

## 博士学位論文

(内容の要旨及び論文審査の結果の要旨)

氏 名  
学位の種類  
学位記番号  
学位授与年月日  
学位授与の要件  
論文題目  
論文審査委員

しらかさ ひとし  
白坂 仁<sup>1</sup>  
博士 (工学)  
博乙第 6 号  
平成 12 年 9 月 26 日  
学位規則第 4 条第 2 項該当  
伸長結晶化ポリウレタンゴムに関する研究  
(主査) 教授 岡本 弘<sup>2</sup> 教授 酒井 忠雄<sup>2</sup>  
教授 稲垣 慎二<sup>2</sup> 助教授 井上 眞一<sup>2</sup>

### 論文内容の要旨

#### 伸長結晶化ポリウレタンゴムに関する研究

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。

本論文は 8 章より構成される。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  $\epsilon$ -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

1 北辰工業株式会社

2 愛知工業大学工学部応用化学科

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・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タについて、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。単分散 PTMG は市販されている  $M_w/M_n$  約 2 のものと比較し、約 1/3 の粘度を示した。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。

第 8 章「総括」は、前章まで議論してきた事項を整理し、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。

#### 審査結果の要旨

この論文は、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を目的に研究を行った結果について述べたもので、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、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、かつ機械的強度に優れたエラストマーを得ることが可能なことを明らかとしている。

本論文は 8 章より構成される。

第 1 章「緒言」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ている。

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」では、ポリ  $\epsilon$ -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、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、また観察される結晶が、ウレタンユニットではなく、PCL に由来することを明らかにしている。さらに、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 による等温結晶化後の融解挙動の測定により、詳細に解明できることを明らかにしている。

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」では、結晶性におよぼす PCL オリゴマーの開始剤の影響を解明している。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では  $n$  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ている。

第 4 章「 $\epsilon$ -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緒特性」では、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ており、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ている。また、エラストマーが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ている。

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」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い、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ている。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緒特性」では、ポリエーテルオリゴマ $\cdot$ 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、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ている。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ている。

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緒特性」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、尿素濃度の異なるメタノール溶液中から PTMG $\cdot$  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するとともに、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ている。単分散 PTMG は市販されている  $M_w/M_n$  約 2 のものと比較し、約 1/3 の粘度を示す。

第 8 章「総括」では、前章まで議論してきた事項を整理し、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ている。また得られたエラストマーが、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ることを明らかとしている。

以上、本論文を審査した結果、博士論文として適格であると判定した。

(受理 平成12年 6 月13日)