

# 研究助成 研究成果報告書

平成 27 年 9 月 28 日

公益財団法人 江野科学振興財団  
理事長 江野 眞一郎 殿

貴財団より助成のありました研究の成果について、下記のとおり報告します。

申請者名

大坂 昇 印

記

## 1. 研究課題名

和 文

小角 X 線散乱法を用いた熱可塑性ポリウレタンのミクロ相分離構造の定量化と力学物性との関係解明

英 文

Relationship between micro-phase structure and mechanical properties of thermoplastic polyurethane studied by SAXS.

## 2. 申請者名(代表研究者)

氏 名 大坂 昇	ローマ字表記 Osaka Noboru
所属大学・機関名 岡山理科大学	英訳表記 Okayama University of Science
学部・部課名 理学部化学科	英訳表記 Faculty of Science, Department of Chemistry
役職名 講師	英訳表記 lecturer

## 3. 共同研究者 (下段 英訳表記)

氏 名	所属機関名・学部名・役職
(氏 名) 斎藤 拓	東京農工大学大学院工学府・産業技術専攻・教授
(英訳表記) Saito Hiromu	(英訳表記) Tokyo University of Agriculture and Technology・Department of Industrial Technology and Innovation・Professor
(氏 名) 村山 智	東ソー株式会社・ウレタン研究所・主席研究員
(英訳表記) Murayama Satoshi	(英訳表記) Tosoh Corporation・Polyurethane research laboratory・Principal researcher
(氏 名) 柳原 友	東ソー株式会社・ウレタン研究所・研究員
(英訳表記) Yanagihara Yu	(英訳表記) Tosoh Corporation・Polyurethane research laboratory・researcher
(氏 名)	
(英訳表記)	(英訳表記)

#### 4.英文抄録（300 語以内）

Relationship between elastic modulus and microphase-separated structure of a melt-quenched TPU with no clear crystallinity was discussed as a function of annealing temperature ( $T_a$ ) on the basis of detailed structural parameters obtained by SAXS fitting with the sum of the ellipsoidal form factor multiplied by the Percus-Yevick equation and the Debye-Bueche equation. Interestingly, while volume fraction of HS-rich domain increased with increasing  $T_a$ , elastic modulus of the annealed TPU monotonically decreased. The electron density difference between the HS-rich domain and the SS-rich matrix obtained from the SAXS invariant was decreased with increasing  $T_a$ . This result suggests that segmental mixing between HS and SS occurs in the HS-rich domain. The structural changes of the TPU such as increase in  $d$ -spacing and decrease in  $N_{HS}$  decreased glass transition temperature ( $T_g$ ) of the SS-rich matrix. However, the corrected storage modulus by horizontal shift by  $\Delta T_g$  suggests that the decrease in  $T_g$  slightly affects the elastic modulus of the annealed TPU. Therefore, the decrease in the elastic modulus of the annealed TPU was attributed to the softening of the HS-rich domain by incorporating SS into the domain. This result was further confirmed by estimating the modulus of the HS-rich domain with a micromechanical approach with parallel model using structural parameters obtained via the SAXS fits. The modulus of the HS-rich domain was found to be much larger than that of the SS-rich matrix and softening of the HS-rich domain dominantly decreased the modulus of the annealed TPU.

#### 5.研究目的

熱可塑性ポリウレタン(TPU)はハードセグメント(HS)とソフトセグメント(SS)からなるマルチブロック共重合体である。TPU 内部において HS と SS はマイクロ相分離を起こし、HS は結晶性のドメインを、SS は非晶性のマトリクスを形成する。この HS からなるドメインが物理的な架橋点として働くことで、TPU は優れた力学物性を発現すると考えられている。しかし、通常の TPU では、HS と SS からなるマイクロ相分離構造に加えて、HS からなる結晶の高次構造が力学物性に複雑に寄与するため、TPU のマイクロ相分離構造と力学物性の詳細な関係は未だ解明されていない。

そこで本研究では、HS 分率の低い TPU を用いることで明確な結晶構造を持たない TPU を作製し、マイクロ相分離構造のみに着目して、TPU の構造と力学物性との関係解明を行った。特に、我々が近年行った TPU の応力-歪み実験の結果から、TPU のヤング率は熱処理温度が上昇するに従い減少する、という非常に興味深い結果が得られていた。また、我々がこれまでに行った先行研究 (*Polymer* (2013) ・ vol.54 ・ 2183-2189.) から、TPU はマルチブロック共重合体であるために、熱処理により連続的にマイクロ相分離構造を変化させ、その構造の変化を小角 X 線散乱 (SAXS) 法を用いて定量的に評価することができた。

以上により、本研究助成の援助を受け、熱処理温度に依存した TPU の力学物性と SAXS より求めたマイクロ相分離の構造パラメータとの関係を定量的に明らかにすることを試みた。

## 6.研究内容及び成果の本文

別紙に 6000 字程度で作成添付してください。(図や数式がある場合は 10 個程度にしてください)

## 7.今後の研究の見通し

従来、TPU を熱処理することでヤング率がどのように変化するかについては明確な答えはなかった。本研究では HS 分率の小さい TPU と急冷による試料作製を用いて熱処理による結晶化を防ぐことで、相混合の進展はドメインの体積分率を増加させるにも関わらずヤング率を減少させる働きを示すことを明らかにした。また、この起源が相混合に伴うドメインのヤング率の減少によることを詳細な構造解析を用いて明らかにすることができた。今後は、HS 分率の大きい系、または、試料作製に急冷を用いない系において結晶化の影響を定量的に評価するため、構造モデルのさらなる精密化が必要となる。また、本研究では低歪み領域でのヤング率の変化の解明に終始したが、高歪み領域における応力-歪み曲線の違いを理解するために、放射光を用いたその場 SAXS 測定を行い、配向構造を考慮した定量的な構造解析を行う必要がある。

## 8.本助成金による主な発表論文、著書名

なし

[注 1] 本報告書は、研究終了後 3 ヶ月以内に必ず提出してください。

[注 2] (お願い)印刷物の郵送と電子媒体の添付ご提供をお願いします。インターネットメールでの送付を歓迎します。〈E-Mail: enozaidan@kokoku-intech.com〉

[注 3] この報告書を当財団の事業報告書及び当財団のホームページに掲載することがありますので、予めご了承ください。

※当財団へのご意見・ご要望がございましたら、下記へご記入ください。  
お寄せいただいたご意見・ご要望は今後の参考にさせていただきます。

アンケートへのご協力ありがとうございました。

以上