

高圧二酸化炭素を利用したポリウレタンの ミクロ相分離構造と力学物性の制御

三戸康平¹・斎藤拓¹

¹東京農工大学 工学府産業技術専攻 〒184-8588 小金井市中町 2-24-16

Change of microphase separated structure and mechanical property of polyurethane by melting under high-pressure carbon dioxide

Kouhei Mito¹ and Hiromu Saito¹

¹Tokyo University of Agriculture and Technology
2-24-16, Nakacho, Koganei-shi, Tokyo 184-8588, Japan

We found that the microphase separated structure of the polyurethane could be changed by melting under high pressure carbon dioxide (CO₂) due to change of the melt state; i.e., the size and density difference of the phase separated structure became larger, the glass transition temperature decreased, and the stress decreased by melting under CO₂ comparing with those obtained under air at ambient pressure. Owing to the difference of the melt state, distorted shaped mosaic-like crystallites were obtained under CO₂ while spherulites with Maltese cross pattern were obtained under air at ambient pressure.

KEYWORDS: polyurethane, carbon dioxide, microphase separated structure, crystallization, mechanical property

1. はじめに

ポリウレタン (PU) は結晶性のハードセグメントと非晶性のソフトセグメントからなるミクロ相分離構造を形成している。PU のミクロ相分離構造を制御できれば、その力学物性や機能性を制御することが可能になると期待される。本研究では、高圧 CO₂ 下で熱可塑性 PU を熱処理することによる PU のミクロ相分離構造の制御の可能性について、小角 X 線散乱 (SAXS) 測定、動的粘弾性 (DMA) 測定、さらに熔融結晶化により形成される結晶高次構造の偏光顕微鏡観察の結果に基づいて論じる。

2. 実験

熱可塑性 PU のフィルム試料を耐圧容器中で高圧 CO₂ を含浸させて 200°C まで昇温することで熔融させた後、室温まで徐冷した。また、PU フィルム試料を CO₂ 下で熔融させた後、冷却して熔融温度以下の温度

で 2h 等温熱処理することで熔融結晶化させた。得られた試料の SAXS 測定、DMA 測定、偏光顕微鏡観察、引張試験は、試料から CO₂ が十分に抜けた後に (試料作製から 1 週間以上経ってから) 行った。

3. 結果と考察

高圧 CO₂ 下で熔融して得られた PU のミクロ相分離構造を調べた。ここで、PU を 7.4MPa 以上の超臨界流体下で熔融すると冷却中あるいは減圧中に発泡するため、6MPa 以下の高圧 CO₂ 下で熔融した。SAXS 測定の結果から、高圧 CO₂ 下で熔融させるとミクロ相分離構造の長周期が長くなり、また相間の電子密度差が増加することがわかった (Fig.1)。また、DMA 測定の結果から、高圧 CO₂ 下で熔融させるとガラス転移温度が 10°C 以上も低下することが見出された (Fig.2)。これらの結果から、PU を高圧 CO₂ 下で熔融させることで、そのミクロ相分離構造が変化することから、その構造を制御できることがわかった。

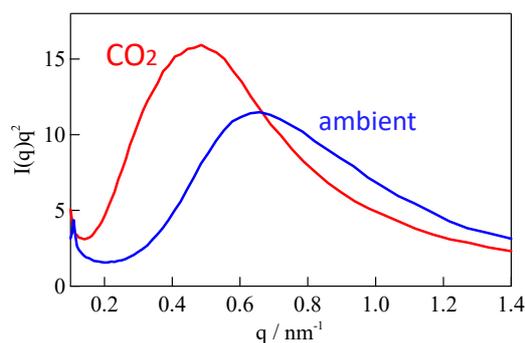


Fig.1 SAXS profiles of PU obtained by melting under air at ambient pressure and under CO₂ at 6 MPa.

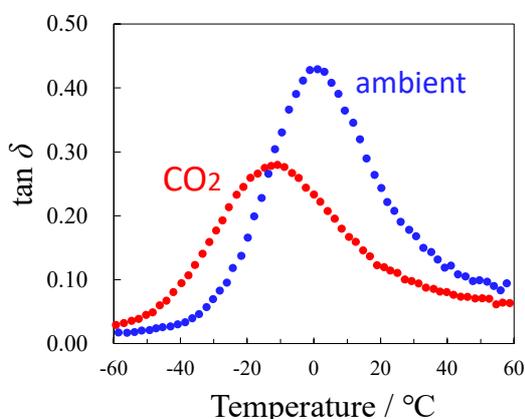


Fig. 2 Tan δ peak of the PU obtained by melting under air at ambient pressure and under CO₂ at 6 MPa.

高压 CO₂ 下で溶融させると初期弾性率や応力が低下することがわかった (Fig.3)。このような力学特性の変化は、高压 CO₂ 下で溶融させると長周期が長くなりハードセグメント間の距離が増加して物理的な架橋点の密度が低下すること、またガラス転移温度が低下することによって考えられる。

大気圧下および高压 CO₂ 下で溶融結晶化させて得られた PU 結晶の偏光顕微鏡写真を Fig.4 に示す。大気圧下では 160°C 付近で熱処理することのみ大きな球晶が形成され、中心から規則正しく放射状に成長するために明瞭なマルターゼクロスが観察された (Fig.4a)。それに対して、高压 CO₂ 下では大気圧下に比べて低温の 20~80°C の幅広い温度域でいびつな形状をしたモザイク状の結晶が形成された (Fig.1b)。結晶ドメイン内に単一の干渉色を有していることから、高压 CO₂ 下では結晶ドメイン内に結晶鎖が単一の方向に成長していることが示唆された。高压 CO₂ 下では静水圧効果によ

り房状ミセルの結晶鎖が単一の方向に成長し、さらに表面張力が低いために球形にはならず、いびつな形状をした結晶が形成されたと考えられる。これら異なる結晶の形成は PU を高压 CO₂ 下で溶融させることで、そのマイクロ相分離構造が変化したことによって考えられる。

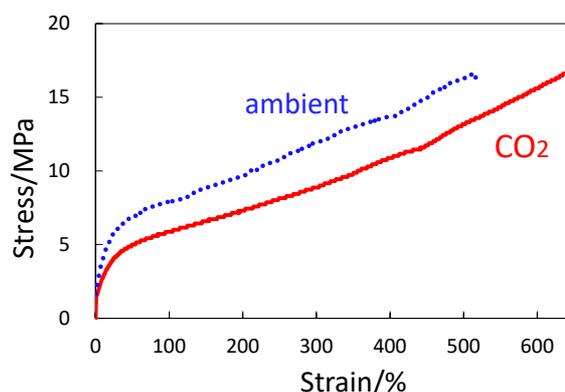
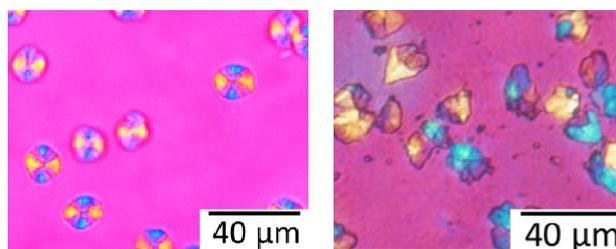


Fig.3 Stress-strain curves of PU obtained by melting under air at ambient pressure and under CO₂ at 6 MPa.



(a) ambient

(b) CO₂

Fig. 4 Polarized optical micrographs of the PU obtained by isothermal crystallization under air at ambient pressure and under CO₂ at 6 MPa.

4. まとめ

PU を高温・高压の超臨界 CO₂ 下で溶融させてから冷却すると、大気圧下とは異なるマイクロ相分離構造が形成されて、長周期が長くなり、ガラス転移温度が低下して、引張応力が低下することが見出された。また、高压 CO₂ 下では大気圧下に比べて低温でマイクロメートル次元の結晶が形成され、大気圧下で形成される球晶とは異なるいびつな形状をしたモザイク状結晶が形成された。