

論文： Study on High Performance Polymers With Thermoplastic Polyurethanes: Polyamide 6 and Poly (Lactic Acid)

長崎大学大学院生産科学研究科

Baiju John

Thermoplastic polyurethanes (TPU) are multi-block copolymers consisting of hard and soft segments. The hard segment is composed of urethane chains formed diisocyanate and chain extender, while the soft segment consists of the polyol as such polyether, polyester and polycarbonate glycol. The primary mechanisms of bonding in reactive TPU is through reactive isocyanate (-NCO) and polar groups (-NH and -C=O), that are capable of forming strong chemical and physical interactions with the surfaces having active hydrogen. TPUs are primarily used for coatings, adhesives, sealants and blending with other polymers etc. They are well known for the abrasion resistance, flexibility and high cohesive strength. The studies were mainly on two high performance polymers: polyamide 6 (PA6) and poly(lactic acid) (PLA).

Polyamide fibers (PA6) are used for wide variety of applications. They include textiles, engineering applications and marine applications. The properties that account for the popularity of PA 6 are its high crystalline melting point, good resistance to hydrocarbons, high strength and the ease of fabrication and processing. PA6 fibers degrade with UV radiation due to weathering and are hydrophilic in nature that reduces its strength drastically. Poly (lactic acid) (PLA) is well known as a biodegradable polymer, which can be produced from renewable resources like corn and sugarcane. It has good biocompatibility, biodegradability and environmentally friendly character. However, PLA is a relatively brittle material, and difficult for film-blowing or extrusion. So studies were conducted to make it more flexible for practical applications by blending. Thus the study was divided into two parts

- (i) The development of high performance PA6 fibers with TPU coating.
- (ii) The development of high performance PLA films with blends of polyols and PUs.

Chapter 1 discusses about the general introduction of PA6 fibers and PLA along the plan of the study conducted.

Chapter 2 discusses about TPU coated PA6 fibers by the reactive coating method. In reactive coating method TPU coating was done by the direct dipping of PA6 fibers into the TPU adduct. The used TPU adducts were prepared from polyether, polyester and polycarbonate diols, various diisocyanates and 1,4-butane diol. The effects of molecular weight of polyol, type of polyol and formulation on the performance of PA6 fibers were analyzed in detail. It was found that TPU coating neither sacrificed appearance nor the flexibility of the PA6 fibers but significantly improved the mechanical properties. The mechanical properties of PA6 fibers improved with the TPU coating irrespective of the type of polyol, molecular weight of the polyol and the type of diisocyanate used. The changes in PA6 coated with a TPU thin film were the transformation of amorphous phase to the α -crystalline phase, the formation of an interfacial interaction region and the occurrence of interface stiffening along with micro-cracks when the fibers were under mechanical tension.

In Chapter 3 the solution coating method was used for the preparation of TPU coated PA6 fibers. In this method, the bulk TPU were dissolved in a solvent (DMF) and the PA6 fibers were dipped into it for the coating. TPUs based on polyether, polyester and polycarbonate diols were used for the study. It was found that the TPU coating improved the mechanical properties without changing the appearance or the flexibility of PA6 fibers. The significant feature of TPU coated PA6 fibers were the transformation from the amorphous phase to α -crystalline phase, the formation of an interfacial interaction region and the occurrence of interface stiffening along with micro-cracks when the fibers were under mechanical tension.

Chapter 4 deals with the outdoor performance analysis of TPU coated PA6 fibers, which were analyzed by the wear and weathering tests. The wear behavior was conducted using an indigenously designed sliding wear tester. For weathering studies, PA6 fibers were exposed in a weatherometer. The morphology, thermal stability and the mechanical properties of the TPU coated PA6 fibers were analyzed after the tests. Wear and weathering studies confirmed that the TPU coated PA6 fibers had resistance towards both. The TPU coating protected the PA6 fiber from the wear and degradation by UV light due to weathering. Polycarbonate (PCG) based TPU coated PA6 fibers showed the best performance among all the types of TPU coated PA6 fibers with high sliding wear and weathering resistances.

Chapter 5 discusses the effect of polyols on crystallization, chain mobility, microstructure and tensile properties of the PLA/ polyol blend films prepared by the solution blending. The PLA/polyol film with 90/10 blend ratio showed the maximum improvement in the mechanical property. The size of the spherulites varied with the various types of polyols. In the case of PLA-PCG and PLA-PPG, the polyol interacted with the interlamellar and intralamellar regions forming smaller homogenous spherulites in the PLA amorphous matrix. In the case of PLA-PTMG, PLA-PEA and PLA-PCL, the polyol interacted with the interlamellar regions of PLA leading to large inhomogenous spherulites in the PLA amorphous matrix. The dispersion of polyol in PLA affected the lamellar arrangement and hence the spherulite formation. Also, the flexibility of the PLA/polyol films blends was much better than the PLA alone. Thermal properties showed a phase separation between the blend polyol and PLA. The polyol had interacted well with the amorphous matrix as well as the crystalline lamellar plane of PLA leading to good compatibility, ductility and flexibility.

Chapter 6 deals with the properties of the PLA/PU blends films prepared by the solution blending. The PLA/PU blend with 90/10 ratio showed the best mechanical property. The size of the spherulites decreased with the PU blending. The PLA/PU blend films showed improvement in mechanical property when compared with the PLA alone. In the case of PLA/PU blends, the PU chain interacted with the interlamellar regions of PLA leading to large inhomogenous spherulites in the PLA amorphous matrix. There was no evidence of intralamellar interactions of PLA with PU as the thermal properties showed no phase separation between the two. The dispersion of PU in PLA affected the lamellar arrangement and thus the spherulite formation. Also, the flexibility of the PLA/PU blend films improved drastically and showed good compatibility between the PLA and PU.

Chapter 7 deals with the total summary and conclusion.

熱可塑性ポリウレタン(TPU)は、ウレタン連鎖からなるハードセグメント、エーテル、エステル、カーボネート系ポリオール連鎖等からなるソフトセグメントをもつマルチブロックコポリマーである。TPU は、ハードセグメントのウレタン基の水素結合に由来する強い凝集力により、優れた力学物性、耐薬品性を示す。さらに、イソシアネート基をもつ反応性 TPU は、その凝集力に加えて、活性水素との反応によりさらに優れた物性を発揮する。これらの化学的あるいは物理的相互作用に基づく優れた機能性を発揮する TPU は、塗料、接着剤、シーラント、エラストマーおよび改質剤等に幅広く利用されている。

一方、汎用あるいはエンジニアリング樹脂・繊維として広範囲に用いられているポリアミド (PA6)は、その高い結晶性のため、伸びが小さい、脆性破断し易い、吸水性が大きい等の欠点がある。生分解性かつ環境に優しいバイオポリマーであるポリ乳酸(PLA)もその応用が幅広く検討されているが、PA6 と同様に高結晶性であるため伸び・加工性に劣り、その用途が限られている。

本研究では、PA6 に対しては TPU の薄膜コート法を、PLA に対しては TPU あるいはその原料であるポリオールとのブレンド法を用いて TPU を薄膜被覆することにより、PA6 と PLA の高能化することを目的とした。

本論文は 6 章からなる。第 1 章では熱可塑性樹脂、ポリウレタン、PA6、PLA の概要および本論文に関する既往の研究を述べ、最後に本研究の目的と論文の概要・構成を述べた。

第 2 章ではバルク状態で TPU 薄膜を被覆した PA6 単繊維 (以後、TPU-PA6 と略記する) の製造とその物性について述べた。TPU の合成は、分子量の異なるポリエーテル系、ポリエステル系、ポリカーボネート系ポリオール、構造の異なるイソシアネート、鎖延長剤として 1,4-ブタンジオールを用いて行った。TPU-PA6 の外観と柔軟性は、TPU 被覆により損なわれることはなかった。また、TPU-PA6 の力学物性 (破断強度と伸び) は、使用したポリオールの種類、分子量、イソシアネートの種類に関係なく飛躍的に向上した。種々の分析・解析により、この力学物性の向上は TPU-PA6 の PA6 部分の無定型相から α -結晶相への転移、界面相互作用領域の生成、および繊維の収縮時に生じるミクロクラックの生長を TPU 薄膜が抑制しているためであることが明らかとなった。

第 3 章では合成した TPU の溶液中へ PA6 単繊維を浸漬すること (溶液法) により TPU-PA6 を合成した。この方法でも外観、繊維の柔軟性を損なうことなく力学物性 (破断強度、伸び) を向上させることが出来た。種々の分析・解析により、この場合も 2 章で述べた様に、TPU-PA6 の PA6 部分の無定型相から α -結晶相への転移、界面相互作用領域の生成、および繊維の収縮時に生じるミクロクラックの生長を TPU 薄膜が抑制しているためであることが明らかとなった。

第 4 章では TPU-PA6 の耐摩耗性および耐候性について述べた。摩耗挙動は独自に設計したスライディング摩耗試験器を用いて観察した。耐候性は、ウェザオメーターを用いて検討した。その他、種々の分析・解析手法を用いて、試料のモルホロジー、熱安定性、力学物性を評価した。TPU-PA6 は元の PA6 と比べ優れた耐摩耗性と耐候性を示した。特にポリカーボネート系の TPU で被覆した PA6 が最も優れた耐摩耗性と耐候性を示した。

第 5 章では溶液ブレンド法により合成した PLA/ポリオールブレンド体の結晶性、鎖の分子運動性、微細構造、引っ張り挙動へのポリオールの種類と影響について述べた。PLA にポリオールをブレンドすることで、その力学物性は向上することが分かった。特に 10wt%のポリオールをブレンドした時、最も良い力学物性を示すことがわかった。ブレンド体に見られる球晶の大きさはポリオールの種類により異なり、PLA-PCG (ポリカーボネートグリコール) と PLA-PPG (ポリオキシプロピレングリコール) の場合、ポリオールが interlamellar と intralamellar 領域で反応し PLA 無定形マトリックス中により小さく均質な球晶を生成することが、PLA-PTMG (ポリオキシテトラメチレングリコール)、PLA-PEA (ポリエチレンアジペートグリコール)、PLA-PCL (ポリカプロラクトングリコール) では、PLA の interlamellar とポリオールの反応により PLA 非晶質マトリックス中に均質な球晶を生成することが分かった。

PLA/ポリオールブレンド体は、PLA より柔軟であった。熱的性質は PLA とポリオール間の相分離を示す。ポリオールは PLA のラメラと同様に無定形マトリックスと十分に相互作用し、良好な相溶性、塑性変形性、柔軟性を示した。

第 6 章では溶液ブレンド法で得た PAL とポリウレタンのブレンドフィルムの性質について述べた。PLA/PU ブレンドフィルムは PLA より優れた力学物性を示すことが分かった。特に、10wt% の PU をブレンドしたとき最も良い力学物性を示すことが分かった。PU ブレンド比の増加とともに球晶サイズは減少した。PLA/PU ブレンド系では、PU 鎖は PLA の interlamellar regions と相互作用し、PLA 無定形相マトリックス中にある均質な球晶を大きくすることを見出した。

第 7 章では本研究の結論と展望を述べた。