

放射光X線散乱による種々の力学的変形下での高分子固体の階層構造変化に関する研究

野崎, 修平

<https://doi.org/10.15017/1931873>

出版情報 : 九州大学, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

九州大学大学院 工学府 物質創造工学専攻
学位論文

放射光 X 線散乱による種々の力学的変形下での
高分子固体の階層構造変化に関する研究

平成 30 年 1 月

野崎 修平

目次

第1章 序論

1.1 緒言	2
1.2 本研究の目的	10
1.3 本論文の構成	11
1.4 参考文献	13

第2章 種々のエステル系ポリオールを用いた ポリウレタンエラストマーのマイクロ相分離構造と力学物性

2.1 緒言	18
2.2 実験	
2.2.1 使用試薬	20
2.2.2 試料の合成	22
2.2.3 プレポリマーの一次構造評価	24
2.2.4 プレポリマーの分子量測定	24
2.2.5 PUE の密度/膨潤度評価	24
2.2.6 PUE の分子鎖凝集構造評価	25
2.2.7 PUE の力学物性評価	26
2.3 結果および考察	
2.3.1 ポリオールの一次および二次水酸基の反応性	28
2.3.2 PUE の密度/膨潤度評価	31
2.3.3 ハードセグメント鎖の水素結合状態評価	31
2.3.4 PUE の熱物性評価	33
2.3.5 PUE のマイクロ相分離構造評価	34
2.3.6 PUE の力学物性評価	37
2.4 結論	41
2.5 参考文献	42

第3章 対称構造を有するイソシアネートを用いた ポリウレタンエラストマーのマイクロ相分離構造と力学物性

3.1 緒言	46
3.2 実験	
3.2.1 使用試薬	48
3.2.2 試料の合成	49
3.2.3 PUE の密度/膨潤度評価	51

3.2.4	PUE の分子鎖凝集構造評価	51
3.2.5	PUE の力学物性評価	52
3.3	結果および考察	
3.3.1	PUE の密度/膨潤度評価	54
3.3.2	ハードセグメント鎖の水素結合状態評価	55
3.3.3	ハードセグメント鎖の結晶状態評価	56
3.3.4	PUE の熱物性評価	58
3.3.5	PUE のマイクロ相分離構造評価	61
3.3.6	PUE の力学物性評価	64
3.4	結論	67
3.5	参考文献	68

第4章 種々のイソシアネートを用いたポリウレタンエラストマーの一軸伸長過程における階層構造変化

4.1	緒言	71
4.2	実験	
4.2.1	PUE の伸長過程における SAXS/WAXD 測定	72
4.3	結果および考察	
4.3.1	応力-ひずみ曲線	74
4.3.2	伸長過程における PUE の階層構造変化	75
4.4	結論	91
4.5	参考文献	92

第5章 放射光 X 線散乱/回折法に基づく高分子固体の力学物性評価

5.1	緒言	95
5.2	実験	
5.2.1	試料調製	97
5.2.2	偏光顕微鏡観察	97
5.2.3	示差走査熱量測定	97
5.2.4	動的粘弾性測定	97
5.2.5	引張試験	98
5.2.6	動的 X 線散乱/回折測定	98
5.3	結果および考察	
5.3.1	PUE の動的 X 線散乱測定	101
5.3.2	iPP フィルムの動的 X 線回折測定	
5.3.2.1	iPP フィルムの初期構造および物性評価	107

5.3.2.2 iPP フィルムの局所粘弾性評価	110
5.4 結論	114
5.5 参考文献	115
第 6 章 総括	117
謝辞	

第 1 章

序論

現在、科学技術の成果は、我々の生活に深く浸透して、安全・安心で豊かな生活をもたらし、我々の生活のあらゆる場面で恩恵を与えている。その中で、高分子科学が提案する素材は、製造業、建設業、医療、生活関連サービス業などのあらゆる産業界で使用されており、我々の生活の発展の一翼を担っている。高分子の中でも、ポリウレタン(PU)とポリプロピレン(PP)は、汎用的な製品から、スポーツ用品、工業用品まで様々な場面で利用されている。

PU は、スポーツシューズのソールや水着やスポーツウェアの弾性繊維に用いられており、2008 年の北京オリンピックと翌年の世界選手権の競泳競技において、ウレタン素材によって表面加工されたラバー素材の水着を着用した選手が、世界記録・オリンピック記録を次々と更新したことは、我々の記憶に残るところである。これら一連の飛躍的な記録の更新は、日頃の選手の努力はもちろんのことであるが、記録を更新したほとんどの選手が着用したウレタン素材によって表面加工された水着が一役を買っていることは言うまでもない。また、弾性繊維だけでなく、マットレスやクッション類の寝具類、自動車のシートクッション、インスツルメンタルパネル、パンパー等の軟質フォーム、断熱材や発砲スプレーの硬質フォーム、木工塗料やドライラミネート接着剤、シーリング、さらに、スマホカバーやカテーテルのエラストマーとして用いられている。PU はそのように幅広い力学物性を示すことが特徴の一つであり、様々な用途拡大が望まれる材料の一つである。

PP は、軽量で安価であり、ゴミ箱や食品用タッパー、スポーツボトルといった汎用的な製品だけでなく、自動車のバンパー、インスツルメンタルパネル、ドアトリムなど多岐にわたって応用されており、プラスチックの中では幅広い力学物性を示すことが知られている。また、PP は汎用樹脂の中では、最も比重が低く、耐熱性や機械的強度に優れており、PU 同様、PP の用途拡大も強く望まれている。

これら PU の PP などの高分子材料は、サブナノメートルから数百マイクロメートルの階層構造を形成する。そこで、これら高分子材料の用途拡大を目的とした力

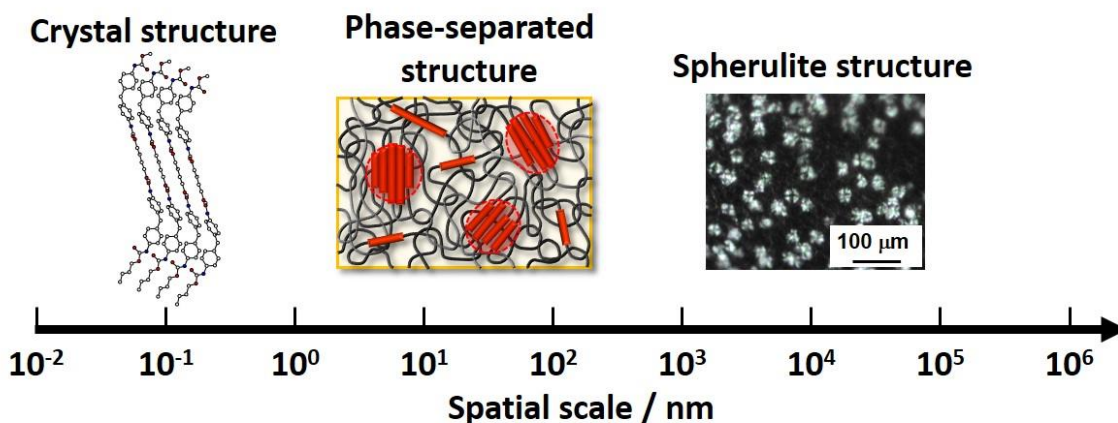


Figure 1.1. Schematic illustration of the hierarchical structure of polyurethane elastomers.

学物性の改質のためには、階層構造を考慮することが重要となる。

PU は、ウレタン基を有する化合物の総称であり、原料の構造と配合比等を種々変化させることで容易に物性を制御することが可能である¹⁻¹¹⁾。PU の中でも熱可塑性のポリウレタンエラストマー(PUE)は、ジイソシアネートと低分子のジオールから成るハードセグメントドメインと数平均分子量が 1,000 から 3,000 程度のポリオールから成るソフトセグメントが交互に繋がったマルチブロック共重合体である。これら二成分の相溶性に依存して、マイクロ相分離構造を形成し、ゴム弾性を発現する。Figure 1 に示すように、PUE のマイクロ相分離構造のハードセグメントドメインは、ウレタン基間の水素結合を介して結晶化することがある。その中でも、芳香族イソシアネートの 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)は、1,4-ブタンジオール(BD)等の適切な低分子のジオールを用いることで、ハードセグメント鎖同士が凝集、結晶化し、優れた力学物性を示すことが知られている^{1-12,13)}。しかしながら、芳香族イソシアネートは、光により黄変劣化する^{1-14~17)}ため、意匠性の材料には用いることは困難である。この問題を解決するために、これまでに、光により黄変しない脂肪族・脂環族イソシアネートが様々開発されているが、化学構造の対称性の低さや異性体の混合、揮発性が高く取り扱いの問題から、MDI-BD をハードセグメントとして用いた PUE に匹敵する PUE の開発は達成できていない^{1-18~21)}。

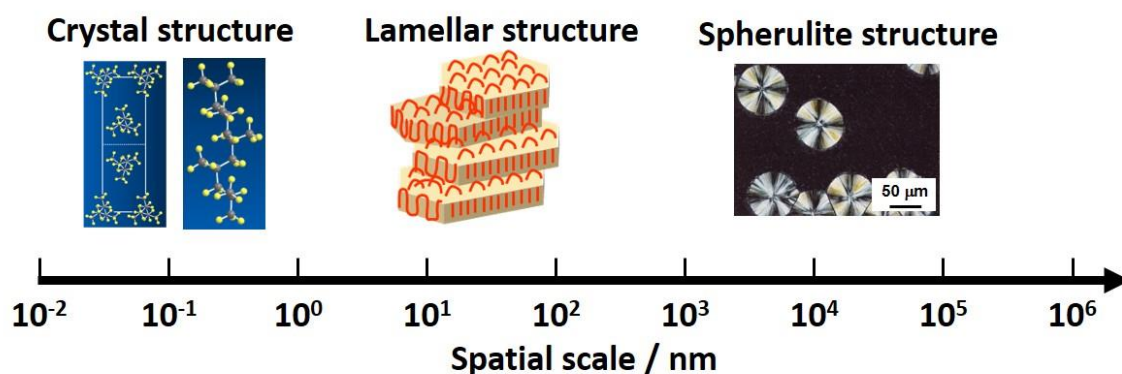


Figure 1.2. Schematic illustration of the hierarchical structure of isotactic polypropylene.

さらに PUE は、生体適合性が高く抗血栓性を示すこと^{1-22~24)}、その弾性的な性質から、人工血管¹⁻²⁵⁾や人工心臓ポンプ用ダイヤフラム¹⁻²⁶⁾等に用いられているが、その材質が硬いと血管吻合部の圧迫を生じたり、屈曲したりすることで、血流障害や閉塞を生じるため、より柔軟な PUE が求められる。

1950 年代の Ziegler-Natta 触媒の開発により、PP の立体規則性を制御することが可能となり、現在では、アタクチック、アイソタクチックおよびシンジオタクチックポリプロピレン(*aPP*、*iPP* および *sPP*)が合成される。*aPP* は、非晶性、*iPP* および *sPP* は、結晶性の PP である。その中で、*iPP* は、Figure 1.2 に示すような右巻き上向きらせん、左巻上向きらせんが規則的に充填した結晶構造を形成し、さらに、ラメラ、球晶といった階層性を有する構造を形成する。球晶構造を有する PP においては、不均一構造であるために局所領域を起点として破断・破壊等が生じることがある。そのため、PP のみならず結晶性高分子が形成する球晶構造のようなサブミクロンから数十ミクロンオーダーの局所領域の力学物性評価法が強く望まれている。これまで、引張試験や動的粘弾性試験によるバルクの力学物性評価法は確立されている。ナノメートル領域の力学物性評価法においては、走査粘弾性顕微鏡 (SVM)を用いて、高分子材料表面の動的粘弾性測定が確立されている¹⁻²⁷⁾。SVM では、曲率半径が数十ナノメートル程度の探針を試料表面に押し付けた状態で、正弦

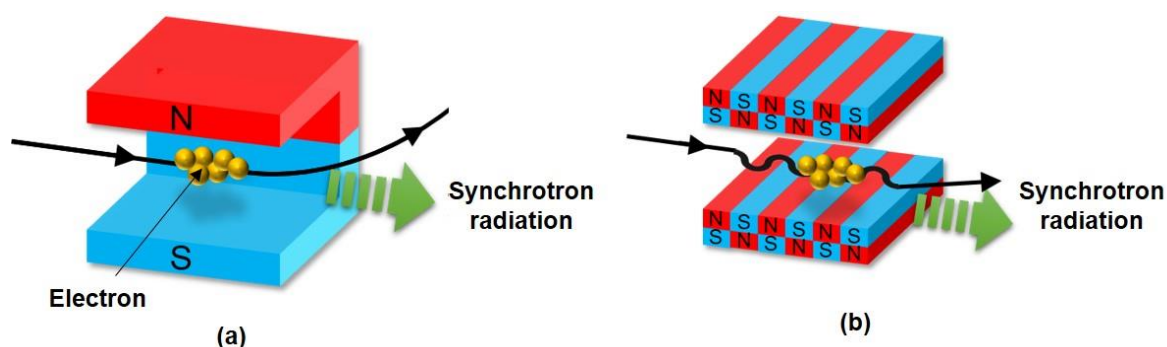


Figure 1.3. Generation principle of synchrotron radiation using (a) bending magnet and (b) undulator.

的な変位を印加し、同期した応答力を計測することで動的粘弾性を評価することが可能となる。この手法を用いて、梶山らは、100 nm 以下の二次元分解能で、高分子固体表面の動的粘弾性関数の二次元マッピングを行っている¹⁻²⁷⁾。また、同様の手法を用いて、高分子固体再表面の粘弾性挙動¹⁻²⁸⁾や固体表面の貯蔵弾性率に対するバルク厚みの影響¹⁻²⁹⁾などが報告されている。このように走査プローブ型の顕微鏡を用いて、高分子表面のモルフォロジーを評価するのみならず、ナノメートルオーダーの物性を評価することが可能である。顕微鏡のみならず、X線回折や赤外二色性測定により結晶性高分子の物性を評価することも可能である。1964年に河合らによって、結晶性高分子の力学物性をX線を用いて評価する方法(動的X線回折法)が確立された¹⁻³⁰⁾。当時のX線強度は弱いために、河合らは、ストロボ撮影により、同周期のひずみにおけるX線回折測定を行い、それ複数回測定し足し合わせることで、各ひずみにおけるX線の強度を得ていた。動的X線回折では、高分子材料の結晶の配向や結晶化、結晶格子のひずみの測定が可能で、印加応力における応答の結晶格子のひずみを算出することで、結晶格子の見かけの複素動的コンプライアンスを評価している¹⁻³¹⁾。

高分子材料の階層構造および力学物性を評価する手法の一つとして、放射光X線は非常に有用である。放射光¹⁻³²⁾は、Figure 1.3に示すように、光速近くまで加速した電子が、磁石などによって、加速度を受け、その進行方向を曲げられた時に発生

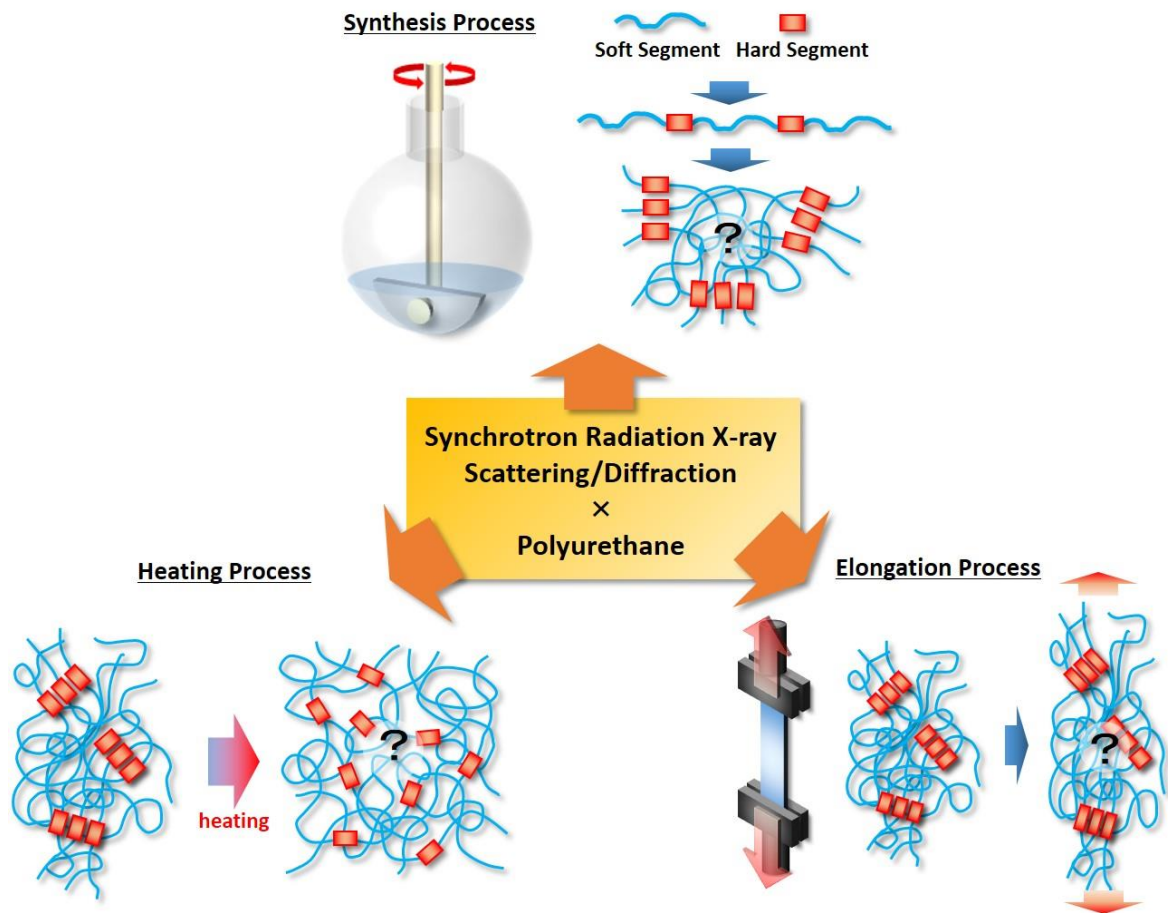


Figure 1.4. Molecular aggregation structure of polyurethane during synthesis, heating and elongation process using synchrotron radiation X-ray scattering/diffraction measurements.

する電磁波のことである。放射光の利点は、1) 高輝度、2) 高指向性、3) 広い波長領域、4) 短パルス、5) 偏光などが挙げられる。これらの特徴から、放射光を用いた測定は、高分解能で短時間での測定が可能となり、金属材料の腐食現象の解明¹⁻³³⁾、負の熱膨張材料の収縮現象の解明¹⁻³⁴⁾、タンパク質の結晶構造の解明¹⁻³⁵⁾など、あらゆる材料科学分野の発展に貢献している。特に放射光を用いた研究は、第3世代放射光施設が建設された1990年代以降に急速に進歩しており、その中でも日本の大型放射光施設 SPring-8、米国の Advanced Photon Source (APS)、欧州の European Synchrotron Radiation Facility (ESRF)では、光源特性が飛躍的に発展し、現在でも放射光施設を用いた研究が精力的に行われている。

高分子分野の中で、PUでは、Figure 1.4に示すような重合過程^{1-36,37)}や伸長過程

1-9, 38-44)、昇温過程¹⁻⁴⁵⁻⁴⁸⁾等の分子鎖凝集構造評価が行われている。その中で、伸長過程における PUE の階層構造評価において、Blundell ら¹⁻⁴⁴⁾は、ハードセグメントドメイン長の分布が伸長挙動に及ぼす影響を放射光 SAXS 測定により評価しており、ハードセグメントドメイン長の分布が多分散の PUE は、ハードセグメントドメイン長の分布が比較的狭いの PUE と比較して、ハードセグメントドメインの体積が小さく、応力集中が起こりにくく、アフィン変形しやすいことを明らかにしている。Koerner ら¹⁻³⁸⁾は、低ハードセグメントドメインの PUE の伸長過程の階層構造を評価しており、ハードセグメント含有量が低いと、ハードセグメント含有量が高い PUE とは異なり、ソフトセグメントのみの架橋ゴムと同様の変形挙動を示すことを明らかにしている。小椎尾ら¹⁻⁹⁾は、PUE の熱処理温度と物理架橋/化学架橋の割合が伸長過程の PUE の階層構造に及ぼす影響を評価している。80 および 120 °C で熱処理した PUE のハードセグメントドメインは、それぞれスフィア状およびシリンダー状であり、80 °C で熱処理した PUE は、伸長により伸長方向に垂直方向に層状構造を形成するのに対して、120 度で熱処理した PUE は、シリンダー状のドメインが傾いた後、層状の構造を形成することを報告している。また、化学架橋剤を有する PUE は、高ひずみで伸長方向に垂直方向にストリークが観測され、ナノフィブリル構造が形成されやすいことが示唆された。このように、放射光 X 線施設の運営が開始された 1990 年代から放射光 X 線を用いた伸長過程の PUE の階層構造評価は精力的に研究されているが、PUE の力学物性を向上させるための知見を得るためには、未解決な点が多く残されている。

PP のような結晶性高分子については、放射光の特徴の一つであるマイクロビーム X 線を用いて、結晶性高分子の球晶の成長過程^{1-49,50)}、伸長過程の球晶内^{1-51,52)}等の分子鎖凝集構造の評価が行われている。野末、雨宮ら^{1-51,52)}は、加熱延伸過程における iPP の球晶構造の伸長挙動のその場観察を行っており、延伸中においても常に特定の観察部位にマイクロビームを照射するために、偏光顕微鏡によりマイク

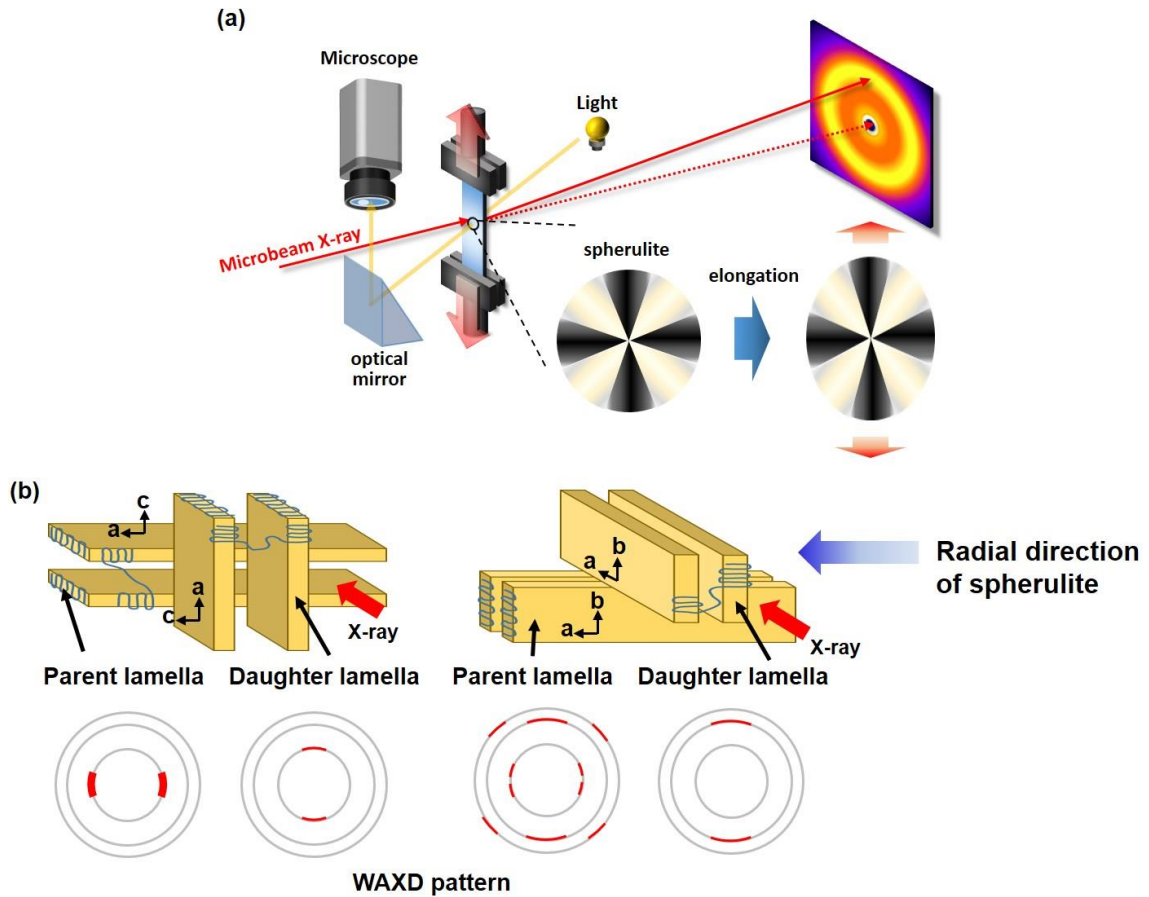


Figure 1.5. (a) Evaluation of deformation behavior for isotactic polypropylene spherulite using microbeam X-ray and (b) WAXD patterns of parent and daughter lamella of spherulite for isotactic polypropylene.

ロビームの照射位置ならびに試料の観察部位を観察するシステムや、試料位置を $1\ \mu\text{m}$ の精度で移動可能な機構を有する延伸観察用引張試験機を用いて、精度よく球晶内を狙って測定するシステムを構築した (Figure 1.5 (a))。iPP の球晶内で SAXS/WAXD 測定を行うと、Figure 1.5 (b)に示すように、球晶の動径方向に成長した“親ラメラ構造”と呼ばれる構造の結晶形態や長周期に関する情報、また親ラメラ構造とは向きを異にして形成される“娘ラメラ構造”と呼ばれる構造を評価することができる。これが通常のビームでは、ビーム径が大きく、変形前の WAXS 像および SAXS 像は多数の球晶構造に内在する全ての方向に形成されたラメラ構造が散乱体となるためにリング状パターンとして観測される。野末らは、延伸過程における iPP の球晶内の変形は、少なくとも二つのステップ、すなわち 1) 初めに延

伸方向に配列している親ラメラ構造が変形し、2) 親ラメラ構造の断片化が起きる変形領域で娘ラメラ構造の変形が起きることを明らかにしている。他にも、野末、雨宮らは、ポリブチレンサクシネート(PBSU)とポリビニリデンクロライド-ビニルクロライドのランダム共重合体(P(VDC-VC))ブレンド系の球晶成長過程の構造解析をマイクロビーム SAXS 測定より評価している¹⁻⁵⁰⁾。PBSU と P(VDC-VC)は融点が近いために、等温結晶化を行うと、両成分の球晶が同時に成長する系であり、P(VDC-VC)結晶からなる球晶に、PBSU の球晶が侵入する様子が偏光顕微鏡により観察され、マイクロビーム SAXS 測定により、PBSU の積層したラメラが P(VDC-VC)の球晶のフィブリル領域に侵入していることを明らかにしている。このように、マイクロビーム X 線を用いた結晶性高分子の球晶内の構造解析は精力的に行われており、このマイクロビーム X 線を用いることで、構造解析のみならず、動的 X 線回折に基づく局所領域の構造解析が可能になり、高分子材料を創製するための新たな知見を得られることが期待される。

以上のように、放射光 X 線散乱/回折法に基づいて高分子材料の各階層の構造の理解が飛躍的に深まりつつある。しかしながら、要求される力学物性の発現と高分子材料の力学物性を向上させるための知見を得るためには、これまでの知見に加えて、使用環境下での高分子材料の階層構造変化の評価やバルクの局所領域の力学物性を評価していくことが重要である。

1.2 本研究の目的

前項でも述べたように、高分子材料には未だに要求される力学物性があり、その高分子材料の力学物性を発現するためには、高分子材料が形成する階層構造と力学物性の関係の解明が重要である。本論文では、高分子材料として、ポリウレタンエラストマー(PUE)と結晶性高分子を研究対象とした。PUEの未だに要求される力学物性を発現し、その力学物性と分子鎖凝集構造の関係を解明すること、放射光 X 線散乱/回折法に基づいて、PUEの一軸伸長下の階層構造変化の評価、PUEおよび孤立した球晶を有する結晶性高分子に正弦的ひずみ印加下での放射光 X 線散乱/回折法を行い PUE のバルクや結晶性高分子の球晶内外のバルクの力学物性評価することを目的とした。

1.3 本論文の構成

以下に本論文の構成を述べる。

第1章では、本研究の背景、目的および構成について記述した。

第2章では、2級水酸基を有するエステル系ポリオールを用いて PUE を合成し、エステル系ポリオールの2級水酸基が PUE のマイクロ相分離構造と力学物性に及ぼす影響を評価した。

第3章では、対称構造を有するジイソシアネートを用いて PUE を合成し、ジイソシアネートの化学構造が PUE のマイクロ相分離構造と力学物性に及ぼす影響を評価した。

第4章では、ジイソシアネートの化学構造が異なる PUE の一軸伸長過程における階層構造変化を放射光 X 線散乱/回折法に基づいて評価した。

第5章では、第3章で調製した PUE や孤立した球晶を有するアイソタクチックポリプロピレン(*i*PP)に周期的な応力を印加過程で放射光 X 線散乱/回折測定を行い、

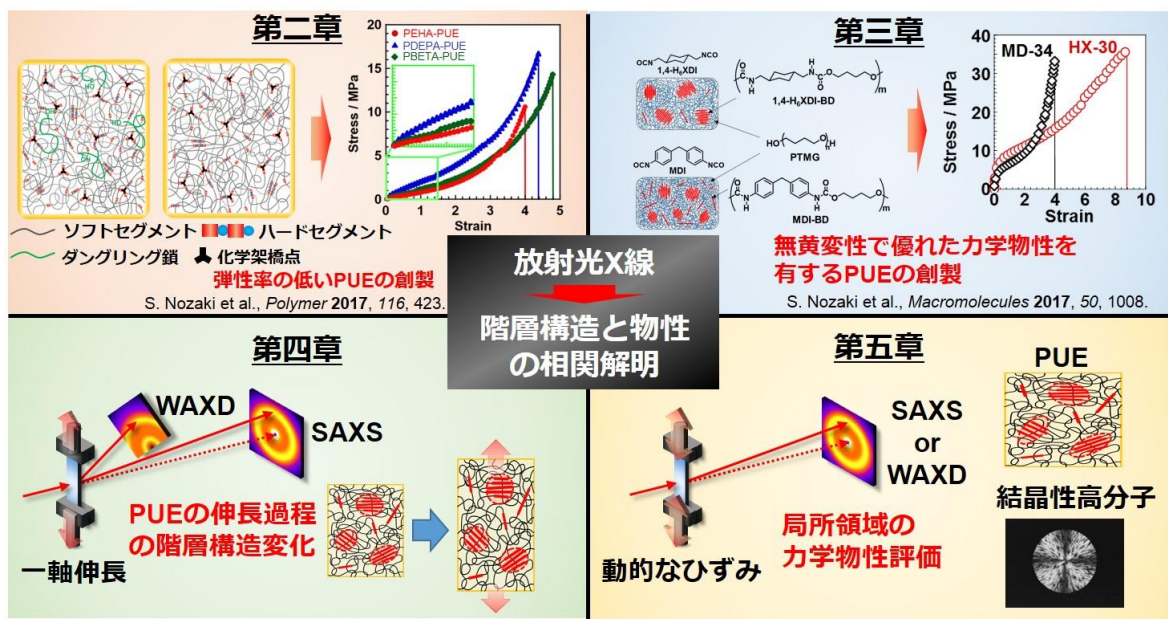


Figure 1.6. Schematic illustration of microphase-separated structure of polyurethane elastomer.

PUE のバルクや *i*PP 膜の球晶内外のバルクの力学物性を評価した。

第 6 章では、各章における結論を述べ、本研究を総括した。

1.4 参考文献

- 1-1) Z.S. Petrović, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
- 1-2) R.J. Cella, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp.*, **42**, 727 (1973).
- 1-3) J.W.C. van Bogart, P.E. Gibson, S.L. Cooper, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **21**, 65 (1983).
- 1-4) S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, *Polymer*, **48**, 4793 (2007).
- 1-5) T. Kajiyama, W.J. Macknight, *Macromolecules*, **2**, 254 (1969).
- 1-6) A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, M. Takayanagi, W.J. Macknight, *Polymer*, **26**, 987 (1985).
- 1-7) K. Kojio, T. Fukumaru, M. Furukawa, *Macromolecules*, **37**, 3287 (2004).
- 1-8) K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, *Macromolecules*, **42**, 8322 (2009).
- 1-9) K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, K. Kimura, *Polym. J.*, **43**, 692 (2011).
- 1-10) I. Yilgör, E. Yilgör, G.L. Wilkes, *Polymer*, **58**, A1 (2015).
- 1-11) K. Kojio, M. Furukawa, Y. Nonaka, S. Nakamura, *Materials*, **3**, 5097 (2010).
- 1-12) Z.S. Petrović, J. Budinski-Simendić, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 685 (1985).
- 1-13) Z.S. Petrović, J. Budinski-Simendić, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 701 (1985).
- 1-14) J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton, A. Roger, *Polym. Degrad. Stab.*, **15**, 1 (1986).
- 1-15) J.-L. Gardette, J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, **6**, 135 (1984).
- 1-16) 大沢 善次郎, *日本ゴム協会誌*, **52**, 218 (1979).
- 1-17) 藤本 悦子, 中村 邦雄, *高分子論文集*, **51**, 612 (1994).
- 1-18) K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, *Polymer*, **48**, 997 (2007).
- 1-19) M.V. Pandya, D.D. Deshpande, D.G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).

- 1-20) H.F. Hespe, A. Zembrod, F.J. Cama, C.W. Lantman, S.D. Seneker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2029 (1992).
- 1-21) R. Xie, D. Bhattacharjee, J. Argyropoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 839 (2009).
- 1-22) J. W. Boretos, W. S. Pierce, *Science*, **158**, 1481 (1967).
- 1-23) J. W. Boretos, W. S. Pierce, R. E. Bair, A. F. Lory, H. J. Donachy, *J. Biomed. Mater. Res.*, **9**, 327 (1975).
- 1-24) 高原 淳, 田下 純一, 梶山 千里, 高柳 素夫, *高分子論文集*, **39**, 203 (1982).
- 1-25) D. J. Lyman, F. J. Fazzio, H. Voorhees, G. Robinson, D. Albo, Jr., *J. Biomed. Mater. Res.*, **12** 337 (1978).
- 1-26) 渥美 和彦, *人工臓器*, **10**, 712 (1981).
- 1-27) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S. R. Ge, S. J. Yoon, A. Takahara, *Macromolecules*, **27**, 7932 (1994).
- 1-28) N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **32** 4474 (1999).
- 1-29) N. Satomi, K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama, *Macromolecules*, **34** 6420 (2001).
- 1-30) H. Kawai, T. Ito, D. A. Keedy, R. S. Strain, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2**, 1075 (1964).
- 1-31) S. Suehiro, T. Yamada, H. Inagaki, H. Kawai, *Polym. J.*, **10**, 315 (1978).
- 1-32) “放射光ビームライン光学技術入門”, 大橋治彦, 平野馨一, 日本放射光学会 (2013), p.14-35.
- 1-33) T. Segi, T. Nakayama, T. Ishikawa, M. Inaba, T. Watanabe, *Adv. X-ray. Chem. Anal. Jpn.*, **37**, 325 (2006).
- 1-34) I. Yamada, K. Tsuchida, K. Ohgushi, N. Hayashi, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, M. Matsushita, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, K. Kato, M. Takata, M. Takano, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 6579 (2011).
- 1-35) J. C. Phillips, A. Wlodawer, M. M. Yevitz, K. O. Hodgson, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **73**, 128 (1976).

- 1-36) W. Bras, G.E. Derbyshire, D. Bogg, J. Cooke, M.J. Elwell, B.U. Komanschek, S. Naylor, A.J. Ryan, *Science*, **267**, 996 (1995).
- 1-37) M.J. Elwell, A.J. Ryan, H.J.M. Grünbauer, H.C. Van Lieshout, *Macromolecules*, **29**, 2960 (1996).
- 1-38) H. Koerner, J.J. Kelley, R.A. Vaia, *Macromolecules*, **41**, 4709 (2008).
- 1-39) B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pagola, P. Stephens, H. White, M. Rafailovich, J. Sokolov, P. T. Mather, H. G. Jeon, S. Phillips, J. Lichtenhan, J. Schwab, *Polymer*, **42**, 599 (2001).
- 1-40) E. Unsal, B. Yalcin, I. Yilgor, E. Yilgor, M. Cakmak, *Polymer*, **50**, 4644 (2009).
- 1-41) S. R. Williams, W. Wang, K. I. Winey, T. E. Long, *Macromolecules*, **41**, 9072 (2008).
- 1-42) W. Xu, R. Zhang, W. Liu, J. Zhu, X. Dong, H. Guo, G.-H. Hu, *Macromolecules*, **49**, 5931 (2016).
- 1-43) A. Stribeck, X. Li, A. Zeinolebadi, E. Pösel, B. Eling, S. Funari, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 2318 (2015).
- 1-44) D.J. Blundell, G. Eeckhaut, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, *Polymer*, **43**, 5197 (2002).
- 1-45) J.T. Koberstein, T.P. Russell, *Macromolecules*, **19**, 714 (1986).
- 1-46) S. Naylor, W. Bras, G. Derbyshire, G.R. Mant, D. Bogg, A.J. Ryan, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **97**, 253 (1995).
- 1-47) Y. Li, T. Gao, B. Chu, *Macromolecules*, **25**, 1737 (1992).
- 1-48) C.R. Desper, C.A. Byrne, Y. Li, B. Chu, *Macromolecules*, **28**, 4213 (1995).
- 1-49) Y. Cong, Z. Hong, W. Zhou, W. Chen, F. Su, H. Li, X. Li, K. Yang, X. Yu, Z. Qi, L. Li, *Macromolecules*, **45**, 8674 (2012).
- 1-50) Y. Nozue, S. Hirano, R. Kurita, N. Kawasaki, S. Ueno, A. Iida, T. Nishi, Y. Amemiya, *Polymer*, **2004**, 45 (8299).

- 1-51) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Sakurai, H. Hori, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi, Y. Amemiya, *Macromolecules*, **40**, 2036 (2007).
- 1-52) Y. Nozue, Y. Shinohara, Y. Ogawa, T. Takamizawa, T. Sakurai, T. Kasahara, N. Yamaguchi, N. Yagi, Y. Amemiya, *Polymer*, **51**, 222 (2010).

第 2 章

種々のエステル系ポリオールを用いた ポリウレタンエラストマーの ミクロ相分離構造と力学物性

2.1 緒言

PUE は、ポリオールから成るソフトセグメントとジイソシアネートと低分子ジオールから成るハードセグメントから構成される。これら二成分の相溶性に依存して、マイクロ相分離構造を形成する。第 1 章でも述べたように、PUE の力学物性は、マイクロ相分離構造や原料の化学構造、ハードセグメントとソフトセグメントの体積分率、調製条件等に依存する。

PUE の原料の一つであるポリオールは、ポリエステル系、ポリエーテル系、ポリカーボネート系ポリオールに分類される。その中で、ポリエステル系ポリオールは、用途に応じて、脂肪族酸と芳香族酸が用いられる。芳香族ポリエステル系ポリオールは一般に、 T_g や難燃性の向上または、ガス透過性を低下させるために用いられている。一方、脂肪族ポリエステル系ポリオールは、引張強度や摩擦抵抗、耐光性、低温特性を向上させる²⁻²⁾。さらに従来の物性に加えて、近年、ポリエステル系ポリオールを用いた PUE は形状記憶高分子²⁻³⁾やバイオマス由来のエラストマー²⁻⁴⁾、自己修復材料²⁻⁵⁾などに応用され、物性の改質が盛んに行われている。

上記で示した物性に加えて、ポリエステル系ポリオールを用いた PUE の力学物性の更なる理解やその改質は必要とされている。例えば、第 1 章で示したように、人工血管や血液ポンプに用いるためには、従来の PUE よりも弾性率が低い PUE が求められる。PUE の弾性率を低くする試みの一つとして、PUE にダングリング鎖を導入する方法がある。ダングリング鎖を導入すると弾性率に寄与する有効網目密度が低下し、弾性率が低下することが知られている²⁻⁶⁾。これまで、PUE の原料のポリオール、ジイソシアネート、低分子ジオールに加えて、モノオールを加えることで、ダングリング鎖を導入し、物性を制御する試みが行われている²⁻⁷⁾。しかしながら、工業的に原料が増えることは、コストがかかることが問題として挙げられます。そこで反応性が異なる水酸基を有するポリエステル系ポリオールの導入は、PUE の力学物性の新たな制御方法として有効であると考えた。言い換える

と、この種のポリオールを導入により、PUE の系中にダングリング鎖と不完全ネットワーク構造を形成させることが可能となる。すなわち、そのような構造を有するポリオールを用いることで従来の PUE と比較して、原料を増やさずに、弾性率が低い PUE を創製することが可能であると期待される。

本章では、一級水酸基と二級水酸基を有するポリオールを用いて、PUE の力学物性と分子鎖凝集構造との関係性を評価した。分子鎖凝集構造はフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)、示差走査熱量(DSC)測定および小角 X 線散乱(SAXS)測定により評価した。力学物性は動的粘弾性測定および引張試験により評価した。

2.2 実験

2.2.1 使用試薬

ポリ(2-エチル-1,3-ヘキサメチレンアジペート)グリコール(PEHA)

減圧下 80 °C で 6 時間乾燥して使用した。(M_n = 1,800, M_w/M_n = 1.71, KH ネオケム株式会社製)

ポリ(2,4-ジエチル-1,5-ペンタメチレンアジペート)グリコール(PDEPA)

減圧下 80 °C で 6 時間乾燥して使用した。(M_n = 2,200, M_w/M_n = 1.34, 豊国株式会社製)

ポリ(2-ブチル-2-エチル-1,3-トリメチレンアジペート)グリコール(PBETA)

減圧下 80 °C で 6 時間乾燥して使用した。(M_n = 2,200, M_w/M_n = 1.32, 豊国株式会社製)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)

精製せずにそのまま使用した。(三井化学株式会社製)

1,4-ブタンジオール(BD)

水素化カルシウムで 24 時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)

減圧下 80 °C で 48 時間乾燥して使用した。(和光純薬製；一級)

ジラウリン酸-n-ブチルスズ(DBTL)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製)

N,N-ジ-*n*-ブチルアミン

水素化カルシウムで24時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

クロロベンゼン

水素化カルシウムで24時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

塩酸(HCl)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；一級)

メタノール

単蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

ブロモフェノールブルー

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；一級)

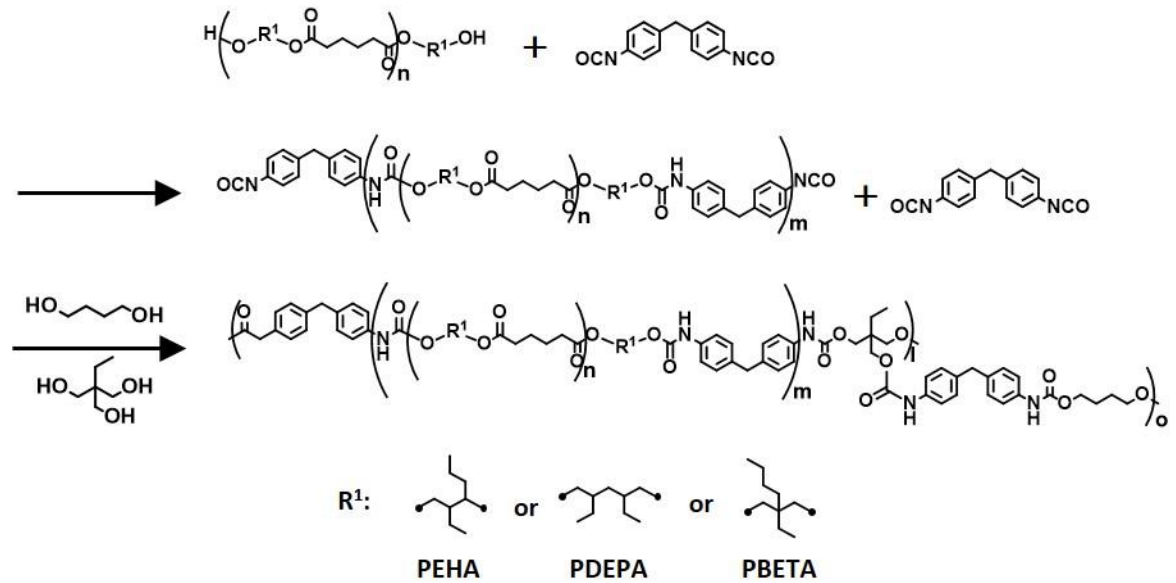
トルエン

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；超脱水)

N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；超脱水)

2.2.2 試料の合成



Scheme 2.1. Synthesis of the PUE using PEHA, PDEPA and PBETA.

Scheme 2.1 は、本実験の合成手順である。減圧下で 6 時間乾燥したポリオールに、配合比 $K([\text{NCO}]_{\text{iso}} / [\text{OH}]_{\text{Polyol}}) = 2.80$ の条件で MDI を加え、湯浴温度 80 °C で攪拌した。攪拌反応中、アミン当量法²⁻⁸⁾により反応追跡を行い、ポリオールの水酸基の反応率が 90% を越えたことを確認し、これをプレポリマーとした。アミン当量法による反応追跡は、まず、約 0.05~0.10 g の範囲になるように反応混合物を量り取り、それに約 0.01 N の *N,N*-ジ-*n*-ブチルアミン/クロロベンゼン溶液 5 ml を加え、十分に混合した。反応混合物の溶け残りが無いことを確認した後、指示薬としてブロモフェノールブルー液を 1、2 滴滴下し、約 0.025 N の HCl/メタノール溶液で逆滴定した。総仕込み量に対するイソシアネート基の初濃度を C_0 、反応追跡時のイソシアネート基の濃度を C 、イソシアネート基の反応率を P_{NCO} とし、 P_{NCO} を式(2.3)から算出した。

$$C_0 = \frac{\text{総仕込み量中の NCO 基の物質質量(mol)}}{\text{総仕込み量(g)}} \quad (\text{mol/g}) \quad (2.1)$$

$$C = \frac{(V_b - V_c) \times N \times f}{1000 \times w} \quad (\text{mol/g}) \quad (2.2)$$

$$P_{NCO} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad (\text{mol/g}) \quad (2.3)$$

V_b : 空滴定量 (ml)

V_c : 滴定量 (ml)

N : HCl/メタノール溶液の規定度 (ml)

f : HCl/メタノール溶液のファクター (mol/l)

w : 反応混合物の採取量 (g)

ここで P_{NCO} はイソシアネートの反応率であり、本実験におけるプレポリマー合成においては配合比 $K > 1$ のため、イソシアネート過剰である。そのため、水酸基 (OH 基) がすべて反応した段階で、両末端 NCO 基のプレポリマーとなり化学量論的には反応終了となる。そのため、水酸基における反応率 P_{OH} を配合比 K を用いて、式(2.4)より算出した。

$$\begin{aligned} P_{OH} &= \frac{C_0 - C}{H_0} \times 100 \\ &= \frac{C_0 - C}{C_0} \times K \times 100 \end{aligned} \quad (2.4)$$

H_0 : OH 基の初濃度 (mol/g)

得られたプレポリマーに、BD と TMP の混合物 (BD/TMP = 7/3 (wt/wt)) を NCO INDEX = $[\text{NCO}]_{\text{pre}} / [\text{OH}]_{\text{BD+TMP}} = 1.03$ の条件で加え、湯浴温度 80 °C、窒素雰囲気下で 2 分間攪拌混合した後、室温で自転公転式真空ミキサーあわとり錬太郎(株式会社シンキー製)を用いて、1 分間脱泡した。この粘稠物を金型に注型し、大気下、80 °C で 24 時間の条件で反応することで PUE を合成した。ここで、 $[\text{NCO}]_{\text{iso}}$ 、

[NCO]_{pre}、[OH]_{Polyol} および[OH]_{BD+TMP} は、仕込んだジイソシアネート中の[NCO]、プレポリマー中の[NCO]、仕込んだポリエステルポリオール中の[OH]および BD と TMP の混合物中の[OH]である。なお、ハードセグメント含有量(原料の総重量に対する MDI および BD の重量パーセント)は、30 wt%とした。

2.2.3 プレポリマーの一次構造評価

プレポリマーの一次構造を、¹H 核磁気共鳴(NMR; AVAMCE-III 400; Bruker.製)測定より解析した。溶媒は重クロロホルムを用いて、積算回数は 16 回とした。

2.2.4 プレポリマーの分子量測定

プレポリマーの数平均分子量(M_n)を、三本のカラム(TSK gel superAW3000, TSK gel superAW 4000, TSK guard column superAW1; 東ソー株式会社製)、ポンプ(LC-10AT; 島津製作所製)、RI 検出器(RI-2031 plus; 日本分光株式会社製)を有するサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)(ChromeNAV Chromatography Data Station; 東ソー株式会社製)を用いて評価した。カラム温度 40 °C、溶出速度 0.5 ml/min、0.01M 臭化リチウム/DMF を溶離液とした。標準試料として単分散 PS(980-3,000,000 g/mol; ジーエルサイエンス株式会社製)を用いた。

2.2.5 PUE の密度/膨潤度評価

調製した PUE のネットワーク構造を評価するために、密度試験および膨潤試験を行った。密度試験において、空気中および水中で行い、密度は PUE 試料の重量から算出した。重量測定に関して、各試料につき 5 回ずつ行い、最大値と最小値を除いた残り 3 回分の測定値の平均値を試料重量とした。

細い銅線(w_1)を秤量した後、試料を吊るした時の重量(W_1+w_1)を秤量した。次に、水中に浸した時の銅線と試料の重量(W_2+w_2)を秤量した後に、試料を取り除き、同

程度まで水中に浸した時の銅線の重量(w_2)を秤量した。式(2.5)より試料の密度(d_p)を算出した。ここで、 W_1 、 W_2 および d_w は、それぞれ空気中における試料の重量(g)、水中における試料の重量(g)および測定水温での水の密度(g/cm^3)である。

$$d_p = \frac{W_1 - d_w}{W_1 - W_2}$$

$$= \frac{[(W_1 + w_1) - w_1] - d_w}{[(W_1 + w_1) - w_1] - [(W_2 + w_2) - w_2]} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (2.5)$$

膨潤試験において、乾燥させた PUE 試片を適当な大きさに切り出し精秤後、非極性溶媒としてトルエンを、極性溶媒として DMAc を用い、60 °C の恒温槽中で膨潤させた。適当な時間間隔で試料を溶媒から取り出し、表面をろ紙で軽く拭き取り、試料の重量を秤量した。試料が平衡膨潤に達した後、60 °C の減圧乾燥炉中で恒量になるまで乾燥させた。ゲル分率 G は、式(2.6)より求めた。ここで、 W は未膨潤試料の重量、 W_b は膨潤試験後の乾燥ゲルの重量である。膨潤度 Q は、式(2.7)により求めた。ここで、 q は膨潤時の試料の体積比、 W_a は膨潤ゲルの重量、 d_s は溶媒の密度(60 °C における DMAc の密度 $d_s=0.940 \text{ g/cm}^3$ 、トルエンの密度 $d_s=0.864 \text{ g/cm}^3$)、 d_p は試料の密度である。

$$G = \frac{W_b}{W} \quad (2.6)$$

$$Q = 1 + q \quad (2.7)$$

$$q = \frac{(W_a - W_b) / d_s}{W_b / d_p} \quad (2.8)$$

2.2.6 PUE の分子鎖凝集構造評価

PUE の水素結合状態を Bio-Rad FTS 3000 型 FT-IR 測定装置を用いて、多重全反射(ATR)法により測定を行った。検出器には MCT 検出器を用いた。測定範囲は 500

~4000 cm^{-1} 、感度は 2、分解能は 4 cm^{-1} 、積算回数は 16 回の条件で測定を行った。

DSC 測定により、PUE の熱物性を評価した。試料を約 5 mg 秤量し、簡易密封セルに入れ、測定試料を調製した。測定には理学電気(株)Thermo Plus ステーションおよび示差走査型熱量計(DSC8230)を用いた。標準試料にアルミニウムを用い、温度範囲-140~250 $^{\circ}\text{C}$ 、窒素流量 20 ml/min、昇温速度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とした。

マイクロ相分離構造を評価するため SPring-8 のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU²⁻⁹⁾において、SAXS 測定を行った。波長は 0.1 nm、カメラ長 2 m、試料の厚みは 1 mm とした。検出器は CCD(ORCA-R2; 浜松フォトニクス、ピクセルサイズ 126 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、全体のサイズ 672 \times 512 pixels)を使用した。得られた二次元 SAXS 像を FIT2D(Ver. 12.077, Andy Hammersley)を用いて、横軸が散乱ベクトル(q)の一次元プロファイルにした。なお、散乱ベクトル q は $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$ と定義される。得られた一次元プロファイルから検出器の暗電流のプロファイルおよびバックグラウンドを減算した。なお、測定試料前後のイオンチャンバーの強度より算出した吸光度を用いて、試料による X 線の吸収の補正を行った。また、標準試料として、ベヘン酸銀を用いて、SAXS 像のカメラ中心およびカメラ長を算出した。絶対散乱強度は、純水を用いて算出した。純水はキャピラリー(リンデマンガラス; 直径 1 mm)に充填した。

2.2.7 PUE の力学物性評価

動的粘弾性関数を DMS6100(セイコー株式会社)を用いて、-150~250 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、昇温速度 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、窒素雰囲気下で評価した。試料の大きさは、2.5 mm(長さ) \times 5 mm(幅) \times 1 mm(厚み)とした。印加ひずみは 0.2% で、周波数は 10 Hz とした。

インストロンタイプの試験機(Orientec 株式会社; RTE-1210)を用いて、引張試験を行った。ひずみは $(L-L_0)/L_0$ により求めた。なお、 L および L_0 は各時間における長

さおよび初期長である。試料の大きさは、100 mm(長さ)×5 mm(幅)×1 mm(厚み)とした。初期長と伸長速度はそれぞれ 30 mm および 10 mm/min とした。

2.3 結果および考察

2.3.1 ポリオールの一級および二級水酸基の反応性

PEHA、PDEPA および PBETA を用いたプレポリマーの反応率を NMR およびアミン当量法により、 M_n を GPC 測定により評価した。Figure 2.1 は、PEHA を用いたプレポリマーの NMR スペクトルである。Figure 2.1 より、一級および二級水酸基の反応率を求めた。Figure 2.2 は、(a)NMR 測定により得られた PEHA のプレポリマーの水酸基の反応率、(b)アミン当量法より得られたポリオールの水酸基の反応率および(c)GPC 測定により得られたポリオールの M_n の反応時間依存性である。Figure 2.2(a)より、反応初期の一級水酸基の反応率は、二級水酸基と比較して高く、反応時間 5 時間後の一級水酸基および二級水酸基の反応率はそれぞれ 96 および 92%であった。それゆえ、二級水酸基は一級水酸基と比較して、プレポリマー中にわずかに多く残存していることが示唆された。次に Figure 2.2(b)より、反応初期の PEHA を用いたプレポリマーの反応率は、PDEPA および PBETA を用いたプレポリマーと比較して低く、反応時間 5 時間後の PEHA、PDEPA および PBETA の反応率は、それぞれ 92、99 および 99%であった。さらに、Figure 2.2(c)で示すように、全てのプレポリマーの M_n は、反応初期において増加し、反応時間の経過と共に、ある値で一定値を示した。それゆえ、PEHA の二級水酸基の反応性は一級水酸基よりも低く、PEHA を用いたプレポリマー中の二級水酸基は、一級水酸基よりも多く残存していると推測される。

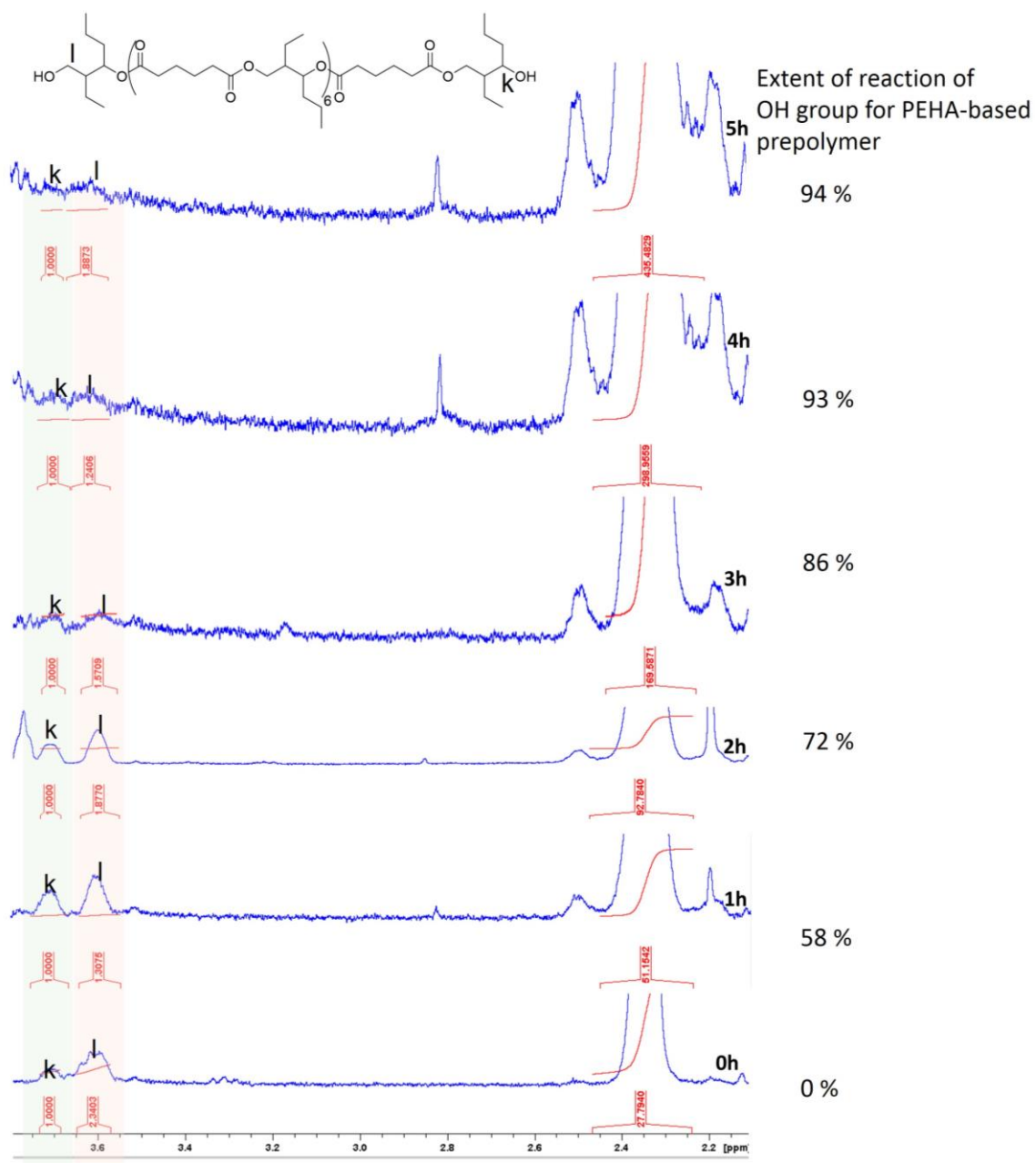


Figure 2.1. NMR spectrum at various times for PEHA-based prepolymer.²⁻¹⁾

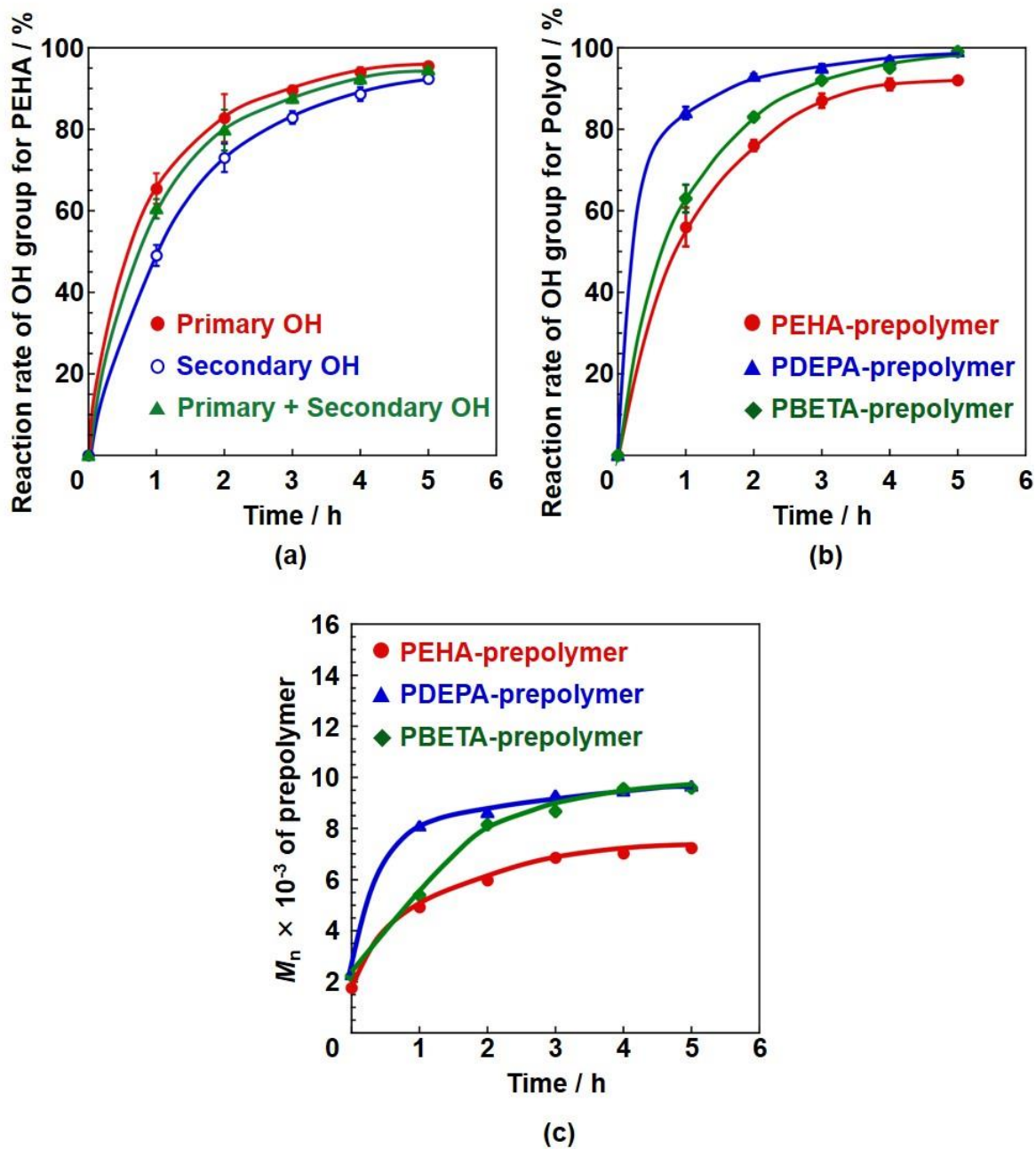


Figure 2.2. Time dependence of (a) the extent of reaction hydroxyl group for PEHA-prepolymer obtained by NMR, (b) the extent of reaction hydroxyl group by an amine equivalent method and (c) the M_n values for obtained by GPC for prepolymers at various reaction times.²⁻¹⁾

Table 2.1. Density, degree of swelling and gel fraction of PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs²⁻¹⁾

Sample	Density (g/cm ³)	Gel fraction, <i>G</i> (%)		Degree of swelling, <i>Q</i>	
		Toluene	DMAc*	Toluene	DMAc*
PEHA-PUE	1.08	98.6	97.1	3.04	5.22
PDEPA-PUE	1.13	99.6	99.1	2.32	4.40
PBETA-PUE	1.10	98.2	98.8	2.66	4.87

**N,N*-Dimethylacetamide

2.3.2 PUE の密度/膨潤度評価

調製した PUE のネットワーク構造(ダングリング鎖や架橋密度)を評価するために、密度試験および膨潤試験を行った。膨潤度は、PUE がどの程度溶媒を取り込み、膨張するかを表す。ゲル分率は、溶媒に対する不溶成分の重量分率を表す。Table 2.1 は、PEHA、PDEPA および PBETA を用いた PUE の密度、ゲル分率および膨潤度である。全ての PUE のトルエンおよび DMAc で膨潤させたゲル分率は、97%以上であり、これは、よく発達したネットワーク構造を形成していることを示唆している。一方、PEHA-PUE のトルエンおよび DMAc で膨潤させた時の膨潤度は、PDEPA-および PBETA-PUE よりも大きな値を示した。これらの結果より、PEHA を用いた PUE の架橋密度は PDEPA および PBETA を用いた PUE よりもわずかに低いと推測される。これは、プレポリマーの NMR 測定、アミン当量法および GPC 測定より明らかにしたように PEHA を用いたプレポリマー中に未反応の水酸基が残存するためであると考えられる。

2.3.3 ハードセグメント鎖の水素結合状態評価

Figure 2.3 は、(a)NH 基および(b)C=O 基の吸収バンド領域の ATR-FT-IR スペクトルである。全ての PUE において、NH 基の伸縮振動($\nu(\text{NH})$)および C=O 基の伸縮振動($\nu(\text{C=O})$)がそれぞれ 3340、1734 および 1704 cm⁻¹ に観測された。エーテルと水素

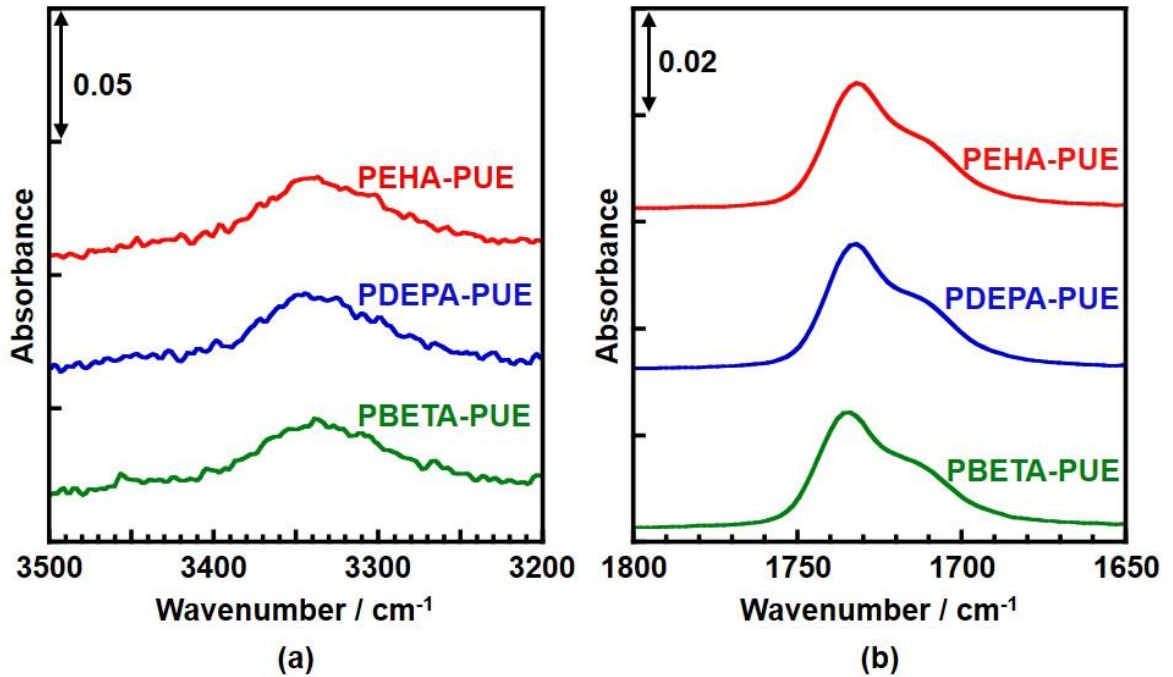


Figure 2.3. ATR-FT-IR spectra of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs. ²⁻¹⁾

結合した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{H-bond-ether}}$)、カルボニル基と水素結合した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{H-bond-carbonyl}}$)および遊離した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{free}}$)は、一般に 3290~3310、3300~3350 および 3450 cm^{-1} 付近にそれぞれ観測される ^{2-10,11)}。また、飽和脂肪族エステルの C=O 基 ($\nu(\text{C=O})_{\text{ester}}$)²⁻¹²⁾、ウレタン基の遊離した C=O 基($\nu(\text{C=O})_{\text{free}}$)^{2-10,11)}および水素結合した C=O 基($\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond}}$)^{2-10,11)}は、1735-1750、1725-1735 および 1705-1690 cm^{-1} 付近にそれぞれ観測される。それゆえ、3340 cm^{-1} に観測された吸収ピークは、ウレタン基の $\nu(\text{NH})_{\text{H-bond}}$ 、1734 cm^{-1} の吸収ピークは $\nu(\text{C=O})_{\text{ester}}$ および遊離したウレタン基の $\nu(\text{C=O})_{\text{free}}$ 、1704 cm^{-1} の吸収ピークは水素結合したウレタン基の $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond}}$ に由来すると考えられる。Figure 2.2 (b)で $\nu(\text{C=O})_{\text{H-bond}}$ が明確に観測されたことは、ハードセグメント鎖間で水素結合を形成していることを示唆している。また、 $\nu(\text{NH})$ および $\nu(\text{C=O})$ のピーク位置や強度から PUE 中におけるハードセグメント鎖の水素結合状態を評価することが可能であるが、調製した PUE 間でピーク位置やピーク強度の明確な違いは観測されなかった。

2.3.4 PUE の熱物性評価

Figure 2.4 は、原料のポリオールおよび PUE の DSC 曲線である。原料の PEHA、PDEPA および PBETA において、それぞれ-47.0、-57.6 および-43.1 °C に、PEHA-、PD EPA-および PBETA-PUE において、それぞれ-5.6、-23.3 および-8.6 °C にベース

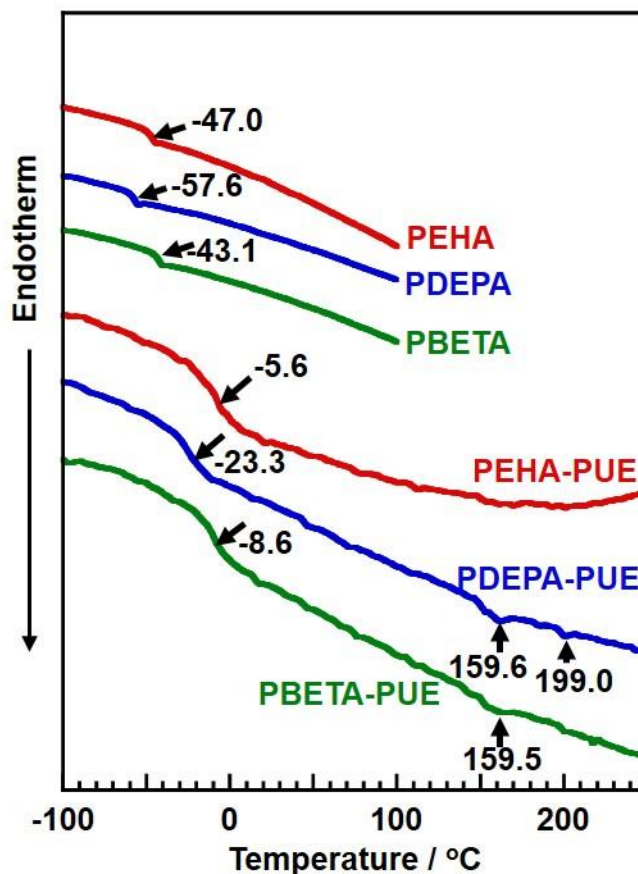


Figure 2.4. DSC thermograms of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs. ²⁻¹⁾

Table 2.2. ΔT_g of PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs²⁻¹⁾

Sample	ΔT_g [°C]
PEHA-PUE	41.4
PDEPA-PUE	34.3
PBETA-PUE	34.5

ラインのシフトが観測された。これらは、原料のポリオールおよび PUE のソフトセグメントのガラス転移に由来する。Table 2.2 には、原料のポリオールと PUE のソフトセグメントの T_g の差 (ΔT_g) を示す。PEHA-PUE の ΔT_g は、PDEPA-および PBETA-PUE のそれらよりもはるかに大きかった。 ΔT_g はハードセグメントとソフトセグメント間の相互作用の程度を表すため、PEHA-PUE のソフトセグメント鎖はハードセグメント鎖と強く相互作用していると考えられる²⁻¹³⁻¹⁶⁾。さらに、PDEPA-および PBETA-PUE にのみ 160 および 200 °C 付近に吸熱ピークが観測された。これは、結晶化したハードセグメントの融解に由来する。それゆえ、PEHA-PUE の相分離度は PDEPA-および PBETA-PUE よりも低いと考えられる。

2.3.5 PUE のマイクロ相分離構造評価

Figure 2.5 は、PEHA-, PDEPA-および PBETA-PUE の SAXS プロファイルである。全ての PUE において、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に散乱ピークが観測された。これらの散乱はハードセグメントドメインのドメイン間距離に対応する²⁻¹⁷⁻¹⁹⁾。Bragg の法則

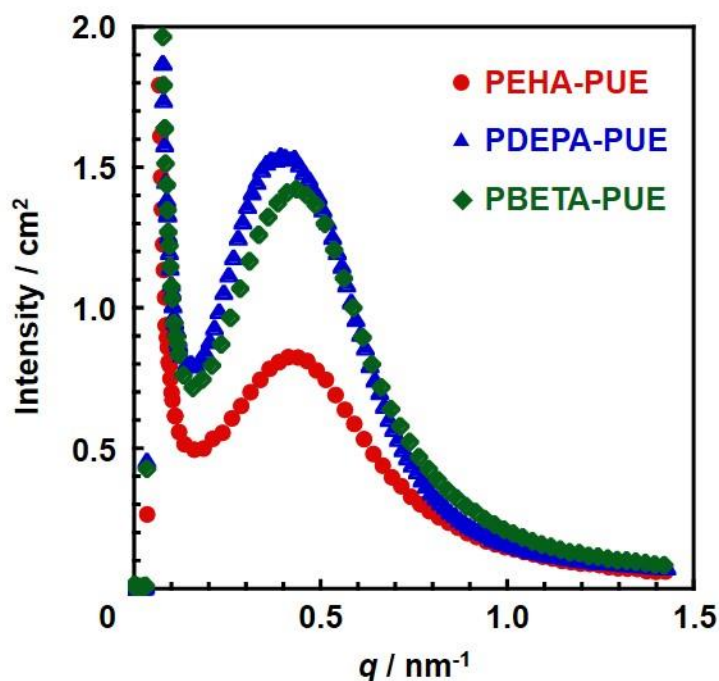


Figure 2.5. SAXS profiles of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs.²⁻¹⁾

($2d\sin\theta=n\lambda$)を用いて q 値から算出した PEHA-、PDEPA-および PBETA-PUE のドメイン間距離はそれぞれ 14.7、16.3 および 15.6 nm であった。次に PUE の相分離度を式(2.9)を用いて計算した²⁻²⁰⁻²³。

$$\overline{\Delta\eta_e^2}/\overline{\Delta\eta_c^2} \quad (2.9)$$

η_e および η_c は、実験により得られた散乱データから計算された電子密度差および完全に相分離した際の電子密度差である。 $\overline{\Delta\eta_e^2}/\overline{\Delta\eta_c^2}$ は 0 から 1 までの値をとり、完全相分離している場合の値は 1 となる。 η_c は式(2.10)を用いて、ハードセグメントとソフトセグメントが完全に相分離していると仮定して計算した。

$$\overline{\Delta\eta_c^2} = \varphi_{HS}\varphi_{SS}(\eta_{HS} - \eta_{SS}) \quad (2.10)$$

φ_{HS} および φ_{SS} は、ハードセグメントとソフトセグメントの体積分率、 η_{HS} および η_{SS} は、ハードセグメントとソフトセグメントの電子密度である。電子密度は式(2.11)で計算した。

$$\eta = \frac{\rho N_A e}{M} \quad (2.11)$$

ρ は密度、 N_A はアボガドロ数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 e は電子の数、 M はモル質量である。本研究の場合、ハードセグメントの繰り返し単位は、MDI と BD の連鎖として計算した。ハードセグメントにおいて、密度は 1.27 g/cm^3 を用いた。ソフトセグメントにおいて、密度勾配管により各ポリオールを求めた。その結果、PEHA、PDEPA および PBETA の密度は、それぞれ 1.03、1.01 および 1.02 g/cm^3 であった。散乱データから計算した電子密度差はインバリエント(Q)と定数 c を用いて式(2.12)のように表される。

Table 2.3. The degree of microphase separation of PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs ²⁻¹⁾

Sample	The degree of overall microphase separation
PEHA-PUE	0.039
PDEPA-PUE	0.056
PBETA-PUE	0.066

$$\overline{\Delta\eta_e^2} = cQ = c \int_0^\infty I(q)q^2 dq \quad (2.12)$$

ここで、定数 c は

$$c = \frac{1}{2\pi^2 i_e N_A^2} = 1.76 \times 10^{-24} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-2} \quad (2.13)$$

と表される。 i_e は 1 電子から散乱されるトムソン係数である。Table 2.3 に得られた相分離度を示す。PEHA-PUE の相分離度は、PDEPA-および PBETA-PUE と比較して低かった。これは、DSC の結果とよく一致しており、PEHA-PUE は PBETA-PUE および PDEPA-PUE と比較して、相分離度が低かったと考えられる。

Figure 2.6 は、PUE の分子鎖凝集構造評価により得られたデータより作成した PEHA-, PDEPA-および PBETA-PUE の模式図である。PEHA を用いた PUE は、PDEPA および PBETA を用いた PUE と比較して、プレポリマー合成時に未反応の水酸基が多く残存し、それが PUE を合成時にダングリング鎖として振る舞い、結果として、PEHA-PUE の架橋密度および相分離を低下させたと考えられる。

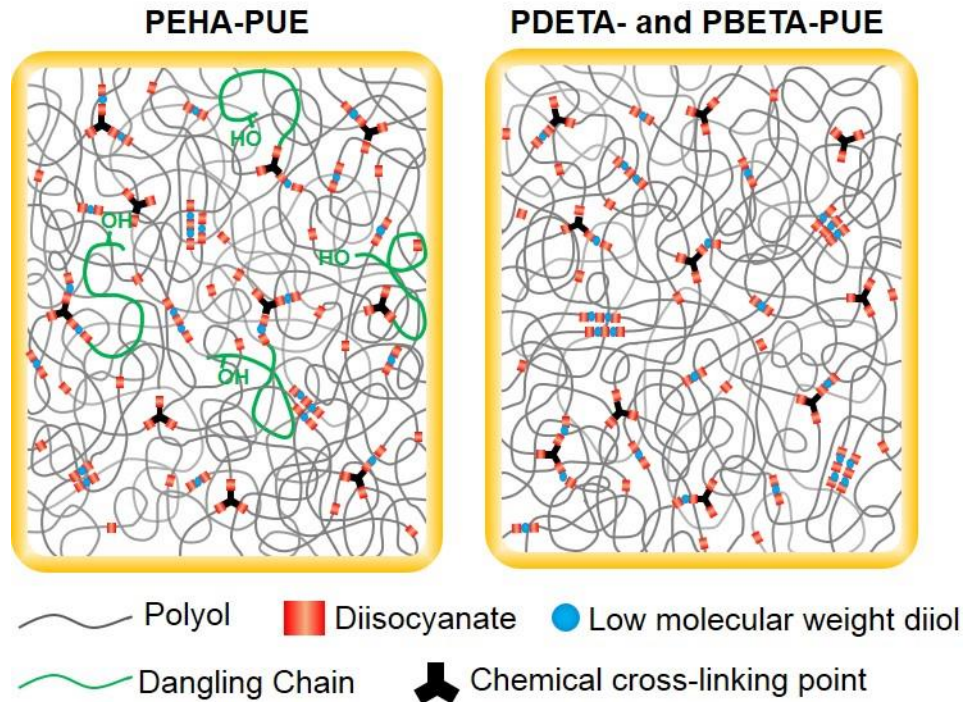


Figure 2.6. Graphical abstract of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs. ²⁻¹⁾

2.3.6 PUE の力学物性評価

PUE のマイクロ相分離構造と力学物性との関係を明確にするために、動的粘弾性試験を行った。Figure 2.7 は、周波数 10 Hz で測定した PEHA、PDEPA および PBETA を用いた PUE の動的貯蔵弾性率(E')、損失貯蔵弾性率(E'')および損失正接($\tan \delta$)の温度依存性である。-40 から 10°C の温度範囲において、 E' のわずかな減少と $\tan \delta$ の増加が観測され、これはソフトセグメントの α 緩和に帰属される。PEHA-PUE において、 $\tan \delta$ 曲線の α 緩和の高温側に幅広いテールが観測された。Ferry ら²⁻²⁴⁾は、ポリジメチルシロキサン(PDMS)と架橋剤の割合を種々変えた化学架橋密度が異なる PDMS の粘弾性測定を行い、架橋密度が低下すると、すなわちダングリリング鎖の割合が増加すると、 $\tan \delta$ 曲線において、 α 緩和の低周波数側にピークが観測され、そのピークは、ダングリリング鎖の割合が増加する(架橋密度が低下する)と伴に増加することから、 α 緩和の低周波数側にピークはダングリリング鎖の再配列に由来することを報告している。また、Ferry らは架橋ブチルゴムでも同様の傾向で

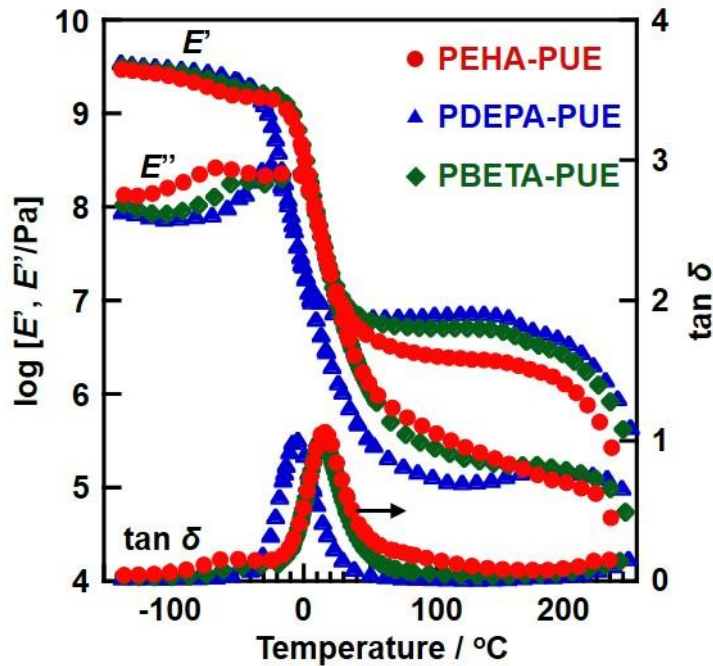


Figure 2.7. Temperature dependence of E' , E'' and $\tan \delta$ of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs measured at 10 Hz. ²⁻¹⁾

あることを報告している ²⁻²⁵⁾。Lee ら ²⁻⁶⁾は、糖由来の 8 官能性のポリプロピレングリコール(PPG)、両末端がイソシアネートで修飾された PPG プレポリマーおよび n-プロパノールの割合を種々変えて、ダングリング鎖の割合が異なる架橋ポリウレタンエラストマーを調製し、ダングリング鎖の割合と $\tan \delta$ 曲線の α 緩和の高温側のピークの評価しており、 α 緩和の高温側にピークが観測されるのは、ネットワーク構造により吸収されたエネルギー(印加した刺激)が、両末端結合した分子鎖を介してダングリング鎖に伝達するためであると考察している。これより、ダングリング鎖は片末端が結合していないことで、ネットワーク構造よりも印加した刺激の伝達が遅れ、緩和するための時間が長くなり、 α 緩和の高温側にピークが観測されたと推測される。Urayama ら ²⁻²⁶⁾は、ポリ(n-ブチルアクリレート)(PBA)エラストマーの分子量分布が狭いダングリング鎖の割合および分子量が粘弾性に及ぼす影響を評価しており、 $\tan \delta$ 曲線の α 緩和よりも高温側にダングリング鎖の再配列に由来するピークが観測されており、そのピークはダングリング鎖の分子量および割

合の増加に伴い高温側へシフトすることを報告している。また、ダングリング鎖の割合の増加に伴い架橋密度が低下し、 E' 値は低下すると報告している。そのため、本研究において、 $\tan \delta$ 曲線の α 緩和の高温側に幅広いテールはダングリング鎖の再配列に帰属され、ダングリング鎖の分子量には分布があるため、ピークではなく、テールとして観測されたと考えられる。ゴム状平坦領域において、PEHA-PUE の E' 値は減少したのに対して、PDEPA-および PBETA-PUE の E' 値は温度の上昇と伴にわずかに増加した。また、 E' 値は PDEPA-PUE > PBETA-PUE > PEHA-PUE の順であった。PUE の力学物性、特にゴム状平坦領域の E' 値におよぼす分子鎖凝集構造状態は様々ある。例えば、共有結合で形成された化学架橋の架橋密度²⁻²⁷⁻²⁹⁾、ハードセグメントドメインで形成される物理架橋の架橋密度^{2-27,28,30,31)}、ハードセグメントドメイン自身の弾性率、相分離度、相分離界面の厚み^{2-32,33)}などがある。本研究で調製した PUE には、ハードセグメントドメインで形成された物理架橋と TMP の導入により形成された化学架橋の 2 種類の架橋が存在する。化学架橋を有する PUE は、温度の上昇に伴い、エントロピー弾性を示すのに対して、物理架橋を有する PUE は、小さいドメインや強固に凝集していないドメインが温度の上昇に伴い融解し、物理架橋密度が低下し、 E' が上昇しない、もしくは、低下すると考えられる。PEHA-PUE は化学架橋密度も物理架橋密度も調製した PUE 中で最も低く、結果として、ゴム状平坦領域の E' 値が徐々に減少したと考えられる。一方、PDEPA-および PBETA-PUE の化学架橋密度と相分離度は十分に高かったため、エントロピー弾性が明確に観測されたと考えられる。これらの結果は、ダングリング鎖の導入によって架橋密度が異なることで説明でき、結果として PEHA-PUE では相分離度と架橋密度が低下し、ネットワーク構造の形成が PDEPA および PBETA-PUE と比較して不完全であったと考えられる。

Figure 2.8 は、PEHA-、PDEPA-および PBETA-PUE の応力-ひずみ曲線である。Table 2.4 は、Figure 2.8 の応力-ひずみ曲線から算出したヤング率、破断ひずみおよ

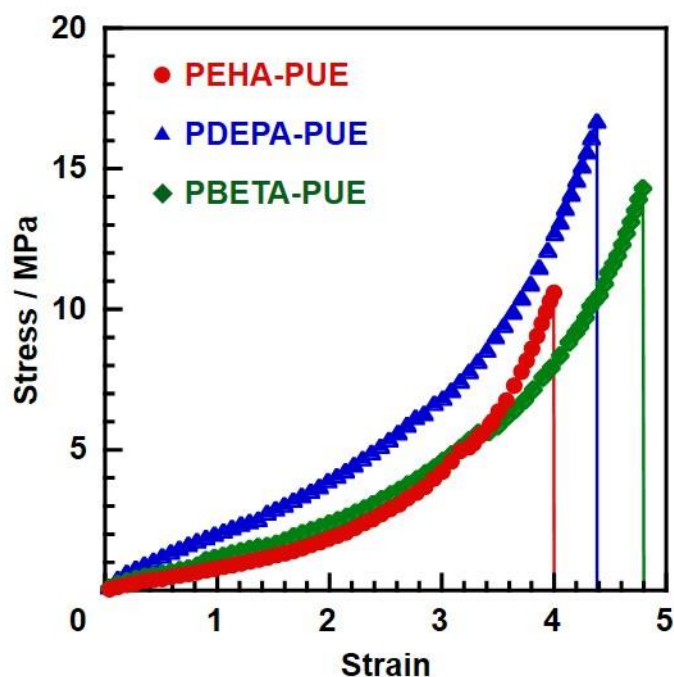


Figure 2.8. Stress-strain curves of the PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs.²⁻¹⁾

Table 2.4. Young's modulus, tensile strength and strain at break for PEHA-, PDEPA- and PBETA-based PUEs obtained from Figure 2.8

Sample	Young' modulus /MPa	Strain at break / -	Tensile strength /MPa
PEHA-PUE	2.15	4.0	10.5
PDEPA-PUE	4.12	4.4	16.7
PBETA-PUE	3.54	4.8	14.2

び破断強度である。PEHA-PUE のヤング率は PDEPA-および PBETA-PUE のそれよりも低い値を示した。この傾向は、ゴム状平坦領域の E' 値の傾向と一致していた。PEHA-PUE の破断ひずみと破断強度は、PDEPA-および PBETA-PUE と比較して小さかった。これは、PEHA-PUE が低架橋密度であったため、結果として力学物性値が低くなったと考えられる。

2.4 結論

ポリエステル系ポリオールの一級水酸基が PUE の分子鎖凝集構造と力学物性におよぼす影響を評価した。密度試験、膨潤試験、FT-IR、DSC および SAXS 測定により PEHA-PUE の架橋密度および相分離度は PDEPA-および PBETA-PUE と比較して低い値を示すことが明らかになった。ゴム状平坦領域の E' 値は、引張試験から得られたヤング率の傾向と一致していた。PEHA-PUE のゴム状平坦領域の E' 値およびヤング率は、PDEPA-および PBETA-PUE と比較して低い値を示した。これは、相分離度、ネットワーク構造、ダングリリング鎖の導入に関係すると考えられる。本研究で得られた知見は、種々の用途における PUE の分子設計に役に立つと期待される。

2.5 引用文献

- 2-1) S. Nozaki, T. Hirai, Y. Higaki, K. Yoshinaga, K. Kojio, A. Takahara, *Polymer*, **116**, 423 (2017).
- 2-2) “Polyurethanes: science, Technology, Markets, and Trends”, M.F. Sonnenschein ed., John Wiley & Sons, New Jersey (2014).
- 2-3) W. Wang, Y. Jin, P. Ping, X. Chen, X. Jing, Z. Su, *Macromolecules* **43**, 2942 (2010).
- 2-4) S. Shetranjiwalla, S. Li, L. Bouzidi, S.S. Narine, *Polymer*, **92**, 140 (2016).
- 2-5) A. Feula, A. Pethybridge, I. Giannakopoulos, X. Tang, A. Chippindale, C.R. Siviour, C.P. Buckley, I.W. Hamley, W. Hayes, *Macromolecules*, **48**, 6132 (2015).
- 2-6) Y-L. Lee, P-H. Sung, H-T. Liu, L-C. Chou, W-H. Ku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1013 (1993).
- 2-7) L. Zhang, M. Huang, R. Yu, J. Huang, X. Dong, R. Zhang, J. Zhu, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 11490 (2014).
- 2-8) “Polyurethanes: chemistry and Technology, Part 1, Chemistry”, Wiley, New New York (1962).
- 2-9) H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Sakurai, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada, Y. Sugihara, *Polym. J.*, **43**, 471 (2011).
- 2-10) C.M. Brunette, S.L. Hsu, W.J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
- 2-11) H.S. Lee, Y.K. Wang, S.L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
- 2-12) “有機化合物のスペクトルによる同定法- MS, IR, NMR の併用-”, R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle 著, 荒木 俊, 益子洋一郎, 山本 修,

鎌田 利紘 訳, 第 7 版, 東京化学同人 (2011), p.102.

- 2-13) K. Kojio, T. Fukumaru, M. Furukawa, *Macromolecules*, **37**, 3287 (2004).
- 2-14) K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, *Macromolecules*, **42**, 8322 (2009).
- 2-15) K. Kojio, M. Furukawa, Y. Nonaka, S. Nakamura, *Materials*, **3**, 5097 (2010).
- 2-16) K. Kojio, S. Nakamura, M. Furukawa, . *Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **46**, 2054 (2008).
- 2-17) K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, *Macromolecules*, **42**, 8322 (2009).
- 2-18) K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, K. Kimura, *Polym. J.*, **43**, 692 (2011).
- 2-19) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita, S. Yamasaki, *Macromolecules*, **50**, 1008 (2017).
- 2-20) R. Bonart, E.H. Muller, *J. Macromol. Sci.-Phys. Part B*, **10**, 345 (1974).
- 2-21) J.T. Koberstein, R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **21**, 1439 (1983).
- 2-22) A. Saiani, A. Novak, L. Rodier, G. Eeckhaut, J.W. Leenslag, J.S. Higgins, *Macromolecules*, **40**, 7252 (2007).
- 2-23) R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, C. Taeyi, E. Angelo, J.S. Lin, L.C. Xu, C.A. Siedlecki, J. Runt, *Macromolecules*, **41**, 9737 (2008).
- 2-24) N. R. Langley, J.D. Ferry, *Macromolecules*, **1**, 353 (1968)
- 2-25) J.F. Sanders, J.D. Ferry, *Macromolecules*, **7**, 681 (1974).
- 2-26) H. Yamazaki, M. Takeda, Y. Kohno, H. Ando, K. Urayama, T. Takigawa, *Macromolecules*, **44**, 8829 (2011).
- 2-27) Z.S. Petrović, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
- 2-28) K. Kojio, T. Fukumaru, M. Furukawa, *Macromolecules*, **37**, 3287 (2004).
- 2-29) K. Kojio, S. Nakamura, M. Furukawa, *Polymer*, **45**, 8147 (2004).

- 2-30) S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, *Polymer*, **48**, 4793 (2007).
- 2-31) S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **45**, 800 (2007).
- 2-32) M.M. Mok, J. Kim, J.M. Torkelson, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **46**, 48 (2008).
- 2-33) G. Beniah, B.E. Uno, T. Lan, J. Jeon, W.H. Heath, K.A. Scheidt, J.M. Torkelson, *Polymer*, **110**, 218 (2017).

第 3 章

対称構造を有するイソシアネートを用いたポリウレタンエラストマーの ミクロ相分離構造と力学物性

3.1 緒言

第1章でも述べたように、PUEは、ポリオールから成るソフトセグメントとジイソシアネートと鎖延長剤から成るハードセグメントから構成されており、ハードセグメント鎖同士が凝集し、マイクロ相分離構造を形成し、ゴム弾性を発現する。一般に、化学構造の対称性が高いジイソシアネートを適切な鎖延長剤と組み合わせることでハードセグメント鎖同士が凝集しやすく、優れた力学物性を有するPUEが得られる。そのため、化学構造の対称性が高い芳香族ジイソシアネートであるMDIを用いたPUEは、優れた力学物性を示すことが報告されている^{3-1,2)}。しかしながら、PUEを調製する際に芳香環を有するジイソシアネートを用いると、紫外線によりキノイド構造の形成、または、ウレタン結合部位が光フリース転位反応でアミン化合物が生成し、そのアミン化合物は一重項酸素が関与する反応によりアゾ化合物を形成するため黄変する^{3-3~5)}ことによって使用用途が限られる。この問題を解決するために芳香環を有さない脂肪族、脂環族のジイソシアネートを使用してPUEを調製する試みが行われてきた。脂肪族ジイソシアネートである1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)は、耐光性の優れたウレタンを生成するため、塗料などに利用されている。しかしながら、HDIは分子量が低く、揮発性が高いため、アダクト体として用いられる場合が多いため、HDI単体が有する高い凝集・結晶化の性質は発揮されていないのが現状である。脂環族ジイソシアネートである2,5(2,6)-ビス(イソシアネートメチル)ビスクロ[2.2.1]ヘプタン(NBDI)³⁻⁶⁾やイソホロンジイソシアネート(IPDI)³⁻⁷⁾は、化学構造の嵩高さより、対称的な4,4'-ジイソシアネートジシクロヘキシルメタン(HMDI)³⁻⁸⁾は異性体を含んでいるため、ハードセグメント鎖同士の凝集力が弱く、結果として、力学物性が低下する。さらに、その他の脂環族イソシアネートとして1,3-および1,4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン(1,3-H₆XDI, 1,4-H₆XDI)を用いたPUEも報告されているが、エラストマーの物性としては不十分である^{3-9~11)}。

FORTIMO *trans*-1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(FORTIMO 1,4-H₆XDI)は上記の問題を解決することが期待される。このジイソシアネートは化学構造の対称性が高いため、適切な鎖延長剤を用いることでハードセグメント鎖が結晶化すると考えられる。その上、1,4-H₆XDI は黄変しないことが報告されている³⁻¹²⁾。これらの性質によって、1,4-H₆XDI が MDI に取って代わることが期待される。

本章では、1,4-H₆XDI を用いた PUE を合成し、その分子鎖凝集構造および力学物性を評価した。1,4-H₆XDI-PUE の分子鎖凝集構造は FT-IR、広角 X 線回折(WAXD)、DSC、SAXS 測定および原子間顕微鏡(AFM)観察、力学物性は、動的粘弾性試験および引張試験により評価した。

3.2 実験

3.2.1 使用試薬

ポリオキシテトラメチレングリコール(PTMG)

減圧下 80 °C で 6 時間乾燥して使用した。(M_n = 1,826, 旭化成株式会社製)

1,4-ビスイソシアナトメチルシクロヘキサン(1,4-H₆XDI)

精製せずにそのまま使用した。(三井化学株式会社製)

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)

精製せずにそのまま使用した。(三井化学株式会社製)

1,4-ブタンジオール(BD)

水素化カルシウムで 24 時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)

減圧下 80 °C で 48 時間乾燥して使用した。(和光純薬製；一級)

ジラウリン酸-n-ブチルスズ(DBTL)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製)

N,N-ジ-n-ブチルアミン

水素化カルシウムで 24 時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

クロロベンゼン

水素化カルシウムで 24 時間脱水後、減圧蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

塩酸(HCl)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；一級)

メタノール

単蒸留により精製した。(和光純薬製；一級)

ブロモフェノールブルー

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；一級)

トルエン

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；超脱水)

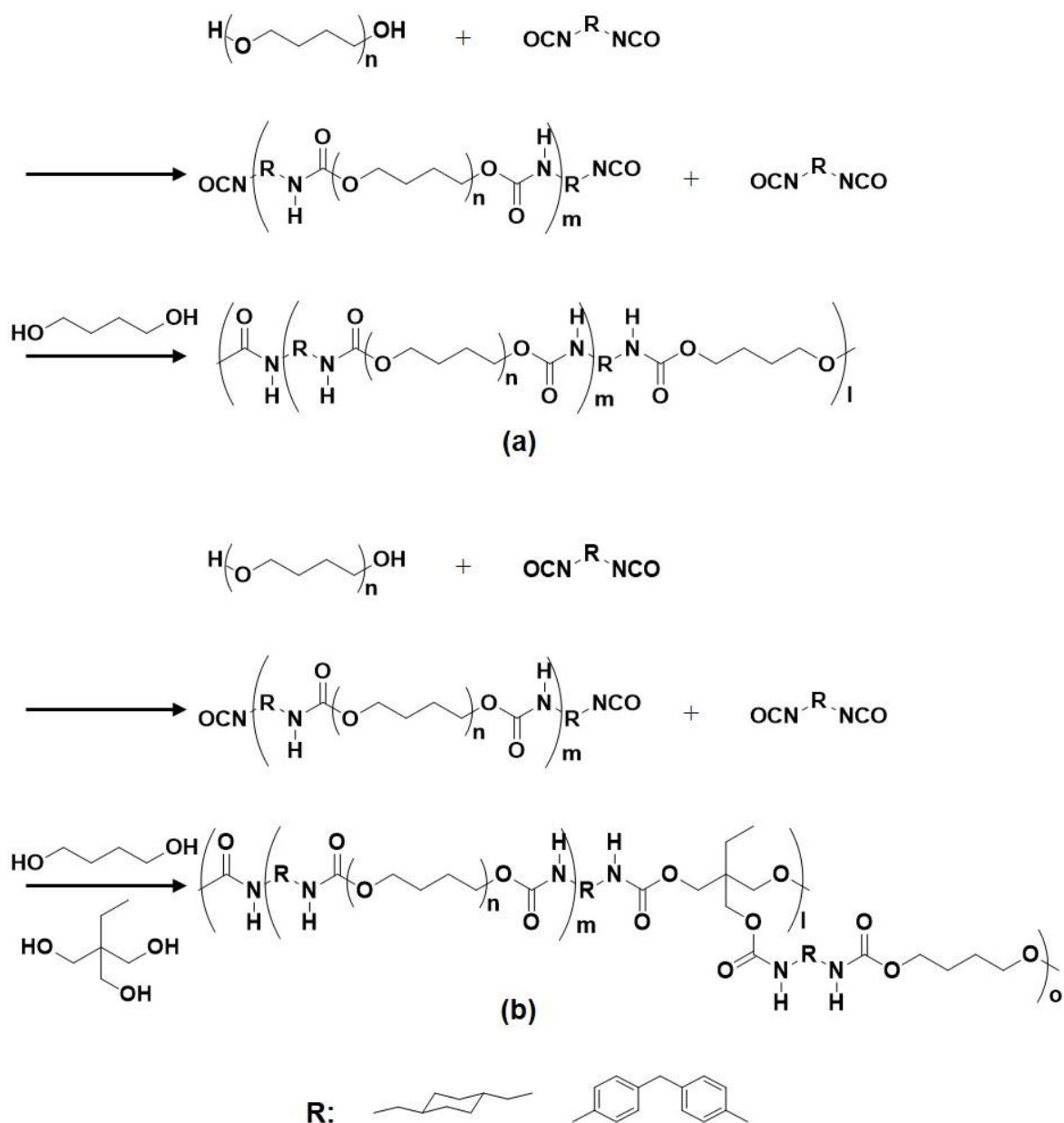
N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)

精製せずにそのまま使用した。(和光純薬製；超脱水)

3.2.2 試料の合成

Scheme 3.1 はプレポリマー法による合成手順である。1,4-H₆XDI の比較として、対称構造を有しており、優れた力学物性を示す PUE の原料として工業的に広く用いられている MDI を用いた。Table 3.1 は、各 PUE の原料の組成比である。

減圧下で 80 °C、6 時間乾燥した PTMG に、Table 3.1 に示す配合比 $K([\text{NCO}]_{\text{iso}} / [\text{OH}]_{\text{PTMG}})$ の条件で 1,4-H₆ XDI または MDI を加え、湯浴温度 80 °C で攪拌した。攪



Scheme 3.1. Synthesis of the PUE using 1,4-H₆XDI and MDI using (a) only BD and (b) BD and TMP (8/2(wt/wt)).

拌反応中、第2章と同様のアミン当量法により反応追跡を行い、PTMGの水酸基の反応率が90%を越えたことを確認し、これをプレポリマーとした。得られたプレポリマーに、BDまたは、BDとTMPの混合物(BD/TMP = 8/2 (wt/wt))をNCO INDEX = [NCO]_{pre} / [OH]_{BD}または[NCO]_{pre} / [OH]_{BD+TMP} = 1.03の条件で加え、湯浴温度80℃、窒素雰囲気下で5分間攪拌混合した後、室温で自転公転式真空ミキサーあわと

Table 3.1. Density, degree of swelling and gel fraction of HX-30, HX-20 and MD-34

Sample	PTMG	Diisocyanate		BD	TMP
		1,4-H ₆ XDI	MDI		
HX-30-10/0	1.00	3.10	-	2.04	-
HX-30-8/2	1.00	3.08	-	1.61	0.41
HX-20-10/0	1.00	1.94	-	0.91	-
HX-20-8/2	1.00	1.93	2.99	0.70	0.17
MD-34-10/0	1.00	-	2.99	1.96	-

り錬太郎(シンキー社(株))を用いて、2 分間脱泡した。この粘稠物を金型に注型し、大気下、120 °C で 24 時間反応することで PUE を合成した。ここで、[NCO]_{iso}、[NCO]_{pre}、[OH]_{PTMG}、[OH]_{BD} および [OH]_{BD+TMP} は、仕込んだジイソシアネート中の [NCO]、プレポリマー中の [NCO]、仕込んだ PTMG の [OH]、BD 中の [OH] および BD と TMP 混合物中の [OH] である。1,4-H₆XDI を用いた PUE のハードセグメント含有量は、30 および 20 wt%、MDI を用いた PUE は 34 wt% とした。

PUE 中のハードセグメント鎖の結晶構造を評価するために、1,4-H₆XDI または MDI と BD を $K = 0.8$ 、80 °C の条件で DMAc 中で攪拌し、ハードセグメントモデルとして合成した。

3.2.3 PUE の密度/膨潤度評価

調製した PUE の密度、膨潤度およびゲル分率を評価するために、密度試験および膨潤度試験を行った。測定は、第 2 章と同様の方法で行った。

3.2.4 PUE の分子鎖凝集構造評価

PUE の分子鎖凝集構造を評価するために、FT-IR、WAXD、DSC および SAXS

測定を行った。FT-IR および DSC 測定は、第 2 章と同様の方法で行った。

WAXD および SAXS 測定は、SPring-8 のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU において行った。波長は 0.1 nm、試料の厚みは 1 mm とした。WAXD 測定において、検出器にフラットパネル(浜松フォトニクス製、ピクセルサイズ 50 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、全体のサイズ 1032 \times 1032 pixels)を使用し、露光時間 330 ms、カメラ長 98.7 mm とした。標準試料として、二酸化セレンを用いた。SAXS 測定において、検出器に PILATUS-1M(DECTRIS 社製、ピクセルサイズ 172 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、全体のサイズ 943 \times 1041 pixels)を使用し、露光時間 1 s、カメラ長 2.241 m とした。標準試料として、ベヘン酸銀を用いた。これら標準試料を用いて、WAXD 像および SAXS 像のカメラ中心およびカメラ長を算出した。得られた二次元像は、第 2 章と同様に、FIT2D(Ver. 12.077, Andy Hammersley)を用いて、一次元プロファイル化し、測定試料前後のイオンチャンバーの強度より算出した吸光度を用いて、試料による X 線の吸収の補正を行った。SPring-8 の BL40XU および BL05XU において、同様の実験を行い、再現性を確認した。また、SAXS 測定の散乱強度を絶対強度に変換するために、純水を用いた。純水はキャピラリー(リンデマンガラス ; 直径 1 mm)に充填した。

調製した PUE のマイクロ相分離構造を直接評価するために、原子間顕微鏡(AFM)観察を行った。装置は、SPA400 (SII NanoTechnology Inc.)を用い、カンチレバーとして SI-DF20 (Si 製、バネ定数 15 N m^{-1} 、共振周波数 110 - 150 kHz、背面 Al コート)を用いた。20 μm スキャナーを用い、大気下、室温でタッピングモードで測定した。

3.2.5 PUE の力学物性評価

PUE の力学物性を評価するために、動的粘弾性測定、引張試験および引張サイクル試験を行った。動的粘弾性測定および引張試験は第 2 章と同様の方法で行った。

引張サイクル試験は、引張試験機(EZ-graph, 島津製作所製)を用いて、初期長を

12 mm、伸長速度および収縮速度を 4 mm/min として行った。試料の大きさは、25 mm(長さ)×5 mm(幅)×1 mm(厚み)とした。

3.3 結果と考察

3.3.1 PUE の密度/膨潤度評価

試料名は、ジイソシアネートの略称、ハードセグメント含有量および BD/TMP 比を用いて表記した。例えば、HX-30-10/0 は、ジイソシアネートに 1,4-H₆XDI を用いたハードセグメント含有量が 30 wt% で BD/TMP 比が 10 : 0 の PUE である。Table 3.2 は、調製した PUE の密度、ゲル分率および膨潤度である。トルエンを用いたゲル分率は、99%以上であった。このことから、全ての PUE において、よく発達したネットワーク構造を形成していると考えられる。1,4-H₆XDI を用いた PUE において、トルエンを用いた時の膨潤度は、ハードセグメント含有量の増加に伴い、低下しており、よく発達したハードセグメントドメインの形成が示唆された。HX-30-10/0 の膨潤度は、MD-34-10/0 と同程度であった。さらに、HX-20-10/0 および MD-34-10/0 では、DMAc に溶解したのに対して、HX-30-10/0 は DMAc に溶解しなかった。一般に、物理架橋のみを形成する直鎖状の PUE は、DMAc に溶解する。なぜなら、物理架橋中の水素結合は、極性分子にさらされたときに解離するためである³⁻¹³⁻¹⁷。それゆえ、HX-30-10/0 が DMAc に溶解しなかったのは、HX-30 が非常に強固な物理架橋を形成していることを示唆していると考えられる。TMP を導入した HX-30-10/0 および HX-20-10/0 において、DMAc をゲル分率は 98%程度であった。

Table 3.2. Density, degree of swelling and gel fraction of HX-30, HX-20 and MD-34

Sample	Density (g/cm ³)	Degree of swelling, Q		Gel fraction, G (%)	
		Toluene	DMAc	Toluene	DMAc
HX-30-10/0	1.06	2.02	18.2	99.3	23.5
HX-30-8/2	1.04	2.34	5.48	99.6	98.9
HX-20-10/0	1.04	2.62	soluble	99.2	soluble
HX-20-8/2	1.03	3.17	6.83	99.4	97.9
MD-34-10/0	1.09	1.95	soluble	99.0	soluble

これより、TMP の導入により、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 では、十分なネットワーク構造が形成されていると考えられる。

3.3.2 ハードセグメント鎖の水素結合状態評価

Figure 3.1 は、(a)NH 基および(b)C=O 基の吸収バンド領域の ATR-FT-IR スペクトルである。全ての PUE において、NH 基の伸縮振動($\nu(\text{NH})$)および C=O 基の伸縮振動($\nu(\text{C}=\text{O})$)がそれぞれ 3340~3325 および 1700~1735 cm^{-1} 付近に観測された。一般に、エーテル基の酸素と水素結合した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{ether}}$)、カルボニル基の酸素と水素結合した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{carbonyl}}$)および遊離した NH 基($\nu(\text{NH})_{\text{free}}$)はそれぞれ、3290~3310、3300~3350 および 3450 cm^{-1} に観測される^{3-18,19)}。また、水素結合した C=O 基($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}$)および遊離した C=O 基($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$)の吸収バンドはそれぞれ 1690~1705 および 1725~1735 cm^{-1} 付近に観測される^{3-18,19)}。それゆえ、1,4-H₆XDI を用いた PUE において、3341、1694 および 1723 cm^{-1} 付近、MDI を用いた PUE において、3325、1704 および 1731 cm^{-1} 付近の吸収ピークは、それぞれ $\nu(\text{NH})_{\text{H-bond}}$ 、 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}$ および $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$ に帰属された。

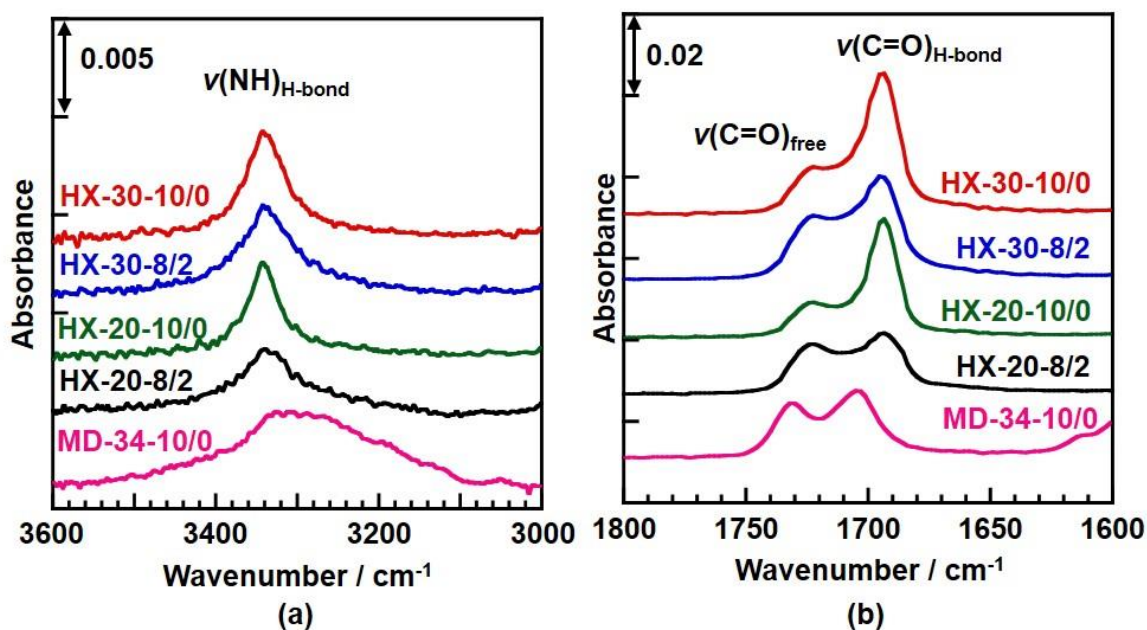


Figure 3.1. ATR-FT-IR spectra of the HX-30, HX-20 and MD-34.

次に、 $\nu(\text{NH})$ および $\nu(\text{C}=\text{O})$ の強度から PUE 中におけるハードセグメント鎖の水素結合状態を評価した。HX-30-10/0 および HX-20-10/0 における($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$)に対する($\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}$)の強度比($I\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}} / I\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$)は、互いに同程度であり、MD-34-10/0 の($I\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}} / I\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$)と比較して、大きな値を示した。その上、 3340 cm^{-1} 付近に観測された HX-30-10/0 および HX-20-10/0 の $\nu(\text{NH})$ の吸収バンドは、 3325 cm^{-1} 付近に観測された MD-34-10/0 の $\nu(\text{NH})$ の吸収バンドよりもバンド幅が狭かった。さらに、MD-34-10/0 において、 $\nu(\text{NH})$ の吸収バンドの低波数側にブロードなテールが観測された。これらの結果は、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 のハードセグメント鎖は、MD-34-10/0 と比較して、強固な水素結合を形成していることを示唆している。1,4-H₆XDI を用いた PUE において、HX-30-10/0 と HX-30-8/2 または、HX-20-10/0 と HX-20-8/2 を比較すると、TMP 含有量の増加に伴い、 $\nu(\text{NH})$ が低波数側に幅広化し、 $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{free}}$ に対する $\nu(\text{C}=\text{O})_{\text{H-bond}}$ の割合が低下した。これは、TMP 含有量が増加すると、ハードセグメント鎖とソフトセグメント相の混合が進行しているためと考えられる。

3.3.3 ハードセグメント鎖の結晶状態評価

PUE 中のハードセグメント鎖の結晶構造を評価するために、WAXD 測定を行った。Figure 3.2 は、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の WAXD プロファイルである。比較として、ハードセグメントモデルの-(1,4-H₆XDI-BD)_n-および-(MDI-BD)_n-の WAXD プロファイルもプロットした。ハードセグメントモデルの-(1,4-H₆XDI-BD)_n-において、 $q = 12.0, 13.9, 15.2$ および 17.0 nm^{-1} に回折ピークが観測された。1,4-H₆XDI を用いた PUE において、回折ピークはハードセグメントモデルと同じ位置に観測された。これより、これらのピークは、結晶化したハードセグメント鎖に由来し、さらに、PUE 中でハードセグメント鎖は、Figure 3.3 に示すハードセグメントモデルと同様の結晶構造(三斜晶系;

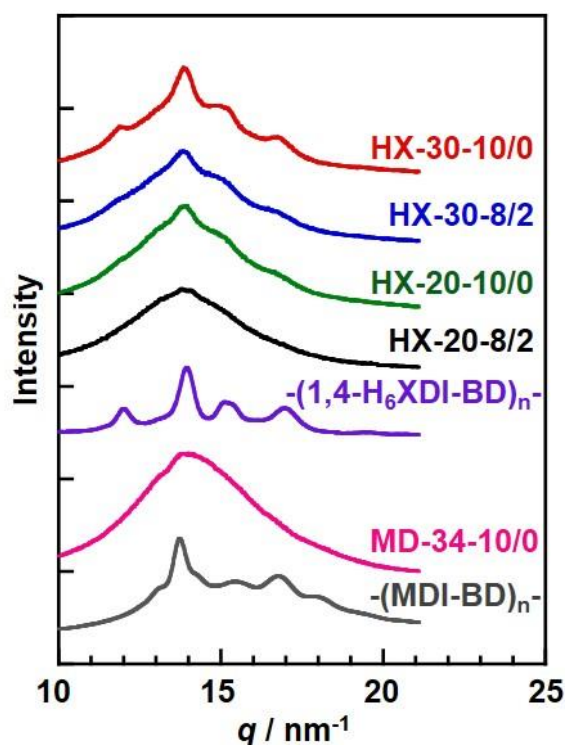


Figure 3.2. WAXD profiles of the HX-30, HX-20, MD-34 and hard segment model.

$a = 0.755 \text{ nm}$ 、 $b = 0.829 \text{ nm}$ 、 $c = 1.594 \text{ nm}$ 、 $\alpha = 139.0^\circ$ 、 $\beta = 139.7^\circ$ 、 $\gamma = 36.2^\circ$ ³⁻¹⁸⁾を形成していると考えられる。また、HX-30-10/0 と HX-20-10/0 または、HX-30-8/2 と HX-20-8/2 を比較すると、ハードセグメント含有量の増加に伴い、HX-回折ピーク強度は明らかに高くなった。これは、ハードセグメント含有量の増加だけでなく、よく結晶化したハードセグメントドメインを形成しているためであると考えられる。さらに、HX-30-10/0 と HX-30-8/2 または、HX-20-10/0 と HX-20-8/2 を比較すると、TMP 含有量の増加に伴い、回折強度は低下した。これは、TMP の導入により、ハードセグメント鎖の結晶化を抑制したためと考えられる。

一方、-(MDI-BD)_n-の WAXD プロファイルにおいて、 $q = 13.1$ 、 13.7 、 15.4 、 16.8 および 18.0 nm^{-1} に回折ピークが観測された。MD-34-10/0 においても、回折ピークはハードセグメントモデルと同様の回折位置に観測された。HX-30-10/0 の結晶化したハードセグメント由来のピーク強度は、ハードセグメント含有量が低いものにも関わらず、MD-34-10/0 と比較して、明らかに高かった。これは、IR 測定で明らかのように、1,4-H₆XDI を用いたハードセグメントが強固な水素結合を形成するのに

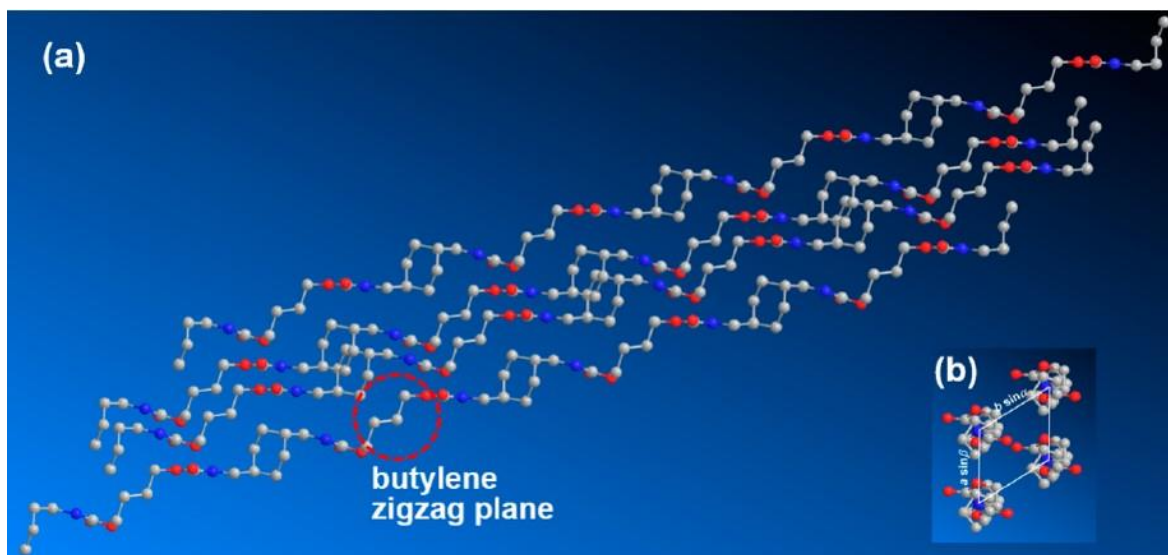


Figure 3.3. Model crystal structure (M2) of 1,4-H₆XDI-BD-based hard segment chains. A view (a) from the point perpendicular to the butylene plane and (b) along the molecular axis. "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society."

加えて、MDI を用いたハードセグメント鎖よりも高度に結晶化する性質を有していることを示唆している。

3.3.4 PUE の熱物性評価

PUE の熱物性は、DSC 測定により評価した。Figure 3.4 は、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE、-(1,4-H₆XDI-BD)_n- および-(MDI-BD)_n-のハードセグメントモデルの DSC 曲線である。全ての PUE において、-70 °C 付近にベースラインのシフトが観測され、これは、ソフトセグメントのガラス転移に由来すると考えられる。また、明瞭な吸熱ピークも-10~5 °C および 160~200 °C の温度領域に観測された。これはそれぞれ部分的に結晶化したソフトセグメントおよび結晶化したハードセグメントドメインの融解に由来すると考えられる。Table 3.3 には、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の結晶化したハードセグメントドメインの融解エンタルピー(ΔH_{HS})である。BD のみを用いた 1,4-H₆XDI および MDI の PUE において、ソフトセグメントのガラス転移温度(T_{gs})および融点(T_{ms})は HX-30-10/0、HX-

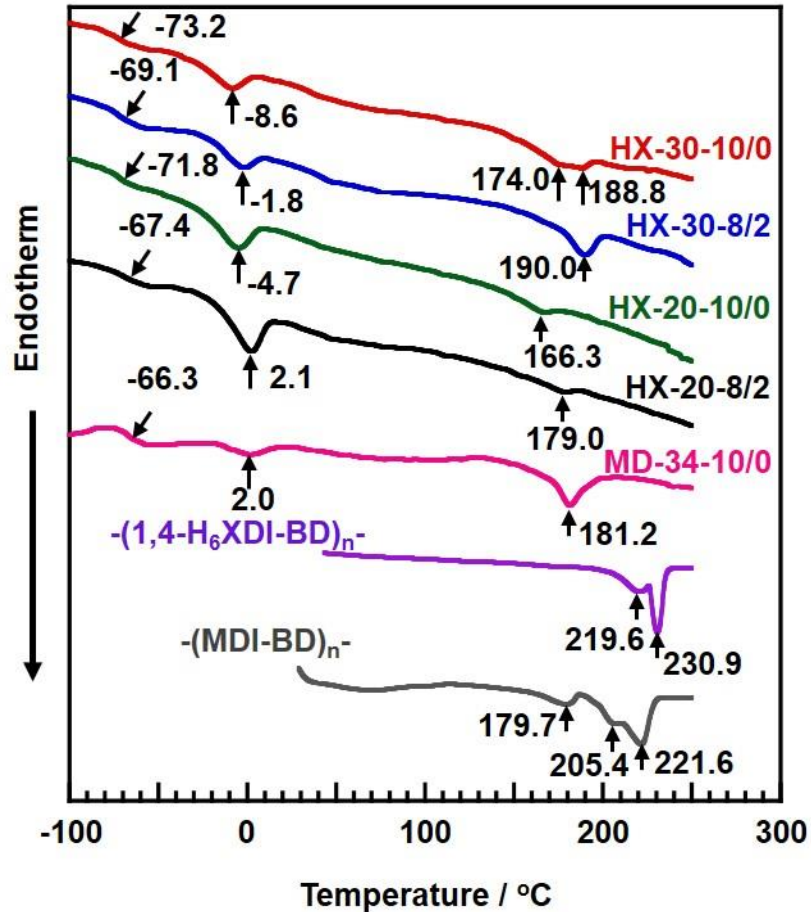


Figure 3.4. DSC thermograms of the HX-30, HX-20, MD-34 and hard segment model.

20-10/00、MD-34-10/0 の順で増加した。HX-20-10/0 および HX-30-10/0 の結晶化したハードセグメントドメインの融点(T_{mH})はハードセグメント含有量の増加に伴い増加した。PUE 中のソフトセグメントの T_g の上昇は、ソフトセグメントとハードセグメントの二成分の相溶性が増加するためと知られている。さらに、 T_{mH} の上昇は、一般的に相分離度が増加していることに由来すると知られている^{3-6,14,21}。それゆえ、1,4-H₆XDI を用いた PUE の相分離度はハードセグメント含有量の増加に伴い増加したと考えられる。また、HX-30-10/0 の ΔH_{HS} は、HX-20-10/0 と比較して高く、ハードセグメント含有量の増加に伴い、ハードセグメント鎖の結晶化度が高くなることが示唆された。これは、WAXD の結果ともよく一致していた。HX-30-10/0 と MD-34-10/0 において、HX-30-10/0 の T_{ms} は MD-34-10/0 と比較して高かったことおよび ATR-FT-IR スペクトルより、HX-30 の相分離度は MD-34-10/0 よりも高か

Table 3.3. Enthalpy of fusion for the 1,4-H₆XDI- and MDI-based PUEs

Sample	ΔH_{HS} [J/g]
HX-30-10/0	-9.25
HX-30-8/2	-7.04
HX-20-10/0	-3.36
HX-20-8/2	-1.65
MD-34-10/0	-10.78

ったと考えられる。TMP を導入した PUE において、TMP 含有量の増加に伴い、 T_{gs} は上昇し、 ΔH_{HS} は低下した。これは、これまでの議論と同様、TMP の導入により、ハードセグメントの結晶化が抑制され、必然的にソフトセグメント成分とハードセグメント成分の混合が進行したためと考えられる。一方、 T_{mH} は TMP 含有量の増加に伴い、上昇した。ハードセグメントモデルの-(MDI-BD)_n-連鎖に TMP を導入すると、 T_{mH} は低下するが、PTMG を導入することで、 T_{mH} が上昇することが報告されている³⁻²²⁾。すなわち、ある程度の長さの屈曲鎖が存在することにより、-(MDI-BD)_n-連鎖の結晶化が助長されることが明らかになっている。そのため TMP の導入により T_{mH} が上昇したのは、TMP が-(1,4-H₆XDI-BD)_n-連鎖の長さを適度に分断したことで、よりラメラ厚が大きく、高い配列規則性を有する微結晶の形成が生じたためと推測される。

ハードセグメントモデル-(1,4-H₆XDI-BD)_n-の $T_{m,H}$ は MDI を用いた-(MDI-BD)_n-と比較して 10 °C 程度高かった。しかしながら、HX-30-10/0 の $T_{m,H}$ は MD-34-10/0 のそれと同程度であった。そのため、適切な熱処理により HX-30-10/0 の $T_{m,H}$ は増加することが可能であると期待される。

3.3.5 PUE のマイクロ相分離構造評価

PUE のマイクロ相分離構造の詳細な評価は、SAXS 測定により行った。Figure 3.5 は、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の SAXS プロファイルである。 $q = 0.1 \sim 1.0 \text{ nm}^{-1}$ の領域にブロードな散乱ピークが観測された。観測されたピークは、ハードセグメントドメインのドメイン間距離に由来すると考えられる。BD のみ用いた PUE において、ハードセグメント含有量の増加に伴い、散乱ピークは低 q 値側にシフトした。より定量的な評価を行うために、相分離度 $(\overline{\Delta\eta_e^2}/\overline{\Delta\eta_c^2})$ 、ハードセグメントとソフトセグメントの界面厚の広がり $(\overline{\Delta\eta_c^2}/\overline{\Delta\eta_e^2} - 1)$ を求めた³⁻²³⁻²⁶。相分離度は第 2 章と同様に、界面厚の広がり、式(3.1)より求めた。

$$\overline{\Delta\eta_c^2}/\overline{\Delta\eta_e^2} - 1 \quad (3.1)$$

なお、 $\overline{\Delta\eta_e^2}$ および $\overline{\Delta\eta_c^2}$ は、式(3.2)および(3.3)より求めた。

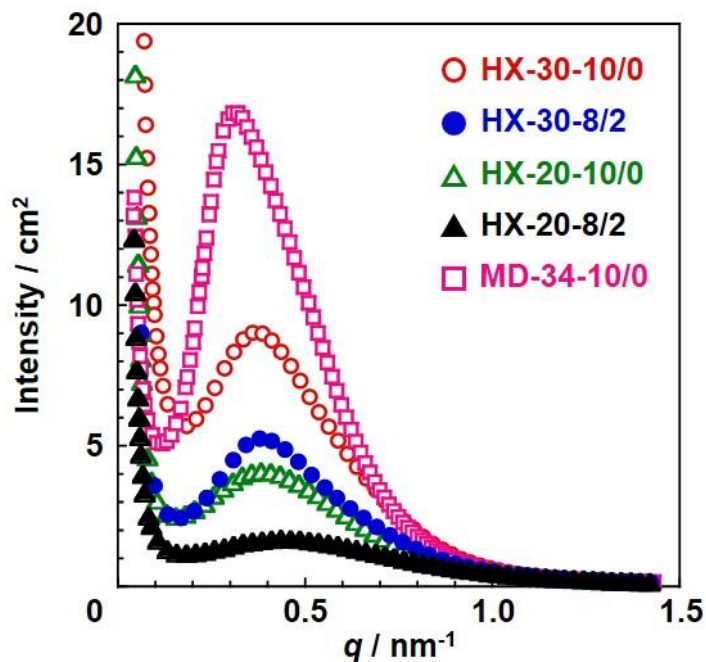


Figure 3.5. SAXS profiles of the HX-30, HX-20 and MD-34.

Table 3.4. Degree of overall microphase separation and diffuse-microphase boundary thickness parameters for 1,4-H₆XDI- and MDI-based PUEs

Sample	$\overline{\Delta\eta_c^2} / \Delta\eta_c^2$	$\overline{\Delta\eta_c'^2} / \Delta\eta_c'^2 - 1$	σ / nm	E / nm	d -spacing Bragg's law /nm	d -spacing 3D correlation function /nm
HX-30-10/0	0.39	1.77	0.84	2.09	17.4	18.1
HX-30-8/2	0.23	0.66	0.62	1.56	16.3	17.9
HX-20-10/0	0.29	0.18	0.35	0.88	16.4	16.7
HX-20-8/2	0.18	0.21	0.36	0.89	14.3	14.7
MD-34-10/0	0.38	1.83	1.04	2.61	21.7	23.4

$$\overline{\Delta\eta_c^2} = \varphi_{HS}\varphi_{SS}(\eta_{HS} - \eta_{SS}) \quad (3.2)$$

$$\overline{\Delta\eta_c'^2} = \frac{1}{2\pi^2 i_e N_A^2} \int_0^\infty \frac{[I(q) - I_b(q)]q^2 dq}{H(q)^2} \quad (3.3)$$

φ_{HS} および φ_{SS} は、ハードセグメントとソフトセグメントの体積分率、 η_{HS} および η_{SS} は、ハードセグメントとソフトセグメントの電子密度、 i_e は1電子から散乱されるトムソン係数、 N_A はアボガドロ数($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)、 $I_b(q)$ は熱散漫散乱、 $H(q)$ は、ソフトセグメントとハードセグメント間の界面の形状や広がりに関する関数である。また、ドメイン間距離を三次元自己相関関数より評価した^{3-23,24)}。Table 3.3には、相分離度、界面の広がり、界面厚、Braggの法則により得られたドメイン間距離と三次元自己相関関数から得られたドメイン間距離を示す。1,4-H₆XDIを用いたPUEの相分離度はハードセグメント含有量の増加に伴い増加しており、すでに議論したように1,4-H₆XDIを用いたPUEは相分離系であることが示唆された。界面の広がりとしグモイダル型および直線型の界面厚(σ および E)は一貫した傾向を示した。すなわちHX-30およびMD-34における界面厚はHX-20と比較して増大した。ハードセグメント含有量が高いPUEは大きなハードセグメントドメインを形成しており、界面の広がりが大きい。界面厚は、ハードセグメントの長さや分布、対称性のような一次構造に由来した凝集力およびソフトセグメントと相分離する

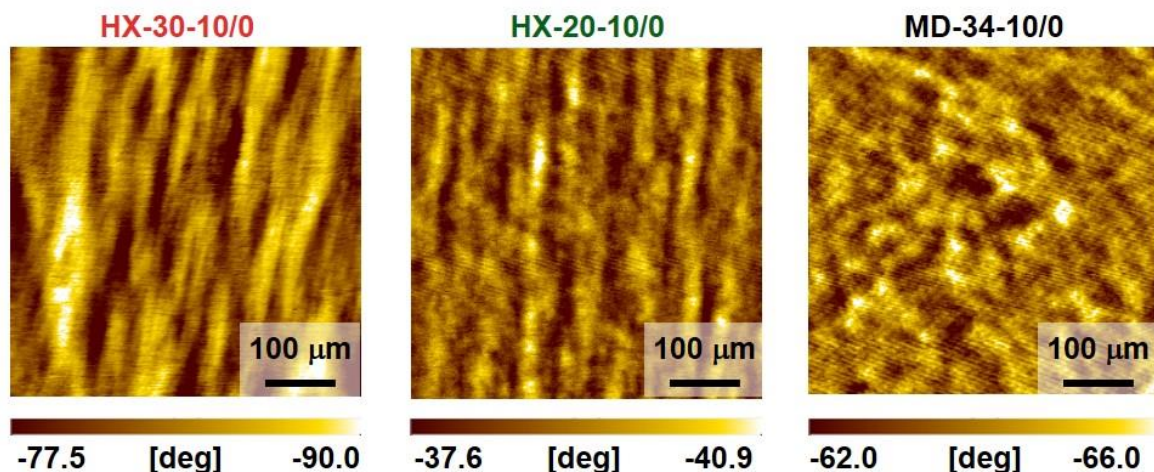


Figure 3.6. AFM phase images of the HX-30, HX-20 and MD-34. "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society."

性質等に影響される。HX-30-10/0の界面の広がりはずかだがMD-34-10/0よりも小さかった。これは、ATR-FT-IRやWAXD測定のハードセグメント鎖の結晶構造の解析の結果からも明らかのように、1,4-H₆XDIを用いたハードセグメントは高い凝集力を有していることに由来すると考えられる。TMPを導入したPUEにおいて、TMPの含有量の増加と共に、相分離度は低下した。これは、FT-IRおよびDSCの結果とよく一致していた。

調製したPUEのマイクロ相分離構造を直接評価するために、HX-30-10/0、HX-20-10/0およびMD-34-10/0において、AFM観察を行った。Figure 3.6は、ハードセグメント含有量が異なる1,4-H₆XDIおよびMDIを用いたPUEのAFM位相像である。MD-34において、このハードセグメント含有量では、孤立したハードセグメントドメインを形成していることが観測されたが、一方、HX-30-10/0とHX-20-10/0では、よく発達したシリンダー状のハードセグメントドメインを形成していることが明らかとなった。これは、FT-IR、WAXD、DSCおよびSAXS測定の結果からも明らかのように、1,4-H₆XDIを用いたPUEは、MDIを用いたPUEと比較して、ハードセグメント鎖同士の凝集力が高く、相分離系であることに由来すると考えられる。

3.3.6 PUE の力学物性評価

Figure 3.7 は、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の動的貯蔵弾性率(E')、損失貯蔵弾性率(E'')および損失正接($\tan \delta$)の温度依存性である。温度の上昇に伴い、全ての PUE の E' および $\tan \delta$ は -70 °C 付近でそれぞれ急激に低下および増加した。これらの変化は、ソフトセグメントの α 緩和に由来すると考えられる。さらに高温側の -40 °C 付近で E' のショルダーが観測された。これは、ソフトセグメントの再配列結晶化に由来すると考えられる。ゴム状平坦領域は 0 ~ 150 °C の温度領域で観測された。BD のみを用いた PUE において、ゴム状平坦領域の E' の値は HX-30-10/0、HX-20-10/0、MD-34-10/0 の順で低下した。これは、相分離度が高いため、物理架橋として働くハードセグメントドメインが多かったこととハードセグメントドメインの結晶化度が高かったためと考え

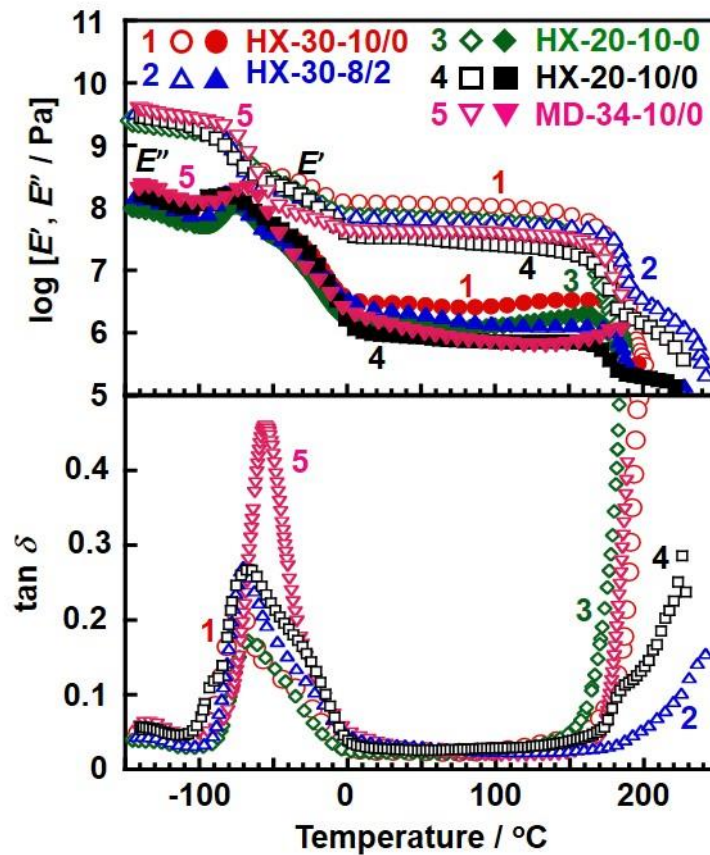


Figure 3.7. Temperature dependence of dynamic viscoelastic properties of the HX-30, HX-20 and MD-34 measured at 10 Hz.

られる。高温側の E' の減少は $HX-30-10/0=MD-34-10/0>HX-20-10/0$ の順であった。これらの結果は、DSC により得られた温度と一致しており、HX-30 が、MD-34 と比較して、優れた力学物性を示すだけでなく、同程度の耐熱性を有していることを示唆している。TMP を導入した PUE において、TMP 含有量の増加と共に、ゴム状平坦領域の E' が低下した。これは、BD のみを用いた PUE と同様に、相分離度とハードセグメントドメインの結晶化度に由来すると考えられる。さらに、高温側の E' の減少する温度は上昇し、DSC の結果とよく一致した。

Figure 3.8 には、ハードセグメントおよび TMP 含有量が異なる 1,4- H_6 XDI および MDI を用いた PUE の応力-ひずみ曲線を示す。ヤング率は応力-ひずみ曲線の初期の傾きから算出した。Table 3.5 は、Figure 3.8 の応力-ひずみ曲線から得られたヤング率、破断強度および破断ひずみである。BD のみを用いた 1,4- H_6 XDI を用いた PUE において、ゴム状平坦領域の E' と同様に、ヤング率および破断強度は、ハードセグメント含有量の増加に伴い増加し、MD-34-10/0 のヤング率は、HX-20-10/0 の値と同程度であった。また、MD-34-10/0 の破断強度は、HX-30-10/0 と同程度であった。

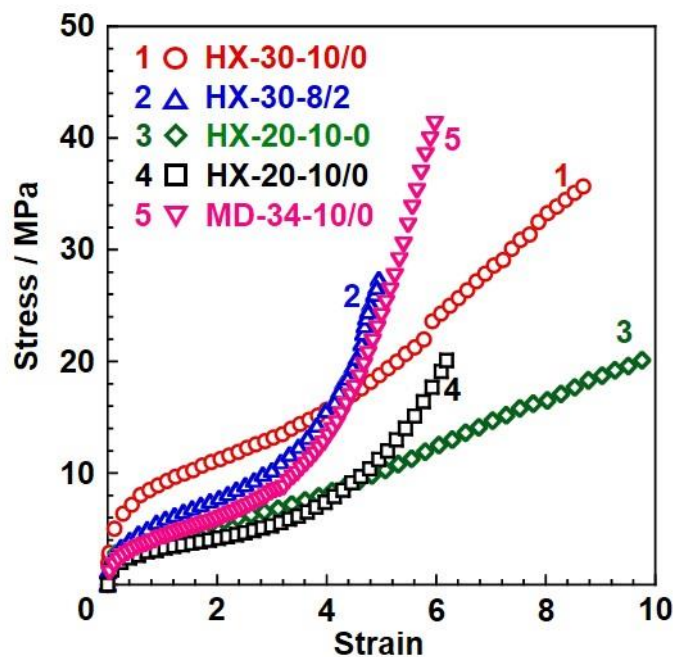


Figure 3.8. Stress-strain curves of the HX-30, HX-20 and MD-34.

Table 3.5. Young's modulus, tensile strength and strain at break for 1,4-H₆XDI- and MDI-based PUEs obtained from Figure 3.8

Sample	Young' modulus /MPa	Strain at break / -	Tensile strength /MPa
HX-30-10/0	19.1	8.8	36.3
HX-30-8/2	11.4	5.0	27.4
HX-20-10/0	8.0	14.5	18.5
HX-20-8/2	6.1	6.1	20.7
MD-34-10/0	8.2	6.0	42.2

それゆえ、1,4-H₆XDI を用いた PUE において、異方的なハードセグメントドメインの破壊が起きている可能性が示唆される。ハードセグメント含有量が低いにも関わらず HX-30-10/0 の破断強度は MD-34-10/0 と比較して同程度であった。ハードセグメント含有量や硬化温度等の条件を検討して、1,4-H₆XDI を用いた PUE に孤立したハードセグメントドメインが形成されているならば、もっと高い破断強度が得られることが期待される。TMP を導入した PUE において、ハードセグメント含有量の増加に伴い、ヤング率は低下した。さらに、HX-30-8/2 および HX-20-8/2 では、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 と比較して、ひずみ 4 以上で応力の立ち上がりが観測された。これら PUE の伸長挙動の違いは、第 4 章で詳細に議論する。

3.4 結論

1,4-H₆XDI を用いた PUE を PTMG、BD および TMP を用いて、種々のハードセグメントおよび TMP 含有量で調製した。1,4-H₆XDI を用いた PUE のハードセグメント鎖は、ハードセグメントおよび BD 含有量の増加に伴い、容易にハードセグメント間で強力な水素結合を形成し結晶化した。この結果、より強く相分離して、ハードセグメント鎖が結晶化した PUE は高い力学物性を示した。さらに、1,4-H₆XDI を用いた PUE の力学物性値は MDI を用いた PUE と比較して高かった。それゆえ、1,4-H₆XDI を用いた PUE は MDI を用いた PUE よりも相対的に優れた力学物性を示した。PUE の物性の調整は、しばしばハードセグメントや TMP 含有量を調整することで行われることがある。そのため、目的に応じてハードセグメントや TMP 含有量を調整することで、種々の物性を発現する PUE を調製することが可能となる。本研究で明らかにした 1,4-H₆XDI の特徴は様々な応用において、MDI に取って代わる材料となり得ることが期待される。

3.5 参考文献

- 3-1) Z.S. Petrović, J. Budinski-Simendić, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 685 (1985).
- 3-2) Z.S. Petrović, J. Budinski-Simendić, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 701 (1985).
- 3-3) J. Lemaire, J.-L. Gardette, A. Rivaton, A. Roger, *Polym. Degrad. Stab.*, **15**, 1 (1986).
- 3-4) J.-L. Gardette, J. Lemaire, *Polym. Degrad. Stab.*, **6**, 135 (1984).
- 3-5) 大沢 善次郎, *日本ゴム協会誌*, **52**, 218 (1979).
- 3-6) K. Kojio, S. Nakashima, M. Furukawa, *Polymer*, **48**, 997 (2007).
- 3-7) M.V. Pandya, D.D. Deshpande, D.G. Hundiwale, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).
- 3-8) H.F. Hespe, A. Zembrod, F.J. Cama, C.W. Lantman, S.D. Seneker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2029 (1992).
- 3-9) C.-K. Lin, J.-F. Kuo, C.-Y. Chen, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1183 (2000).
- 3-10) C.-K. Lin, J.-F. Kuo, C.-Y. Chen, J.-J. Fang, *Polymer*, **53**, 254 (2012).
- 3-11) R. Xie, D. Bhattacharjee, J. Argyropoulos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 839 (2009).
- 3-12) 桑村五郎, 中川俊彦, 長谷川大輔, 山崎 聡, ポリウレタン樹脂, WO2009021114, 2009-04-23.
- 3-13) M. Furukawa, Y. Hamada, K. Kojio, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **41**, 2355 (2003).
- 3-14) K. Kojio, S. Nakamura, M. Furukawa, *Polymer*, **45**, 8147 (2004).
- 3-15) K. Kojio, T. Fukumaru, M. Furukawa, *Macromolecules*, **37**, 3287 (2004).
- 3-16) K. Kojio, Y. Nonaka, T. Masubuchi, M. Furukawa, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **42**, 4448 (2004).
- 3-17) K. Kojio, M. Furukawa, S. Motokucho, M. Shimada, M. Sakai, *Macromolecules*, **42**, 8322 (2009).

- 3-18) C.M. Brunette, S.L. Hsu, W.J. MacKnight, *Macromolecules*, **15**, 71 (1982).
- 3-19) H.S. Lee, Y.K. Wang, S.L. Hsu, *Macromolecules*, **20**, 2089 (1987).
- 3-20) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita, S. Yamasaki, *Macromolecules*, **50**, 1008 (2017).
- 3-21) 小椎尾 謙, 松村 隼, 野崎 修平, 本九町 卓, 古川 睦久, 吉永 耕二, 高原 淳, *高分子論文集*, **71**, 608 (2014).
- 3-22) Z.S. Petrović, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991).
- 3-23) R. Bonart, E.H. Muller, *J. Macromol. Sci.-Phys. Part B*, **10**, 345 (1974).
- 3-24) J.T. Koberstein, R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **21**, 1439 (1983).
- 3-25) A. Saiani, A. Novak, L. Rodier, G. Eeckhaut, J.W. Leenslag, J.S. Higgins, *Macromolecules*, **40**, 7252 (2007).
- 3-26) R. Hernandez, J. Weksler, A. Padsalgikar, C. Taeyi, E. Angelo, J.S. Lin, L.C. Xu, C.A. Siedlecki, J. Runt, *Macromolecules*, **41**, 9737 (2008).

第 4 章

種々のイソシアネートを用いた ポリウレタンエラストマーの 一軸伸長過程における階層構造変化

4.1 緒言

PUE の階層構造を評価する方法として、X 線散乱/回折法がある。X 線散乱/回折法は PUE のマイクロ相分離構造から結晶構造までのスケールの構造を評価することが可能で、Bonart らが X 線を用いた PUE の伸長下における階層構造解析を行ったこと^{4-1,2)}を皮切りに、これまでに PUE の伸長変形下における数多くの研究が行われている^{4-1~6)}。さらに放射光 X 線科学技術の発展によって、数ミリ秒から数秒オーダーの測定時間で PUE の伸長変形下における SAXS/WAXD 同時測定が可能となった^{4-7~14)}。これまでに PUE の伸長過程の階層構造におよぼす因子は、初期のハードセグメントドメインの形状⁴⁻⁷⁾やハードセグメント含有量^{4-15,16)}、ソフトセグメントの伸長配向結晶化のしやすさ^{4-17,18)}など様々報告されている。第3章で、1,4-H₆XDI を用いた PUE は、従来優れた力学物性を発現する PUE として工業的に使用される MDI-PUE と比較して優れた力学物性を発現することを明らかにした。しかしながら、1,4-H₆XDI を用いた PUE の伸長過程における階層構造を評価した例はなく、優れた力学物性を示した 1,4-H₆XDI を用いた PUE の伸長過程の階層構造を評価することで、PUE の力学物性を向上させるための知見が得られることが期待される。

本章では、1,4-H₆XDI を用いてハードセグメントの割合または物理架橋と化学架橋の割合を種々変えた PUE の伸長過程における階層構造を評価することを目的とした。PUE の伸長過程における階層構造評価は放射光 SAXS/WAXD 同時測定に基づいて評価した。また、比較試料として MDI を用いた PUE を使用した。

4.2 実験

4.2.1 PUE の伸長過程における SAXS/WAXD 測定

第 3 章で合成した HX-30-10/0、HX-30-8/2、HX-20-10/0、HX-20-8/2 および MD-34-10/0 を用いた。伸長過程における PUE の分子鎖凝集構造を評価するために、SPring-8 のフロンティアソフトマター開発専用ビームライン BL03XU において、時分割 SAXS/WAXD 測定を行った。測定機器のセットアップを Figure 4.1 に示す。波長は 0.1 nm、試料の厚みは 1 mm、露光時間は SAXS では 200 ms、WAXD では 330 ms、測定間隔は 1 s の条件で行った。WAXD 測定には、検出器にフラットパネル(浜松フォトニクス製、ピクセルサイズ 50 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、全体のサイズ 1032 \times 1032 pixels)を使用し、カメラ長 116 mm とした。標準試料として、二酸化セレンを用いた。SAXS 測定には、検出器に CCD(ORCA-R2 ; 浜松フォトニクス、ピクセルサイズ 126 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、全体のサイズ 672 \times 512 pixels)を使用し、カメラ長 2 m とした。標準試料として、コラーゲンを用いた。これら標準試料を用いて、WAXD 像および SAXS 像のカメラ中心およびカメラ長を算出した。得られた二次元像は、第 2 章と同様に、FIT2D(Ver. 12.077, Andy Hammersley)を用いて、一次元プロファイル化し、測定試料前後のイオンチャンバーの強度より算出した吸光度を用いて、試料による X 線の吸収の補正を行った。引張試験は、三井化学株式会社の大型延伸装置を用いて、初期長 50 mm、伸長速度 100 mm/min(ひずみ速度 2 min^{-1})の条件で測定した。

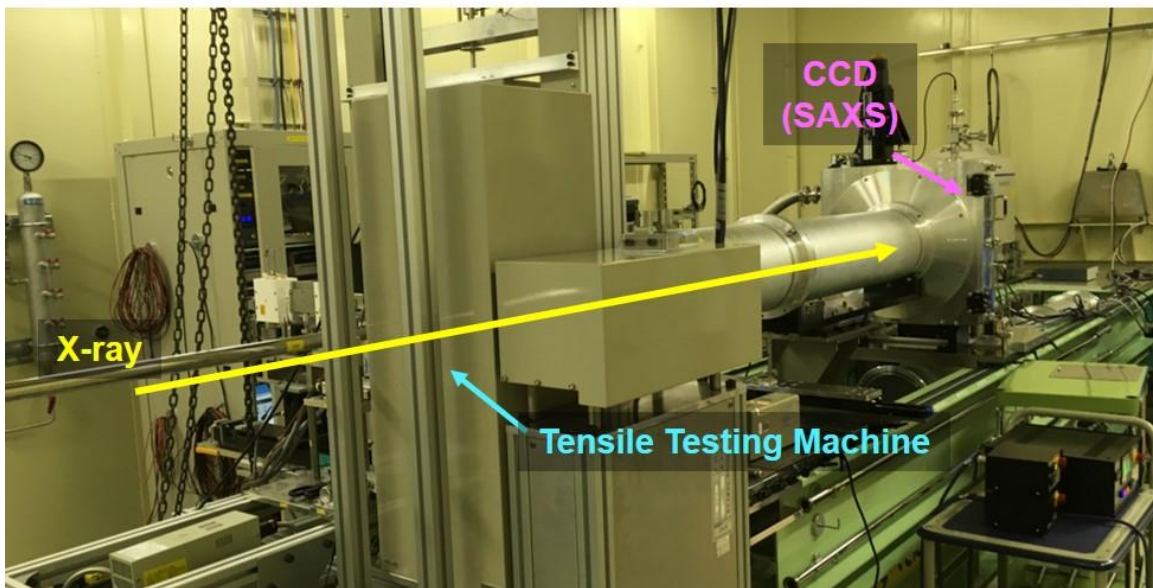
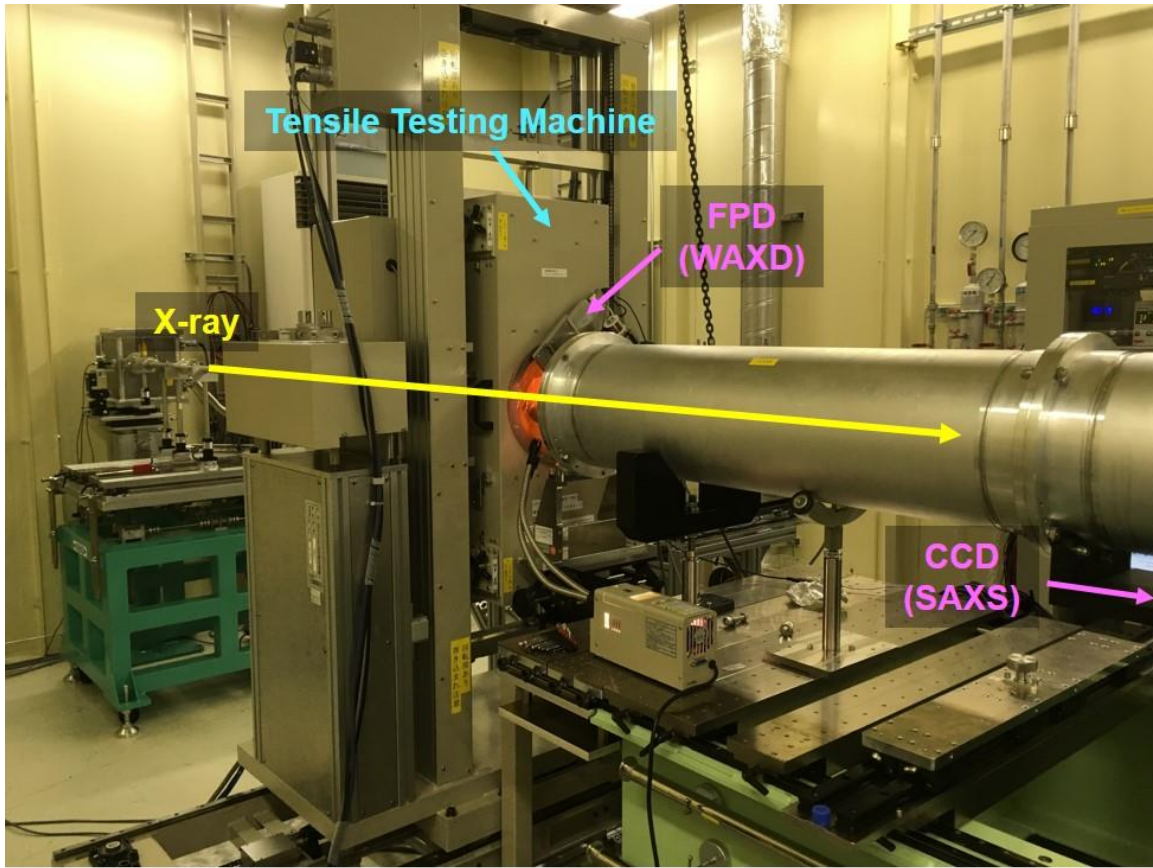


Figure 4.1. Experimental set-up for time-resolved SAXS/WAXD measurements during elongation process at BL03XU in the SPring-8.

4.3 結果と考察

4.3.1 応力-ひずみ曲線

Figure 4.2 は、種々のハードセグメントおよび TMP 含有量の 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の応力-ひずみ曲線である。1,4-H₆XDI を用いた PUE において、ヤング率は、ハードセグメントおよび BD 含有量の増加に伴い増加し、MD-34-10/0 のヤング率は、HX-20-10/0 の値と同程度であった。これは、第 3 章で明らかにしたように、1,4-H₆XDI を用いた PUE では、ハードセグメントおよび BD 含有量の増加と共に、また、MDI を用いた PUE と比較して、強固な水素結合を介してハードセグメント鎖が結晶化し、相分離度が高く、物理架橋点として働くハードセグメントドメインが多かったことに由来すると考えられる。全ての PUE において、応力の立ち上がりは観測されたが、HX-30-8/2、HX-20-8/2 および MD-34-10/0 は、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 と比較して、ひずみ 3 程度で応力の立ち上がりの度合いが増加した。これらの伸長挙動を理解するために伸長過程における時分割 SAXS/WAXD 同時測定を行った。

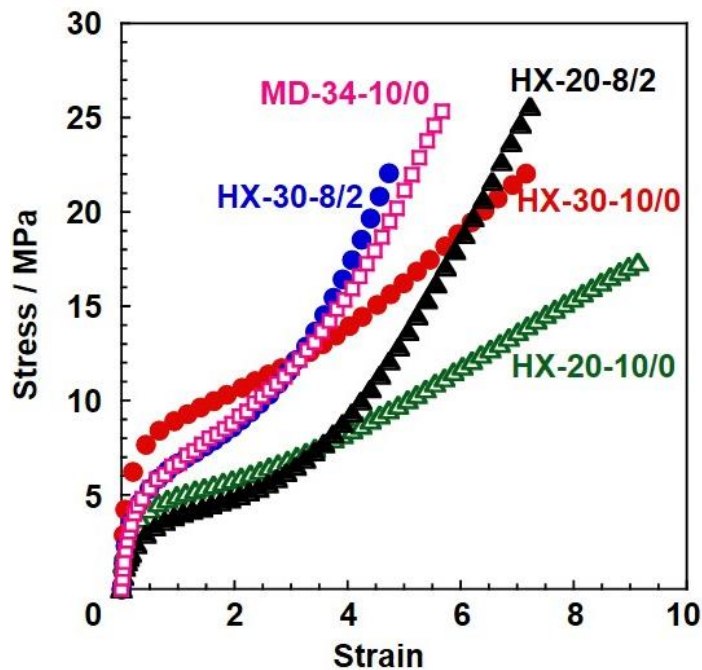


Figure 4.2. Stress-strain curves of the 1,4-H₆XDI and MDI-based PUEs during time-resolved SAXS/WAXD measurements.

4.3.2 伸長過程における PUE の階層構造変化

伸長過程における階層構造を評価するために、伸長過程の SAXS/WAXD 同時測定を行った。なお、SAXS における散乱のコントラストは、ハードセグメントとソフトセグメントの電子密度差によって与えられる。そのため、SAXS 像よりハードセグメントドメインの配列状態を評価することが可能である。Figure 4.3 は、SAXS 像から得られるハードセグメントドメインの配列状態である^{4-19,20}。Figure 4.4 およ

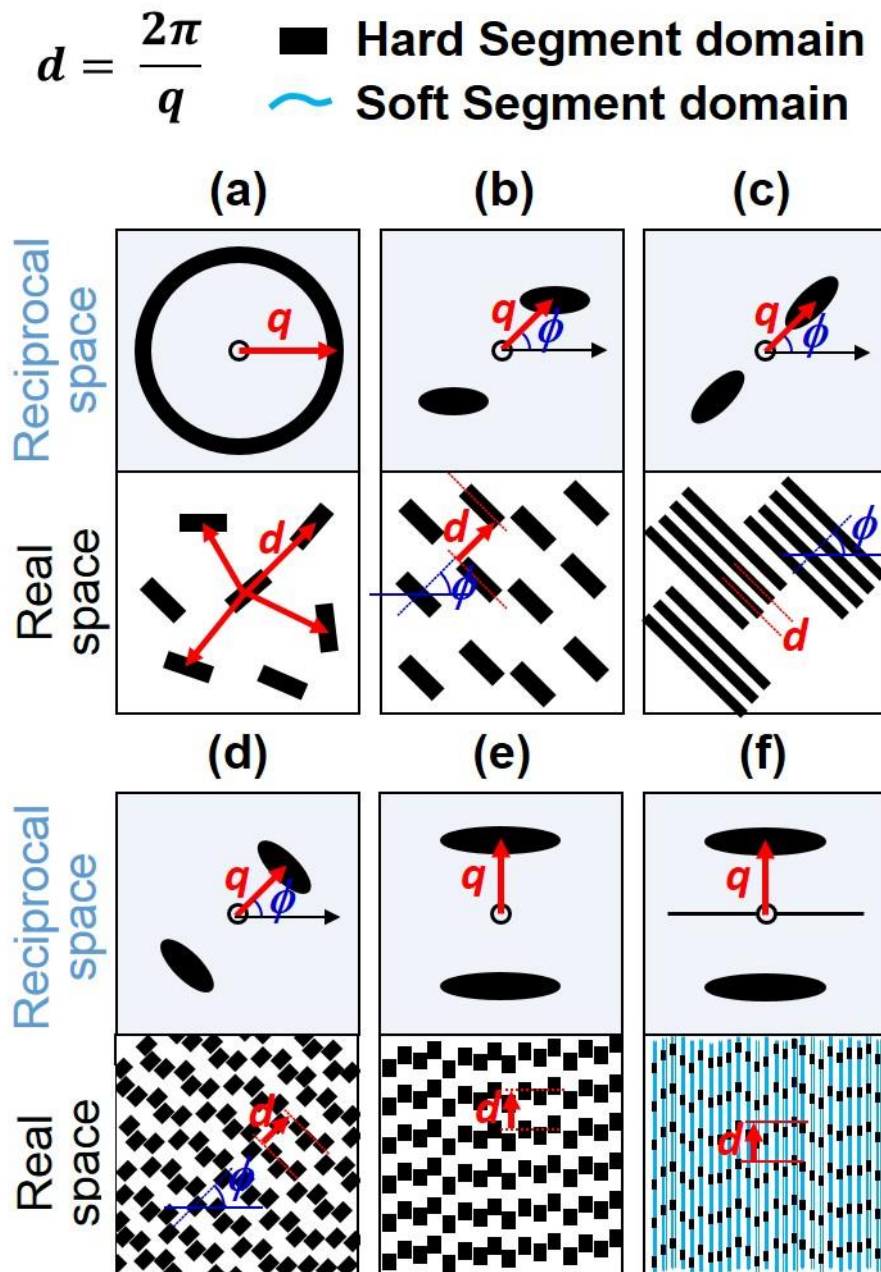


Figure 4.3. Schematic illustration between reciprocal and real space.

び 4.5 は、伸長過程における(a)HX-30-10/0、(b)HX-20-10/0、(c)MD-34-10/0、(d)HX-30-8/2 および(e)HX-20-8/2 の WAXD 像および子午線方向($//$)、45 度方向および赤道方向(\perp)の WAXD プロファイルである。また、Figure 4.6 および 4.7 は、伸長過程における(a)HX-30-10/0、(b)HX-20-10/0、(c)MD-34-10/0、(d)HX-30-8/2 および(e)HX-20-8/2 の SAXS 像および子午線方向($//$)および赤道方向(\perp)の SAXS プロファイルである。

未伸長時において、全ての PUE の WAXD 像では、回折リングが、SAXS 像では、等方的な散乱像が観測された。これより、全ての試料のハードセグメントドメインは無配向状態でソフトセグメントマトリクス中に分散していると考えられる。

ひずみ 0.5~1.0 において、1,4-H₆XDI を用いた PUE の SAXS 像では、4 点像が観測され、その散乱像は赤道方向から方位角(ϕ)方向に約 30 度であった。これより、ハードセグメントドメインは、伸長により、ハードセグメントドメインの長軸が伸長方向に対して約 30 度傾いていると考えられる。MDI を用いた PUE において、赤道方向から $\phi =$ 約 40 度に 4 点像が観測されたが、子午線方向の SAXS プロファイルより、ひずみ 1 でも散乱ピークが観測された。これより、ドメインの長軸が伸長方向に垂直方向および伸長方向に対して約 40 度傾いているハードセグメントドメインが存在していると考えられる。

1,4-H₆XDI を用いた PUE において、ひずみ 2.0 で、4 点像が X 字の散乱像に変化した。その散乱像は、赤道方向から $\phi =$ 約 30 度であった。これは、Figure 4.3(c)に示すように伸長によりハードセグメント鎖同士が凝集していることに由来すると考えられる。さらに、赤道方向にストリークが観測された。これはフィブリル構造を形成したことに由来すると考えられる^{4-21,22})。MD-34-10/0 において、ひずみ 2 で、HX-30-10/0 とは異なり 4 点パターンは子午線方向に扇形の散乱像に変化した。これは、伸長方向に沿ってドメインが配列したことに由来すると考えられる。1,4-H₆XDI を用いた PUE の赤道方向の WAXD プロファイルにおいて、ひずみ 3 で 14.3

および 16.7 nm^{-1} に回折ピークが観測された。これは、伸長配向結晶化したソフトセグメントに由来すると考えられるが、本研究で用いたソフトセグメントの PTMG の結晶構造は、単斜晶構造($a=0.548 \text{ nm}$ 、 $b=0.873 \text{ nm}$ 、 $c=1.207 \text{ nm}$ 、 $\beta=134.2^\circ$)で、(020)および(110)面が $q = 14.4$ および 17.5 nm^{-1} に観測される⁴⁻²³。そのため、1,4-H₆XDIを用いた PUE の伸長過程において形成されたソフトセグメント鎖の結晶は、純粋な PTMG とは異なる結晶であると考えられる。ハードセグメント含有量の増加に伴い、これらの回折ピークの強度が減少し、半値幅が増加したことから、ハードセグメント含有量の増加に伴い、ソフトセグメント鎖の結晶化が抑制された。これは、ハードセグメントドメインの割合が高いだけでなく、ハードセグメント含有量の増加に伴い、ハードセグメント間の水素結合が強固に形成され、ハードセグメント鎖が結晶化しているため、ドメインの破壊が容易に起こりにくく、ソフトセグメントの自由度が抑制され、伸長配向結晶化が抑制されたと考えられる。HX-30-10/0 の子午線方向および 45 度方向の WAXD プロファイルにおいて、伸長に伴い、回折強度は低下したが、ひずみ 4 程度まで結晶化したハードセグメント鎖由来の回折が観測され、その回折位置は、子午線方向および 45 度方向で異なっていた。45 度方向のプロファイルにおいて、 $q=14.1$ および 15.5 nm^{-1} 付近の回折ピークが観測された。一方、子午線方向のプロファイルにおいて、 $q=14.1 \text{ nm}^{-1}$ に加えて 13.1 nm^{-1} の回折ピークが観測された。これは、小角側から結晶化した-(1,4-H₆XDI-BD)_n-の(01 $\bar{1}$)、(110)、(01 $\bar{2}$)および(100)に由来する⁴⁻²⁴。45 度方向に(01 $\bar{2}$)および(100)、子午線方向に(01 $\bar{1}$)の回折が観測されるためには、ハードセグメントドメイン中のハードセグメント鎖の分子軸は伸長方向の垂直方向に対して 30 から 45 度傾いていることが示唆される。これは第 3 章で明らかにしたように、1,4-H₆XDI を用いた PUE のハードセグメントドメインはよく発達している。そのため、伸長初期では、ソフトセグメントはランダムコイル状であるため、ハードセグメント鎖の分子軸方向のモーメントよりもドメインの長軸方向に働くモーメントが大きかったことに由来

すると考えられる⁴⁻²³⁾。この WAXD で得られた結晶化したハードセグメント鎖の配向状態と SAXS で得られたドメインの配向状態の結果はよく一致していた。

1,4-H₆XDI を用いた PUE のひずみ 4~5 の SAXS 像において、X 字の散乱像から子午線方向の扇型の散乱に変化した。子午線方向の SAXS プロファイルにおいて、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 では、 $q = 0.4 \text{ nm}^{-1}$ 付近に、HX-30-8/2 および HX-20-8/2 では、 $q = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近に、散乱ピークが観測され、TMP 含有量の増加に伴い、ドメイン間距離は増加した。また、1,4-H₆XDI を用いた PUE の赤道方向の WAXD プロファイルにおいて、ソフトセグメント鎖の伸長配向結晶化に由来する回折ピークは伸長に伴い、増大した。これらの結果は、ドメインの長軸が伸長方向に垂直方向を向いて伸長方向に沿ってドメインが配列し、伸長配向結晶化が進行したこと由来すると考えられる。また、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 では、発達したハードセグメントドメインに応力が集中し、一部のドメインが分断された⁴⁻²⁴⁾ことによって、HX-30-8/2 および HX-20-8/2 と比較して、伸長方向のドメイン間距離が低下したと考えられる。MD-34-10/0 において、ひずみ 4 以降でも SAXS 像ではストリークは観測されず、また、赤道方向の WAXD プロファイルにおいて、回折ピークは観測されなかった。これより、MD-34-10/0 では、ソフトセグメント鎖の伸長配向結晶化は進行せず、フィブリル構造を形成しなかったと考えられる。

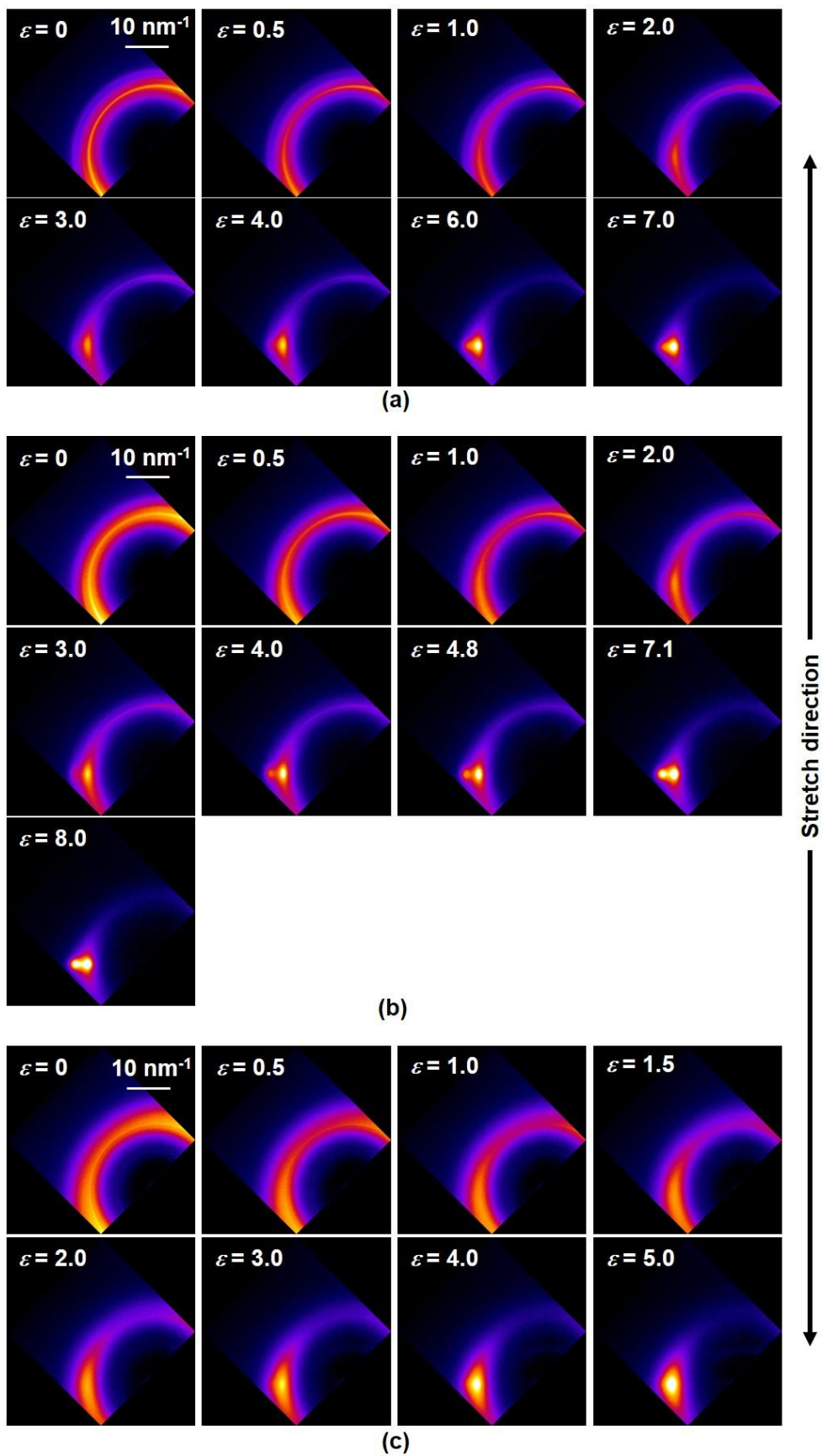
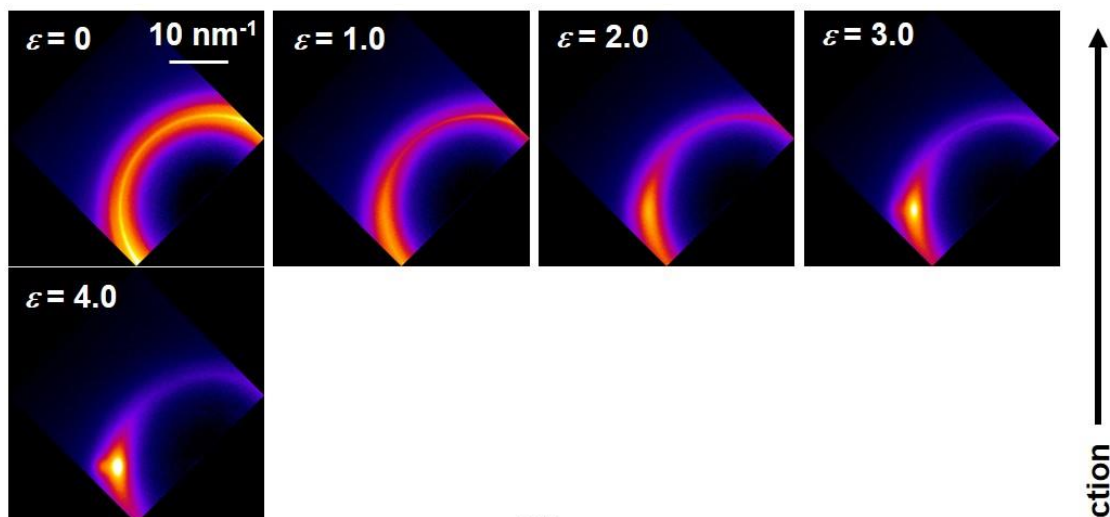
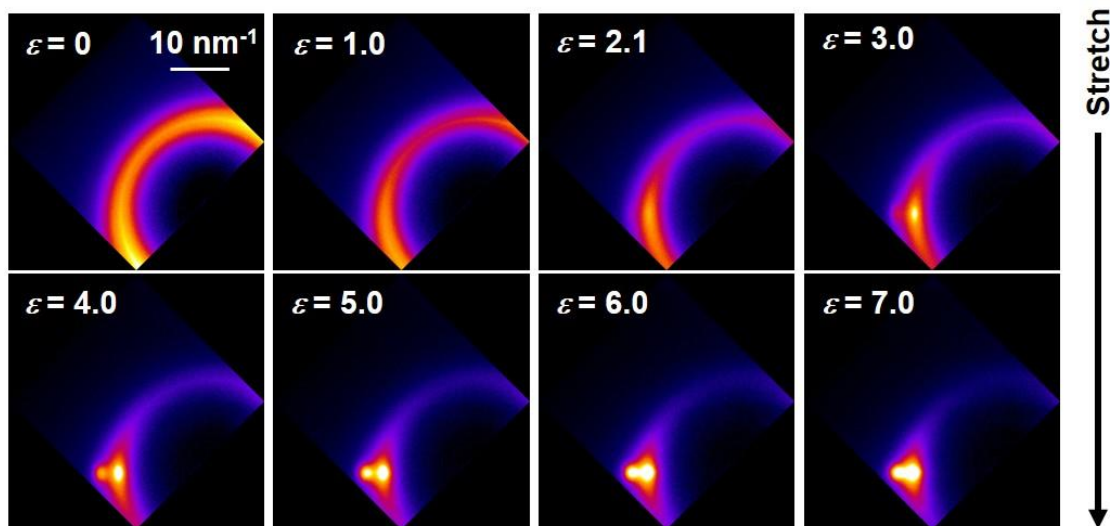


Figure 4.4. WAXD patterns of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.



(d)



(e)

Figure 4.4. WAXD patterns of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

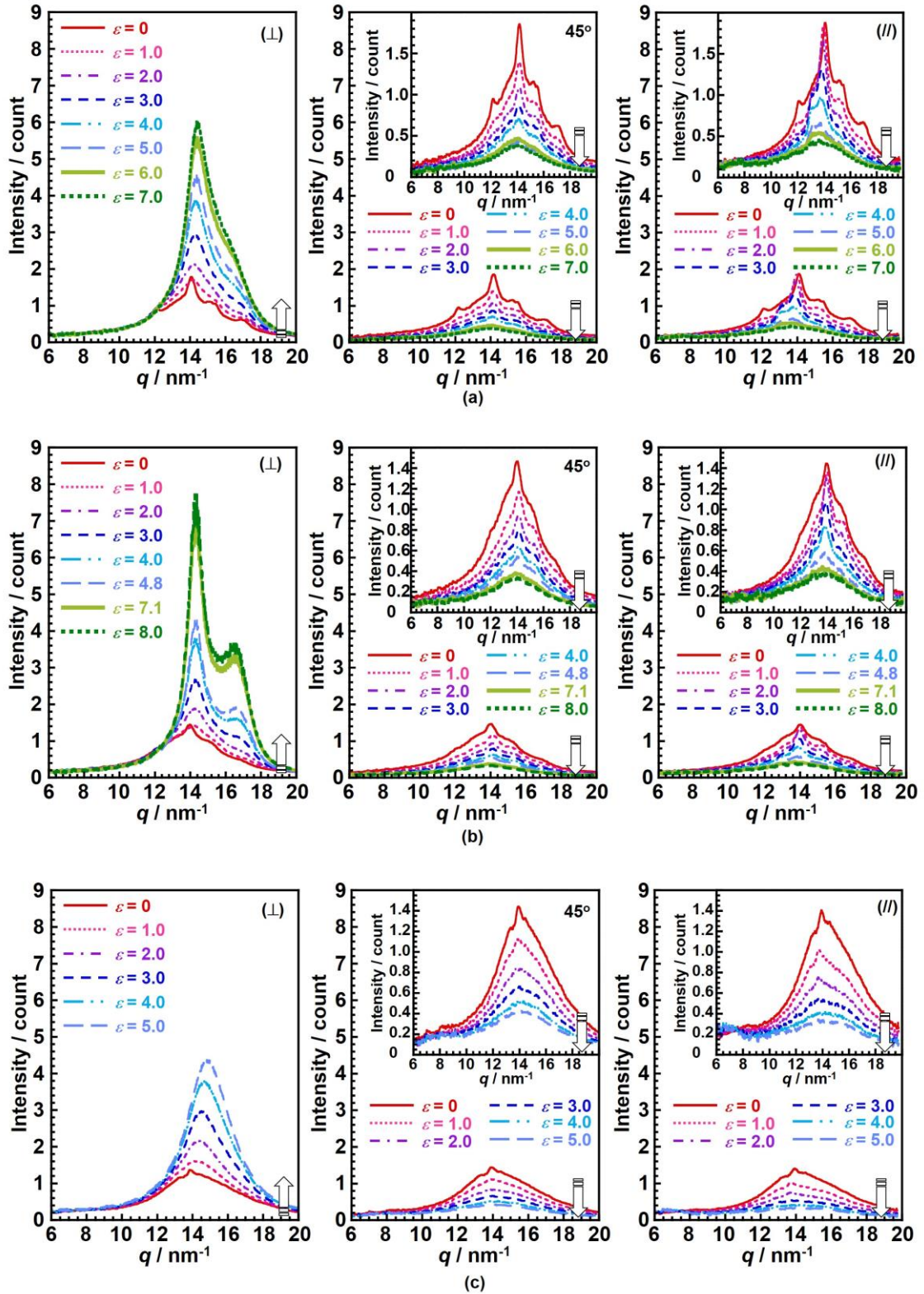


Figure 4.5. WAXD profiles of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

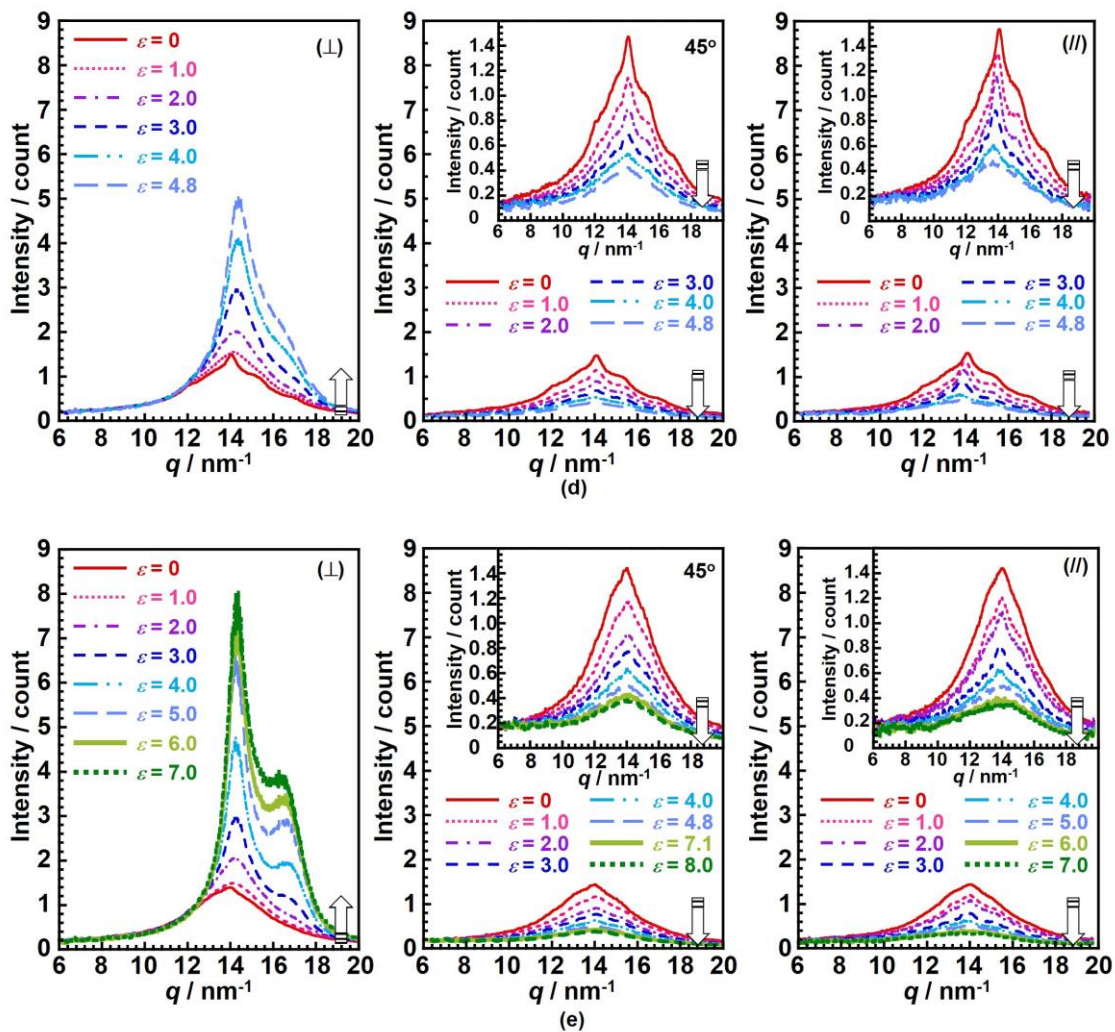


Figure 4.5. WAXD profiles of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

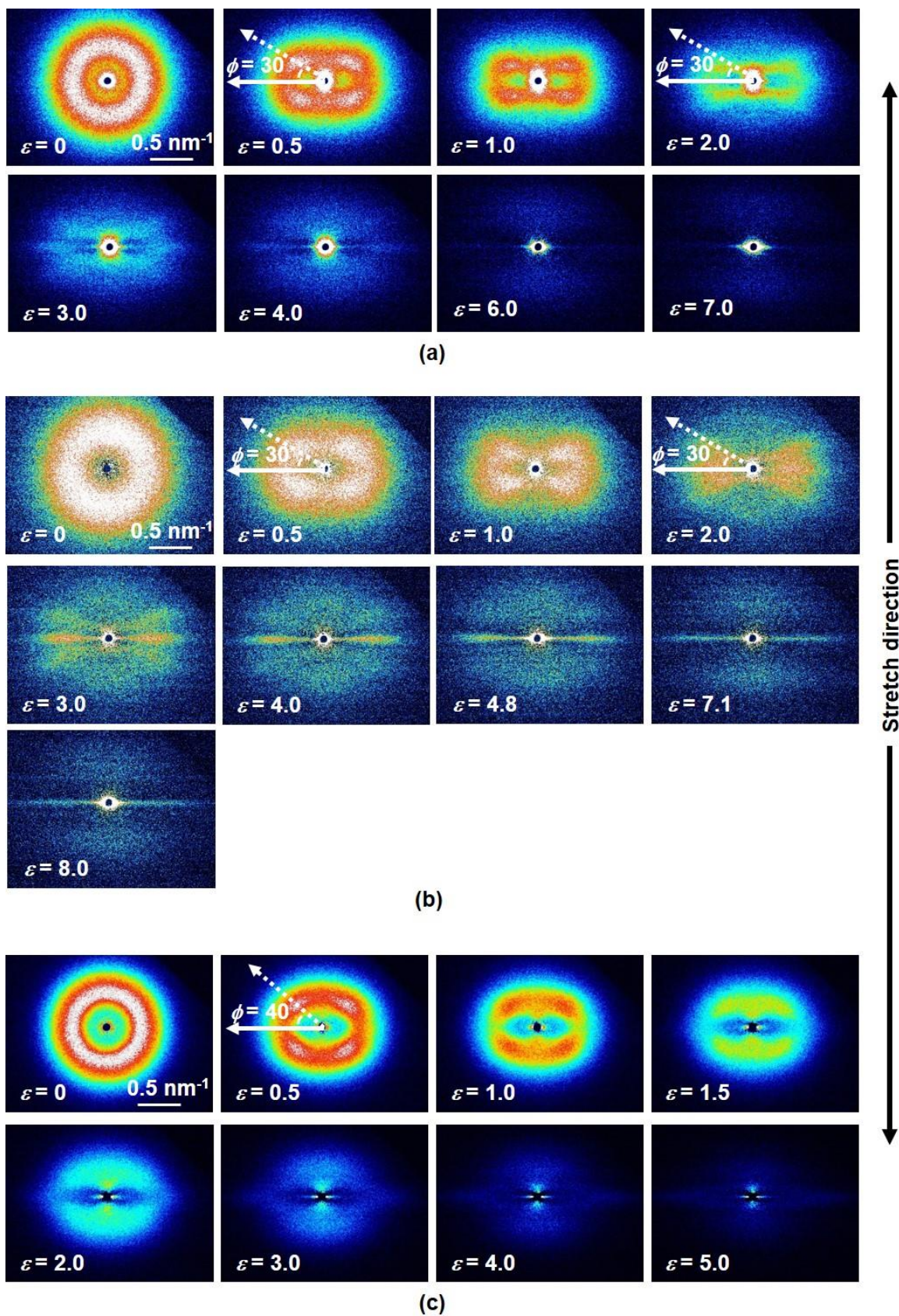


Figure 4.6. SAXS patterns of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

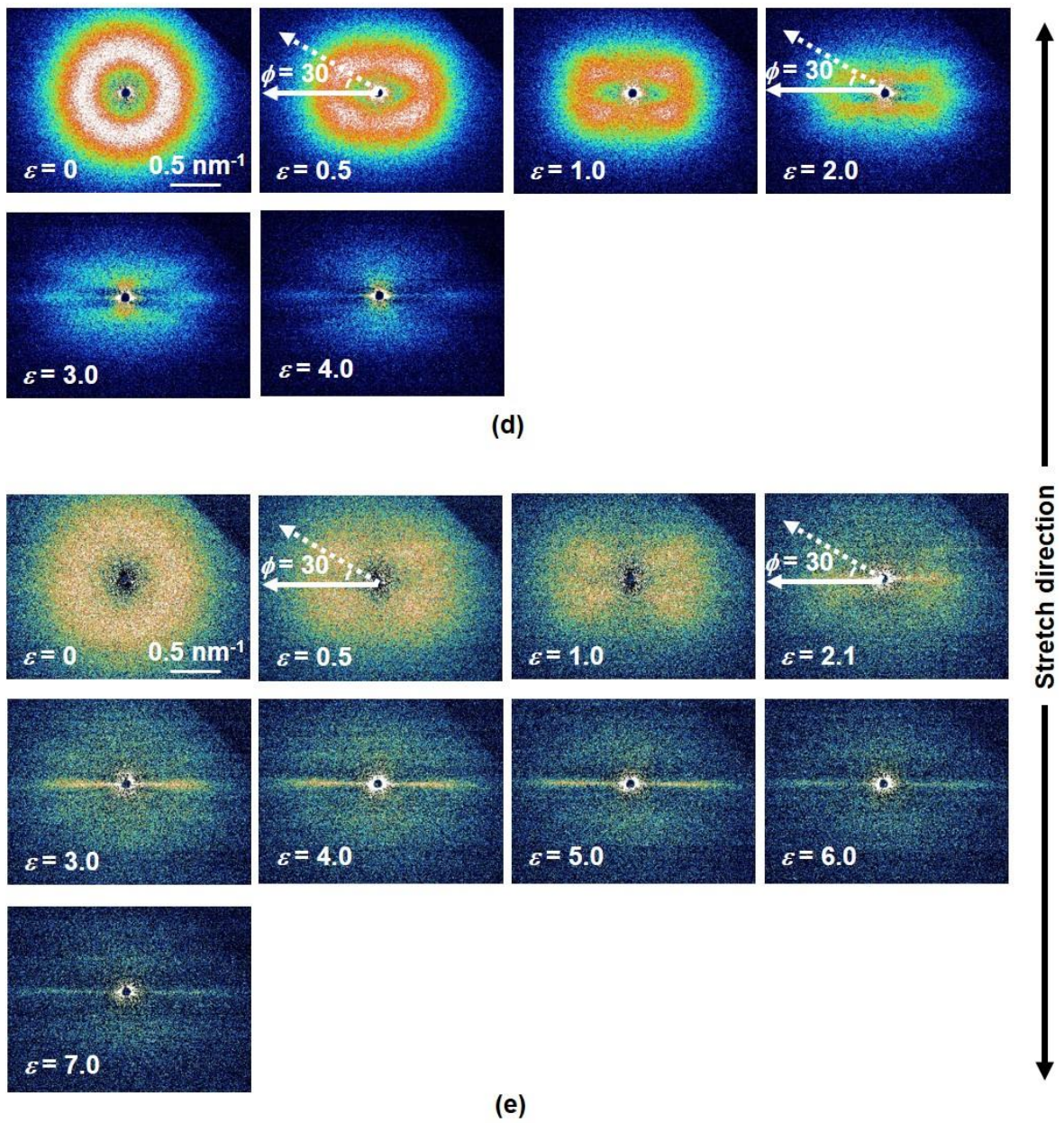


Figure 4.6. SAXS patterns of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

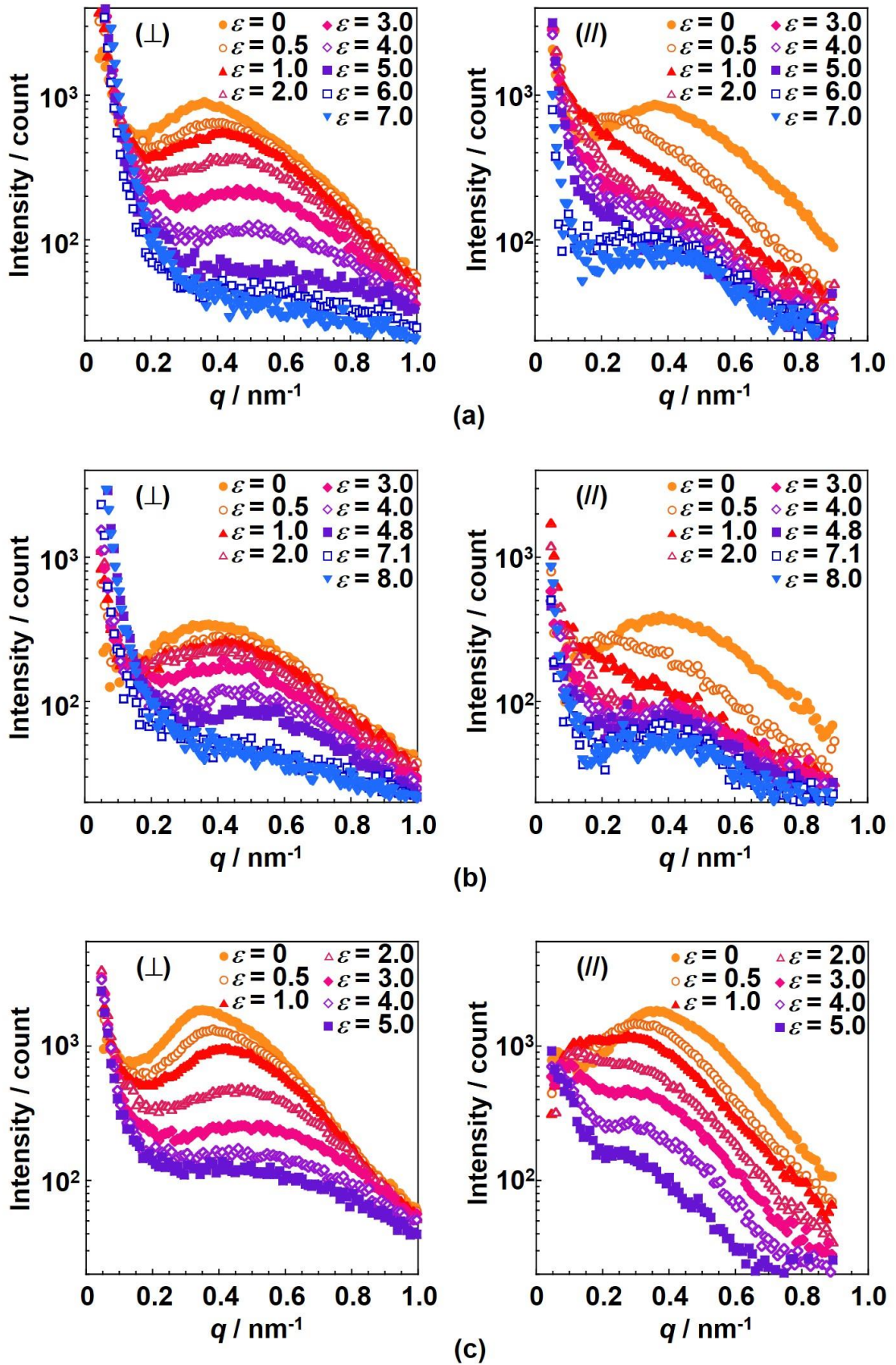


Figure 4.7. SAXS profiles of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

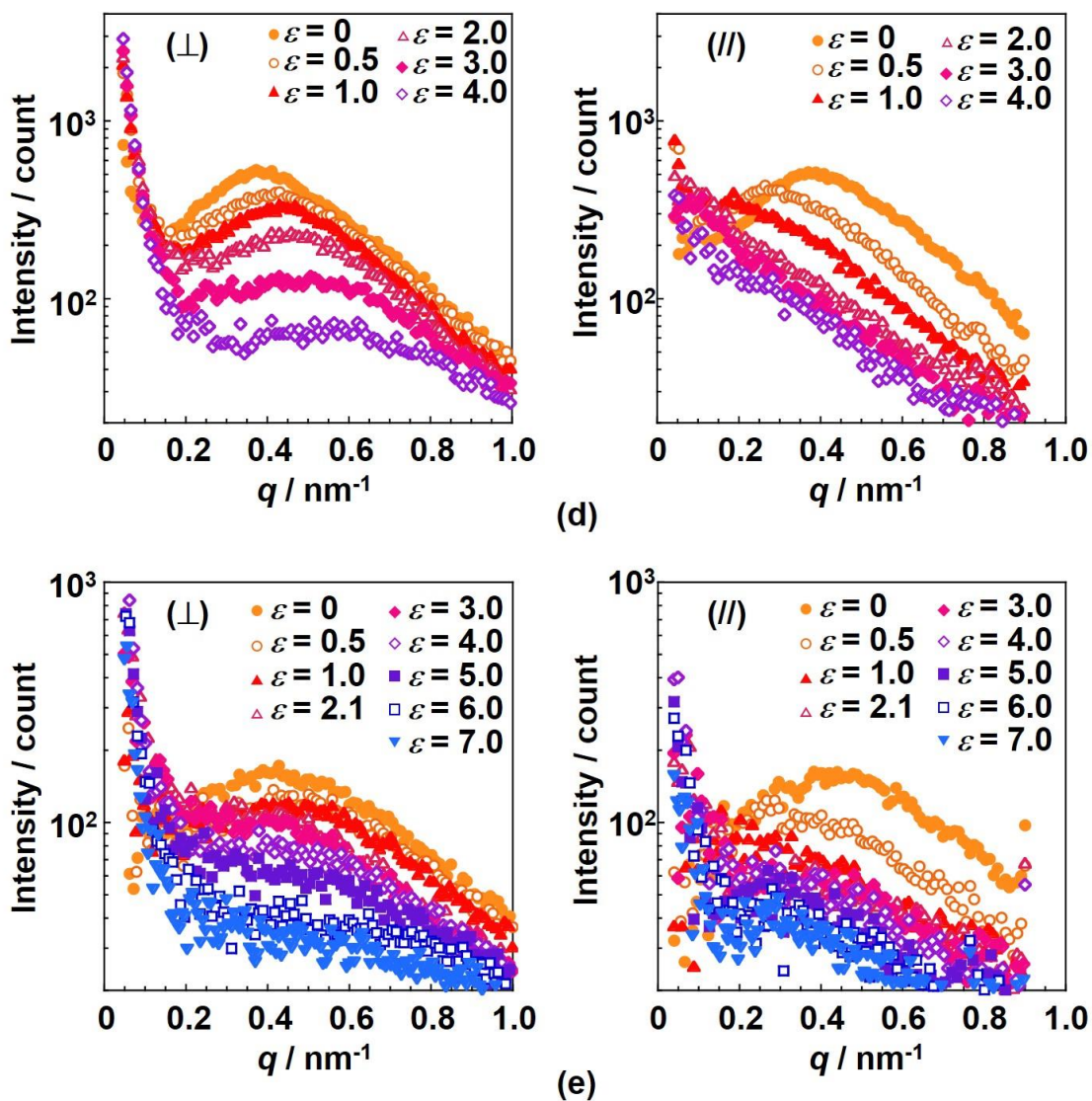


Figure 4.7. SAXS profiles of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

以上のことより、各 PUE における伸長過程の階層構造変化の模式図を Figure 4.8 にまとめた。全ての PUE において、未伸長時では、ハードセグメントドメインは無配向状態でソフトセグメントマトリクス中に分散している。ひずみ 0.5~1 で、1,4-H₆XDI を用いた PUE において、ハードセグメントドメインは、伸長方向に対して約 30 度傾いていると考えられる。また、HX-30-10/0 において、-(1,4-H₆XDI-BD)_n-連鎖の分子軸は伸長方向の垂直方向に対して 30 から 45 度傾いていると考えられる。MDI を用いた PUE において、伸長方向に対して約 40 度傾いているハードセグメントドメインに加えて、ドメインの長軸が伸長方向に垂直で伸長方向に配列したハードセグメントドメインも存在した。ひずみ 2~3 で、1,4-H₆XDI を用いた PUE において、ハードセグメントドメインは、伸長過程で凝集し、そのドメインの傾きは、伸長方向に対して約 30 度であると考えられる。また、ハードセグメント含有量が高い HX-30-10/0 と HX-30-8/2 の方が、HX-20-10/0 と HX-20-8/2 と比較して、ハードセグメント含有量が高いことと強固な物理架橋を形成していることに起因して、ソフトセグメント鎖の伸長配向結晶化が抑制されたと考えられる。一方、MDI を用いた PUE では、ひずみ 2 以上でハードセグメントドメインは、伸長方向に配列しており、ソフトセグメント鎖の伸長配向結晶化は進行しなかったと考えられる。1,4-H₆XDI を用いた PUE において、ひずみ 4 以上で、ドメインの長軸が伸長方向に垂直方向を向いて伸長方向に沿ってドメインが配列していると考えられる。また、HX-30-10/0 および HX-20-10/0 では、HX-30-8/2 や HX-20-8/2 と比較して、一部のハードセグメントが分断されていると考えられる。

1,4-H₆XDI を用いた PUE において、化学架橋を導入することで、ハードセグメントドメインが適度に分断され、BD のみを用いた PUE と比較して、ハードセグメントドメインが発達していない。そのため、ハードセグメントドメインに応力集中も起こりにくく、結果としてドメインの破壊も起こりにくいと考えられる。また、伸長によるハードセグメント鎖の組み換えは起こるものの、BD のみを用いた PUE

と比較してその組み換えの割合は少なく、化学架橋点によって、ソフトセグメントの自由度が抑制されたと考えられる。これら二つの要因により、化学架橋を導入した PUE は、BD のみの PUE と比較して、応力-ひずみ曲線のひずみ 3 程度から応力の立ち上がりの度合いが増加したと考えられる。1,4-H₆XDI を用いた PUE と MDI を用いた PUE を比較すると、MDI を用いた PUE は、1,4-H₆XDI を用いた PUE と比較して、強固なハードセグメントドメインを形成していないため、ドメインの破壊は起こりにくく、ひずみ 3 程度から応力の立ち上がりの度合いが増加したと考えられる。

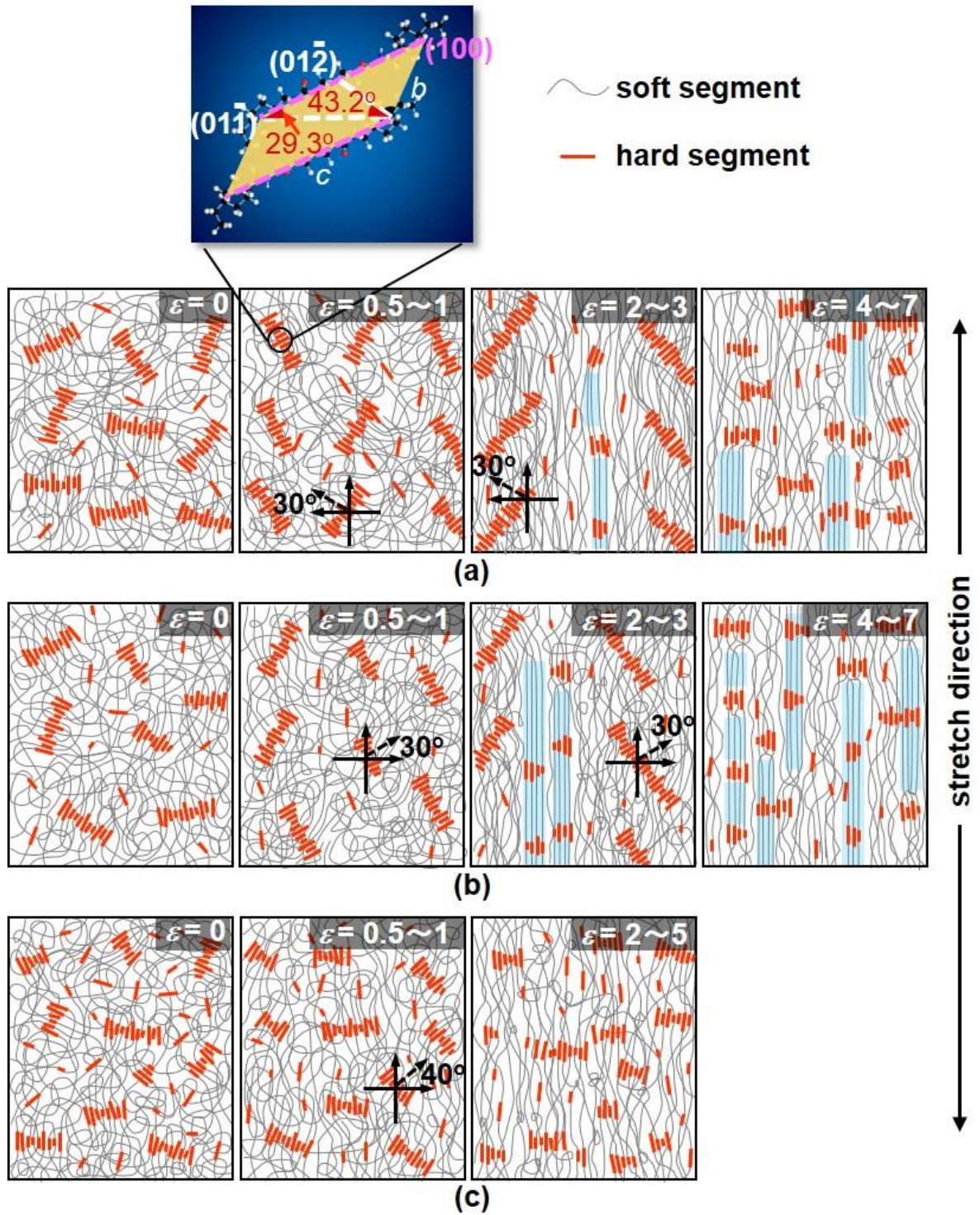


Figure 4.8. Schematic illustrations of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

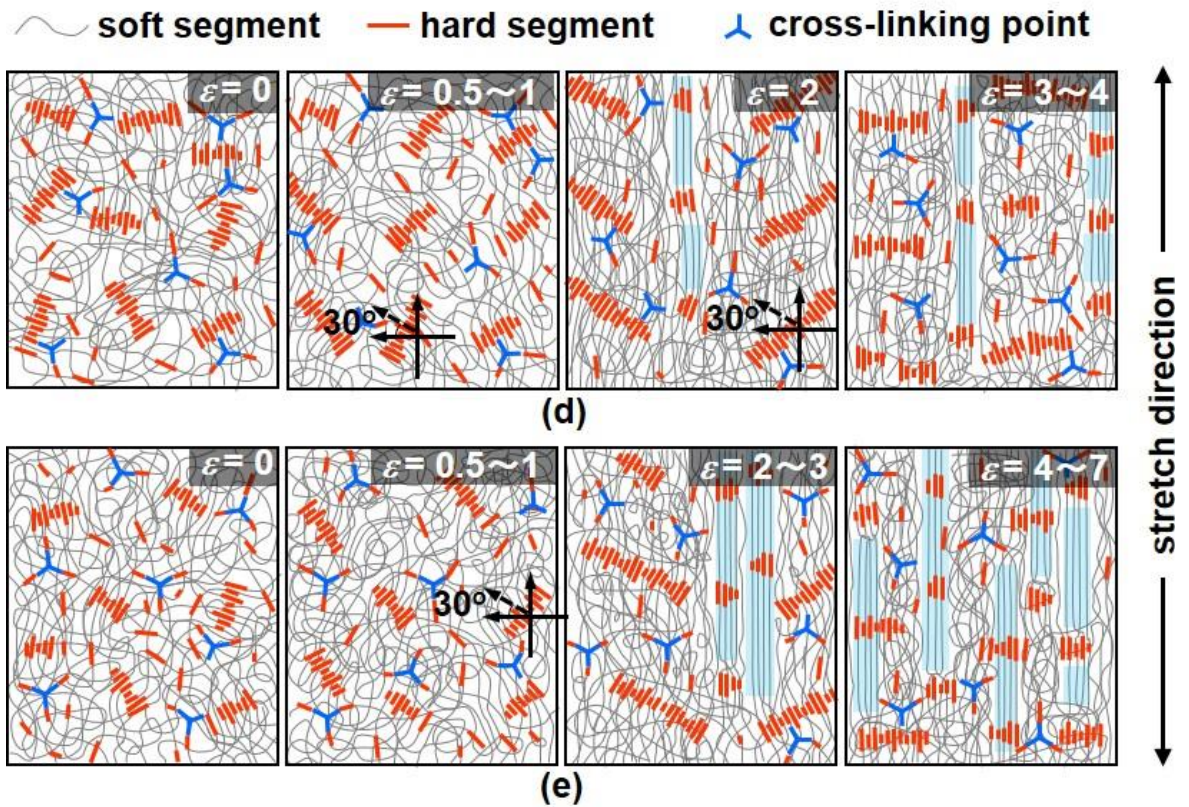


Figure 4.8. Schematic illustrations of the (a) HX-30-10/0, (b) HX-20-10/0 and (c) MD-34-10/0, (d) HX-30-8/2 and (e) HX-20-8/2 during elongation process.

4.4 結論

ハードセグメント含有量および TMP 含有量が異なる 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の伸長過程における放射光 SAXS/WAXD 同時測定を行った。TMP を導入した 1,4-H₆XDI を用いた PUE および MDI を用いた PUE は応力-ひずみ曲線において、ひずみ 3 以上で応力の立ち上がりの度合いが増加した。未伸長時は、全ての PUE において、ハードセグメントドメインはソフトセグメントマトリクス中に無配向で存在していた。WAXD 測定より、1,4-H₆XDI を用いた PUE のソフトセグメント鎖は伸長に伴い、配向結晶し、その結晶化度はハードセグメント含有量の増加に伴い低下した。MDI を用いた PUE は、1,4-H₆XDI を用いた PUE と比較してソフトセグメントの伸長配向結晶化が抑制された。SAXS 測定より、1,4-H₆XDI を用いた PUE は、伸長に伴いハードセグメント鎖同士が凝集し、TMP を導入した PUE のハードセグメントドメインは、BD のみを用いた PUE と比較して、伸長による分断は起きにくいことが明らかになった。そのため、1,4-H₆XDI を用いた PUE は、BD のみでなく、TMP 等のハードセグメントドメインを適切に分断する成分を導入することで、力学物性の向上が期待される。

4.5 参考文献

- 4-1) R. Bonart, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **2**, 115 (1968).
- 4-2) R. Bonart, L. Morbitzer, G. Hentze, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **3**, 337 (1969).
- 4-3) S. B. Clough, Schneider, N. S., *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **2**, 553 (1968).
- 4-4) S. B. Clough, Schneider, N. S., King, A. O., *J. Macromol. Sci. Part B Phys.*, **2**, 641 (1968).
- 4-5) R. Bonart, L. Morbitzer, E. H. Muller, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* **9**, 447 (1974).
- 4-6) J.T. Koberstein, R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **21**, 1439 (1983).
- 4-7) K. Kojio, K. Matsuo, S. Motokucho, K. Yoshinaga, Y. Shimodaira, K. Kimura, *Polym. J.*, **43**, 692 (2011).
- 4-8) H. Koerner, J.J. Kelley, R.A. Vaia, *Macromolecules*, **41**, 4709 (2008).
- 4-9) B. X. Fu, B. S. Hsiao, S. Pagola, P. Stephens, H. White, M. Rafailovich, J. Sokolov, P. T. Mather, H. G. Jeon, S. Phillips, J. Lichtenhan, J. Schwab, *Polymer*, **42**, 599 (2001).
- 4-10) E. Unsal, B. Yalcin, I. Yilgor, E. Yilgor, M. Cakmak, *Polymer*, **50**, 4644 (2009).
- 4-11) S. R. Williams, W. Wang, K. I. Winey, T. E. Long, *Macromolecules*, **41**, 9072 (2008).
- 4-12) W. Xu, R. Zhang, W. Liu, J. Zhu, X. Dong, H. Guo, G.-H. Hu, *Macromolecules*, **49**, 5931 (2016).
- 4-13) A. Stribeck, X. Li, A. Zeinolebadi, E. Pösel, B. Eling, S. Funari, *Macromol. Chem. Phys.*, **216**, 2318 (2015).
- 4-14) D.J. Blundell, G. Eeckhaut, W. Fuller, A. Mahendrasingam, C. Martin, *Polymer*, **43**, 5197 (2002).
- 4-15) S. Curgul, I. Yilgor, E. Yilgor, B. Erman, M. Cakmak, *Macromolecules*, **37**, 8676 (2004).
- 4-16) C.B. Wang, S.L. Cooper, *Macromolecules*, **16**, 775 (1983).

- 4-17) K. Kojio, S. Nakamura, M. Furukawa, *Polymer*, **45**, 8147 (2004).
- 4-18) K. Kojio, S. Nakamura, M. Furukawa, *J. Polym. Sci. Polym Phys.*, **46**, 2054 (2008).
- 4-19) V. I. Gerasimov, Y. V. Genin, A. I. Kitaigorodskii, D. Y. Tsvankin, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **250**, 518 (1972).
- 4-20) V. I. Gerasimov, Y. V. Genin, A. D. Y. Tsvankin, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **12**, 2035 (1974).
- 4-21) P.J. Mills, E.J. Kramer, H.R. Brown, *J. Mater. Sci.*, **20**, 4413 (1985).
- 4-22) R. S. McLean, B. B. Sauer, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **37**, 859 (1999).
- 4-23) K. Imada, T. Miyakawa, Y. Chatani, H. Tadokoro, S. Murahashi, *Makromol. Chem.* **83**, 113 (1965).
- 4-24) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita, S. Yamasaki, *Macromolecules*, **50**, 1008 (2017).
- 4-25) R. Bonart, G. Müller-Riederer, *Coll. Polym. Sci.*, **259**, 926 (1981).
- 4-26) F. Yeh, B. S. Hsia, B. B. Suer, S. Michel, H. W. Siesler, *Macromolecules*, **36**, 1940 (2003).

第 5 章

放射光 X 線散乱/回折法に基づく 高分子固体の力学物性評価

5.1 緒言

高分子材料の力学物性は、高分子材料が形成するサブナノメートルから数百マイクロメートルオーダーの階層構造と密接に繋がっている。そのため、階層構造を考慮した力学物性評価法が強く望まれている。これらの問題を解決するために Stein、河合らは、レオ・オプティクスという学術分野を確立した。レオ・オプティクスとは、レオロジー特性と広義の光(いわゆる電磁波)に対する高分子材料の応答の橋渡しをする学問領域である^{5-1,2)}。これまでに、赤外二色性⁵⁻³⁻⁶⁾や光散乱測定^{5-7,8)}、屈折率⁵⁻⁹⁻¹¹⁾、動的 X 線回折⁵⁻¹²⁻¹⁵⁾測定に基づいて、レオ・オプティクスの研究が進められてきた。この中で、動的 X 線回折は、動的なひずみまたは応力を印加している過程で、結晶面の強度や格子定数を評価し、結晶配向や結晶転移などの結晶領域に関する有用な知見を与える方法である。当時、X 線の強度は弱いため、一周期内で数点測定することは不可能であったが、河合らは、ストロボ撮影法により、同周期のひずみにおける X 線回折測定を行い、それ複数回測定し足し合わせることで、各ひずみにおける X 線の強度を評価する手法を確立した⁵⁻¹³⁾。その後、計数管出力信号を種々工夫することで、格子のひずみや結晶の動的配向を同時に評価することに成功しており、結晶格子の見かけの複素動的コンプライアンスを算出している⁵⁻¹⁶⁾。さらに、球晶構造を有する結晶性高分子において、これまでの配向係数による解析では、変形機構を解明すること困難であるため、球晶の変形モデルを加味した微結晶の複素動的配向分布関数による解析も行われている⁵⁻¹⁸⁻²⁰⁾。近年では、これら動的 X 線回折の研究例は報告されていないが、現在までに、結晶性高分子の変形や配向緩和などを考察する上での重要な知見である。

近年の放射光科学の発展により、放射光 X 線はその特性から、数百ミリ秒の時分割測定やマイクロビームを用いた測定を精度よく行うことが可能である。そこでマイクロビーム放射光 X 線を用いて、球晶内を狙って、動的 X 線回折測定を行うことで、球晶の微結晶の実際の粘弾性的性質を評価することが可能で、高分子材料

の局所的な構造の粘弾性的性質の本質を捉えることが可能になると期待される。

本章では、PUE や結晶性高分子に周期的な応力を印加している過程で、放射光 X 線散乱/回折測定を行い、粘弾性関数を算出することを目的とした。結晶性高分子では、アイソタクチックポリプロピレン(*iPP*)フィルムの熱処理条件を種々検討して、100~200 μm 程度の球晶を形成させ、マイクロビームを用いて、球晶内と球晶外の粘弾性関数を算出した。

5.2 実験

5.2.1 試料調製

PUEとして、第3章で調製した1,4-H₆XDIおよびMDIを用いたPUE(HX-30-10/0およびMD-34-10/0)を使用した。*i*PPフィルムの調製において、*i*PPのペレット(Sigma Aldrich製; $M_n = 67,000$, $M_w = 250,000$)を5 wt%となるようにトルエンに加え、130 °C、4時間攪拌し*i*PP/トルエン溶液を調製した。調製した溶液を130 °Cに保ったガラス基板(MICRO SLIDE GLASS:S9112)上にキャストし、室温、減圧下で24時間乾燥した。乾燥した試料をホットプレート上で190 °Cで10分間融解し、i)放冷、ii)140 °Cで3時間、iii)140 °Cで12時間の条件で熱処理した。

5.2.2 偏光顕微鏡観察

2枚の直行した偏光子と530 nm位相差板を有するNikon製の偏光顕微鏡(LV100POL)を用いて、調製した*i*PPフィルムの偏光顕微鏡観察を行った。

5.2.3 示差走査熱量測定

測定にはSII DSC6220(セイコーインスツルメンツ株式会社製)を用いた。試料を約5 mg秤量し、簡易密封セルに入れ、測定試料を調製した。基準試料にアルミニウムを用い、温度範囲25~200 °C、窒素流量30 ml/min、昇温速度10 °C/minとした。

5.2.4 動的粘弾性測定

動的粘弾性測定はRHEOVIBRON DDV-01FP(ORIENTEC製)を用いて、25~200 °Cの温度範囲で、昇温速度2 °C/min、N₂雰囲気下で測定を行った。試料の大きさは、20 mm(長さ)×5 mm(幅)×0.07 mm(厚み)であった。印加ひずみは0.2%で、周波数は0.1 Hzとした。

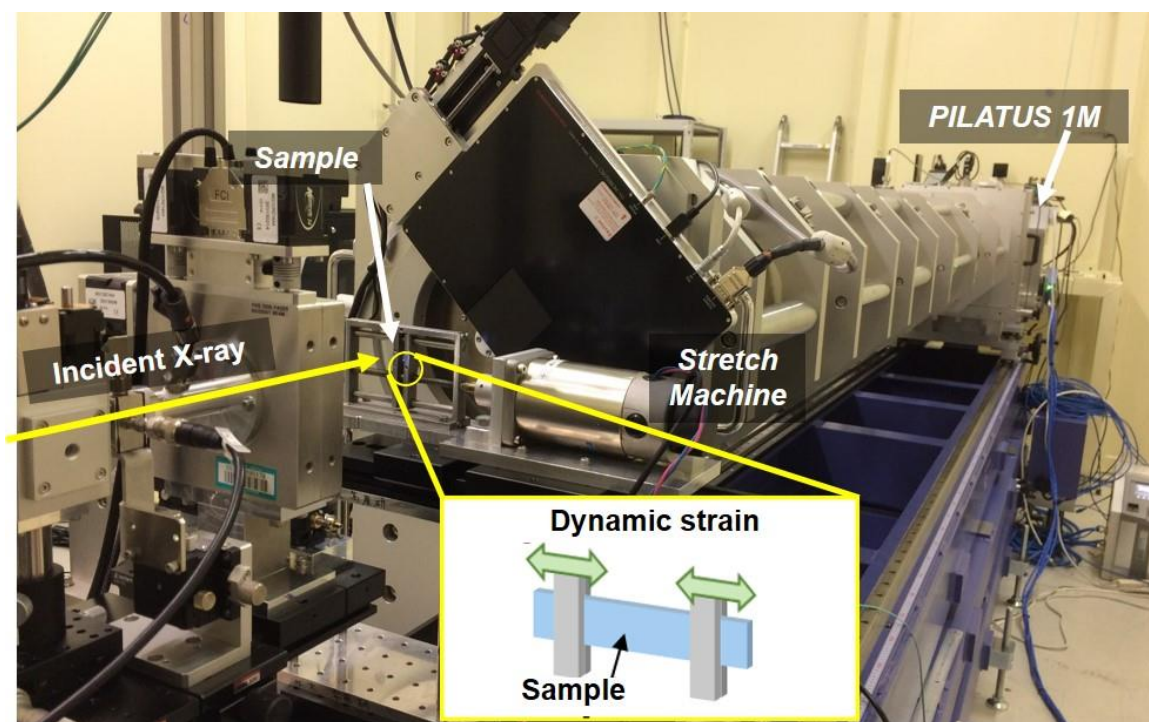
5.2.5 引張試験

Shimadzu 株式会社製の EZ-test を用いて、引張試験を行った。ひずみは $(L-L_0)/L_0$ により求めた。なお、 L および L_0 は各時間における長さおよび初期長である。試料の大きさは、20 mm(長さ)×5 mm(幅)×0.07 mm(厚み)とした。初期長と伸長速度はそれぞれ 12 mm および 4 mm/min(0.33 min^{-1})とした。

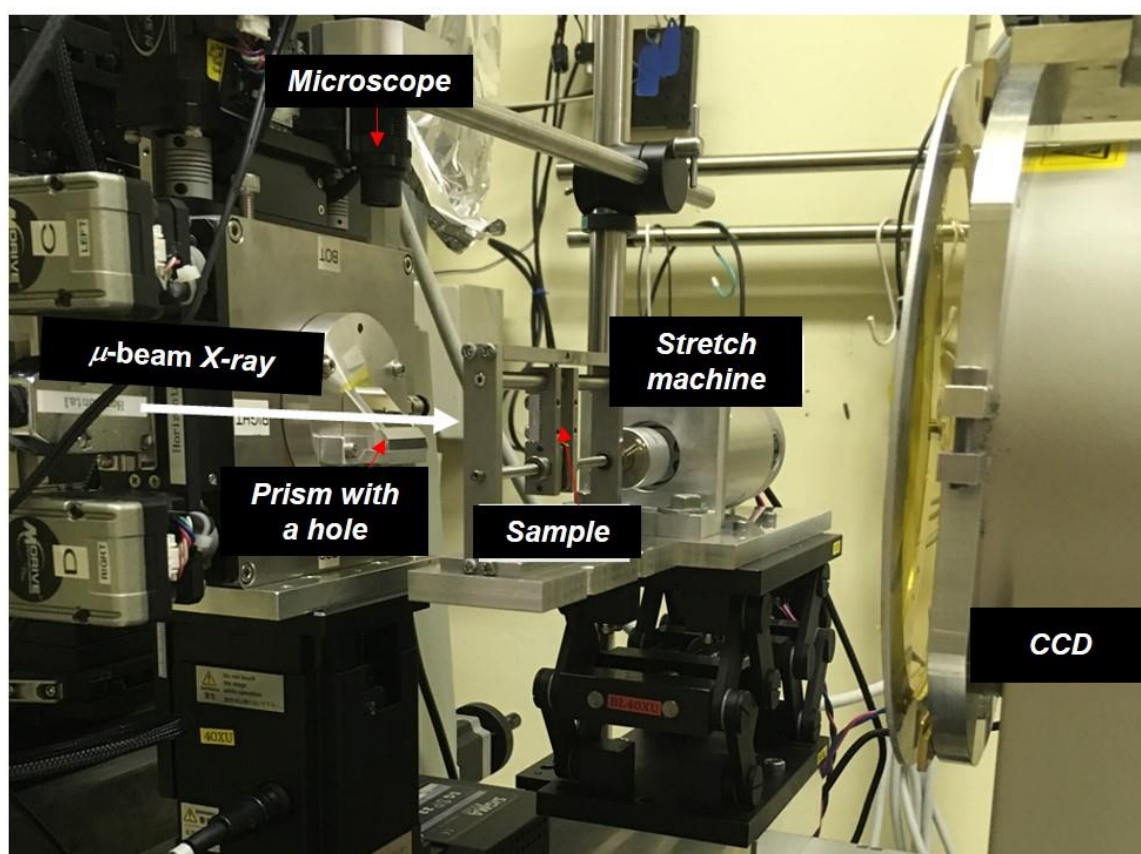
5.2.6 動的 X 線散乱/回折測定

SPRing-8 の BL05XU および BL40XU において、調製した PUE および *iPP* フィルムに周期的なひずみ印加過程で時分割 SAXS およびマイクロビーム WAXD 測定を行った。用いた PUE および *iPP* フィルムの膜厚はそれぞれ 200 および 70 μm 程度とした。Figure 5.1(a)および(b)は、それぞれ PUE の動的 X 線散乱測定および *iPP* フィルムの動的 X 線回折測定のセットアップ図である。周期的なひずみ印加には自作の牽引機を用いた。PUE の動的 X 線散乱測定では、試料の上流側に、マイクロビーム X 線を遮らないための孔が開いたプリズムを設置した。プリズムの上方に顕微鏡を固定し、試料の観察を行った。はじめに試料の代わりに蓄光テープを取り付け、モニターでマイクロビーム X 線が照射する箇所を確認し、その箇所にモニター上で目印を付けた。その後、蓄光テープから試料に取り換え、モニター上の目印より、球晶内外を狙ってマイクロビーム X 線を照射した。検出器として PILATUS 1M(DECTRIS、ピクセルサイズ 172 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、サイズ 931×1042 pixels)を用いた。動的ひずみ振幅(ϵ_a)は 0.05、周波数(f)は 0.1、0.2 および 0.5 Hz、ビーム径は半値幅で 150 μm ×250 μm 、波長は 0.1 nm、カメラ長は 3,986 mm、露光時間は 150 ms、測定間隔 500 ms($f=0.1 \text{ Hz}$)、250 ms($f=0.2 \text{ Hz}$)および 200 ms($f=0.5 \text{ Hz}$)とした。*iPP* フィルムの動的 X 線回折測定では、CCD(ORCA-Flash4.0; 浜松フォトニクス、ピクセルサイズ 84 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ 、サイズ 2048×2048 pixels)を用いた。 $\epsilon_a=0.005$ 、 $f=0.1 \text{ Hz}$ 、ビーム径は半値幅で 5 μm ×5 μm 、波長は 0.1 nm、カメラ長は 70 mm、露光時間は 200

ms、測定間隔 1 s または 500 ms とした。なお、印加ひずみに引張試験により求めたヤング率を掛けることで、印加応力とした。二次元 SAXS 像を一次元プロファイル化するために、FIT2D(Ver. 12.077, Andy Hammersley)を用いた。



(a)



(b)

Figure 5.1. Experimental set-up for dynamic X-ray diffraction measurements at (a) BL05XU and (b) BL40XU in the SPring-8.

5.3 結果および考察

5.3.1 PUE の動的 X 線散乱測定

第3章より、HX-30-10/0 は、MD-34-10/0 と比較して、初期状態(刺激印加前)で網目状に発達したハードセグメントドメインを形成していた。HX-30-10/0 および MD-34-10/0 に周期的なひずみを印加している過程で SAXS 測定を行った。Figure 5.2 は、 $f=0.1$ Hz、 $\varepsilon_d=0.05$ で周期的なひずみを印加した際の(a)印加ひずみ、(b)HX-30-10/0 および(c)MD-34-10/0 の SAXS 像である。なお、Figure 5.2 (b)および(c)の各ひずみにおける a、b、c、d および e の 5 点は、Figure 5.2 (a)の a、b、c、d および e に対応する。両試料とも $q=0.3\sim 0.4$ nm⁻¹ 付近に散乱が観測され、これらは、ハードセグメン

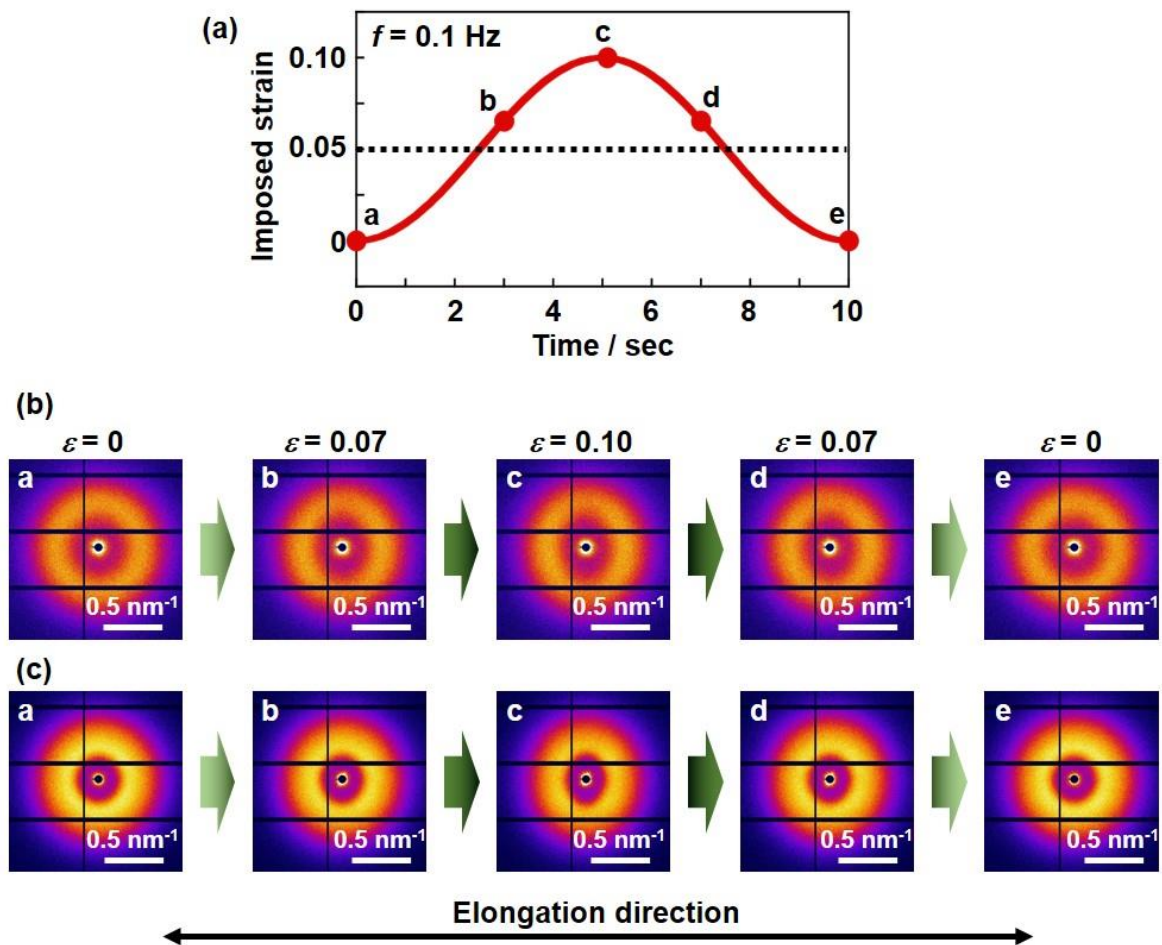


Figure 5.2. (a) Imposed strain, SAXS images of (b) HX-30-10/0 and (c) MD-34-10/0 under imposed dynamic strain amplitude of 0.05 at 0.1 Hz.

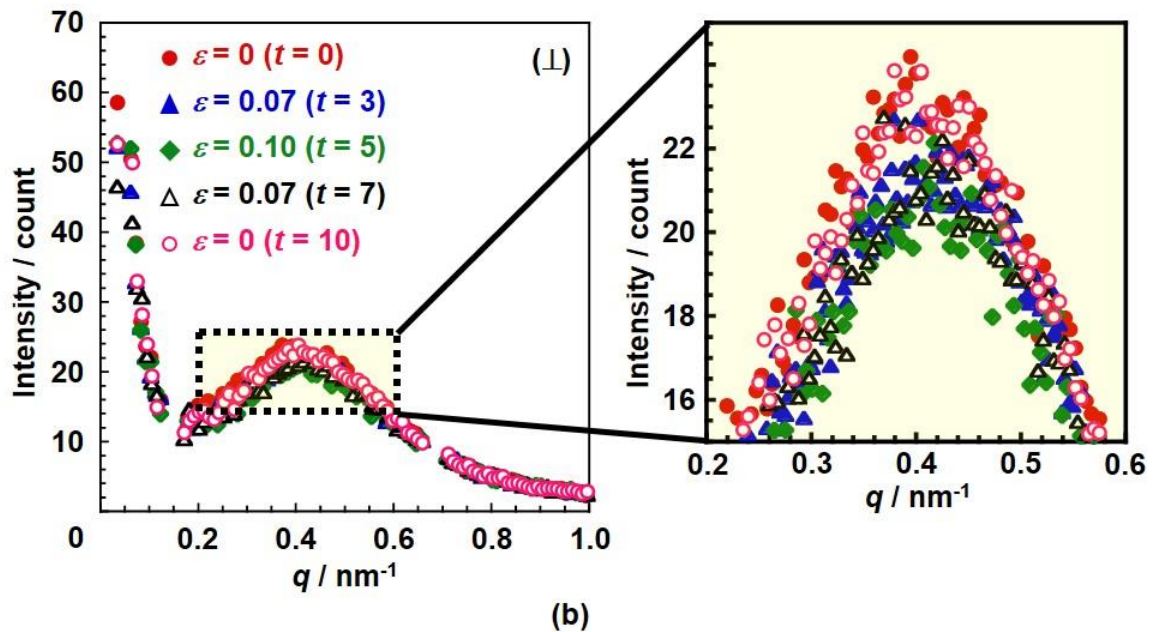
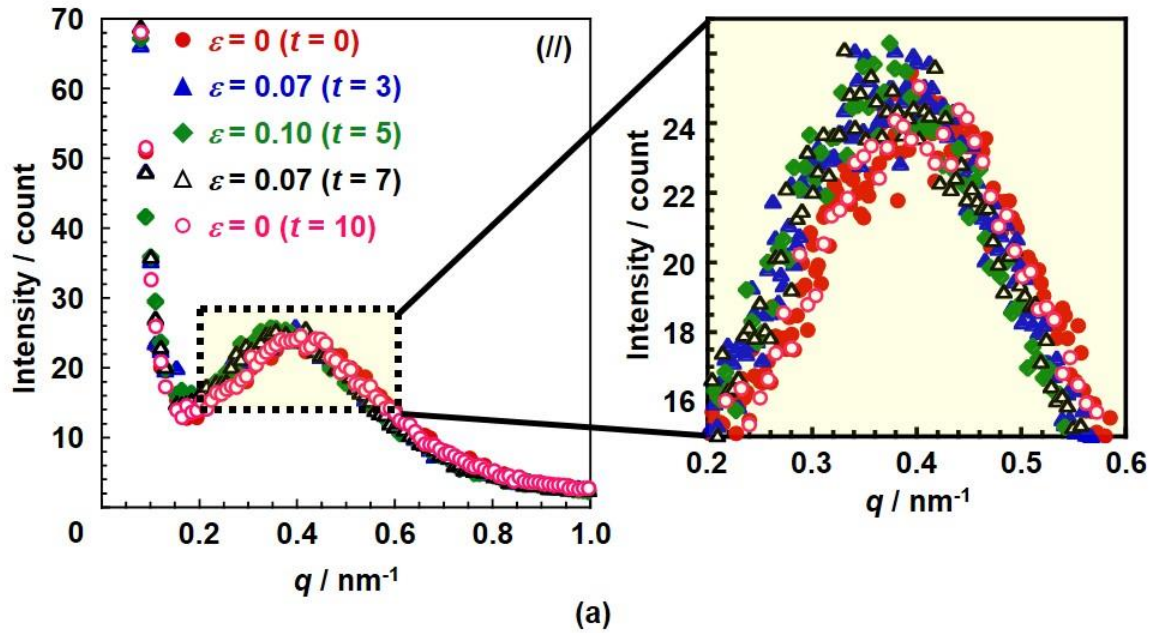


Figure 5.3. SAXS profiles of HX-30-10/0 of (a) parallel and (b) perpendicular to elongation direction under imposed dynamic strain amplitude of 0.05 at 0.1 Hz.

トドメインのドメイン間距離に由来する。両試料とも印加ひずみの増加に伴い、伸長方向の垂直方向を長軸とした楕円パターンに変化し、除重と共に初期の円形のパターンが観測された。この変化を定量的に評価するために、伸長方向に平行方向(//)と垂直方向(⊥)に一次元プロファイル化した。Figure 5.3 は、 $f = 0.1$ Hz、 $\epsilon_a = 0.05$ で

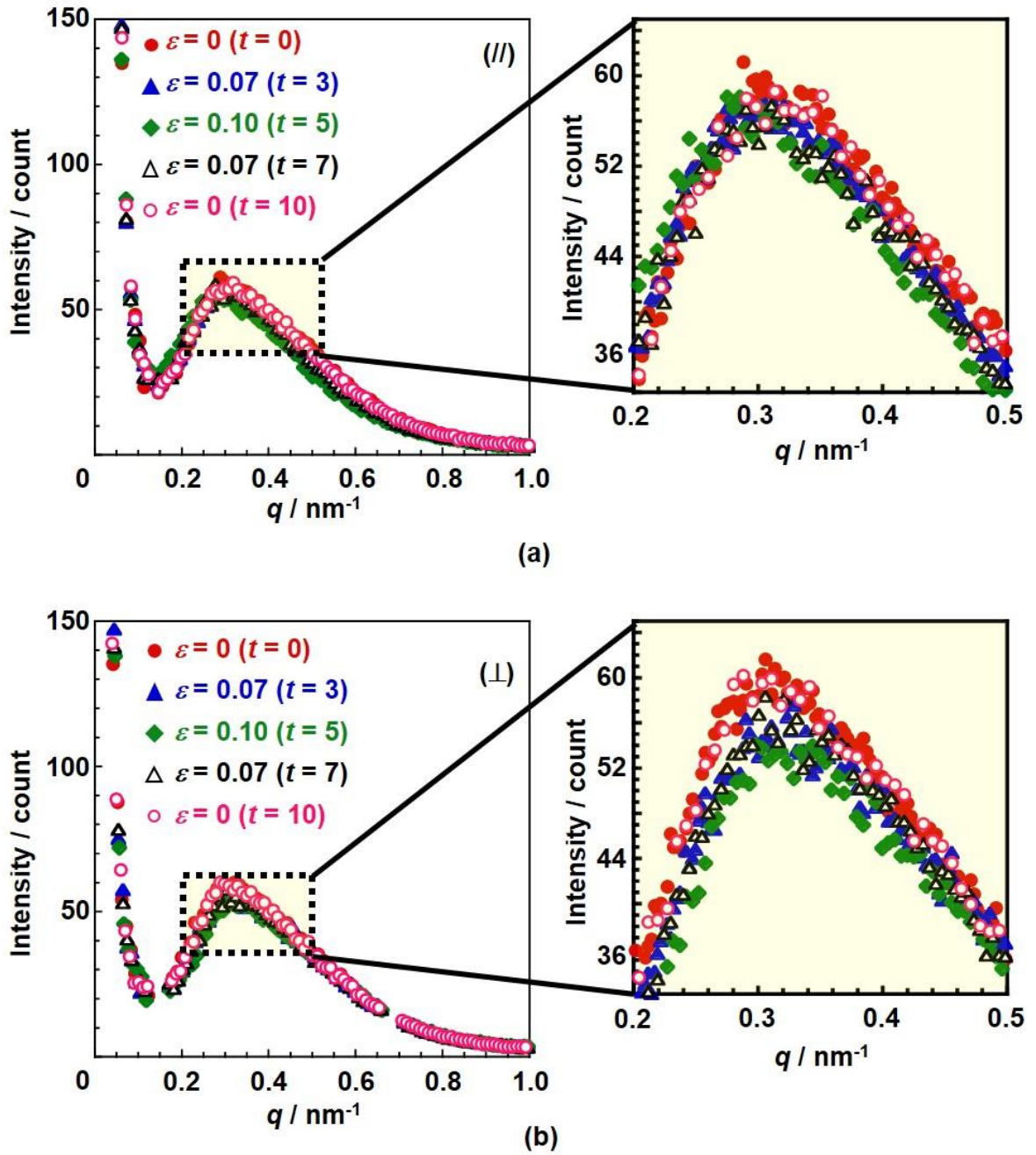


Figure 5.4. SAXS profiles of MD-34-10/0 of (a) parallel and (b) perpendicular to elongation direction under imposed dynamic strain amplitude of 0.05 at 0.1 Hz.

周期的なひずみを印加した際の HX-30-10/0 の(a)伸長方向および(b)伸長方向の垂直方向、Figure 5.4 は、MD-34-10/0 の(a)伸長方向および(b)伸長方向の垂直方向の SAXS プロファイルである。両試料とも伸長に伴い、伸長方向および垂直方向のピークは、それぞれ小角および広角側にシフトした。これらの変化は、伸長方向にドメイン間

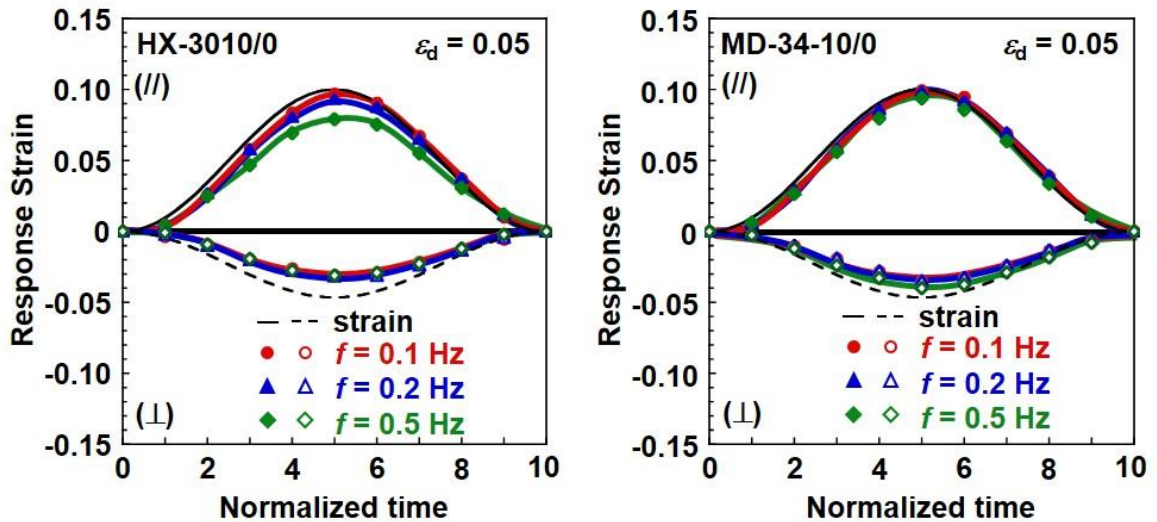


Figure 5.5. Time dependence of response strain of HX-30-10/0 and MD-34-10/0 at parallel and perpendicular to elongation direction under imposed dynamic strain amplitude of 0.05 at 0.1 Hz.

距離が広がり、伸長方向の垂直方向では、ドメイン間距離が縮んでいることを示す。このドメイン間距離の変化を式(6.1)を用いて、ドメイン間距離に対応する応答ひずみを算出した。

応答ひずみ

$$= \frac{\text{各時間におけるドメイン間距離} - \text{未伸長時のドメイン間距離}}{\text{未伸長時のドメイン間距離}} \quad (6.1)$$

Figure 5.5 は、 $f = 0.1 \text{ Hz}$ 、 $\varepsilon_d = 0.05$ で周期的なひずみを印加した際の HX-30-10/0 および MD-34-10/0 のドメイン間距離に対応する応答ひずみである。両試料とも、伸長方向および伸長方向の垂直方向において、印加ひずみに対する応答ひずみの位相差が観測された。伸長方向の HX-30-10/0 の応答ひずみは、MD-34-10/0 と比較して、小さい値を示した。これは、HX-30-10/0 では、発達したハードセグメントドメインに応力が伝達しやすかったためと考えられる。

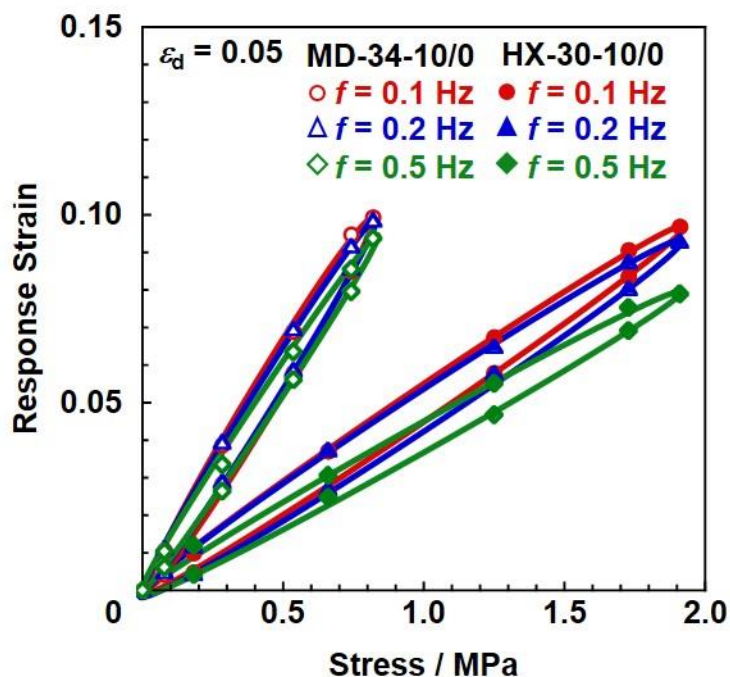


Figure 5.6. Lissajous figure of HX-30-10/0 and MD-34-10/0 under imposed dynamic strain amplitude of 0.05 at 0.1 Hz.

動的粘弾性関数を評価するために、ドメイン間距離に対応する応答ひずみと印加応力の関係をプロットし、リサージュ図形を作成した。Figure 5.6 は、 $f = 0.1$ Hz、 $\epsilon_d = 0.05$ で周期的なひずみを印加した際の HX-30-10/0 および MD-34-10/0 のリサージュ図形である。式(6.2)および(6.3)を用いて、リサージュ図形より E' および E'' を算出した。

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (6.2)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (6.3)$$

$$\sin \delta = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (6.4)$$

Figure 5.7 は、周期的な応力印加下での SAXS 測定により得られた各 PUE の E' および E'' である。周波数 0.1~0.5 Hz において、HX-30-10/0 の E' および E'' 値は、MD-34-10/0 と比較して、高い値を示した。HX-30-10/0 の E'' 値が、MD-34-10/0 と比較

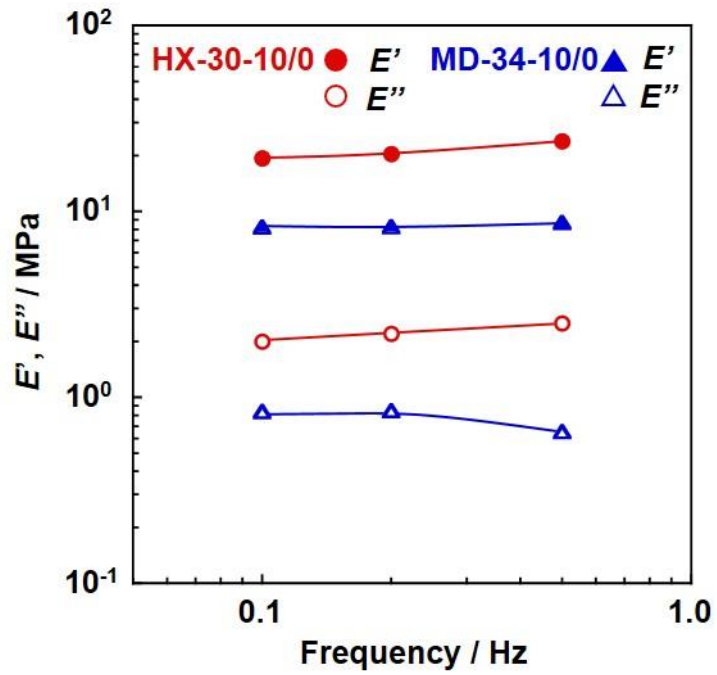


Figure 5.7. Frequency dependence of E' and E'' of HX-30-10/0 and MD-34-10/0 under imposed dynamic strain amplitude of 0.05.

して高かった理由は、HX-30-10/0 のハードセグメントドメインが網目状に発達しており³⁻²¹⁾、繰り返し力学変形により一部破壊されたハードセグメント成分がソフトセグメント相に分散したためと考えられる。

5.3.2 *iPP* フィルムの動的 X 線回折測定

5.3.2.1 *iPP* フィルムの初期構造および物性評価

Figure 5.8(a-c)はそれぞれ(a)急冷、140 °C で(b)3 時間および(c)12 時間の条件で熱処理した *iPP* フィルムの偏光顕微鏡像である。急冷した試料では、偏光顕微鏡のスケールで観測される特徴的な構造は観測されなかった。140 °C で 3 時間熱処理した試料は、孤立した 100 μm 程度での球晶を有していた。140 °C で 12 時間熱処理した試料は、球晶のみ観測された。放射光マイクロビーム X 線を用いて、顕微鏡で観察しながら、それぞれ試料の WAXD 測定を行った。Figure 5.8(d-h)は、それぞれ(d)急冷した *iPP* フィルム、140 °C で 3 時間熱処理した *iPP* フィルムの(e-g)球晶内外、140 °C で 12 時間熱処理した *iPP* フィルムの(h)の球晶内の WAXD 像である。急冷および 140 °C で 3 時間熱処理した *iPP* フィルムの球晶外では、デバイリング像が観測された。球晶外では、結晶子は様々な方向を向いていると考えられる。一方、140 °C で 3 時間および 12 時間熱処理した *iPP* フィルムの球晶内では、アーク像が観測された。これらの回折像は、*iPP* の α 晶(単斜晶 ; $a = 0.665 \text{ nm}$, $b = 2.096 \text{ nm}$, $c = 0.650 \text{ nm}$, $\beta = 99.33^\circ$)に帰属された⁵⁻²²。種々の回折が観測された中で、(110)および(040)は、分子軸に平行な結晶面、 $(\bar{1}13)$ は分子軸にほぼ垂直な結晶面である。

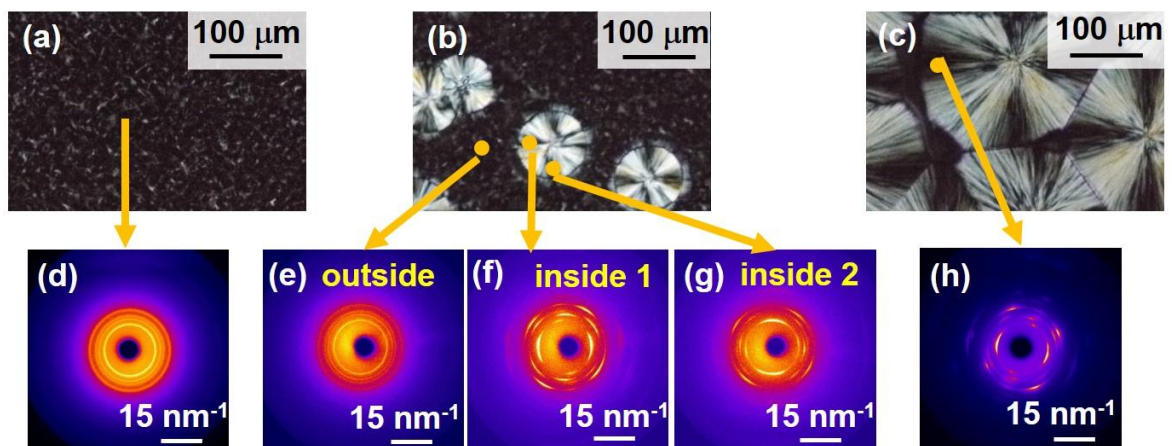


Figure 5.8. Polarized optical micrographs of *iPP* films annealed (a) quenched, at 140 °C for (b) 3 and (c) 12 h. WAXD images of *iPP* films annealed (d) quenched, at 140 °C for (e-g) 3 and (h) 12 h

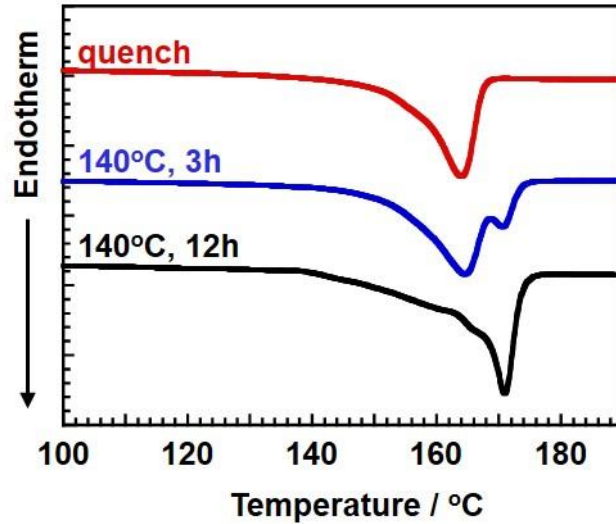


Figure 5.9. DSC thermograms of *iPP* films quenched, annealed at 140 °C for 3h and 12h.

Table 5.1. T_m , ΔH and χ_c of *iPP* films quenched, annealed at 140 °C for 3h and 12h

sample	T_m (°C)	ΔH (J/g)	χ_c (%)
quench	165.2	85.3	41.3
140 °C, 3h	164.9, 170.8	90.2	43.6
140 °C, 12h	170.1	96.5	46.7

Figure 5.9 および Table5.1 は、調製した *iPP* フィルムの DSC 曲線、融点(T_m)、融解エンタルピー(ΔH)および結晶化度(χ_c)である。急冷した *iPP* フィルムでは、165.2 °C に吸熱ピークが観測された。140 °C、12 時間で熱処理した *iPP* フィルムでは、170.1 °C に吸熱ピークが観測された。これらは、結晶化した *iPP* の融解に由来すると思われる。140 °C、3 時間で熱処理した *iPP* フィルムでは、164.9 および 170.8°C に吸熱ピークが観測され、これらの吸熱ピークの温度は、急冷および 140 °C、12 時間で熱処理した *iPP* フィルムの吸熱ピークの温度と一致した。吸熱ピークの面積から ΔH を算出し、 χ_c を計算した。なお、 χ_c は $\Delta H/\Delta H_c$ を用いて計算した。 ΔH_c は完全結晶の *iPP* の融解エンタルピーであり、206.75J/g であった。熱処理時間を長くすることで、 T_m は上昇し、 χ_c は増加した。これは、熱処理によりラメラ厚が増加したことによる。

Figure 5.10 および Table 5.2 は、調製した *i*PP フィルムの応力-ひずみ曲線、ヤング率、破断強度および破断ひずみである。熱処理時間を長くすることで、ヤング率は上昇し、破断ひずみは低下した。これは、結晶化度が高かったことと球晶の界面で破断しているためと考えられる。

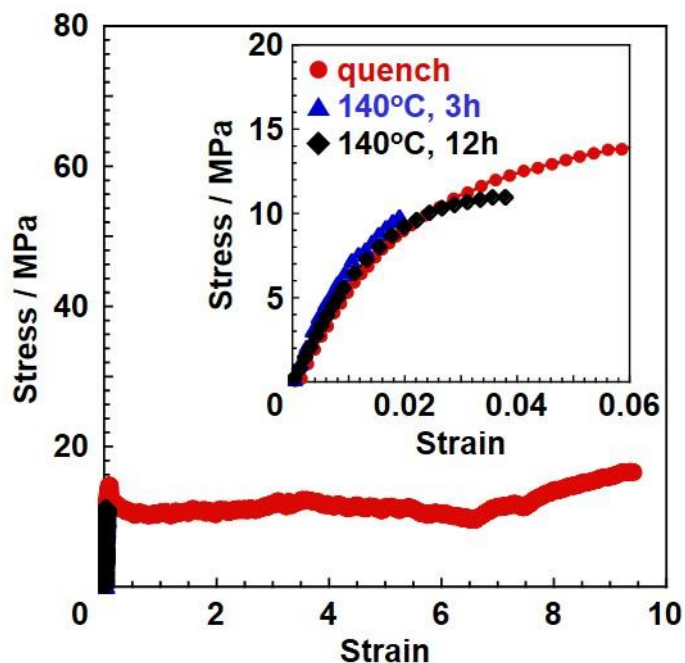


Figure 5.10. Stress-strain curves of *i*PP films quenched, annealed at 140 °C for 3h and 12h.

Table 5.2. Young's modulus, tensile strength and strain at break of *i*PP films quenched, annealed at 140 °C for 3h and 12h

sample	Young's modulus / MPa	Tensile strength / MPa	Strain at break / -
quench	601	16.5	9.36
140 °C, 3h	643	11.0	0.04
140 °C, 12h	721	9.8	0.02

5.3.2.2 *i*PP フィルムの局所粘弾性評価

Figure 5.11 (a)は、急冷した *i*PP フィルムに $f = 0.1$ Hz で周期的なひずみを印加した際の WAXD 像である。急冷した *i*PP フィルムの WAXD では、刺激を印加する前、円形だったパターンが、刺激の増減に伴い、刺激を印加した方向の垂直方向を長軸とする楕円パターンに変化し、その後、元の円形のパターンに戻った。140 °C で3時間および12時間熱処理した *i*PP フィルムにおいても同様の傾向であった。この変化を定量的に評価するために、刺激を印加した方向に1次元プロファイルをとった。

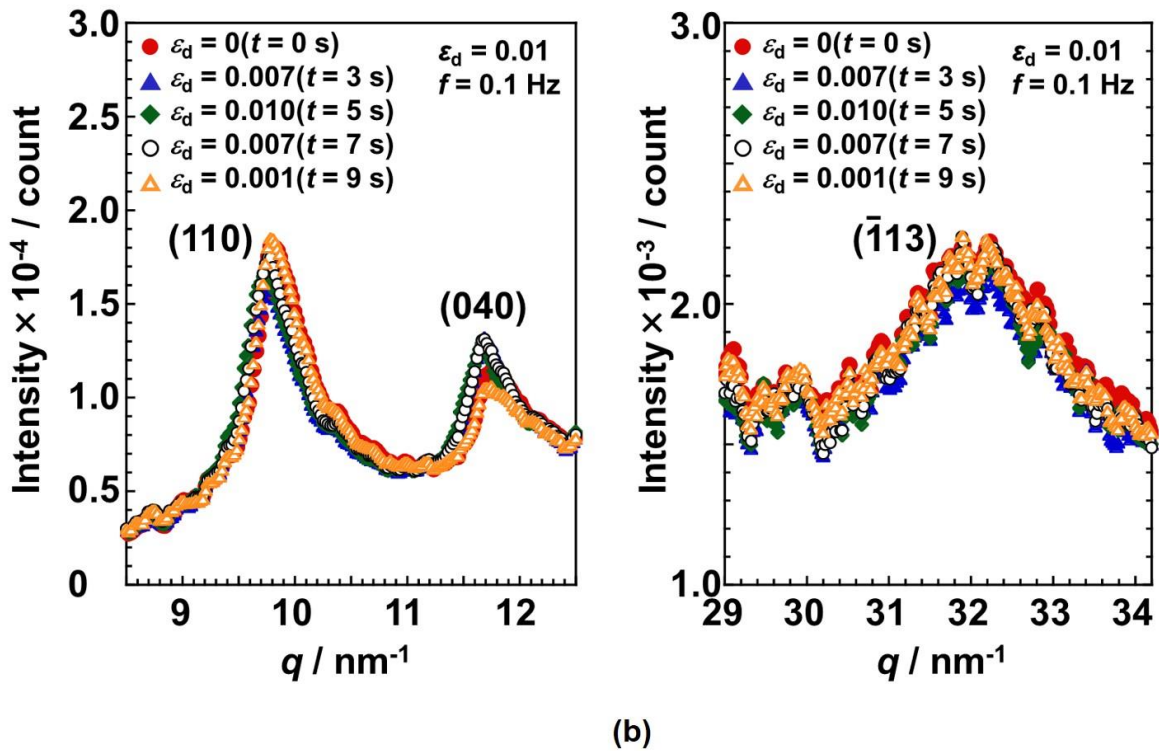
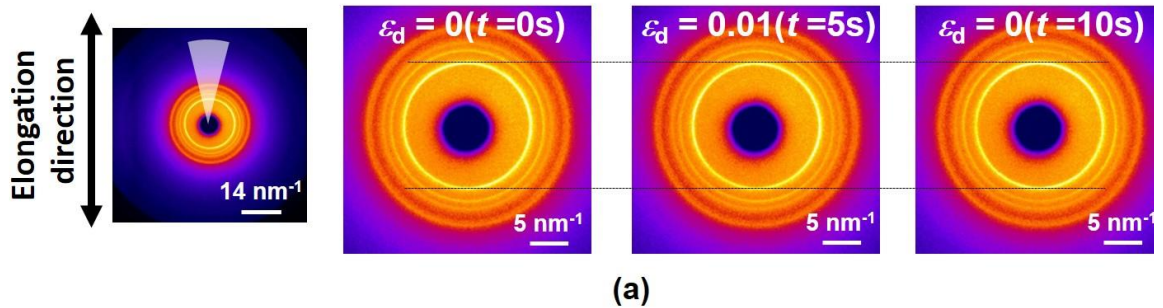


Figure 5.11. (a) WAXD images of quenched *i*PP films under imposed dynamic strain amplitude of 0.01 at 0.1 Hz.

作成し、(110)、(040)および $(\bar{1}13)$ 面の面間隔を評価した。Figure 5.11 (b)は、伸長方向の WAXD プロファイルである。得られた面間隔から式(6.5)を用いて、各結晶面の応答ひずみを算出した。

応答ひずみ

$$= \frac{\text{各時間における面間隔}(d_{hkl}(t)) - \text{未伸長時の面間隔}(d_{hkl}(0))}{\text{未伸長時の面間隔}(d_{hkl}(0))} \quad (6.5)$$

Figure 5.12 は、各 *i*PP フィルムの周期的なひずみ印加下の(110)、(040)および $(\bar{1}13)$ 面の面間隔の応答ひずみである。全ての結晶面において、印加した周期的なひずみに応じた正弦的な応答ひずみが観測された。最大伸長値における各結晶面の面間隔の応答ひずみは、印加ひずみよりも小さかった。これは、非晶部にひずみが吸収されたことに由来するとえられる。また、 $(\bar{1}13)$ 面の応答ひずみは(110)および(040)面のそれよりも小さかった。140 °C で 12 時間熱処理した *i*PP フィルムにおいて、球晶内の(110)および(040)面の応答ひずみは、球晶外の応答ひずみと比較して小さか

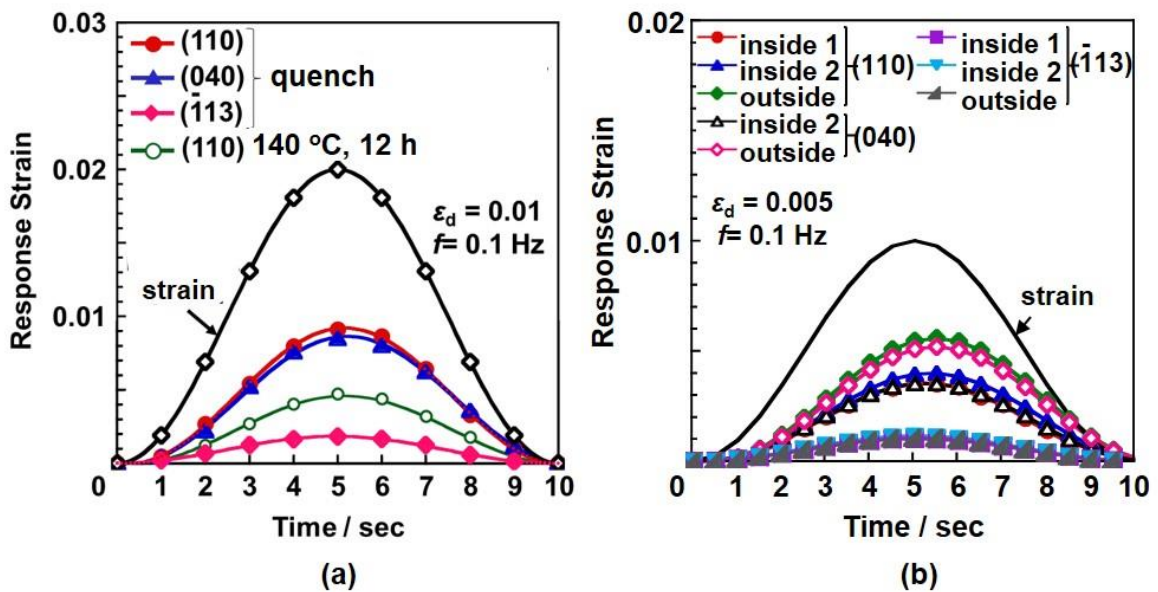


Figure 5.12. Time dependence of response strain of *i*PP films (a) quenched, annealed at 140 °C for 12h and (b) 3h.

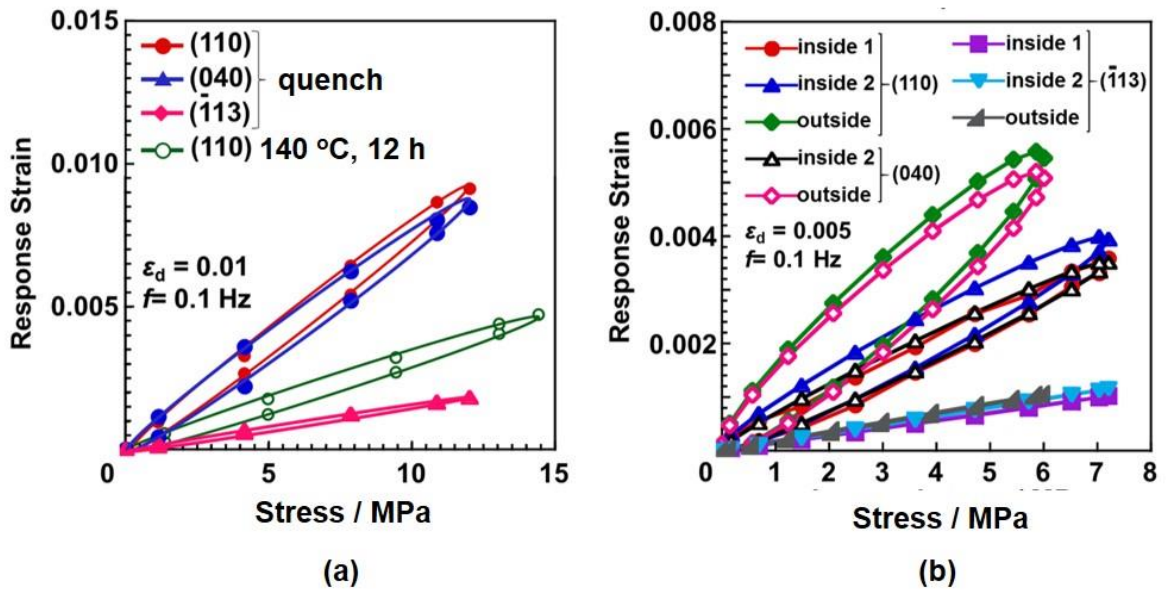
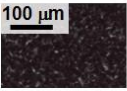
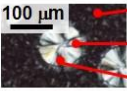

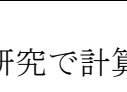
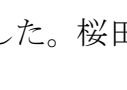


Figure 5.13. Lissajous figure of *iPP* films (a) quenched, annealed at 140 °C for 12h and (b) 3h.

った。これらの格子の応答ひずみの違いを定量的に評価するために、WAXD 測定より得られた各結晶面の応答ひずみを印加応力に対してプロットすることで、リサーチ図形を作成した。Figure 5.13 は、各結晶面におけるリサーチ図形である。式(6.2)を用いて、リサーチ図形より E' および E'' を算出した。

Table 5.3 は、動的粘弾性試験より得られた E' (E'_{vibron})、周期的なひずみ印加下での WAXD 測定により得られた局所 E' である。各結晶面の局所 E' は、 E'_{vibron} と比較して高かった。これは、 E'_{vibron} は結晶の弾性率よりも十分に低い非晶部の弾性率と結晶部の弾性率の両方に影響するためと考えられる。140 °C で熱処理した inside-1 と inside-2 の局所 E' は、同程度の値であった。これから、親ラメラの弾性率と娘ラメラの弾性率は同程度であると考えられる。 $E'_{(\bar{1}13)}$ 値は、 $E'_{(110)}$ および $E'_{(040)}$ 値よりも高い値を示した。この結果は、 $(\bar{1}13)$ 面の変形は、主鎖の結合角の変化に起因するのに対して、 (040) および (110) 面の変形は、ファンデルスワールズ間距離の変化に起因することに由来すると考えられる。桜田、中前らによって、配向した *iPP* フィルムの (110) 、 (040) および $(\bar{1}13)$ 面の結晶弾性率を評価しており、それぞれ 3.1、2.8 および 33.3 GPa 程度であることを報告している。 E' と Young 率は、相関があり、

Table 5.3. Local viscoelastic of *iPP* films quenched, annealed at 140 °C for 3h and 12h

Sample	Local E' /GPa			Local E'' /GPa			bulk E' /GPa	bulk E'' /GPa
	(110)	(040)	($\bar{1}13$)	(110)	(040)	($\bar{1}13$)		
	1.3	1.3	6.6	0.2	0.2	0.1	0.8	0.8
	1.0	1.1	5.7	0.3	0.5	0.2		
	2.0	-	6.2	0.4	-	0.2	1.0	1.0
	1.8	2.0	6.2	0.3	0.3	0.2		
	3.0	-	-	0.3	-	-	2.6	2.6

本研究で計算した E' は、桜田、中前らによって算出された結晶弾性率より低い値を示した。桜田、中前らの *iPP* フィルムは、配向試料であるのに対して、本研究で調製した *iPP* フィルム全体は、伸長方向に色々な結晶面が向いていることと、結晶化度が低いことにより、桜田、中前らによって報告されている結晶弾性率よりも低い値を示したと考えられる。 E'_{outside} 値は、 E'_{inside} 値よりも低かった。一方、 E''_{outside} 値は、 E''_{inside} 値と同等の値を示した。これは、球晶内の結晶領域の分子軸はよりパッキングされていることに由来すると考えられる。

5.4 結論

1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE および種々の熱処理条件で調製した *i*PP 膜に周期的な応力を印加している過程で放射光 SAXS/WAXD 測定を行うことによって、動的粘弾性関数を算出した。PUE において、ドメインが網目状に発達している 1,4-H₆XDI を用いた PUE は、MDI を用いた PUE と比較して測定周波数領域において、 E'' 値が高い値を示した。*i*PP 膜において、分子軸にほぼ垂直な結晶面は、分子軸に平行な結晶面と比較して、高い E' 値を示した。また、球晶内の E' 値は、球晶外と比較して高い値を示した。これまで、X 線はしばしば構造解析として用いられてきたが、X 線を力学物性評価法として応用することで、高分子固体のバルクと局所領域の力学物性の関係性を明らかにした。

5.5 参考文献

- 5-1) R. S. Stein, *Polym. J.*, **17**, 289 (1985).
- 5-2) G. L. Wilkes, *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, **10**, 149 (1974).
- 5-3) R. Gotoh, T. Takenaka, N. Hayama, *Koll. Z. Z. Polym.*, **205**, 18 (1965).
- 5-4) D. G. LeGrand, *J. Polym. Sci. Part A*, **3**, 301 (1965).
- 5-5) S. Nomura, M. Nakamichi, M. Morikawa, M. Kurokawa, T. Soen, *Rep. Prog. Polym. Phys.*, **26**, 495 (1983).
- 5-6) I. Noda, A. E. Dowrey, C. Marcott, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, **21**, 99 (1983).
- 5-7) T. Hashimoto, R. E. Prudhomme, D. A. Keedy, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **11**, 693 (1973).
- 5-8) T. Hashimoto, R. E. Prudhomme, D. A. Keedy, R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **11**, 709 (1973).
- 5-9) E. F. Gurne, L. T. Patterson, R. D. Andrews, *J. Appl. Phys.*, **26**, 1106 (1955).
- 5-10) S. Onogi, D. A. Keedy, R. S. Stein, *J. Polym. Sci.*, **50**, 15 (1961).
- 5-11) T. Kyu, N. Yasuda, M. Tabushi, S. Nomura, H. Kawai, *Polym. J.*, **7**, 108 (1975).
- 5-12) T. Ito, T. Oda, H. Kawai, T. Kawaguchi, D. A. Keedy, R. S. Stein, *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 1847 (1968).
- 5-13) H. Kawai, T. Ito, D. A. Keedy, R. S. Strain, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **2**, 1075 (1964).
- 5-14) T. Ito, T. Oda, H. Kawai, T. Kawaguchi, D. A. Keedy, R. S. Strain, *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 1847 (1968).
- 5-15) T. Hashimoto, S. Suehiro, M. Shibayama, K. Saijo, H. Kawai, *Polym. J.*, **13**, 501 (1981).
- 5-16) S. Suehiro, T. Yamada, H. Inagaki, H. Kawai, *Polym. J.*, **10**, 315 (1978).
- 5-17) T. Oda, R. S. Strein, *J. Polym. Sci. Part B*, **9**, 534 (1971).

- 5-18) K. Fujita, S. Suhehiro, S. Nomura, H. Kawai, *Polym. J.*, **14**, 545 (1982).
- 5-19) K. Fujita, H. Niwa, S. Nomura, H. Kawai, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **21**, 1713 (1983).
- 5-20) K. Fujita, M. Daio, R. Okumura, S. Suhehiro, S. Nomura, H. Kawai, *Polym. J.*, **15**, 449 (1983).
- 5-21) S. Nozaki, S. Masuda, K. Kamitani, K. Kojio, A. Takahara, G. Kuwamura, D. Hasegawa, K. Moorthi, K. Mita, S. Yamasaki, *Macromolecules*, **50**, 1008 (2017).
- 5-22) G. Natta, P. Corradini, *Nuovo Cimento. Suppl.*, **15**, 40 (1960).

第 6 章

総括

6 総括

本論文は、放射光 X 線を用いて、高分子固体の種々の力学変形下における階層構造変化に関する研究結果をまとめたものである。以下にその成果を総括する。

第 2 章では、2 級水酸基を有するエステル系ポリオールである PEHA を用いて PUE を合成し、その PUE の階層構造を FT-IR、DSC および放射光 SAXS 測定により、力学物性を動的粘弾性測定および引張試験に基づいて評価した。2 級水酸基を有するエステル系ポリオールを用いた PUE は、1 級水酸基のみを有するエステル系ポリオールを用いた PUE と比較して、プレポリマーを合成する際に未反応の水酸基が多く残存した。それによって、PUE 中でダングリング鎖が存在し、ネットワーク構造の形成が不完全であり、相分離度は低下した。その結果、より柔軟な PUE を創製することが可能であることを見出した。

第 3 章では、対称構造を有する脂環族ジイソシアネートである 1,4-H₆XDI を用いて PUE を合成し、その階層構造を FT-IR、DSC、放射光 SAXS/WAXD 測定および AFM 観察により、力学物性を動的粘弾性測定および引張試験に基づいて評価した。1,4-H₆XDI を用いることで、従来用いられている対称構造を有する芳香族イソシアネートである MDI の PUE よりもハードセグメント鎖同士が強固な水素結合を介して結晶化し、相分離度が高くなり、結果として優れた物性を有する PUE を創製することが可能であることを見出した。

第 4 章では、第 3 章で調製した 1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE の伸長過程の階層構造変化におよぼす影響を放射光 SAXS/WAXD 同時測定に基づいて評価した。1,4-H₆XDI を用いた PUE は、MDI を用いた PUE とは異なり、伸長に伴い、ハードセグメントドメイン同士が凝集し、高ひずみ側でドメインの破壊が生じることを明らかにした。しかしながら、1,4-H₆XDI を用いた PUE は、化学架橋を導入することで、物理架橋を担うハードセグメントドメインが適度に分断され、伸長に伴う

ドメインの破壊は起こりにくいことを明らかにした。また、化学架橋によって、ソフトセグメント鎖の自由度が抑制されることで、物理架橋のみの 1,4-H₆XDI を用いた PUE と比較して、応力-ひずみ曲線において、ひずみの増加に伴い応力が立ち上がるということが明らかになった。また、MDI は 1,4-H₆XDI よりも凝集しにくいいため、伸長に伴い、ハードセグメント鎖の組み換えが起こりにくいことを明らかにした。

第 5 章では、1,4-H₆XDI および MDI を用いた PUE および種々の熱処理で調製した *i*PP フィルムに周期的な応力印加過程で、放射光 X 線散乱/回折測定を行った。周期的な応力印加過程での PUE のマイクロ相分離構造のハードセグメントドメイン間の変化および *i*PP フィルムの結晶格子の変化から応答ひずみを算出し、粘弾性関数を評価する手法を確立した。PUE において、1,4-H₆XDI を用いた PUE は、ドメインが網目状に発達していることで、測定周波数領域における E'' 値が MDI を用いた PUE と比較して高い値を示した。*i*PP フィルムにおいて、マイクロビーム X 線を用いることで、結晶性高分子の球晶内外および各結晶面の粘弾性関数を算出した。球晶内の E' 値は、球晶外と比較して高く、分子軸にほぼ垂直な結晶面は、分子軸に平行な結晶面と比較して、高い E' 値を示すことを明らかにした。

最後に本研究が、高分子材料の物性を改質する上での知見、さらには、放射光 X 線科学の新学術領域の開拓の布石となることを切に願う。

謝辞

本論文は、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 高原 淳 教授の懇切丁寧なご指導のもとに作成したものであり、常日頃より多くのご意見、ご鞭撻を賜りました事に心より感謝申し上げる次第であります。

本論文の執筆にあたり、有益なご指示、ご助言を頂きました、九州大学 稲盛フロンティア研究センター 先端エレクトロニクス材料研究部門 安田琢磨 教授、九州大学大学院 工学研究院 応用化学部門 田中敬二 教授に心より感謝申し上げます。

本研究に関して終始手厚いご指導を賜りました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 小椎尾 謙 准教授に心より感謝申し上げます。

本研究に関して懇切丁寧なご指導、討論をして頂きました、九州大学 先導物質化学研究所 分子集積化学部門 檜垣勇次 助教、平井智康 助教、大石智之 特任助教 (現 成蹊大学 理工学部 物質生命理工学科 助教)、向井 理 特任助教に心より感謝申し上げます。

学部4年生、修士1年生の時にご指導いただき、研究の基礎を教えていただきました、長崎大学大学院 工学研究科 化学・物質工学コース 吉永耕二 教授 (現同大学を退職、九州工業大学名誉教授)、本九町 卓 助教に心より感謝申し上げます。

研究遂行にあたり、FORTIMO1,4-H₆XDI を提供して下さり、討論をして頂きました三井化学株式会社 山崎 聡 博士を始めとする三井化学株式会社の関係者の皆様に深く感謝致します。

SPring-8 での X 線散乱/回折測定および構造解析を進めるにあたりご協力いただきました、(独) 高輝度光科学研究センター 増永啓康 博士、加部泰三 博士、青山光輝 博士、(独) 理化学研究所 可視化物質科学研究グループ 星野大樹 博士、藤波 想 博士、仲谷友孝 博士、三井化学株式会社 三田一樹 博士、Krzysztof Moorthi

博士に深く感謝いたします。

研究遂行にあたりご協力いただきました、宮本愛子 テクニカルスタッフ、石橋章子 テクニカルスタッフ、檜垣圭子 テクニカルスタッフ、水田 真由美 テクニカルスタッフ、御手洗 亜紀子 テクニカルスタッフに深く感謝いたします。研究活動に際し便宜を図って下さいました、九州大学大学院 工学府 応用化学部門機能コース 事務職員、九州大学先導物質化学研究所 事務職員の皆様に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり、数々のご助言、ご協力を頂きました、神谷和孝 博士、横町和俊 修士、鄭 周愛 博士、Ya-ting Hsieh 博士、能島士貴 博士、石熊祐子 修士、小松拓也 修士、中村将章 修士、永野千草 修士、Chao-Hung Cheng 学士、増田汐里 学士、深田健斗 学士、互いに切磋琢磨し研究活動を進めてきました、赤嶺経太 修士、小野仁美 修士、椋山博文 修士、波多江 薫 修士を始めとする高原研究室の職員、卒業生、在学生、石井裕子 修士、加地 恵 修士、古長谷 淳 学士、前田大洋 学士、山田悠太 修士、米澤敦史 修士を始めとする長崎大学 高分子材料学研究室(旧吉永研究室)の職員、卒業生の皆様に深く感謝いたします。

本研究は、革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)および平成 28 年度エネルギー研究教育機構 若手研究者・博士課程学生支援プログラムの支援を受けて行われました。ご支援に深く感謝いたします。

最後に、有意義な学生生活を送るに際し、様々な面でご支援を頂きました父 野崎武富、母 野崎 美代子、姉 野崎智美に心から感謝いたします。

平成 30 年 1 月

野崎 修平