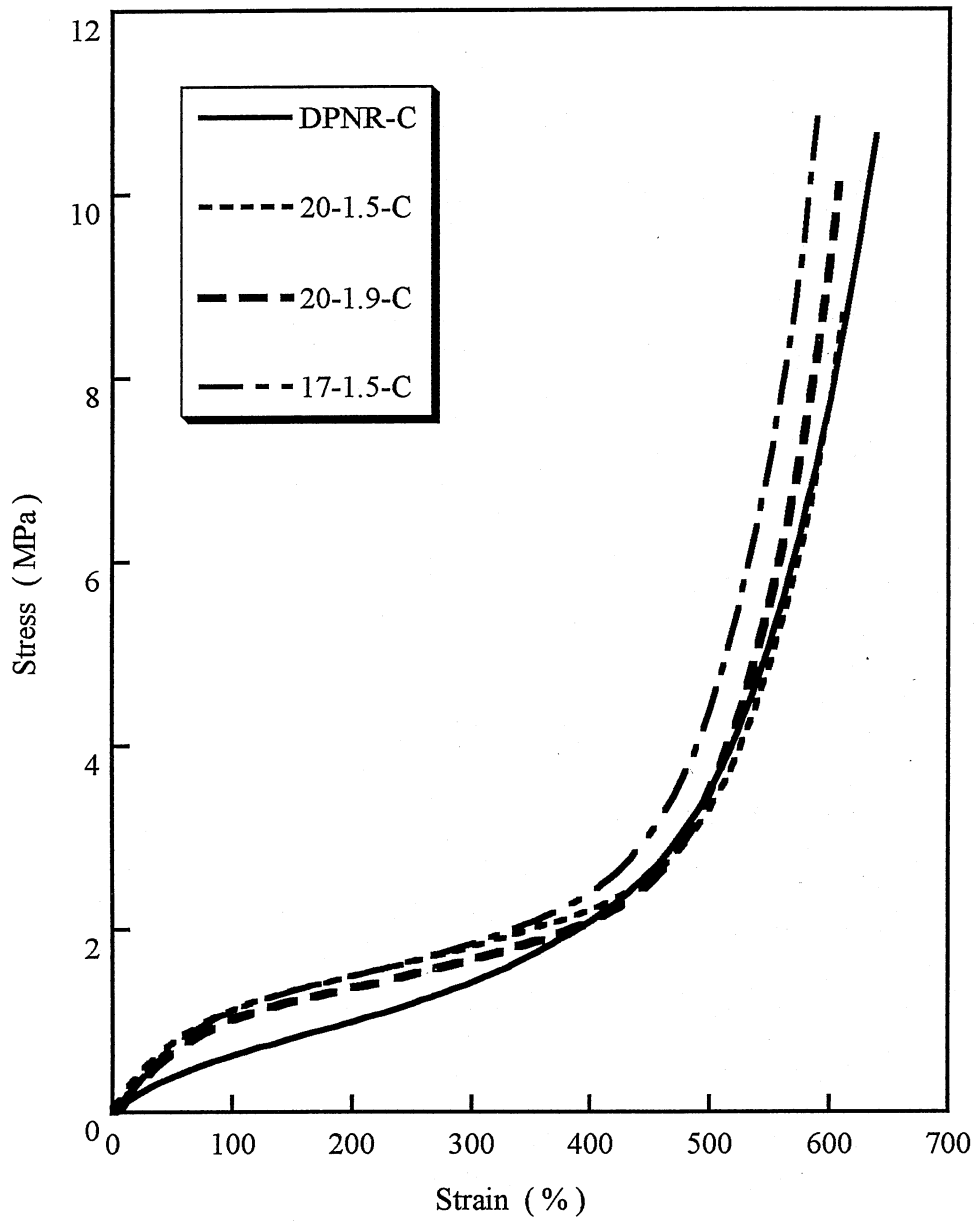


Fig. 6.5. Stress-strain curves of TMCPU.

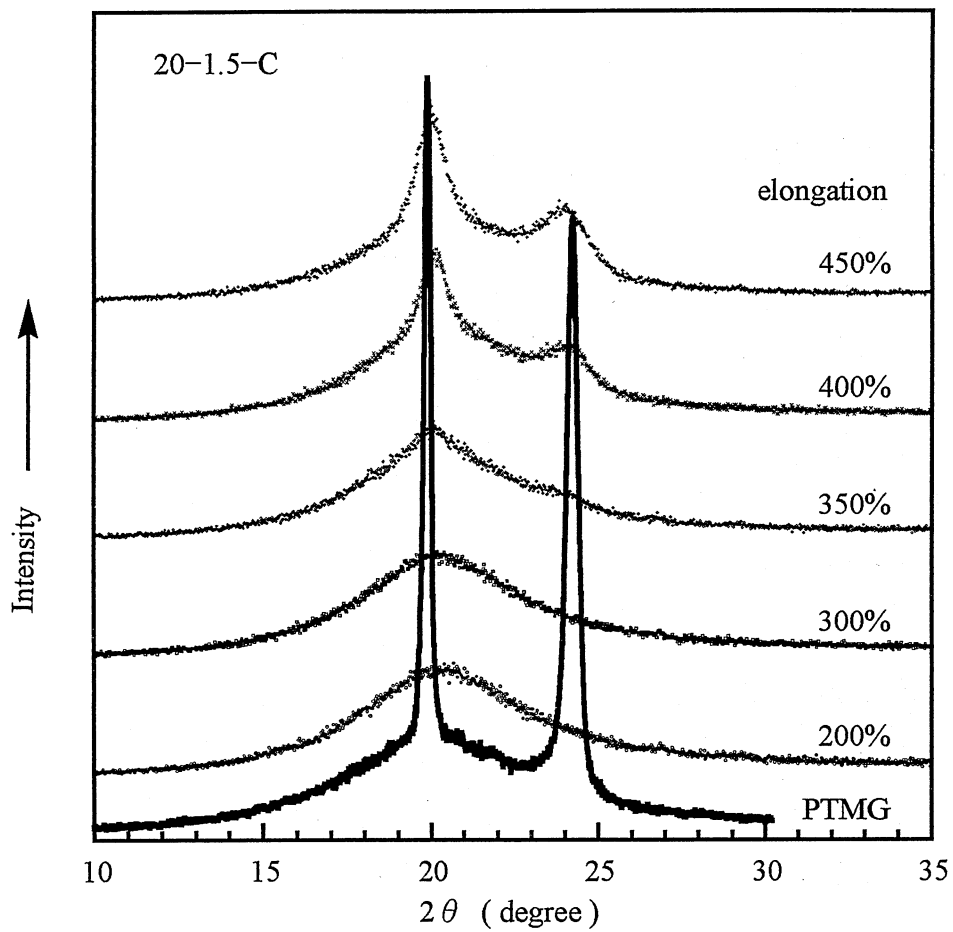


Fig. 6.6. WAXD profiles for TMCPU at various elongation.

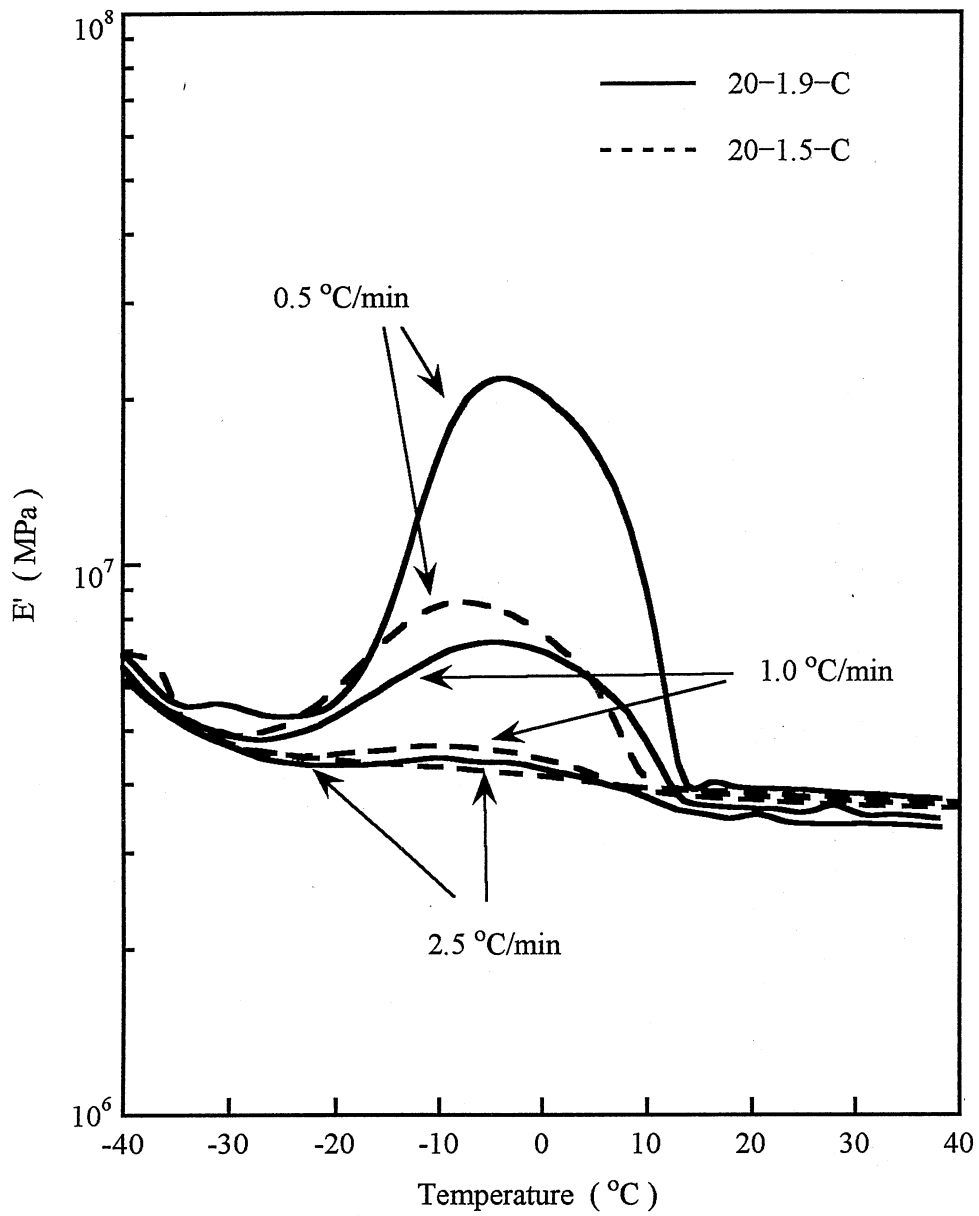


Fig. 6.7. Crystallization behavior of TMCPU from E' at various heating rate.

晶化を起こしエラストマーとして、機能しなくなることを示している。cold hardening に対する確認試験は定温で行われるケースが多いが、前述のように結晶化には最適な温度領域が存在するため、温度を走査する動的測定法は評価方法として有効である。

4) 応力緩和

天然ゴムにおける研究では、定伸長下において結晶化に起因する応力緩和が起こること²³、配向状態の結晶化が、引き続いて起こると試験片の長さが自発的に伸長することが報告されている²⁴。Fig. 6.8 に 50% 伸長させた 20-1.5-C における応力緩和挙動の温度依存性を示す。-20 °C から -25 °C 付近に、もっとも応力緩和が進行する温度域が存在する。この温度より低くても高くても応力緩和は緩慢となり、この傾向は Fig. 6.3 における DSC による TMLPU の結晶化特性とほぼ一致している。これより低温における応力の緩和は高温で一般的に観察される化学緩和ではなく、結晶化によるエントロピー弾性の消失であることが明らかである。Fig. 6.9 に n がほぼ等しく、連鎖分布の異なる PTMG から得られた TMCPU の応力緩和挙動を示す。連鎖分布の狭いオリゴマーから得られたエラストマーは長時間にわたって応力を保持しているのに対し、連鎖分布の広い系では速やかに応力は緩和した。

6.4 結 論

TMCPU の結晶性は TMLPU の結晶性と対応しており、PTMG の n と連鎖分布とで制御できると考えられる。 n を低下させると結晶性は低下することから、連鎖分布の影響は高分子量成分の結晶性にあると考えられる。すなわち、ソフトセグメントとなる架橋点間を構成する分子の中で、結晶性を有する最大のモノマー連鎖を一定の長さ以下に規制することによりエラストマー全体の結晶性を抑制できることを示唆している。この最長連鎖を規制されたエラストマーは、

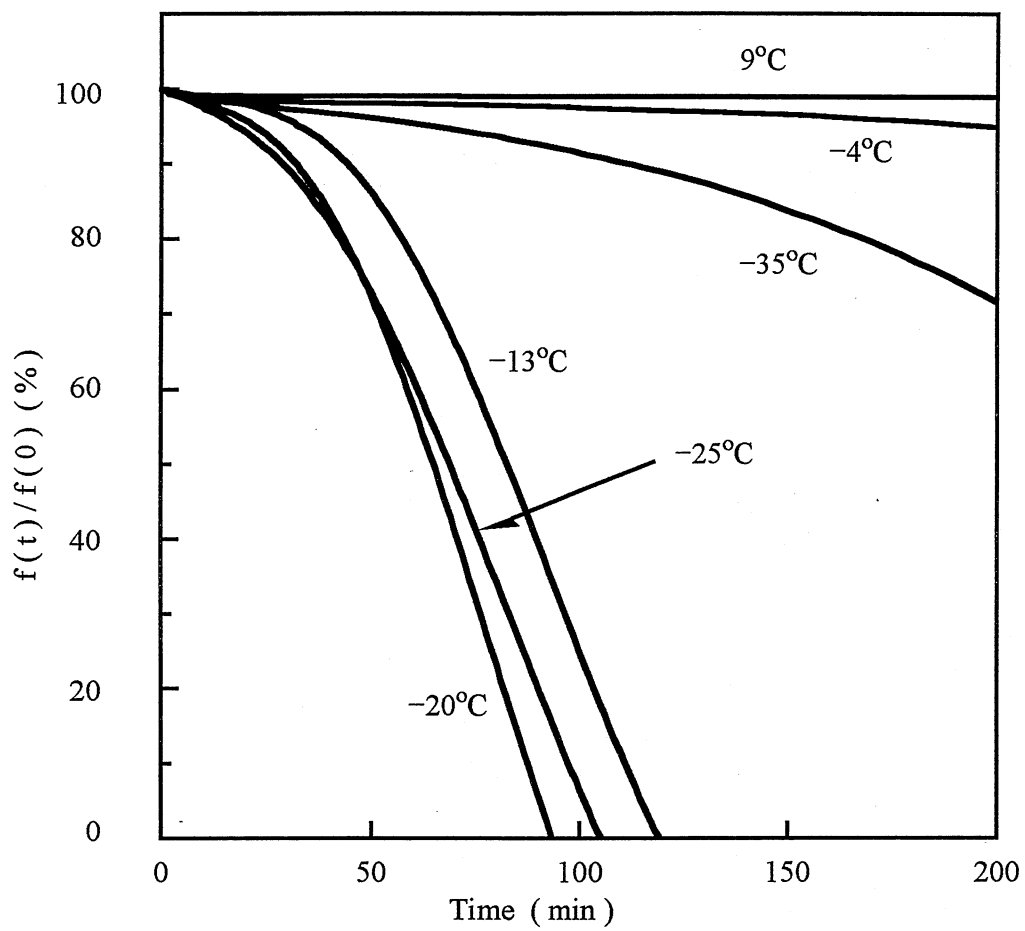


Fig. 6.8. Stress relaxation behavior of 50% extended TMCPU(20-1.5-C) at various temperature.

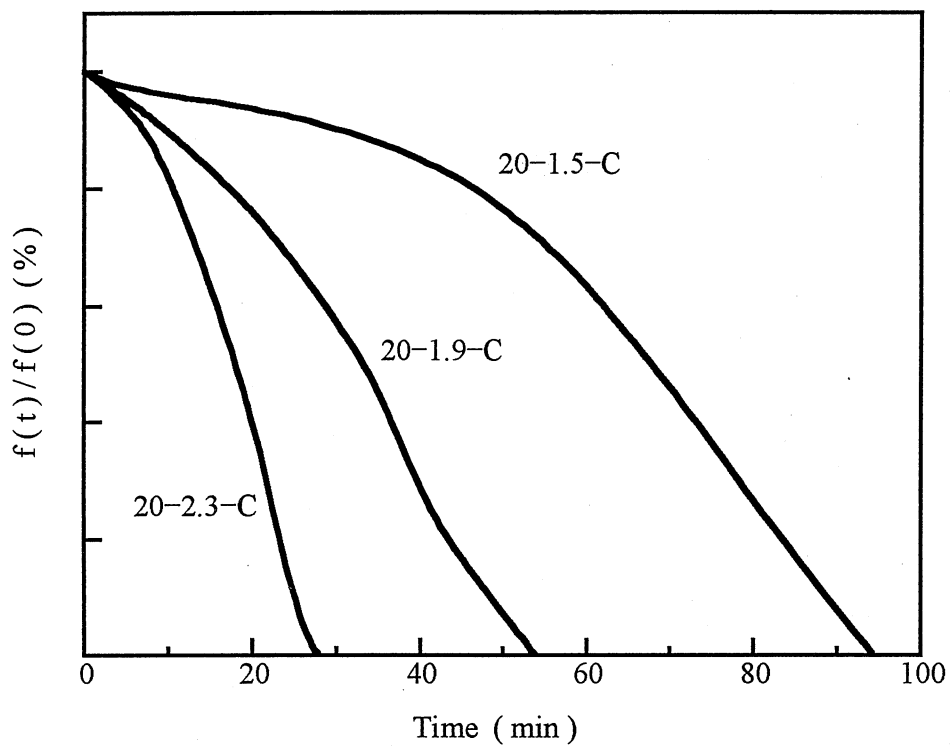


Fig. 6.9. Stress relaxation behavior of 50% extended TMCPU at -20°C .

通常の負荷環境ではアモルファスなエントロピー弾性体として振る舞い、破断にいたる過度な変形下では伸長結晶性を示すことにより自己補強体として作用する性質を付与できるものと考えられる。

PTMG を MDI で重付加させたポリウレタンは天然ゴムに近い結晶化挙動をとり、架橋エラストマーは架橋天然ゴムと同等の伸長結晶性を示した。連鎖分布を狭くし n を調整することにより、ソフトセグメントを構成する弾性高分子鎖の結晶性を高度に制御することが可能となり、伸長結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスを両立させることが可能となった。連鎖分布を規制したオリゴマーはポリウレタンの可能性を広げる手段として極めて有効であると考えられる。

第7章 単分散のポリオキシテトラメチレングリコールから得られる

セグメント化ポリウレタンウレアの諸特性

7.1 序

ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) はガラス転移点が低く、ゴム弾性に富み、強度が高いため、ポリウレタンを始め、ポリエーテルエステルおよびポリエーテルアミドなどの高性能マルチブロック型エラストマーのソフトセグメントとして、一般的に用いられるオリゴマーである。マルチブロック型エラストマーの構造と物性との関係において、組成比以外にもセグメント分布は重要とされるパラメーターである。ハードセグメントの鎖長および分布が与える影響に関しては、別途に合成、そして精製されたハードセグメントをポリウレタンに組み込む試みが Macknigt^{35,36}, Macosko³⁷, Furukawa³⁸ らによってなされている。また、Musselman³⁹らは PTMG - MDI - 芳香族ジアミン系ポリウレタンウレアにおけるハードセグメントのドメイン構造について、遊離 TDI がもたらすハードセグメント分布の影響について報告している。一方、ソフトセグメント分布においては、 $M_w/M_n < 1.1$ の単分散に近い PTMG を用いたエラストマーに関する報告例は非常に少ない。これは、エラストマーを合成するまでの経路が複雑なためと、力学物性を評価するためのサンプル量の確保が困難な為であろう。PTMG は THF のカチオン開環重合により得られ、適切なリビング系を選択することにより、分子量分布 (M_w/M_n) の狭いものを得ることができる。しかしながら、ポリウレタンなどに用いられる PTMG は重合度にして 10 - 40 と小さいものであり、開始反応と生長反応とを厳密に規制することは困難な領域とされている。また、次ステップのため、分子末端は確実に水酸基に置換されていなければならない、生長種の安定性にも微妙な制約が加わる。公開されている特許の実施例^{40,41}からみても、オリゴマー領域における M_w/M_n は 1.3 程度

であり、直接合成による困難さが想像できる。そこで、市販の末端水酸基を含有する PTMG を分子量分別することにより、 $M_w/M_n < 1.1$ を得ることを試みることにし、分別手法として Schmidt ら⁴²が報告した PTMG-尿素アダクトを経由する方法を用いた。著者らはすでにハードセグメントを含まないエラストマーにおいて THF オリゴユニットの n および連鎖分布によって結晶性が制御できることを報告している²⁶。ここではさらに M_w/M_n の狭い ($M_w/M_n < 1.1$) の PTMG を調製し、ソフトセグメント原料としての特性評価およびそれらから得られるポリウレタンウレアについてセグメント分布の影響を主体に検討し、その結果について報告する。

7.2 実験

7.2.1 試薬

分別に用いた PTMG は保土谷化学工業 (株) 製の PTG1000SN を市販品のまま使用した。メタノールは関東化学 (株) 製の特級試薬を、尿素は住友化学 (株) 製、2, 6-トリレンジイソシアナート (TDI) は三井化学 (株) 製の T-100 を、メチレンビスアニリン (MOCA) はイハラケミカル (株) 製を市販品のまま用いた。比較的 M_w/M_n が広い PTMG ($M_w/M_n \approx 2$) として、Dupont 社製 Terathane 2000 を用いた。

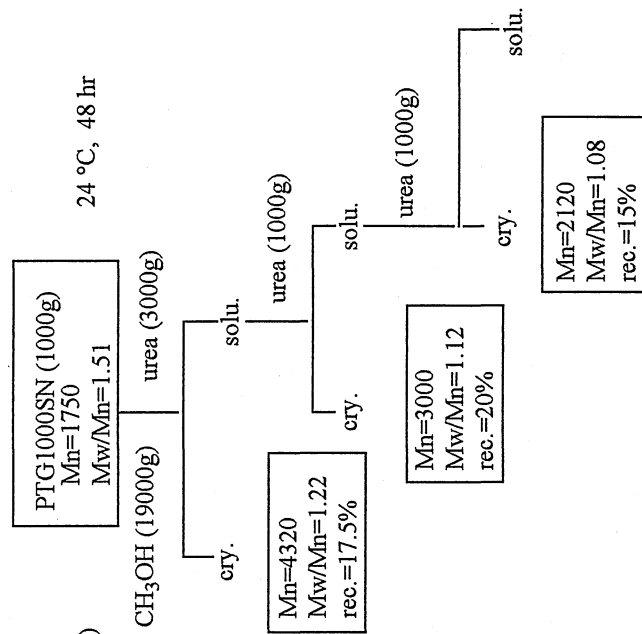
7.2.2 分子量分布の狭い PTMG の調製

PTMG-尿素アダクトをメタノール溶液中から再結晶させることにより、分別を行った。尿素の添加量を調整することにより、分子量の高いフラクションから析出させた (Scheme 7.1)。分別されたアダクトは水 - n - ヘキサン/シクロヘキサンにより PTMG を抽出し、水分が 0.05% 以下になるまで、80 °C アルゴン雰囲気下で減圧乾燥を行った。

Scheme 7.1. Preparation of PTMG Using Fractionation

PTG-urea adduct isothermal crystallization

(ref. G.Schmit et al, Colloid & Polymer Sci., 263, 120(1985))



Mn: Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes.

7.2.3 プレポリマーの合成

PTMG の水酸基に対し 6 倍モルの TDI をアルゴン雰囲気、60 °C で 3 時間反応させた。さらに、過剰の未反応 TDI を 0.1 mmHg および 150 °C の条件下で除去した。比較のため、水酸基に対し 2 倍モルの TDI をアルゴン雰囲気、60 °C で 3 時間反応させたものをそのまま使用した (Scheme 7.2)。

7.2.4 ポリウレタンウレアエラストマーの合成

80 °C に温調したプレポリマーに、120 °C で熔融させた MOCA を NCO/NH₂ 比で 1.05 相当量添加、混合したのち、120 °C の金型に注入し、30 分間硬化させた。さらに、100 °C にて 24 時間追加熱を行ったのち、室温にて、1 週間放置したものを試験サンプルとして用いた。

7.2.5 GPC 測定

プレポリマーは、過剰のメタノール中でイソシアネートを反応させたのち、メタノールを除去した試料で測定を行った

7.2.6 DSC 測定

2.2.4 の装置を用い、測定は室温 (約 23 °C) から 100 °C まで昇温させたのち、-100 °C まで温度を下げ、次いでポリオールは 100 °C まで硬化物は 230 °C まで昇温させた。 T_c は 1 度目の降温時、 T_g および T_m は 2 度目の昇温時の際に決定した。

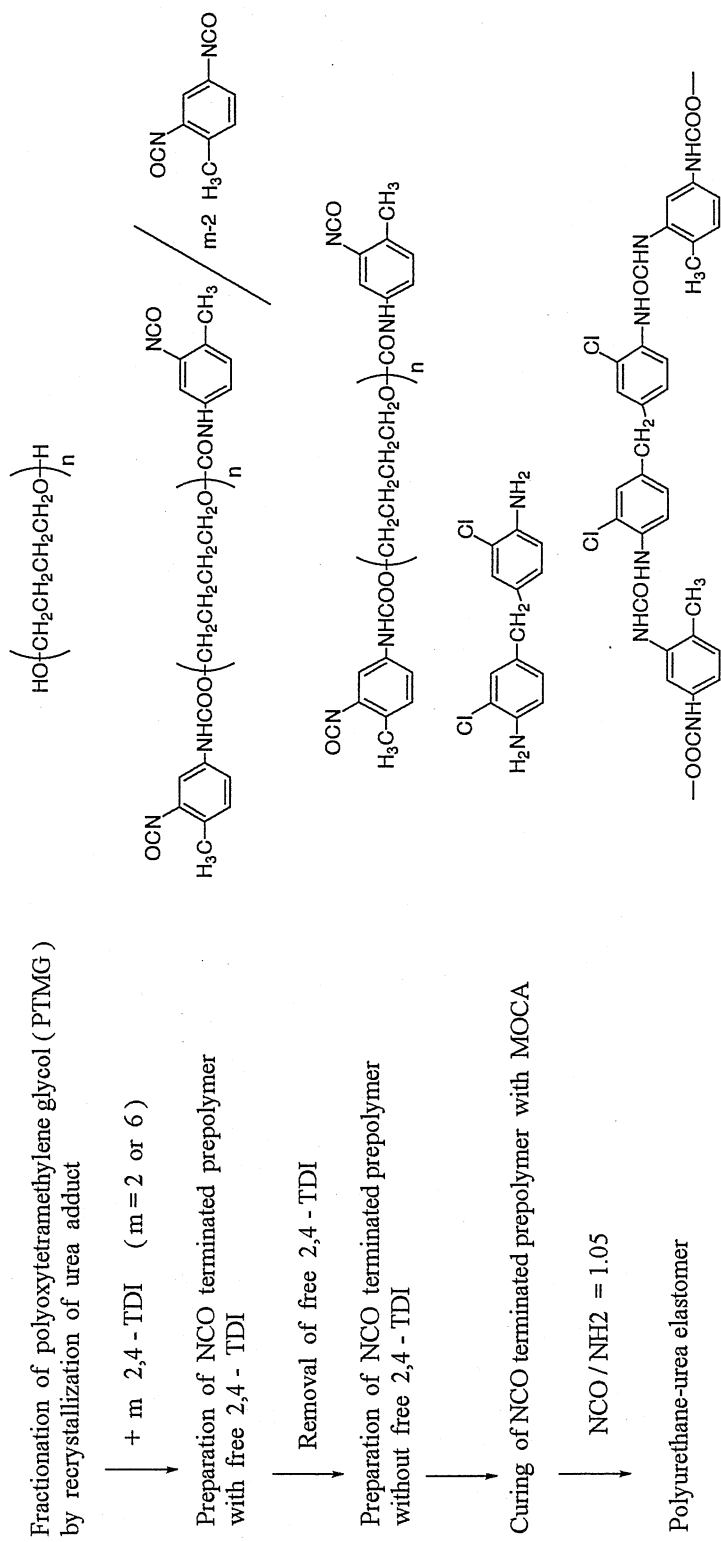
7.2.7 引っ張り試験

6.2.4 の装置を用い、測定条件は、室温 (約 23 °C) にて引っ張り速度 100 mm/min で行った。

7.2.8 動的粘弾性測定

6.2.5 の装置を用い、測定周波数 10Hz、-100 °C から 220 °C の範囲を昇温速度 3 °C/min で測定した。

Scheme 7.2. Preparation of Polyurethane Urea Elastomer Having Uniform Hard Segment



7.3 結果および考察

7.3.1 分子量分布の狭い PTMG の調製

PTMG の GPC 溶出曲線を Fig. 7.1 に示す。必要に応じて分別操作を繰り返すことにより、目的とする分子量で、 M_w/M_n が狭い PTMG を得ることができる。

PTMG-尿素アダクトを経由する分別精製法は、Schmidt らの方法を参考にした。この方法は、アダクトのメタノールに対する溶解度の差を利用したもので、50°C から室温にかけての数ポイントで、厳密に定温結晶化を行い、生成したアダクト結晶を濾別するものである。この方法では、すべての操作を厳密に温度管理された状況下で行う必要があるため、大量の試料を調整するには専用の装置を必要とする。今回用いた方法は、温度を一定とし、PTMG-尿素-メタノール溶液中における尿素の過飽和度を調整することにより、高分子量 PTMG アダクトから順に析出させるものである。試料の調整は、空調管理されている実験室の設定温度 24°C でおこなったが、恒温であれば任意の温度で設定できる。分子量分布に関する予備実験では、 M_w/M_n が 1.03 の PTMG が得られている。原料として用いる粗 PTMG の分子量分布と溶質濃度および尿素の過飽和度により、任意の分子量を有する単分散 PTMG を大量に効率よく調製することが可能となった。

7.3.2 プレポリマーの性質

ポリウレタン工業におけるプレポリマーとは、一般的に末端にイソシアナート基を有するオリゴマーを意味し、水酸基末端オリゴマーに対し 2 倍モル (NCO/OH) 程度のポリイソシアナートを反応させたものである。TDI の両末端に TDI を付加させたプレポリマーはアジプレンあるいはハイプレンなどの商標名で工業的に用いられている。PTMG に対し 2 倍モルの TDI を反応させるとプレポリマーとなるが、2 級の NCO も付加反応に関与するため、もとの PTMG

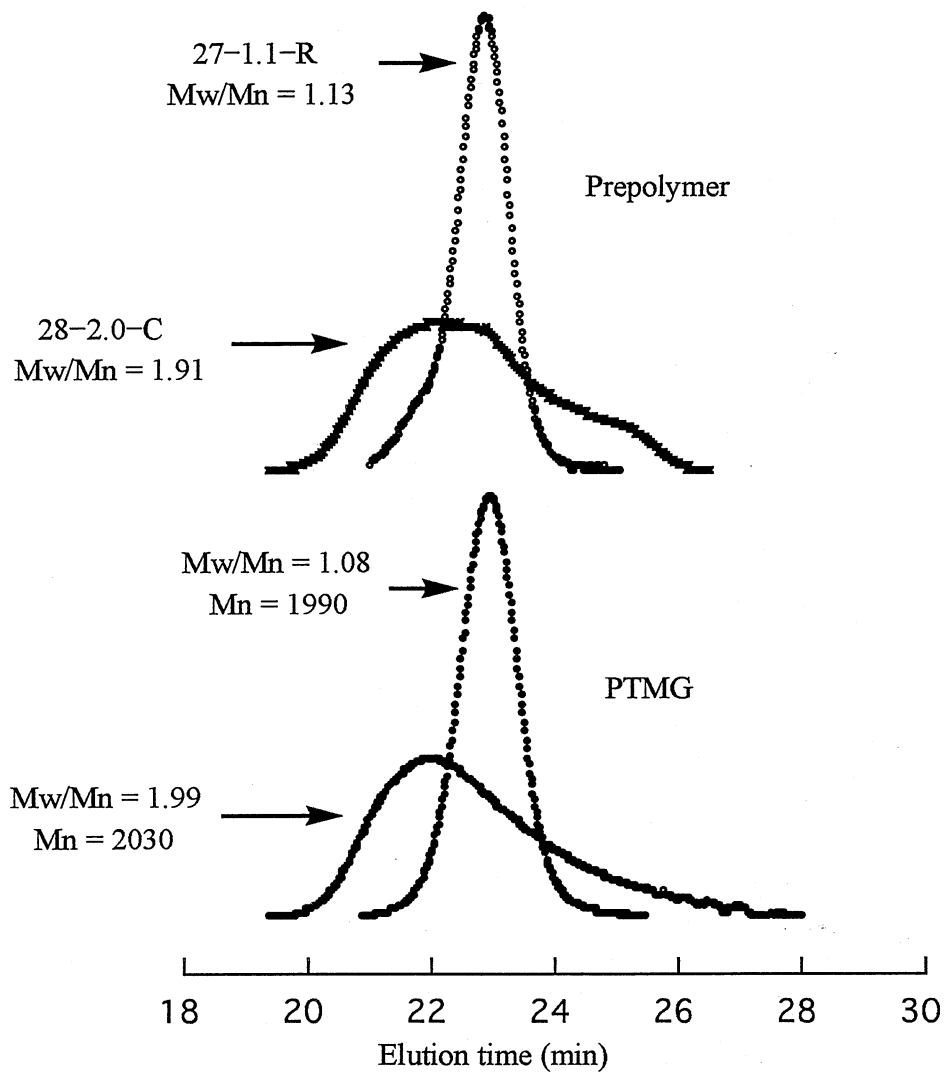


Fig. 7.1. GPC chromatograms of prepolymers and their respective PTMGs.

の分布を損なわずに、両末端だけにイソシアナートを付加させることはかなり困難である³⁶。すなわち、TDIによってTDIが連結された鎖長延長体および未反応のTDIが混在したプレポリマーとなることが知られている。そのため、大過剰（6倍モル）のTDI存在下で、プレポリマー化反応を行ったのち、未反応のTDIを除去する方法によって、もとのPTMGの両末端だけにTDIの付加したプレポリマーの合成を試みた。Table 7.1に得られたプレポリマーの性状を示す。

プレポリマーのGPC溶出曲線（Fig. 7.1）より、若干、高分子両側に鎖長延長成分が認められるものの、ほぼ前駆体であるPTMGの分布曲線をトレースしており、両末端にTDIが付加したプレポリマーが生成していると考えられる。

7.3.3 ポリウレタンウレアエラストマーの性質

Table 7.1に一般物性を示す。ほぼ等しいイソシアナート濃度の27-1.1-RM、28-2.0-RMおよび28-2.0-CMを比較すると、硬度が大きく異なる。組成上のハードセグメント濃度が等しいにも関わらず、これほどの差異が生じるのはハードドメインのモルフォロジーが大きく異なるためであると思われる。

Fig. 7.2に応力-ひずみ曲線を示す。プレポリマー中に遊離のイソシアナートが多量に存在する28-2.0-CMは低伸長率において最もモジュラスが高く、ハードセグメントの分布が最も均一になると想定される27-1.1-RMは最もモジュラスが低く観察される。しかしながら、破断直前の応力の立ち上がりは27-1.1-RMが最も著しく観察され、典型的な伸長結晶化挙動を示す。これは、ハードセグメントの凝集状態がソフトセグメントに影響をおよぼしていることを示唆している。28-2.0-CMはハードドメインの補強効果が強く発現し、27-1.1-RMはソフトセグメントの伸長結晶性が強く発現したためと考えられる。

Fig. 7.3に動的粘弾性の測定結果を示す。27-1.1-RMは最も室温付近の貯蔵弾性率が低く、応力-ひずみ測定の結果を支持している。高温側の見かけの軟化

Table 7.1. Properties of PTMGs, Prepolymers and Elastomers

Sample	PTMG		Prepolymer			Elastomer					
	M_n^a	M_w/M_n^b	NCO (%)	free TDI (%)	M_w/M_n^b	H_s^c (A)	T_b^d (MPa)	E_b^e (%)	T_g^f (°C)	T_m^g (°C)	T_s^h (°C)
27-1.1-RM	1989	1.08	3.63	0.07	1.13	68	32.2	460	-60.9	-	161
28-2.0-RM	2036	2.03	3.58	0.08	1.90	72	37.8	490	-67.0	5.3	179
28-2.0-CM	2036	2.03	3.58	1.11	1.91	81	44.7	510	-71.5	5.8	190

a) Calculated from the hydroxyl value by titration. b) Determined by SEC on the basis of calibration with standard polystyrene.

c) Hardness, measured by micro-durometer. d) Tensile at break. e) Elongation at break.

f) Glass transition temperature, determined by DSC. g) Melting point of soft segment, determined by DSC.

h) Softening temperature, determined by DMS (as one-half of E' value at 20°C).

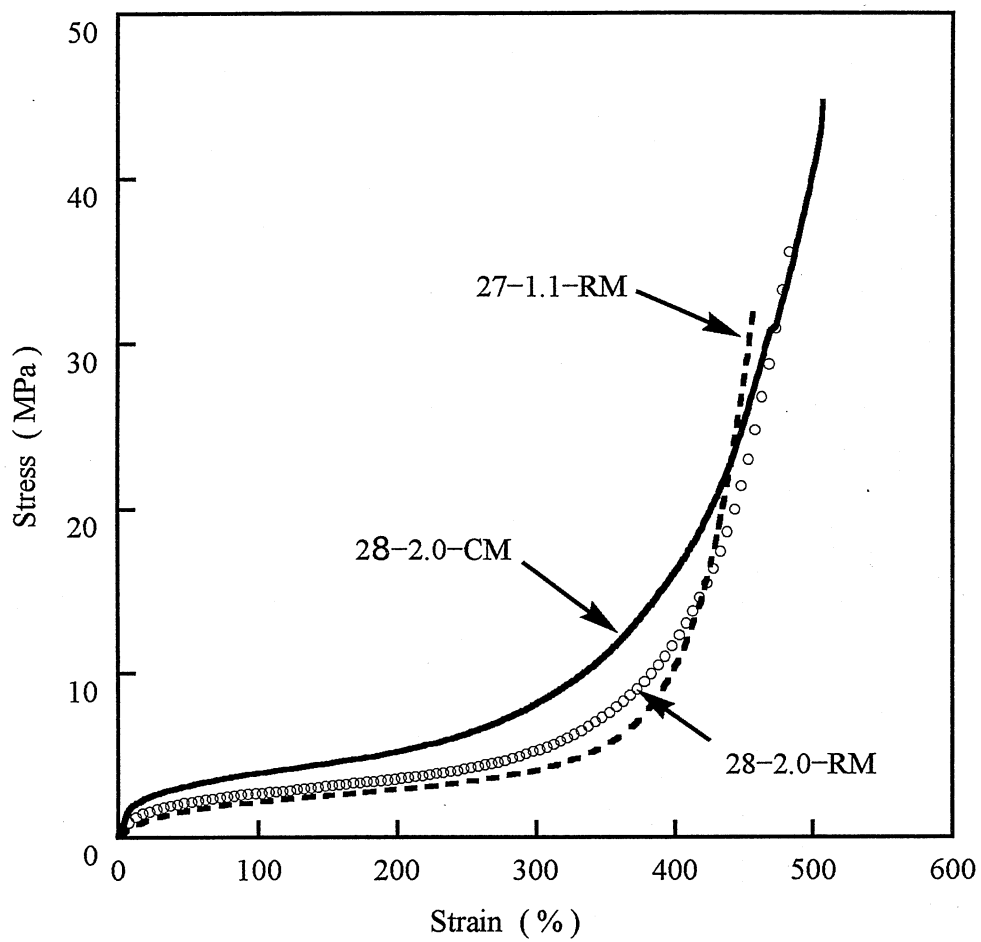


Fig. 7.2. Stress-strain curves of polyurethane urea elastomers.

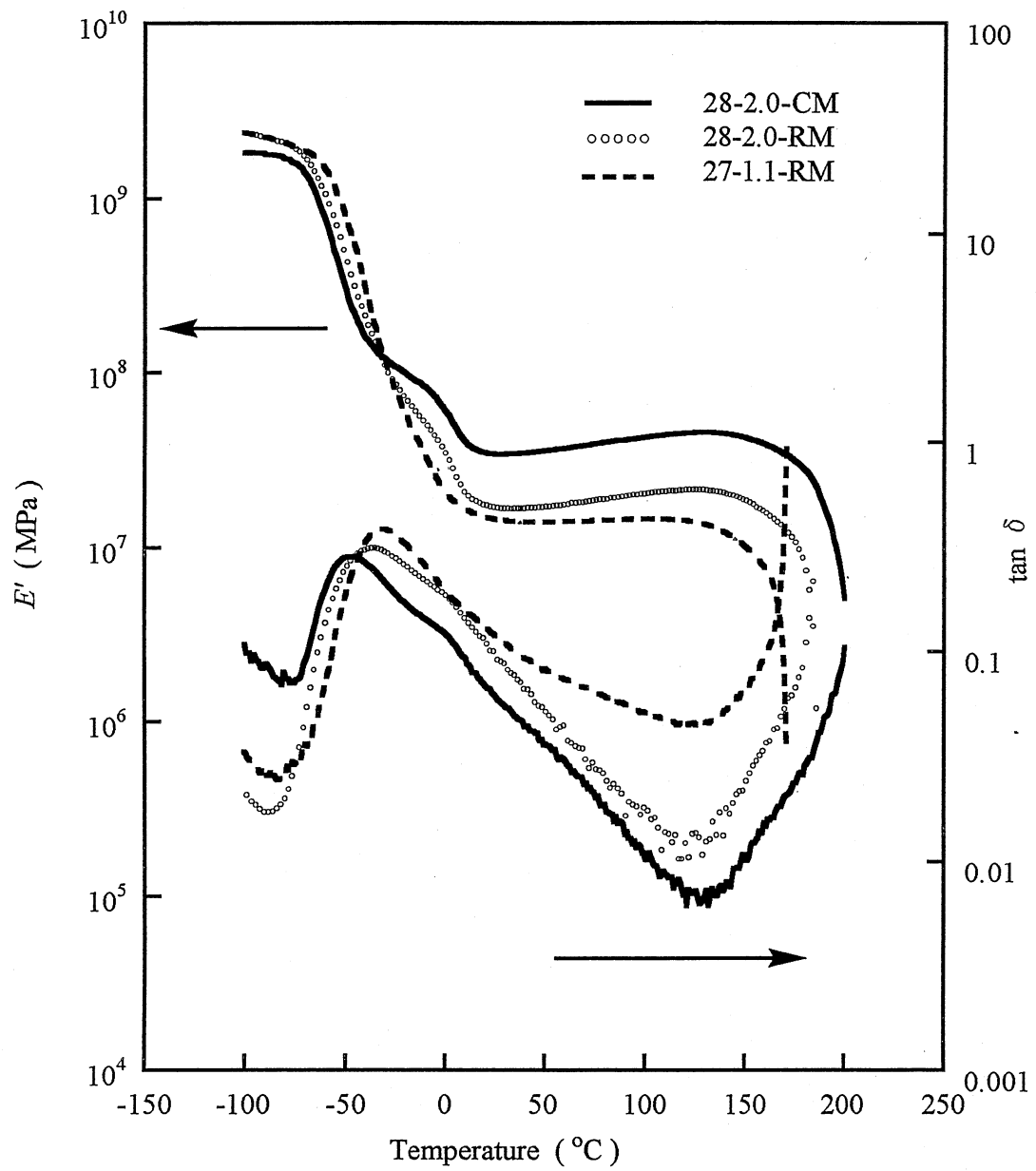


Fig. 7.3. Temperature vs storage modulus (E') and $\tan \delta$ for polyurethane urea elastomers.

温度は、ハードセグメントの凝集が期待できる 28-2.0-CM が最も高く、低分子プレポリマーから形成されるハードセグメントを多量に含む 28-2.0-RM が中間に位置し、ハードセグメントがソフトセグメントにより隔てられる 27-1.1-RM では最も低く観察される。セグメント分布が狭くなるにしたがい、ガラス転移域は上昇していることから、相混合の挙動を示していると考えられる。しかしながら、軟化温度までのプラトー域は明瞭に存在していることから、物理的架橋点としてのハードセグメント相分離が、よりマイクロ化したためと考えられる。また低温側では、分子量分布の広い PTMG を用いた系では 0 °C 前後に不連続なショルダーが観察される。

Fig. 7.4 に DSC 曲線を示す。 M_w/M_n の広い試料では 0 °C 付近に融解ピークが観察される。この融解ピークはソフトセグメントである PTMG によるものであるが、連鎖分布の狭い 27-1.1-RM ではほとんど観察されない。この事実は、粘弾性におけるショルダーがソフトセグメントの結晶化に基づくことを支持している。このショルダーは cold hardening と密接に関係し、実用上、この温度以下ではエラストマーとして安定に使用できないことを示唆している。一方、 M_w/M_n の狭い 27-1.1-RM では非晶状態を保っており低温まで使用できると考えられる。

Fig. 7.5 に 27-1.1-RM の伸長率と WAXD プロファイルとの関係を示す。伸長率 200% までは非晶性を示すハローのみしか観察されないが、300% 以上では明確な回折を示すようになることから、応力の立ち上がりは伸長結晶に起因するものと考えられる。また、このプロファイルは PTMG ホモポリマー結晶のプロファイルとほぼ一致することから、伸長により生成する結晶は PTMG の結晶であると考えられる。

結晶性のオリゴマーを用いたポリウレタンエラストマーの結晶性は、ハードセグメントの鎖長を延ばすことによって緩和されることが、多くの研究者によ

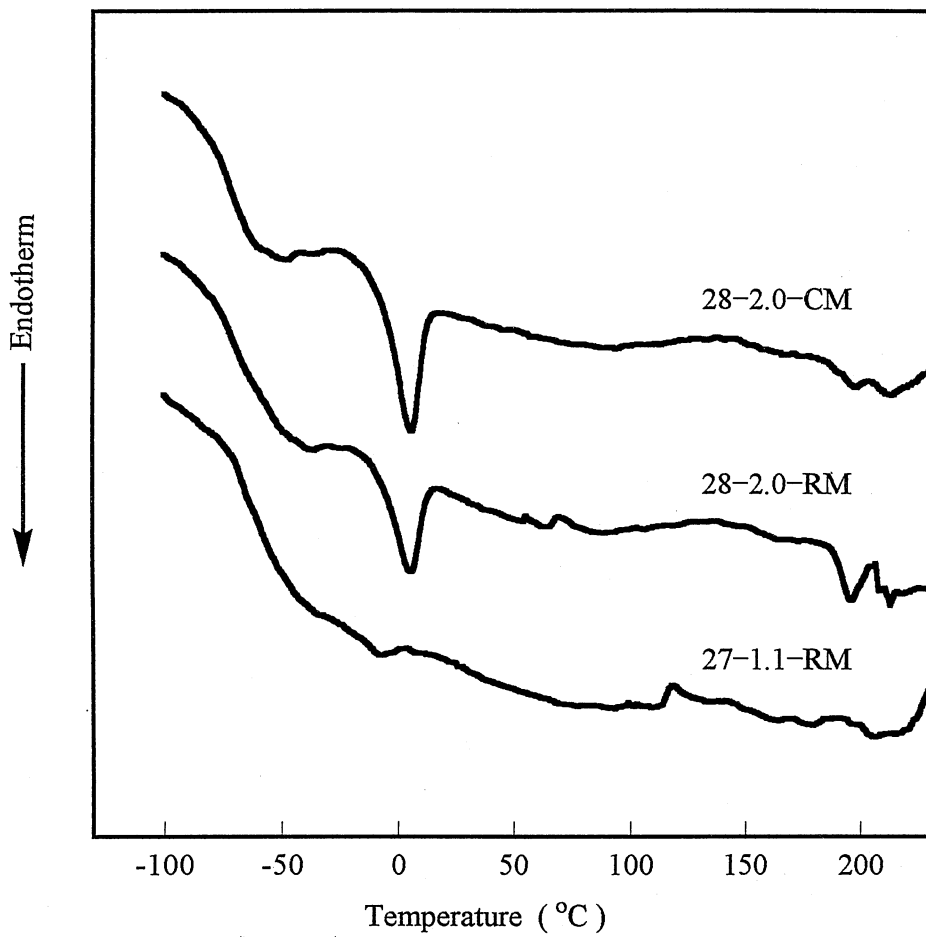


Fig. 7.4. DSC curves of polyurethane urea elastomers.

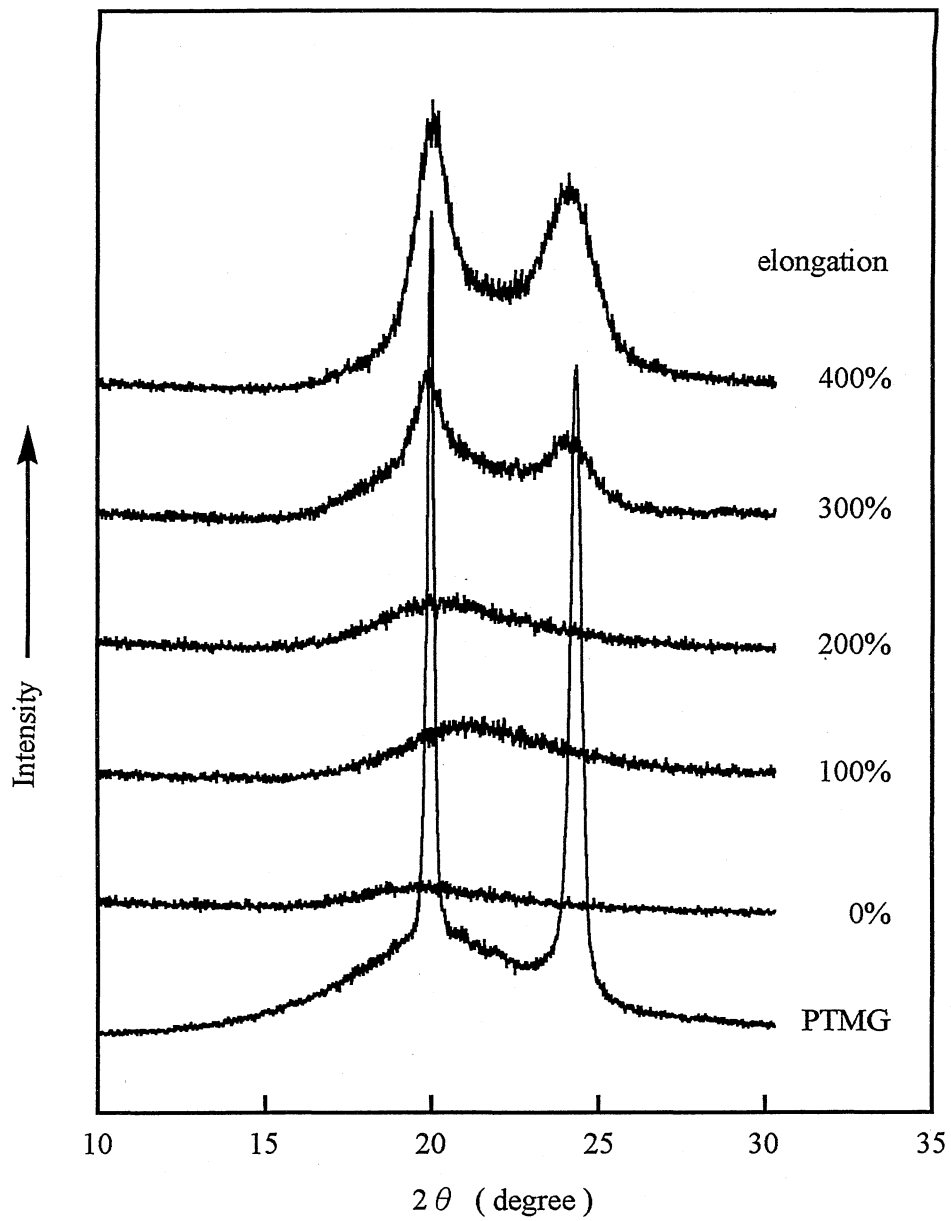


Fig. 7.5. WAXD profiles of polyurethane urea (27-1.1-RM) at different elongation rate.

って報告されている。これは、自発的結晶性を低減させるためには一定量以上のハードセグメントが必要であることを意味し、硬度あるいはモジュラスの上昇につながる。天然ゴムのような、柔らかくゴム弾性に富むエラストマーでありながら、速やかな伸長結晶性を示すことによって強度を増大させる性質および通常のスチレス環境下では自発的結晶化を起こしがたい性質を兼ね備えることは困難であった。セグメント分布を規制したエラストマーは架橋天然ゴムのような性質を有する合成エラストマーの分子設計において有用であることを示唆している。

7.4 結 論

セグメント分布の極めて狭いポリウレタンウレアは従来の分布を有するエラストマーとかなり異なった挙動を示すことが明らかとなった。PTMG の M_w/M_n を狭くすることにより、ガラス転移点の上昇および破断強度の低下が観察された。また、低温時の結晶化は観察されにくくなり、自発的結晶化を起こさず、伸長結晶性を有するエラストマーを与えることが明らかとなった。ハードセグメントの分布を狭くすることにより、軟化点の低下、ガラス転移点の上昇および破断強度の低下が観察された。以上のことから、相分離構造のマイクロ化が進行し、相混合状態に類似したモルフォロジーを与えると考えられる。さらにハードセグメントの組成比が増大した場合は、相分離状態を形成することができることが示唆された。天然ゴムのような柔らかくゴム弾性に富むエラストマーでありながら、速やかな伸長結晶性を示すことによって強度を増大させる性質および通常のスチレス環境下では自発的結晶化を起こしがたい性質を兼ね備えたエラストマーの分子設計の指針を示した。とくに、ソフトセグメントを単分散化させることが効果的であった。

第 8 章 総 括

本研究は伸長結晶性を有する新規なポリウレタンゴムの分子設計について検討したものである。末端水酸基を有する結晶性オリゴマーをジイソシアネートで連結することにより得られるポリウレタンにおいて、オリゴマーを構成するモノマーユニットの連鎖分布および平均連鎖数 (n) を制御することにより、高分子鎖全体の結晶性を制御することが可能であることを実証した。また、このようにして得られる弾性高分子鎖を化学的もしくは物理的に架橋することにより、伸長時には高結晶性を示し、機械的強度に優れたエラストマーとなることが明らかとなった。

第 1 章では、エラストマーにおける伸長結晶性について概略を述べ、本研究の目的を明確にした。

第 2 章では、ポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) をモデル化合物とし、連鎖の両末端を比較的嵩高い分子 (MDI) で連結することにより、高結晶性のオリゴユニットから構成される規則的な線状高分子を合成した。この線状高分子は合成ゴムの様態を示すものであり、オリゴユニットを構成するカプロラクトンモノマーの n および連鎖分布 (多分散度) を制御することにより、極めて正確に分子全体の結晶性 (結晶化速度) を制御できることを明らかにした。観察される結晶はウレタンユニットによるものではなく、PCL に由来することを明らかにした。また、結晶性ゴムのモデル材質として脱タンパク天然ゴム (DPNR) を用い、従来デラトメトリーに依存していた長時間を要する結晶化挙動を、DSC を用いて等温結晶化後の融解挙動を測定することにより、詳細に解明できることを明らかにした。

第 3 章では、結晶性におよぼす PCL オリゴマーの開始剤の影響について検討した。ポリウレタンエラストマーの原料として用いられる PCL は、分子量

にして 1000 - 2000 が一般的に用いられている。開始剤を対称中心としたモデル化合物を考えると、 n は数個となる。開始剤の構造により、PCL 全体の結晶性が大きく変化することを明らかにした。

第 4 章は、PCL - MDI から得られる線状高分子を架橋させて得られるエラストマーについて、構造と物性との関係を結晶性の観点から論じたものである。300% 以上の過度の変形下においては伸長結晶性を示すが、通常の変形範囲では安定なゴム状非晶体として振る舞う領域が存在することを示唆した。このエラストマーはカーボンブラックなどの補強充填剤を添加しない純ゴム過酸化物架橋体において、天然ゴムを上回る 20 MPa 以上の高強度を示すことを明らかにした。

第 5 章では、連鎖分布が結晶化挙動におよぼす影響について、ポリマーブレンドの観点から検討を行った。平均分子量がほぼ同じで分子量分布 (M_w/M_n) の異なる 2 種類の PCL オリゴマーから得られる連鎖分布様式の異なるポリウレタンの結晶化挙動を解析した。結晶性を決定する制御因子は分子量数百から数千のラクトン連鎖単体だけではなく、連鎖数の大きいラクトン連鎖ユニットが、数個連結した分子量数万のマルチユニット構造が寄与していることを明らかにした。

第 6 章では、ポリエーテルオリゴマーである PTMG と MDI とから構成される線状ミラブルウレタンおよびこれらを過酸化物架橋した架橋ポリウレタンについて、PTMG の n および連鎖分布が物性におよぼす影響について検討した。PTMG - MDI 系線状ポリウレタンはガラス転移点、最大結晶化速度を示す温度、優れた伸長結晶性など、天然ゴムの結晶化挙動と極めて類似した特性を示すことを明らかにした。また結晶化速度は連鎖分布を狭くしたうえで平均連鎖数を調整することにより任意に制御できることを示し、伸長結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスを高度に両立させることが可能であることを明らかに

した。

第 7 章では、 M_w/M_n の極めて狭い PTMG から得られるセグメント化ポリウレタンウレアについて、セグメント分布が物性におよぼす影響を検討した。尿素濃度の異なるメタノール溶液中から PTMG-尿素アダクトを再結晶させることにより、 M_w/M_n が 1.1 未満の単分散ともいえる PTMG を定量的に得る具体的な処方を開発した。ソフトセグメントの分布を狭くすると、伸長結晶性を維持しながら低温結晶化を防ぐことができ、ハードセグメントの分布を狭くすると弾性率が低下することを明らかにした。

以上を総括すると、オリゴユニットの結晶性を維持したまま連鎖末端に結晶化を妨げる分子を配置するという従来の合成ゴムに対する分子設計方法とは異なる分子設計概念を提案した。得られたエラストマーは結晶性オリゴユニットを構成するモノマーの連鎖分布を狭くしたうえで n を制御することにより、伸長結晶性を有しながら弛緩時には自発的な結晶化を起こさないという相反する特性を兼ね備えることが可能であった。

引用文献および脚注

- (1) K. W. Scott, *Rubber Plastics Age*, **42**, 175(1961).
- (2) 日本ゴム協会編：“ゴム工業便覧 第四版” 日本ゴム協会(1994).
- (3) 野村顕正、高野仁、豊田明宣、斉藤孝臣、日本ゴム協会誌、**66**, 830(1993).
- (4) 古川睦久：“最新ポリウレタンの構造・物性と高性能化および応用展開”
技術情報協会、p34(1998)
- (5) M. J. Brock. and M. J. Hackhorn, *Rubber Chem. Technol.*, **45**, 1303(1972).
- (6) H. L. Hsieh. and H. C. Yeh, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 117(1985).
- (7) 日本ゴム協会編：新版ゴム技術の基礎、日本ゴム協会(1999).
- (8) W. L. Holt. and A. T. Mc Pherson, *Rubber Chem. Technol.*, **10**, 412(1937).
- (9) J. Furukawa, R. Hirai, and M. Nakaniwa, *J. Polym. Sci.*, B7, 671(1969).
- (10) J. Furukawa and E. Kobayashi, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 600(1978).
- (11) C-Hepbwn : "polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, p50(1982).
- (12) L. Fengkui, H. Jianan, Z. Wei, Z. Xian, X. Mao, L. Xiaolie, M. Dezhu and K. K.
Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 631(1996).
- (13) O.Bayer, *Angew. Chem.*, **62**,(3),57(1950).
- (14) L. Morbitzer and H. Hespe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2697(1972).
- (15) J.H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology",
John Wiley & Sons, Inc. (1962).
- (16) 渡辺正治、三保卓也、藤井龍美、特公平 3-56251
- (17) V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari and C. Borri, *Euro. Polym. J*, **8**,
449(1972).
- (18) L. A. Wood, N. Bekkedahl, *J. Appl. Phys.*, **17**, 362(1946).
- (19) K. Kamide and K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.*, **162**, 205(1972).

- (20) L. A. Wood, N. Bekkedahl, *Rubber Chem. Technol.*, **19**, 1145(1946).
- (21) J.H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes Chemistry and Technology", John Wiley & Sons, Inc. part 2, Technology, p306 (1962).
- (22) DE. Robelt and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1091(1960).
- (23) A.V. Tobolsky and G.M. Brown, *J. Polym. Sci.*, **17**, 547(1955).
- (24) W. H. Smith, and C. P. Saylor, *Rubber Chem. Technol.*, **12**, 18(1939).
- (25) J. F. M. Oth and P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1297(1958).
- (26) 望月政嗣, 繊維学会誌, **49**, 67(1993).
- (27) G. B. Guise and G. C. Smith, *J. Polym. Sci.*, **25**, 149(1980).
- (28) 古川淳二, ポリマーダイジェスト, **51**(9), 101(1999).
- (29) D. E. Roberts and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 781(1955).
- (30) D. E. Roberts and L. Mandelkern, *Rubber Chem. Technol.*, **28**, 718(1955).
- (31) 白坂仁, 橋目淳生, 井上眞一, 岡本弘, 高分子討論会予稿集, **47**, 2958(1998).
- (32) H. Takahashi, M. Shibayama, M. Hashimoto and S. Nomura, *Macromolecules*, **28**, 5547(1995).
- (33) W. Chen, K. C. Frisch, J. K. Donald and S. Wang, *J. M. S. Pure Appl. Chem.*, **A29**, 567(1992).
- (34) K. Miki and R. Nakatsuka, *Repts. Progr. Polym. Phys.*, **8**, 115(1963).
- (35) B. Fu, C. Feger, W. J. Macknight and N. S. Schneider, *Polymer*, **26**, 889(1985).
- (36) B. Fu, C. Feger and W. J. Macknight, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 896(1986).
- (37) Z. Y. Qin, C. W. Macosko and S. T. Wellinghoff, *Macromolecules*, **18**, 553(1985).
- (38) M. Furukawa, M. Komiya and T. Yokoyama, *Die Angewandte Macromolekulare Chemie*, **240**, 205(1996).

- (39) S. G. Musselman, T. M. Santosusso and L. H. Sperling, *Polym. Mater. Sci.* **79**, 352(1998).
- (40) USP 4510333
- (41) USP 5053553
- (42) G. Schmidt, V. Enkelman, U. Westphal, M. Droscher and G. Wegner, *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 120(1985).

論文リスト

副論文

- 1) 高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖の合成と性質
白坂 仁、橋目 淳生、遠藤 敏夫、尾之内 千夫、井上 眞一、岡本 弘
高分子論文集、Vol.55、No.1、pp.21-25 (1998)
- 2) 高結晶性オリゴユニットを構成単位とするエラストマーの合成と性質
白坂 仁、橋目 淳生、遠藤 敏夫、井上 眞一、岡本 弘
高分子論文集、Vol.56、No.1、pp.18-23 (1999)
- 3) 連鎖分布の規制された PTMG から得られるポリウレタンの諸特性
白坂 仁、山下 恵美、稲垣 忠弘、遠藤 敏夫、井上 眞一、岡本 弘
日本ゴム協会誌、Vol.72、No.3、pp.123-129 (1999)
- 4) Polyurethane Urea Elastomer Having Monodisperse Poly (oxytetramethylene) as Soft Segment with Unimodal Distribution of Hard Segment.
Hitoshi Shirasaka, Shin-ichi Inoue, Kiyotsugu Asai and Hiroshi Okamoto.
Macromolecules, Vol 33, No 7, pp.2776-2778(2000)
- 5) ポリカプロラク톤系ポリウレタンの結晶性に及ぼす連鎖分布の影響
白坂 仁、井上 眞一、岡本 弘
高分子論文集、Vol.57, No5, pp.277-281(2000)

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、常に熱心で適切なご指導、ご鞭撻を賜りました愛知工業大学教授岡本 弘先生に深く感謝致します。また、直接のご指導を賜りました愛知工業大学助教授井上眞一先生に心から感謝いたします。本論文の作成にあたり貴重な御助言を頂きました愛知工業大学教授稲垣慎二先生および愛知工業大学教授酒井忠雄先生に深く感謝致します。X線測定装置をはじめとする測定機器類の使用をこころよく許可してくださいました愛知工業大学助教授小林雄一先生に深く感謝致します。さらに、実験の遂行にあたり、愛知工業大学機能材料研究室の大学院生および学生のみなさんに多大の協力を頂きましたことを感謝いたします。また、本研究を遂行するにあたり、貴重なディスカッションをさせて頂いた愛知工業大学助教授尾之内千夫先生、浅井清次博士、さらに、実験に御協力をいただいた北辰工業株式会社の橋目淳生、山下恵美および稲垣忠弘諸氏およびダイセル化学工業株式会社の遠藤敏郎氏に心から感謝致します。最後に、研究および公表の機会を与えて下さいました北辰工業株式会社の市川捷美代表取締役社長に心から感謝いたします。

副 論 文

高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖の合成と性質

白坂 仁*¹・橋目 淳生*¹・遠藤 敏郎*²・尾之内 千夫*³
井上 眞一*³・岡本 弘*³

(受付 1997 年 7 月 18 日・審査終了 1997 年 9 月 9 日)

要 旨 モデル化合物にポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) を用い、高結晶性オリゴユニットを保持したポリマー鎖のアモルファス化について検討を行った。種々の平均連鎖数 (\bar{n})、および分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) をもつ水酸基末端 PCL オリゴマーを合成し、比較的高い置換基を有す 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) と反応させた。得られたオリゴユニット重付加体の結晶性は、 \bar{n} の減少により低下し、また分子量分布を狭くすることによっても低下することが明らかとなった。これらの結果より、分子量分布が狭い高結晶性オリゴユニットを合成したのち、ユニットの両端を結晶化を緩和する分子で連結することにより、弾性高分子鎖として要求される微妙な結晶性を制御できることを見いだした。

1 緒 言

エラストマーとは常温でゴム状弾性を示す高分子物質と定義され、数百%の大変形を可逆的かつ速やかに行うことができる特異的な性質を有している。その本質は、長い分子鎖の熱運動に基づくエントロピー弾性にあり、エントロピー弾性を担う弾性高分子鎖は分子運動が活発な非晶体であることが要求される。一方、実用上重要である強度、耐磨耗性などの特性を高めるためには、分子間に働く相互作用が重要とされ、伸長時に結晶化できるものは補強材を添加しなくとも高物性を示すことが知られている。この特性を備えた高分子鎖として天然ゴムが古くから知られており、ミクロ構造と物性について多くの研究がなされている¹⁾。天然ゴムの生成反応は植物の組織中で酵素の強力な作用により一工程ずつ段階的に進み、その間副反応を伴わないことが特徴とされ²⁾、シス-1,4-ポリイソプレンによる高度の立体規則性がその高物性の鍵とされている。一方、合成ゴムでは触媒化学の進歩によりイソプレン (シス)、ブタジエン (シス) などの立体規則性重合体あるいは、ブタジエン-アクリロニトリル³⁾ およびブタジエン-プロピレン⁴⁾ の交互共重合ゴムなどが知られている。これらはモノマー連鎖の配列を規制することにより、高伸長時の結晶化を

可能としたものである。

この可逆的な結晶性は材料の選択および使用状況によっては硬化現象 (Cold Hardening) を起こすことが知られている。この現象は、結晶性エラストマーの低温特性で問題になることがあり、天然ゴムでは温度⁵⁾、圧力、および架橋構造⁶⁾ が与える影響について検討されている。高分子鎖の可逆的な結晶転移は、形状記憶ポリマーに 응용されている⁷⁾ が、エラストマーにおける弾性鎖としては不都合なため、メチル基などを含む異種モノマーとのランダム共重合により結晶性を低下させている。しかし、分子鎖の結晶性そのものを低下させるため、伸長時における結晶化が妨げられ、物性的には劣るとされている。

著者らは、伸長結晶性を有する弾性高分子鎖を得るための分子設計材料として高結晶性オリゴユニットに着目した。本報告は、 \bar{n} が数個程度の高結晶性を有するオリゴユニットを合成したのち、両端から結晶化を緩和する分子で連結することにより得られる高分子鎖について、オリゴユニットの \bar{n} および連鎖分布が高分子鎖全体の結晶性に及ぼす影響を検討したものである。

2 実 験

2.1 試薬

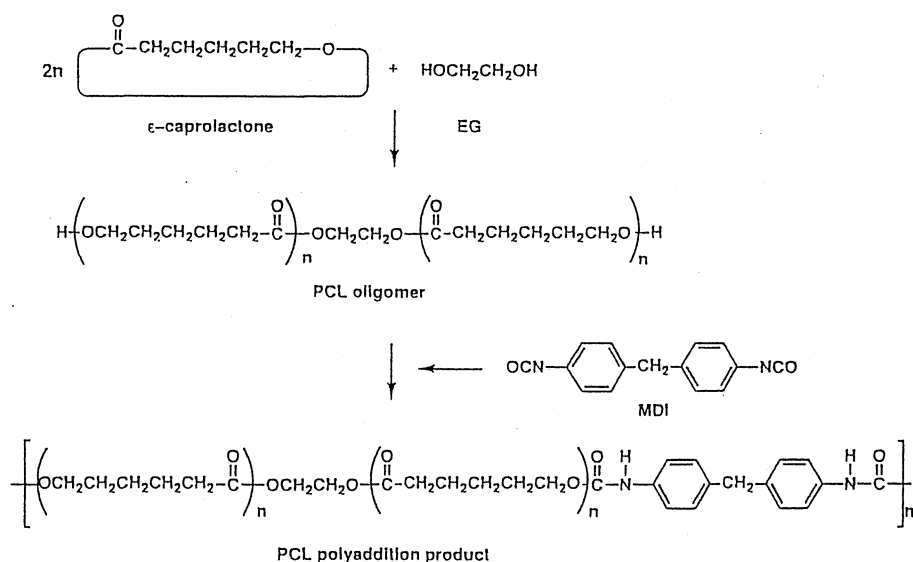
ϵ -カプロラクトンはダイセル化学工業(株)製プラクセル M をそのまま用いた。MDI は保土谷化学(株)製ミリオネート MT をそのまま用いた。エチレングリコール (EG)、テトラブチルチタネート (TBT)、および塩化第

*¹ 北辰工業(株) (〒230 横浜市鶴見区尻手 2-3-6)

*² ダイセル化学工業(株) (〒739-06 大竹市東栄 2-1-4)

*³ 愛知工業大学応用化学科 (〒470-03 豊田市八草町八千草 1247)

白坂・橋目・遠藤・尾之内・井上・岡本



Scheme 1.

ースズは、関東化学(株)製特級試薬をそのまま用いた。PCL ホモポリマーとしてダイセル化学工業(株)製プラクセル HP-4 (分子量約 40000) を用いた。天然ゴムは市販の脱蛋白天然ゴム (DPNR) を用いた。

2.2 オリゴマーの合成

EG を開始剤としてε-カプロラク톤を開環付加させ、水酸基末端 PCL オリゴマーを得た (Scheme 1)。

PCL オリゴマーの \bar{n} は EG とモノマーとの仕込み比によって調整した。分子量分布は、重合触媒⁹⁾と反応温度とによって調整した。分子量分布の広い系は触媒として TBT を用い 170°C で反応させ、狭い系は塩化第一スズを用い 150°C で反応させた。反応はすべて窒素雰囲気で行い、残存モノマーがガスクロマトグラフィーで 0.5% 以下になるまで継続した。得られたオリゴマーは、JIS K1557 に準じて水酸基価 (KOH mg/g) を測定し、その値から数平均分子量 (\bar{M}_n) を求め、 \bar{n} を算出した。ただしオリゴマー 1 分子における末端水酸基数は 2.0 としてある。

2.3 オリゴユニット重付加体の合成

オリゴマーを 100°C に加温したのち、水酸基に対し等モルのイソシアネート基に相当する MDI を添加混合し、100°C で 5 時間反応させた。サンプルの名称は開始剤種 (EG)-平均連鎖数 (\bar{n})-オリゴマー分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) の順に記した。

2.4 GPC 測定

オリゴマーの \bar{M}_w/\bar{M}_n は、(株)島津製作所製 GPC LC-3A により、昭和電工(株)製 Shodex KF801, KF8025, および KF804 カラムの各々 1 本ずつを直列につないで測定した。オリゴユニット重付加体は東ソー(株)製 GPC SC8010 により、東ソー(株)製 TSKgel G5000HXL

(1 本) および GMHXL (2 本) を直列につないで測定した。溶離液は THF を使用し、流量 1.0 ml/min, カラム温度 40°C で示差屈折計により測定を行った。

2.5 DSC 測定

熱的特性 (融点 (T_m) および融解熱 (ΔH_m)) はセイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム (EXSTRA 6000 DSC6200) を用いて測定した。測定は試料重量 10 mg, 昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気で行い、室温から 100°C まで昇温させたのち -120°C まで温度を下げ、ついで 100°C まで昇温させた。 T_m および ΔH_m は 2 度目の昇温時の際に決定した。等温結晶化は、冷却途中に設定温度 (-10°C) で所定時間保持するステップを挿入することにより測定を行った。

2.6 X 線回折測定

ゴニオメーターによる X 線回折装置 (RIGAKU RAD-B) を用い、Cu-K α 線を X 線源として出力 40 kV, 100 mA で 10~35° の範囲を 4°/min の速度で測定を行った。

3 結果と考察

3.1 分子量および分子量分布

PCL オリゴマーの GPC 微分分子量分布曲線を Fig. 1 に示す。触媒として塩化第一スズを用いた系は分子量分布が狭く、特に高分子量成分が規制されていることが認められる。一般に、スズ系触媒は分子内のエステル交換が起きやすいのに対し、チタン系触媒は分子間でのエステル交換が起きやすいといわれている。これより分子間エステル交換能の差が分子量分布に現れたものと推定される。一方、PCL オリゴマーを MDI で連結したオリゴユニット重付加体は GPC 測定より、 \bar{M}_n は 100000~

高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖の合成と性質

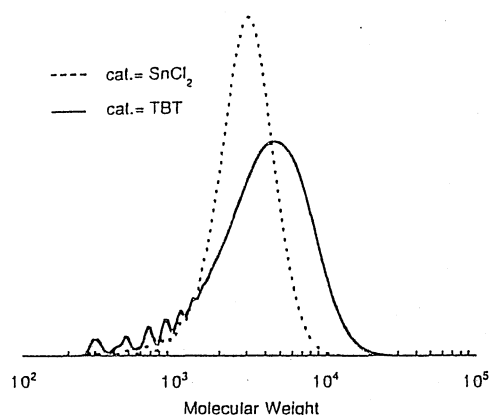


Fig. 1. Molecular weight distribution of PCL oligomers based on standard polystyrenes.

150000, \bar{M}_w/\bar{M}_n は約2であった。重付加体におけるオリゴマーの平均連鎖数 \bar{m} は60~80程度と推定される (Table 1)。

3.2 熱的特性

PCLオリゴマーのDSC挙動をFig. 2に示す。降温過程において結晶化による発熱ピークがみられ、また昇温過程において結晶の融解による吸熱が観察される。このときに観察される融解熱と、PCLの結晶融解熱 $15.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とから結晶化度を算出すると60%程度の値を示し、結晶性の高いオリゴマーであることがわかる。今回の測定条件では2か所の隣接した融点が観察されたため、融点範囲としてTable 1に示した。これらの高結晶性オリゴマーをMDIで連結したオリゴユニット重付加体は弾性に富むゴム状物質で、天然ゴムと同様ゴム用ロール機にて混練り可能であったが、室温(約23°C)に冷却することにより結晶化し全体が固化するものもあった。オリゴユニット重付加体(EG-6.0-1.3)のDSC挙動をFig. 3に示す。-10°Cでの保持時間0および60

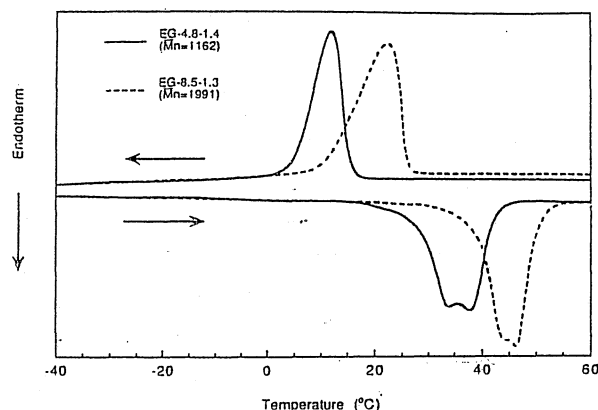


Fig. 2. DSC curves for PCL oligomers.

minでは融解ピークは観察されず、保持時間が長くなるに従い ΔH_m が増大することから、-10°Cでの等温保持により結晶が生成していることが示唆される。結晶の融点約23°C付近が先に成長し、融点5°C付近があとから成長してくる様子が明瞭に観察される。これは一般的にみられる低融点側の結晶が昇温過程で融解し再結晶化する現象と異なり興味深い。低融点部分の増大は結晶化度に伴って結晶厚さの分布が広がるためとの報告がある⁹⁾が、結晶化時間とともに低融点側のピーク位置が高温側へシフトしていることから、異種の欠陥を含む結晶生成が行われていると考えている。

Fig. 4に \bar{n} と T_g との関係を示す。 \bar{n} が増大するに従い T_g は低下する。これは水素結合を形成し分子鎖の運動性を妨げるウレタン基のモル分率が T_g に大きく影響していることを示唆している。種々のオリゴユニット重付加体について-10°Cにおける保持時間と ΔH_m との関係をFig. 5に示す。保持時間とともに ΔH_m が増大し結晶化が進行していることが観察される。PCLをソフ

Table 1. Properties of PCL oligomers and polyaddition products

Sample	PCL oligomer					Polyaddition product			
	$\bar{M}_n^a)$	$\bar{n}^b)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$T_m^d)$ (°C)	$\Delta H_m^d, e)$ (mJ/mg)	$\bar{M}_n^c)$ ($\times 10^{-3}$)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$\bar{m}^d)$	$T_g^d)$ (°C)
EG-4.8-1.4	1162	4.8	1.35	35~39	86.9	1.04	1.90	73.7	-37
EG-6.0-1.3	1430	6.0	1.25	38~42	64.6	1.16	1.87	69.0	-42
EG-8.5-1.3	1991	8.5	1.27	44~48	81.8	1.33	1.90	59.4	-48
EG-4.9-1.9	1184	4.9	1.94	41~47	71.0	1.11	1.88	77.4	-38
EG-6.0-2.1	1432	6.0	2.10	47~50	74.8	1.26	1.98	74.9	-43
EG-8.5-2.0	1991	8.5	2.00	46~51	83.1	1.43	2.01	63.8	-48

^{a)} Calculated from the hydroxyl value by titration. ^{b)} Average number of repeating unit of caprolactone in PCL oligomer. ^{c)} Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes. ^{d)} Measured by DSC from -120°C to 100°C at a heating rate of 10°C/min. ^{e)} Heat of fusion. ^{f)} Average number of repeating unit of PCL oligomer in PCL polyaddition product.

トセグメントとする相分離型ウレタンエラストマーでは、ハードセグメントがPCLの末端を凍結してしまうため非結晶領域が増大し分子量2000~3000まではPCLの結晶化は起こらないことが報告されている¹⁰⁾。しかしながら、相分離型ウレタンエラストマーの原料として一般的に使用される \bar{n} が8.5のPCLオリゴマー($M_n \approx 2000$)から得られたオリゴユニット重付加体(EG-8.5-2.0およびEG-8.5-1.4)は高結晶性を示し、常温以下で

は弾性高分子鎖として安定に使用できない。また、 \bar{n} が減少するに従い結晶性は低下し、分子量分布を狭くすることによっても結晶性は低下することが明らかとなった。これはオリゴマーの高分子量成分、すなわち連鎖数の大きいユニットがオリゴユニット重付加体の結晶性に影響を与えていることを示唆している。比較としてDPNRの同一条件(-10°C)および天然ゴムの最適結晶化温度とされる-25°C¹⁰⁾における測定結果を併記した。天然ゴムの有する微妙な結晶化挙動を模した合成弾性高分子鎖が、高結晶性オリゴユニットの \bar{n} と \bar{M}_w/\bar{M}_n とによって設計可能であることを示唆している。

3.3 X線回折

PCLオリゴユニット重付加体とPCLホモポリマーとのX線回折パターンをFig. 6に示す。ゴム状である重付加体(EG-4.8-1.4)は非晶質ポリマー特有のブロードな回折パターンが観察された。一方、結晶化している重付加体(EG-8.5-2.0)の回折パターンはPCLホモポリ

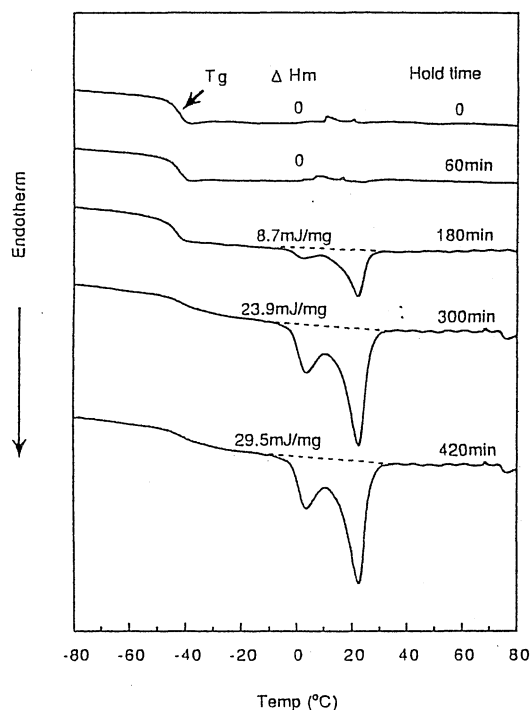


Fig. 3. DSC curves for PCL polyaddition product (EG-6.0-1.3) after holding at -10°C.

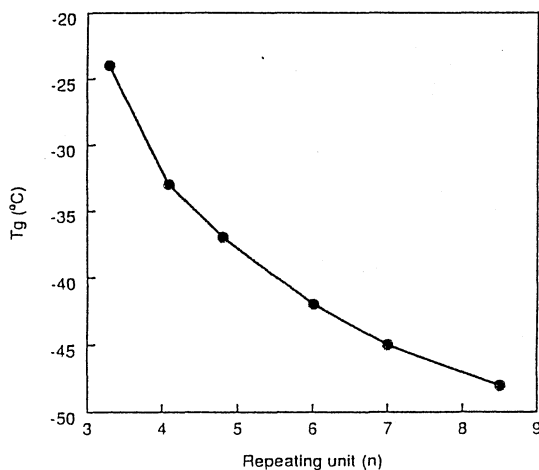


Fig. 4. Dependence of T_g on the number of repeating unit of PCL oligomer in PCL polyaddition products consisting of oligomers with narrow molecular weight distribution.

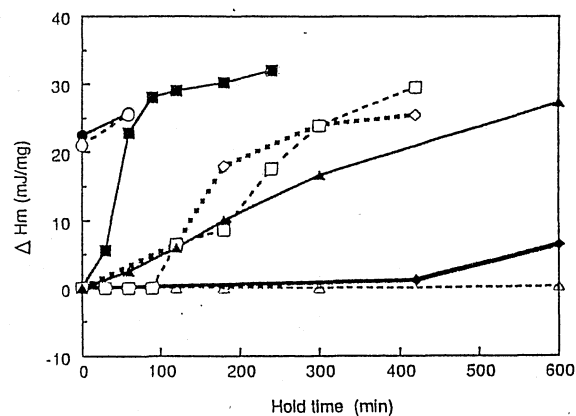


Fig. 5. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for PCL polyaddition products. (●), EG-8.5-2.0; (○), EG-8.5-1.4; (■), EG-6.0-2.1; (□), EG-6.0-1.3; (▲), EG-4.9-2.1; (△), EG-4.8-1.4; (◆), DPNR; (◇), DPNR (-25°C).

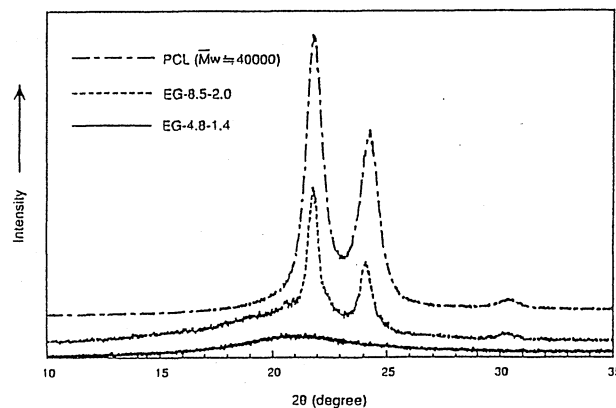


Fig. 6. WAXD curves for the PCL and PCL polyaddition products.

高結晶性オリゴユニットを構成単位とする弾性高分子鎖の合成と性質

マーの回折パターンと一致することから、PCLオリゴユニット重付加体で生ずる結晶はカプロラクトン連鎖による結晶であり、MDIに由来するウレタン部分は結晶を形成していないことが明らかとなった。

4 結 論

PCLオリゴユニット重付加体で生ずる結晶はカプロラクトン連鎖による結晶であり、この結晶成長は連鎖数の大きいユニットが影響を与える。 \bar{n} を低下させると結晶性は低下するが T_g の上昇を招く。これらの結果より、分子量分布が狭い高結晶性オリゴユニットを合成したのち、ユニットの両端を結晶化を緩和する分子で連結することによって、弾性高分子鎖として要求される微妙な結晶性を制御できることを示唆した。この高結晶性オリゴユニットを構成単位とする分子設計は、弾性高分子鎖の新たな設計方法として注目されるものである。

謝 辞 本研究での結晶化測定に協力をいただいた、セイ

コーインスツルメンツ(株)に感謝いたします。

文 献

- 1) G. Nata, *Rubber & Plastic Age*, **38**, 495 (1957).
- 2) P. Fournier and T. C. Cuong, *Rubber Chem. Technol.*, **34**, 1229 (1961).
- 3) J. Furukawa, E. Kobayashi, and Y. Iseda, *Polym. J.*, **2**, 155 (1970).
- 4) J. Furukawa, R. Hirai, and M. Nakaniwa, *J. Polym. Sci.*, **B7**, 671 (1969).
- 5) N. Bekkedahl and L. A. Wood, *J. Chem. Phys.*, **9**, 193 (1941).
- 6) N. Bekkedahl and L. A. Wood, *Rubber Chem. Technol.*, **14**, 347 (1941).
- 7) F. Li, J. Hou, W. Zhu, M. Xu, X. Luo, D. Ma, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 631 (1996).
- 8) 渡辺正治, 三保卓也, 藤井龍美, 特公平 3-56251.
- 9) K. Kamide and K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.*, **162**, 205 (1972).
- 10) L. A. Wood and N. Bekkedahl, *Rubber Chem. Technol.*, **19**, 1145 (1946).

Synthesis and Properties of Elastic Polymer-Chains Consisting of Highly Crystalline Oligo Units

Hitoshi SHIRASAKA*¹, Atsuo HASHIME*¹, Toshio ENDO*², Yukio ONOUCHI*³, Shin-ichi INOUE*³, and Hiroshi OKAMOTO*³

*¹Hokushin Corporation (2-3-6 Shitte, Tsurumi-ku, Yokohama, 230 Japan)

*²Daicel Chemical Industries, Ltd. (2-1-4 Higashisakae, Ohtake, Hiroshima, 739-06 Japan)

*³Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-03 Japan)

Poly(ϵ -caprolactone) (PCL) oligomers, prepared from PCL and ethyleneglycol (EG), were allowed to react with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) to give PCL-polyaddition products. The crystallinity of the products decreased not only by decreasing the average unit number (\bar{n}), but also by narrowing the molecular weight distribution (\bar{M}_w/\bar{M}_n) of PCL oligomers. The crystallinity required for elastic polymer chains was thus able to be controlled by \bar{n} and \bar{M}_w/\bar{M}_n .

KEY WORDS Poly(ϵ -caprolactone) / Oligomer / Oligo-Unit / Molecular Weight Distribution / Crystallinity / Elastomer /

(Received July 18, 1997; Accepted September 9, 1997)

[*Kobunshi Ronbunshu*, **55**(1), 21-25 (1998)]

高結晶性オリゴユニットを構成単位とする エラストマーの合成と性質

白坂 仁*1・橋目 淳生*1・遠藤 敏郎*2・井上 眞一*3・岡本 弘*3

(受付 1998 年 9 月 2 日・審査終了 1998 年 10 月 12 日)

要 旨 モデル化合物にポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL) を用い、高結晶性オリゴユニットを保持したポリマー鎖から構成される架橋エラストマーの結晶性について検討を行った。種々の平均連鎖数(\bar{n})および分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)をもつヒドロキシル基末端 PCL オリゴマーを合成したのち、比較的高い置換基を有す 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) と反応させた。ついで、得られたオリゴユニット重付加体を過酸化剤架橋させ、エラストマーを得た。このエラストマーの結晶性は、 \bar{n} の減少により低下し、また \bar{M}_w/\bar{M}_n を狭くすることによっても低下した。これはエラストマーはその構成成分であるオリゴユニットの性状に大きく影響されることを示唆しており、オリゴユニットの結晶性を制御することにより、エラストマーの微妙な結晶性の制御が可能であることが明らかとなった。 \bar{M}_w/\bar{M}_n を狭くしたうえで \bar{n} を制御することにより、優れた伸長結晶性と良好なエントロピー弾性を両立させるエラストマーの設計が可能となった。得られたエラストマーは補強充てん剤を添加しない純ゴム過酸化剤架橋系においても 20 MPa 以上の強度を示した。

1 緒 言

伸長時に結晶化できるエラストマーはカーボンブラックあるいはシリカなどの補強充てん剤を添加しなくとも高物性を示すことが知られている。この特性を備えたエラストマーとして天然ゴム (NR) が古くから知られており、シス-1,4-ポリイソプレンによる高度の立体規則性がある高物性の鍵とされている¹⁾。一方、合成ゴムではイソプレン (シス)、ブタジエン (シス) などの立体規則性重合体あるいはブタジエン-アクリロニトリル²⁾ およびブタジエン-プロピレン³⁾ の交互共重合ゴムなどが知られている。これらはモノマー連鎖の配列を高度に規制することによって、弛緩時にはゴム状非晶体でありながら高伸長時には結晶性を発現し自己補強を可能としたものである。

この微妙な結晶性は材料の選択および使用状況によっては硬化現象 (cold hardening) を起こすことが知られている。この現象は自発的に結晶化が進行する⁴⁾ ことにより引き起こされ、エントロピー弾性を担っていた非晶相が結晶相へ転移するためエラストマーとして機能上重大な欠点となる。結晶化には最適な温度があり、伸長や加圧などのストレスによって促進されることが報告されて

いる。

筆者らは既報にて、PCL オリゴユニット重付加体においてオリゴユニットの \bar{n} および \bar{M}_w/\bar{M}_n を調製することにより高分子鎖全体の結晶性が制御でき、NR 類似の結晶化挙動が再現可能であることを報告した⁵⁾。これは構造規則性のある程度保持したまま平均連鎖数と連鎖分布というパラメーターにより結晶性高分子をアモルファス化できることを示したもので、過度の変形下では NR 同様結晶性を発現することが予想される。本研究では、伸長結晶性と良好なエントロピー弾性を併せもつ高性能エラストマーの分子設計指針を得るため、高結晶性を示す PCL オリゴユニットと MDI との重付加体を架橋させて得られるエラストマーについて、オリゴユニットの平均連鎖数および連鎖分布がエラストマーの結晶化挙動に与える影響を検討した結果を報告する。

2 実 験

2.1 試薬

ϵ -カプロラクトンはダイセル化学工業(株)製プラクセル M を、MDI は保土谷化学(株)製ミリオネート MT を、エチレングリコール (EG)、テトラブチルチタネート (TBT)、および塩化第一スズは関東化学製特級試薬を、NR は市販の脱蛋白天然ゴム (DPNR) を、ジクミルパーオキサイドは日本油脂(株)製パークミル D を市販品のまま用いた。

*1 北辰工業(株) (☎230-0003 横浜市鶴見区尻手 2-3-6)

*2 ダイセル化学工業(株) (☎739-0695 大竹市東栄 2-1-4)

*3 愛知工業大学応用化学科 (☎470-0392 豊田市八草町八千草 1247)

高結晶性オリゴユニットを構成単位とするエラストマーの合成と性質

2.2 オリゴマーおよびオリゴユニット重付加体の合成

EGを開始剤として ϵ -カプロラク톤を開環付加させ、ヒドロキシル基末端PCLオリゴマーを得た。分子量分布の広い系は触媒としてTBTを用い、狭い系は塩化第一スズを用い反応させた⁶⁾。さらにヒドロキシル基に対し等モルのイソシアネート基に相当するMDIを反応させオリゴユニット重付加体を得た。詳細は既報⁹⁾に準じて行った。

2.3 架橋エラストマーの合成

オリゴユニット重付加体の100重量部に対し2重量部のジクミルパーオキシサイドをオープンロールにて練り込んだのち、160°Cに加熱した金型で20分間プレス成形を行い、架橋エラストマーを得た (Scheme 1)。サンプルの名称は $\bar{n}\text{-}\bar{M}_w/\bar{M}_n$ -架橋有無 (重付加体: G/架橋体: C) の順に記した。

2.4 GPC測定

オリゴマーの \bar{M}_w/\bar{M}_n は、(株)島津製作所製GPC LC-3Aにより、昭和電工(株)製Shodex KF801, KF8025, およびKF804カラムを各々1本ずつ直列につないで測定した。オリゴユニット重付加体は東ソー(株)製GPC SC8010により、東ソー(株)製TSKgel G5000 HXLカラム1本およびGMHXLカラム2本を直列に

つないで測定した。溶離液はテトラヒドロフラン(THF)を使用し、流量1.0 mL/min, カラム温度40°Cで示差屈折計により測定を行った。

2.5 DSC測定

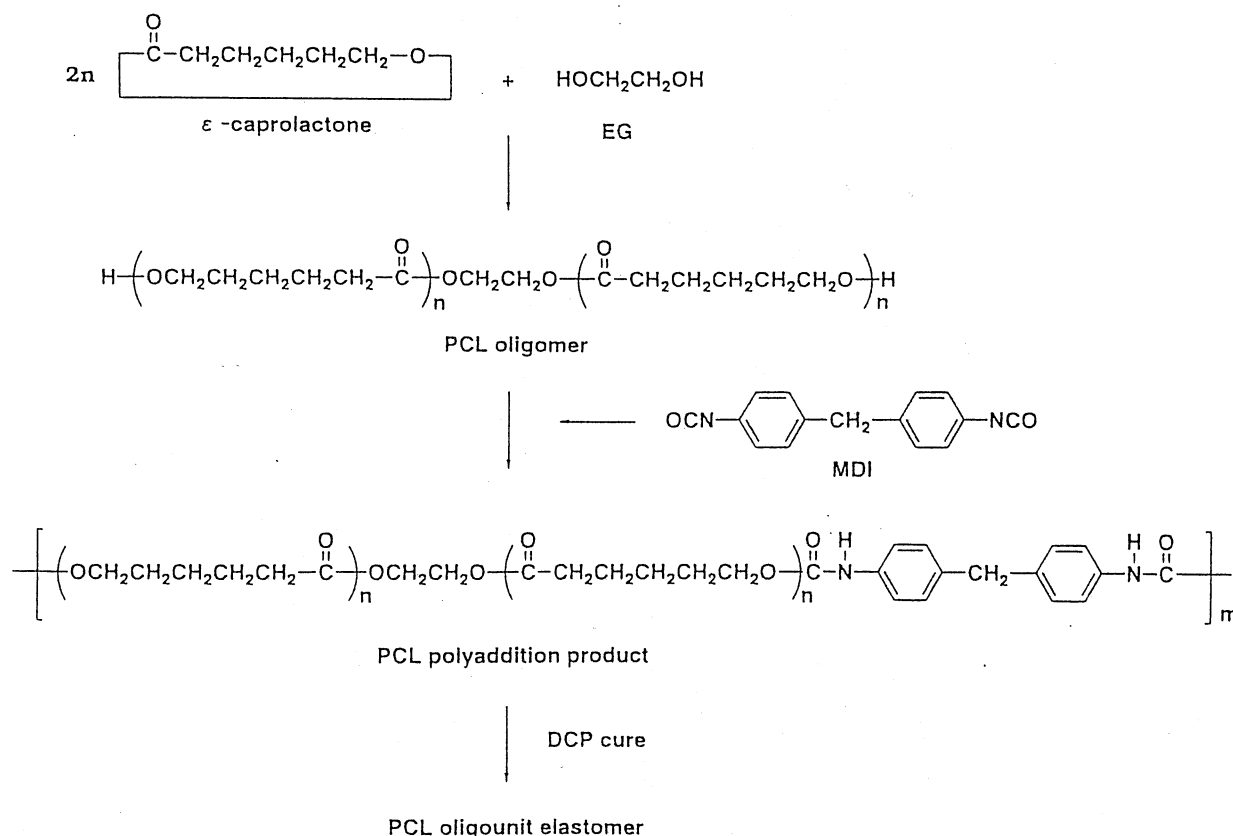
熱的特性(ガラス転移点(T_g), 融点(T_m), および融解熱(ΔH_m))はセイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム(EXSTRA6000 DSC6200)を用いて測定した。測定は試料重量10 mg, 昇温速度10°C/min, 窒素雰囲気で行い、室温から100°Cまで昇温させたのち-100°Cまで温度を下げ、ついで100°Cまで昇温させた。 T_g , T_m , および ΔH_m は2度目の昇温時の際に決定した。等温結晶化は、冷却途中に設定温度(-10°C)で所定時間保持するステップを挿入することにより測定を行った。

2.6 引張試験

東洋精機(株)製の万能試験機(ストログラフR)を用いて、23°C, 引張速度500 mm/minで行った。

2.7 X線回折測定

ゴニオメーターによるX線回折装置(RIGAKU RAD-B)を用い、Cu-K α をX線源として出力40 kV, 100 mAで10~35°の範囲を4°/minの速度で測定を行った。



2.8 動的粘弾性測定

(株)オリエンテック製レオバイブロン (DDV-OIFP) を用い、測定周波数 10 Hz、 -60°C から 220°C の範囲を昇温速度 $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

2.9 応力緩和試験

セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム (EXSTRA 6000 DMS6100) を用いて測定した。測定は幅 3 mm、厚さ 1 mm に調製した試料を室温で取り付け、所定の倍率に伸長させたのち、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 50°C まで昇温させたのち、所定温度まで温度を下げ、等温保持を行い応力の経時変化を測定した。初期応力は所定温度に達したときの応力を $f(0)$ 、 t 時間後の応力を $f(t)$ とし応力保持率 $f(t)/f(0)$ を求めた。

3 結果と考察

3.1 熱的特性

Table 1 に重付加体および架橋体のガラス転移点を示す。架橋体の方が若干低いガラス転移点を示したが、これは MDI のメチレン鎖が架橋部位になるとともに、ガラス転移点を上昇させるウレタン結合の分子間相互作用が弱まり、かつ分子運動が活発な PCL オリゴユニットが架橋に関与しないためと思われる (Fig. 1)。Fig. 2 に -10°C で 240 分間等温結晶化を行った重付加体および架橋体の昇温時における DSC 挙動を示す。 ΔH_m は重付加体の $20.1 \text{ mJ}/\text{mg}$ に対して架橋体は $10.4 \text{ mJ}/\text{mg}$ と減少している。見かけの融点は 2 か所観察されるが、重付加体と比較して架橋体の融点は、低温側は 3.9°C から 5.4°C に上昇し、高温側の融点は 23.9°C から 18.8°C に

Table 1. Properties of PCL oligomers, polyaddition products (G), and elastomers (C)

Sample	Oligomer			Polyaddition product (G)			Elastomer (C)					
	$\bar{M}_n^a)$	$\bar{n}^b)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$\bar{M}_n^c)$ ($\times 10^{-5}$)	$\bar{n}^d)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$T_g^e)$ ($^{\circ}\text{C}$)	$T_g^e)$ ($^{\circ}\text{C}$)	$H_s^f)$ (A)	$R_b^g)$ (%)	$T_b^h)$ (MPa)	$E_b^h)$ (%)
4.8-1.4	1162	4.8	1.35	1.04	74	1.90	-37	-38	58	74	22.4	550
6.0-1.3	1430	6.0	1.25	1.16	69	1.89	-42	-44	56	76	20.1	580
6.0-2.1	1432	6.0	2.10	1.26	75	1.98	-43	-44	56	77	24.2	620

^{a)} Calculated from the hydroxyl value by titration. ^{b)} Average number of the repeating unit of caprolactone in PCL oligomer. ^{c)} Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes. ^{d)} Average number of the repeating unit of PCL oligomer in PCL polyaddition product. ^{e)} Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ^{f)} Hardness, JIS K6253. ^{g)} Rebound resilience, JIS K6255. ^{h)} Tensile and Elongation at break, JIS K6251.

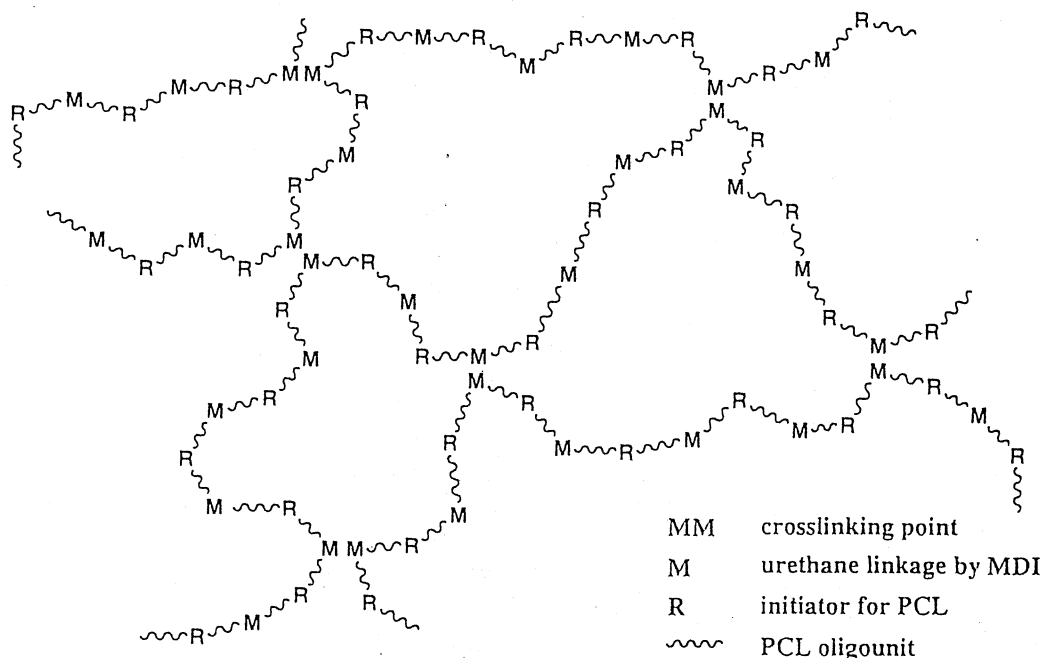


Fig. 1. Model of crosslinked PCL oligomer elastomer.

高結晶性オリゴユニットを構成単位とするエラストマーの合成と性質

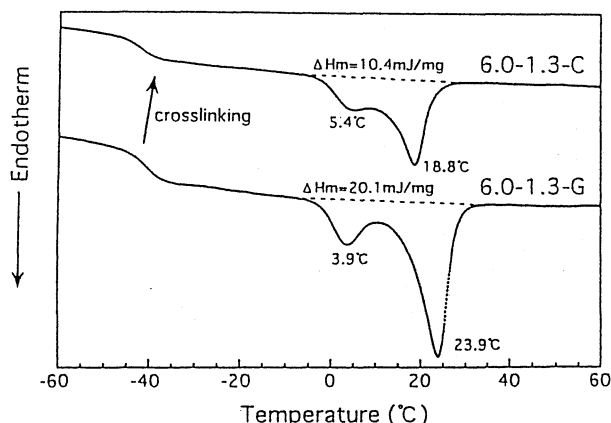


Fig. 2. DSC curves for PCL polyaddition product and crosslinked elastomer after holding for 240 min at -10°C .

低下した。低温側の融点はラメラ構造と関連し、高温側の融点は配向結晶に関連するとの報告がある⁷⁾が詳細は検討中である。NRの融点は架橋構造の導入により 20°C 以上も低下することが報告されている⁸⁾のに対して、今回得られたオリゴユニット型エラストマーでは融点の低下は少ない。これはNRの架橋部位が結晶単位となるイソプレンユニットであるのに対し、オリゴユニット型エラストマーでは結晶化を緩和するMDIユニットが架橋部位になり、結晶を構成するPCLオリゴユニットが架橋に関与しないためと思われる。Fig. 3に -10°C での等温保持時間を変化させたときの ΔH_m の変化を示す。架橋体は結晶化速度および結晶化度の低下が認められるが、架橋前の重付加体の結晶化挙動を反映しており、架橋構造が導入されることによる構造不規則性の増加が劇的な結晶性の変化をもたらさないことを示している。これはエラストマーの結晶性が重付加体の構成単位であるオリゴユニットの性状を正確に反映することを示唆しており、オリゴユニットの \bar{n} および \bar{M}_w/\bar{M}_n を制御することにより、エラストマーの結晶化挙動を比較的正確に制御できることを示唆している。

3.2 機械的特性

エラストマーの一般性状は、エラストマーとしてバランスのとれた値を示している (Table 1)。Fig. 4に応力-ひずみ曲線を示す。300%付近より応力の立ち上がりが見られ、明確な伸長結晶化挙動が観察される。破断時の応力は補強充填剤を含まない純ゴム過酸化物架橋体としては高水準の値である20 MPa以上を示した。NRとの比較からも、より高い強度を容易に得ることができていることが明らかである。Fig. 5に伸長時におけるWAXDプロファイルを示す。伸長率200%以下では非晶性を示すハローのみが観察されるのに対し、伸長率250%より回折ピークが観察され、伸長率の増大とともに強度

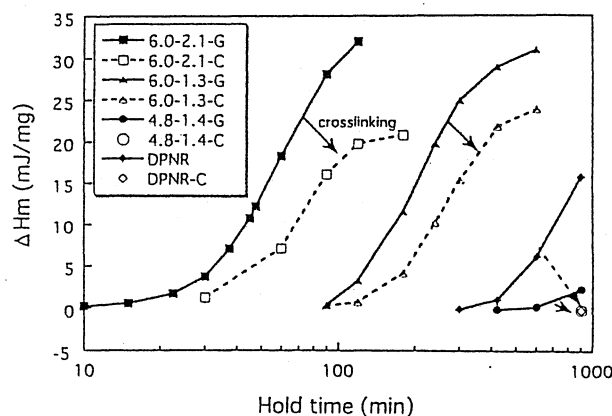


Fig. 3. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for PCL polyaddition products and crosslinked elastomers.

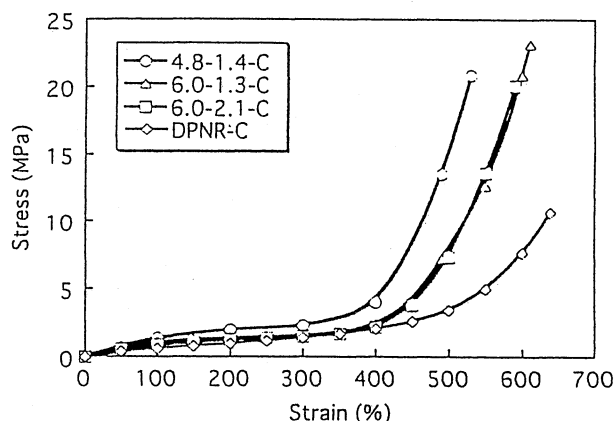


Fig. 4. Stress-strain curves for PCL oligonit elastomers.

も増大する。また、このとき観察されるプロファイルはPCLホモポリマーの回折プロファイルと一致することから、伸長により生成する結晶はイソシアネートに由来するウレタンセグメントの結晶ではなく、PCLオリゴユニットに由来する結晶であると考えられる。

3.3 動的粘弾性

Fig. 6に動的粘弾性測定における貯蔵弾性率(E')および損失弾性率/貯蔵弾性率比($\tan \delta$)の温度依存性を示す。PCLオリゴユニットの \bar{M}_w/\bar{M}_n の狭い6.0-1.3-Cはガラス転移終了後の約 -10°C からプラトー域が観察され、軟化が始まる約 200°C 付近までほぼフラットな E' を示すのに対し、 \bar{M}_w/\bar{M}_n の広い6.0-2.1-Cでは 50°C までプラトー域に到達しない。DSCにおける結晶の融解挙動の評価と合わせて考えると、この差は結晶弾性によるものと推察される。すなわち、冷却および昇温時において結晶化温度領域で生成する結晶成分が弾性率を増大させたと考えられる。この現象はcold hardeningと呼ばれ低温特性に悪影響を及ぼす。したがってエラストマーとして安定に使用するためには、連鎖分布を狭くす

白坂・橋目・遠藤・井上・岡本

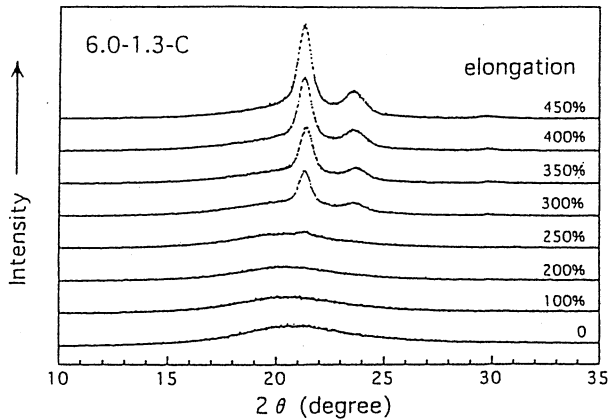


Fig. 5. WAXD profiles for PCL oligounit elastomer at various elongations.

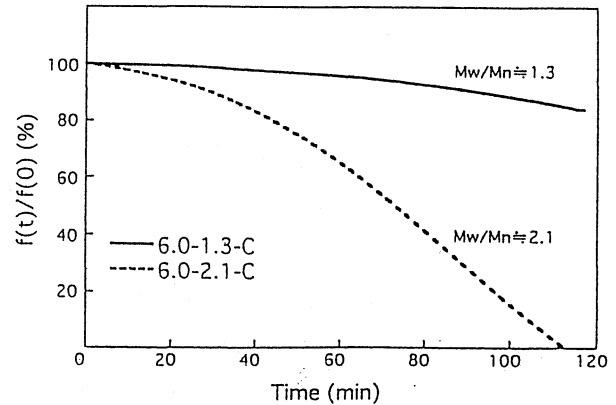


Fig. 7. Stress relaxation of PCL oligounit elastomers at -5°C under 50% extension.

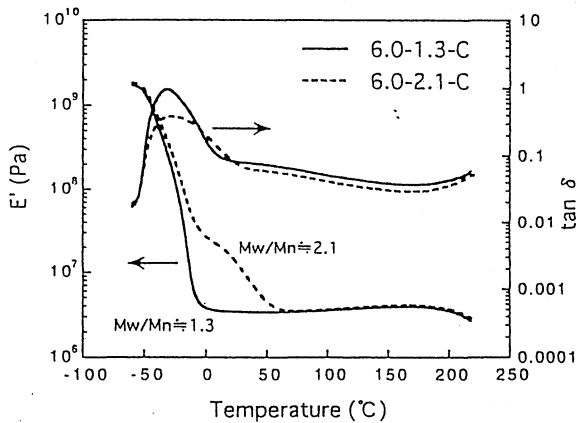


Fig. 6. Temperature dependence of E' and $\tan \delta$ for PCL oligounit elastomers.

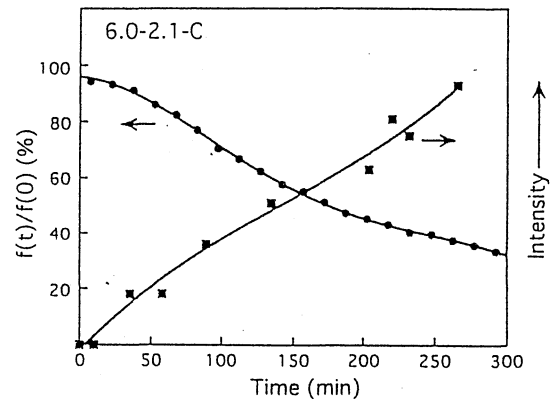


Fig. 8. Plots of stress relaxation and WAXD intensity for PCL oligounit elastomer at 23°C under 100% extension.

ることが有効である。連鎖分布の狭い 6.0-1.3-C は 0°C から 100°C までの温度領域において E' 3.3~3.5 MPa, $\tan \delta$ 0.1~0.05 であり, 良好なゴム状弾性体としての挙動を示した。

3.4 応力緩和

結晶化による応力緩和は天然ゴムにおいて研究されており⁹⁾ エントロピー弾性の消失および自発伸長⁴⁾ によるものとされている。Fig. 7 に -5°C , 50% 伸長における応力緩和挙動を示す。 \bar{M}_w/\bar{M}_n の広いものは急激な応力緩和を示したが, \bar{M}_w/\bar{M}_n を狭くすることにより応力を保持していることがわかる。

Fig. 8 に 23°C , 100% 伸長における応力緩和と WAXD による回折強度との関係を示す。応力が緩和するに従い回折強度が増大していることから, 結晶化によるエントロピー弾性の消失が応力の緩和に起因するものと考えらる。結晶化による応力緩和は, 伸長率および最適な結晶化温度によって加速されることが報告されている。

得られた結果を総合すると, 連鎖分布を狭くしたオリ

ゴユニット型弾性高分子鎖は, 50% 以下の実用的な伸長領域においては自発的結晶化を緩和し, エントロピー弾性を維持する性質を有しているものと考えられる。すなわち, 平均連鎖数および連鎖分布を制御した高結晶性オリゴユニットを用いる分子設計は, 立体特異性重合あるいは交互共重合などのモノマー連鎖を配列制御する従来の合成ゴムの設計と異なる設計概念によるものであり, 伸長時の結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスをとる新たな有効な手法といえる。

4 結 論

高結晶性オリゴユニットである PCL オリゴマーをかさ高い MDI で連結することにより得られる重付加体を過酸化物で架橋してなるエラストマーは, 優れた伸長結晶性を示した。オリゴユニットの \bar{M}_w/\bar{M}_n を狭くすることにより, エントロピー弾性体として使用できる温度領域が広がることが明らかとなった。以上より, 連鎖分布を狭くした上で平均連鎖数を制御することにより, 優れた伸長結晶性と良好なエントロピー弾性とを両立させる

高結晶性オリゴユニットを構成単位とするエラストマーの合成と性質

エラストマーの設計が可能となった。得られたエラストマーは補強剤を添加しない純ゴム過酸化物架橋系においても 20 MPa 以上の強度を示した。

これは高性能エラストマーの合成へ、以前に報告した高結晶性オリゴユニットを構成単位とする分子設計を応用したもので、実用的な高性能エラストマーを得るための新たな分子設計法として大いに注目されるものである。

文 献

- 1) G. Nata, *Rubber & Plastic Age*, 38, 495 (1957).
- 2) J. Furukawa, E. Kobayashi, and Y. Iseda, *Polym. J.*, 2, 155 (1970).
- 3) J. Furukawa, R. Hirai, and M. Nakaniwa, *J. Polym. Sci.*, B7, 671 (1969).
- 4) W. H. Smith and C. P. Saylor, *Rubber Chem. Technol.*, 12, 18 (1939).
- 5) 白坂 仁, 橋目淳生, 遠藤敏郎, 尾之内千夫, 井上眞一, 岡本 弘, *高分子論文集*, 55, 21 (1998).
- 6) 渡辺正治, 三保卓也, 藤井龍美, 特公平 6-5625.
- 7) K. Kamide and K. Yamaguchi, *Makromol. Chem.*, 162, 205 (1972).
- 8) D. E. Robelt and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1091 (1960).
- 9) A. V. Tobolsky and G. M. Brown, *J. Polym. Sci.*, 17, 547 (1955).

Synthesis and Properties of Elastomer Containing Highly Crystalline Oligounits

Hitoshi SHIRASAKA*¹, Atsuo HASHIME*¹, Toshio ENDO*², Shin-ichi INOUE*³, and Hiroshi OKAMOTO*³

*¹Hokushin Corporation (2-3-6 Shitte, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0003 Japan)

*²Daicel Chemical Industries, Ltd. (2-1-4 Higashisakae, Ohtake, Hiroshima, 739-0695 Japan)

*³Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yagusa-cho, Toyota, Aichi, 470-0392 Japan)

Polyaddition of well-defined poly(ϵ -caprolactone) (PCL) oligomers, with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) gave oligounit elastomers which was crosslinked with a peroxide. The effect of average number and distribution of oligounits on crystallization behavior of oligounit elastomers was studied by DSC, WAXD, and stress relaxation at a constant extension. The crystallinity of the oligounit elastomers decreased not only with decreasing average unit number (\bar{n}) but also with narrowing a molecular weight distribution (\bar{M}_w/\bar{M}_n) of oligomers. The elastomer designed here, showed good strain-induced crystallization behavior and less stress decay.

KEY WORDS Poly(ϵ -caprolactone) / Oligomer / Oligounit / Molecular Weight Distribution / Crystallinity / Elastomer /

(Received September 2, 1998; Accepted October 12, 1998)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 56(1), 18—23 (1999)]

連鎖分布の規制された PTMG から得られるポリウレタンの諸特性

白坂 仁・山下恵美・稲垣忠弘
井上眞一・岡本 弘

ELASTOMERIC PROPERTIES OF POLYURETHANE PREPARED FROM PTMG REGULATED MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION

Hitoshi SHIRASAKA, Megumi YAMASHITA, and Tadahiro INAGAKI (Hokushin Corporation, 2-3-6 Shitte, Tsurumi, Yokohama, 230-0003, Japan), Shin-ichi INOUE and Hiroshi OKAMOTO (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (1247 Yachigusa, Yagusa, Toyota, Aichi, 470-0392, Japan)

Linear polyurethane was prepared from a well-defined poly (oxytetramethylene) glycol (PTMG), with oligomers having a various molecular weight distribution (MWD), and a reacted 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI). These linear polyurethanes were crosslinked with a peroxide to produce polyurethane elastomers. The effect of average number of repeating unit (\bar{n}) and MWD of PTMG on crystallization behavior for polyurethane elastomer was studied by DSC, WAXD, and stress relaxation. The crystallinity of the polyurethane elastomers was reduced not only by decreasing \bar{n} but also by narrowing MWD of the PTMG. The polyurethane elastomer designed here, showed good strain-induced crystallization behavior and less stress decay.

(Received on October 1, 1998)

Key Word : Poly(oxytetramethylene)glycol, Oligomer, Molecular weight distribution, Crystallinity, Elastomer, Stress relaxation, Strain-induced crystallization, Polyurethane

1. 緒 言

ポリウレタンはイソシアナートの活性の高さと、副生成物を発生しない重付加反応の特徴から、異種材料との複合化あるいは特性と機能とを両立させるためのエラストマー設計において重要である。エラストマーとしての特徴は高次構造に由来するところが多い。物理的あるいは化学的架橋点および補強充てん剤としての機能も果たすハードセグメントとエントロピー弾性を担うソフトセグメントとが独立に設計可能であることがポリウレタンの魅力ともいえる。セグメント構造は物

性に大きな影響を与えることが、ハードセグメントおよびソフトセグメントの長さ・分布が及ぼすマイクロ相分離構造と力学物性との関係から明らかになっている^{1,2)}。タイヤに代表される一般的なゴム材料でのソフトセグメントは架橋点間のゴム分子に相当し、架橋前の生ゴムと組成的には同一のものである。両末端に反応性官能基を有するオリゴマーは理想網目のモデルとして研究に多く使用されてきた^{3,4)}。しかしながら、架橋点間を構成する分子を単一繰り返し単位からなる連鎖で構成した場合、実用的なエラストマーとしてバランスがとれるのはまれである。ポリウレタンが卓越

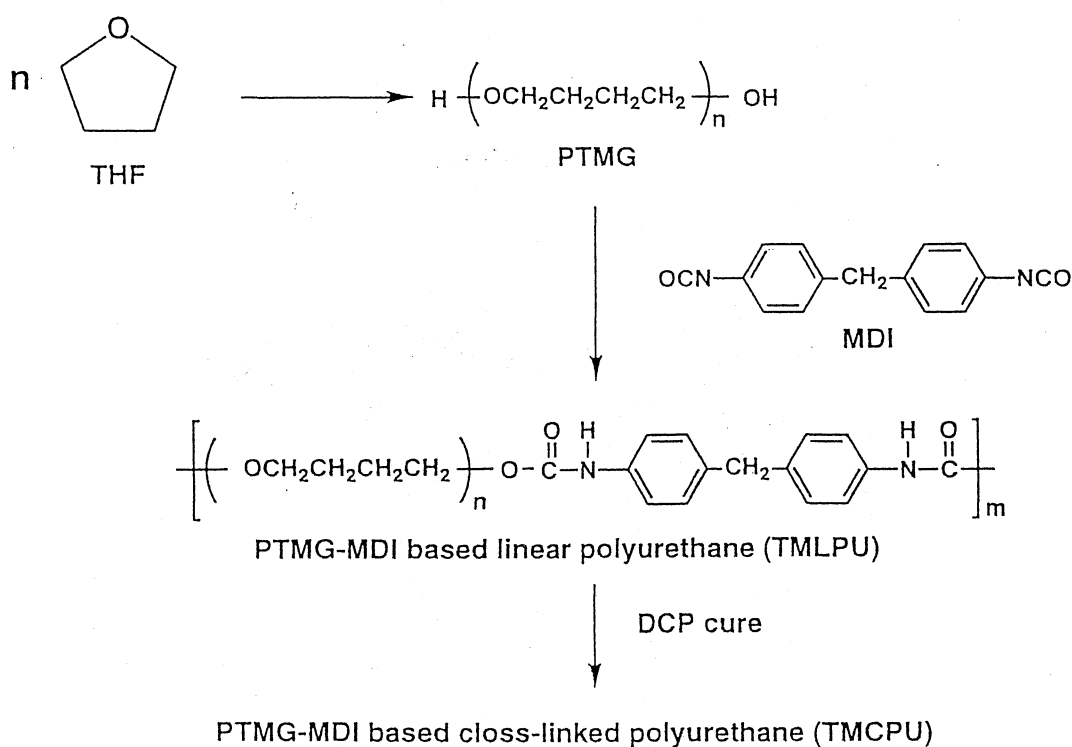
した機械特性を示す理由に、マイクロ凝集構造に起因するハードセグメントの補強効果が挙げられる。この種のポリウレタンはハードセグメントによりソフトセグメントの両末端が固定されるため、高結晶性を示すポリオールを使用することができる。しかし、マイクロ凝集構造を形成しない合成ゴムではソフトセグメントの結晶性は、エラストマー自身の結晶性に大きく影響する。ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG)はガラス転移点が低く、ゴム弾性に富み強度が高いため、ポリウレタンを始め、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミドなどの高性能相分離型エラストマーのソフトセグメントとして、一般的に用いられるオリゴマーである。PTMG系エラストマーが高強度を示すのはPTMGが適度の結晶性を有するためである。しかしながら、結晶性の高いポリオールを用いる分子設計ではCold hardening⁵⁾(低温硬化現象)に留意する必要がある。末端架橋型PTMGネットワークの結晶化⁶⁾が研究されているように、エラストマーのソフトセグメントとしてPTMGを用いる場合には適切な分子設計が必要である。Cold hardeningに対する有効な解決策として、異種モノマーとの共重合による結晶性の抑制⁷⁾などがあるが、これは結

晶性ポリオールの特性を生かした分子設計に限界があることを示している。すなわち、破断や摩耗などの過度の変形状態である高伸長時にのみ結晶化し、通常の使用環境では安定なエントロピー弾性体として振る舞う微妙な結晶性の制御は困難であった。著者らはオリゴマーを構成する連鎖に着目し、すでに高結晶性を示すポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)と4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)とからなるポリウレタンにおいて、 ϵ -カプロラクトンの平均連鎖数およびPCLの分子量分布によってポリウレタン分子鎖全体の結晶性を制御できることを示した^{8,9)}。これは連鎖分布の規制が高性能あるいは高機能ポリウレタンの分子設計において有効であることを示唆したものである。本研究では、連鎖分布の規制されたPTMGから得られるポリウレタンの結晶性と諸特性との関連について、PTMGの連鎖分布が及ぼす影響を検討した結果を報告する。

2. 実験

2.1 原料・試薬

オリゴマーとして保土谷化学工業(株)より提供を受けた分子量分布の異なるポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG)を用いた。鎖長延長



Scheme 1

剤としてMDI(日本ポリウレタン(株)製ミリオネートMT)を、架橋剤としてジクミルパーオキサイド(パークミルD:日本油脂(株)製)を市販品のまま用いた。天然ゴムは市販の脱たんぱく天然ゴム(DPNR)を用いた。

2.2 線状ポリウレタンの合成

PTMGの水酸基に対し等モルのイソシアナート基に相当するMDIを反応させ、PTMG-MDI線状ポリウレタン(PTMG-MDI based linear polyurethane: TMLPU)を得た。詳細は既報に準じて行った⁸⁾。

2.3 架橋エラストマーの合成

TMLPUの100重量部に対し2重量部のジクミルパーオキサイドをオープンロールにて練り込んだのち、160℃に加温した金型で20分間プレス成形を行い、架橋エラストマー(PTMG-MDI based cross-linked polyurethane: TMCPU)を得た(Scheme 1)。サンプルの名称は平均連鎖数(\bar{n})-PTMG分子量分布(\bar{M}_w/\bar{M}_n)-架橋有無(線状:L/架橋体:C)の順に記した。

2.4 GPC測定

東ソー製GPC SC 8010により、東ソー製TSKgel G 5000 HXLカラム1本およびGMHXLカラム2本を直列につないで測定した。溶離液にはTHFを使用し、流量1.0 ml/min、カラム温度40℃で示差屈折計により測定を行った。

2.5 DSC測定

セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム

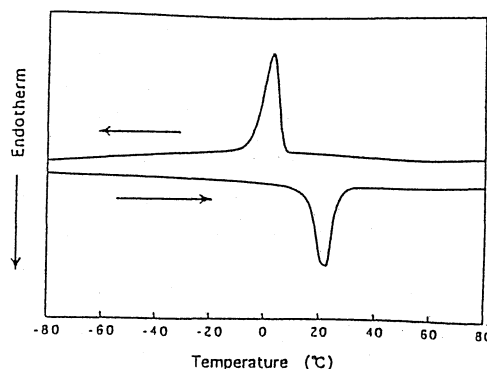


Fig. 1 DSC curves for PTMG ($\bar{M}_n=1422$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n=1.48$).

(EXSTRA 6000 DSC 6200)を用い、試料重量10 mg, 昇温速度10℃/min, 窒素雰囲気下で熱的特性(ガラス転移点(T_g), 融点(T_m)および融解熱(ΔH_m))を測定した。まず、室温から100℃まで昇温させたのち-100℃まで温度を下げ、次いで100℃まで昇温させた。 T_g , T_m および ΔH_m は2度目の昇温時のサーモグラムを用い決定した。等温結晶化は、冷却途中に設定温度(-20℃)で所定時間保持するステップを挿入することにより測定を行った。

2.6 引張試験

(株)オリエンテック製の万能試験機(テンシロンRTC-1225 A)を用いて、23℃, 引張速度500 mm/minで行った。試験片は厚さ1 mm, 幅3 mm, 内径30 mmのリング片を用い、外径3 mmのプーリーに取り付けた。

Table 1 Properties of PTMG and TMLPU

Sample	PTMG					TMLPU			
	$\bar{M}_n^a)$	$\bar{n}^b)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$T_m^d)$ (°C)	$\Delta H_m^{d,e)}$ (mJ/mg)	$\bar{M}_n^c)$ ($\times 10^{-5}$)	$\bar{M}_w/\bar{M}_n^c)$	$T_g^d)$ (°C)	NHCOO ^{f)} (mmol/g)
17-1.5	1230	16.8	1.53	21.7	71.6	1.22	1.97	-57.9	1.35
20-1.5	1422	19.5	1.48	22.7	70.2	1.33	1.86	-61.7	1.20
20-1.9	1426	19.5	1.94	22.9	70.8	1.31	1.84	-63.0	1.19
20-2.3	1432	19.6	2.33	22.4	69.7	1.43	1.99	-63.7	1.19
23-1.6	1660	22.8	1.59	23.9	74.7	1.65	2.01	-67.2	1.06

a) Calculated from the hydroxyl value by titration.

b) Average number of repeating unit in PTMG.

c) Estimated by GPC on the basis of calibration with standard polystyrene.

d) Measured by DSC from -100℃ to 100℃ at a heating of 10℃/min.

e) Heat of fusion.

f) Calculated urethane (-NHCOO-) content in TMLPU.

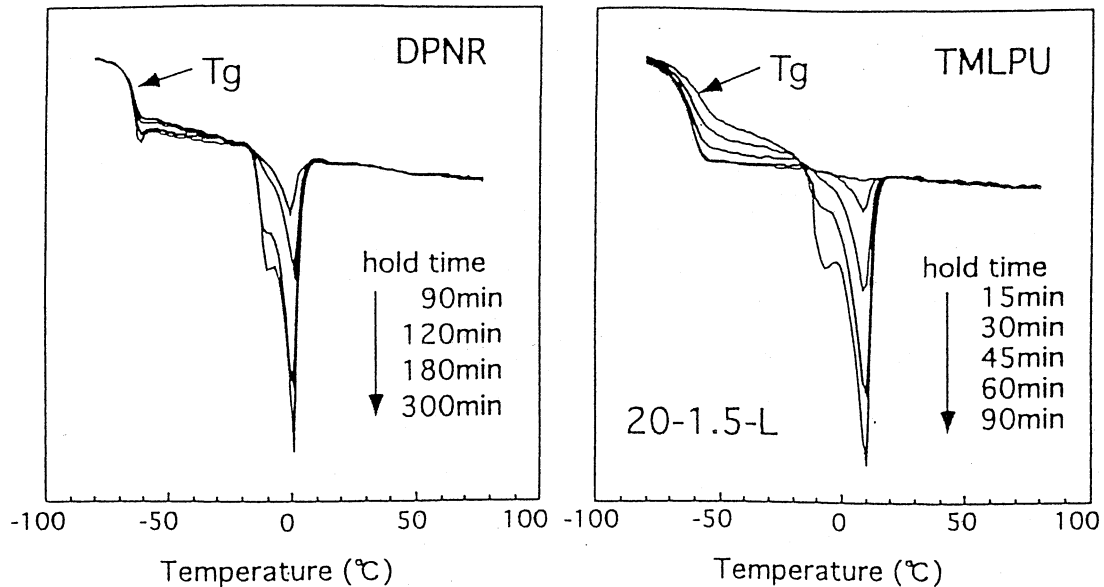


Fig. 2 DSC curves after various hold time at -20°C .

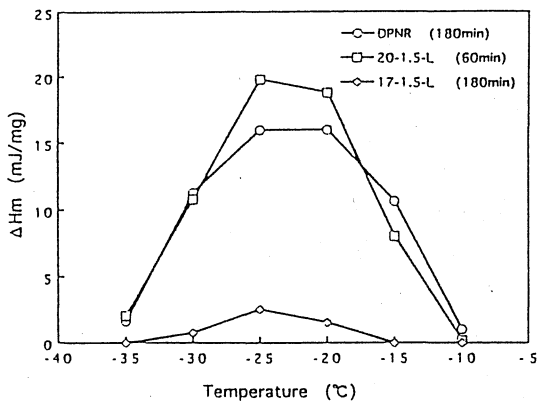


Fig. 3 Relations between ΔH_m and hold temperature for TMLPU at a constant time.

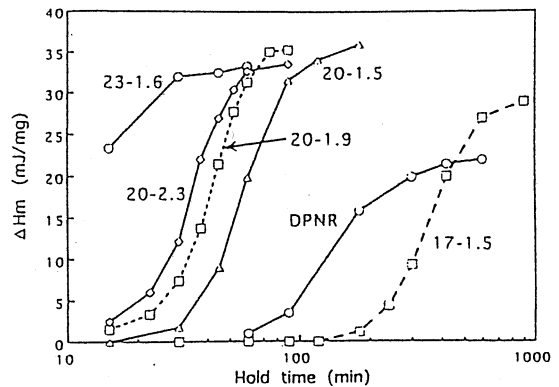


Fig. 4 Relations between ΔH_m and hold time at -20°C for TMLPU.

2.7 X線回折測定

ゴニオメーターによるX線回折装置(RIGAKU RAD-B)を用い, $\text{Cu-K}\alpha$ をX線源として出力40KV, 100mAで $10\sim 35^{\circ}$ の範囲を $4^{\circ}/\text{min}$ の速度で測定を行った.

2.8 動的粘弾性測定

㈱オリエンテック製レオバイブロン(DDV-01FP)を用い, 測定周波数10Hz, -40°C から 40°C の範囲を昇温速度 0.5°C , 1°C および $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した.

2.9 応力緩和試験

セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム(EXSTRA 6000 DMS 6100)を用いた. 測定は幅

5mm, 厚さ1mmに調製した試料を初期長8mmでとりつけ, 所定の倍率に伸長させたのち, 昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で室温から 50°C まで昇温させた. その後, 所定温度まで温度を下げ, その温度に保持し応力の経時変化を測定した. 所定温度に達したときの応力を初期応力 $f(0)$, t 時間後の応力を $f(t)$ とし応力保持率 $f(t)/f(0)$ を求めた.

3. 結果および考察

3.1 熱的性質

Fig. 1に平均連鎖数約20($\bar{M}_n=1422$)のPTMGにおけるDSC曲線を示す. 降温過程では結晶化による発熱ピークが, 昇温過程では融解

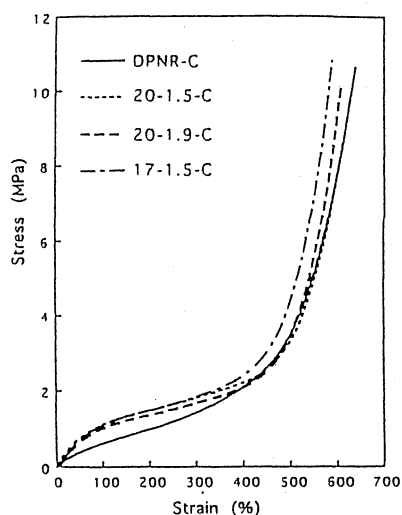


Fig. 5 Stress-strain curves of TMCPU.

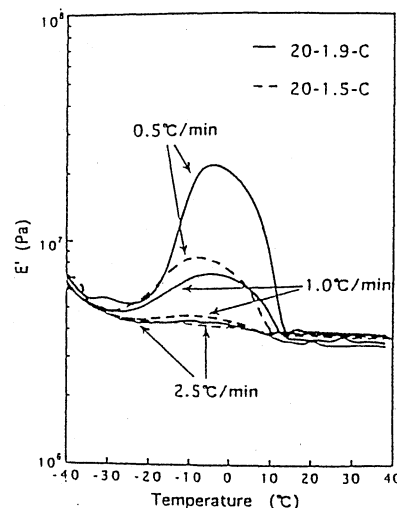
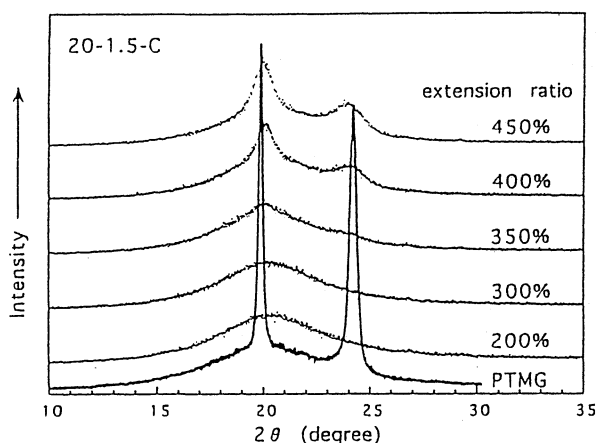
Fig. 7 Crystallization behavior of TMCPU from E' at various heating rate.

Fig. 6 WAXD profiles for TMCPU at various extension ratio.

による吸熱ピークが観察される。このとき観察される融解熱とPTMGの結晶融解熱 ($12.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)¹⁰⁾ とから結晶化度を算出すると、約40%であった。Table 1に用いたPTMGおよび合成したTMLPUの性状を示す。PTMGでは平均連鎖数が増大すると融点は若干の上昇を示す。平均連鎖数が同じで分子量分布が異なっても、融解熱には大きな違いは観察されない。TMLPUではPTMGの平均連鎖数が減少するにしたがい、ガラス転移点は上昇する。これは運動性を妨げるMDI由来のウレタンセグメントが増加するためと考えられる。平均連鎖数が同じでも、分子量分布が増大するにしたがい、ガラス転移点は若干低下する傾向が観察された。

Fig. 2にTMLPUおよびDPNRのDSCによる -20°C における等温結晶化後の融解挙動を示す。等温保持時間が増大するにしたがい、融解熱が増大し、結晶化が進行していることがわかる。両者ともに高温側に主ピークがあり、結晶化度の増大によって主ピーク温度はほとんど変化しないのに対し、低温側のピークは総融解熱の増加すなわち結晶化度の増大とともに高温側にシフトする様子が観察される。一方、結晶化の進行にともなうガラス転移域の変化は大きく異なっている。DPNRは結晶化がほぼ飽和していてもガラス転移域の変化が少ないのに対し、TMLPUでは転移終了温度が不明瞭になり、高温側にシフトしている。このことからDPNRは相分離的な結晶化挙動をとり、TMLPUは相混合的な結晶化挙動をとるものと考えられる。Fig. 3に融解熱と結晶化温度との関係を示す。TMLPUの結晶化速度が最大になる温度は約 -25°C に観測され、DPNRとほぼ同様の傾向を示した。この温度は今回の範囲内では平均連鎖数および分子量分布にはあまり依存しない。一方、平均連鎖数が20から17に減少しただけで、結晶性は大幅に低下している様子が観察される。それぞれの原料として用いたPTMGの融点および融解熱の差からは予測し難い現象である。Fig. 4にTMLPUの融解熱と保持時間との関係を示す。平均連鎖数が増大すると結晶化速度は増加する。また平均連鎖数がほぼ同じ場合、分子量分布が狭いほど結晶化速度

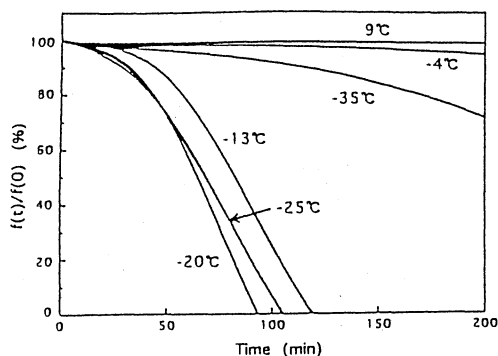


Fig. 8 Stress relaxation behavior of 50% extended 20-1.5-C at various temperature.

は遅くなることが明らかとなった。DPNR と同様の結晶化挙動が平均連鎖数と分子量分布とを調整することにより、容易に得られることを示唆している。

3.2 機械的性質

Fig. 5 に TMCPU の S-S 曲線を示す。伸長率 300% 以下の低伸長領域では、架橋 DPNR に比べ 1.5~2 倍の応力を示した。これは分子間凝集力の違いと考えられる。伸び率 400% 以上では DPNR と同等の応力の立ち上がりが観察され、良好な伸長結晶性を示した。破断時の応力および伸びも DPNR とほぼ同等であった。

3.3 X線回折

Fig. 6 に 20-1.5-C 系試料について伸長率と WAXD プロファイルとの関係を示す。伸長率 300% までは非晶性を示すハローのみしか観察されないが、400% 以上では明確な回折を示すようになることから応力の立ち上がりは伸長結晶に起因するものと考えられる。また、このプロファイルは PTMG ホモポリマー結晶のプロファイルとほぼ一致することから、伸長により生成する結晶は PTMG の結晶であると考えられる。

3.4 動的粘弾性

Fig. 7 に平均連鎖数が約 20 で分子量分布が異なる TMCPU において、昇温速度を変化させたときの貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。ガラス転移の裾が -30°C にかけて観察されるが、このグラフに記している温度領域は架橋エラストマーにおけるゴム状弾性域であり、本来温度依存性は少ない温度領域である。分子量分布の広いサンプルでは昇温速度が低下するにしたがい、 -20°C から 10°C における E' の上昇が顕著に観察される。これは結晶生成の最適温度領域である -25°C 前後

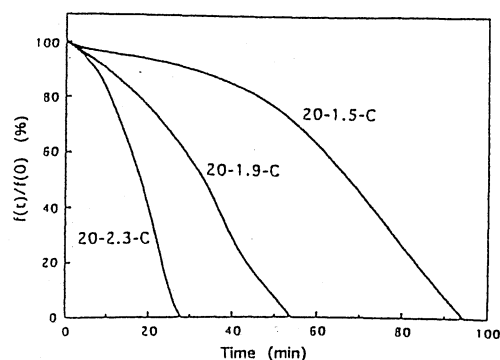


Fig. 9 Stress relaxation behavior of 50% extended TMCPU at -20°C .

を通過するとき生成した結晶が、弾性率を増大させるためと考えられる。この現象は cold hardening と本質的に同じ現象であり、低温で保管されると結晶化を起こしエラストマーとして、機能しなくなることを示している。cold hardening に対する確認試験は定温で行われるケースが多いが、前述のように結晶化には最適な温度領域が存在するため、温度を走査する動的測定法は評価方法として有効である。

3.5 応力緩和

天然ゴムにおける研究では、定伸長下において結晶化に起因する応力緩和が起こること¹¹⁾、配向状態の結晶化が引き続いて起こると試験片の長さが自発的に伸長することが報告されている¹²⁾。Fig. 8 に 50% 伸長させた 20-1.5-C における応力緩和挙動の温度依存性を示す。 -20°C から -25°C 付近に、もっとも応力緩和が進行する温度域が存在する。この温度より低くても高くても応力緩和は緩慢となり、この傾向は Fig. 3 における DSC による TMLPU の結晶化特性とほぼ一致している。これより低温における応力の緩和は高温で一般的に観察される化学緩和ではなく、結晶化によるエントロピー弾性の消失であることが明らかである。Fig. 9 に平均連鎖数がほぼ等しく、分子量分布の異なる PTMG から得られた TMCPU の応力緩和挙動を示す。分子量分布の狭いオリゴマーから得られたエラストマーは長時間にわたって応力を保持しているのに対し、分子量分布の広い系では速やかに応力は緩和した。

以上をまとめると、TMCPU の結晶性は TMLPU の結晶性と対応しており、PTMG の平均連鎖数および分子量分布、すなわち連鎖分布により制御できると考えられる。平均連鎖数を低下

させると結晶性は低下することから、連鎖分布の影響は高分子量成分の結晶性にあると考えられる。すなわち、ソフトセグメントとなる架橋点間を構成する分子の中で、結晶性を有する最大のモノマー連鎖を一定の長さ以下に規制することにより、エラストマー全体の結晶性を抑制できることを示唆している。平均連鎖数が低下した場合はガラス転移点が上昇するため、最小連鎖数の規制も望ましいと思われる。この連鎖分布を規制したエラストマー設計により、通常の負荷環境では安定なエントロピー弾性体として振る舞い、破断にいたる過度な変形下では伸長結晶性を示すことにより、自己補強体として作用する性質を付与できるものと考えられる。

4. 結 論

PTMGをMDIで重付加させたポリウレタンは天然ゴムに近い結晶化挙動をとり、架橋エラストマーは架橋天然ゴムと同等の伸長結晶性を示した。分子量分布を狭くしたうえで平均連鎖数を調整することにより、ソフトセグメントを構成する弾性高分子鎖の結晶性を高度に制御することが可能となり、伸長結晶性と弛緩時の非晶安定性とのバランスを両立させることが可能となった。連鎖分布を規制したオリゴマーはポリウレタンの可能

性を広げる手段として極めて有効であると考えられる。

文 献

- 1) Fu, B., Feger, C., Macknight, W. J., and Schneider, N. S.: *Polymer*, 26, 889(1985)
- 2) Furukawa, M.: *J. Applied Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 50, 199(1992)
- 3) Mark, J. E. and Sullivan, J. L.: *J. Chem. Phys.*, 66, 1006(1977)
- 4) Jong, L. and Stein, R. S.: *Macromolecules*, 24, 2323(1991)
- 5) Hepburn, C.: *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, (1982). p.50
- 6) Takahashi, H., Shibayama, M., Hashimoto, M., and Nomura, S.: *Macromolecules*, 28, 5547(1995)
- 7) Chen, W., Frisch, K. C., Donald, J. K., and Wong, S.: *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, A 29, 567(1992)
- 8) 白坂仁, 橋目淳生, 遠藤敏郎, 尾之内千夫, 井上眞一, 岡本弘: 高分子論文集, 55, 21(1998)
- 9) 白坂仁, 橋目淳生, 遠藤敏郎, 井上眞一, 岡本弘: 高分子論文集, 56, 18(1999)
- 10) Miki, K. and Nakatsuka, R.: *Repts. Progr. Polymer Phys.*, 8, 115(1963)
- 11) Tobolsky, A. V. and Brown, G. M.: *J. Polym. Sci.*, 17, 547(1955)
- 12) Smith, W. H. and Saylor, C. P.: *Rubber Chem. Technol.*, 12, 18(1939)

*

*

*

*

*

Polyurethane Urea Elastomer Having Monodisperse Poly(oxytetramethylene) as a Soft Segment with a Uniform Hard Segment

Hitoshi Shirasaka*

Hokushin Corp., R & D Center, 2-3-6 Shitte, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0003, Japan

Shin-ichi Inoue,* Kiyotsugu Asai, and Hiroshi Okamoto

Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota, Aichi 470-0392, Japan

Received October 26, 1999

Revised Manuscript Received January 27, 2000

Introduction

Poly(oxytetramethylene) glycol (PTMG) in the molecular-weight range from 500 to 4000 is often used as the soft segment of high-performance multiblock-type elastomers such as polyurethanes, polyether-esters, and polyether-amides because of its low glass transition point (T_g), good rubbery elasticity, and high strength. The crystallinity of PTMG provides the high strength of the PTMG elastomers. However, studies on the isothermal crystallization of PTMG network polymers¹ show that a cold crystallization phenomenon (cold hardening) is sometimes observed, which restricts their applications.

In the case of multiblock-type elastomers, segment distribution and composition ratios of monomers are important parameters for control of physical properties. Effects of the chain length and distribution of hard segments on the physical properties of elastomers have been examined by using well-characterized hard segments.²⁻⁵ There have been reports⁶ on the effect of unreacted tolylene diisocyanate (TDI) on the domain structure of a polyurethane urea elastomer consisting of PTMG, TDI, and aromatic diamines. On the other hand, there have been few reports⁷ on physical properties of elastomers having a monodisperse soft segment ($M_w/M_n < 1.1$). In using polydisperse PTMG, with its index from 1.5 to 3.8, the effect of the molecular weight distribution of the soft segment on the polyurethane properties has been examined.⁸

In the present paper, synthesis and properties of an elastomer having monodisperse PTMG unit with uniform hard segment are described. The resulting data clearly showed that the elastomer properties could be controlled by changing the molecular weight distribution of the soft segment and the hard segment distribution.

Experimental Section

Materials. Monodisperse PTMG was prepared by fractionation of commercial PTMG (PTG 1000SN, Hodogaya Chemical Co. Ltd.) according to the literature.⁹ Polydisperse PTMG (Terathane 2000) was obtained from DuPont Chemical Co. Other reagents are commercially available and used as received.

Synthesis of Polyurethane Urea with Unimodal Hard Segment Distribution. PTMG was reacted with an excess of 2,4-TDI (6-fold for PTMG) at 60 °C under argon. After 3 h, unreacted TDI was removed under reduced pressure (0.1 mmHg) at 150 °C. The adduct was kept at 80 °C and added to

4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (MOCA) at 120 °C (isocyanate/amine = 1.05). The mixture was injected to the mold held at 120 °C for 30 min, followed by heating at 100 °C for 24 h. The sample was stood at room temperature for 7 days for measurement of properties.

Measurements. Size exclusion chromatographic (SEC) analysis was carried out using a Tosoh SC8010 apparatus with a refractive index detector using the following conditions: TSKgel G5000HXL and GMHXL ($\times 2$) columns and tetrahydrofuran eluent at a flow rate of 1.0 mL/min. The calibration curves for SEC analysis were obtained using polystyrene standards. As to the 1:2 adduct of PTMG and TDI, the capping with methanol was performed before the measurement. Hardness was measured using a Kobunshi keiki microdurometer with model MD-1. Tensile tests were carried out using a Orientec RTC-1225A with model U-4310 at 23 °C in tension speed of 100 mm/min. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) profiles were recorded at room temperature on a Rigaku RAD-B diffractometer. A sealed X-ray tube generator with a Cu target operated at 40 kV and 100 mA provided the source of X-rays. Intensities were counted in the Bragg angle (2θ) from 10 to 30° at scan rate of 4°/min. Dynamic viscoelasticity was measured using a thermal mechanical analysis system of Seiko EXSTRA 6000/DMS 6300 in a range from -100 to +220 °C at 3 °C/min heating rate. DSC analysis was performed under nitrogen using a Seiko EXSTRA 6000/DSC 6200 apparatus calibrated with an indium reference standard. The measurement was made at a heating rate of 10 °C/min from -100 to 230 °C using 10 mg of the sample.

Results and Discussion

PTMG is synthesized by cationic ring-opening polymerization of tetrahydrofuran. Under appropriate reaction conditions, the polymerization proceeds in a living fashion to give monodisperse polymers. However for synthesizing oligomers with degree of polymerization from 10 to 40, strict control of molecular weight distribution is difficult; several patents show that the lowest value of M_w/M_n with oligomers was about 1.3.^{10,11} The quantitative introduction of a hydroxyl group at both polymer ends is also required for use as soft segments. In this study, therefore, monodisperse PTMG was prepared by fractionation of commercially available PTMG with M_n and M_w/M_n of 1000 and 1.5, respectively, using methanol solutions containing different concentration of urea.⁸ M_n and M_w/M_n of the fractionated PTMG sample, determined by hydroxyl value and SEC, were 2000 and 1.1, respectively.

In the synthesis of polyurethane urea by the conventional method, the addition reaction of free diisocyanate and the chain extender resulted in the formation of the polydisperse hard segment. In this study, the polyurethane urea with uniform hard segment was synthesized according to Scheme 1. The obtained sample (1) had monodisperse soft segment with unimodal hard segmental distribution. For comparison, two samples were synthesized: one (2) having polydisperse PTMG unit ($M_n = 2000$, $M_w/M_n = 2.0$) with unimodal hard segmental distribution and the other (3) having the polydisperse PTMG unit with polydisperse distribution of the hard segment. The latter was obtained by the conventional method (reaction of PTMG and TDI (1:2 feed molar ratio) and subsequent polymerization of the resulting prepolymer with MOCA. Composition (content of soft and hard segments) of 1 was almost the same as that of 2 or 3. The analytical value and physical properties of 1-3 are summarized in Table 1.

Scheme 1

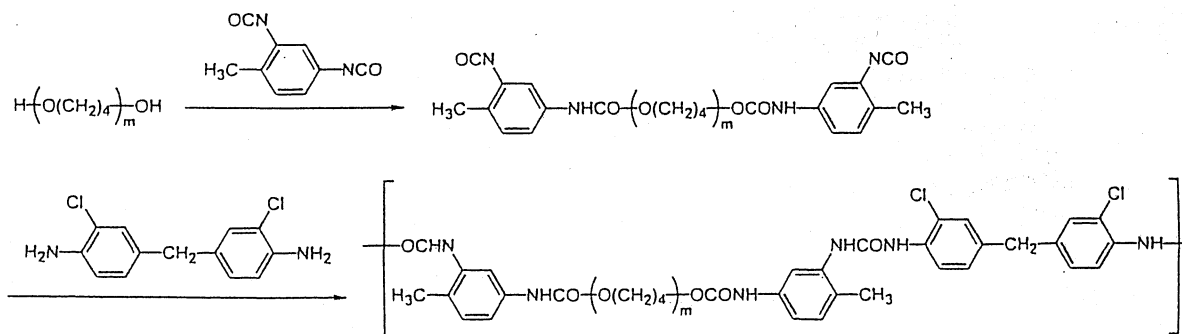


Table 1. Properties of PTMGs, Prepolymers and Elastomers

sample	PTMG		prepolymer			elastomer					
	M_n^a	M_w/M_n^b	NCO (%)	free TDI (%)	M_w/M_n^b	H_s^c (A)	T_b^d (MPa)	E_b^e (%)	T_g^f (°C)	T_m^g (°C)	T_s^h (°C)
1	1989	1.08	3.63	0.07	1.13	68	32.2	460	-60.9		161
2	2036	2.03	3.58	0.08	1.90	72	37.8	490	-67.0	5.3	179
3	2036	2.03	3.58	1.11	1.91	81	44.7	510	-71.5	5.8	190

^a Calculated from the hydroxyl value by titration. ^b Determined by SEC on the basis of calibration with standard polystyrene. ^c Hardness, measured by a microdurometer. ^d Tensile strength at break. ^e Elongation at break. ^f Glass transition temperature, determined by DSC. ^g Melting point of soft segment, determined by DSC. ^h Softening temperature, determined by DMS (as half of the E' value at 20 °C).

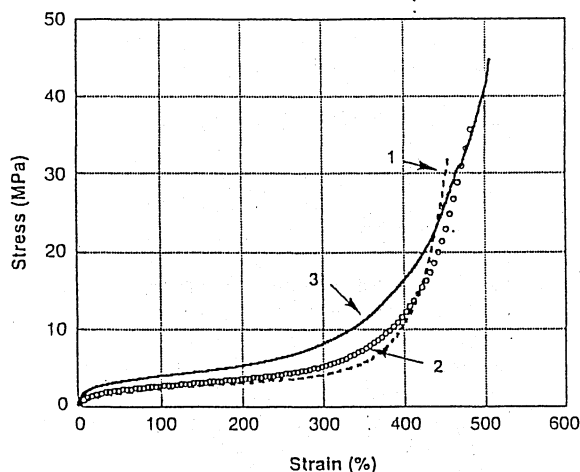


Figure 1. Stress-strain curves of elastomers 1-3.

Hardness strongly depended on the microstructure; the hardness of 1, where the hard segment was separated by the soft segment, was the smallest. Figure 1 shows stress-strain curves of elastomers 1-3. For 3, the initial stress rose sharply, whereas for 1 the initial stress increased the most slowly. In all the samples, a great increase of the stress is observed above 300%, indicating a rubberlike elasticity due to strain-induced crystallization of the soft segment. The order of the ultimate elongation was on the order of $1 < 2 < 3$. These data imply that the microstructure of the polyurethane urea affected the static mechanical properties.

Figure 2 shows WAXD spectra of 1 with different elongation rates. There were no peaks at less than 200% of the elongation rate, and two peaks were clearly observed at more than 300%, which agrees with those of PTMG. These data indicate that the crystallite formed by elongation was that of PTMG segment.

Storage modulus E' and dissipation factor $\tan \delta$, as a function of temperature, are shown in Figure 3. As to the storage modulus, 1 had no shoulder around 0 °C, whereas there was a shoulder in 2 and 3. In the DSC charts of the present elastomers (Figure 4), an endo-

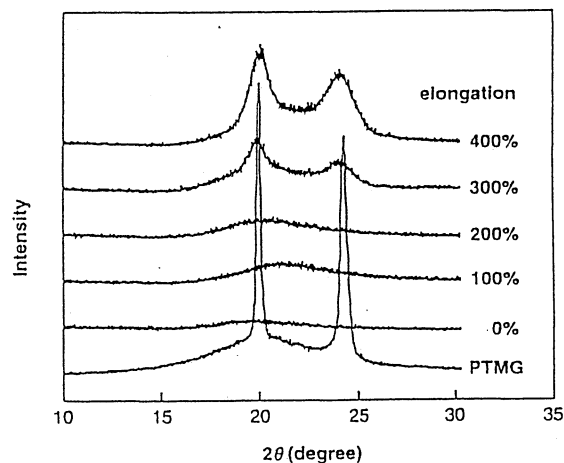
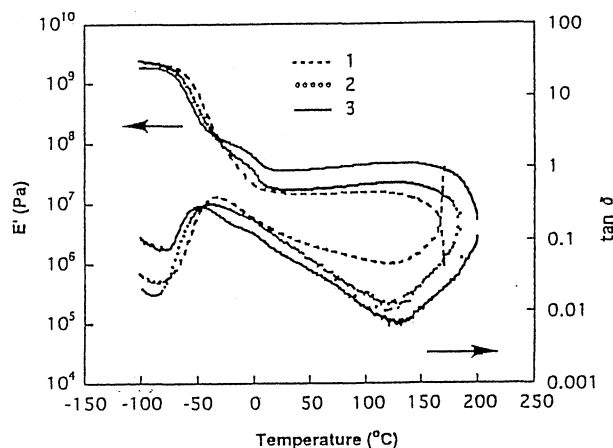


Figure 2. WAXD profiles of 1 at different elongation rate.

Figure 3. Temperature vs storage modulus (E') and $\tan \delta$ for elastomers 1-3.

thermic peak was observed at ca. 5 °C in 2 and 3. These data indicate that PTMG of 2 and 3 became crystallized at the low temperature (cold hardening), and hence, 2 and 3 cannot act as elastomers below the melting point. On the other hand 1 had no melting point at such a

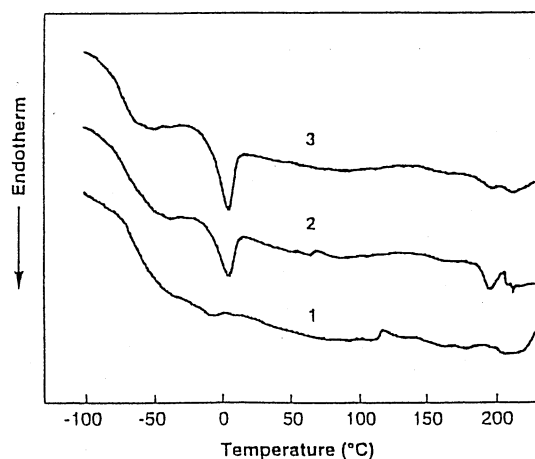


Figure 4. DSC curves of elastomers 1-3.

temperature, maintaining good elasticity at a wide range of temperatures. From these data, it was found that elastic properties at low temperature were improved by introduction of the monodisperse soft segment.

The storage modulus of 1 at room temperature was the lowest, the tendency of which agrees with that of the hardness and initial stress of S-S measurement. The apparent softening temperature at the high-temperature region was on the order of $1 < 2 < 3$. This is probably due to the strong aggregation of the polydisperse hard segment in 3.

In the case of polyurethanes and polyurethane ureas having crystalline soft segments, their crystallinity is reduced by extending the chain length of the hard segments. This means that a large amount of the hard segments is required, resulting in the increase of hardness and modulus. Natural rubbers show excellent properties such as high extensibility and mechanical

strength, despite the elastomer having low hardness. In the polyurethane derivatives, especially with low hardness, it is often difficult to provide both properties with elasticity at low temperature and good mechanical strength. On the other hand, the present polyurethane urea (1) having a monodisperse PTMG unit with a uniform hard segment has both functions, suggesting that the control of soft and hard segmental dispersity is very important for physical and mechanical properties.

In conclusion, polyurethane urea having the monodisperse soft segment with a uniform hard segment was synthesized and characterized. Elastic properties, especially at low temperature, can be controlled by changing the dispersity of soft and hard segments. The present data are expected to provide a new concept for synthetic design of high-performance elastomers.

References and Notes

- (1) Takahashi, H.; Shibayama, M.; Hashimoto, M.; Nomura, S. *Macromolecules* 1995, 28, 5547.
- (2) Fu, B.; Feger, C.; Macknight, W. J.; Schneider, N. S. *Polymer* 1985, 26, 889.
- (3) Fu, B.; Feger, C.; Macknight, W. J. *Rubber Chem. Technol.* 1986, 59, 896.
- (4) Qin, Z. Y.; Macosko, C. W.; Wellinghoff, S. T. *Macromolecules* 1985, 18, 553.
- (5) Furukawa, M.; Komiya, M.; Yokoyama, T. *Angew. Macromol. Chem.* 1996, 240, 205.
- (6) Musselman, S. G.; Santosusso, T. M.; Sperling, L. H. *Polym. Mater. Sci. Eng.* 1998, 79, 352.
- (7) Eisenbach, C. D. *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* 1985, 26 (2), 7.
- (8) Pechhold, E.; Pruckmayr, G. *Rubber Chem. Technol.* 1982, 54, 76.
- (9) Schmidt, G.; Enkelman, V.; Westphal, U.; Droscher, M.; Wegner, G. *Colloid Polym. Sci.* 1985, 263, 120.
- (10) USP 4510333.
- (11) USP 5053553.

MA9917904

ポリカプロラクトン系ポリウレタンの結晶性に及ぼす連鎖分布の影響

白坂 仁*1・井上 真一*2・岡本 弘*2

(受付 1999 年 11 月 15 日・審査終了 2000 年 1 月 25 日)

要 旨 ポリ ϵ -カプロラクトン (PCL) を 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) で重付加させることにより得られるポリウレタンの結晶性について、カプロラクトンの連鎖分布の影響を検討した。平均分子量がほぼ同じで分子量分布の異なる 2 種類の PCL オリゴマーを合成し、それぞれを MDI で重付加させて得られる単独のポリウレタンと、両者の混合 PCL (50/50) を重付加させることにより得られる PCL ブレンドポリウレタン、およびそれぞれの単独のポリウレタンを混合 (50/50) した重付加体ブレンドポリウレタンの 4 種類のポリウレタンを調製した。これらのポリウレタンの結晶性は連鎖分布が統計的確率をとる場合、オリゴマーの分子量分布 (M_w/M_n) の序列と一致した。連鎖分布が局在化している重付加体ブレンド系は M_w/M_n の広い PCL 単独のポリウレタンとほぼ等しい高結晶性を示した。この結果は、結晶性を決定する制御因子は分子量数千のラクトン連鎖単体だけではなく、連鎖数の大きいラクトン連鎖ユニットが数個連結した分子量数万のマルチユニット構造が寄与していることを示唆している。

1 緒 言

高分子量のポリカプロラクトン (PCL) は代表的な結晶性脂肪族ポリエステルであり、熔融紡糸により実用性のある繊維¹⁾を形成することが可能である。またその融点は約 60~64°C であり、特別な設備を必要としない熱可塑樹脂として医療用ギブスなどに用いられている。一方、分子量数千以下のオリゴマー領域のものはポリウレタンに代表される相分離型エラストマーのソフトセグメントとして用いられ、耐加水分解性、ゴム弾性、強度、耐摩耗性などに優れる原料として工業的に重要な地位を占めている。これらの多くは PCL を非晶体として活用している。カプロラクトン系ポリウレタンの分子構造と結晶性との関係については多くの報告^{2),3)}があり、ソフトセグメントである PCL の分子量と、ジイソシアナートと短鎖ジオール類とから構成されるハードセグメントの鎖長あるいは相対比率との観点から検討されている。

この微妙な結晶性について筆者らはカプロラクトン連鎖における連鎖分布と平均連鎖数とを調整することにより伸長結晶性を有し、かつ自発的な結晶化を制御した天然ゴムを模倣した安定なエラストマーを調製できること

を報告した⁴⁾。

また、このような特性は結晶性ポリエーテルであるポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG) 系ポリウレタンにおいても認められることも報告した⁵⁾。これは連鎖数で数個ないし十数個レベルの結晶性オリゴユニットを構成単位として規則的に構造を乱すことにより、従来の立体特異性重合などの製造技術を用いても非常に困難⁶⁾とされる伸長結晶性と定常時の非晶安定性を両立させた合成ゴムの提供を可能とするものである⁷⁾。この分子設計ではオリゴユニットを連結する連鎖の分布が重要な意味をもつ。

本研究では、連鎖分布が結晶化挙動に及ぼす影響についてさらに知見を得るため、ポリマーブレンドの観点から検討を行った結果を述べる。平均分子量がほぼ同じで分子量分布 (M_w/M_n) の異なる 2 種類の PCL オリゴマーを用い、これらを MDI で重付加させて得られる単独のポリウレタンと、両者の混合オリゴマー (50/50) を MDI で重付加させて得られる PCL ブレンドポリウレタンおよび単独の重付加体を混合 (50/50) した重付加体ブレンドポリウレタンの 4 種類のポリウレタンを調製した。

PCL ブレンドポリウレタンは PCL オリゴマーの M_w/M_n に相応した連鎖分布をもつものに対し、重付加体ブレンドポリウレタンは分子鎖レベルで局在化した連鎖分布をもつと考えられる。連鎖分布様式の異なるこれらのポリウレタンの結晶化挙動を解析することにより、エラス

*1 北辰工業(株) (☎230-0003 横浜市鶴見区尻手 2-3-6)

*2 愛知工業大学応用化学科 (☎470-3092 豊田市八草町八千草 1247)

トマー全体の結晶化挙動が物性に対し、どのような影響を及ぼすかについて検討した。

2 実 験

2.1 試薬

ϵ -カプロラク톤はダイセル化学工業(株)製ブラクセル M を, MDI は保土谷化学(株)製ミリオネート MT を, エチレングリコール (EG), テトラブチルチタネート (TBT) および塩化第 1 スズは関東化学(株)製特級試薬を, ジクミルパーオキサイドは日本油脂(株)製パークミル D をそれぞれ市販品のまま用いた。

2.2 オリゴマーおよびオリゴユニット重付加体の合成

EG を開始剤として ϵ -カプロラク톤を開環付加させ, ヒドロキシル基末端 PCL オリゴマーを得た。 M_w/M_n の狭い系 PCL (N) は塩化第 1 スズを触媒として用い, 広い系 PCL (W) は TBT を用い反応させた。さらにヒドロキシル基に対し等モルのイソシアナート基に相当する MDI を反応させオリゴユニット重付加体 (Linear Polyurethane ; LPU) を得た。詳細は既報⁷⁾ に準じて行った。PCL ブレンド重付加体である LPU (N・W) は, PCL (N) と PCL (W) とを等重量比で混合したオリゴマー PCL (N・W) に対し, 等モルのイソシアナート基に相当する MDI を反応させることにより調製した。LPU ブレンド重付加体である LPU (N+W) は, LPU (N) と LPU (W) とを等重量比でロール混練りしたものをを用いた。

2.3 架橋エラストマーの合成

LPU 100 重量部に対し 2 重量部のジクミルペルオキサイドをオープンロールにて練り込んだのち, 160°C に加温した金型で 20 分間プレス成形を行い, 架橋エラストマー (Crosslinked Polyurethane ; CPU) を得た (Scheme 1)。

2.4 ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定

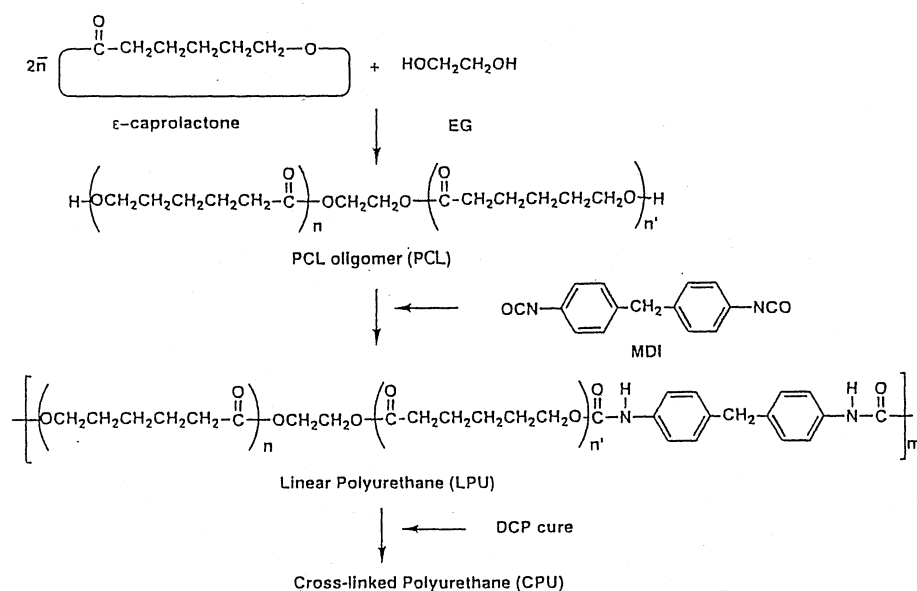
東ソー(株)製 GPC SC 8010 により, 東ソー(株)製 TSKgel G 5000 HXL カラム 1 本および GMHXL カラム 2 本を直列につないで測定した。溶離液は THF を使用し, 流量 1.0 mL/min, カラム温度 40°C で示差屈折計により測定を行った。

2.5 示差走査熱量 (DSC) 測定

熱的特性 (ガラス転移点 (T_g), 融点 (T_m) および融解熱 (ΔH_m)) はセイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム (EXSTRA 6000 DSC 6200) を用いて測定した。測定は試料重量 10 mg, 昇温速度 10°C/min, 窒素雰囲気で行い, 室温から 100°C まで昇温させたのち, -100°C まで温度を下げ, 次いで 100°C まで昇温させた。測定は 2 度目の昇温過程の際に行った。等温結晶化は, 冷却途中に設定温度 (-10°C) で所定時間保持するステップを挿入することにより行った。

2.6 引張試験

(株)オリエンテック製の万能試験機 (テンシロン RTC-1225 A) を用いて, 23°C, 引張速度 500 mm/min および 20 mm/min で行った。試験片は厚さ 1 mm, 幅 3 mm, 内径 30 mm のリング片を用い, 外径 3 mm のプーリー



Scheme 1.

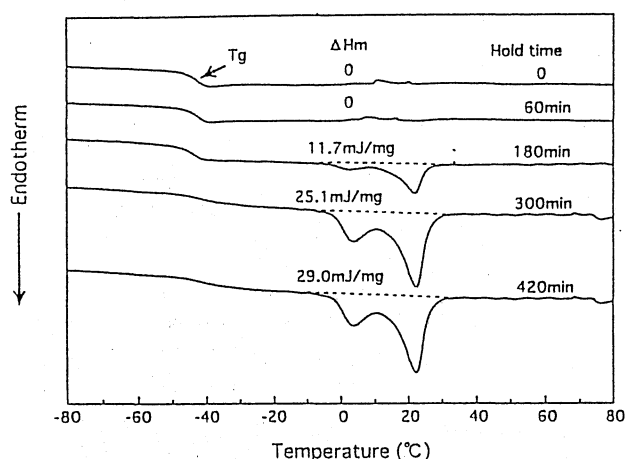
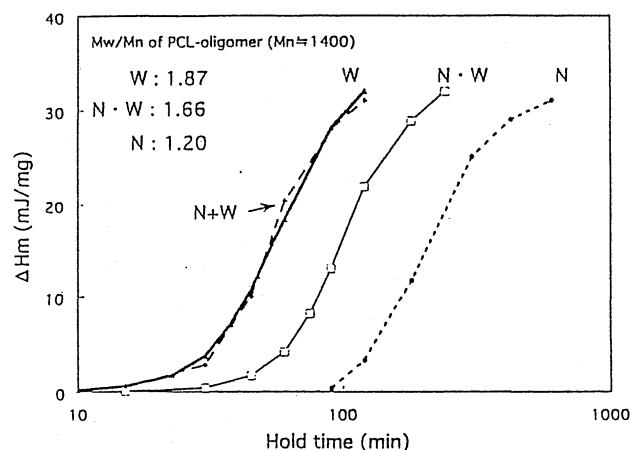
PCL系ポリウレタンの結晶性に及ぼす連鎖分布の影響

Table 1. Properties of PCL oligomers (PCL), linear polyurethanes (LPU) and cross-linked polyurethanes (CPU)

Sample	PCL		LPU		T_g^c ($^{\circ}\text{C}$)	T_g^{c1} ($^{\circ}\text{C}$)	H_s^{d1} (A)	R_b^{e1} (%)	T_b^{f1} (MPa)	E_b^{f1} (%)
	M_n^{a1}	M_w/M_n^{b1}	M_n^{b1} ($\times 10^{-5}$)	M_w/M_n^{b1}						
N	1422	1.20	1.13	1.92	-42	-44	56	76	20.1	580
W	1438	1.87	1.21	1.94	-43	-44	56	77	24.2	620
N·W	—	1.66	1.09	1.96	-43	-44	56	76	21.0	660
N+W	—	—	1.04	2.03	-43	-44	56	76	20.1	640

^{a1} Calculated from the hydroxyl value by titration. ^{b1} Determined by GPC on the basis of calibration with standard polystyrenes. ^{c1} Measured by DSC from -100°C to 100°C at a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. ^{d1} Hardness. ^{e1} Rebound resilience.

^{f1} Tensile strength and elongation at break.

Fig. 1. DSC curves for LPU(N) after holding at -10°C .Fig. 2. Relations between ΔH_m and hold time at -10°C for LPUs.

に取り付けた。

2.7 X線回折測定

ゴニオメーターによるX線回折装置 (RIGAKU RAD-B) を用い、Cu-K α をX線源として出力 40 kV, 100 mA で $10\sim 35^{\circ}$ の範囲を $4^{\circ}/\text{min}$ の速度で測定を行った。

2.8 動的粘弾性測定

セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析システム (EXSTRA 6000 DMS 6300) を用い、測定周波数 10 Hz, -60°C から 60°C の範囲を昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で測定した。

3 結果と考察

3.1 ポリウレタンの合成

Table 1 にオリゴマー (PCL), 重付加体 (LPU) および架橋体 (CPU) の一般性状を示す。PCL (N·W) は単一ピーク形状のGPCクロマトグラムを示したことから、今回調製した試料は連続的な分布をもつ試料 (unimodal) とみなすことができる。ヒドロキシル基末端 PCL オリゴマーと MDI との重付加体である LPU の M_w/M_n

は、オリゴマーの M_w/M_n に関係なく約 2 を示す。これは重付加反応が統計的に行われたことを支持している。また、同一のオリゴマー組成を有する LPU (N·W) および LPU (N+W) は同程度の分子量を示した。したがって、両者の違いはカプロラクトン連鎖の分布様式にある。LPU (N·W) は PCL オリゴマーの M_w/M_n に対応した連鎖分布をもつものに対し、LPU (N+W) は分子鎖レベルで局在化した連鎖分布をもつと考えられる。

3.2 熱的特性

Fig. 1 に -10°C での等温結晶化時間を変化させた LPU (N) の昇温時に観察される DSC 挙動を示す。保持時間 60 分以下では ΔH_m が観測されないことから、ここで観察される ΔH_m は等温保持された条件で生成した結晶量に対応していると考えられる。

Fig. 2 に -10°C での等温保持時間を変化させたときの ΔH_m の変化を示す。すべての試料においてアブラミ型の結晶化が観察される。また飽和に達すると想定される ΔH_m はほぼ等しく、 $40 \text{ mJ}/\text{mg}$ 程度である。この ΔH_m を PCL の結晶融解熱 $15.9 \text{ kJ}/\text{mol}$ から結晶化度を算出する

白坂・井上・岡本

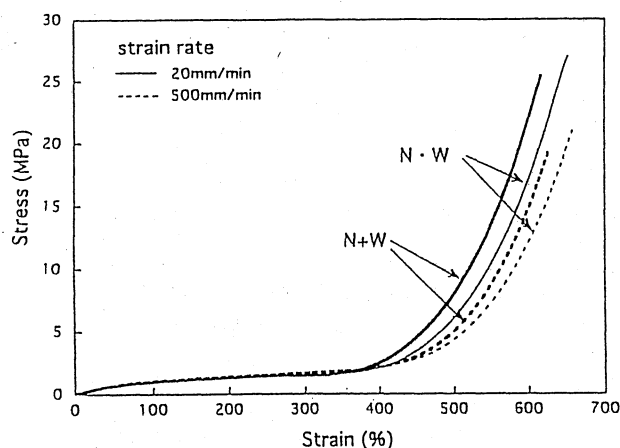


Fig. 3. Stress-Strain curves of CPUs.

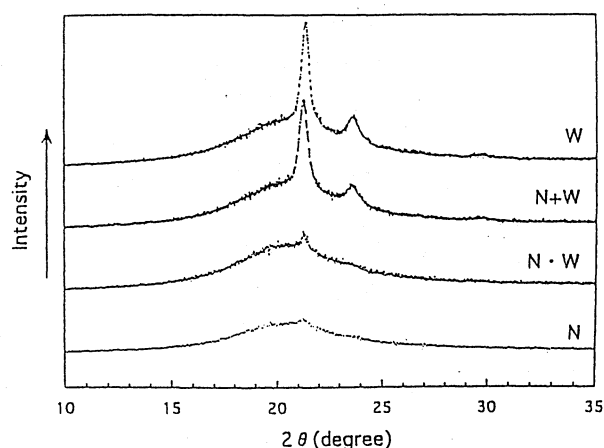


Fig. 4. WAXD profiles of CPUs under 250% elongation.

と30%程度の値となる。この値は天然ゴムにおいて報告^{31,32)}されている27~31%に近い。

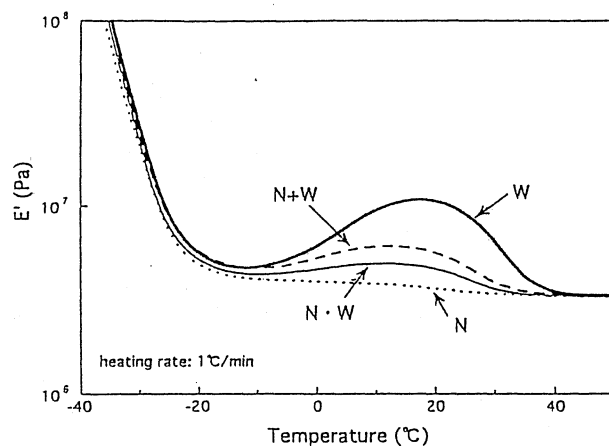
LPU (N·W) は混合オリゴマーの M_w/M_n から想定される LPU (N) と LPU (W) の中間的な挙動を示す。一方、LPU (N+W) は LPU (W) とほぼ同一の挙動を示した。カプロラクトン連鎖のマクロ的な分布が等しいにもかかわらず、LPU (N·W) および LPU (N+W) の両者の挙動は大きく異なる。このことはカプロラクトン長連鎖の存在そのものだけではなく、分子内における長連鎖ユニットの連子の存在がポリウレタン全体の結晶性に対し大きな影響を与えることを示しており、臨界核以上の巨視的結晶に育つ確率に対して重要な役割を担っていると思われる。

また、LPU (W) と PCL (W) との分子量および M_w/M_n から、この連子は分子量数万程度の大きさと推定される。

3.3 機械的特性

エラストマーの一般性状を Table 1 に示す。反発弾性が高く、破断強度および破断伸びが大きいといった架橋天然ゴムの特徴に類似するバランスのとれた値を示している。

Fig. 3 に CPU (N·W) および CPU (N+W) の応力-ひずみ曲線を示す。いずれの試料も300%付近より応力の立ち上がり認められ、明確な伸長結晶化挙動が観察される。破断時の応力は補強充てん剤を含まない純ゴム過氧化物架橋体としては、高水準の値である20 MPa以上を示した。応力の立ち上がりは CPU (N+W) のほうが早い。破断時の強度は CPU (N·W) のほうが優れていた。これは、(N+W) 系のほうが架橋エラストマーの伸長結晶化においても結晶化速度が大きいことを支持している。伸長速度を遅くすると応力の立ち上がりが早くなり、破断強度も増大する傾向が認められる。これ

Fig. 5. Temperature dependence of E' for CPUs.

は結晶化速度が遅ければ延伸過程において、より欠陥が少ない再配列が形成されるためと思われる。

Fig. 4 に250%伸長時におけるWAXDプロファイルを示す。CPU (N·W) は CPU (N) と CPU (W) の中間的な回折強度を示すが、CPU (N+W) は CPU (W) とほぼ等しい。この結果は、Fig. 2 から想定される結晶化速度の傾向と一致する。また、このとき観察されるプロファイルは、PCL ホモポリマーの回折プロファイルと一致することから、伸長により生成する結晶はイソシアナートに由来するウレタンセグメントの結晶ではなく、PCL オリゴユニットに由来する結晶である³¹⁾。

3.4 動的粘弾性

Fig. 5 に比較的遅い昇温速度 (1°C/min) における貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示す。ガラス転移の裾が -20°C にかけて観察されるが、このグラフに記している温度領域は、架橋エラストマーにおけるゴム状弾性域であり、本来、 E' の温度依存性は少ない温度領域で

PCL系ポリウレタンの結晶性に及ぼす連鎖分布の影響

ある。オリゴマーの M_w/M_n が広い試料では、 -10°C から 40°C において E' の上昇が観察される。これは、結晶生成の最適温度領域である -10°C 前後¹⁰⁾ を通過する際に生成した結晶がマイクロ相分離構造をとり、物理的架橋点として作用したためと考えられる。 E' の上昇する割合は CPU (W) > CPU (N・M) > CPU (N) となり、DSC による結晶化傾向の序列と一致した。

Fig. 2 の等温結晶化挙動から想定される結晶化時間より短い時間で結晶化の影響が観察される。 ΔH_m として検出が困難な結晶生成の初期過程を検出する手段として有効である。また、結晶化プロセスの違いも挙げられる。試料をガラス転移点以下の温度から昇温過程を経て行う結晶化、すなわち冷結晶化 (cold crystallization) は、融体から結晶化させる熱結晶化 (hot crystallization) より早く結晶化することが知られている。この弾性率の上昇は cold hardening と本質的に同じであり、低温で長時間保管されると結晶化を起こし、エラストマーとして機能しなくなることを示している。

4 結 論

PCL ブレンドから得られる LPU では統計的連鎖分布から予想される結晶性を示すのに対し、重付加体ブレンドでは、高結晶性を示す連鎖分布の広い PCL から得られるポリウレタンの結晶化挙動に全体が支配された。また架橋エラストマーの伸長結晶化挙動において、PCL ブレンド系に比較し LPU ブレンド系では応力の立ち上

がりが早く観察され、DSC および WAXD による結晶性の序列と一致した。架橋ポリウレタンの結晶化挙動は、前駆体である LPU の結晶性を反映しており、オリゴユニットの平均分散度だけでなくユニット連鎖の分散度に強く影響を受けることが明らかとなった。

この結果は、結晶性を決定する制御因子は分子量数千のラクトン連鎖単体だけではなく、連鎖数の大きいラクトン連鎖ユニットが数個連結した分子量数万のマルチユニット構造が寄与していることを示唆している。

文 献

- 1) 望月政嗣, 繊維学会誌, 49, 67 (1993).
- 2) G. B. Guise and G. C. Smith, *J. Polym. Sci.*, 25, 149 (1980).
- 3) L. Fengkui, H. Jianan, Z. Wei, Z. Xian, X. Mao, L. Xiaolie, M. Dezhu, and K. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 631 (1996).
- 4) 白坂 仁, 橋目淳生, 遠藤敏夫, 井上眞一, 岡本 弘, 高分子論文集, 56, 18 (1999).
- 5) 白坂 仁, 山下恵美, 稲垣忠弘, 井上眞一, 岡本 弘, 日本ゴム協会誌, 72, 123 (1999).
- 6) 古川淳二, ポリマーダイジェスト, 51 (9), 101 (1999).
- 7) 白坂 仁, 橋目淳生, 遠藤敏夫, 尾之内千夫, 井上眞一, 岡本弘, 高分子論文集, 55, 21 (1998).
- 8) D. E. Roberts and L. Mandelkern, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 781 (1955).
- 9) D. E. Roberts and L. Mandelkern, *Rubber Chem. Technol.*, 28, 718 (1955).
- 10) 白坂 仁, 橋目淳生, 井上眞一, 岡本 弘, 高分子学会予稿集, 47, 2958 (1998).

Effect of Crystallization Behavior on Chain Distribution for Poly(ϵ -caprolactone)-based Polyurethanes

Hitoshi SHIRASAKA*¹, Shin-ichi INOUE*², and Hiroshi OKAMOTO*²

*¹Hokushin Corporation (Shitte, Tsurumi-ku, Yokohama, 230-0003 Japan)

*²Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology (Yakusa, Toyota, Aichi, 470-3092 Japan)

Four types polyurethanes were synthesized using PCL oligomers with similar molecular weight and different molecular weight distributions and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) as chain extender: Poly(narrow), Poly(wide), Poly(narrow+wide), and Poly(narrow)+Poly(wide). The crystallization behavior of the polyurethanes was studied by DSC, tensile test, and WAXD. The crystallinities of the polyurethanes were in the following order: Poly(wide) > Poly(narrow)+Poly(wide) > Poly(narrow+wide) > Poly(narrow). The present study shows the importance of the distribution of caprolactone chains and their combination in the polyurethane.

KEY WORDS Poly(ϵ -caprolactone) / Polyurethane / Crystallization / Blend / Distribution / Oligomer /

(Received November 15, 1999; Accepted January 25, 2000)

[*Kobunshi Ronbunshu*, 57 (5), 277-281 (2000)]