

変性ポリウレタンの物理特性

岡 本 弘*

Physical Properties of Modified Polyurethane Elastomers

Hiroshi OKAMOTO

The urethane linkage is known to have low thermal stability whereas the isocyanurate ring has high thermal stability by reason of its irreversible reactivity at elevated temperature.

Polyurethane elastomers containing isocyanurate cross-links have been produced with a wide range of modulus by means of triethylenediamine - high molecular epoxide catalyst combinations.

This co-catalyst system appeared to promote the urethane reaction initially and, then, the trimerization in a second stage.

Some of the formulations prepared by adding vinylacetate or acrylonitrile to the one-shot polymerization system have excellent dynamic mechanical properties at elevated temperature.

1. 緒 言

イソシアネート化合物は、分子中に活性水素を有する化合物と特有な付加反応を行なうため、重付加反応の成分、とくにポリウレタン原料として近年需要を高めている。

ポリウレタン化反応は、通常、有機ジイソシアネートとジオール（たとえば、ポリエステルグリコール、ポリエーテルグリコールなど）よりプレポリマー法（Pre-polymer Method）もしくはワンショット法（One-shot Casting Procedure）で高分子化を行なっている。

前者は、一旦、ジイソシアネートプレポリマーを合成したのち、多官能活性水素化合物（たとえば、水、グリコール、ジアミン、アミノアルコールなど）を添加して分子量の増加をはかる二段法であるが、後者は、グリコール、イソシアネートならびに活性混合物（各種の活性触媒、アミン、水など）を一度に混合して、高分子化を一挙に行なうものである。したがって、プレポリマー法にくらべると、工程数が少なく、装置が簡便化でき、不安定なプレポリマーの貯蔵というような厄介な問題がないというかわりに、反応の調節がきわめてむづかしい欠点⁽¹⁾を有する。

筆者はこれまでに数種のイソシアネートの特異反応の研究をおこなってきたが、本研究では、アミン-エポキシ共触媒系がポリウレタン生成反応のワンショット法に対して、有効に働くことが分り、この反応によって得ら

れたポリマーの諸物性を検討した。

2. 実 験

2.1 試 薬

トルエン 2, 4-ジイソシアネート (TDI と略す) は bp₁₁126°C で精溜したものを使用した。

ポリプロピレングリコール (PPG と略す) は市販品を窒素ガス気流下で、90-100°C/10mm Hgで48時間減圧脱水を行なったものについて、カールフィツシャー法⁽³⁾により水分率を、また、無水酢酸-ピリジン法⁽⁴⁾により、ヒドロキシル価を測定した。本実験には、平均分子量が200~2,000までの種々のグレードの PPG を使用した。

ポリエチレングリコールも PPG と同様の処方により精製したものを用いた。

エチレングリコール、ジエチレングリコール、およびプロピレングリコールはいずれも 1 級試薬品を精溜して用いた。

トリエチレンジアミンは、市販品をエタノールから再結晶製精し、mp 158°C のものを用いた。

エポキシ化合物は、チバ社製のビスフェノール A とエピクロルヒドリン縮合体のうち、エポキシ当量が 180 のものを使用した。

各種ビニルモノマーは、常法により製製して用いた。

2.2 放射線架橋

室温で Co⁶⁰ によるγ線照射をおこなった。

2.3 ポリマー分析

赤外分析は日本分光社製 DS-301 型赤外分光器により

* 応用化学教室

行なった。

2.4 ポリマー物性試験

2.4.1 引張り特性

引張り特性は、島津製作所製オートグラフ IS-500 型試験機を用い、25°Cで 500mm/min の引張り速度で行なった。

2.4.2 応力緩和特性

東洋精機社製、自記記録式応力緩和測定機を用い、空气中で行なった。

2.2.3 動的粘弾性の測定

岩本製作所製スペクトロメーターを使用した。

2.5 試料の調製

グリコールとイソシアネートの当量関係は、グリコールの OH 基 1 当量に対し、イソシアネートの NCO 基が 2 当量になるよう配合し、添加触媒はイソシアネートに対し、トリエチレンジアミンが 0.03%、エポキシ樹脂が 0.15%重量比でそれぞれ加えた。

2.6 テストピースの作成

ビーカーに計算量のグリコール、イソシアネート、および触媒を添加し、十分かくはんしたのち、真空デシケータ中で脱泡を行ない、完全に泡が抜けた状態でシリコ

ン樹脂で焼付けを施した鉄製モールド中に流し込む。このモールドを空気乾燥器に入れ、70°C/30min 加熱したのち、取り出して室温になるまで放冷してから、テスト用に適當のサイズにカットする。

3. 実験結果

3.1 ポリオール成分の分子量

ワンショット法におけるポリオール成分の分子量がその物性におよぼす影響をしらべるために、PPGの分子量がそれぞれ200, 400, 700, 1,000, 2,000, および3,000, のものについて TDI と触媒系の組み合わせで 2.5, 2.6 にのべた処方ですべて予備テストを行なった。

その結果、ポリオール成分としては、分子量が 700 の PPG が全体としてバランスのとれた引張り特性を示すことが分った。

分子量が 700 以上のグリコール類は、低モジュラスを示し、また 700 以下の PPG では、架橋間分子量が小さ過ぎてポリマーはブリITTLEとなる。

従って、本実験においては、ポリオール成分としては分子量 700 (OH 値 160) の PPG を用いて以下の実験を行なった。

3.2 低分子グリコールの影響について

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピ

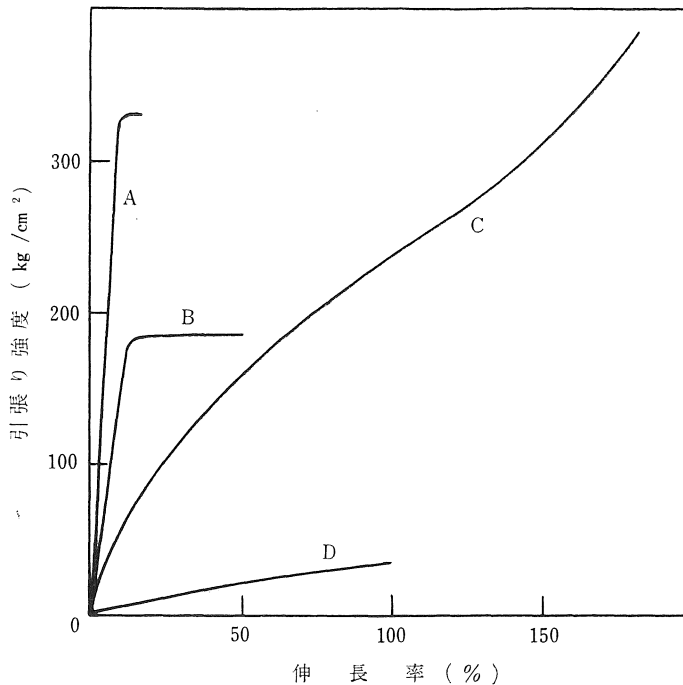


図1 エチレングリコール (EG) 添加の影響

- | | |
|---------------------------|---------------|
| A. PPG : EG = 1 : 1 (モル比) | C. // 1 : 0.1 |
| B. // 1 : 0.5 | D. // 1 : 0 |

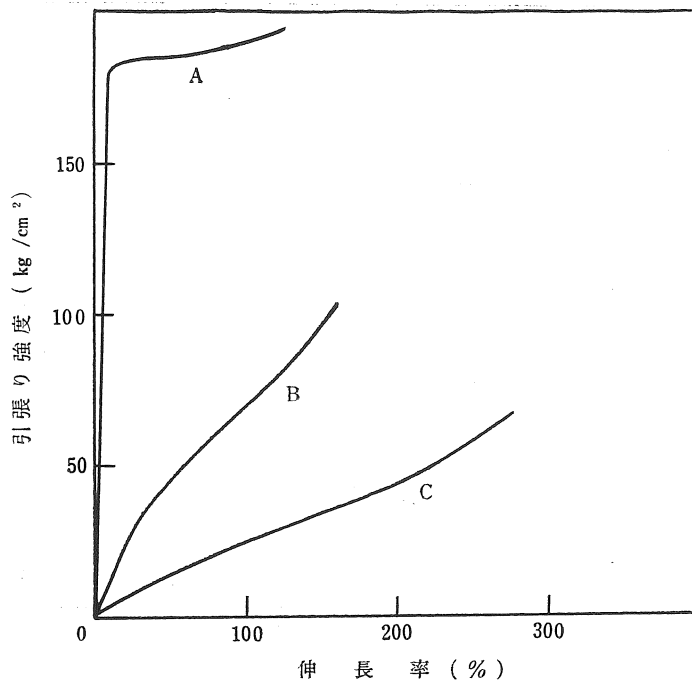


図2 ジェチレングリコール (DEG) 添加の影響

- A. PPG : DEG = 1 : 1 (モル比) C. " 1 : 0.1
 B. " 1 : 0.5

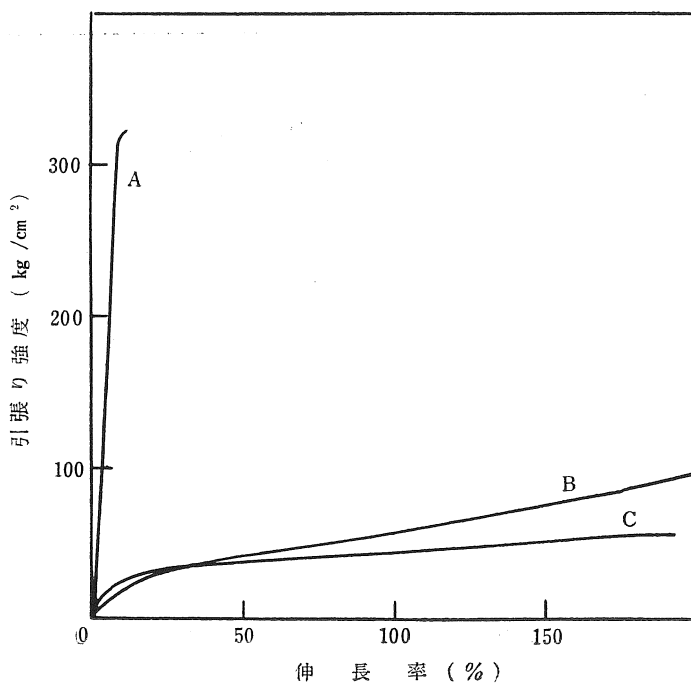


図3 プロピレングリコール (PG) 添加の影響

- A. PPG : PG = 1 : 1 (モル比) C. " 1 : 0.1
 B. " 1 : 0.5

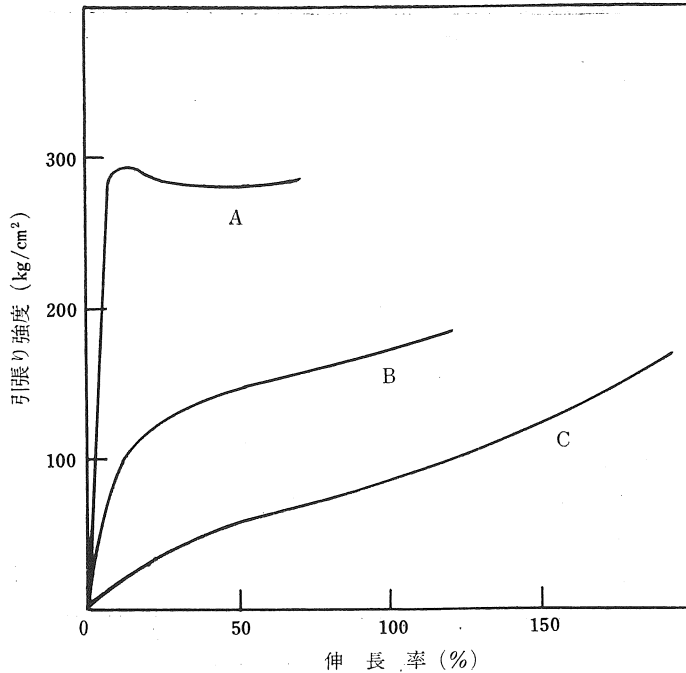


図4 ポリエチレングリコール (MW. 200) (PEG) 添加の影響
 A. PPG : PEG=1 : 1 (モル比) C. " 1 : 0.1
 B. " 1 : 0.5

レングリコールのような低分子ジオールを適量 PPG に混合すると、PPG 単独使用のものに比較して引張り特性が著しく改良される。これはポリウレタン分子鎖中のハードセグメントとソフトセグメントの濃度比を低分子グリコールによって適当に調節させているためと考えられる。

PPG-700 1モルに対し、低分子グリコールをそれぞれ 0.1, 0.5, 1.0モルづゝ添加したときの引張り特性を図1～図4に示す。

これらの引張り特性図から分ることは、高分子量グリコール成分に対して、低分子量グリコールを添加すると、添加モル比を増加するにしたがって、ストレス-ストレーンカーブは立ち直りをみせる。これは低分子グリコールの添加によるハードセグメントの増加、または架橋密度の増加によってモジュラスが大きくなったものと考えられる。

3.3 ワンショット反応系の温度と粘度変化

ワンショット法では活性触媒を用いるため、かなりの自己発熱を伴う。

図5に PPG : EG=1 : 0.5 (モル比) で、2.5のワンショット処方にした配合による反応混合物の自己発熱状

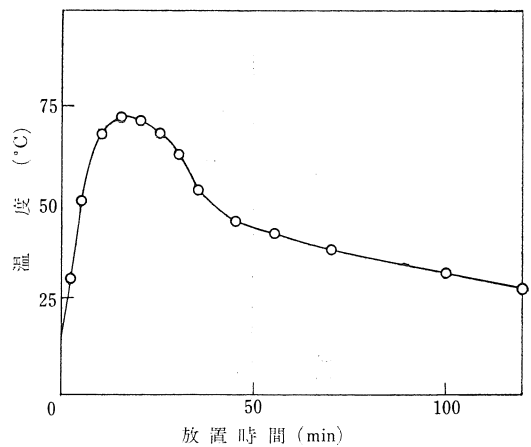


図5 ワンショット混合物の発熱状態
 PPG : EG=1 : 0.5 (モル比)

態を示す。

これは、各成分を 25°C で混合カクハンし、その状態で窒素ガス気流中に放置しておいたときの温度変化で、この配合系ではカクハン後、15分位の所に発熱のピークを生ずる。

また、反応系の粘度変化の様態を回転式B型粘度計を

用いて追跡した結果を図6に示す。

粘度測定は、反応系中に粘度計を挿入して行なったため、測定時の温度は図5のそれに対応する。

なお、この試料の18時間放置後の粘度は116,800 cps (25°C) まで上昇した。

3.4 応力緩和特性

図7に50°C、70°Cおよび100°Cにおける空気中での応力緩和状態を示す。

図7より $f(t)/f(0)$ の値が $1/e$ に減少する迄の、いわゆる緩和時間 τ を求めると次のようになる。

$$\tau_{50^\circ\text{C}} = 480(\text{min})$$

$$\tau_{70^\circ\text{C}} = 255$$

$$\tau_{100^\circ\text{C}} = 180$$

3.5 動的特性

動的特性は岩本製作所製のデラックスタイプのスペクトロメーターを用いて行なった。

図8に装置の略図を示す。

測定は常法により、振巾 ϵ_0 の正弦波歪を試料に与

え、それによって生ずる応力の振巾との比、および歪波と応力波との位相差 δ を測定する。

すなわち、複素弾性率を E^* とするとき

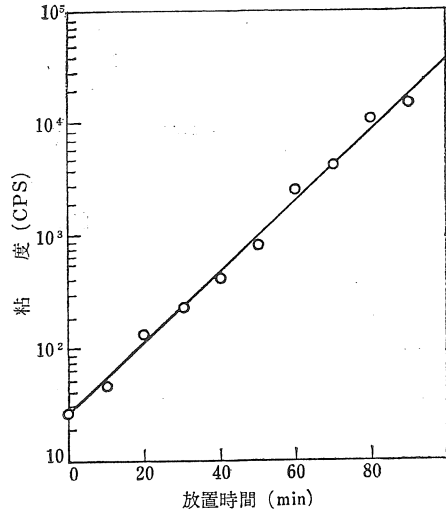


図6 反応混合物の粘度変化

$$E^* = \frac{\text{応力の振巾}}{\text{歪の振巾}}, \text{ および } \delta$$

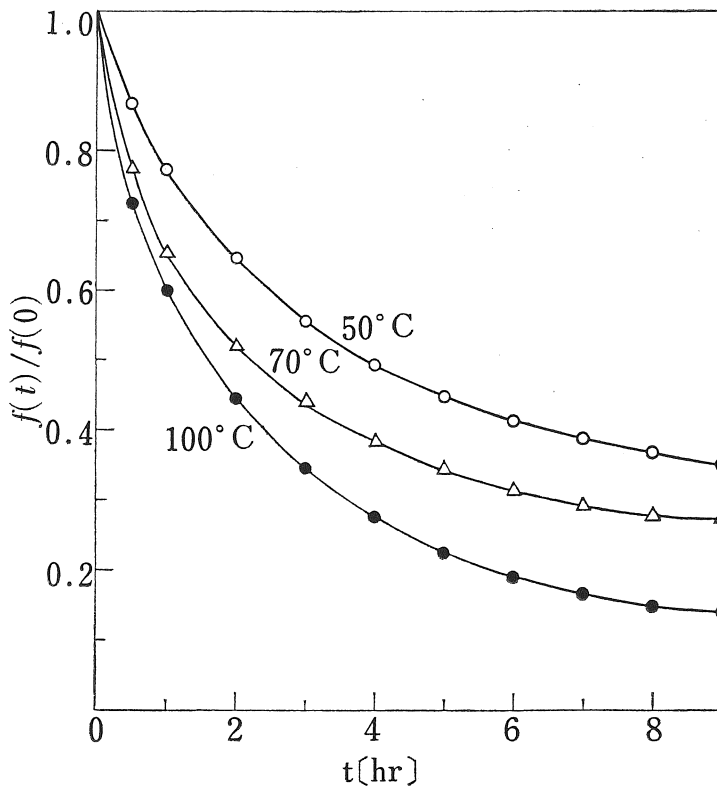


図7 ワンショット法ウレタンゴムの応力緩和曲線

PPG : EG = 1 : 0.5 (モル比)

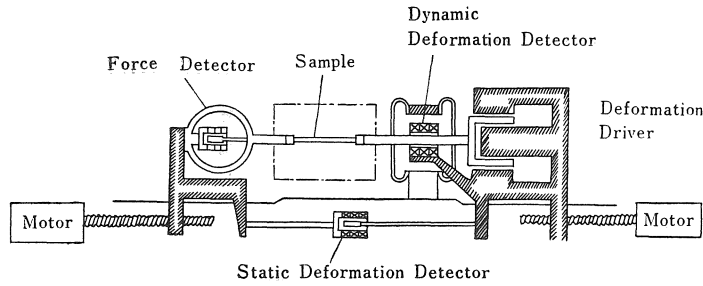


図 8 粘弾性スペクトロメーター

の二つの量を各周波数について測定し

$$E' = E^* \cos \delta$$

$$E'' = E^* \sin \delta$$

より動的弾性率 E' 、および動的損出 E'' を算出する。

なお、位相差 δ と E' 、 E'' との間には

$$\delta = \tan^{-1} \frac{E''}{E'}$$

なる関係がある。

一般に複素弾性率 E^* は周波数 ω の関数になり、 E^* (ω) として表わされる。したがって粘弾性特性を複素弾性率で表現するには ω の全周波数 ($0 \sim \infty$) についての E^* を知る必要があるが、本実験においては、便宜上 ω の範囲を $1 \sim 100$ CPS においた。

一般に複雑な波形の歪が与えられた場合でも、その波形に周期性があればその波形をフーリエ級数に分解して多数の高調波からなる正弦波の和におきかえることができる。それら各周波数についての $E^*(\omega)$ の値が与えられれば、各周波数成分の歪が応力にどのように変換されるかは次の式によって求まるので、

$$\sigma^* = E^* \epsilon^* \quad \text{ただし}$$

σ^* : 複素応力

ϵ^* : 複素歪

これらの応力波の和をとれば、与えられた歪波形に対応する応力の波形が計算できるわけである。

図 9、および図 10 に PPG : EG = 1 : 0.5 (モル比) 組成のワンショット法によるポリウレタンの動的弾性率、動的損失、および力学損失正切の周波数依存性、ならびに温度依存性を示す。

図 9、10 より、動的モジュラスは高温になるにつれてかなり低下していくことが分る。

また、力学損失正切のピークは、周波数が増すにつれて高温部へ移動することがわかる。

3.6 ビニルモノマーの添加が動的特性におよぼす影響

電子吸引性置換基を有するビニルモノマーは、アニオン系触媒の存在によりイソシアネートと共重合を行うこ

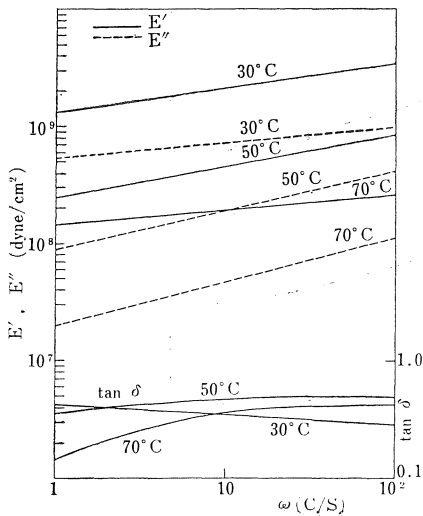


図 9 E' 、 E'' 、 $\tan \delta$ の周波数依存性

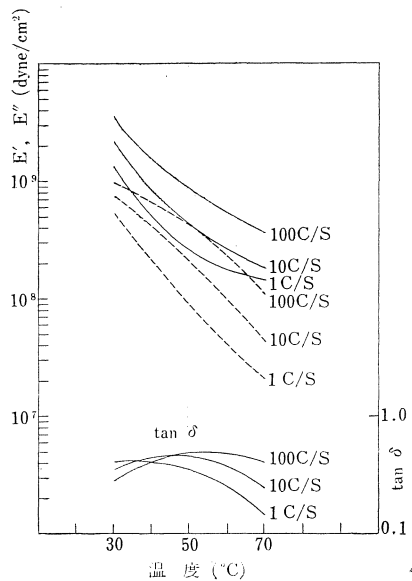


図 10 E' 、 E'' 、 $\tan \delta$ の温度依存性

とが筆者らによりみつげられているが、最近さらにこの事実を裏書きする研究が Mobay. Chem. Co. の研究グループにより発表された。

高温における動的特性の改良研究の一つとして、ワンショット配合系へビニルモノマーを添加することは興味ある問題であり、本実験においては、ビニルモノマーとして TDI との反応性、相溶性、操作性等の点から酢酸ビニル、アクリロニトリルを選び添加を試みた。

ビニルモノマーの添加量は、PPG に対して5~20重量%で、低分子量ジオールは添加していない。TDI および触媒の添加量は2.5に準じて行なった。

表1、2に酢酸ビニルとアクリロニトリルを添加したときの静的引張り特性を、また図11に酢酸ビニル添加物の動的特性を示す。

図10および図11の動的特性から、酢酸ビニルを反応系に添加すると高温時における損失正切が小さくなる傾向があることがわかる。

表1 酢酸ビニル添加試料の静的引張り特性

グリコール成分中の酢酸ビニル量 (wt%)	3%モジュラス (kg/cm ²)	引張り強度 (kg/cm ²)	伸長率 (%)	引裂き抵抗 (kg/cm)	硬度 (JIS)
0	3.0	29.0	94.0	10.2	65
5	3.7	74.1	168	23.0	86
10	1.9	64.7	280	18.1	78
20	2.2	47.0	224	18.8	76

表2 アクリロニトリル添加試料の静的引張り特性

グリコール成分中のアクリロニトリル量 (wt%)	3%モジュラス (kg/cm ²)	引張り強度 (kg/cm ²)	伸長率 (%)	引裂き抵抗 (kg/cm)	硬度 (JIS)
5	2.8	78	364	51	80
10	5.7	75	140	29	86
20	3.5	44	84	45	86

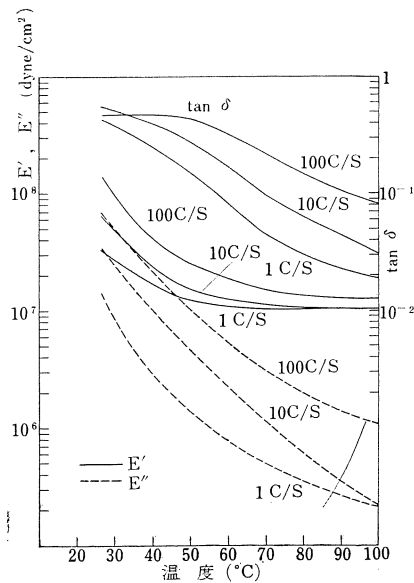


図11 酢酸ビニル (5%) 添加ポリマーの温度依存性

一般にポリウレタン弾性体は、高温における動的性質が悪い欠点を有しているが、これは主としてポリマーの架橋が水素結合による二次的な化学結合にもとづくものであって、高温時において、これら二次結合が破壊され、ポリマー主鎖の粘性流動を起すためと考えられる。酢酸ビニル添加試料の粘性項が小さいことは、架橋が一次結合的に行なわれているものと考えられる。

この推定を裏付ける実験として、反応系中に添加された酢酸ビニルが単にホモポリマーの形でブレンドされている可能性があるかどうかを、試料をアセトンで48時間ソックスレー抽出を行い、抽出物の赤外吸収スペクトルを調べた。この結果を表3および図12に示す。

アセトン抽出量は、グリコール成分に対する酢酸ビニルの添加量が増しても、殆んど一定で、岩塩板法による抽出物の赤外スペクトルは、ポリエーテルウレタンのそれと同一である。

この結果から、酢酸ビニルはポリマー中に単にホモポリマーの形で介在しているのではなく、共重合体として介入しているものと推定される。

表 3 酢酸ビニル添加試料のアセトン抽出試験

グリコール成分への酢酸ビニル添加量 (wt %)	ポリマー中の酢酸ビニル理論含量 (wt %)	アセトン抽出量 (%)	抽出物の IRS 同定
5.0	3.49	0.45	ポリエーテルウレタン
10.0	7.09	0.53	〃
20.0	14.66	0.60	〃

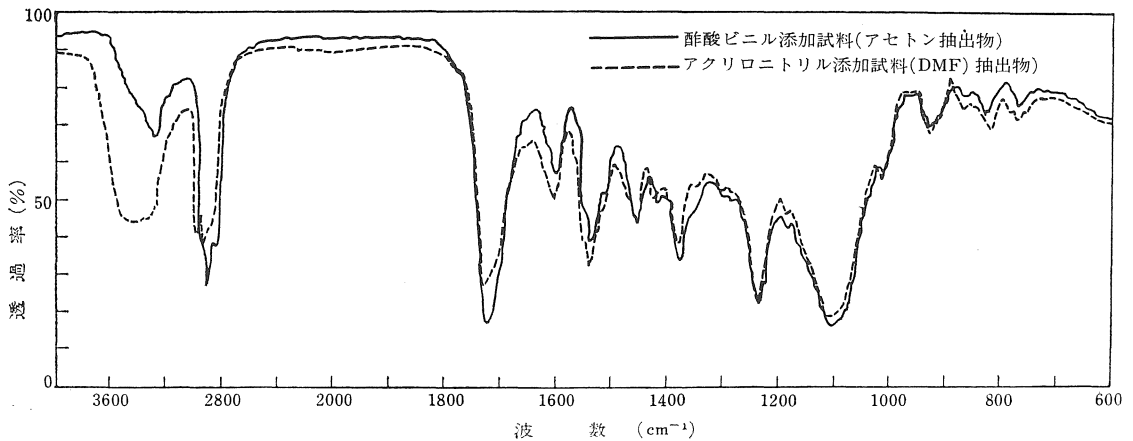


図12 抽出物の赤外スペクトル (岩塩法)

表 4 アクリロニトリル添加試料の DMF* 抽出試験

グリコール成分へのアクリロニトリル添加量 (wt %)	ポリマー中のアクリロニトリル理論含量 (wt %)	DMF抽出量 (%)	抽出物の IRS 同定
5.0	3.49	0.90	ポリエーテルウレタン
10.0	7.09	0.71	〃
20.0	14.66	0.76	〃

* ジメチルホルムアミド

また、ビニルモノマーとして、アクリロニトリルを用いた場合も、ジメチルホルムアミドによる抽出量はわずかだ。しかも抽出物の赤外スペクトルはポリエーテルウレタンの波形を示し、アクリロニトリルの $-C\equiv N$ にもとづく、 $2,320\text{cm}^{-1}$ の吸収はみられない。

これらを表 4 および図 12 に示す。

したがって、アクリロニトリルの場合も、酢酸ビニルにおけるのと同様に共重合体として介入していると考えられる。

3.7 ポリマーの γ 線処理

前記の実験結果にみられるように、特定のビニルモノマーを反応系に添加すると、そのモノマーは共重合体となって系内に入ることがわかる。

このようにして得られたポリマーに γ 線を照射すれば、ポリマー系内のビニルセグメント間に架橋が生じ、

その結果としてモジュラスが増大すると考えられる。

本実験では便宜上、放射線照射で架橋型となる酢酸ビニルを添加して得られたポリマーについて、 γ 線照射を種々の照射条件下で試み、その静的物性を測定した。この結果を表 5 に示す。

この結果、 γ 線照射試料は非照射試料にくらべて、3%モジュラスおよび硬度が増大しており、アセトン抽出量も減少している。

これは γ 線照射により架橋が生じたためと考えられる。予想される架橋点としては、酢酸ビニルユニット中の α 位の水素およびアセチル基中のメチル水素、ウレタン結合の窒素上の水素、ポリプロピレングリコールユニット中の α 位の水素およびメチル水素などであるが、最も活性な点は酢酸ビニルユニット中の水素と思われる。一方、ポリエーテル成分は γ 線により分解することも

表5 酢酸ビニル添加ポリマーの^{*}Co⁶⁰によるγ線照射処理

γ線照射量 (r)	3%モジュラス (kg/cm ²)	引張り強度 (kg/cm ²)	伸長率 (%)	硬 度 (JIS)	アセトン抽出量** (%)	抽出物の赤外 スペクトル分析
—	3.7	74.1	168	86	0.45	ポリエーテル ウレタン
5×10 ⁵	10.2	72.3	110	91	0.12	〃
1×10 ⁶	8.7	67.2	110	90	0.32	〃
5×10 ⁶	8.3	61.0	102	91	0.36	〃
1×10 ⁷	6.3	60.1	94	91	0.39	〃

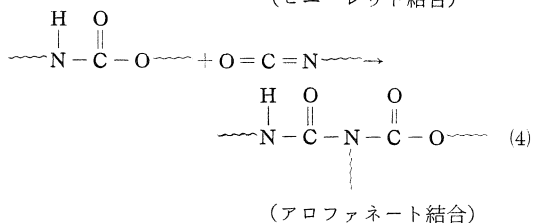
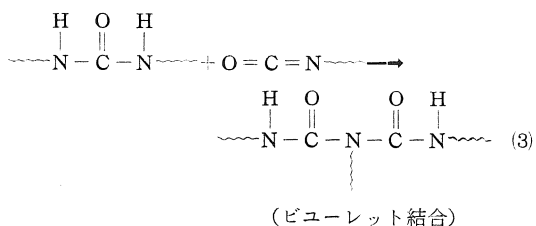
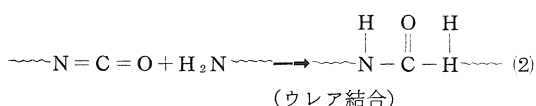
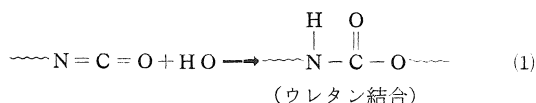
* グリコール成分に対する酢酸ビニル添加量5 wt%

** 48時間ソックスレー抽出.

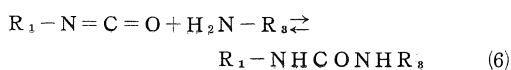
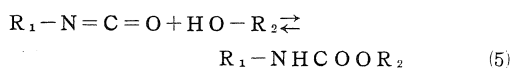
考慮されるが、本実験で行なった程度の照射線量では目立った分解はみられない。しかし、照射線量を増すにつれてモジュラスが低下し、アセトン抽出量もふえる傾向からみて、照射量には適量値がある。

4. 結果検討

従来のプレポリマー法によるポリウレタン化反応は、多官能のイソシアネートとアルコールまたはアミンから(1)~(4)式で示される重付加が行なわれる。

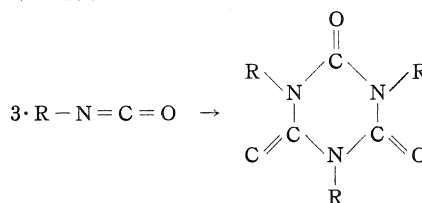


しかし、ウレタンまたはウレアの生成反応は(5)~(6)式のように可逆反応である。



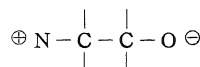
したがって、ポリマー主鎖中にこのような熱的に不安定な結合が高濃度で存在することは好ましくない。

一方、イソシアネートの三量化反応は(7)式の如く起り、不可逆反応である。



この反応で生成するイソシアネート環は熱的にもきわめて安定である所から、ウレタン化反応過程にイソシアネートの三量化反応を入れることは、生成ポリマーの耐熱性にとって好ましいことである。

これまでに、イソシアネートの三量化触媒として種々の有機金属化合物やアルコールが有効であることが報告されている。最近、Jones⁽⁷⁾は種々のアルキレンオキド中、ピリジンを触媒としてアリルイソシアネートの三量化反応を行なった。この場合の触媒機構は、エポキシドがピリジンと反応してエポキシドが開環し



型の反応生成物が触媒種になっているものと想像されている。

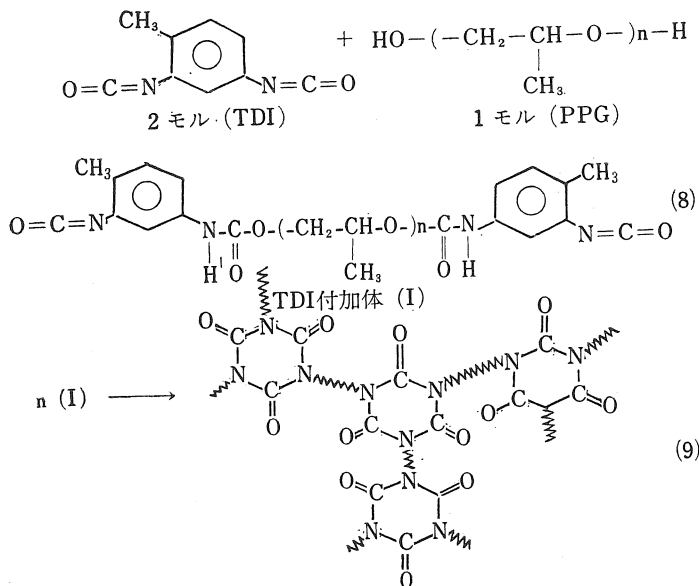
本実験に使用した三級アミンとエポキシ化合物の共触媒系の作用も機構的には Jones のものと類似していると思われるが、トリエチレンジアミンのような求核性の強いアミンを用いたため、触媒活性はいちじるしく強力である。したがって、図5にもみられるように自己発熱反応のため、配合によっては加熱することなしにゲル化するものもある。

このように活性度の大きな触媒を用いた場合でも、イソシアネートとアルコールの反応は、両者によるウレタン化反応とイソシアネート自身の三量化反応との競争反

応であり、これまでに知られている活性化エネルギーの値からみて、ウレタン化反応が三量化反応に優先していると思われる。したがって、グリコールとイソシアネートの調製時における当量関係から、先づ第1段階として

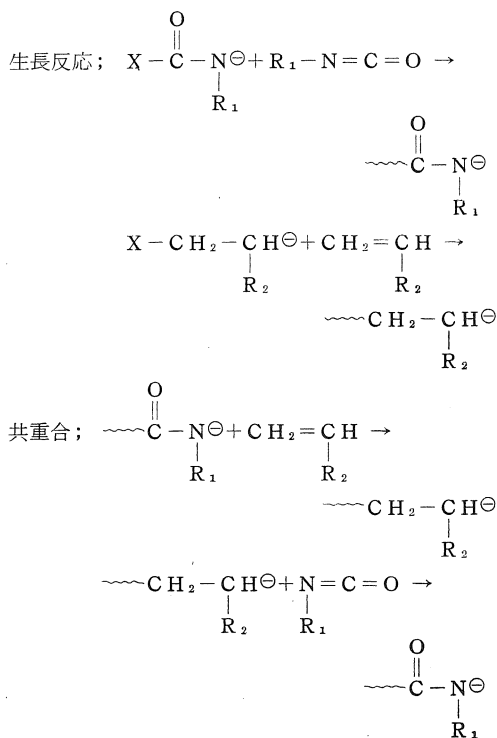
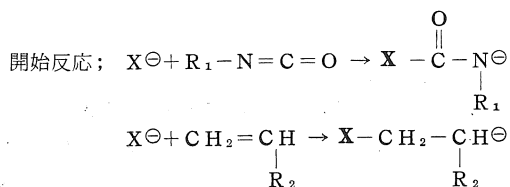
NCO 基と OH 基によるウレタン結合の生成が(8)式で示されるように起ったのちに残存する NCO 基の三量化反応が(9)式のように追従して起ると考えられる。

3.2 の実験におけるエチレングリコール等の低分子グ



リコール成分を高分子グリコール成分に併用した理由は、反応が(8)、(9)式のように2段階に進むものとするれば、(9)式にみられるようなシアヌレート環(架橋点となる)の間に更に低分子グリコール-イソシアネート付加体(ウレタンジイソシアネート)が同様にシアヌレート環を形成しつつ介入して行くことになり、その結果、架橋密度が増大することになる。

この結果は高分子グリコール単独使用のものに比較して、モジュラスがいちじるしく増加していることからみても明らかである。この研究の一つの特徴は、従来のワンショット重合系にビニルモノマーを添加したことで、これは以前に筆者が行なった実験と触媒系が類似しているところから試みたものである。すなわち、3級アミンまたは有機金属化合物のうち特定のアニオン系触媒を用いるとイソシアネートが或る種のビニルモノマーと共重合を行なうことで、この機構は(10)式のように起る。



この機構に従えば、3.6 の実験における酢酸ビニルや

アクリロニトリルは TDI もしくはグリコール-TDI 付加体と共重合を行なう可能性がある。なお、モノマーの反応性によってはブロックポリマーとなることも考えられる。

溶剤抽出により混合ポリマー系からビニル化合物のホモポリマーが抽出されなかったことから、添加されたビニルモノマーは何らかの形で、ポリマー系内に介入し、それが物性の向上に寄与していると思われる。

5. あとがき

ポリウレタンの大きな欠点である高温特性を改良するため、アミン-エポキシ共触媒系によりワンショット的にエラストマーを合成し、種々の力学特性を測定した。架橋密度調整のために低分子グリコールを更に添加した場合や、特定のビニルモノマーを添加した場合に力学的諸特性が改良されることを認めた。

本報においては、大略の物性チェックの結果報告にとり、詳細な反応機構ならびに機構論的な検討は別に論ずる予定である。

参 考 文 献

- (1) L.A. Dickinson, Rubber Age., **82** 91(1957)
- (2) 岩倉編, 近代工業化学, **17** 453(1966)
H. Okamoto, et al, Chem. Abst., **59** 6540(1963)
H. Okamoto, et al. ibid., **59** 7675(1963)
H. Okamoto, et al, ibid., **59** 7678(1963)
H. Okamoto, et al, ibid., **59** 14173(1963)
H. Okamoto, et al, ibid., **60** 16009(1964)
- (3) I.M. Kolthoff., Volumetric Analysis., Vol. III, Chap. IX. Interscience, New York (1957)
- (4) Ogg, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **17** 394(1945)
- (5) H. Okamoto, et al, Japan Patent., 7146/63(1963)
H. Okamoto, et at, Chem. Abst., **64** 16009(1966)
- (6) R.A. Godfrey, et al, Polymer Preprint., **10** No. 1 218(1969)
- (7) たとえば
W.J. Balon, U.S.P. 2801, 244(1957)
- (8) たとえば
A. Michael, Ber., **38** 764(1905)
- (9) J. Jones, J. Chem. Soc., **1957** 4392