

## ポリウレタン網目の力学物性への合成法の影響

古川 睦久\*・横山 哲夫\*

Effects of Preparation Methods on Mechanical Properties  
of Polyurethane Networks

by

Mutsuhisa FURUKAWA\* and Tetsuo YOKOYAMA\*

Mechanical properties of polyurethane networks prepared by three different methods were studied. The polyurethanes were prepared from poly(oxypropylene) glycol, 2, 4 - tolylene diisocyanate, and 1, 4 - butane diol. The used preparation methods were prepolymer method (P-series), one-shot method (O-series), and semi-polymer method (S-series). The networks obtained were characterized through measurements of allophanate concentration, density, swelling behavior in benzene, thermal properties by means of DSC, wide angle X-ray diffraction scattering, electron microscopy, stress-strain behaviors, and dynamic mechanical properties. Concentration of allophanate linkages in O-series polyurethanes was higher than that of S-, and T-series polyurethanes. Glass transition temperature of O-series polyurethanes was slightly higher than that of other series polyurethanes. X-ray diffraction patterns showed a diffuse amorphous halo for all series polyurethanes. Microglobules were observed for P-, and S series polyurethanes with high hard segment contents. Young's moduli of P-, and S-series polyurethanes were higher than those of O-series polyurethanes.

## 1. 緒言

ポリウレタンのゴム弾性の発現には、化学橋かけ点のみならず網目鎖の化学構造に依存する二次橋かけ、特に種々の長さのハードセグメントを含む鎖の凝集構造がかなりの程度寄与している。この二次橋かけを作る網目鎖の凝集構造はハードセグメントの長さや分子分布に関係づけられ、それらの生起は反応試薬の反応性・化学構造・配合比だけでなく、重合条件（原料の添加順序、温度、攪はん法、溶媒、触媒など）による。ハードセグメントの長さや分布の理論的考察は、Floryの縮合理論<sup>1)</sup>やPeeblesの理論<sup>2,3)</sup>により行われている。しかし、これらの理論はいくつかの仮定に基づいており、ハードセグメントの含量・シークエンス長

さ・分子分布は、実際は理論の予測と多少とも相違すると思われる。特に、原料の添加順序の変化による最終生成物の物性値への影響は二三の研究<sup>2~7)</sup>により検討されているが詳細には検討されていない。

本研究では合成時における原料の添加順序の変化の力学物性に及ぼす影響を、従来から用いられてきたブレポリマー法、ワンショット法に加えてセミポリマー法（まずジイソシアナートの両末端にポリエーテルグリコールを付加させ、さらに残りのジイソシアナートと架橋剤を反応させる方法）により同一配合比を持つポリウレタンを合成し、化学橋かけ点濃度、力学的性質及びモルホロジーを調べることにその影響を明らかにすることを目的とした。

平成2年10月1日受理

\*材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

## 2. 実験方法

### 2.1 ポリウレタンの合成

原料にはポリ（オキシプロピレン）グリコール（PPG,  $\overline{M}_n=1057$ ）、2,4-トリレンジイソシアナート（TDI）及び1,4-ブタンジオール（BD）を用いた。PPGの乾燥、TDI及びBDの精製等は既述の方法により行った<sup>8)</sup>。ポリウレタンの合成において原料の配合比を式(1)、(2)で定義した。

$$K = (\text{イソシアナート基のモル数}) / (\text{PPGの水酸基のモル数}) \quad (1)$$

$$M = (\text{BDのモル数}) / (\text{イソシアナート基のモル数} - \text{PPGの水酸基のモル数}) \quad (2)$$

ポリウレタンの合成手順を Fig. 1 に示す。プレポリマー法では、PPGとTDIを配合比Kで反応させイソシアナート末端のプレポリマーをまず合成し、次に配合比MでこれにBDを加え、攪はん・脱泡後、窒

素雰囲気下約100℃の恒温槽中で約40～48時間保ち橋かけ反応を行った。セミポリマー法では、PPGとTDIをモル比1:0.5で反応させ水酸基末端のセミポリマーを始めに合成した。次に配合比Kとなるように残りのTDIを加え反応させた後、配合比MでBDを加え、攪はん・脱泡後、窒素雰囲気下で橋かけ反応を行った。ワンショット法では、PPG, TDI, BDを所定の配合比K, Mで三者を同時に混合し反応させた。ポリオールの水酸基濃度に相当するNCO基が反応したことを確認した後、脱泡し橋かけ反応を行った。なお、鎖延長反応及び橋かけ反応の反応条件は上述した3つの方法とも同じ条件とした。

### 2.2 ポリウレタン網目のキャラクタリゼーション

アロハナート基濃度：n-ブチルアミノ-ジメチルスルホキシド溶液を分解液とするアミン分解法<sup>9)</sup>により定量した。

密度：試料重量を空気中と水中で測定することにより算出した<sup>8)</sup>。

膨潤度及びゲル分率：50℃のベンゼン中で平衡膨潤挙動を重量法により追跡することにより求めた<sup>8)</sup>。

熱的性質：理学電機製の示差走査型熱量計を用い空气中で昇温速度10℃/minで測定した。

応力-ひずみ測定：ポリウレタンシートから打ち抜いた長さ約40mm、幅1.8mm、厚さ1～3mmの試験片を、島津オートグラフIS5000を用いて、50℃でひずみ速度約0.33/minで行った。

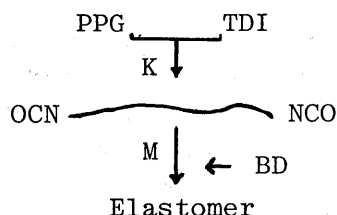
動的粘弾性：東洋ボールドイン製のレオバイプロンDDV-III B型を用い、110Hz、約5℃/minの昇温速度で測定した。

モルホロジー観察：広角X線回折図形を東芝簡易型X線回折計（CuK $\alpha$ , Ni フィルター付, 30KV, 16 mA）により測定した。光学的構造観察は、日本光学製SUG-Ke型偏光顕微鏡を用いてクロスニコル下で行った。2段レプリカ法により作製した試料の透過型電子顕微鏡による観察を、日本電子製JEOL-100Uを用いて行った。

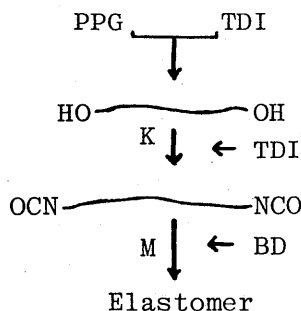
## 3. 結果と考察

3種の方法で合成したポリウレタンの構造パラメーターと物性値をTable 1に示す。プレポリマー法、セミポリマー法、ワンショット法で合成した試料を各々、P系、S系、及びO系試料と略記する。Table 1の極性基濃度は配合比から求めた化学量論値であり、アロハナート基濃度[A]<sub>obs</sub>はアミン分解法により実測した値である。応力-ひずみ曲線から、ヤング率Eは

#### A. Prepolymer Method



#### B. Semi-polymer Method



#### C. One-shot Method

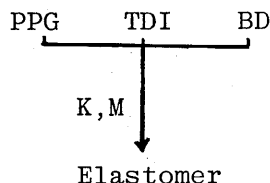


Fig. 1 Preparation methods of polyurethane networks.

Table-1 Structural parameters and physical properties of polyurethanes

No.	K <sup>a</sup>	M <sup>a</sup>	[NH] <sup>b</sup>	[A] <sup>b</sup> <sub>calc</sub> (10 <sup>3</sup> mol/cm <sup>3</sup> )	[U] <sup>b</sup>	[E] <sup>b</sup>	d <sub>g</sub> <sup>c</sup> g/cm <sup>3</sup>	g <sup>d</sup> (%)	v <sub>2m</sub> <sup>d</sup>	T <sub>g</sub> (°C)	E <sup>e</sup> (MPa)	2C <sub>1</sub> <sup>e</sup> (MPa)	[A] <sub>obs</sub> <sup>f</sup> (10 <sup>3</sup> mol/cm <sup>3</sup> )
<b>Prepolymer</b>													
P-1	2.057	0.339	2.554	0.5070	2.047	12.55	1.101	94	0.187	-36	0.84	0.146	0.319
P-2	2.162	0.258	2.379	0.8365	1.542	12.55	1.106	100	0.300	-23	2.36	0.593	1.073
P-3	2.060	0.208	2.179	0.9378	1.242	12.76	1.101	100	0.298	-34	2.45	0.650	1.227
P-4	2.995	0.322	3.040	0.9434	2.096	11.22	1.127	100	0.345	-22	2.34	0.543	1.182
P-5	3.095	0.317	3.053	0.9961	2.057	11.17	1.130	100	0.356	-17	2.61	0.716	1.162
P-6	3.998	0.334	3.574	1.1880	2.386	10.07	1.153	100	0.413	1	2.93	0.820	1.643
P-7	5.221	0.325	3.964	1.5706	2.394	8.94	1.173	100	0.472	18	3.97	1.127	2.889
<b>Semi-polymer</b>													
S-1	2.052	0.303	2.458	0.6238	1.834	12.66	1.105	92	0.189	-26	1.02	0.200	0.712
S-2	2.313	0.321	2.667	0.6828	1.975	12.11	1.112	97	0.265	-27	1.68	0.377	0.799
S-3	2.078	0.259	2.340	0.7824	1.558	12.68	1.104	99	0.293	-29	2.11	0.522	1.260
S-4	2.087	0.209	2.194	0.9527	1.241	12.73	1.102	99	0.295	-29	2.24	0.562	1.491
S-5	2.995	0.322	3.039	0.9450	2.104	11.26	1.130	98	0.339	-19	2.41	0.584	1.285
S-6	3.986	0.321	3.493	1.2803	2.213	10.10	1.152	99	0.421	-3	3.36	0.915	2.271
S-7	5.153	0.322	3.932	1.5793	2.353	9.02	1.174	100	0.491	-7	4.38	1.213	2.454
<b>One-shot</b>													
O-1	1.958	0.259	2.486	0.7608	1.725	13.06	1.104	97	0.264	-26	1.70	0.354	1.976
O-2	2.143	0.231	2.450	0.9854	1.464	12.59	1.107	96	0.256	-24	1.60	0.263	1.974
O-3	1.883	0.192	2.231	0.8732	1.358	13.27	1.106	97	0.268	-33	1.83	0.481	2.197
O-4	2.080	0.114	2.040	1.3652	0.675	12.06	1.101	98	0.353	-35	3.37	0.582	4.609
O-5	3.042	0.255	2.932	1.4347	1.497	10.92	1.137	99	0.393	-17	3.43	0.567	4.084
O-6	2.984	0.322	3.229	1.0053	2.224	10.80	1.132	99	0.342	-13	2.19	0.317	2.186
O-7	3.034	0.318	3.243	1.0500	2.190	11.12	1.136	98	0.372	-3	2.60	0.541	2.756

a) Reactant ratio ; K=[NCO]/[OH of PPG], M=[Curing agent]/[NCO of Prepolymer].

b) [NH]; Concentration of NH group, [A]<sub>calc</sub>; Concentration of allophanate group, [U]; Concentration of urethane group, [E]; Concentration of ether group.c) d<sub>g</sub>; Density of polymer.d) g; Gel fraction in benzene, v<sub>2m</sub>; Volume fraction of polymer in swollen polymer (benzene, 50°C).e) E; Young's Modulus, 2C<sub>1</sub>; 2C<sub>1</sub> term of Mooney-Rivlin eq.f) [A]<sub>obs</sub>; Concentration of allophanate group determined by amine degradation method.

Smith らの方法<sup>10)</sup>により、また  $2C_1$  値は Mooney-Rivlin プロット<sup>11)</sup>することにより決定した。各方法で合成したポリウレタンのゲル分率は P-1, S-1, O-1 の試料を除いて 97~100% であり、合成した試料はほぼ完全な網目を形成していることがわかる。また、これらの試料は淡黄色あるいは無色透明なゴム状試料であった。

密度は 1.10~1.17 の間にあり、合成法の影響は見られなかった。いずれの系の試料においても配合比 M を約 0.32 と一定とし K を増すと、密度は極性基 (NH 基やウレタン基) 濃度や橋かけ点濃度の増加により著しく増加した。

Fig. 2 に、化学橋かけ点であるアロハナート基の濃度の化学量論値  $[A]_{calc}$  とアミン分解法により求めた実測値  $[A]_{obs}$  の関係を示す。いずれの系の試料においても実測値  $[A]_{obs}$  は計算値  $[A]_{calc}$  よりかなり小さかった。Fig. 2 からアロハナート基生成への合成法の影響がわずかにあることがわかる。すなわち、同一の計算値  $[A]_{calc}$  で比較すると O 系の試料の  $[A]_{obs}$  が P 系, S 系試料のそれより大きく、P 系と S 系試料の  $[A]_{obs}$  はほぼ同一の値を示した。

Fig. 3 に応力-ひずみ関係の代表例として配合比  $K \equiv 2$ ,  $M \equiv 0.26$  系ポリウレタンについて示す。Fig. 3 に示した試料のアロハナート基濃度  $[A]_{obs}$  を比較すると、O 系:S 系:P 系 = 1.8:1.2:1 であるが、弾性率、引張り強度は P 系  $\geq$  S 系 > O 系の順となり、弾性率はゴム弾性論から予想される傾向と異なった。破断伸びは O 系 > S 系 > P 系の順であった。これらの結果は力学物性が合成法により影響を受けること、また、その差が化学橋かけ点濃度の差では説明できず、化学橋かけ点濃度の他に物理橋かけの寄与があること

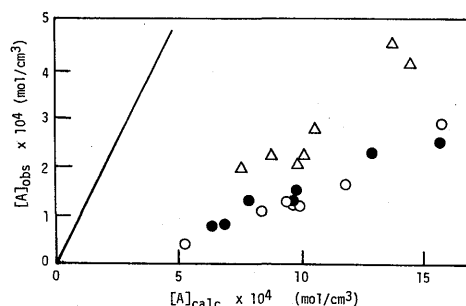


Fig. 2 Comparison of the observed allophanate concentration with that estimated from stoichiometrical calculation.

○ prepolymer method, ● semi-polymer method, △ one-shot method  
— equivalent line

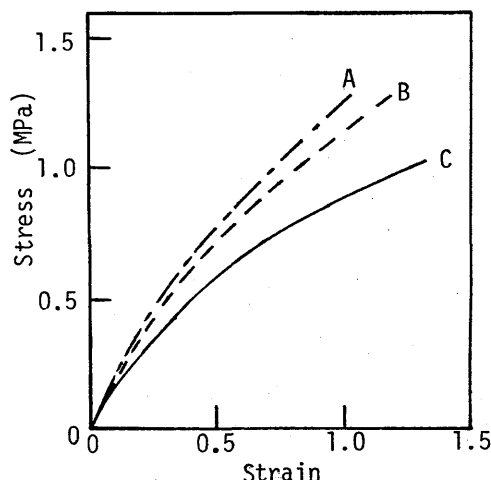


Fig. 3 Stress-strain curves of polyurethane networks ( $K=2$ ,  $M=0.26$ ) prepared by the various methods.

A. prepolymer method, B. semi-polymer method, C. one-shot method

を示唆している。

化学橋かけと物理橋かけの力学物性への寄与を定量するために、ヤング率  $E$ 、及び  $2C_1$  項の値から次式 (3), (4) により弾性に有効な網目鎖濃度  $(\nu_e/V)$  を求めた。

$$(\nu_e/V)_{s-s,E} = E/3RT \quad (3)$$

$$(\nu_e/V)_{s-s,2C_1} = 2C_1/RT \quad (4)$$

ここで、 $R$  は気体定数、 $T$  は応力-ひずみ関係の測定時の温度でここでは 323°K である。また、Flory の網目鎖の記述に従って求めると、アロハナート基濃度と有効網目鎖濃度は等しいことがわかっている<sup>12)</sup>ので、アロハナート基濃度の実測値から化学橋かけに基づく有効網目鎖濃度  $(\nu_e/V)_{chem}$  を求めた。 $(\nu_e/V)_{s-s,E}$ ,  $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  とアロハナート基濃度の実測値から算出した有効網目鎖濃度  $(\nu_e/V)_{chem}$  との関係を Fig. 4, 5 に示す。

これらの有効網目鎖濃度  $(\nu_e/V)$  に合成法の影響が見られ、 $(\nu_e/V)_{s-s,E}$ ,  $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  も P 系  $\geq$  S 系 > O 系の順で減少した。P 系, S 系試料の  $(\nu_e/V)_{s-s,E}$ 、及び  $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  は  $(\nu_e/V)_{chem}$  より大きく、O 系試料の  $(\nu_e/V)_{s-s,E}$  は  $(\nu_e/V)_{chem}$  とほぼ等しいが、 $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  は  $(\nu_e/V)_{chem}$  より小さい値を示した。P 系と S 系試料の  $(\nu_e/V)_{s-s,E}$  と  $(\nu_e/V)_{chem}$  の差は  $(\nu_e/V)_{chem}$  の増加とともに大きくなる傾向を示したが、 $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  と  $(\nu_e/V)_{chem}$  の差は一定となるかわずかに増

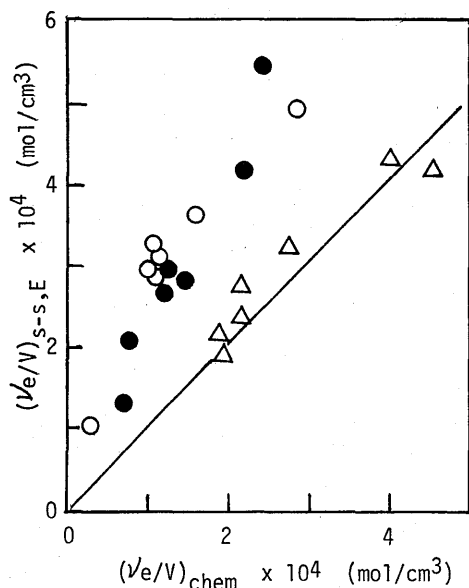


Fig. 4 Comparison between the number of elastically effective network chains determined from Young's moduli and that determined from allophanate concentration observed.

○ prepolymer method, ● semi-polymer method, △ one-shot method  
— equivalent line

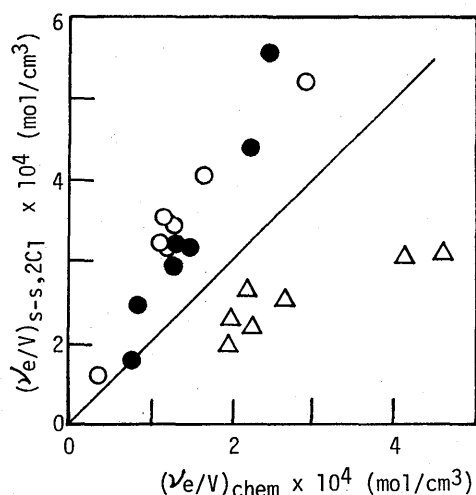


Fig. 5 Comparison between the number of elastically effective network chains determined from  $2C_1$  term of Mooney-Rivlin equation and that determined from allophanate concentration observed.

○ prepolymer method, ● semi-polymer method, △ one-shot method  
— equivalent line

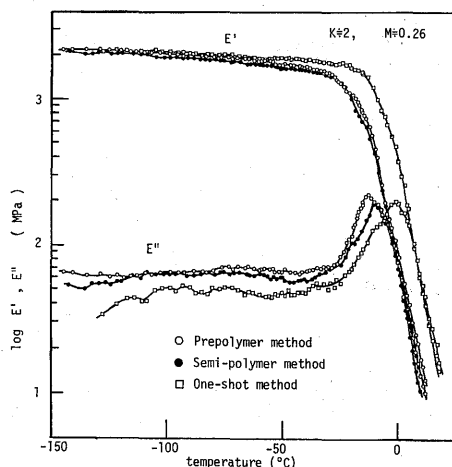


Fig. 6 The effect of preparation methods on dynamic mechanical properties of polyurethane networks ( $K=2$ ,  $M=0.26$ ).

加する傾向を示した。 $(\nu_e/V)_{chem}$  は実測によるアロハナート基濃度から求めた有効網目鎖濃度であるので、化学橋かけ点（一次橋かけ）に起因する有効網目鎖濃度を表す。Fig. 4, 5において縦軸の値で0（即ち横軸）から実線までが化学橋かけにより生成される網目の有効網目鎖濃度  $(\nu_e/V)_{chem}$  を示す。 $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  は化学橋かけのほかに永久的な絡み合いやハードセグメントのドメインの形成に基づく網目の有効網目鎖濃度を、 $(\nu_e/V)_{s-s,E}$  は、これらに加え、二次橋かけ及び長い緩和時間を持つ流動項の粘弾性的寄与に基づく有効網目鎖濃度を表している<sup>8)</sup>。このように考えると、P系及びS系試料の力学物性はかなりの部分が物理架橋によると言える。一方、O系試料の  $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  が  $(\nu_e/V)_{chem}$  より小さいことは、生成したアロハナート基が力学的に有効な橋かけ点として作用していないことを示しており、アロハナート基が近接して生成していることや末端鎖を生成していることが可能性として考えられる。また、O系試料でも  $(\nu_e/V)_{s-s,E}$  と  $(\nu_e/V)_{s-s,2C_1}$  との差が存在することにより、少なからず物理架橋の寄与があると考えられる。

Fig. 6, 7に  $K=2$ ,  $M=0.26$ 系試料（P-2, S-3, O-1）及び  $K=3$ ,  $M=0.32$ 系試料（P-4, S-4, O-5）の動的粘弾性の温度分散を示す。損失弾性率  $E''$  の主分散ピーク温度  $T\alpha(E'')$  はP系<S系<O系試料の順に高くなり、その上昇の程度はP系とS系試料の間では5~10℃であるが、S系とO系試料の間では10~20℃であった。主分散ピークの強度はこの順序でわずかに低くなり、ピーク幅はS系

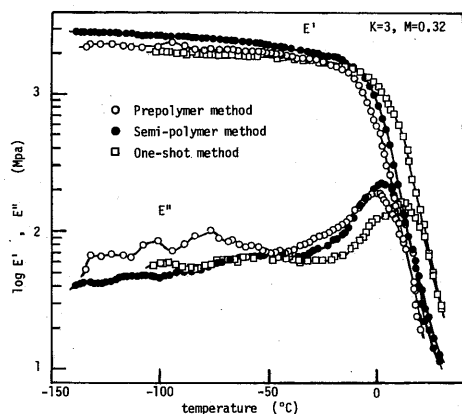


Fig. 7 The effect of preparation methods on dynamic mechanical properties of polyurethane networks ( $K=3$ ,  $M=0.32$ ).

≦P系≦O系試料の順で大きくなり、低温側での広がりが大きくなっていった。貯蔵弾性率  $E'$  の転移域での傾きはほとんど変化せず、合成法の影響は見られなかった。Fig. 6, 7より  $K, M$  の増加にともない主分散ピークの強度は低下し、その分散幅は広がって行くことがわかる。これらの  $E'$  の主分散の分散幅の増加と強度の低下はその緩和機構の増加を、また主分散ピーク温度の上昇は、合成法の違いにより網目鎖のミクロブラウン運動のし易さの難易が異なることを示している。同じ配合比の試料であれば合成法のいかんによらず試料に含まれる極性基、側鎖基等の原子団の濃度はほぼ一定であるので、これらの結果は、化学橋かけ点濃度の差に加えて網目鎖の凝集状態（高次構造）の相違に起因していると考えられる。

Fig. 8に DSC 測定から求めたガラス転移温度  $T_g$  と NH 基濃度の関係を示す。この図と Table 1 の結果から、NH 基濃度が  $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$  下の範囲では三つの系の試料の  $T_g$  にはほとんど影響しないが、NH 基濃度がそれ以上の範囲では、S系試料の  $T_g$  がP系及びO系試料の  $T_g$  より低くなる傾向を示した。またO系とP系試料の間にはほとんど  $T_g$  の差は認められなかった。この  $T_g$  の観察結果はS系試料が、P系及びO系試料よりウレタン基に富んだ部分とエーテル基に富んだ部分の相分離が進んでいることを示している。すなわち S系試料はセグメンティドポリウレタンやハードセグメント含量の大きいヘキサメチレンジイソシアナート-PPG-BD系ポリウレタン網目<sup>13)</sup>に見られるような相分離はしていないもののP系やO系試料より脱混合の傾向にあると言える。

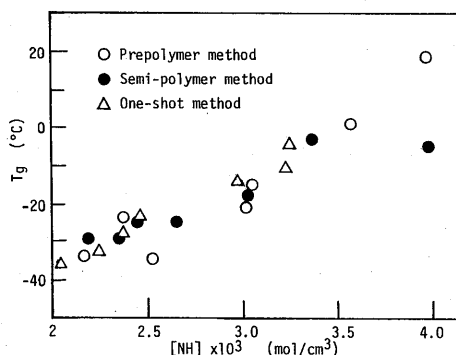


Fig. 8 Relationships between  $T_g$  and concentration of NH group in polyurethanes prepared by the various methods.

Fig. 9に室温から250°C付近までの DSC 曲線を  $K=2.0$ ,  $M=0.26$ 及び  $K=3.0$ ,  $M=0.32$ の試料について示す。いずれの試料においても75~80°Cと150~200°Cに吸熱ピークが見られた。75~80°Cに見られる小さな吸熱ピークはいずれの系においても配合比  $K, M$  が増加してもピーク温度は変化しなかった。しかし、合成法による影響がみられ P系>S系>O系の順に高くなった。また、150~250°Cに見られる吸熱ピークは、合成法により出現する温度とピークの形状が異なっていた。すなわち、 $K=2.0$ ,  $M=0.26$ でP系で

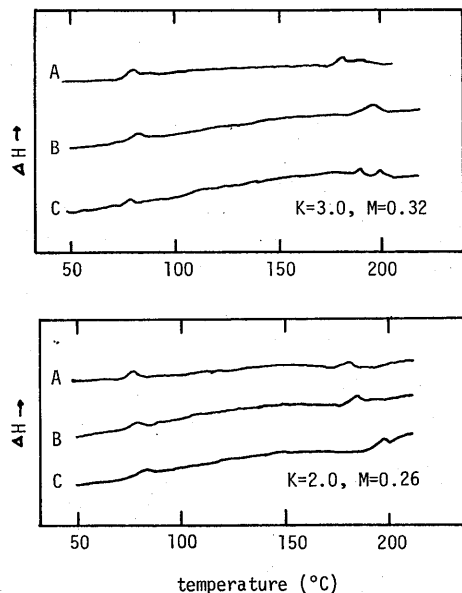


Fig. 9 The effects of preparation methods on DSC thermograms of the polyurethane networks A. prepolymer method, B. semi-polymer method, C. one-shot method

は180℃付近のピークが S 系では185℃, O 系では196℃にあった。K=3.0, M=0.32になると各系ともピーク温度が上昇し, ピークの形状も S 系, O 系で変化し二つあるいは三つの小さな吸熱ピークとなり, 各温度域は180~200℃と広がった。合成法により, また配合比によっても150~200℃付近の吸熱ピークの温度と形状が異なっているが, これらの吸熱ピークは網目鎖の凝集構造の変化に基づくと考えられる。

Fig. 10に三つの方法で合成した試料の X 線回折図形を示す。いずれの合成法及び配合比の試料においても  $2\theta=20^\circ$  ( $d=4.38\text{\AA}$ ) にブロードなピークが,  $2\theta=12^\circ$  ( $d=7.36\text{\AA}$ ) 付近に小さなピーク (あるいは肩) が観察された。 $2\theta=12^\circ$  付近のピークは K, M の増加にともない強度を増す傾向を示し, 合成法の異なる試料間でわずかに差が見られ P 系, S 系試料より O 系試料の方がブロードになる傾向を示した。異なる方法で合成したこれらのポリウレタンは, クロスニコール下の偏光顕微鏡での観察では暗視野を与え, 無定形状態であることを示した。しかしながら, 電子顕微鏡によりレプリカ法を用いて観察した結果, Fig. 11に示すように K=2, M=0.3の試料において合成法の差は見られずほぼ平滑で均一な相をしているが, K=3, M=0.3の P 系, S 系試料では球状物が均一な相中に

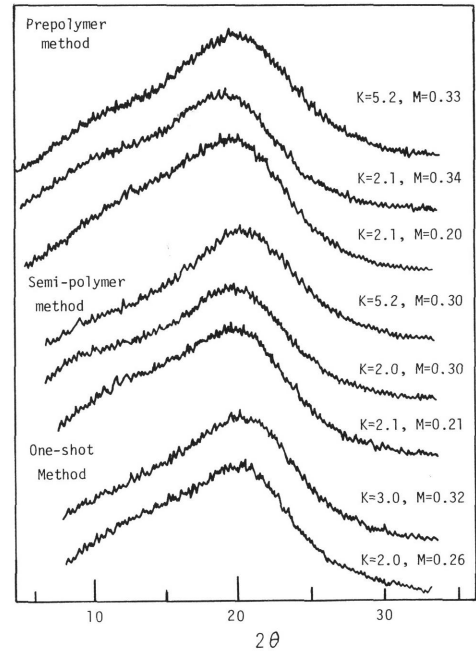


Fig. 10 The effect of preparation methods on wide angle X-ray diffraction intensity in the polyurethane networks.

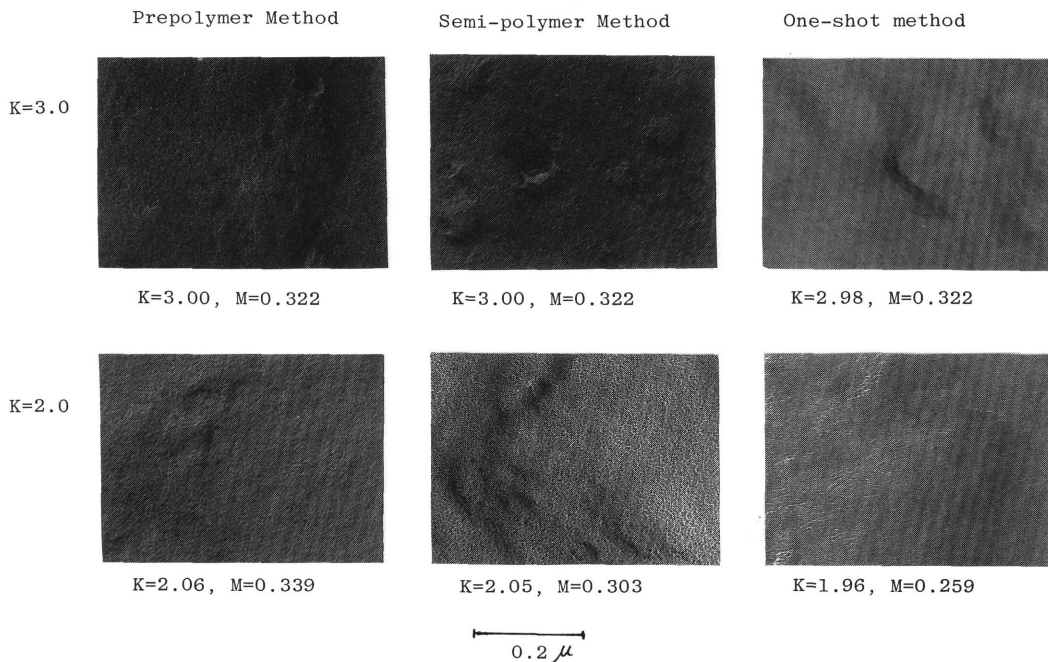


Fig.11 The effect of preparation methods on TEM micrographs of replicas of the polyurethane networks.

現れ、O系試料ではほぼ平滑な均一相をなしたままであった。

合成法の違いによるこれらの結果は、鎖延長剤の低分子グリコールとジイソシアナートの反応により生成するハードセグメントであるウレタンセグメントについての peebles<sup>2, 3)</sup> の考察, すなわち, アロハナートの生成がないという仮定のもとで, ジイソシアナートの二つのイソシアナート基の反応性の相違がもたらすウレタンセグメントの生成のしやすさと分子分布の影響についての理論的考察, によって説明できる。すなわち, TDI の o-位と p-位のイソシアナート基の反応性が異なるため, ワンショット法に比較してプレポリマー法ではウレタンセグメントの平均鎖長は若干短くなるが, 分子分布はより狭くなる。また, プレポリマー法ではジイソシアナートによる PPG の連結が先行しているので, ハードセグメント生成にあずかるモノマージイソシアナート量が増え, ハードセグメント含量が増加する。セミポリマー法では水酸基末端のプレポリマーを合成するので, ソフトセグメントの鎖長はプレポリマー法の場合より長くなるとともに, 残存モノマージイソシアナートの含量は増加する。このためウレタンセグメントの含量と平均鎖長は増大し, 分子分布は広がる傾向にある。このようにハードセグメントの平均鎖長, 分子分布, 含量の違いにより生じる高次構造が力学物性に寄与し, 上述の結果が生じると考えられる。

#### 4. 結 言

これらの結果から, 同一配合比で合成しても合成法が異なると生成する化学橋かけ濃度や高次構造が変わることがわかった。すなわち, 原料の添加順序の変化により最終生成物の物性値に影響が見られた。プレポリマー法及びセミポリマー法で合成したポリウレタンではウレタンセグメントが生成し易く, ミクロ凝集構造を取り易くなり, ソフトセグメント相の Tg の低下及び充填効果による力学物性の上昇が見られた。他方,

ワンショット法で合成したポリウレタンではアロハナート結合が生成し易く, プレポリマー法, セミポリマー法で合成したそれに比較してミクロ相混合し易く Tg が上昇する傾向が見られた。

ポリウレタン網目中でもハードセグメントの凝集構造が物性に重要な寄与をしており, 合成方法の違いによりその影響が異なることがわかった。

#### 文 献

1. P. J. Flory, J. Chem. Soc., **58**, 1877 (1936).
2. L. H. Peebles, Jr., Macromolecules, **7**, 872 (1974).
3. L. H. Peebles, Jr., Macromolecules, **9**, 58 (1976).
4. J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part I. Chemistry", Jhon Wiley Sons, Inc., N. Y., (1962), Chap. VI.
5. G. Trappe, "Advance in Polyurethane Technology", (edtd. by J. M. Buist and H. Gudgen), Interscience, N. Y., (1968), Chap. 3.
6. 小野 浩, 木村逸郎, "繊維の形成と構造の発現(Ⅳ)", 化学増刊, **50**, 181 (1971)。
7. K. Dusek and M. Ilavsky, Polym. Eng. Sci., **19**, 246 (1979).
8. 古川睦久, 横山哲夫, 日本ゴム協会誌, **55**, 763 (1982)。
9. M. Furukawa and T. Yokoyama, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., **17**, 175 (1979).
10. T. L. Smith and A. B. Magunusson, J. Polym. Sci., **42**, 391 (1960).
11. L. R. G. Treloar, "The Physics of Rubber Elasticity", Oxford University Press, London (1975), 3rd Ed., Chap. 10.
12. T. Yokoyama, Advances in Urethane Science and Technology, **6**, 30 (1978).
13. 古川睦久, 江頭 満, 宮木直哉, 横山哲夫, 高分子論文集, **41**, 83 (1984)。