

Award Lecture Article**Microphase-separated Structure and Rheological Properties of Polyurethanes**

Ken KOJIO

*Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521*

A novel diisocyanate, 1,2-bis(isocyanate ethoxy)ethane (TEGDI) whose backbone is ether bonds, was used for the preparation of polyurethane elastomers (PUEs). Highly softened TEGDI-based PUEs were successfully prepared on account of flexibility of TEGDI itself and weaker phase separation. A relationship between conformation and molecular mobility of the soft segment were investigated using dynamic viscoelastic measurement. The peaks of α relaxation of the soft segment chains were clearly observed in the loss tangent ($\tan \delta$) curves at various strains. The onset temperature of α relaxation decreased with increasing strain. This result indicates that the size of cooperative motion of the glass transition decreased due to the orientation of the soft segment chains with increasing strain. The effect of the micro-aggregation structure on the rheological properties of thermoplastic polyurethane (TPU) were investigated. The TPUs showed the strain hardening of uniaxial elongation viscosity with increasing annealing temperature owing to residual hard segment domains at an operating temperature. It was revealed that the formation of well-organized hard segment domains had a profound effect on the rheological properties of TPUs, in particular on their elongational viscosity.

Key Words: Polyurethanes / Microphase-separated structure / Molecular mobility / Elongation / Uniaxial elongational viscosity

ポリウレタンのミクロ相分離構造とレオロジー特性に関する研究

小椎尾 謙

(原稿受理: 2008年9月30日)

1. 緒 言

ポリウレタンは、原料の化学構造、配合比および調製条件等を変化させることで、その分子鎖凝集構造および物性を容易でかつ広範にわたり制御することが可能である。¹⁻⁶⁾ このようなポリウレタンの多様性のため、ポリウレタンの応用は、フォーム、プラスチック、弾性繊維、エラストマー、合成皮革、塗料、接着剤および医用材料など多岐に渡っており、姿形を変え我々の身の回りに数多く存在している。この中で、ポリウレタンエラストマー (PUE) は、ハードセグメントおよびソフトセグメントからなるマルチブロック構造を有しており、各成分の熱力学的な非相溶性に起因して、ミクロ相分離構造を形成する。PUE の優れた力学物性は、強い極性を有するハードセグメント成分間の水素結合を介した凝集性とソフトセグメント成分の可逆的な分子鎖の伸長により発現すると考えられている。物性の向上とともに物性の発現機構の解明に関する研究がこれまでに精力的に行

われているが¹⁻⁶⁾、ポリウレタンのミクロ相分離構造のサイズは、十数ナノメートルで^{3,4)}、汎用で用いられているジブロック共重合体やトリブロック共重合体が形成するそれらと比較して著しく小さい上、水素結合や架橋構造などミクロ相分離構造および物性を支配する因子が数多く存在する。このため、現在の技術を持ってしても未だ未解明な部分が数多く残されている。

本稿では、極性高分子の代表でありかつ工業的に有用であるポリウレタンのミクロ相分離構造とレオロジー特性の関係に関する研究例を紹介する。

2. 新規ジイソシアネートを用いたポリウレタンエラストマー (PUE) のミクロ相分離構造と力学物性⁷⁻¹¹⁾

ポリウレタンの構成成分の一成分であるジイソシアネートにエーテル系ジイソシアネートを用いて、ポリウレタンを調製し、ミクロ相分離構造と力学物性の関係を検討した。ポリマーグリコールに数平均分子量 (M_n) が 2000 のポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (PTMG)、ジイソシアネートに新規な 1,2-ビスジイソシアネートエトキシエタン (TEGDI) あるいは比較試料のための 1,6-ヘキサメチレンジイ

ソシアネート (HDI), 架橋剤に 1,4-ブタンジオール (BD) および 1,1,1-トリメチロールプロパン (TMP) の混合物 (重量比 (BD/TMP)=(75/25)) を用いて, プレポリマー法によりポリウレタンエラストマーを合成した.^{7,8)} なお, ハードセグメント含有量は 30 wt% 程度である. 試料名は, ジイソシアネートの略称, 硬化剤の略称および配合比 ($K=[\text{NCO}]/[\text{OH}]$: ここで, $[\text{NCO}]$ および $[\text{OH}]$ はそれぞれジイソシアネートおよび PTMG の濃度である.) を用いて, TE-BT-3 のように示す.

Figure 1 は, 種々の配合比で合成した TEGDI 系および HDI 系ポリウレタンの示差走査熱量計 (DSC) サーマグラムである. ソフトセグメント鎖に起因するガラス転移温度 (T_g) が, HDI 系および TEGDI 系において, それぞれ -69 および -73 °C に観測された. HDI 系ポリウレタンは, 強く相分離する系として知られているが, TEGDI 系ポリウレタンのソフトセグメントの T_g は, HDI 系と比較して, さらに低温側で観測された. このことについては, 後述の観測結果と併せて考察する. 昇温に伴い, HDI 系では $5\sim 9$ °C に結晶化したソフトセグメントの融解に伴う吸熱ピークが観測されたが, TEGDI 系ではソフトセグメントの再配列結晶化に伴う発熱ピークが $-30\sim -23$ °C に観測され, これに続いて融解のピークが $15\sim 18$ °C に観測された. さらに, HDI 系では 130 °C 付近にハードセグメントの融解に伴う吸熱ピークが現れたが, TEGDI 系ではそれらは観測されなかった. これは, HDI 系では結晶性のハードセグメントドメインが形成されているのに対し, TEGDI 系ではその傾向が弱いためと考えられる. したがって, 先に述べたように, TEGDI 系でセグメント鎖の再配列結晶化が観測されたのは, TEGDI 系では $-(\text{TEGDI-BD})_n$ のハードセグメントドメイン形成の割合が低く, ソフトセグメント相に分散しており, さらに, $-(\text{TEGDI-BD})_n$ 連鎖の易動性が高いことに起因し, ソフトセグメントが容易に再配列できたためと考えられる. これらのことを

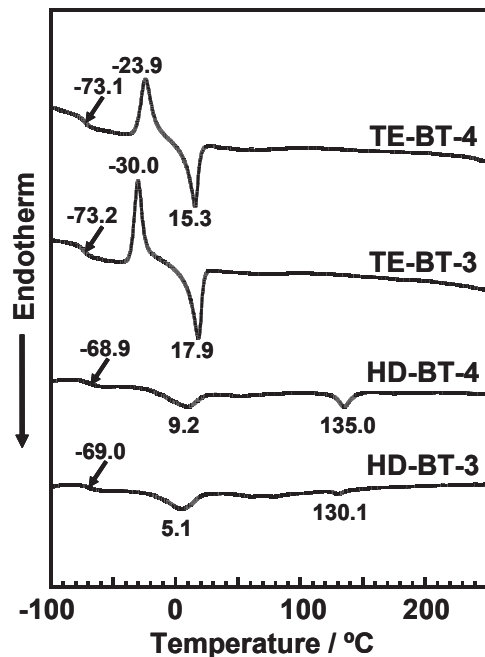


Fig. 1. DSC thermograms for TEGDI- and HDI-based PUEs with formulation ratio of 3.0 and 4.0.

考慮すると, TEGDI 系でソフトセグメントの T_g が HDI 系よりも低温側に観測されたのは, 骨格がメチレン鎖の HDI と比較して, エーテル骨格の TEGDI は PTMG との親和性が高いため, TEGDI 系では PTMG 固有の T_g (-86 °C) に近い値を示したと考えられる. これらの分子鎖凝集構造は, 広角 X 線回折 (WAXD) 測定からも確認された. したがって, 以上の結果より, HDI 系ではマイクロ相分離傾向が強いのにに対し, TEGDI 系では相混合傾向にあると結論できる.

Figure 2 は, 種々の配合比で合成した TEGDI および HDI を基材とした PUE の動的粘弾性の温度依存性である. 両試料ともに温度上昇に伴い, ソフトセグメント鎖である PTMG のガラス-ゴム転移に伴い, 動的貯蔵弾性率 (E') が低下した. TEGDI 系ポリウレタン (TE-BD-4) では, PTMG の再配列結晶化に伴い, 一旦 E' が上昇した後, ゴム状平坦域へ到達した. これは, DSC 測定より明らかとなったように, ハードセグメント成分が, ソフトセグメント相に分散して存在していたことに起因する考えられる. また, TE-BD-4 のゴム状平坦域の E' は, 10^6 Pa 以下で, HD-BD-4 と比較して一桁以上低い値であり, 非常に高い可撓性を有することが明らかとなった. さらに, 高温領域において, HDI 系は結晶化したハードセグメントドメインの融解に伴う E' の低下が観測され, さらに高温の 140 °C 付近では, TMP による化学架橋構造に起因して, E' の減少量が低下した. 一方, TEGDI 系ポリウレタンでは室温以上で平坦なゴム状高原域が観測された. このことは, DSC 測定より明らかとなった TEGDI 系では結晶化したハードセグメントドメインが存在しない結果とよく一致している.

Figure 3 は, 種々の配合比で合成した TEGDI 系および HDI 系ポリウレタンの応力-ひずみ曲線である. HDI 系と比較して, TEGDI 系では, 著しく低い初期応力の立ち上がり (ヤング率) を示した. また, TEGDI 系ではひずみが 4 以下で

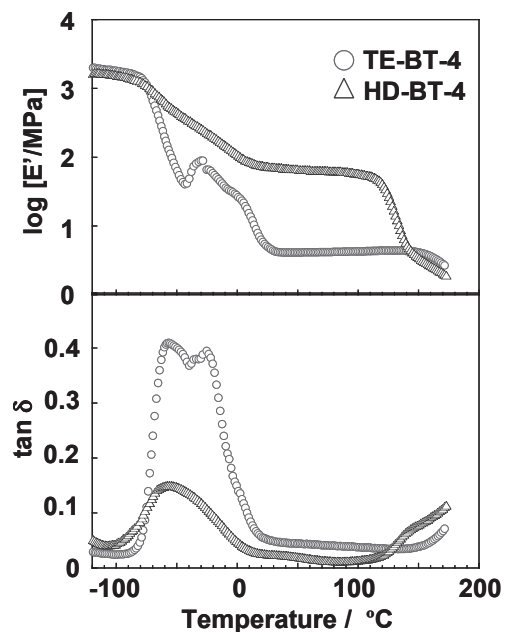


Fig. 2. Temperature dependence of dynamic storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) of TEGDI- and HDI-based PUEs.

は応力の顕著な増加はみられず、5以降において応力上昇が観測された。一方、HDI系では、ひずみの印加に伴い低ひずみ領域から急激に応力は上昇した。その結果、TE-BT-3のヤング率、破断強度および破断ひずみはそれぞれ2.0 MPa, 10.2 MPa および 6.1であった。また、HD-BT-3のそれらはそれぞれ7.4 MPa, 14.1 MPa および 3.3であった。TEGDIをBDと反応させてハードセグメントモデルを調製し、その融点を測定した結果、80 °C程度であり、HDIの場合と比較して100 °C近く低い値であった。したがって、TEGDI系ポリウレタン内のハードセグメントドメイン内部のエーテル鎖の分子運動性は室温において活性化されており、もはやハードセグメントとしての役割を果たすことができないため、TEGDI系ポリウレタンは非常に高い可撓性を示したと考えられる。

以上のように新規ジイソシアネートであるTEGDIをポリウレタンの構成成分に用いることで、従来とは異なる分子鎖凝集構造を形成し、高い可撓性を有するポリウレタンエラストマーが得られることを明らかにした。

3. ポリウレタンのソフトセグメントのコンフォメーションと分子運動の関係

長年にわたる無定形高分子のガラス転移挙動に関する議論¹²⁾は、近年のcooperativity lengthの概念に基づいた議論¹³⁾により再び活力を帯び、薄膜を中心とした研究が進められている。ここでは、汎用に用いられているポリウレタンを様々な伸張下におくことで、ゴム状態のソフトセグメント鎖のコンフォメーションを変化させた際の分子運動性を評価し、両者の関係を検討した。試料は、ポリマーグリコールにポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG; $M_n=4000$ および 2000)、ジイソシアネートに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、硬化剤に1,4-ブタンジオール(BD)を用いて、プレポリマー法により合成した。相分離状態が異なる試料を調製するため、4000 および 2000の分子量のPPGを用いた。なお、ハードセグメント含有量は、30 wt%程度である。試

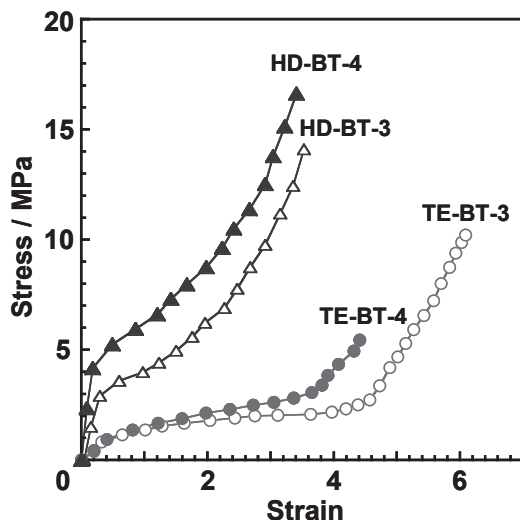


Fig. 3. Stress-strain curves for TEGDI- and HDI-based PUEs with formulation ratio of 3.0 and 4.0.

料名は、ポリマーグリコールの名称、分子量の千の位の数、イソシアネートおよび硬化剤の名称をもちいて、PPG4-MDI-BDのように示す。

DSC測定より、原料のポリマーグリコールの T_g は、両者共に209 K付近に観測された。一方、PUE試料において、PPG4-MDI-BDのソフトセグメントの T_g は219 Kであり、PPG2-MDI-BDのそれ(236 K)と比較して低温側に観測され、原料の T_g と比較してわずか10 Kの上昇であった。また、PPG4-MDI-BDのハードセグメントの融解ピークは460 K付近に観測されたが、PPG2-MDI-BDでは明確に観測されなかった。これらの結果より、PPG2-MDI-BDと比較して、PPG4-MDI-BDの方が、マイクロ相分離傾向が強いことを確認した。これは、PPG4-MDI-BDの各ブロックの分子量が増加し、より純粋相を形成しやすくなるためである。

Figure 4は、種々の静的ひずみ下において測定した(a) PPG4-MDI-BD および (b) PPG2-MDI-BDの E' および損失正接($\tan \delta$)の温度依存性である。 $\epsilon=0$ の条件では、典型的なエラストマーの挙動が観測された。一方、静的ひずみを印加した条件下においては、 E' 曲線のゴム状高原域は消失し、ガラス転移域よりも高温領域において、 E' の値は温度の上昇に伴い直線的に低下した。また、ひずみの増加に伴い、室温における E' の値は増大し、さらに、流動域開始温度は低下した。流動開始温度が低下したのは、ハードセグメントドメインに応力が印加されることで見かけ上融点が低下したためと考えられる。次に、ソフトセグメントの α 緩和を詳細に評価するため、 $\tan \delta$ のピーク高さを規格化して再プロットした。Figure 5は、PPG4-MDI-BDの規格化した $\tan \delta$ の温度依存性である。図より明らかなように、ひずみの増大に伴い、 α 緩和のピーク位置は低温側にシフトするとともに広幅化した。このことより、ひずみを印加することで、ポリウレタン中のソフトセグメントの T_g は低下することが示唆された。Figure 6は、Figure 5の $\tan \delta$ 曲線の α 緩和ピークより得られた立ち上がり温度のひずみ依存性である。いずれの試料においても、ひずみの増加に伴い、立ち上がり温度は低温側にシフトした。ひずみ3の領域において、PPG2-

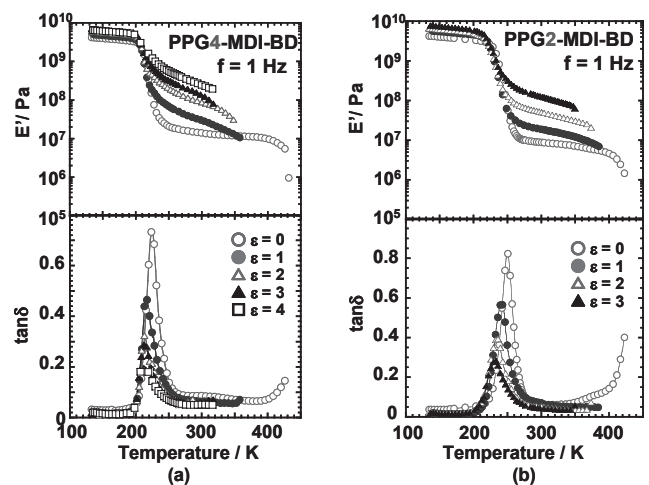


Fig. 4. Temperature dependence of storage modulus (E') and loss tangent ($\tan \delta$) of (a) PPG4-MDI-BD and (b) PPG2-MDI-BD PUEs at various strains.

MDI-BD では、およそ 20 K ほど低下したのに対し、PPG4-MDI-BD では、8 K の低下であった。DSC 測定より明らかとなったように、PPG4-MDI-BD は、各ブロック鎖の分子量が高いことに起因して、PPG2-MDI-BD と比較して、マイクロ相分離がよく進行している。したがって、ひずみの増加に伴う立ち上がり温度の低温側へのシフトの要因の一つとして、伸張に伴いソフトセグメント成分中に混合しているハードセグメント成分が引き出され、ソフトセグメントがより純粋成分に近づいたことが考えられる。一方、強く相分離した PPG4-MDI-BD において観測された立ち上がり温度の低下は、試料の伸長に伴いソフトセグメントのコンフォメーションが変化し分子鎖が配向したことにより、ガラス転移が生じる際の分子鎖の協同運動サイズが減少し、緩和が独立して生じるようになったことに起因すると考えられる。今後、ソフトセグメント鎖のコンフォメーションエントロピー、自由体積変化などを考慮し、誘電緩和測定およびパルス核磁気共鳴 (NMR) 測定に基づき、定量的な評価を行う予定である。

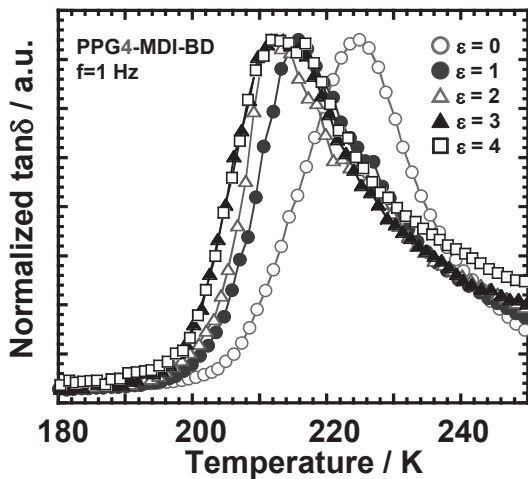


Fig. 5. Temperature dependence of normalized $\tan \delta$ for PPG4-MDI-BD PUEs at various strains.

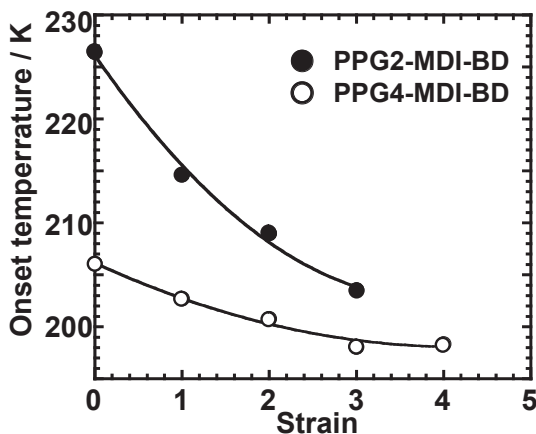


Fig. 6. Strain dependence of onset temperature of α relaxation of soft segment for PPG-based PUEs.

4. 熱可塑性ポリウレタンエラストマー (TPU) のレオロジー的性質^{14,15)}

TPU はウレタン基間の水素結合を介して形成されるハードセグメントドメインによる物理架橋部位の存在により弾性を発現するエラストマーである。この TPU の多くは、工業的に射出あるいは押出工程を経て、様々な形状に成形される。ポリマーの成形加工において、射出成形でのポリマー鎖の変形はせん断流動が支配的であるが、紡糸成形などの断面積が変化する成形加工でのポリマー鎖の変形は伸長流動が支配的となる。しかしながら、それらの基礎的知見となる TPU のレオロジー的性質に関する研究は極めて少ない。ここでは、市販の TPU について種々の熱処理温度 (23~120 °C) で熱処理を行うことで、マイクロ凝集構造の異なる TPU を調製し、そのマイクロ凝集構造が熔融状態におけるせん断および一軸伸長流動変形に及ぼす影響について得られた知見を概説する。Figure 7 は、各シートの DSC サーモグラムである。吸熱ピークを低い温度から観測された順に、 $T_{m,h1}$, $T_{m,h2}$ および $T_{m,h3}$ とした。熱処理温度の上昇に伴い、ソフトセグメントの T_g は約 7 °C 低下し、熱容量 (ΔC_p) は約 0.02 J/g 増加した。一方、 $T_{m,h1}$ は熱処理温度の上昇に伴い、著しい上昇が観測され、熱処理により高温の融点を有するハードセグメントドメインが形成されていることを確認した。Figure 8(a) は、23 °C で熱処理したポリエステル系 TPU (ES-85-23) の昇降温過程における動的貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') の温度依存性である。すべての試料において、180 から 215 °C までの昇温過程および 215 から約 160 °C までの冷却過程における G' および G'' は一致せず、ヒステリシスが観測された。また、約 145~153 °C 付近にかけて G' と G'' が重なる温度 (臨界ゲル化温度: T_{cg}) が観測された。時間分散測定後の重量平均分子量 (M_w) は、測定温度上昇と共にほぼ直線的に低下した。これらの結果から、熔融状態での昇降温過程における G' と G'' のヒステリシスは、熱伝導に由来するヒステリシスとともに TPU の分子量の低下に起因すると考えられる。各 TPU を 25 °C からレオメータによる時間分散測定と同じ 215 °C まで昇温させた後、冷却した時の発熱ピークの開始温度を $T_{c,start}$ と定義し、DSC 測定を行った結果、熱処理温度

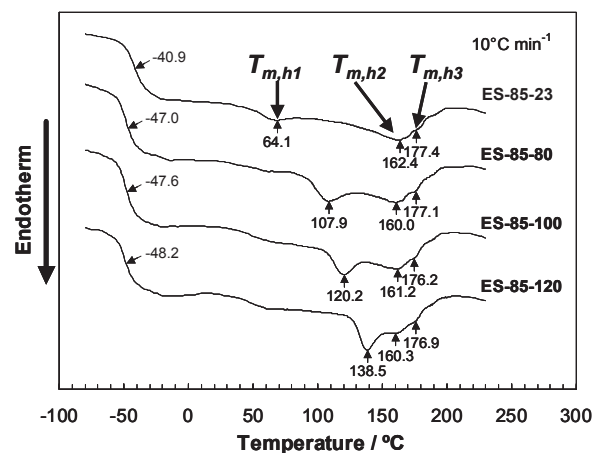


Fig. 7. DSC thermograms for ES-85-23, -80, -100 and -120.

の上昇に伴い、発熱ピークの開始温度は 147.6 °C から 152.2 °C に上昇しており、 $T_{c,start}$ と T_{cg} はよい相関を示した。(Figure 8(b) 参照) サンプルの熱処理温度の上昇に伴い、 $T_{c,start}$ および T_{cg} が上昇したのは、MDI および BD をハードセグメントとするポリウレタンの N-H 基が、220 °C 付近でも水素結合しているという報告^{16,17)} と、本実験で観測された DSC における $T_{m,h}$ の挙動から、215 °C においても残存している僅かなハードセグメントドメインが冷却過程において成長核となり、ハードセグメントの凝集を進行させたことによると考えられる。これらのマイクロ凝集構造に関する知見をもとに、各試料において、種々の温度で一軸伸長粘度測定を行った。Figure 9 は、175, 180 および 190 °C において、ひずみ速度を 0.01~1.0 s⁻¹ の範囲で変えて測定した ES-85-23 の一軸伸長粘度の時間依存性である。実線は 180 および 190 °C における周波数分散で測定した粘弾性関数を用いて計算したゼロせん断粘度の 3 倍の値 ($3\eta(t)$) である。175 °C では、 G' および G'' が測定した範囲の周波数においてほぼ等しく、ゲル化状態であったため、 $3\eta(t)$ は算出できなかった。ひずみ速度の増加に伴い、伸長粘度が増加し、伸長粘度のひずみ硬

化性が観測された。このひずみ硬化性は、DSC サーモグラムにおいて 175 °C でハードセグメントドメインの融解に帰属される吸熱ピークが観測されていることから、完全に溶融していない微量のハードセグメントドメインが物理架橋点となることで、ソフトセグメントの伸長がもたらされたことに起因すると考えられる。180 °C でも同様に、伸長粘度のひずみ硬化性が観測された。また、 $3\eta(t)$ と微小変形領域における伸長粘度が一致していることから、Trouton 比が成立することが明らかとなった。180 °C においてもひずみ速度の増加に伴い、伸長粘度の非線形領域に移行する時間は早くなったが、175 °C の結果と比較すると、その時間は長くなった。190 °C で測定したすべての試料において、ひずみ速度が最も速い 1.00 s⁻¹ では伸長粘度の急激な増加は観測されなかった。これは、190 °C においては、ソフトセグメントを伸長配向させるために必要なハードセグメントドメインが残存せずに融解していたためと考えられる。Figure 10 に、各 TPU シートの 180 °C におけるひずみ速度 0.1 および 1.0 s⁻¹ で測定した一軸伸長粘度の非線形パラメーター (λ_n) の時間依存性を示す。 λ_n は小山らの方法により計算した。¹⁸⁾ それぞれのひずみ

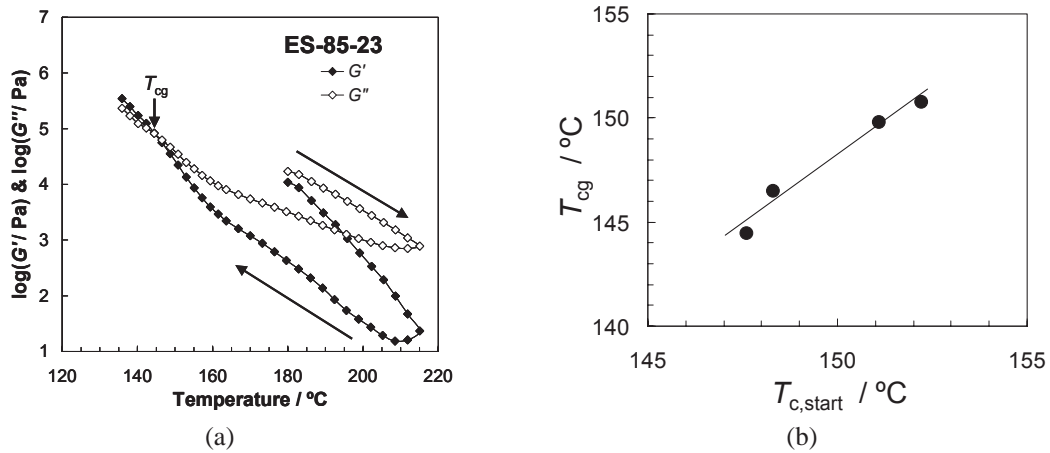


Fig. 8. (a) Temperature dependence of G' and G'' for molten ES-85-23. (b) Relationship between the start temperature for crystallization of the hard segments ($T_{c,start}$) obtained from DSC measurements and the temperature at critical gel point (T_{cg}) obtained from the dynamic temperature sweep measurements.

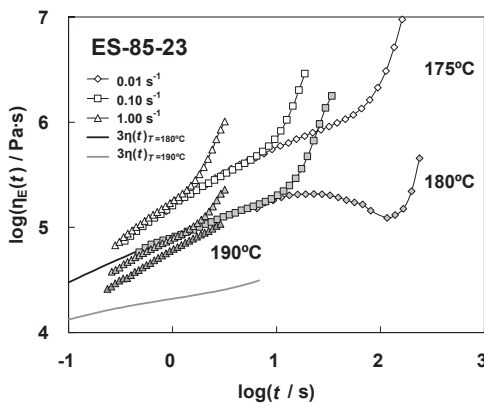


Fig. 9. Time dependence of uniaxial elongational viscosity measured at 175, 180 and 190 °C for ES-85-23.

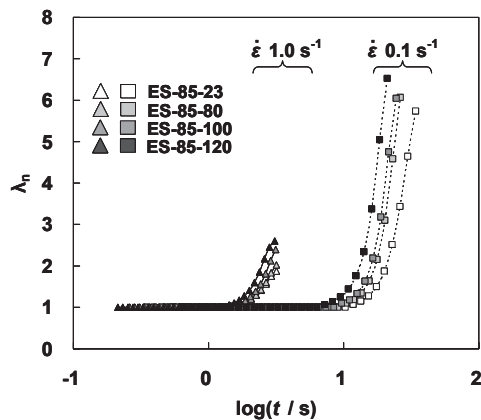


Fig. 10. Time dependence of nonlinear parameters of uniaxial elongational viscosity measured at 180 °C for TPUs annealed at various temperatures.

速度において、ミクロ相分離の進行に伴い、 λ_m が急激に増加する時間は早くなり、ひずみ硬化性が増加した。この結果も、ハードセグメントの凝集が熔融状態においても伸長粘度に影響することを明確に示している。

謝 辞

このたびは、社団法人 日本レオロジー学会奨励賞を受賞させていただき、心より御礼申し上げます。受賞の対象にいただきました研究は、長崎大学大学院 生産科学研究科 教授 古川 睦久 先生のご指導のもと行われたものであり、心より深く感謝申し上げます。また、共同研究者の三井化学ウレタンの山崎 聡 博士、西口 大介 氏、長崎大学工学部および大学院生産科学研究科の教職員、学生諸氏に感謝申し上げます。さらに、本奨励賞にご推薦賜りました四方 俊幸 先生をはじめとするレオロジー学会の多くの先生方に深謝申し上げます。

REFERENCES

- 1) Ng HN, Allegranza AE, Seymour RW, Cooper SL, *Polymer*, **14**, 255 (1972).
- 2) Petrovic ZS, Ferguson J, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
- 3) Koberstein JT, Russell TP, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
- 4) Koberstein JT, Stein RS, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **21**, 1439 (1983).
- 5) Furukawa M, Komiyama M, Yokoyama T, *Angew. Makro. Chem.*, **240**, 205 (1996).
- 6) Furukawa M, Hamada Y, Kojio K, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**, 2355 (2003).
- 7) Kojio K, Fukumaru T, Furukawa M, *Macromolecules*, **37**, 3287 (2004).
- 8) Furukawa M, Mitsui Y, Fukumaru T, Kojio K, *Polymer*, **46**, 10817 (2005).
- 9) Kojio K, Nakamura S, Furukawa M, *Polymer*, **45**, 8147 (2004).
- 10) Kojio K, Nakashima S, Furukawa M, *Polymer*, **48**, 997 (2007).
- 11) Kojio K, Nakamura S, Furukawa M, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **46**, 2054 (2008).
- 12) Adam G, Gibbs JH, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139 (1965).
- 13) Cicerone MT, Blackburn FR, Ediger MD, *J. Chem. Phys.*, **102**, 471 (1995).
- 14) Yamasaki S, Nishiguchi D, Kojio K, Furukawa M, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **45**, 800 (2007).
- 15) Yamasaki S, Nishiguchi D, Kojio K, Furukawa M, *Polymer*, **48**, 4793 (2007).
- 16) Seymour RW, Cooper SL, *Macromolecules*, **6**, 48 (1973).
- 17) Koberstein JT, Gancarz I, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **24**, 2487 (1986).
- 18) Koyama K, Ishizuka O, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **13**, 93 (1985).