

# 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

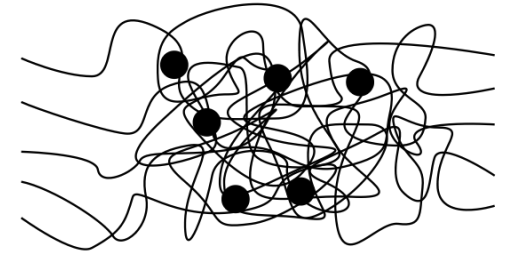
- 架橋点の間のソフトセグメントが激しいミクログラウン運動を起こす（室温）
- 架橋によって分子鎖のスリップが起こるのを防ぐ

**天然ゴム** 化学的架橋  
(硫黄、パーオキサイドによる架橋)

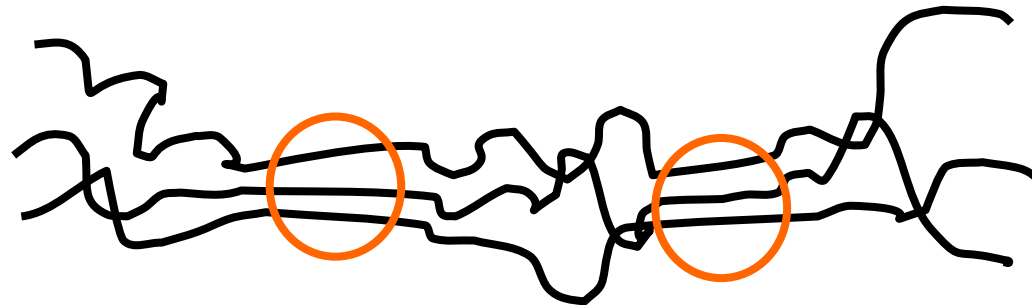
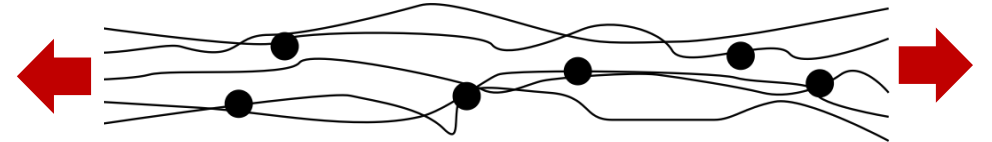
## エラストマー

ハードセグメントの結晶部分が架橋の役割

緩和

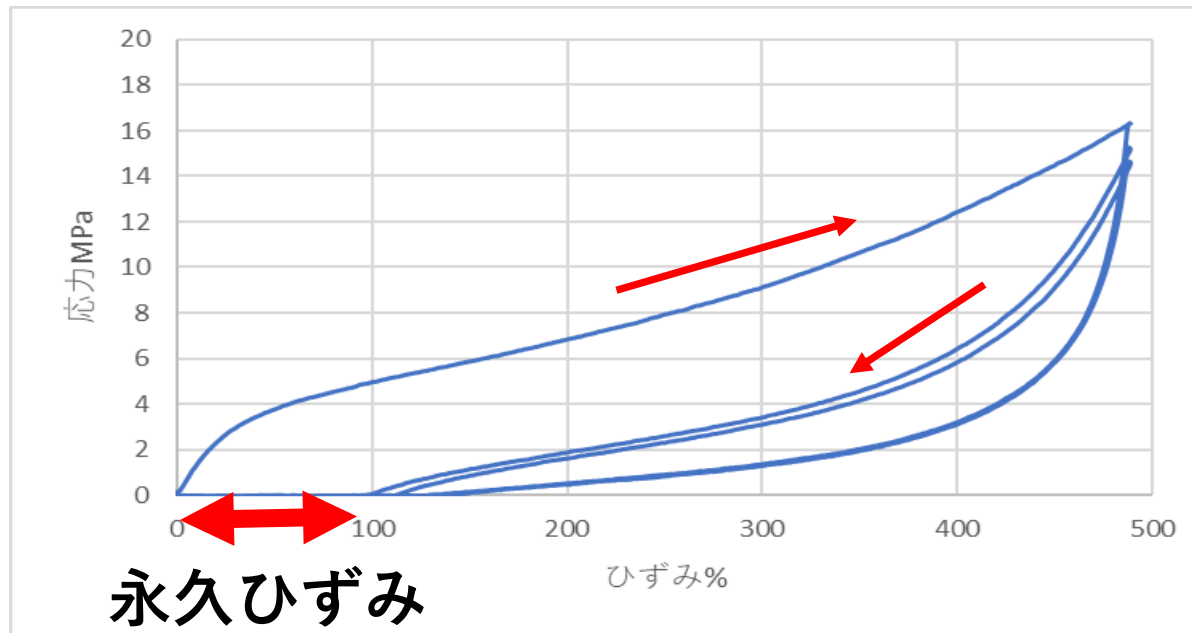
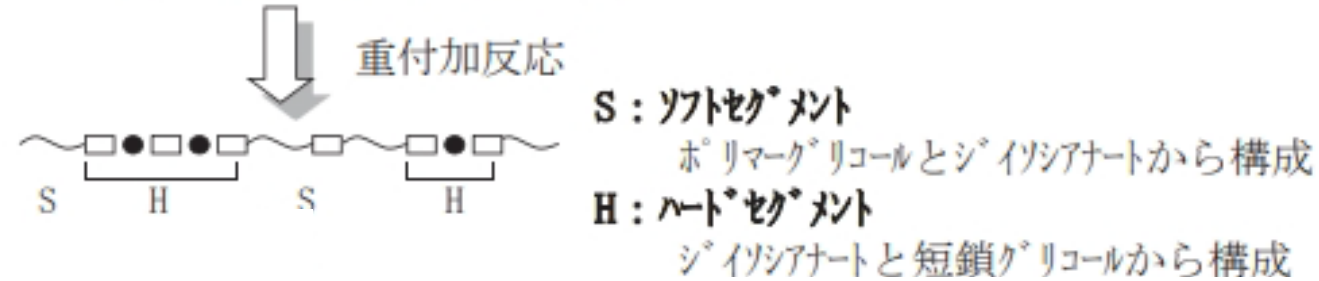
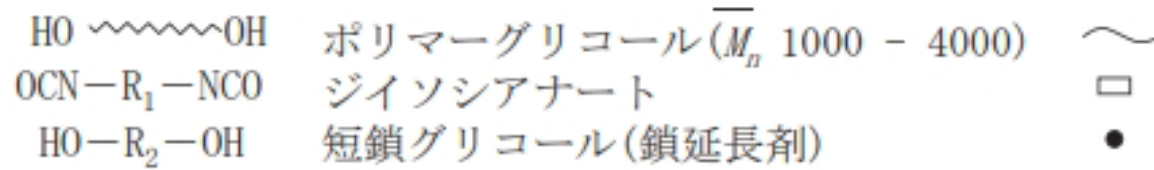


伸長

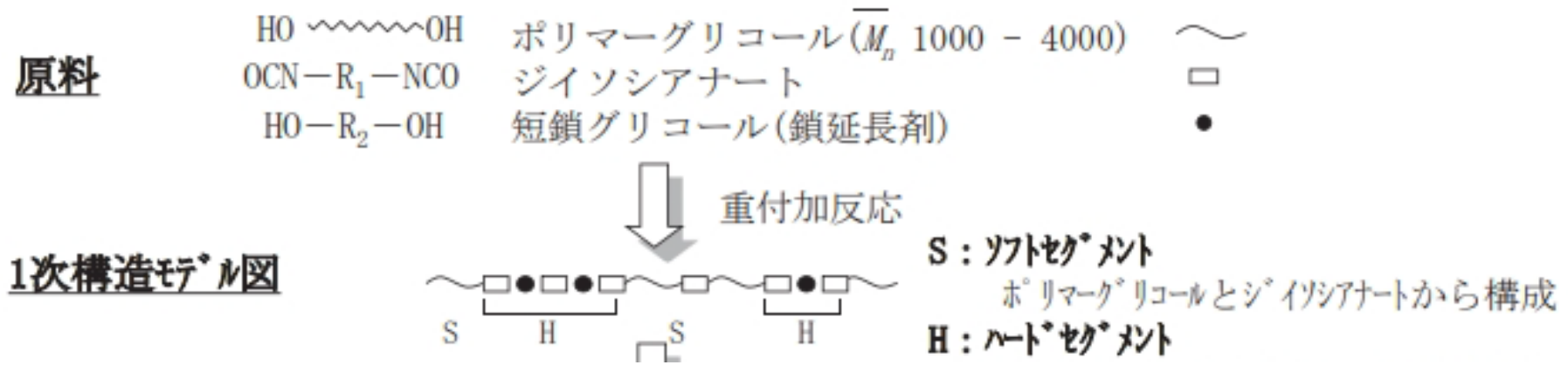


硫黄やパーオキサイド加硫などのゴムはリサイクルが難しい。そのため熱可塑性エラストマーであるセグメント化ポリウレタン (TPU)は高強度であり注目されているが永久ひずみが多いという課題がある。その原因を構造の立場から探ることが目的である。

## 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 | ???            | Ⓜ |

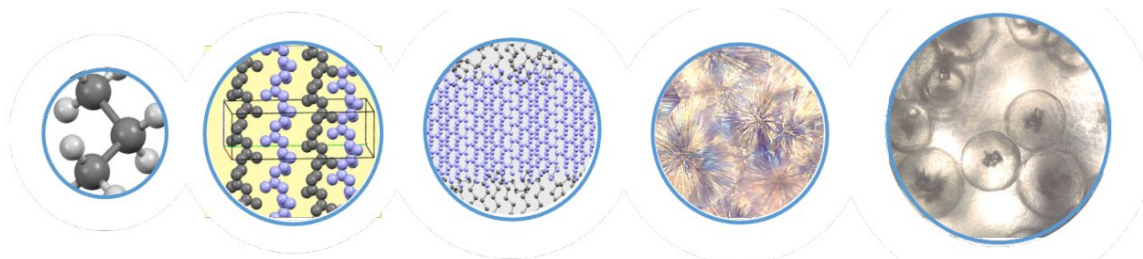
長さ、組成の異なる 5 種類の TPU 試料を測定

ここでは一例を報告する

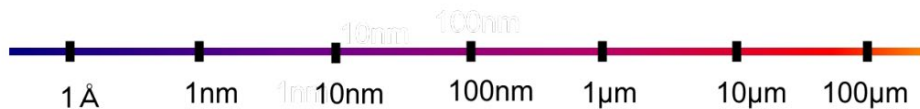
# SAXS/WAXD 同時測定 (予備実験)

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

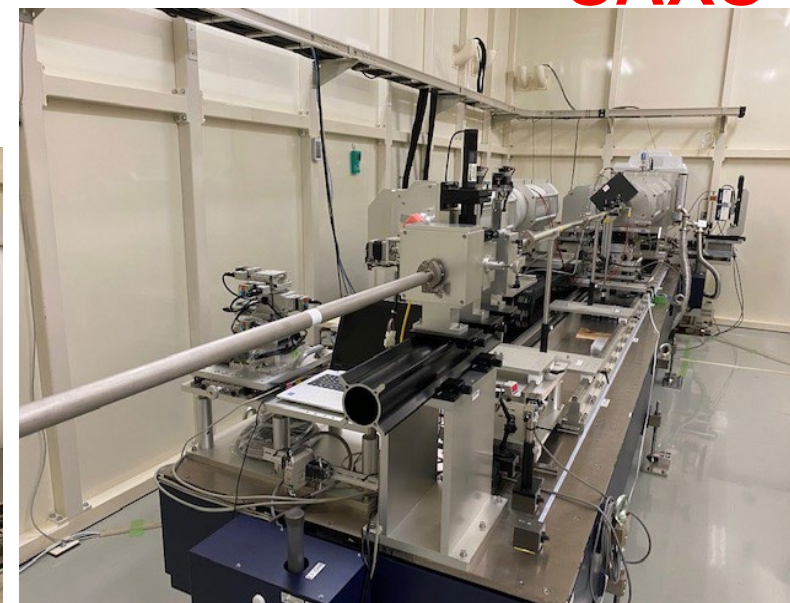
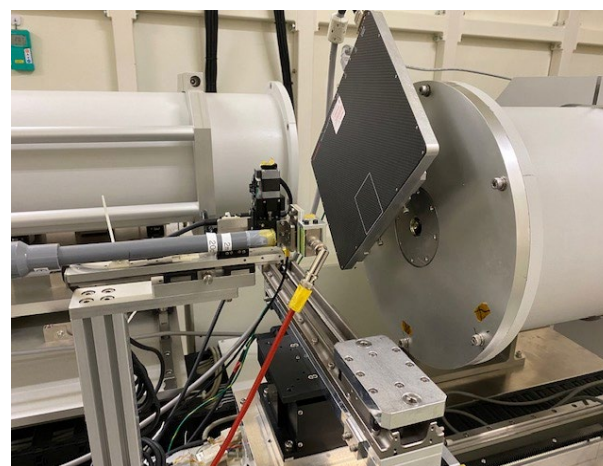


広角X線回折 (WAXD)

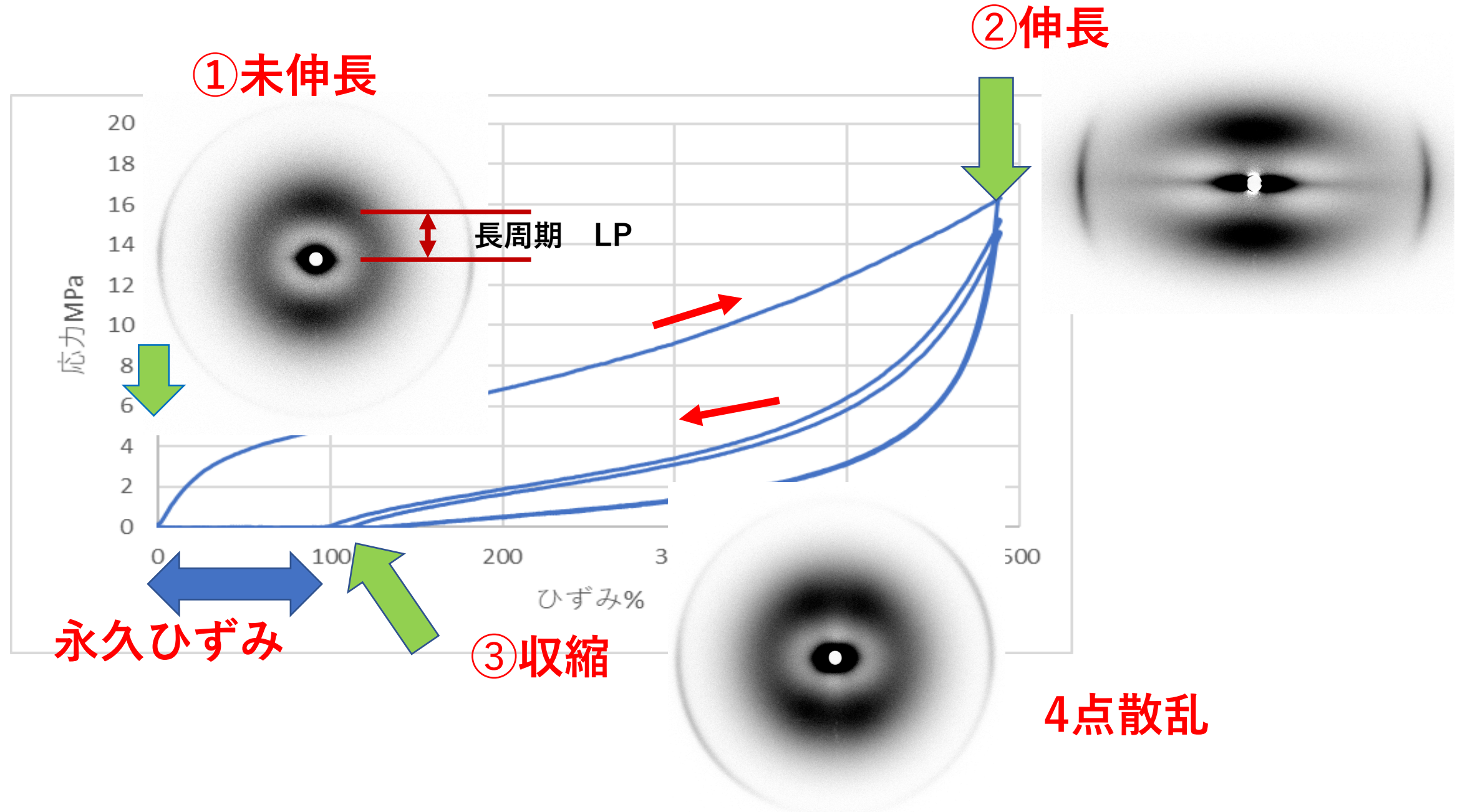
小角X線散乱 (SAXS、USAXS)

**SAXS**

**WAXD**



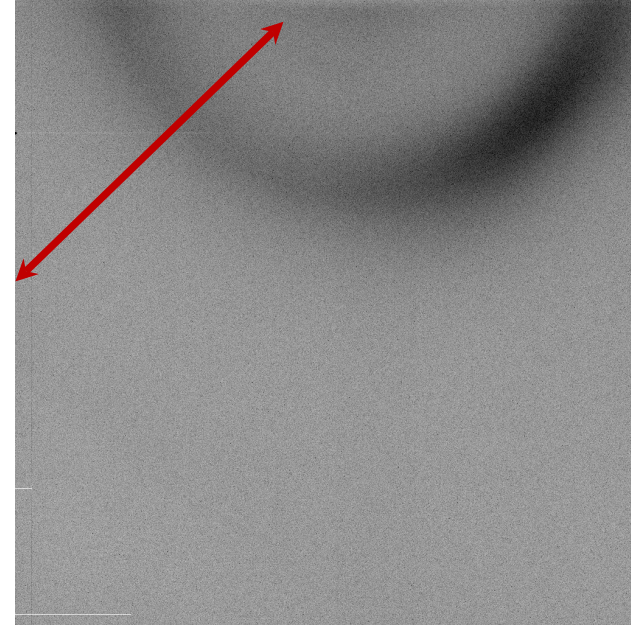
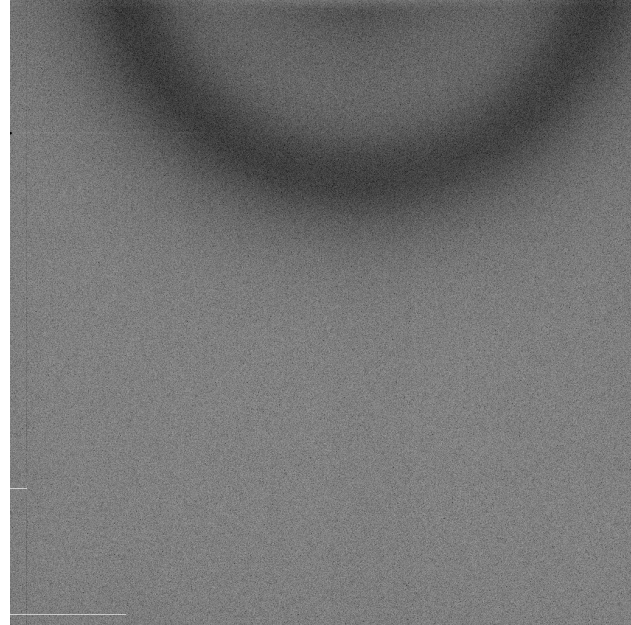
# 一軸引張変形によるTPUハードセグメントの変化とSAXS像



未延伸

延伸

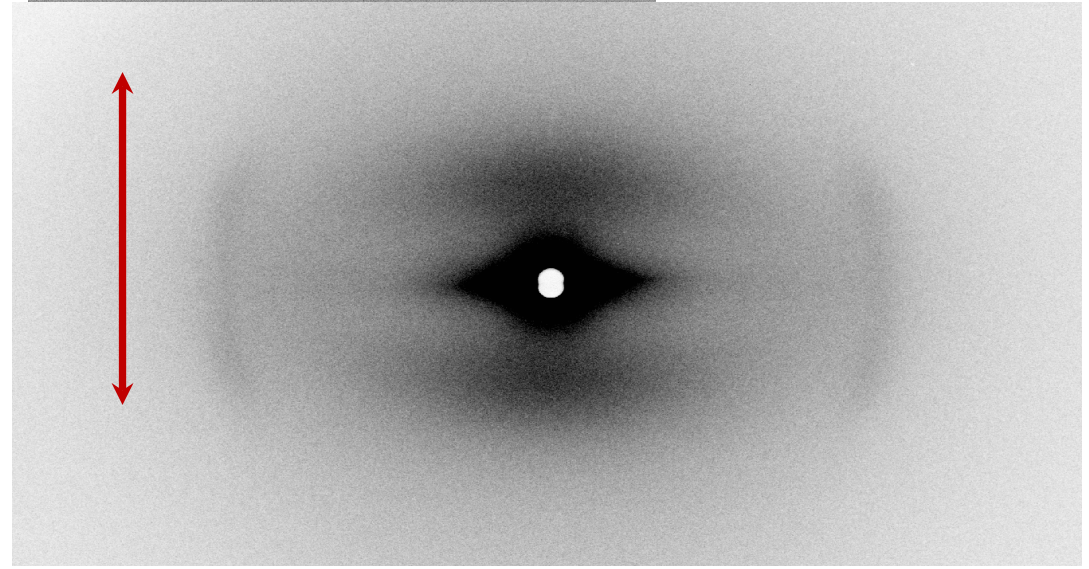
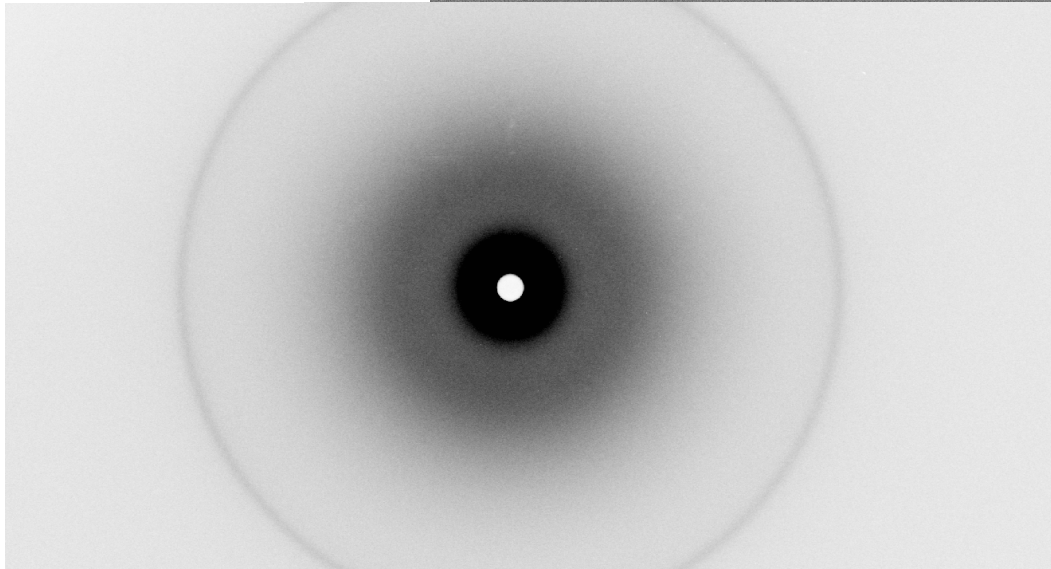
**WAXD**



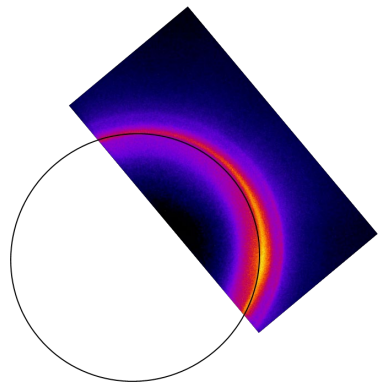
延伸による結晶化

高次組織の変化

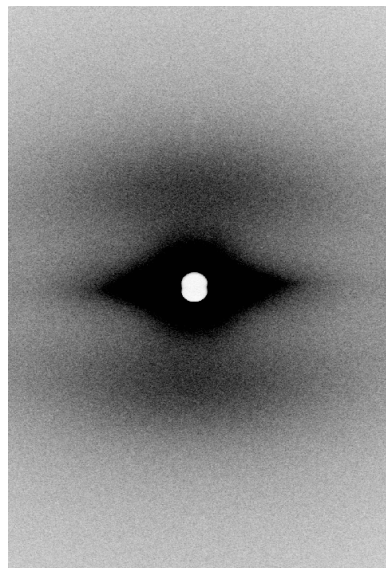
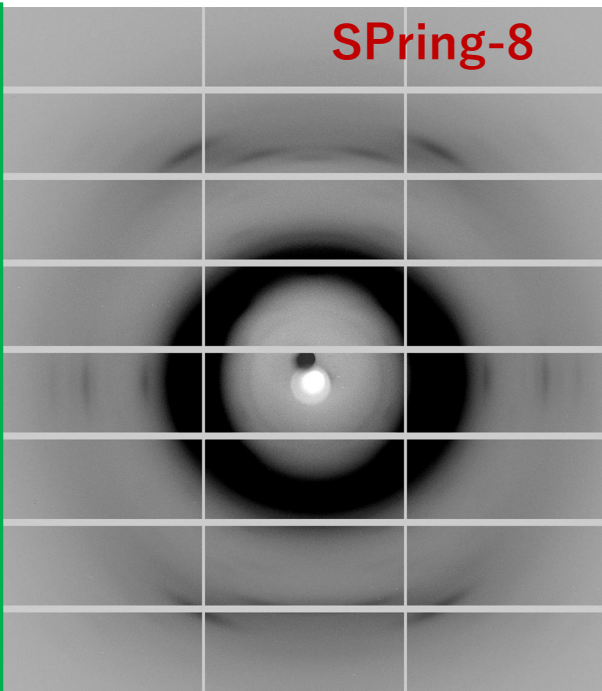
**SAXS**



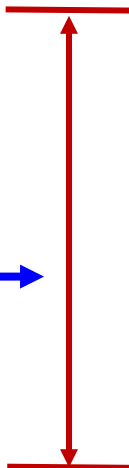
BL8S3-WAXD



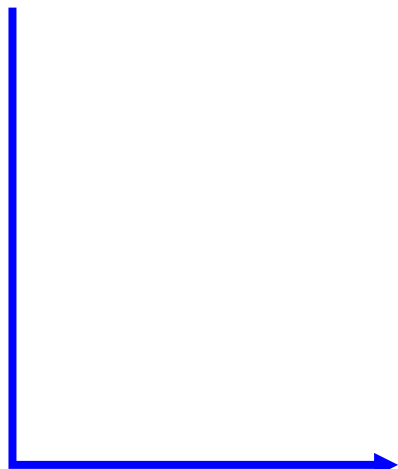
SPring-8



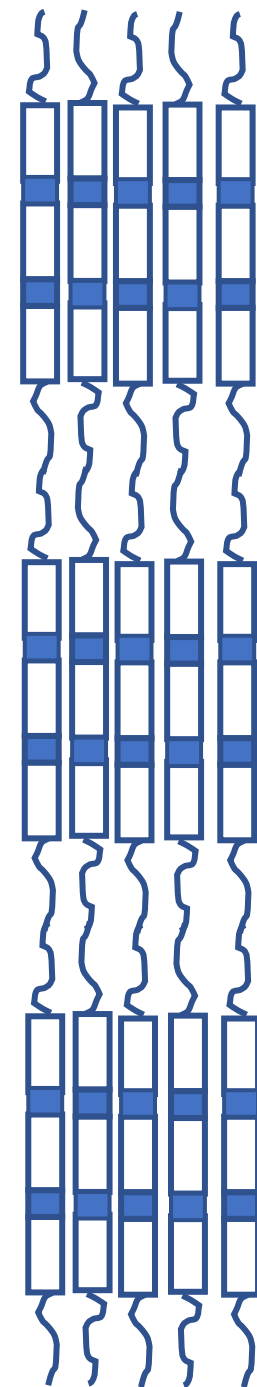
結晶、非晶の長周期構造の形成



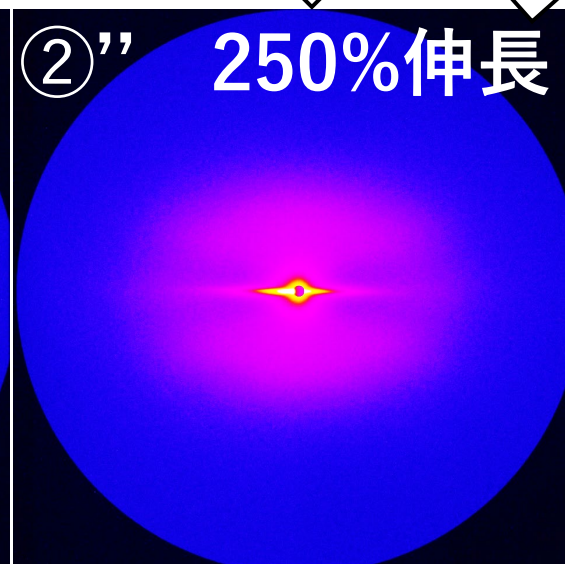
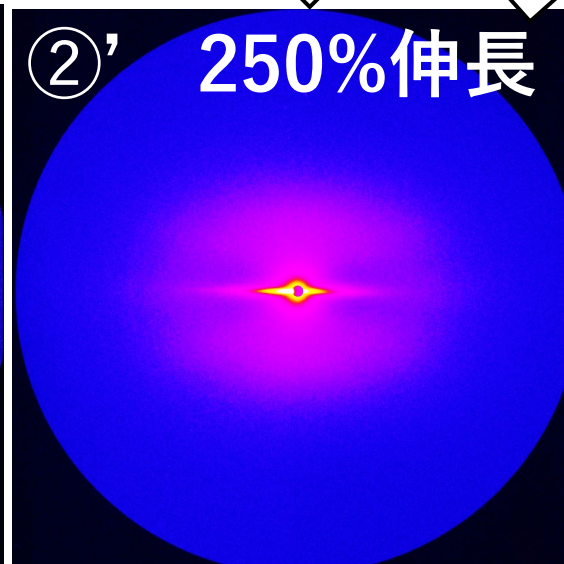
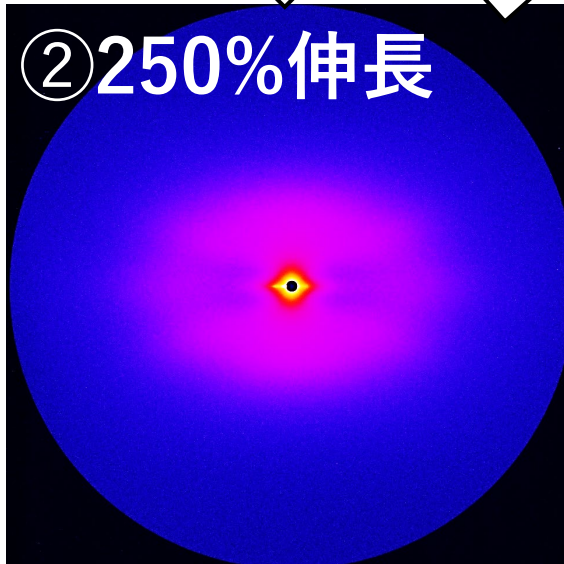
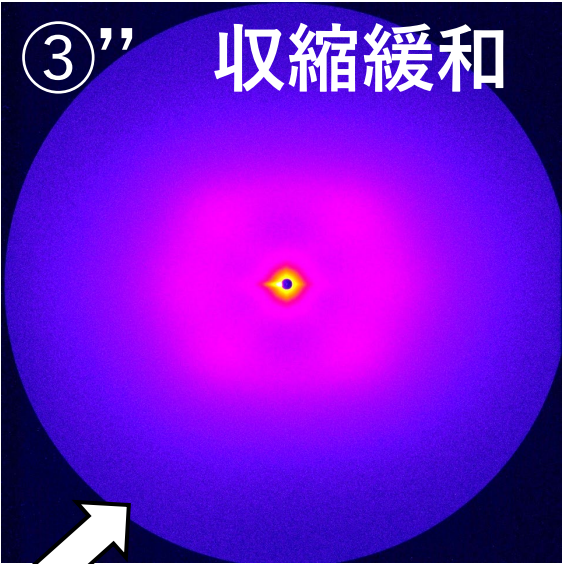
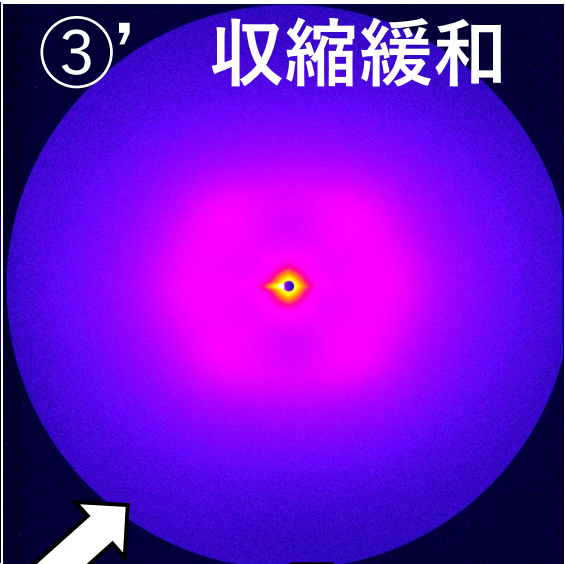
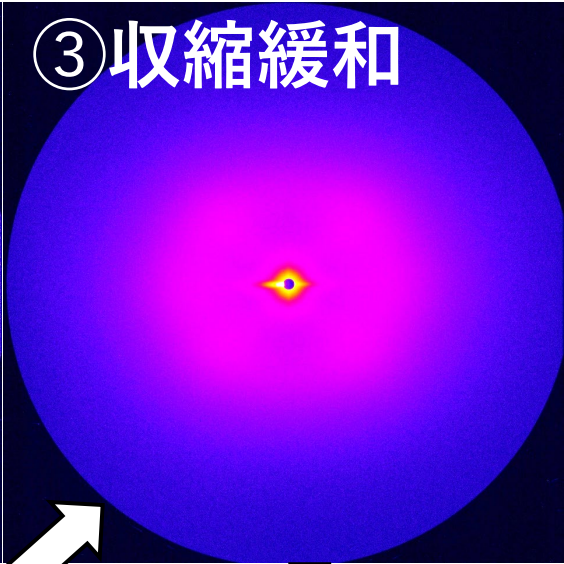
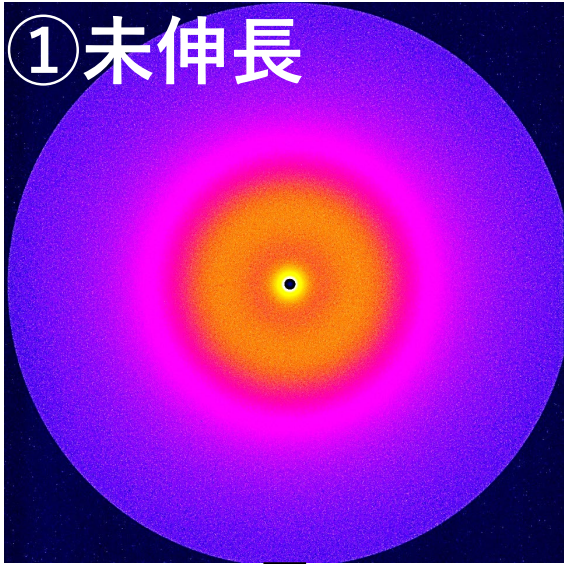
伸長状態



ハードおよびソフトセグメント部分の配向結晶化





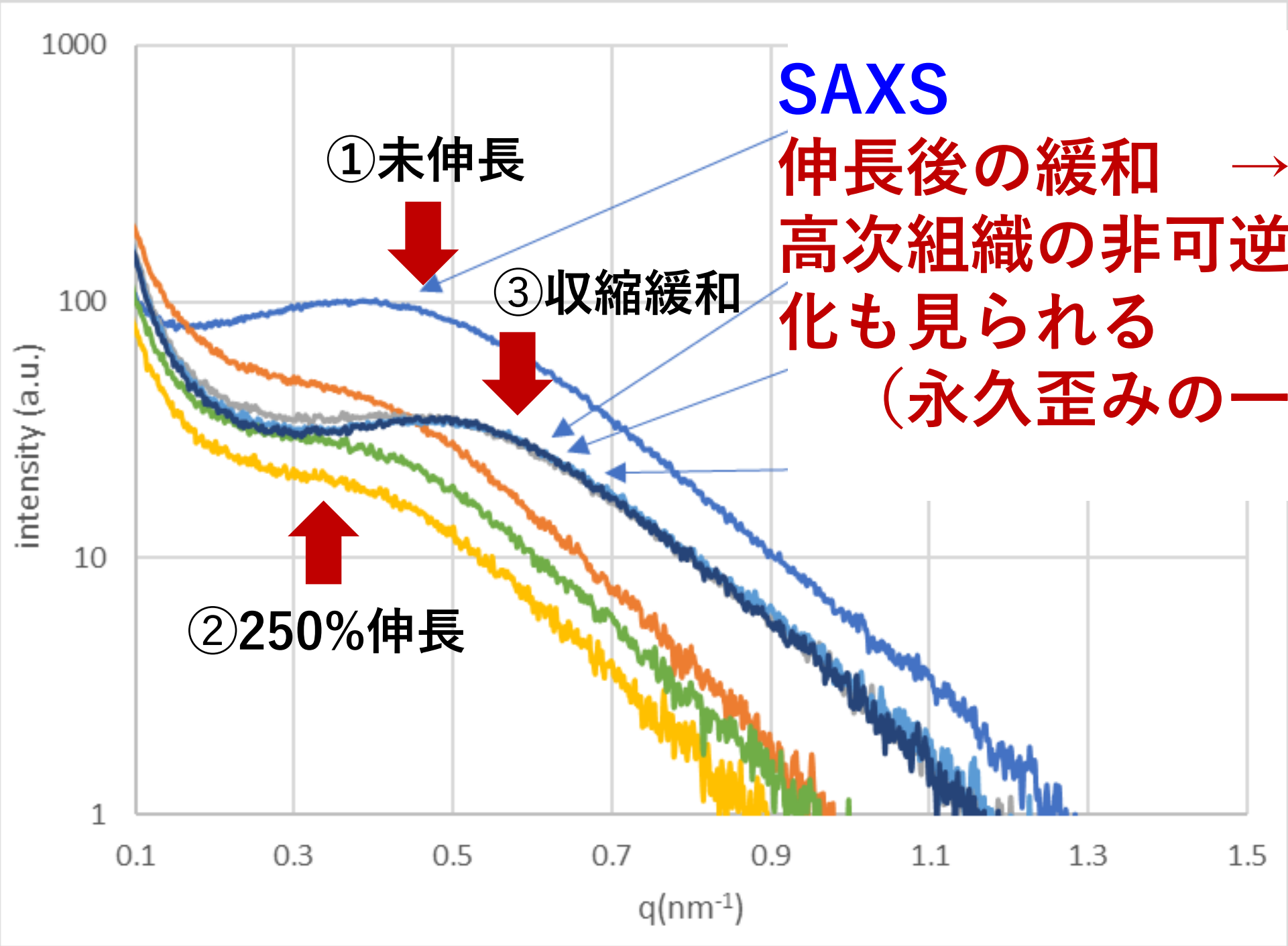


繰り返し伸長⇔緩和

最初：高次組織の大きな変化

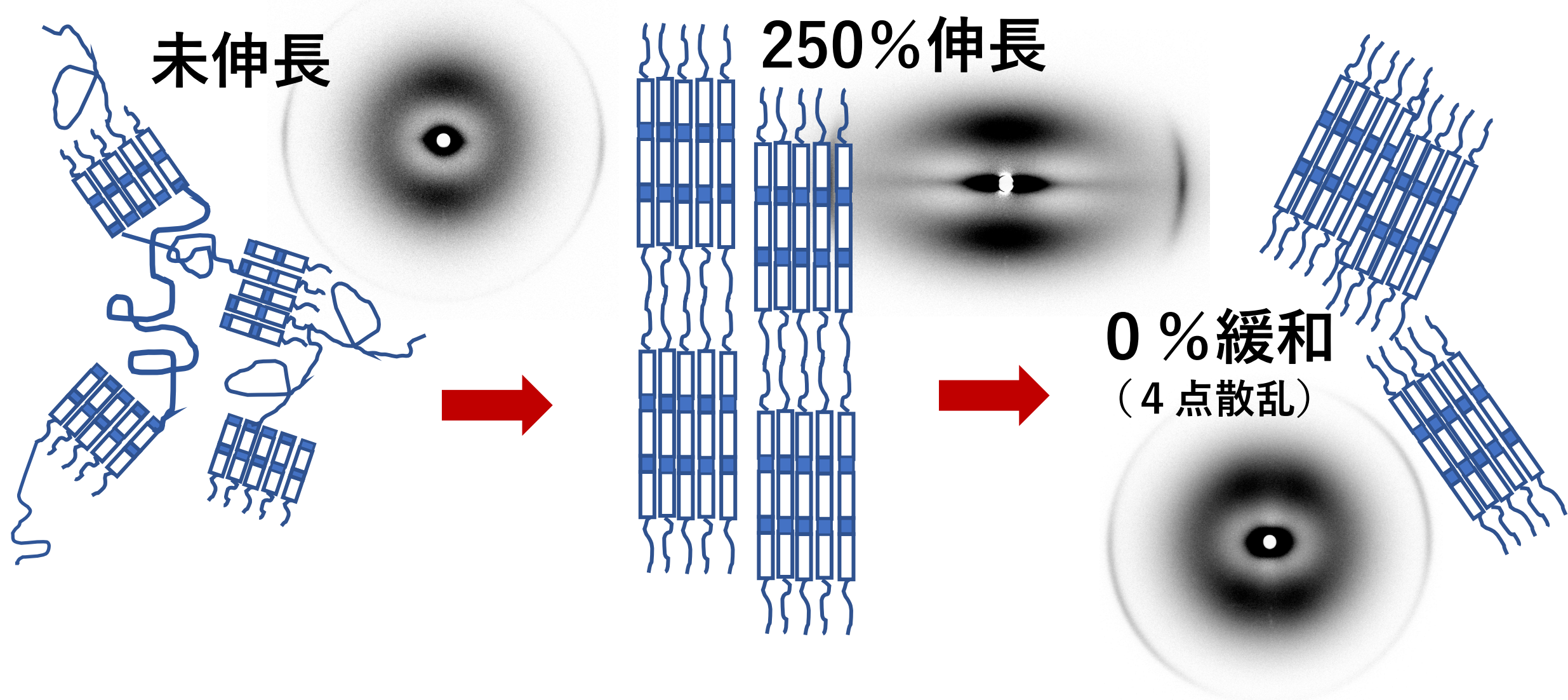
その後：

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