

論文名 : Study on Structure and Properties of Aliphatic Poly(carbonate)

glycols and their Polyurethane Elastomers

(脂肪族ポリカーボネートグリコールとそれらを基材とするポリウレタンエラストマーの構造と物性に関する研究)

生産科学研究科物質科学専攻

増淵 徹夫

ポリウレタン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残基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。ソフトセグメントを与えるポリマージオールとして、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリオレフィン系、ポリカーボネート系等があり、その中でもポリカーボネート系ポリオールはバランスのとれたポリウレタン物性を与える。しかしながら、汎用の脂肪族ポリカーボネートジオール(以下 PC-glycolと略記)である 1, 6-ヘキサンジオールを原料とする PC-glycol は、その高い結晶性を持ち、得られるポリウレタンの柔軟性に劣り、使用が制限されるという課題を有する。本研究では柔軟性に優れる PC 系ポリウレタンを創製するための基礎的な知見を見いだすことを目的に、構成成分である各種ジオールを種々変化させた PC-glycol 合成し、合成した PC-glycol 及びそれらを基材としたポリウレタンの構造と物性の関係に明らかにした。

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、「異なるメチレン連鎖長を持つ PC-glycol の合成」について述べた。メチレン連鎖数が 3 から 10 と変化させた PC-glycol を相当するグリコールとエチレンカーボネートとのエステル交換触媒の存在下での交換反応により、異なるメチレン連鎖長を持つ PC-glycol を合成した。その性状はメチレン連鎖長が 3 のポリ(トリメチレンカーボネート)グリコールは常温で粘調な液体であるが、他の PC-glycol はいずれも常温で白色固体状であった。

第 3 章では「得られた PC-glycol の物理的性質と結晶構造」について述べた。まず、化学構造、熔融粘度、融点、ガラス転移温度に与えるメチレン連鎖長の影響を調べた。その結果、メチレン連鎖長が 3 の PC-glycol は常温で粘調な液体であり、ガラス転移のみが観察された。メチレン連鎖長が 3 から 8 の PC-glycol ではガラス転移温度と融点が観察され、メチレン連鎖長が 9, 10 となると融点のみ観察された。メチレン連鎖数の増加に伴い、融点はメチレン連鎖数 5 までは降下するが、その後上昇することが明らかになった。さらに、広角 X 線回折(WAXS)図はメチレン連鎖長が 3 である PC-glycol では非晶質ハローのみを、5 の PC-glycol においては不規則な小さな結晶ピークを示した。この WAXS データからのコンピュータシミュレーションから、メチレン連鎖数 4, 6 の PC-glycol において、繰り返し単位 2 ユニットで 1 つの結晶セルを形成する構造であった。この結晶構造ではカーボネート結合部は隣接する分子の近傍に位置し、強い相互作用が作用することが示唆された。一方、メチレン連鎖数 5 の PC-glycol では繰り返し単位 1 ユニットで 1 つの結晶セルを形成する構造であり、隣接する分子鎖とのカーボネート結合の位置が離れており、弱い相互作用を持つことがわかった。また、メチレン連鎖数が大きい 9, 10 の PC-glycol ではメチレン連鎖の

結晶性が優位となり、ポリエチレンのトランスジグザグの結晶構造を取ることがわかった。

第4章では、「PC-glyco1を基材とするポリウレタンの合成と構造・物性」について述べた。合成したPC-glyco1を用いて、1, 4-ブタンジオール、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートからワンショット法により、熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)を合成した。メチレン連鎖数が偶数であるPC-glycolを基材とするTPEは、奇数であるPC-glycolを基材とするTPUと比較して、引張り強さ、破断強度ともに大きな値を示した。また、メチレン連鎖数が偶数のPC-glycolを基材とするTPUは伸長配向結晶化が顕著に表れた。その他の物性にもメチレン鎖数の偶奇効果が見られ、PC-glycolのメチレン連鎖数はTPEの物性を制御する上で重要な因子であることがわかった。

第5章では、「共重合ポリカーボネートグリコールを基材とするポリウレタンの物性への組成比の影響」について述べた。PC-glycolの結晶性を乱す方法として、異なるジオールモノマーの共重合法について検討した。モノマー成分として、1,4-ブタンジオール(BD)と1,6-ヘキサジオール(HD)を選択した。組成はBD/HDを0/100、50/50、70/30、90/10とした。0/100、90/10のPC-glycolは常温で固体、50/50、70/30のそれは常温で液体であった。これらのPC-glycolから合成したTPUは、1, 4-BD成分が多くなるほどガラス転移温度 T_g は上昇した。これはカーボネート基の増加による、ミクロブラウン運動性の低下したためである。1, 4-BD成分が多くなるほど、TPUの T_g と原料である対応するPC-glycolの T_g との差は小さくなり、ハードセグメントの融点は上昇した。この結果はミクロ相分離の進行を示唆している。伸長配向結晶化の挙動は固体PC-glycol基材TPUのみに観察され、液状PC-glycol系では見られなかった。

第6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。