

熱可塑性ウレタンエラストマー (TPU)の永久ひずみ低減

福井大学
山下 義裕

令和5年2月27日

ゴム弾性

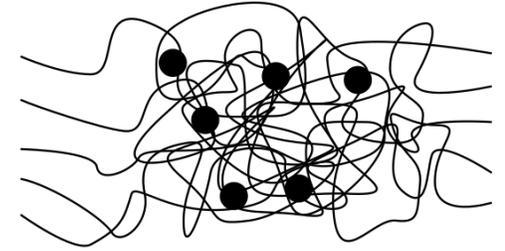
- 架橋点の間のソフトセグメントが激しいミクログラウン運動を起こす（室温）
- 架橋によって分子鎖のスリップが起こるのを防ぐ

天然ゴム 化学的架橋
(硫黄、パーオキサイドによる架橋)

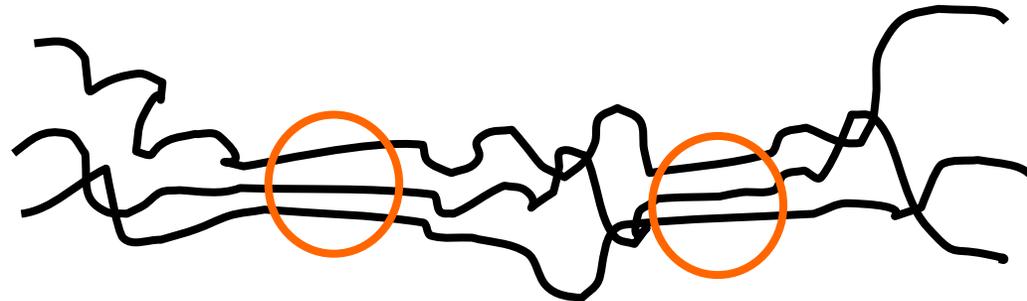
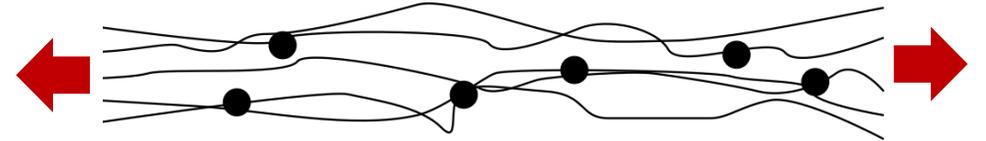
エラストマー

ハードセグメントの結晶部分が架橋の役割

緩和

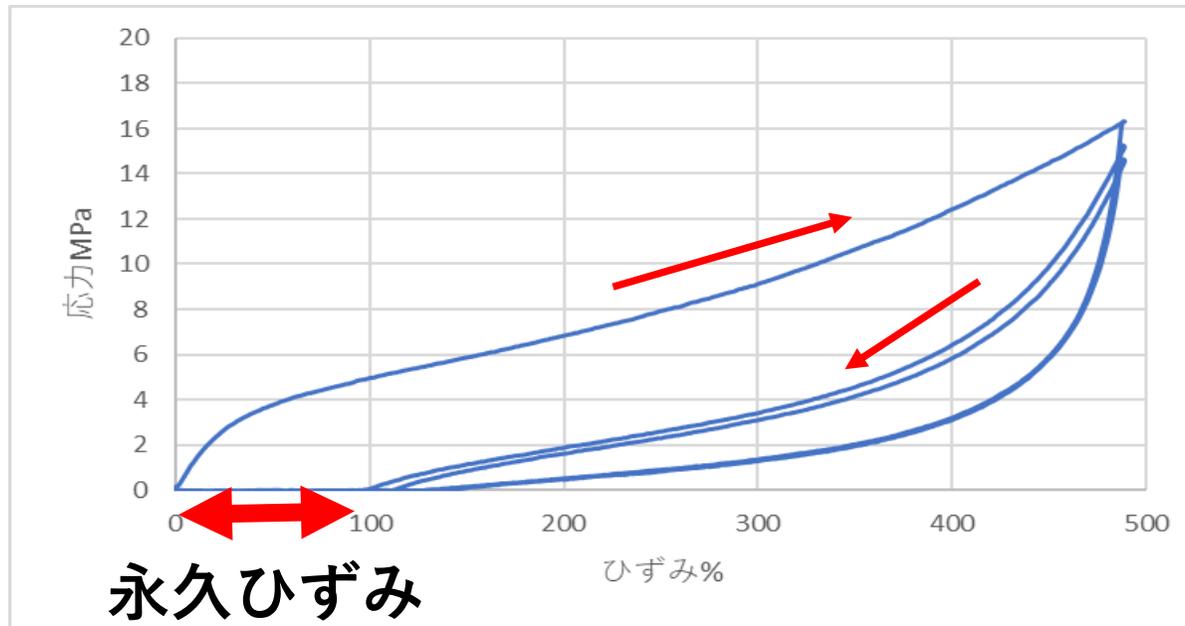
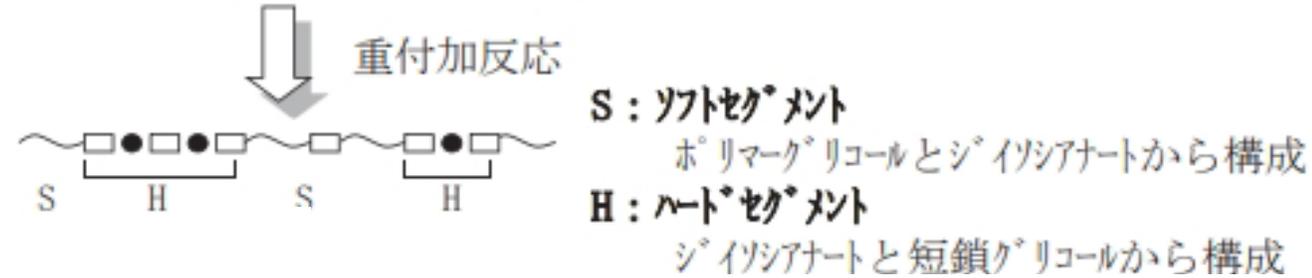
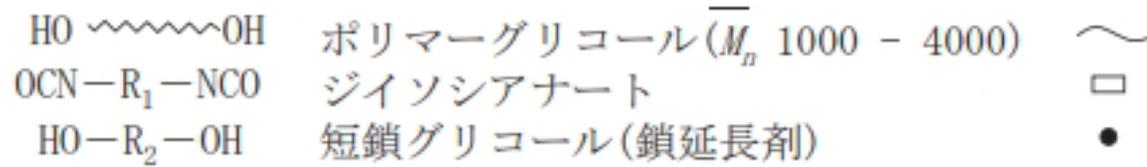


伸長

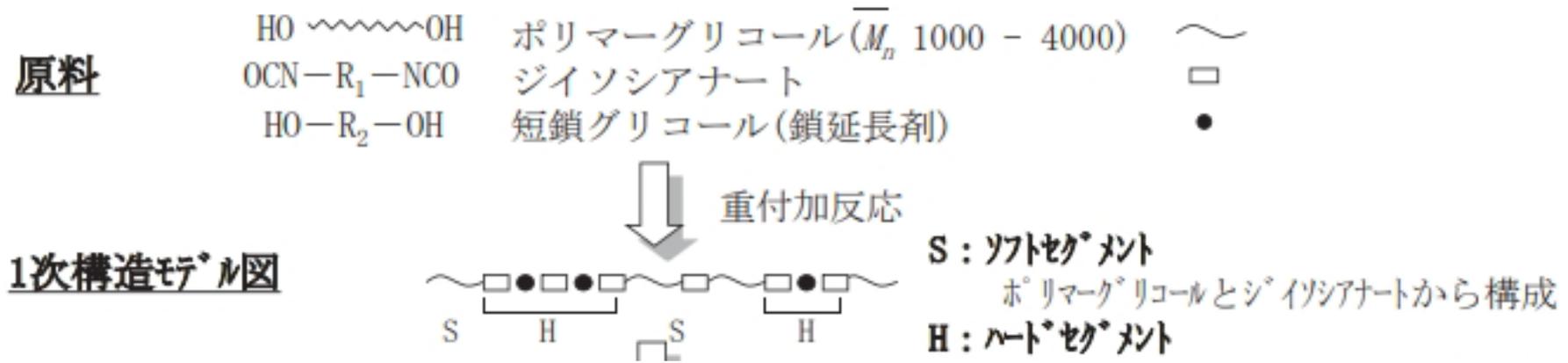


硫黄やパーオキサイド加硫などのゴムはリサイクルが難しい。そのため熱可塑性エラストマーであるセグメント化ポリウレタン (TPU)は高強度であり注目されているが永久ひずみが多いという課題がある。その原因を構造の立場から探ることが目的である。

原料



セグメント化ポリウレタン (TPU)の構造モデルとソフトセグメントの種類を変えたポリウレタン



TPU

ソフトセグメント	グリコール系高分子セグメント	Ⓜ
ハードセグメント	???	Ⓜ

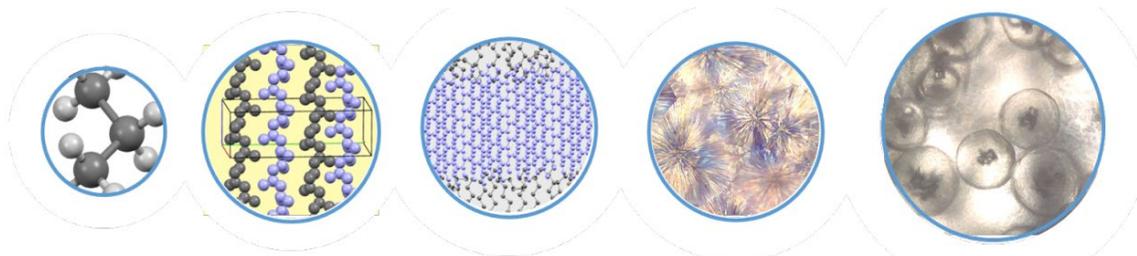
長さ、組成の異なる 5 種類のTPU試料を測定

ここでは一例を報告する

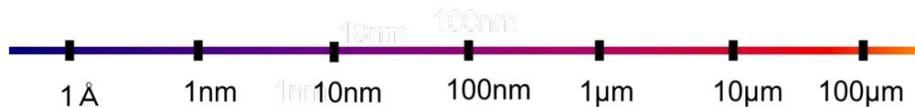
SAXS/WAXD 同時測定 (予備実験)

あいちシンク トロン光センター BL8S3

X線 波長 1.5 Å,
カメラ長 WAXD 1958.98mm
SAXS 4062.08mm
露光時間 300秒、120秒
検出器 SAXS イメージングプレートR-AXIS IV
WAXD フラットパネル



分子構造 結晶構造 積層ラメラ 球晶 マクロ相分離構造

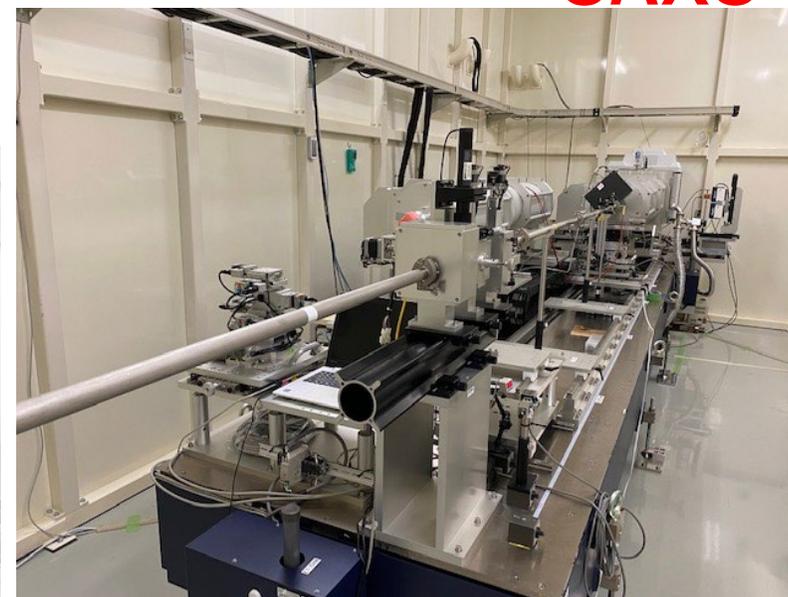
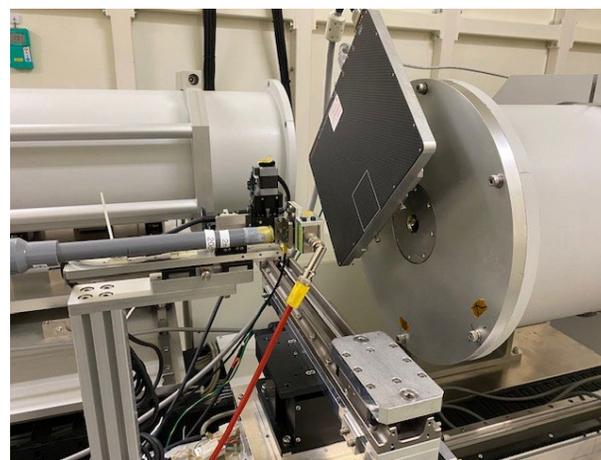


広角X線回折 (WAXD)

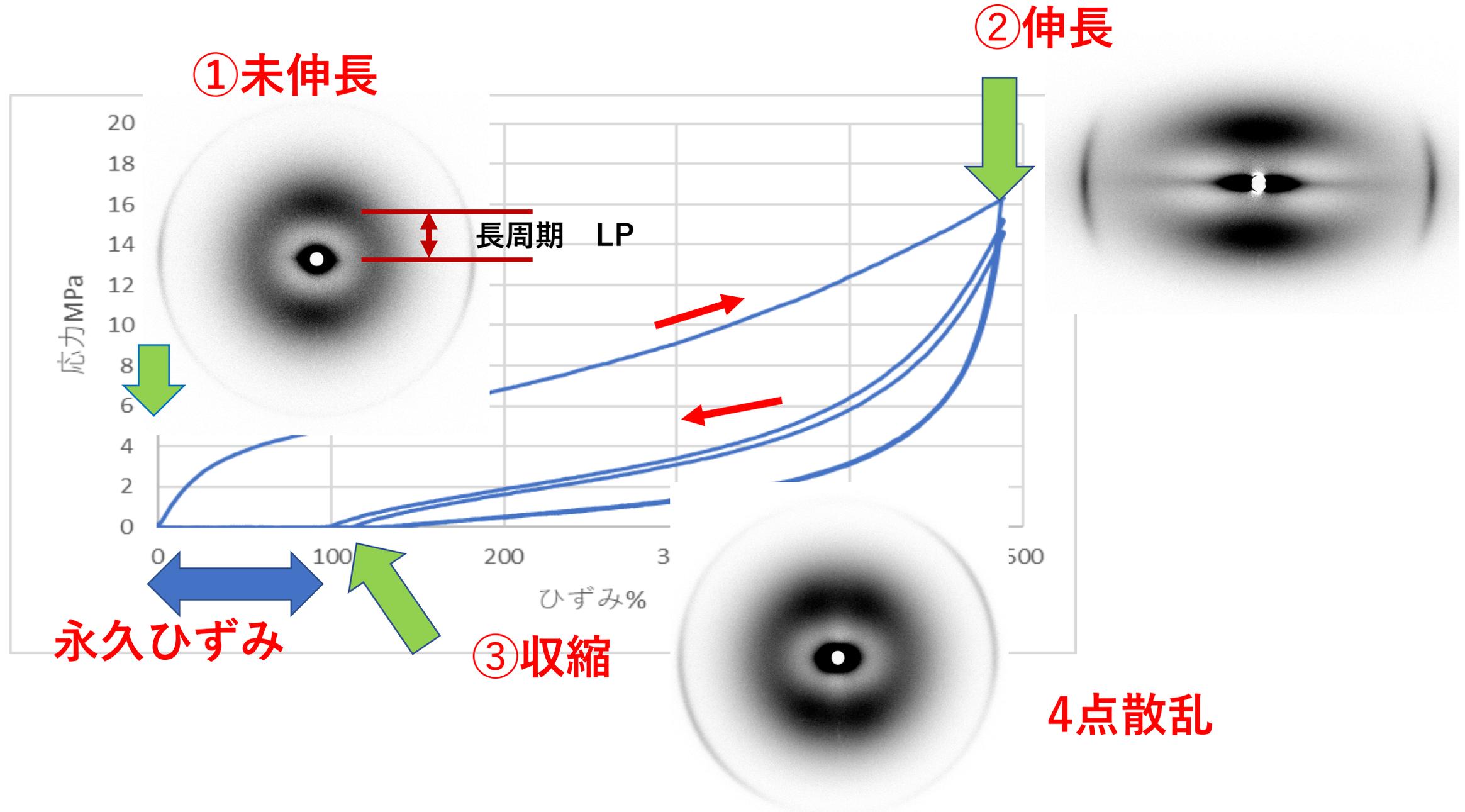
小角X線散乱 (SAXS、USAXS)

SAXS

WAXD



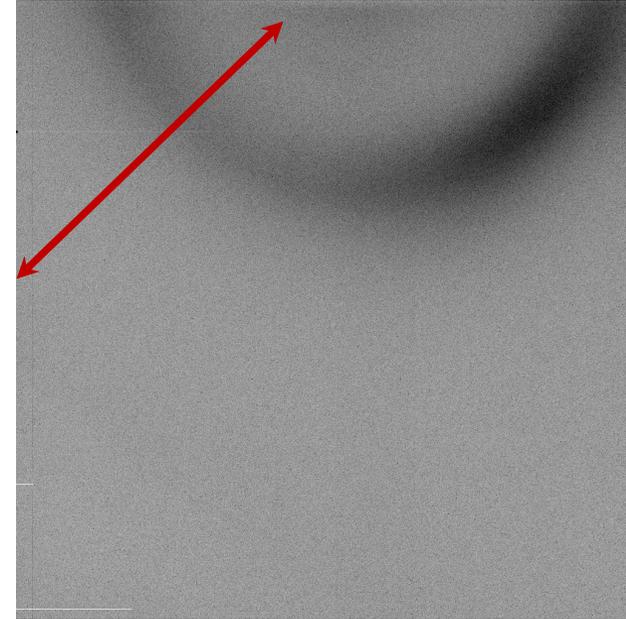
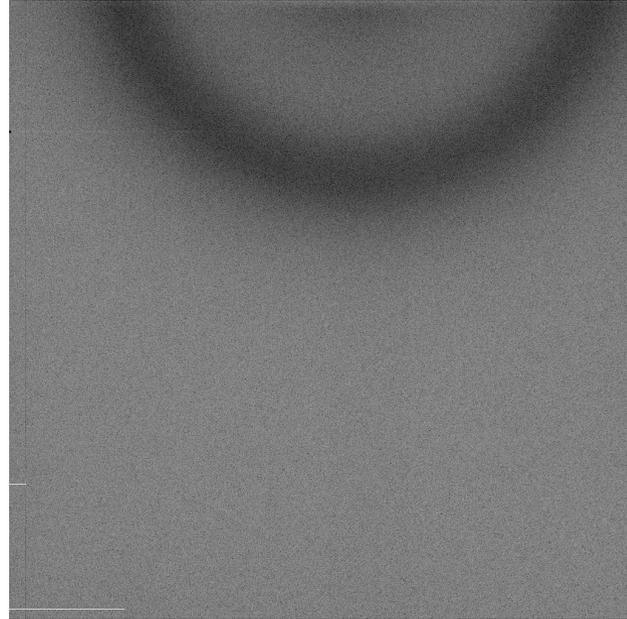
一軸引張変形によるTPUハードセグメントの変化とSAXS像



未延伸

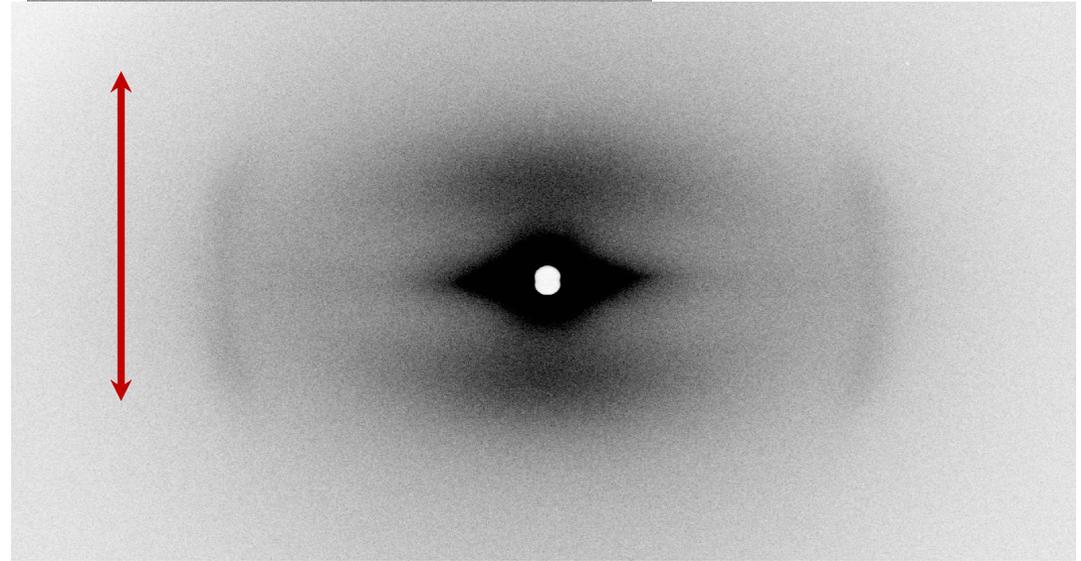
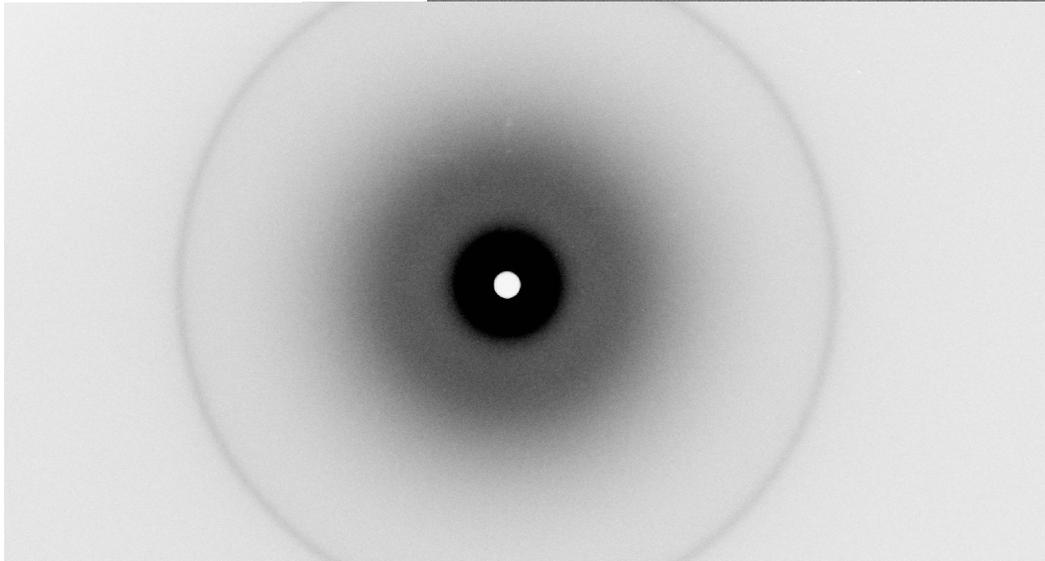
延伸

WAXD



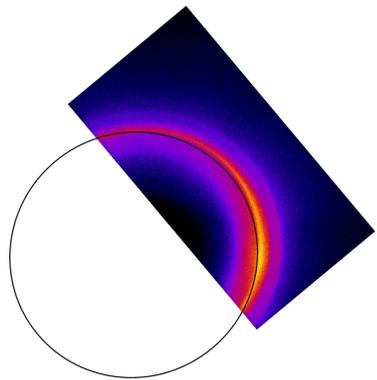
延伸による結晶化

SAXS

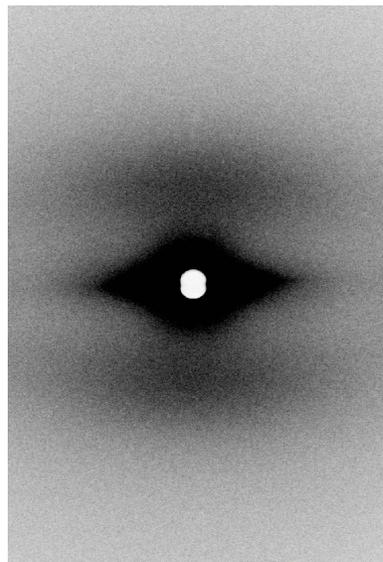
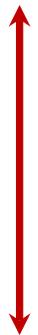
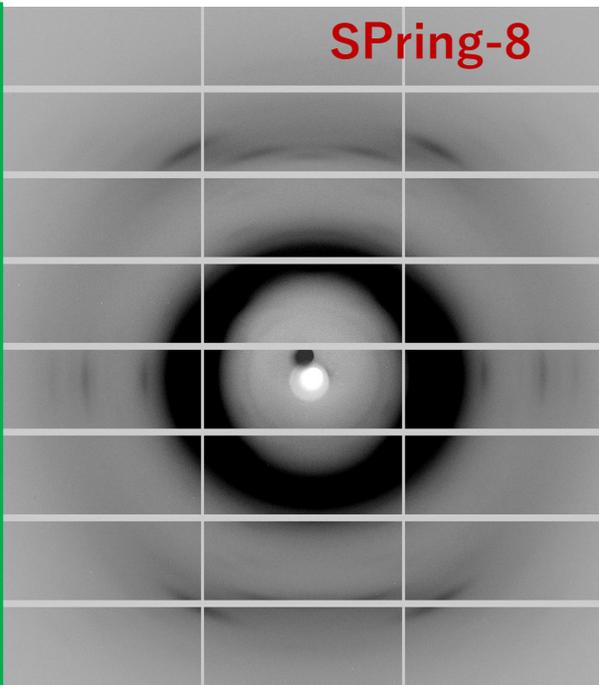


高次組織の変化

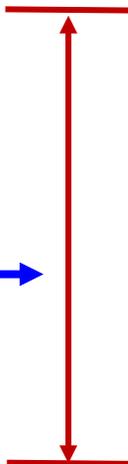
BL8S3-WAXD



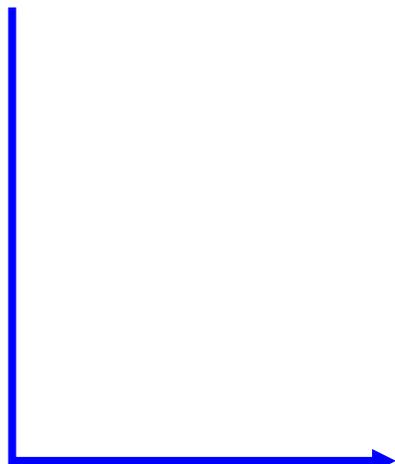
SPring-8



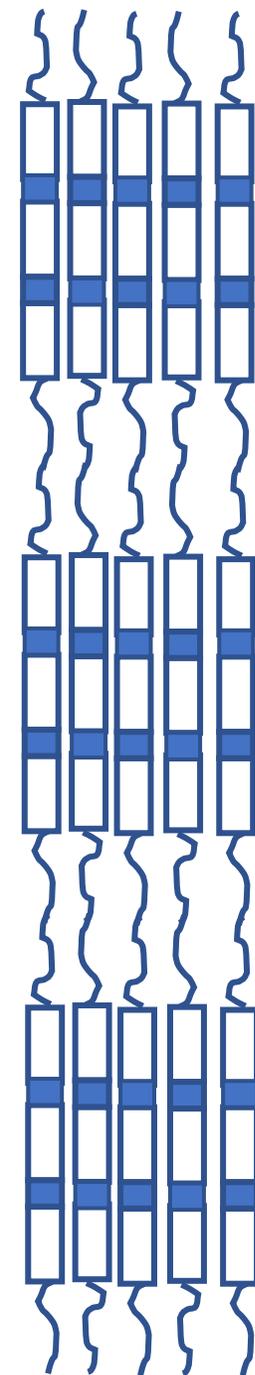
結晶、非
晶の長周
期構造の
形成

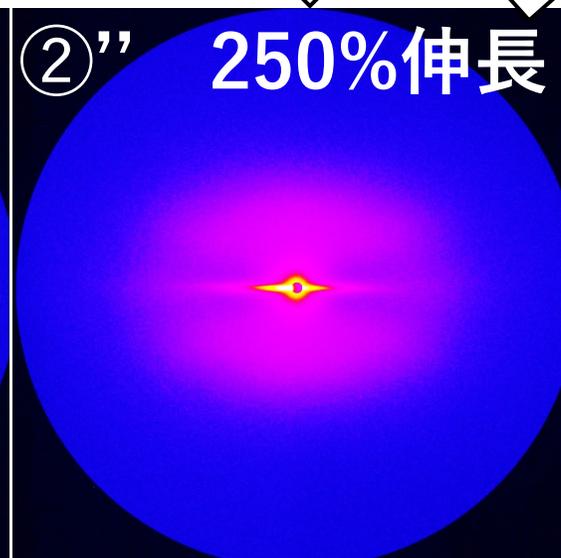
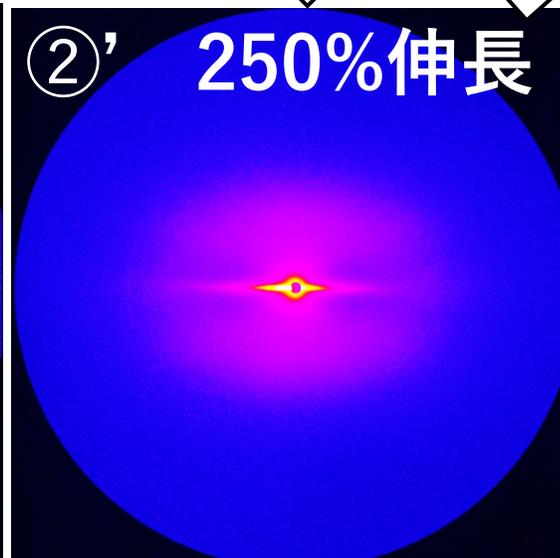
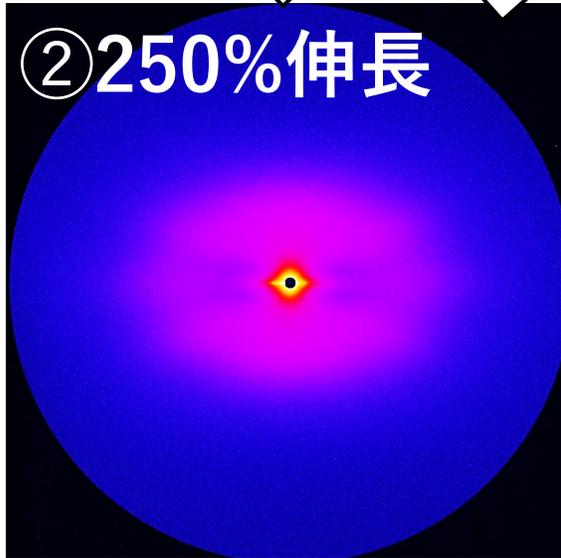
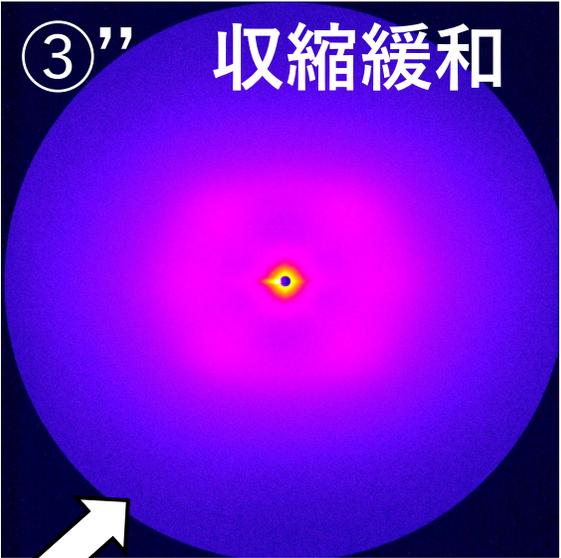
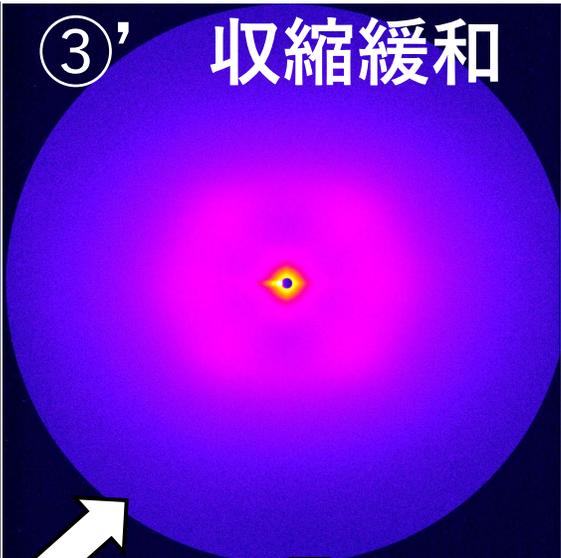
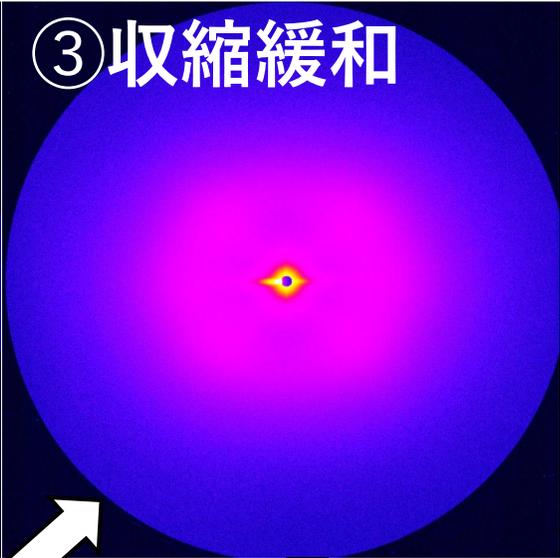
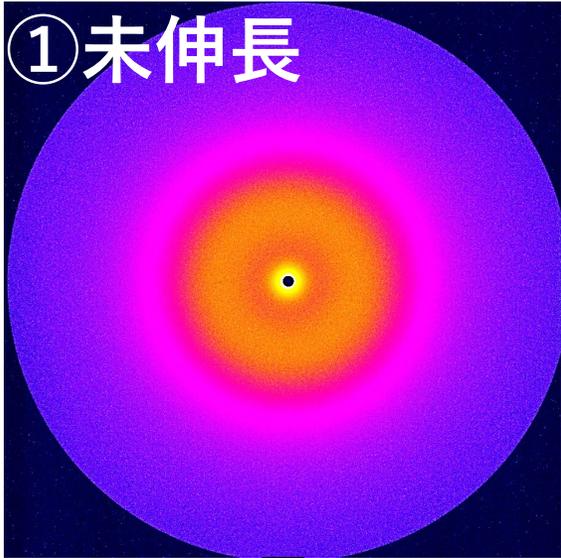


伸長状態



ハードおよび
ソフトセグメ
ント部分の配
向結晶化



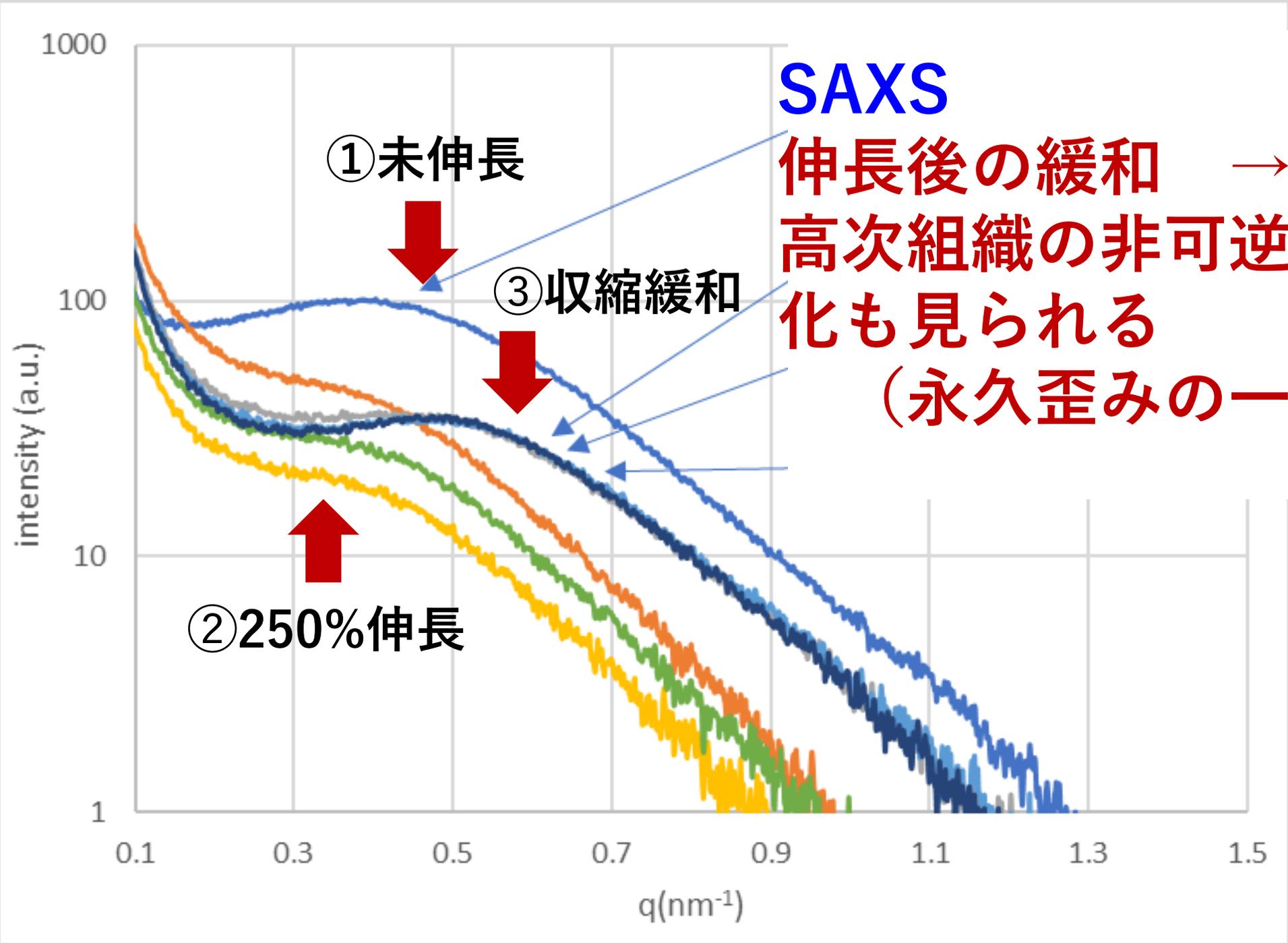


繰り返し伸長⇔緩和

最初：高次組織の大きな変化

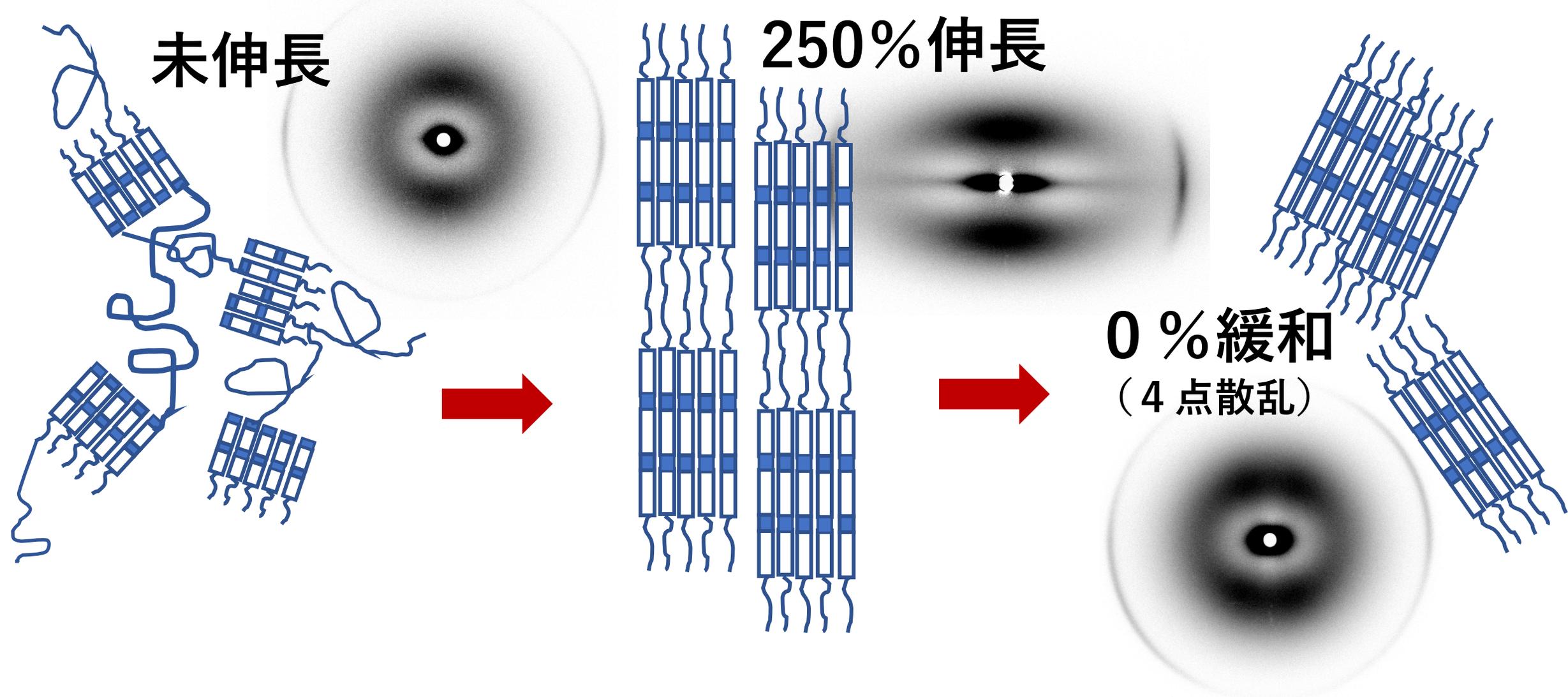
その後：

見かけ上、可逆的变化
(非可逆変化も共に生じている)



SAXS

伸長後の緩和 →
高次組織の非可逆的変化も見られる
(永久歪みの一因)



伸長後の緩和
(永久歪み)

- (1)
- (2)

高次組織の非可逆的变化
結晶相の残存

熱可塑性ウレタンエラストマー (TPU) の永久歪みの低減のために

今回

(1) 伸長緩和操作に伴う結晶化現象の観測
可逆的変形も生じているが、結晶→非晶への可逆的緩和は完全ではない (永久歪み)

今後

(2) ソフトセグメントの種類、長さなどが重要な働き？
(3) SAXS/WAXD同時測定 (3～4倍延伸) に基づく階層構造の変化追跡が重要