

橋かけポリウレタンアイオネンの高次構造

寺田 貴子* ・ 陳 双**
平岡 教子*** ・ 横山 哲夫***A Study on the Super Structure
of Crosslinked Polyurethane Ioneses

by

Takako TERADA*, So CHIN**
Kyoko HIRAOKA*** and Tetsuo YOKOYAMA***

Polyurethane ionenes were prepared for the purpose of obtaining polyurethanes with high water-absorbing power and good elastomeric properties. A series of crosslinked polyurethane ionenes were compared with model polyurethane ionenes, model polyurethanes, and polyurethane ionenes containing increased content of urethane hard segments.

The specimens were synthesised by the prepolymer method by using diisocyanate, two types of polyethers, and ionenes at different molar ratios.

The surface of specimens were observed by polarizing optical microscopy. Differential scanning calorimetry was examined. The super structure of polyurethane ionenes were discussed in relation to chemical composition and aggregation of chains.

1. 諸 言

ポリウレタン構造にアイオネン（主鎖に第四級アンモニウム塩構造を持つポリマー）を導入したポリウレタンアイオネンは、高強度、高モジュラスのエラストマー性や、良好な生体適合性及び導電性などを持つ機能性材料として注目されている。

最近我々は²⁾、ポリ（オキシテトラメチレン）グリコール（PTMG, $\overline{Mn} = 984.2$ ）とポリ（オキシエチレン）グリコール（PEG, $\overline{Mn} = 991.9$ ）をポリマーモル比で6対4及び7対3でブレンドしたポリオールを用い、第四級窒素原子を、ポリウレタンアイオネンの繰り返し単位あたり2.0wt%含有したポリウレタンアイ

オネンの合成を行った。そして、これらのポリマーが良好なエラストマー性と優れた吸水性を兼ね備えた新規の機能性ポリウレタンであること、及びエラストマー性や吸水性にはポリオールの構造、架橋密度、相分離及び凝集状態などの構造の及ぼす影響が大きいことを明らかにした。特に、高次構造が物性に及ぼす顕著な影響が認められ、高次構造を発現させる分子鎖の凝集状態は、ポリオールのブレンド比とアイオネン導入量に依存して著しく変化した。合成したポリウレタンアイオネンの高次構造は、ポリオール鎖のvan der Waals力により形成される結晶性部分、ウレタン基の水素結合力及びイオン基のクーロン力による鎖の凝集

平成3年9月30日受理

*海洋生産科学研究科 (Graduate School of Marine Science and Engineering)

**材料工学科, 現在福建省化学工業研究所, 中国 (Department of Materials Science and Engineering; Present Adress, Fujian Provincial Research Institute of Chemical Industry, CHINA)

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

部分などの集合体で形成される。しかし、それぞれのセグメントの凝集性が、合成したポリウレタンアイオネンの高次構造形成にどの程度寄与したかは未検討であった。

そこで本研究では、ポリウレタンアイオネンの高次構造発現に及ぼす分子間相互作用に関する知見を得ることを目的として、原料の配合比を種々変化させてポリウレタンアイオネンを合成した。また、高吸水ポリウレタンエラストマーとして良好な特性を持つポリウレタンアイオネンの構造をより明確にする目的で、モデル網目を合成した。これらの試料について偏光顕微鏡観察及び示差走査熱量測定を行い、マクロ及びミクロの相分離状態から、高次構造発現に及ぼす各セグメント濃度の影響を考察した。

2. 実 験

2.1 合成原料

ポリ(オキシテトラメチレン)グリコール-1000 (PTMG, $\bar{M}_n = 984.2$) は三洋化成工業(株)製, ポリ(オキシエチレン)グリコール-1000 (PEG, $\bar{M}_n = 991.9$) は和光純薬工業(株)製を, 合成時に減圧乾燥して用いた。4, 4'-メチレンビス(フェニルイソシアナート)(MDI)は, 日本ポリウレタン工業(株)製を, 合成時にアミン当量法により純度(NCO濃度 = $33.6 \pm 1\%$)を確認して使用した。2-ジメチルアミノエタノール(DAE), N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ジアミノヘキサン(THD), 及び1, 6-ジブプロモヘキサン(DBH)は, 東京化成工業(株)製を用いた。1, 4-ブタンジオール(BD), 2, 2'-メチルイミノジエタノール(N-MDEA)及びN, N-ジメチルホルムアミド(DMF)は, 和光純薬(株)製を用いた。DAE, THD, DBH, BD, N-MDEA及びDMFは, 窒素ガス下での蒸留により精製して使用した。トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(THIC)は, 日本ポリウレタン工業(株)製を合成時に乾燥して用いた。

2.2 合成方法

2.2.1 ポリウレタンアイオネンの合成

図1にポリウレタンアイオネンの合成スキームを示す。反応は全て窒素ガス下, 65°Cで行った。合成はプレポリマー法に基づいた。

始めに, PTMGとPEGを10対0から0対10までの11種類のポリマーモル比でブレンドした。各ブレンド物を反応容器内で60分間減圧乾燥し, 微量水分を除去した。次いで, 攪拌棒, 窒素ガス導入口を取り付け, K =

MDI/ポリオール = 2/1 (モル/モル)でMDIを加え, 無溶媒下に60分間加熱攪拌し, NCO基末端(IT)プレポリマーを合成した。

次に, ITプレポリマーにDMFを加えて溶液とし, ポリオール/DAE = 1/1 (モル/モル)でDAEを加え, 90分間加熱攪拌し, アミノ基末端(AT)プレポリマーを得た。ATプレポリマーはITプレポリマーがウレタン結合でさらに連結鎖延長されるとともに, DAEの触媒作用によりNCO基が三量化し, イソシアヌレート環を形成した分岐ポリウレタンであると報告されている³⁾。

さらに, ATプレポリマーにDMFを加えて溶液とした後, $-N(CH_3)_2/THD/DBH = 1/1/1.5, 1/0.5/1$, 及び $1/0/0.5$ (モル/モル/モル)で反応するようにそれぞれを加え, およそ3.5時間, ゲル化直前まで加熱攪拌を行った。ATプレポリマーは, THDとDBHのメンシュトキン反応で形成される6, 6-アイオネンプロマイド(アイオネン)によって鎖延長されるとともに分子末端で橋かけされたポリウレタンアイオネンとなる。アイオネンセグメントはクーロン相互作用によって凝集可能なハードセグメントである。

得られた反応物は, フラスコ内で脱気後, シヤールにキャストし, 50°C空気浴中に24時間静置して橋かけ反応を完結させた。最後に, 50°C真空乾燥器中で恒量

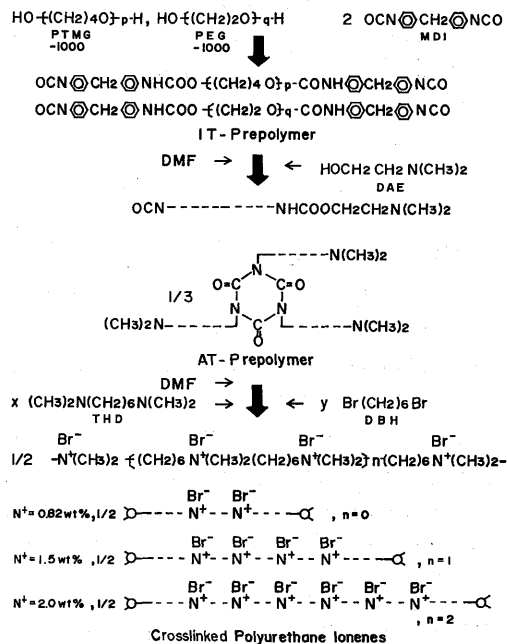


Fig.1 Preparation of crosslinked polyurethane ionenes.

になるまで乾燥した。

ポリウレタンアイオネンの表記は、ポリオールブレンド比とアイオン含有量によって、例えば6T4E-2.0のように示す。TはPTMG, EはPEG, 6及び4の添数字はそれぞれのポリマーモル比を表す。2.0は、ポリウレタンアイオネンの第四級窒素原子の重量% (N⁺濃度, wt%) を表す。

2. 2. 2 モデル網目の合成

モデル網目は、良好な吸水性とエラストマー性を示した6T4E-2.0のモデルとして合成した。モデル網目の合成において、アイオンを含有したモデルポリウレタンアイオンと、アイオンを含有しないモデルポリウレタンを合成した。また、それぞれについてTHEIC濃度を種々変化させ、架橋密度の異なるモデル網目を合成した。

(1) モデルポリウレタンアイオネンの合成

PTMGとPEGのブレンド比は6対4で、ITプレポリマーの合成を2. 2. 1と同様に行った。続いて、ITプレポリマーにDMFを加えて溶液とした後、DMFで溶解したTHEICを $M = \text{THEIC} / \text{ポリオール} = 1/6, 1/9, 1/12$ (モル/モル) でそれぞれ加え、80°Cで25分間加熱撹拌した。次いで、ポリオール/DAE = 1/1 (モル/モル) でDAEを加え、65°Cで90分間加熱撹拌し、ATプレポリマーを得た。AT-プレポリマーはTHEICで確実に化学架橋点が導入されるとともに、過剰のNCO基からDAEの触媒作用によってもイソシアヌレート環が形成され、かつ、鎖延長される。

ATプレポリマーにDMFを添加した後、 $-N(\text{CH}_3)_2 / \text{THD} / \text{DBH} = 1/1/1.5$ (モル/モル/モル) でそれぞれ加え、65°Cで3時間加熱撹拌した。アフターキュアは2. 2. 1と同様に行った。

モデルポリウレタンアイオネンの表記は、ポリオールのブレンド比とTHEIC濃度の違いによって、例えばMI-6T4E-1/6Mのように示す。MIはモデルポリウレタンアイオンを、6T4EはPTMGとPEGのブレンド比を、1/6MはTHEIC濃度のM値を表す。

(2) モデルポリウレタンの合成

ITプレポリマーの合成とTHEICの添加は、2. 2. 2と同様に行った。その後、ポリオール/N-MDEA = 3/1 (モル/モル) で反応するようにN-MDEAを加え、80°Cで15分間加熱撹拌した。ITプレポリマーは、N-MDEAによりウレタン結合で連鎖鎖延長されたOH基末端の分岐状プレポリマー (HTプレポリマー) となる。

次いで、 $-\text{OH} / \text{NCO} = 1/2$ (モル/モル) で反応するようにHMDIを添加し、80°Cで10分間加熱撹拌した。

アフターキュアは2. 2. 1と同様に行った。モデルポリウレタンは、THEIC濃度はモデルポリウレタンアイオンと同様であり、架橋点間の分子量もほぼ類似しているが、イオン基は含有していない。

モデルポリウレタンの表記は、例えばMP-6T4E-1/6Mのように示す。MPはモデルポリウレタンを表し、続いてポリオールのブレンド比とM値を表す。

2. 2. 3 ウレタンハードセグメント含量を増加したポリウレタンアイオネンの合成

この合成は一方の目的として、最も高い吸水性を持つがゲル分率が低かった4T6E-2.0のゲル強度を、ウレタンハードセグメント含量の増加により向上させる試みを持つ。

PTMGとPEGを4対6のポリマーモル比にブレンドし、 $K = 2, 3, 4, 5$ でMDIをそれぞれ加えて、65°Cで60分間加熱撹拌を行いITプレポリマーを合成した。前述までの一連の試料とは異なり、このITプレポリマーには混合ポリオールに対して過剰のモノマーMDIが残存している。

次いで、ITプレポリマーにDMFを加えて溶液とした後、 $(K-1) \times \text{ポリオール} / \text{DAE} = 1/1$ (モル/モル) のDAEと $(K-2)$ モルのBDを同時に添加し、65°Cで90分間加熱撹拌してATプレポリマーを得た。ATプレポリマーは、ウレタン結合で連結された $(-\text{MDI}-\text{BD})_n$ -MDI)ウレタンハードセグメントを含有する。ウレタンハードセグメントはフェニレン基の連結した剛直な構造とウレタン基間の水素結合により凝集を生じ、ウレタンハードドメインを形成する。THD, DBHとの反応、及びアフターキュアは、2. 2. 2と同様に行った。

ウレタンハードセグメント含量の異なるポリウレタンアイオネンの表記は、ポリオールのブレンド比とK値の違いによって、例えば4T6E-5Kのように示す。

以上、合成した試料は全て元素分析を行ない、組成を確認した。

2. 3 偏光顕微鏡による観察

合成した試料を、ニコン製S-Ke型偏光顕微鏡を用い、クロスニコルで観察した。観察は、合成した試料皮膜表面の乾燥及び吸湿状態、さらに経時変化について行った。球晶の正負の確認には鋭敏色検板を用いた。

2. 4 示差走査熱量測定(DSC)

セイコーI型DSC装置を用い、昇降温速度5°C/minで測定した。

3. 結果と考察

3. 1 試料の性状

3. 1. 1 ポリウレタンアイオネンの性状

合成したポリウレタンアイオネンの外観は、ポリオールブレンド比と N^+ 濃度によって固有の特徴を示したが、PEGの配合比が高い系は柔らかいエラストマー性を、PTMGの配合比が高い系は硬いエラストマー性を示した。また、 N^+ 濃度の増加とともに、PEGの配合比の高い系は硬さを増し、PTMGの配合比の高い系は柔らかさを増す傾向にあった。さらに、 N^+ 濃度の増加とともに淡黄色透明、黄色透明、黄褐色半透明となった。

3. 1. 2 モデル網目の性状

モデルポリウレタンアイオネンの外観は、M値の減少とともにポリウレタンアイオンより軟らかさを増し、淡黄色半透明から黄色半透明となった。他方、モデルポリウレタンは、モデルポリウレタンアイオンより硬く、M値の減少とともに軟らかくなり、白色半透明から白濁半透明となった。

3. 1. 3 ウレタンハードセグメント含量を増加したポリウレタンアイオネンの性状

合成した試料の外観は、K値の増加とともにポリウレタンアイオンより硬さが増し、伸びが低下した。また、淡黄色半透明から白色半透明となった。

なお、合成した全ての試料の元素分析値は、いずれも配合比から算出した理論値と良い一致を示した。

3. 3 試料の高次構造とマイクロ相分離状態

3. 3. 1 モデル網目の高次構造とマイクロ相分離状態

図2に、モデルポリウレタンアイオンとモデルポリウレタンの偏光顕微鏡写真を示す。図2から明らかのように、高次構造に及ぼす、アイオン含有の有無とM値の影響が観察された。

モデルポリウレタンアイオンには、局所的に強く凝集した種々の形状の光学異方性組織（組織）が観察された。この組織は、M値が高いMI-6T4E-1/6Mでは球状に大きく凝集し、M値の減少にもなると、小さく分散して観察された。この系列の試料において、光学異方性を示すのは、主にアイオンの結晶性部分（及びポリオールのわずかの結晶性部）であることから、観察された組織はこれらが高度に集合した組織とみなされる。したがってM値の大きい場合の球状に大きく凝集した組織は、THEIC架橋密度が高いために近接したアイオンセグメントが比較的長距離に作用するクーロン相互作用によって、より多くのアイオン

セグメントを凝集させたアイオンドメインとみなされる。逆にM値の減少による組織の微細化と分散は、アイオンセグメントの凝集組織の微細化と分散のためであろう。

一方、モデルポリウレタンには球状の凝集組織は観察されず、網状に分布した、比較的均一な形状の棒状組織が観察された。M値の減少に伴ない棒状組織は細く不連続となり、単離した組織が増加した。この試料において、光学異方性を示すのはMDI-N-MDEAウレタンセグメントの凝集（及びポリオールのわずかの結晶性部分）であることから、観察された棒状組織は、比較的剛直な分子鎖が方向性を持つ水素結合でさらに棒状に集合した組織とみなされる。したがって、架橋密度の低下は隣接する鎖の凝集を容易にし、鎖間水素結合を生じやすくすることから、棒状組織が細く不連続となったと考えられる。

両方のモデル網目を比較すると、モデルポリウレタンアイオンは観察された組織の存在量が少ない。これは、MDI-N-MDEAウレタンセグメントの欠如に加え、イオン基の導入によりポリオールの結晶化やウレ

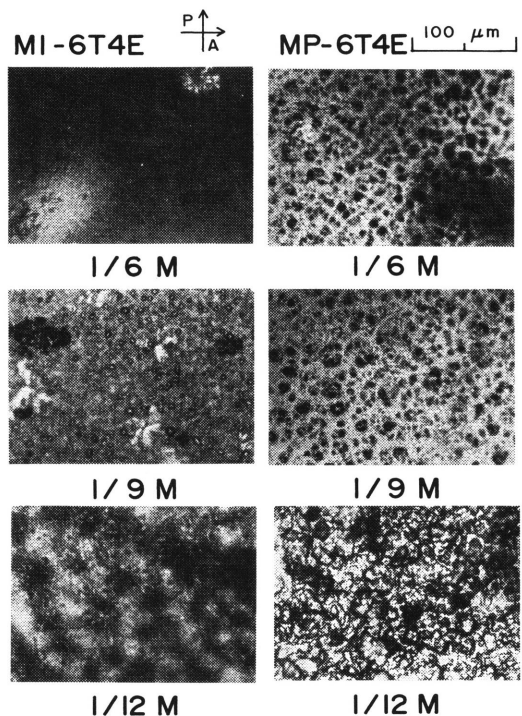


Fig. 2 Polarizing optical micrographs of model polyurethane ionenes and model polyurethanes.

タン基のマクロな凝集力が低下することを示唆している。

DSC曲線において、全てのモデル網目で -80°C 付近に明瞭なPTMGソフトセグメントに基づくガラス転移(T_{gs})が観察され、 -40°C 付近にはPEGソフトセグメントに基づく T_{gs} が観察された。このことは、アイオノン含有の有無や架橋密度に関係なく、それぞれのポリエーテルセグメントは互いに非相溶であることを示唆している。また、 80°C 付近にはハードセグメントのガラス転移(T_{gh})またはアイオノンセグメントの融解が観察され、試料がミクロに相分離していることが示唆された。

モデルポリウレタンアイオノンでは、M値の増加とともに T_{gs} は高温側にシフトし、これはPTMGで顕著に観察された。また、PEGに基づく T_{gs} はより不明瞭に観察された。さらに、アイオノンセグメントの融解に基づく高温側のゆるやかな転移がより大きくなった。これは、THEICによる架橋密度の増大とともに、網目鎖の束縛が増加すること、PTMGがPEGより網目構造の形成に関わっていること、及びアイオノンセグメントの凝集が生じやすいことを示唆している。

モデルポリウレタンでは、M値の変化が各転移温度に及ぼす影響は不明瞭であったが、 T_{gh} の転移強度に及ぼす影響が認められた。すなわち、MP-6T4E-1/12 Mの T_{gh} は明瞭に観察され、MP-6T4E-1/6 Mの T_{gh} は不明瞭であった。これは、架橋密度が低いとミクロ相分離傾向を強めることを示唆している。また、これは偏光顕微鏡の観察結果とも一致している。

両方のモデル網目を比較すると、モデルポリウレタンアイオノンにおいてPEGの T_{gs} が若干高温側に認められた。これは、アイオノンとPEG間に強い相互作用力が存在することを示している。

3. 3. 2 ウレタンハードセグメントを増加したポリウレタンアイオネンの高次構造とミクロ相分離状態

図3にK値を増加したポリウレタンアイオネンの偏光顕微鏡写真を示す。図3より明らかなように、K値の低い(K=2, 3)試料には連続した結晶性マトリックス中に、球状の無定形部分と球晶が分散して観察された。K値の高い(K=4, 5)試料には球晶は観察されず、網状に分布した棒状の凝集組織が観察された。球晶は、K=2の球晶がK=3のそれより大きいことから、ウレタンハードセグメントの凝集力が弱いために結晶化が進行した、アイオノンセグメント濃度の高い球晶とみなされる。K=5の棒状組織は比較的均一な分布を持ち、強い反射を示した。これはウレタンハー

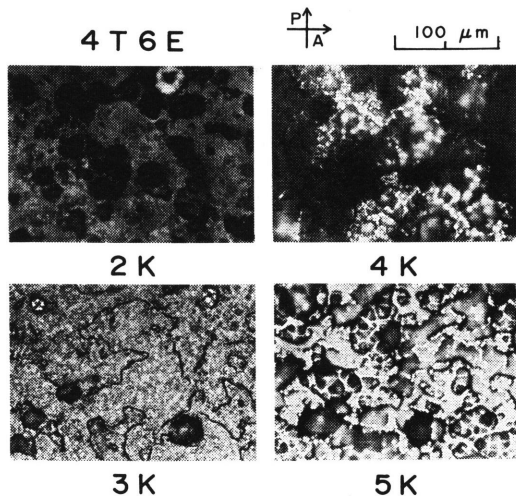


Fig. 3 Polarizing optical micrographs of 4T6E polyurethane ionenes with increased content of urethane hard segment.

ドセグメントの強い凝集力を示唆しており、また、これに連結したフェニレン基の持つ強い光学異方性の寄与も大きいことが考えられる。アイオノンセグメントはウレタンハードドメインに組み込まれて棒状組織の構成鎖員となっているとみなされる。

また、DSC曲線において、 T_{gh} に及ぼすK値の影響が顕著に認められた。すなわちK値の増加とともに T_{gh} が高温側にシフトし、 130°C 付近のウレタンハードセグメントの融解ピークが増大した。これはハードセグメント濃度の増加とハードドメインの発達を示唆しており、図3の観察結果と極めて良い一致を示した。 T_{gs} に及ぼす影響は明瞭ではなかったが、K値の増加とともに転移強度が低下する傾向を示し、これはPTMGに顕著に観察された。またこれにともない、室温付近に結晶化と融解のピークが観察された。これは温度位置及び T_{gs} の変化から、PTMGに基づく転移とみなされる。したがって、観察された高次組織においてPTMGは微結晶として光学異方性を示していると考えられる。

なお、4T6E-2.0は、K値の増加とともにゲル分率が增大したが、吸水率は大きく低下し、結果として高吸水性エラストマーは得られなかった。

3. 3. 3 ポリウレタンアイオネンの高次構造とミクロ相分離状態

(1) ポリオールのブレンド比の影響

図4に、PTMG対PEGが10対0から0対10のブレンド比で、 N^+ 濃度がいずれも2.0wt%のポリウレタンア

イオネンの偏光顕微鏡写真を示す。図4より明らかなように、試料にはポリオールブレンド比に固有の高次組織が観察された。

4T6E-2.0を除く0T10E-2.0から5T5E-2.0には、球晶が観察された。球晶は、図2のモデルポリウレタンには観察されなかったこと、図3のK=2及び3の試料に観察されたこと、及びこれらがすべて吸水後溶解したことから、アイオネンセグメント濃度の高い球晶とみなされる。アイオネンが球晶を形成することは未架橋のATプレポリマーが残存することになり、試料は分子量が小さいことと、PEGブレンド量が多く極めて親水性であることから、吸水後溶解したとみなされる。

球晶の大きさは、PEGの配合比が減少するとともに大きくなり、5T5E-2.0で最大を示し、これ以後のブレンド比の試料には球晶は観察されなかった。5T5E-2.0に50 μ m以上の巨大球晶が観察された原因として、このブレンド比で分子間の相互作用が最も強いことが考えられる。ポリマーブレンドにおいて、分子間相互作用の増大は分子鎖の絡み合いを減少させる⁹⁾ことから、5T5E-2.0ではアイオネンは橋かけには寄与せず、したがって結晶化が容易に進行し、サイズの大きな球晶に成長したと推察する。また、分子間相互作用が強

いために光軸の配向に揺らぎが生じ、球晶は秩序を消失したとみなされる。

3T7E-2.0には、MI-6T4E-1/6Mに観察された球状の凝集組織と類似した組織が観察され、これも同様にアイオネンセグメントが高度に凝集した組織とみなされる。2T8E-2.0には樹状晶が観察された。これは、DSC曲線において、室温付近にポリオールの結晶化と融解に基づくピークが観察されたことから、ポリオールの結晶とみなされる。

4T6E-2.0には、強い光学異方性を持つ棒状組織が比較的粗い網状に分布して観察された。棒状組織は、この試料が最も高い吸水性を持つことと、吸湿すると棒状体が反射を強めながら膨張したことから、アイオネンセグメント濃度の高い組織とみなされる。4T6E-2.0では、分子間相互作用の最も強い5T5Eのブレンド比より僅かにPEG濃度が高いことが、アイオネンの橋かけとドメイン形成をもたらしたと言える。また、PEGソフトセグメントがPTMGソフトセグメントよりフレキシブルであることや、アイオネンセグメントとの親和性が高いことが、高度な棒状ドメインの形成をもたらすのに有利であったと考えられる。アイオネンは棒状組織内で正負のイオン組成比が1.0となる規則的な梯子状構造を持つとみなされる。

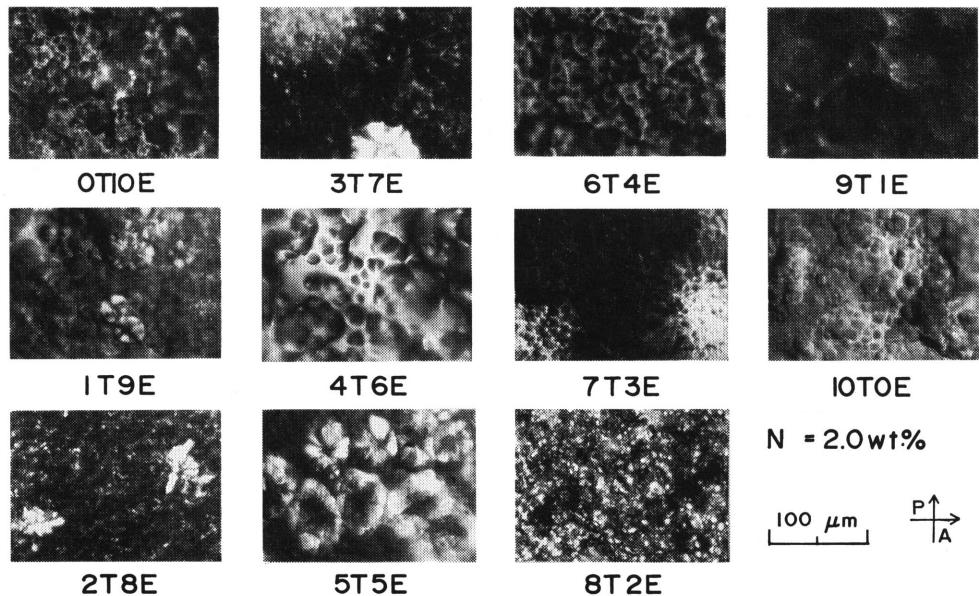


Fig. 4 Polarizing optical micrographs of polyurethane ionenes.

6T4E-2.0には、棒状の凝集組織が4T6E-2.0より緻密で均一な網状の分布を持って観察された。これは、比較的剛直で結晶性が高いPTMGソフトセグメントの影響によって、アイオネンの高度なドメイン形成が抑制された組織と考えられる。しかし、このハードドメインの分布状態が高吸水性エラストマーの特性を与えるためには好適であったとみなされる。また、モデルポリウレタンアイオネンと比較すると、いずれの高次組織とも類似せず、むしろM値の高いモデルポリウレタンの高次組織に類似した。このことから6T4E-2.0の網目構造が高度に形成されていることが支持された。さらに、6T4E-2.0はDSCでの各転移が最もブロードであり、比較的相混合系であることを示していた。

7T3E-2.0には、棒状組織がより細く緻密な網状に分布した中に、局所的に棒状組織が球状に集合した部分が観察された。7T3E-2.0は N^+ 濃度2.0wt%の試料中最もゲル分率が高く、引張特性に優れ、また、6T4E-2.0より吸水性に劣ったことは、ハードドメインの緻密な分布状態とも関連すると言える。これはPTMGソフトセグメント濃度の増加にともない、アイオネンの凝集がさらに抑制されたことを示唆する。さらに、PTMGソフトセグメントがPEGソフトセグメントより網目

構造形成に寄与するため、架橋密度のミクロな分布をもたらしたことが、アイオネンドメインの局所的に大きな集合をもたらしたとみなされる。

8T2E-2.0, 9T1E-2.0及び10T0E-2.0には種々の凝集状態の組織が観察され、試料の高次構造が再び複雑となっていることを示した。

DSC曲線においては、ポリオールブレンドが T_g sに及ぼす明瞭な影響は認められなかった。PTMGの配合比の高い試料には -80°C 付近にPTMGの T_g sが観察され、PEGの配合比の増加とともに、 -40°C 付近にPEGの T_g sが認められ、二種の T_g sを示した。さらにPEGの配合比が増加した試料では、PEGの T_g sのみが観察された。また、全ての試料で 70°C 付近に T_{gh} が認められ、試料がミクロに相分離していることが示唆された。

(2) アイオネンの含有量の影響

図5に10T0E, 7T3E, 6T4E及び0T10Eのブレンド系で、 N^+ 濃度がそれぞれ異なる試料の偏光顕微鏡写真を示す。図5より明らかなように、試料はそれぞれ N^+ 濃度に固有の組織を示し、アイオネンの含有が試料の高次構造に著しい影響を及ぼすことが確認された。

ATプレポリマーにおいて、0T10Eには通常のX字型消光の負の球晶が観察された。これはPEGの球晶とみなされる。6T4Eには明確な組織は認められず、分子間

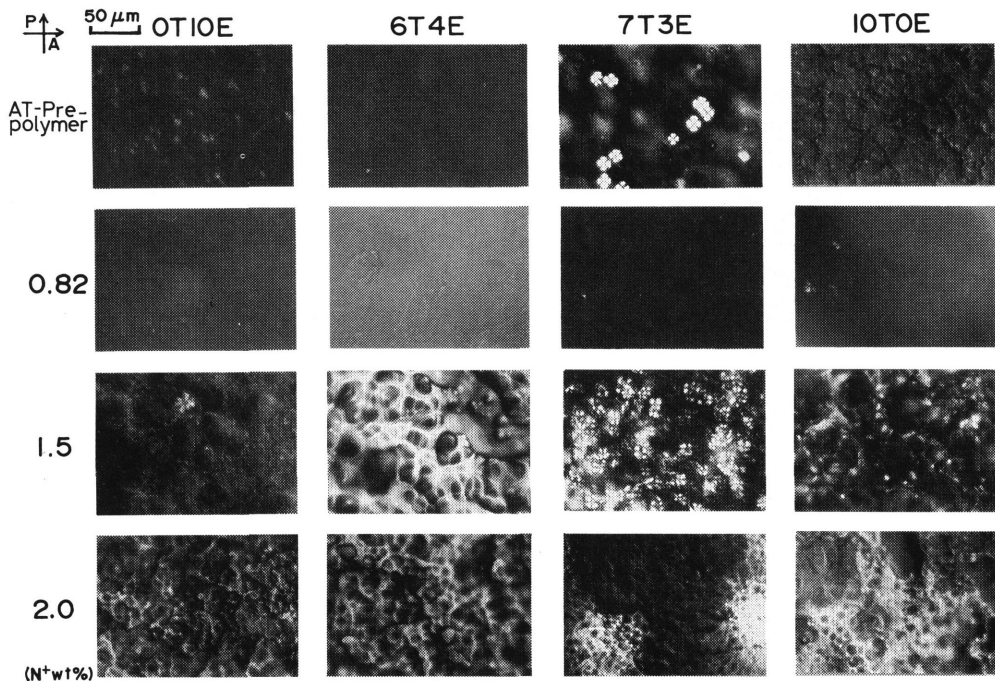


Fig. 5 Polarizing optical micrographs of polyurethane ionenes containing different of ionene segment.

相互作用力が強いことを示唆する。7T3Eには輪郭が不明瞭な球状の組織と明確なX字型消光の球晶が観察された。この非通常型の球晶は、分子鎖が球晶内で球晶の半径方向に対して45度の角度で配列していることを示唆する。すなわち、7T3Eの分子鎖は三級アミンの立体障害の影響を受け、また、ウレタン基やフェニレン基の凝集の影響を受け、通常の結晶化が阻害されて新たな配列をとっていることが考えられる。10T0Eには、球状に隆起した無定形組織が観察された。これは分子鎖が糸まり状に絡み合っている組織とみなされる。

イオンを僅かに含有したN⁺濃度0.82wt%では、全ての試料において顕著な組織は観察されなかった。これはクーロン相互作用の導入により分子間相互作用が増大し、ポリオール結晶化やウレタン基の凝集は阻害され、他方、アイオネンはその濃度が低いためにドメインを形成できなかつたためと考えられる。7T3E-0.82には局所的な異方性の強まりと、シーフ状組織がわずかに観察された。これは、球晶形成の初期過程の形状で、イソシアヌレート環あるいはウレタン基の凝集部分を核に、分子鎖が束状に強く凝集し、末端では分岐が進行した構造と考えられる。10T0E-0.82には、微小な負の球晶が僅かに観察された。このことは、PTMGはPEGより結晶性が高く、分岐あるいは架橋されても結晶化が比較的容易であることを示唆している。

N⁺濃度の低い試料では経時変化が顕著に観察され、合成3か月後には、6T4E-ITプレポリマーには負の球晶の発現、6T4E-0.82にはシーフ状組織の発現、7T3E-0.82にはシーフ状組織の増加が確認された。これは室温下で容易に結晶化が進行することを示唆しており、これには水素結合の寄与が大きいと考えられる。

N⁺濃度1.5wt%では全ての試料において再び組織が観察され、それぞれに顕著な特徴が認められた。0T10E-1.5には無定形のマトリックス中に微小な結晶性組織と秩序の乱れた球晶が僅かに観察された。6T4E-1.5には、図4の4T6E-2.0に類似した粗い網状の棒状組織が観察された。7T3E-1.5には、正や負の通常の球晶とX字型消光の非通常型球晶、さらに秩序が崩壊した明確でない球晶が混在して観察された。これは鎖長や架橋密度及び電荷密度の増加に伴う協奏的な相互作用により、球晶を構成する分子鎖や、分子鎖の配列が異なることを示唆する。10T0E-1.5には、球状や棒状の組織がランダムに分布して観察された。

N⁺濃度2.0wt%は図4と同一であるが、これらのブレンド比では、分布や大きさは異なるが全ての試料で網状の棒状組織が観察された。棒状組織は0T10E-2.0が最も不連続であった。これは架橋密度の低さとも対

応していると考えられる。6T4E-2.0は最も均一に分布して観察され、7T3E-2.0はマクロな相分離が最も大きかった。

N⁺濃度2.0wt%の試料の高次組織の経時変化は小さく、例えば、7T3E-2.0の棒状体が緻密に球状に凝集した組織は、それを構成する棒状組織がある間隔を持つとそれ以上の変化は示さなかった。このことはポリウレタンアイオネンの高次構造は棒状体が安定であることを示唆している。また、棒状組織の経時変化にもなって、試料は次第に緑色を帯びた。このことは電荷の移動や電荷密度の局所的な増大によって鎖の反発が生じたと考えられる。

DSC曲線において、各転移温度に及ぼすN⁺濃度の影響は明瞭ではなかった。全ての試料で、-80°C付近にPTMGのT_{gs}が認められ、-40°C付近にはPEGに基づく弱いT_{gs}が観察された。また、70°C付近にはT_{gh}が観察された。一方、T_{gh}より高温側にあるアイオネンセグメントに基づく転移は、N⁺濃度によって異なった。すなわち、図5において球晶が認められた7T3E-1.5には再結晶の起こっていることが示され、6T4E-0.82にはポリオール結晶化と融解に基づくピークが認められた。

4. 結 言

ポリウレタンアイオネンの高次構造発現に及ぼす分子間の相互作用に関する知見を得る目的で、原料の配合比を種々変化させたポリウレタンを合成し、高次構造の比較を行った。その結果、高次構造はポリオールのブレンド比、アイオネン含有量、架橋剤配合量及びジイソシアナート配合量によって著しく異なった。また、高次構造はPTMGの高い結晶性、PEGの高い極性、ウレタン及びアイオネンセグメントの強い凝集力がそれぞれ作用して発現することが明らかになった。

また、本研究における試料系列の比較により、高吸水エラストマーに好適な高次構造の示唆を得た。

参考文献

- 1) 例えば、
T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, W. R. Laupan, and S. L. Cooper; *J. Macromol. Sci. -Phys.*, B23(2) (1984), 175-199.
- 2) 寺田・平岡・横山 日ゴム協誌, 受理 No. 154 (1991).
- 3) 佐々木・横山 高分子論文集, 44, 12 (1987), 857-865.
- 4) 石川; 高分子材料技術総覧. (1988), 560.