

論文名:動的重合による熱可塑性ポリウレタンエラストマーのマイクロ凝集構造と物性に関する研究

生産科学研究科

山崎 聡

熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)は、ジイソシアネートと短鎖グリコールからなるハードセグメントと、ポリマーグリコールからなるソフトセグメントから構成されるマルチブロックポリマーである。他の熱可塑性エラストマー(TPE)と比較して、機械的特性、低温特性、耐摩耗特性、および耐油性が優れた TPU は、自動車の内装材などの新規用途で使用されるようになってきた。しかし、TPU はポリオレフィン系、スチレン系 TPE と比較して、生産性が低く、成形加工性に劣るといった課題を有しており、その改良が盛んに検討されている。近年、製造工程の簡素化による TPU の生産性の向上を目的に、従来よりも高い温度で TPU を連続的に重合する様々な方法(動的重合)が考案されている。TPU を高温で重合することにより、反応時間の短縮が可能であるが、そのマイクロ凝集構造と力学および溶融物性に関しては不明な点が多い。一方、成形加工の基礎的知見となる TPU のレオロジー的性質に関する報告は非常に少なく、近年になって精力的に研究されている。特に、溶融温度領域においてもウレタン結合の会合が報告されていることから、そのレオロジー的性質に及ぼすマイクロ凝集構造の影響を調べることは、成形加工性の改良において非常に有益である。

TPU の更なる用途展開を図るためには、重合技術および成形加工に関する基礎的知見の深耕が重要と考えられる。重合技術に関する基礎的知見を得るために、動的重合で得た TPU のマイクロ凝集構造および物性に及ぼす重合方法の影響について研究を行った。さらに、TPU のレオロジー的性質に及ぼすマイクロ凝集構造の影響に関する研究を行うことにより、成形加工に関する基礎的知見を得たので、ここにその研究成果をまとめた。

第 1 章では、本研究の目的を述べた。最近の特許および既報の研究を含めて、研究課題について述べた。

第 2 章では、「ワンショット法により重合した TPU の構造と物性への重合温度の影響」について述べた。重合温度 140~230°C の範囲にて、ワンショット法により TPU を動的重合し、そのマイクロ凝集構造および力学、溶融物性に与える重合温度の影響を調べた。その結果、重合温度がそのハードセグメントの融点以上になると、ハードセグメント相の平均サイズが低下することがわかった。このことに起因して、ゴム状平坦領域の貯蔵弾性率および低せん断速度領域におけるみかけのせん断粘度が著しく低下することを明らかにした。

第 3 章では、「プレポリマー法により重合した TPU の構造と物性への重合温度の影響」について述べた。第 2 章で述べた同じ原料および装置を用いて、プレポリマー法により、TPU の動的重合を行った。その結果、一次構造、熱的性質に及ぼす重合温度の影響はほとんど見られなかった。重合温度が 170°C 以上になると重合温度 140°C の TPU と比較して、ハード

セグメント相の平均サイズがわずかに低下した。このことに起因して、重合温度が 170°C 以上になると、ゴム状平坦領域の貯蔵弾性率および高せん断速度領域におけるみかけのせん断粘度が低下することを明らかにした。

第 4 章では、「ワンショット法およびプレポリマー法により重合した TPU の構造と物性の比較」を行った。重合温度が低い 140、170°C におけるワンショット法 TPU ではプレポリマー法 TPU と比較して、そのソフトセグメントのガラス転移温度は低く、ハードセグメントドメインの融点は高かった。しかし、重合温度が 190°C 以上になると、ハードセグメントの分子量分布、熱的性質および動的粘弾性は良く一致した。これらの結果から、TPU をそのハードセグメントの融点以上の温度で重合すれば、マイクロ凝集構造に対して重合方法はほとんど影響しないことを明らかにした。

第 5 章では、「TPU の構造と力学物性に及ぼすアニール温度の影響」について述べた。TPU をシートに射出成形した後、直ちに 23~120°C の範囲でアニールした試料について、そのマイクロ凝集構造を調べた。その結果、アニール温度の上昇に伴い、ソフトセグメントの運動性が上昇し、ハードセグメント相全体の運動性が低下することがわかった。このマイクロ相分離構造の進行により、ゴム状平坦領域の弾性率の低下およびその終端温度の上昇、ならびに引張試験における破断伸びは増加することがわかった。

第 6 章では、「TPU のレオロジー的性質に及ぼすマイクロ凝集構造の影響」について述べた。第 5 章で述べた試料を用いて、熔融状態における動的粘弾性および伸長流動挙動に及ぼすマイクロ凝集構造の影響を調べた。その結果、マイクロ相分離構造が発達した試料では、TPU の成形加工の上限温度範囲まで昇温後、冷却する過程において、貯蔵弾性率と損失弾性率が一致する臨界ゲル化温度の上昇、および一軸伸長流動におけるひずみ硬化性が増加することを確認した。マイクロ相分離構造の進行は、TPU のレオロジー的性質にも大きく影響していることを明らかにした。

第 7 章では、本研究の総括を行うとともに、今後の展望について述べた。