

6. 研究内容及び成果の本文

熱処理温度に依存した弾性率の変化の解明

図 1(a)に、熱処理温度に依存した TPU の応力-歪み曲線を示す。ダンベル試験片を用いて、常温にて 300 mm/min で延伸した。高温にて十分に熔融させた後に氷水で急冷して作製した試料 (MQ: Melt-quenched) は最も弱い応力の値を示した。一方、MQ を熱処理した試料は、MQ と比べて応力が大きく増加していることが分かる。低歪み領域での応力-歪み曲線に注目すると、25 °C で熱処理した試料 (T_a25) が最も大きい応力とヤング率を示し、熱処理温度が高くなる程ヤング率と応力が低下していくことが分かる。

従来、TPU の熱処理温度に依存したヤング率の変化に関しては多くの研究報告例がある。しかし、熱処理により TPU のヤング率は増加する (R. A. Nallicheri, et al., 23, 1005 (1990))、または減少する (C. Prisacariu, et al., 44, 5407 (2003)) ことが報告されており、統一した見解はなされていない。我々は HS 分率が比較的小さい試料 (43 wt%) を用いているため、熱処理による結晶の形成を無視することができ、熱処理によるマイクロ相分離構造の変化とヤング率の変化を 1 対 1 で対応させている。そのため上記の結果は、熱処理による結晶化度の増加が支配的な場合にはヤング率が増加し、マイクロ相分離構造の変化のみが起きている場合にはヤング率が減少することを示唆している。ヤング率は延伸前の TPU の構造に支配されるため、熱処理によるマイクロ相分離構造の詳細を小角 X 線散乱 (SAXS:

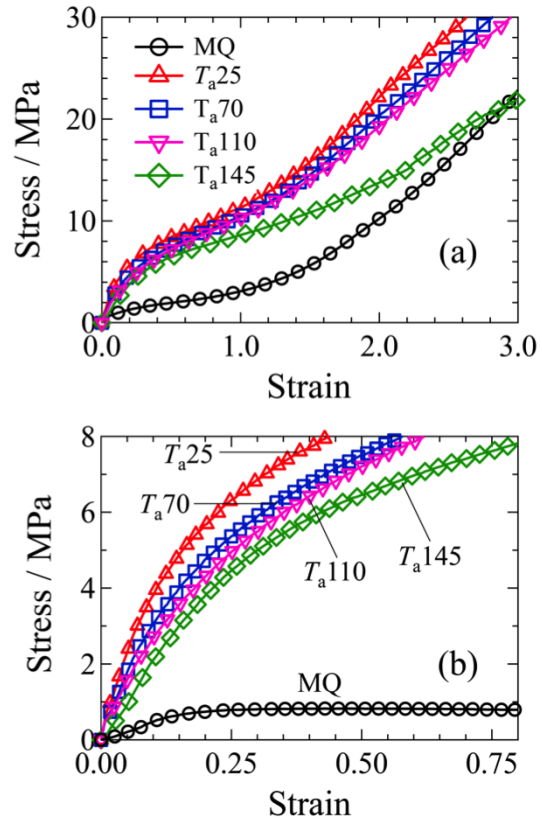


図 1: (a) 熱処理温度に依存した TPU の応力-歪み曲線。(b) 歪み 0-0.80 の低歪み領域。 T_aXX は熱処理した試料であり、XX は熱処理温度に対応する。

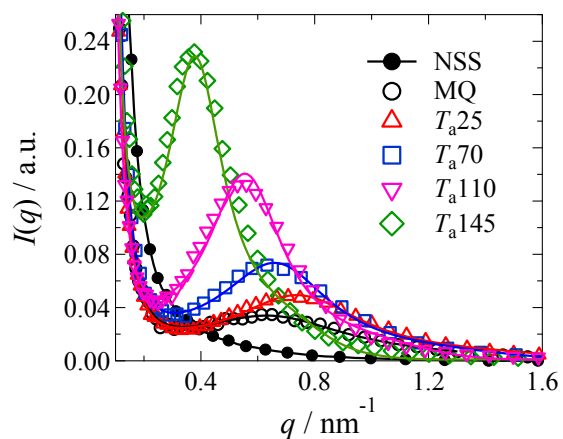


図 2: 熱処理温度に依存した TPU の SAXS 曲線。実線は回転楕円体モデルと Percus-Yevick 理論を用いたフィッティング曲線。

Small-angle X-ray scattering) を用いて調べた。

図 2 に、熱処理温度に依存した TPU の SAXS 曲線を示す。比較のために、SS のみからなる試料 (NSS) の SAXS 結果も示す。NSS は低波数側で強度が立ち上がるのみで、マイクロ相分離構造に由来する散乱ピークを示さない。しかし、HS を含有する TPU はマイクロ相分離構造に由来する散乱ピークを示した。MQ では散乱ピークの強度は弱い、熱処理を行うことで強度が上昇していく。本研究で用いた TPU は HS 分率が比較的小さく

(43 wt%)、また急冷を行っているため、広角 X 線回折により結晶の形成が観測されないことが確認されている (詳細は我々の先行研究を参照: *Polymer*, **54**, 2183-2189 (2013))。そのため、TPU 内にはマイクロ相分離構造のみが形成している。また、マイクロ相分離構造は HS ドメインが分散構造になっていることを先行研究において原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて明らかにしている。そこで、マイクロ相分離構造の構造パラメータを定量化するために、SAXS 曲線へのフィッティングによるモデル解析を行った。用いたモデルは、ドメイン構造に回転楕円体、ドメイン間の相互作用に Percus-Yevick 型の剛体球ポテンシャルを仮定したものである (M. Shibayama, et al., *J. Chem. Phys.* 127 (14) (2007) 144507.)。解析の詳細は我々の先行論文を参照されたい。この構造モデルを用いたフィッティング曲線は実験データを上手く再現することから、上記モデルによるフィッティングは十分な妥当性を有すると考えられる。

SAXS 曲線へのモデルフィッティングから得られた TPU の構造パラメータの内、HS ドメインの体積分率(ϕ_V)に依存したヤング率 (E) の変化を図 3 に示す。MQ と比べて T_{a25} のヤング率は大きく増加するが、この変化は

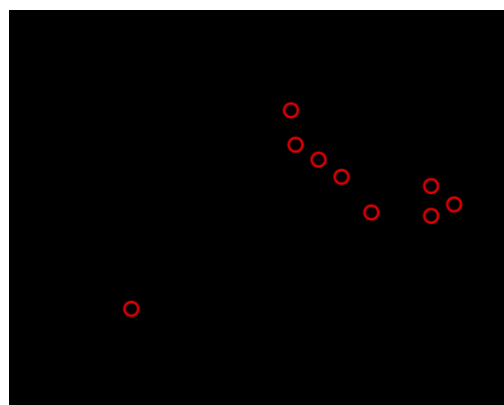


図 3 : HS ドメインの体積分率に依存した TPU のヤング率。

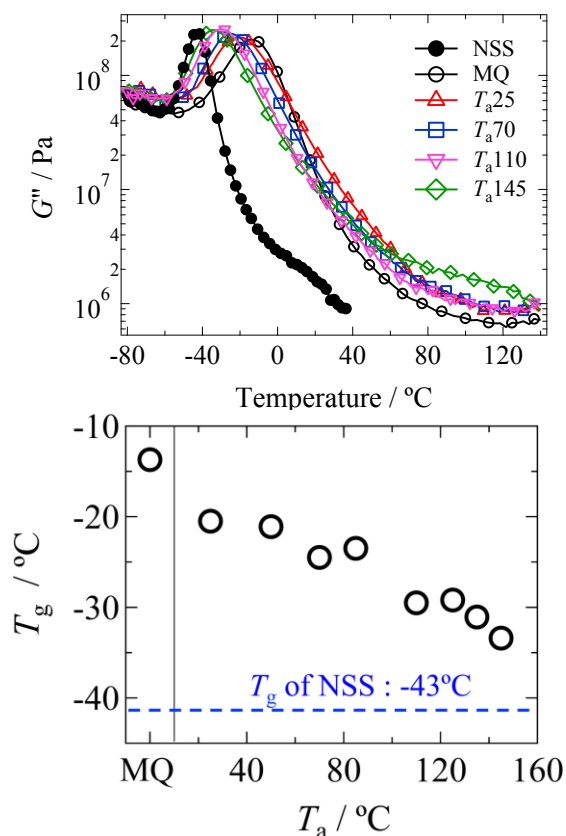


図 4 : (上) 熱処理した TPU の、温度に依存した損失弾性率の変化。(下) 熱処理温度に依存したマトリクスガラス転移温度。

弾性率の大きい HS ドメインの体積分率が熱処理により増加することから説明できる。しかし、さらに熱処理を行っていくと、 ϕ_Y が増加するにも関わらず、ヤング率は減少するという非常に興味深い結果を得ることができた。本研究では HS の結晶の寄与はほとんど無視できるが、HS のガラス転移温度 (T_g) は 100 °C 前後であり、SS が主成分のマトリクスと比べて HS ドメインは十分に大きい弾性率をもつ。しかし、十分に高い弾性率をもつ HS ドメインの体積分率が增加するにも関わらず TPU のヤング率が減少した。この得意な結果を理解するために動的粘弾性、及び SAXS より得られた構造パラメータを用いた詳細な解析を行った。

まずは、動的粘弾性を用いてマトリクスの T_g の寄与を評価した。図 4 (上) に熱処理した各 TPU の損失弾性率の温度依存性を示す。-30°C 近傍に明瞭な損失ピークが観測されることから、このピーク温度をマトリクスの T_g と決定した。熱処理温度に依存した T_g の変化を

図 4 (下) に示す。興味深いことに、マトリクスの T_g は熱処理温度が上昇するほど低下した。後述するように、SAXS 結果から熱処理温度が上昇するほど TPU 中の HS と SS は混合していくことが分かる。このため、 T_g の高い HS と混合することでマトリクスの T_g は低下するはずである。しかし、我々の先行研究から、熱処理温度が上昇するにつれ HS ドメインの数は減少し、HS ドメイン間の距離は増加することが明らかにされている。一方、マトリクス中の高分子鎖はドメインに連結されている。そのため、HS ドメイン間の距離が増加するほどに、HS ドメイン間に連結された高分子鎖の運動性は増加する。このために、熱処理温度が高くなるほどマトリクスの T_g は低下したと考えられる。このように両端の束縛された高分子鎖の運動性が T_g に与える影響は、架橋点間分子量を変化させた系においても報告されている (T. Sasaki, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 44, 1958 (2006))。

次に、動的粘弾性から求めた貯蔵弾性率 (図 5 (a)) を用いて、弾性率への T_g の寄与を評価した。引張試験の測定温度とほぼ等しい 25 °C における各熱処理試料の貯蔵弾性率を図 5 (b) に示す。貯蔵弾性率はヤング率と密接に関連していることから、やはり貯蔵弾性率

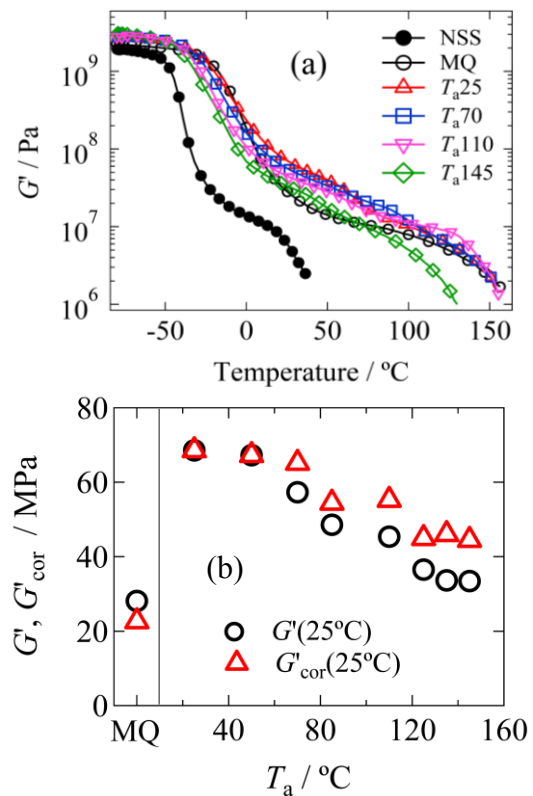


図 5 : (a) 熱処理した TPU の、温度に依存した貯蔵弾性率の変化。(b) 25 °C における貯蔵弾性率と、マトリクスの T_g の寄与を補正した 25 °C における貯蔵弾性率の熱処理温度依存性。

においても熱処理温度の上昇とともに貯蔵弾性率は減少することが分かる。この減少が T_g の低下によるものかどうかを評価するために、 T_{a25} の T_g を基準にし、熱処理した各 TPU の T_g との差だけ貯蔵弾性率をシフトさせた。これにより、 T_g の影響を無くした貯蔵弾性率 (G'_{cor}) の熱処理温度依存性を評価できる。その結果、 T_g の影響を無くしても熱処理温度が上昇すると G'_{cor} が減少することが明らかにされた。そのため、熱処理による弾性率の減少を理解するために、SAXS から求めた構造パラメータのより詳細な解析を行った。

マイクロ相分離構造の変化に伴う TPU 内の密度差の変化を評価するため、ここでは SAXS から求まるドメインとマトリクスとの電子密度差に着目した。まず、SAXS 曲線から以下の式を用いて積分強度 (Q) を求める。

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 \cdot I(q) dq \quad (1)$$

さらに、 Q は以下の式によりドメインとマトリクスとの電子差密度 ($\Delta\rho$)、ドメインの体積分率 (ϕ) と関係づけられる。

$$Q \sim (\Delta\rho)^2 \cdot \phi(1 - \phi) \quad (2)$$

ここでは、 ϕ にフィッティング解析より求めた ϕ_{PY} を用いると

$$\Delta\rho^2 \sim \frac{Q}{\phi_{PY} (1 - \phi_{PY})} \quad (3)$$

から $\Delta\rho^2$ の変化を求めることができる。図 6 に熱処理温度に依存した $\Delta\rho^2$ の変化を示す。MQ を 25 °C で熱処理すると、不十分だったマイクロ相分離が進展してマトリクスとドメインとの密度差が大きくなり $\Delta\rho^2$ が大きくなる。一方、さらに高温で熱処理すると $\Delta\rho^2$ は減少することが分かる。これは、ドメインとマトリクスの主成分である HS と SS が、相混合により相互に混ざり合うことでドメインとマトリクスの電子密度の差が低下したためだと考えられる。この結果から、主に HS からなる硬いドメインに柔軟な SS が入り込むことでドメインの弾性率が減少したと考えられる。以上により、ドメインの体積分率が増加したにも関わらず TPU のヤング率が減少するという特異な結果は、熱処理により HS と SS との相混合が起こりドメインの弾性率が低下したことに起因すると考えられる。

ドメインとマトリクスの弾性率の導出

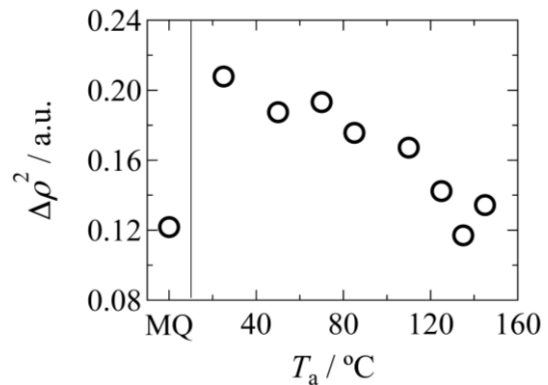


図 6：熱処理温度に依存した電子密度差の変化。

熱処理温度に依存した特異な弾性率の変化を、SAXS を用いた詳細な構造解析から明らかにすることができた。ここではさらに解析を進めて、ドメインとマトリクスの弾性率の評価を試みる。

これまでに TPU の延伸挙動に関しては多くの研究報告がなされており、低歪み領域においては TPU は Affine 変形をすることが知られている (P. R. Laity, et al., *Macromol. Mater. Eng.* 2006, **291**, 301)。そこで、本研究においても TPU の Affine 変形を仮定し、TPU の貯蔵弾性率 G' を以下の

parallel model を用いてドメインの貯蔵弾性率 G'_{HS} とマトリクスの貯蔵弾性率 G'_{SS} とに分離する。

$$G' = \phi G'_{HS} + (1-\phi) \cdot G'_{SS} \quad (4)$$

フィッティングから求めた ϕ_{PY} は有効的な体積分率であるため、フィッティングから求まる他の構造パラメータ、回転楕円体の長軸 (A)、回転楕円体の短軸 (B)、剛体球の排除体積 (R_{PY}) を用いて、実際の体積分率 (ϕ) を以下の式から求める。

$$\phi = \phi_{PY} \cdot (A \cdot B^2 / R_{PY}^3) \quad (5)$$

さらに図 5 (a) より、NSS の貯蔵弾性率は 25 °C において、TPU の貯蔵弾性率よりも十分に小さい。そこで、 G'_{SS} は 25 °C での値 5.7 MPa を固定して用いた。式 (4) より求めたドメインの弾性率 G'_{HS} の熱処理温度依存性を図 7 に示す。 G'_{SS} の値よりも二桁以上大きい値を示し、 G' と同様に熱処理温度が上がる程に G'_{HS} は減少する傾向を示した。140 °C 近傍では G'_{HS} は上昇する傾向を示すが、これはドメインの異方性が顕著になることで、Percus-Yevick 式を用いたモデル解析の適用限界を示していると現在では考えている。 $\Delta\rho^2$ を用いた議論から、熱処理温度の上昇による G' の低下は、相混合の進展によるドメインの弾性率の減少に由来すると考察した。Affine 変形の仮定を基にした力学、及びモデル解析の結果からも、熱処理温度の上昇による G' の低下は、非常に大きな値を有し、TPU の弾性率を決定づけるドメインの弾性率 G'_{HS} が低下したことに由来すると考えられる。

動的粘弾性から求めた NSS の貯蔵弾性率を用いて(4)式から G'_{HS} を求めたが、構造パラメータのみを用いて

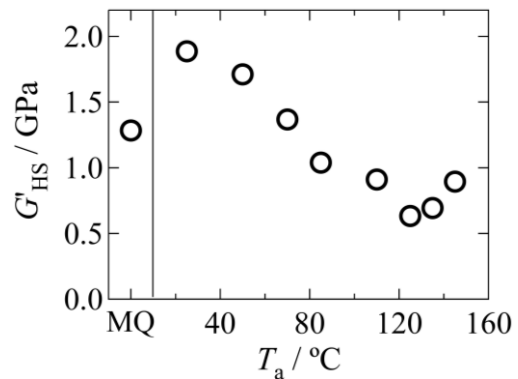
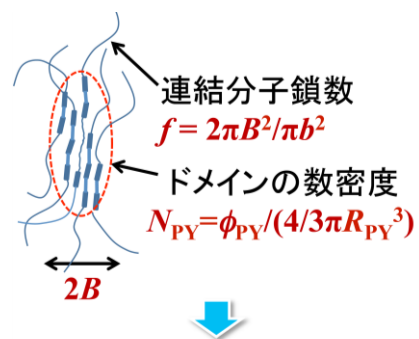


図 7: 式(4)を用いて得られた熱処理温度に依存した G'_{HS} 。



$$\text{網目鎖密度} = f \times N_{PY} / 2$$

図 8: 一つのドメインを多重架橋点として捉えた模式図。

G_{SS} を求める一考察を以下に記す。

マトリクスของヤング率は定義から「 $3kT \times$ 網目鎖密度 (ν_n)」で求めることができるため、マトリクスของヤング率を求めるには ν_n を求める必要がある。一つのドメインは複数の TPU 分子鎖からなっており、一つのドメインに連結された分子鎖数を f 、ドメインの数密度を N_{PY} とすると、 ν_n は以下の式で与えられる。

$$\nu_n = f \times N_{PY} / 2 \quad (6)$$

f は回転楕円体の短軸 (B) と分子鎖間の隣接距離 (b) が分かると以下の式から求まる。

$$f = 2\pi B^2 / \pi b^2 \quad (7)$$

係数の 2 は分子鎖がドメインの両端から連なっていることに由来する。 b は広角 X 線回折の回折ピーク位置 ($2\theta = 19.21^\circ$) に Bragg の回折条件を適用することで求まる。 N_{PY} は SAXS から求めたドメインの体積分率 ϕ_{PY} とドメインの排除体積 R_{PY} を用いて以下の式から求まる。

$$N_{PY} = \phi_{PY} / (4\pi R_{PY}^3 / 3) \quad (7)$$

以上より求めた E_m 、及び E_m と Affine 変形の仮定から求めたドメインのヤング率 (E_d) の熱処理依存性を図 9 に示す。マトリクスของヤング率は動的粘弾性から求めた貯蔵弾性率の値と比べて 1 桁ほど小さい値となった。しかし、求めた E_d は E_m よりも十分に大きく、かつ、熱処理温度とともに減少する傾向を示している。このため、TPU のヤング率が熱処理温度の上昇とともに減少する結果はドメインのヤング率の減少に由来することが支持される。また、マイクロ相分離構造の弾性率を構造パラメータから導出する本手法は精密な物性予測をする上で有益であると考えられるが、より一層の精密化が求められる。

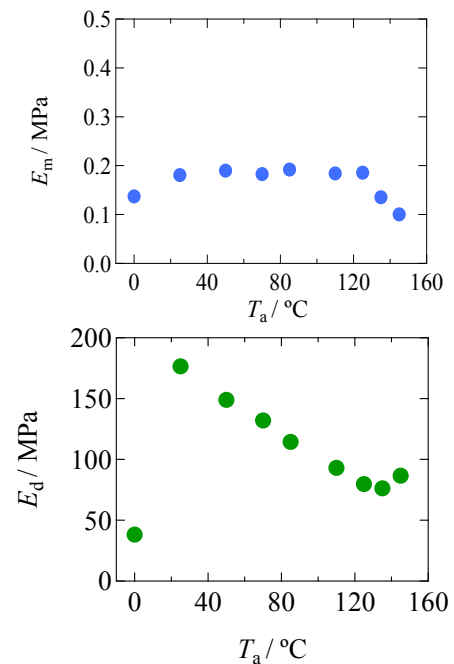


図 9：構造パラメータから顕に求めた (上) マトリクスと (下) ドメインのヤング率の熱処理温度依存性。