

ゴム弾性式によるポリウレタンエラストマーの 応力-ひずみ挙動解析

山田英介・稲垣慎二・岡本 弘・古川淳二

Analysis of Stress-Strain Behavior of Polyurethane Elastomer by the Rubber Elastic Equation

Eisuke YAMADA, Shinji INAGAKI, Hiroshi OKAMOTO

and Junji FURUKAWA

The new rubber elastic equation derived from an uniform stress hypothesis was applied in order to analyze the stress-strain curves of polyurethane elastomers. Good applicability of the presented equation for many experimental data was obtained for both the extension and the retraction curve of hysteresis cycles as well as the ordinary bulk rubber vulcanizates. The parameters, such as νkT , b , C_1 and C_2 are obtained from this plot and Mooney-Rivlin plot. The proportional relationship was obtained between νkT and C_1 , b and C_2 , respectively.

In the case of one-shot type polyurethane, these parameters increased with increasing the concentration of urethane linkage. On the other hand, for millable type polyurethane, νkT and C_1 increased, and b and C_2 decreased with increasing of the crosslinking density. Under elevated temperature, the values of b and C_2 become small. The apparent activation energy obtained from the Arrhenius plot was within the value of 3~5kcal/mol.

From these results, it can be considered that b and C_2 are the parameters concerned with internal viscous flow.

The stress-strain curve of polyurethane elastomers modified by the addition of vinyl monomer was analyzed with our proposed elastic equation and Mooney-Rivlin equation. As the results, νkT and C_1 concerned with primary linkage has become high values by the addition of vinyl monomers. While, b and C_2 arising from the weak secondary linkage decreased with increasing the amount of the vinyl monomers. Furthermore, the temperature dependency of b and C_2 with respect to the polymer blended one.

These results suggested that the vinyl monomers were blocked with the polyether segment at the stage of polyurethane formation.

1. 緒言

加硫ゴム弾性論における比例定理の適用は、小変形領域には原理的に不適當である。既に平均鎖の仮定によるゴム弾性式を導き¹⁾、その適用性を各種ゴム加硫物について検討を加えてきた。その結果、低変形から大変形領域に至るまでの挙動を良く説明出来ることを認めた。さらに、パラメータが少なく、中変形領域までを説明するものとして利用性の大きな Mooney-Rivlin 式²⁾³⁾のプロットから得られるパラメータとの間に比例関係が成立することも認めた。

本報では、これまでのジエン系及びオレフィン系加硫ゴムと異なる架橋形体を有するポリウレタンゴムを取り上げ、その応力-ひずみ挙動を先に提出したゴム弾性式を用いて解析し、その適用性を検討した。さらに、各種

ビニルモノマーを配合して変性したワンショット法ポリウレタンの応力-ひずみ挙動についても同様に⁴⁾⁵⁾、ゴム弾性式及び Mooney-Rivlin 式を用いて検討を加え、ポリウレタン系中におけるビニルモノマーの存在挙動を分子論的に考察した。

2. 実験

2.1 試薬

ポリウレタンのグリコール成分としてポリオキシプロピレングリコール (PPG と略記, 分子量: 700 と 1000), ポリオキシテトラメチレングリコール (PTG と略記, 分子量: 3000) 及び水酸基末端ポリブタジエン (HTPB と略記, 分子量: 2800) を用い、それぞれ市販品を窒素気流下, 90°C / 5 torr で 5 時間減圧脱水を行って使用した。

エチレングリコール (EGと略記) は減圧下で蒸留 (69.5~70°C / 3 torr) して用いた。イソシアナート成分としてトリレンジイソシアナート (TDIと略記) 及び m-キシレンジイソシアナート (m-XDIと略記) を用い、市販品を窒素気流下 bp. 125.5~126.0°C / 11 torr 及び 77.8~78°C / 20 torr でそれぞれ減圧蒸留し使用した。

トリエチレンジアミン (商品名; DABCO) は、エタノールから再結晶し使用した。 (mp. 157~158°C)

エポキシ樹脂 (商品名; エピコート 828) 及びジブチルチンジラウレートは、市販品をそのまま使用した。

ミラブル型ポリウレタンとしては、ウレバン 640-S (住友バイエル社製) を用いた。

ジクミルパーオキシド (DCPと略記) は、日本油脂工業 KK のパークミル D (濃度: 40%) を使用した。

ビニルモノマーとしては、メタクリル酸メチル (MMA), メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (HEMA), アクリル酸エチル (EA) 及びスチレン (St) を使用した。ビニルモノマーは、常法に従って禁止剤を除去した後に減圧蒸留して用いた。

2.2 ポリウレタンの合成

グリコール成分として HTPB を用いた場合には、EG / HTPB モル比を 0, 1, 2 及び 4 で混合したものに、m-XDI とジブチルチンジラウレート (m-XDI に対し 0.05 wt %) を一段的に混合し、充分に攪拌して後に減圧デシケータ中で脱泡を行い、シリコンを焼付けたオープンモールドに流し込み、120°C で 60 分間加熱固化させた。この際の NCO / OH 比は全て 1 とした。

PPG 及び PTG をグリコール成分として使用した場合は、グリコールに所定量のエポキシ樹脂及び三級アミンを溶かしたものに TDI を一段的に混合し、充分に攪拌した後脱泡を行ない、80°C で 2 時間加熱固化させた。この系では NCO / OH 比は全て 1.5 とした。ビニルモノマー添加ポリウレタンは、グリコールに所定量のビニルモノマーを混合しておき、同様にして調製した。ポリメタクリル酸メチル (PMMA; 分子量, 2.7×10^4) 添加ポリウレタンは、TDI に所定量の PMMA を加熱溶解しておき、同様にワンショット重合法で調製した。

ミラブル型ポリウレタンは、ゴム練りロール機を用いて常温で DCP を混練りし、150°C, 10 分間の条件で 200 kg/cm² の圧力をかけてプレス架橋した。

2.3 測定

応力-ひずみ曲線の測定は、試験片をダンベル 3 号型とし、東洋ボールドウィン社製テンシロン UTM-4-100 型引張試験機を用いて行なった。測定温度は、17~100°C と

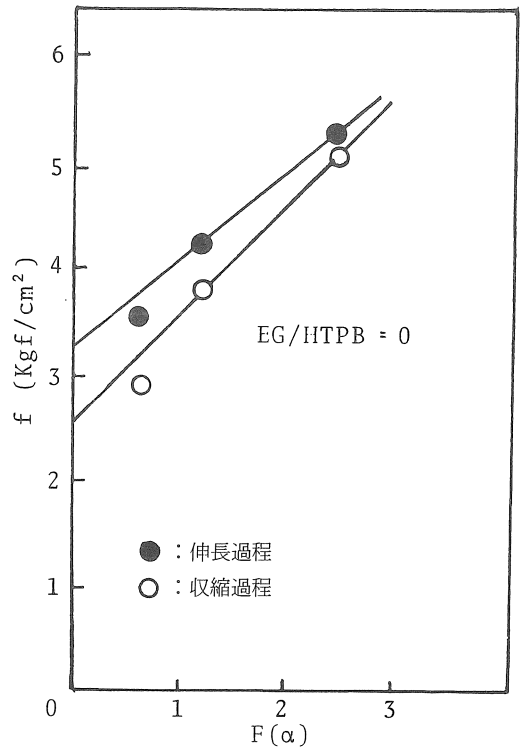


図1 ワンショット法ポリウレタンの式(1)のプロット

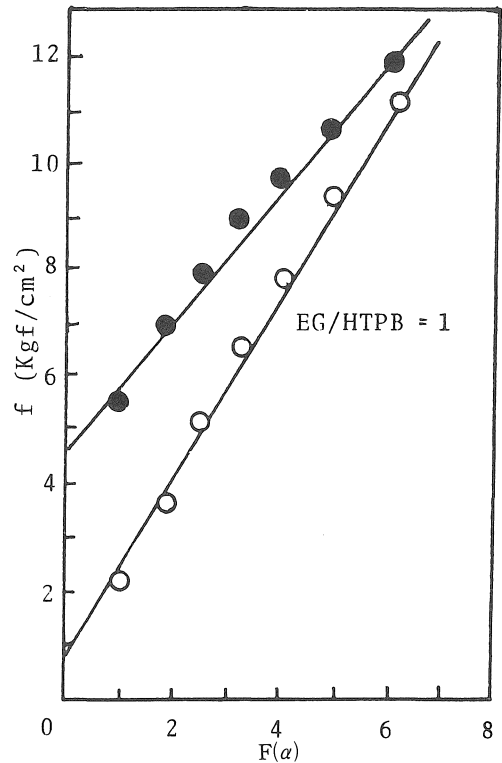


図2 ワンショット法ポリウレタンの式(1)のプロット

し、伸長及び収縮速度はいずれも100mm/min.とした。 α_m を実験から決定することは極めて困難であるが、まず数本の試料を用いて破断伸長比 α_0 を決定し、これから0.1を差し引いた値を便宜上用いた。

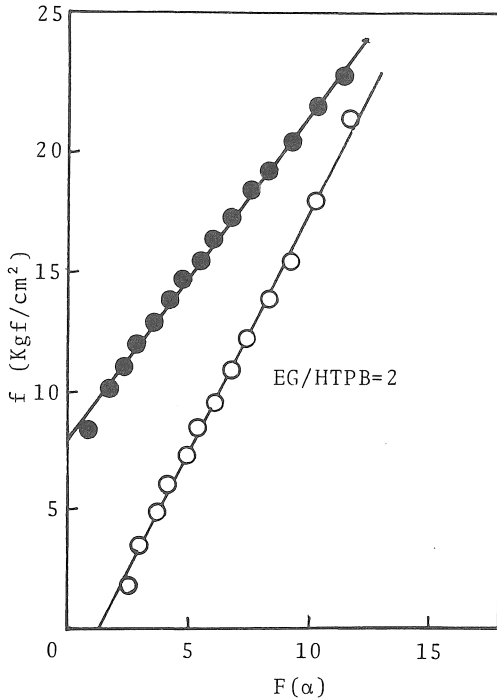


図3 ワンショット法ポリウレタンの式(1)のプロット

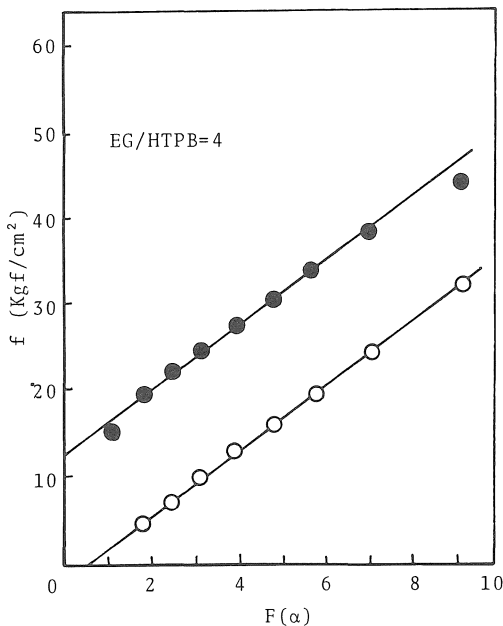


図4 ワンショット法ポリウレタンの式(1)のプロット

3. 結果と考察

3.1 ワンショット法ポリウレタン

EG/HTPBのモル比を変化させて調製したワンショット法ポリウレタンについて、25℃でヒステリシス曲線を測定し、これを式(1)に示したゴム弾性式を用いて解析した。

$$f = \nu k T \left(\frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha / \alpha_m}{1 - \alpha / \alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2} \right) + b \quad (1)$$

f : 応力, α : 伸長比, α_m : 最大伸長比, T : 絶対温度, k : ボルツマン定数, ν : 網目鎖密度, b : 補正項

これらの結果を図1～図4に示した。図の横軸F(α)は、式(1)のひずみ項を表す。

$$F(\alpha) = \frac{\alpha_m}{2} \ln \frac{1 + \alpha / \alpha_m}{1 - \alpha / \alpha_m} - \frac{1}{\alpha^2}$$

これまでのジェン系オレフィン系加硫ゴムと同様に伸長、収縮曲線ともに微小変形及び極大変形領域を除いて良く直線関係を満足し、式(1)によってポリウレタンの応力—ひずみ挙動を良く説明しうることがわかる。同時に式(2)に示した Mooney-Rivlin プロットも実施したが²⁹⁾、伸長比が3以上で直線から大幅にはずれ、大変形領域での説明をすることが出来ず、また、収縮曲線に対しては全く適用することが不可能である。

$$f = 2(C_1 + C_2/\alpha)(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (2)$$

C_1 及び C_2 : 定数

EG/HTPBモル比及び測定温度を変化させて式(1)と式(2)のプロットから得られるパラメータ、すなわち伸長曲線の $\nu k T$ とb、収縮曲線の $\nu' k T$ とb'及び C_1 と C_2 項をまとめて表1に示した。

表1 ワンショット法ポリウレタンのパラメータ

温度(°C)	モル比 EG/HTPB	$\nu k T$	b	$\nu' k T$	b'	C_1	C_2
25	0	0.38	3.3	0.50	2.6	0.81	0.75
	1	1.20	4.8	1.33	1.0	0.90	2.25
	2	1.30	7.9	1.98	-2.5	0.75	3.75
	4	3.75	12.5	4.00	-3.0	2.20	6.80
50	0	1.08	2.1	1.32	0.7	0.78	0.85
	1	0.90	3.8	1.66	0.5	0.67	1.90
	2	0.75	5.3	1.15	0.0	0.32	3.20
	4	1.25	8.2	2.50	-0.5	0.83	4.30
75	0	1.00	1.5	1.20	0.7	0.69	0.90
	1	0.85	3.4	1.35	0.6	0.62	1.60
	2	0.80	3.5	1.10	0.0	0.38	1.90
	4	0.90	5.6	1.85	-0.5	0.60	3.00
100	0	—	—	—	—	0.60	1.00
	1	0.75	3.1	1.20	1.3	0.65	1.50
	2	0.68	3.1	0.94	0.5	0.45	1.30
	4	0.85	3.8	1.35	0.2	0.50	2.00

式(1)の付加項である b 項と式(2)の分子論的意味がまだ未解決であるパラメータ C_2 項は、非常に高い値を示した。これらの結果は、これまでに検討してきた固型合成ゴムのうちで、NBR や CR のような高極性ゴムが高い b 及び C_2 項を示すのと類示しておりポリウレタンゴムの高凝集性に起因していると考えられる。

HTPB の OH 価より求めた分子量は 2800 であり、また、EG の分子量は 62.07 であるので、EG/HTPB モル比が増加すると m -XDI の必要量が増加する、このためにウレタン結合濃度は増加する。図 5 には、25°C における

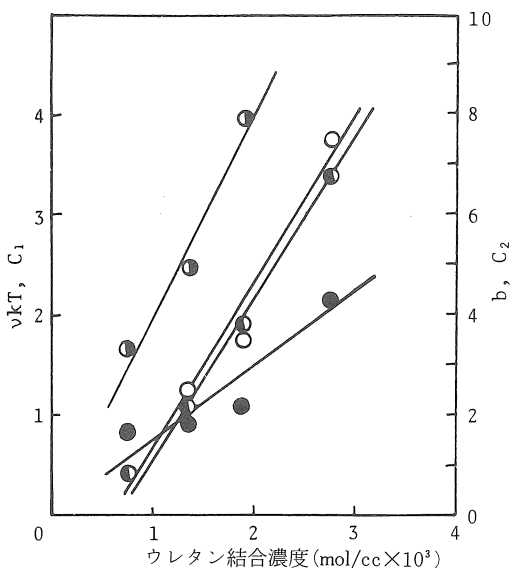
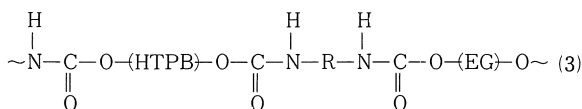


図5 各パラメータとウレタン結合濃度の関係
○: νkT ●: C_1 , ◐: b , ●: C_2

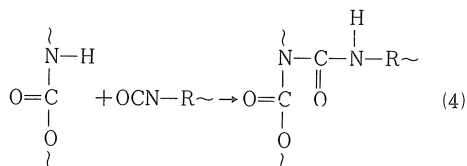
ウレタン結合濃度と各パラメータとの関係を示した。それぞれのパラメータは、ウレタン結合濃度の増加に伴って増加する傾向が認められる。これまでに各種の固型合成ゴムの応力一ひずみ挙動を検討した結果から、 νkT と C_1 項は化学的な一次網目に、 b と C_2 項は二次的な擬網目、及び粘性流動にそれぞれ関与するパラメータであることを述べてきた。本実験で用いたワンショット法ポリウレタンは、NCO/OH 比を 1 としているので、式(3)に示すような比較的規則性が高い構造をとっていると考えられる。



しかし、HTPB の一分子当りの平均 OH 数は完全に 2 ではなく、2.2 であるのでウレタン化反応の際に三次元構造をとる部分も含まれている。ウレタン結合のモル凝集エ

ネルギーは、87.4 kcal/mol であって他の有機基に比べて非常に高く、ポリウレタンの物性は一般にこの凝集力及びこれによって起こる水素結合に依存していると考えられている。ポリエーテル及びポリエステルグリコールを用いた場合には、この他にエーテル及びエステル結合部分とウレタン結合との水素結合も存在することが確認されている。また本実験で用いた HTPB 中には、ビニル基が約 20% 含まれているので π 軌道とのオーバーラップによる擬似結合も存在するものと考えられる。これらの擬似結合によって b と C_2 項が高く、また、ウレタン結合濃度が増加すると高凝集性となり、擬似結合が増加することから b と C_2 項が増加するものと解釈することができる。

ポリウレタン生成系で OH 当量に対して NCO 当量を若干高くすると式(4)に示すようなアロファネート結合が生成する。



本実験で用いたポリウレタン中には、NCO/OH モル比を 1 としているが式(4)のような結合も若干は含まれていると思われる。

測定温度を上昇させると νkT と C_1 項が減少する傾向を認めた。式(4)のような結合は 100°C 以下では安定であると考えられており、したがってウレタン結合の増加に伴って νkT と C_1 項が増加する際に、 b と C_2 と同様な凝集部及び水素結合の増加に依存する部分が含まれてくると考えられる。すなわち、ワンショット法ポリウレタンの場合、 νkT と C_1 項の中に二次網目が含まれていると解釈することが出来ると考えられる。

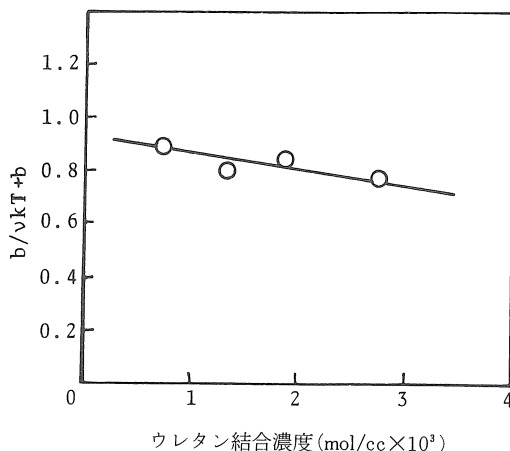


図6 $b/\nu kT+b$ とウレタン結合濃度の関係

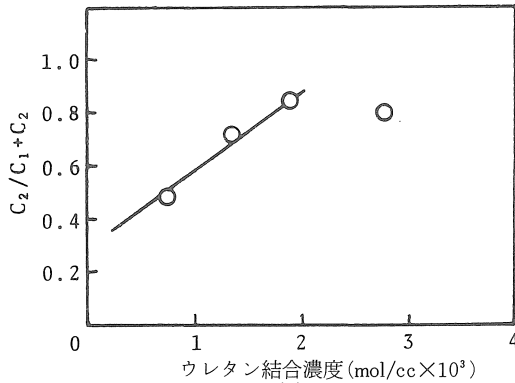


図7 C_2/C_1+C_2 とウレタン結合濃度の関係

νkT と b 及び C_1 と C_2 はそれぞれ同じ kgf/cm^2 の単位で表されるので、全体と網目中の擬網目の濃度、すなわち、 $b/\nu kT + b$ 、 C_2/C_1+C_2 とウレタン結合濃度との関係を図6と図7に示した。これらの図からウレタン結合濃度の

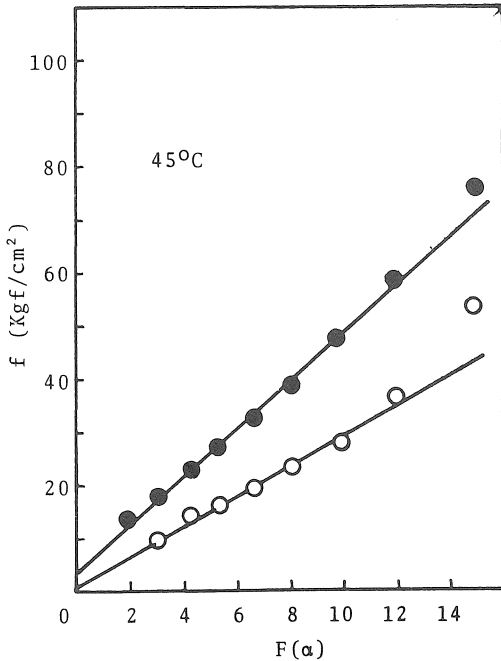


図8 ミラブル型ポリウレタンの式(1)のプロット

増加ともなつて擬網目の割合が増加しおり、見かけ上一次網目が増加していることがわかる。

3.2 ミラブル型ポリウレタン

架橋剤である DCP の濃度を 5 phr として架橋したミラブル型ポリウレタンのヒステリシス曲線を測定し、式(1)を用いて解析した結果の例を図8と図9に示した。極大変形領域では若干はずれるとは言え、ワンショットポリウレタンの場合と同様に良く直線関係を満足している。表

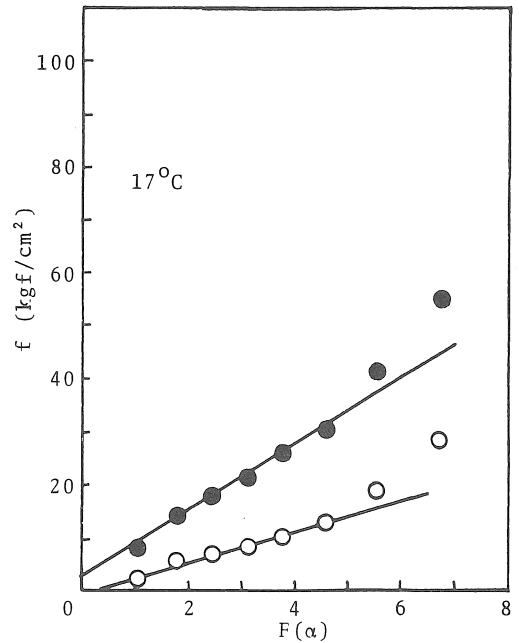


図9 ミラブル型ポリウレタンの式(1)のプロット

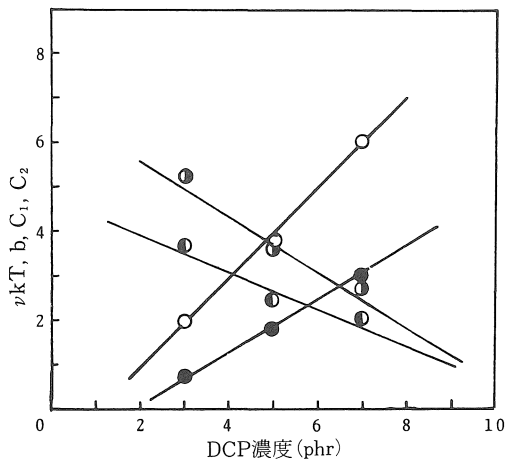


図10 各パラメータとDCP濃度の関係
○： νkT 、●： C_1 、◐： b 、●： C_2

表2 ミラブル型ポリウレタンのパラメータ

DCP (phr)	温度 (°C)	νkT	b	$\nu'kT$	b'	C_1	C_2
3	17	2.00	5.20	1.42	-1.90	0.73	3.65
5	17	3.68	3.60	3.16	-2.10	1.79	2.42
7	17	6.00	2.70	2.80	0.00	3.00	2.00
5	25	2.83	7.20	1.27	1.00	0.80	4.55
5	35	2.96	4.30	1.57	1.00	1.38	4.00
5	45	3.44	4.00	1.75	0.50	1.54	3.09
5	55	3.50	4.00	2.03	0.50	1.99	2.15
7	25	3.91	5.50	1.65	2.20	1.28	3.42
7	35	4.79	4.50	2.11	2.00	1.88	3.32
7	45	4.36	4.10	2.34	1.25	1.78	4.01
7	55	5.50	3.50	3.43	0.02	2.40	3.29

2に, DCP 濃度と測定温度を変化させて得られたパラメータをまとめて示した。17°Cで測定した結果の DCP 濃度とパラメータの関係を図 10 に示した。ミラブル型ポリウレタンは, 架橋が炭素-炭素の一次結合であるので, νkT と C_1 は DCP 濃度の増加に伴って増加する。また, 両パラメータは, 温度の上昇とともにワンショット法ポリウレタンでは減少したのに対して, ミラブル型ポリウレタンでは増加する傾向が見られる。すなわち, νkT と C_1 項に二次網目がほとんど含まれていないと考えられる。DCP 濃度が低い場合には, ウレタン結合部における二次結合の影響がかなり大きく, b と C_2 は高い値を示すが, DCP 濃度が高くなると一次網目の量が増加し, b と C_2 は減少する。図 11 と図 12 には DCP 濃度と $b/\nu kT+b$ 及び C_2/C_1+C_2 と

C_1+C_2 の関係をそれぞれ示したが, DCP 濃度の増加につれて二次結合要素が減少することがわかる。なお, b と C_2 は温度の上昇につれて大幅に低下した。ミラブル型ポリウレタンから得られる各パラメータの挙動は, ワンショット法ポリウレタンとは異なる点が多く, 一般の固型ゴムと類似している。

3.3 パラメータの相関関係

式(2)に示した Mooney-Rivlin 式を展開すると

$$f = 2 C_1 (\alpha - 1/\alpha^2) + 2 C_2 - 2 C_2/\alpha^3 \quad (5)$$

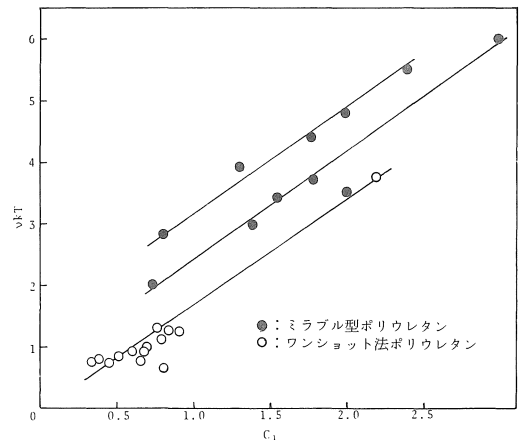


図 13 C_1 項と νkT の関係

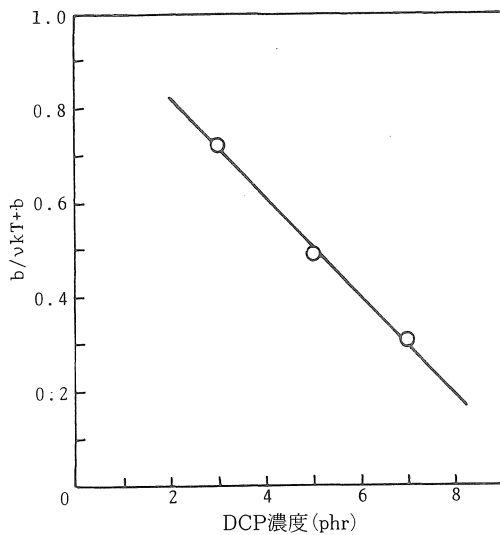


図 11 $b/\nu kT+b$ と DCP 濃度の関係

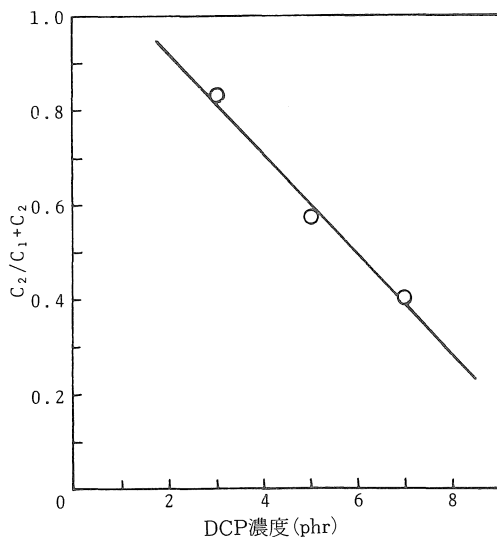


図 12 C_2/C_1+C_2 と DCP 濃度の関係

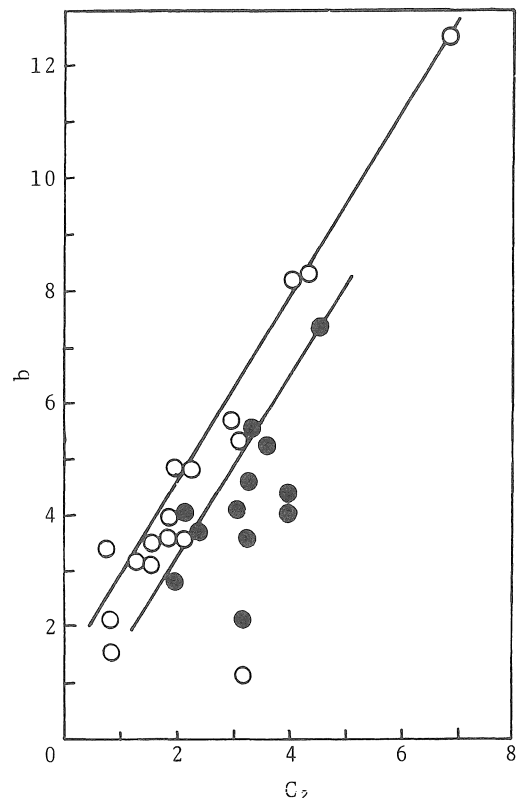


図 14 C_2 項と b 項の関係

となり、高伸長領域では第3項の $2C_2/\alpha^3$ を無視でき、式(1)と式(5)の対応関係は

$$\nu kT = 2C_1, \quad b = 2C_2 \quad (6)$$

となる。図13に式(1)の νkT と式(2)の C_1 項の関係をプロットする。かなりバラツキがあるが同一架橋形態のポリウレタンでは一本の直線で近似することが出来、その傾きは、ほぼ2であった。図14には同様に b と C_2 の関係をプロットした。ワンショット法ポリウレタン及びミラブル型ポリウレタンともに、それぞれ一本の直線で近似することができ、両パラメータは比例関係にあると言える。

さて、Mooney-Rivlin 式の C_2 項の分子論的意味づけは、いまだに充分解明されていないが、平均鎖理論によるゴム弾性式の b 項に関しては、その分子論的考察を先の報告で述べた。すなわち、三要素粘弾性モデルを用いて解析すると、

$$b = \eta_2 \dot{\alpha}$$

$$b' = -\eta_2 \dot{\alpha} [\exp\{-\frac{(\alpha_c - 1)}{\alpha} \tau_2\} - 1]^2 \quad (8)$$

のように表すことが出来る。ここで、 $\dot{\alpha}$ は伸長及び収縮速度、 τ_2 は緩和時間、 η_2 は粘性低抗、 α_c はヒステリシス曲線のもどし点の伸長比を表わしている。すなわち、伸長過程の b は、粘性低抗と伸長速度に比例し、収縮過程の b' は負の値を示す。ワンショット法ポリウレタンでは、ウレタン結合濃度の増加とともに b は減少し、しかも負の値を示すことが認められた。同様に、ミラブル型ポリウレタンにおいても b' が負の値を取るものを認めた。図15

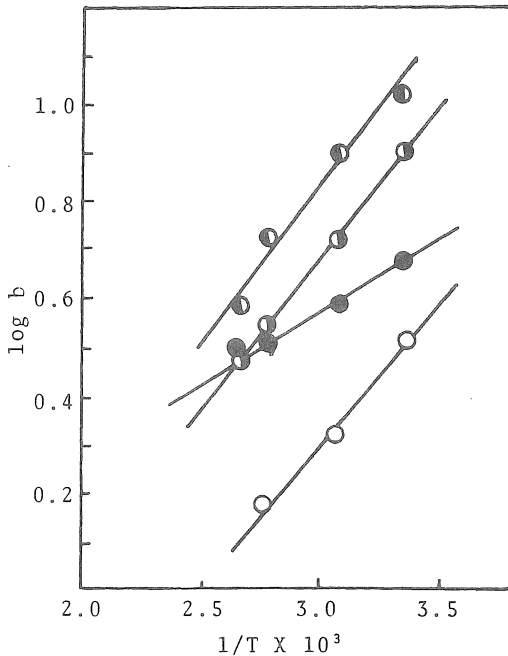


図15 b 項と温度の関係 (ワンショット法ポリウレタン) EG/HTPBモル比
○: 0, ●: 1, ◐: 2, ◑: 4

にワンショット法ポリウレタンの b と温度の関係をアレニウスプロットした。傾きは逆にとってあるが、これから求められる見かけの活性化エネルギーは、ウレタン結合濃度によって変化するが、2.7~3.0 kcal/mol の値を得た。図16には、DCP濃度が5 phr、図17には7 phrのミラブル型ポリウレタンの b (及び b') と温度との関係を示した。伸長及び収縮とも見かけの活性化エネルギーは、3~5 kcal/molであった。このように低い活性化エネルギーから判断すると b 項はポリウレタン中の流動に伴う内部粘性に基づく因子を含んだパラメータであるものと推察される。したがって、 b 項と C_2 項は比例関係が認められ

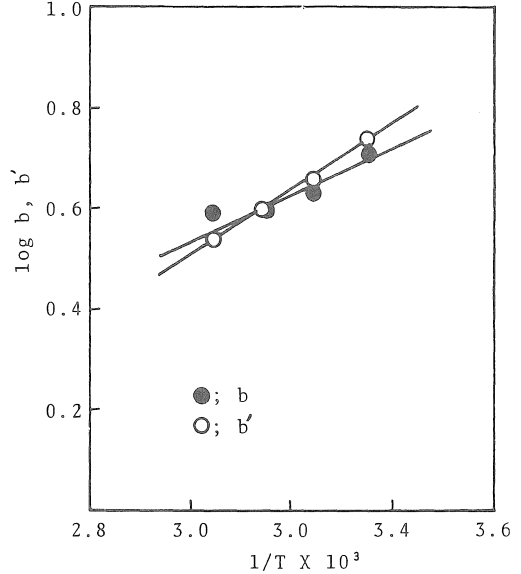


図16 b 項と温度の関係
(ミラブル型ポリウレタン, DCP濃度: 5 phr)

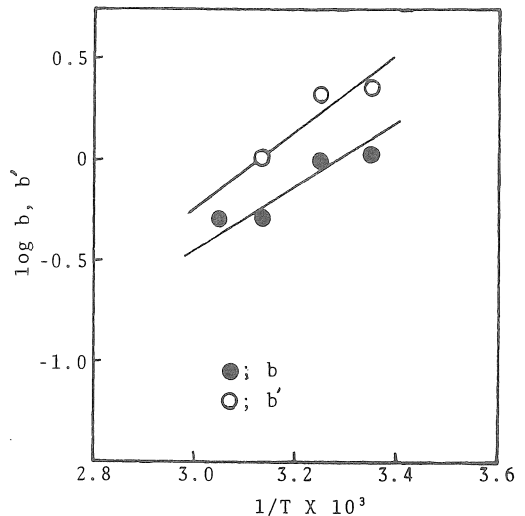


図17 b 項と温度の関係
(ミラブル型ポリウレタン, DCP濃度: 7 phr)

ているので、その分子論的意味が議論の対照となっていたC₂項の本質がかなり明確になった。

3.4 ビニルモノマー変性PPG-ポリウレタン

次にビニルモノマーを配合して変性を行なったワンショット法ポリウレタンの応力-ひずみ挙動の解析を検討した。グリコール成分としてPPG(分子量;700)を用い

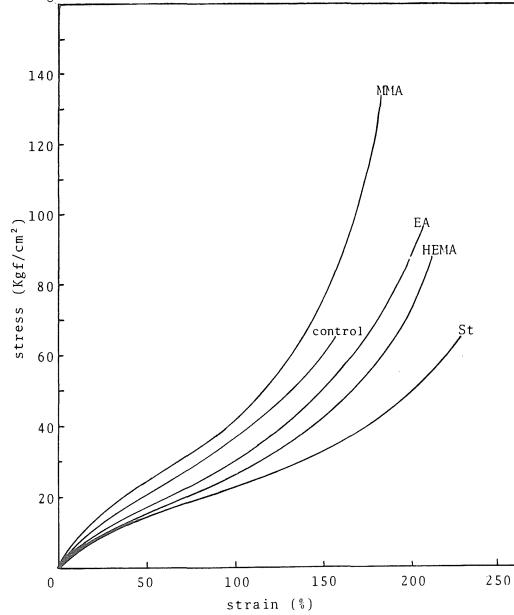


図 18 各種ビニルモノマー添加ポリウレタンの応力-ひずみ曲線
ビニルモノマー添加量: 2.1wt%

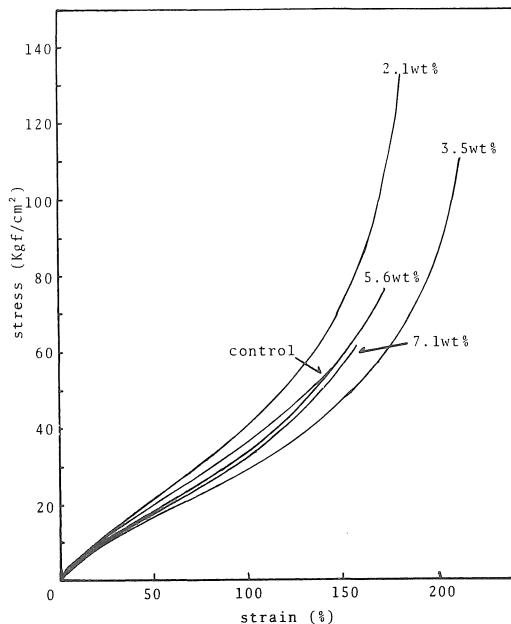


図 19 MMA添加ポリウレタンの応力-ひずみ曲線

て各種ビニルモノマーを2.1 wt %添加して調製したポリウレタンの応力-ひずみ曲線をコントロール試料と比較して図 18 に示した。ビニルモノマーを添加していないコントロール試料では、応力-ひずみ曲線が直線的でプラスチック状であるが、ビニルモノマーを添加することによってS字型曲線を描くようになり、かなりゴム状態となることが認められる。図 19 に MMA 添加量を2.1~7.1 wt %に変化させて変性したポリウレタンの応力-ひずみ曲線を示した。MMA の添加量が、2.1 及び 3.5 wt %では添加効果が顕著であるが、5.6 wt %以上の添加ではコ

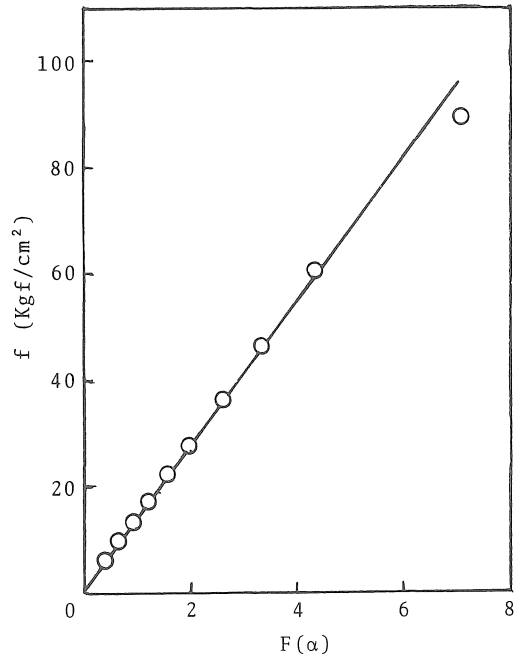


図 20 MMA添加ポリウレタンの式(1)のプロット

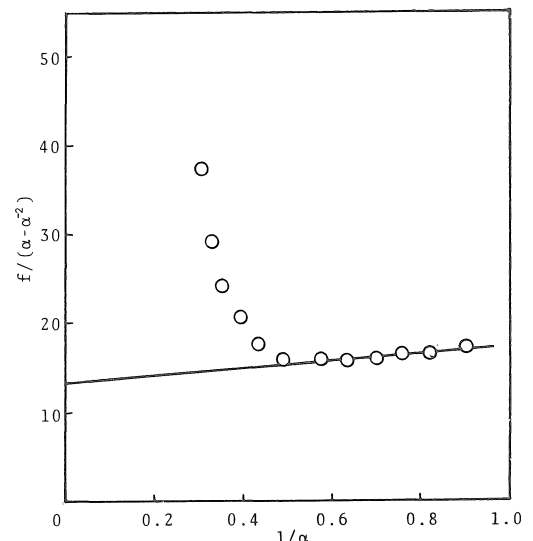


図 21 MMA添加ポリウレタンの式(2)のプロット

ントロール試料と同様にプラスチック状になる傾向がある。

MMA を 3.5 wt % 添加したポリウレタンの応力—ひずみ曲線を、式(1)及び式(2)を用いて解析した結果を図 20 と図 21 にそれぞれ示した。式(1)のプロットでは、大変形領域で若干はずれるとは言え、良く直線関係を満足している。しかし、Mooney-Rivlin プロットでは、伸長比が 2 以上で直線から大きくはずれる。EA を 2.1 wt % 添加したポリウレタンの解析結果を図 22 と図 23 に St 変性ポリウレタンの結果を図 24 と図 25 に、HEMA 変性ポリウレタンの結果を図 26 と図 27 に、それぞれ示した。MMA 変

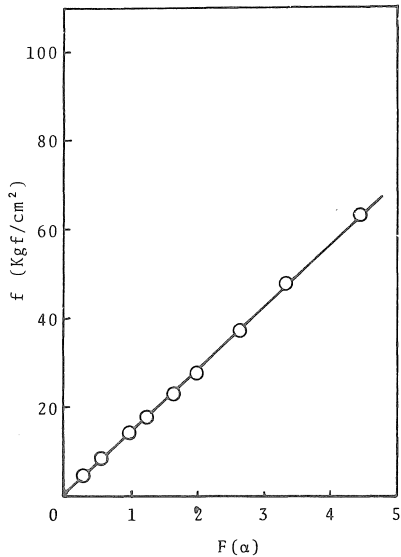


図 22 EA添加ポリウレタンの式(1)のプロット

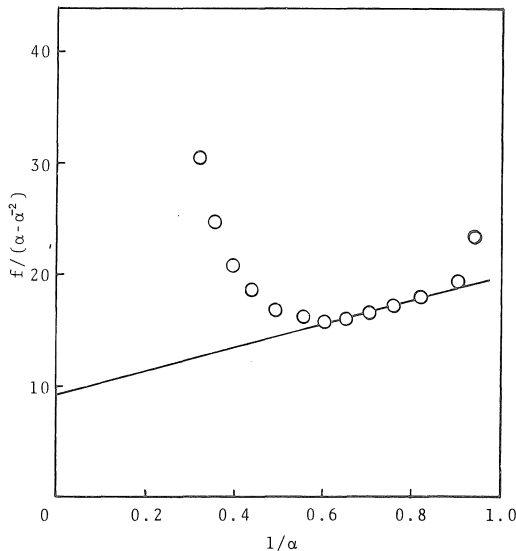


図 23 EA添加ポリウレタンの式(2)のプロット

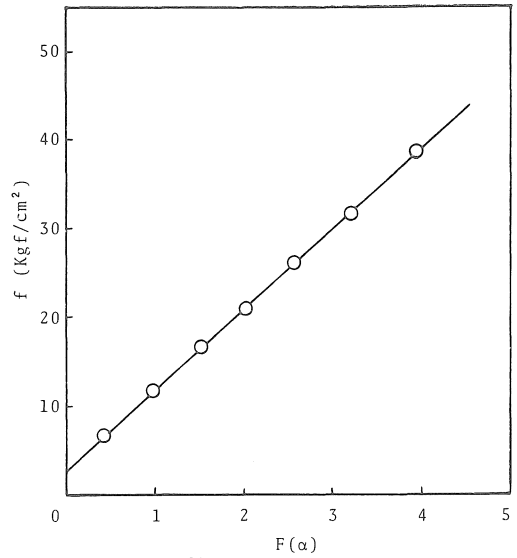


図 24 St添加ポリウレタンの式(1)のプロット

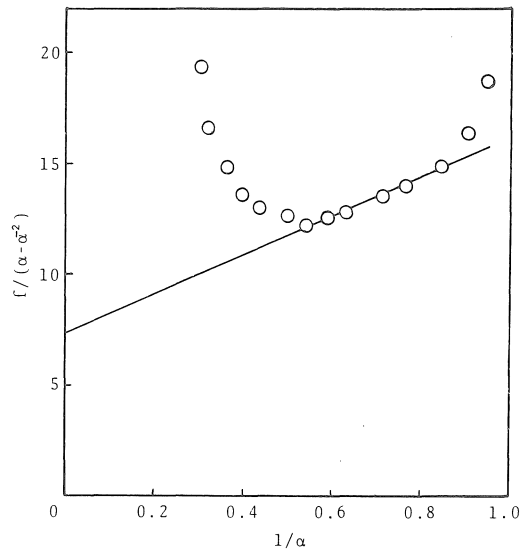


図 25 St添加ポリウレタンの式(2)のプロット

性試料と同様に式(1)のプロットでは、良い直線性を示すが、式(2)のプロットでは直線が極めて悪い。

それぞれのビニルモノマーの添加量を、2.1~7.1 wt % まで変化したポリウレタンの応力—ひずみ曲線を測定し、上記と同様に解析し、得られた各パラメータを表 3 にまとめて示した。主として化学結合的な一次網目に関係すると考えられる νkT と C_1 項は、ビニルモノマーを添加することによって大きな値をとり、高配合系ではその値は飽和に達することが認められた。HTPB—ポリウレタンで考察したような水素結合などの二次結合（擬網目）や粘性流動に関係すると考えられる b と C_2 項は、ビニルモノ

ノマーの添加によって小さくなる傾向がある。また、全網目中の一次結合による網目の割合を C_1/C_1+C_2 比として評価すると、一次網目の割合は、3.5~5 wt%の添加において最大値を示した。この結果は、これまでに報告した静的物性及び熱的特性における結果と良く対応しており、これらの物性がビニルモノマーを添加することによって生ずる一次結合の増加に負っていることを示している。

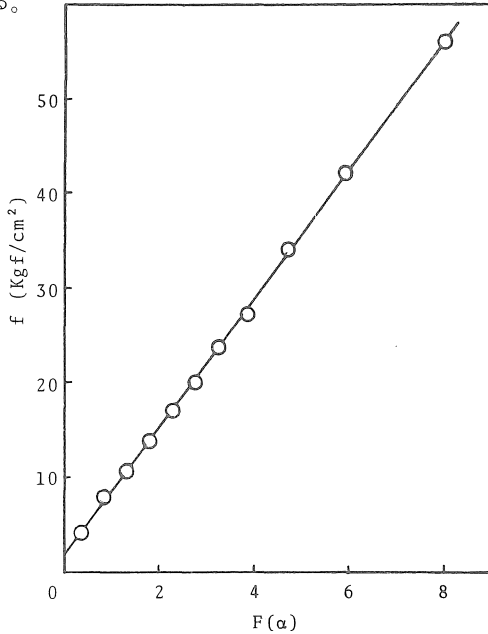


図 26 HEMA添加ポリウレタンの式(1)のプロット

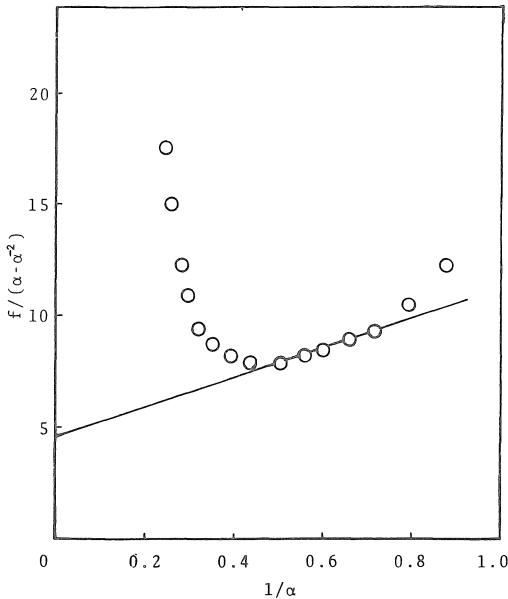


図 27 HEMA添加ポリウレタンの式(2)のプロット

表3 ビニルモノマー添加ポリウレタンのパラメータ

ビニルモノマー	添加量 (wt%)	νkT	b	C_1	C_2	C_1/C_1+C_2
コントロール	0	8.1	5.9	2.38	9.75	0.196
MMA	2.1	17.2	2.1	7.40	6.50	0.532
	3.5	16.0	1.2	6.75	5.20	0.562
	5.6	15.9	1.0	5.84	3.60	0.619
	7.1	14.3	0.4	5.44	1.50	0.784
EA	2.1	14.1	0.9	3.20	6.60	0.327
	3.5	10.5	0.8	4.65	4.80	0.492
	5.6	10.6	0.7	3.35	2.30	0.593
	7.1	10.7	0.5	2.10	1.70	0.553
St	2.1	9.1	2.8	3.25	4.80	0.404
	3.5	13.2	2.1	—	—	—
HEMA	5.6	11.5	1.2	4.30	4.20	0.506
	2.1	11.6	1.5	4.10	4.75	0.463
	3.5	9.8	1.8	4.30	3.10	0.581
	5.6	10.8	2.4	4.15	4.40	0.485
	7.1	17.2	5.9	6.50	8.80	0.425

ポリウレタンは、その物性が大部分水素結合のような擬似網目に依存しており、コントロール試料の b と C_2 項は他のエラストマーと比較すると異常に大きい。ポリウレタン生成系にビニルモノマーを添加するとウレタン化反応と同時に TDI-TEDA コンプレックスまたは、TDI-PPG 付加体と TEDA のコンプレックスからビニルモノマーの重合反応が起こる。また、本実験では、NCO/OH を 1.5 としており、更にウレタン化触媒としての活性の大きな TEDA-エポキシ樹脂系を用いている為に、イソシアネート基の三量化反応も進行する。結局、ビニルモノマーを添加して変性したポリウレタンのマトリックス中には、ウレタン結合、アロファネート結合、イソシアネート環及びビニルポリマー-ポリウレタンブロックなどが混在した極めて複雑な形態を成しているものと考えられる。上記のビニルモノマーの添加によって νkT 及び C_1 が大きくなるのは、このようなビニルポリマー-ポリウレタンブロックの生成による一次結合の増加に起因していると解釈出来る。また、 b 及び C_2 の低下は、ウレタン結合濃度の低下及びビニルポリマーによる擬似結合の疎外によって分子凝集性が低下するためであると考えられる。

HEMA を添加した場合には、他のビニルモノマーと比較して C_1/C_1+C_2 の値があまり変化しないが、これは HEMA の側鎖にある水酸基とイソシアネート基の反応によってウレタン結合は増加するが、NCO/OH 比がくずれのためにウレタンマトリックスの生成が疎外されるものと考えられる。

ゴム弾性式と Mooney-Rivlin 式のパラメータの相関関

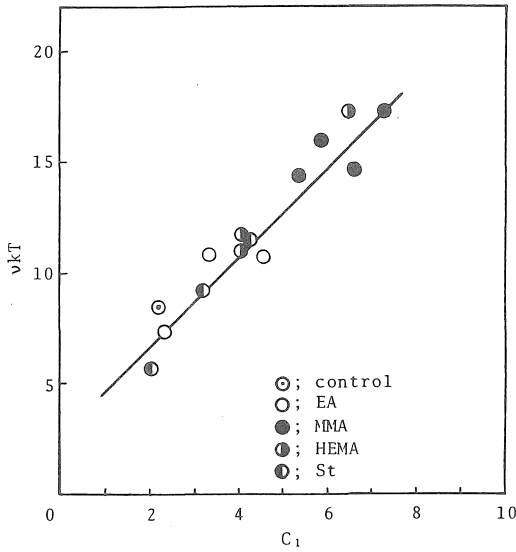


図 28 C_1 項と νkT 項の関係

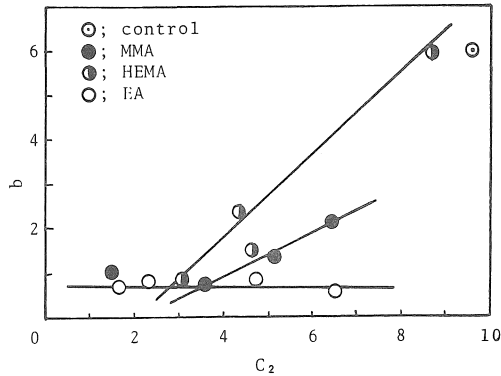


図 29 C_2 項と b 項の関係

係を見るために、 νkT と C_1 の関係を図 28 に示した。この直線の傾きは、約 2 であり、先の項で考察したと同様に $\nu kT = 2C_1$ の関係を満足している。また、 b と C_2 項の関係を図 29 に示した。統一的な傾向は認められないが、同一モノマー間では、比例関係が成立する。このように、変性ポリウレタンの場合においても、これまでに報告した固型ゴム加硫物と同様に両式のパラメータ間に相関関係が認められた。

3.5 ビニルモノマー変性 PTG—ポリウレタン

PPG をグリコール成分に用いたポリウレタンは、伸び倍率が 4 程度と小さいため、分子量が大きな PTG(分子量; 3000)を用い伸長比の大きなポリウレタンを調製し、応力—ひずみ挙動を解析した。MMA 変性 PTG—ポリウレタンの応力—ひずみ曲線を、式(1)及び式(2)で解析した結果を図 30 と図 31 にそれぞれ示した。PTG を用いたポ

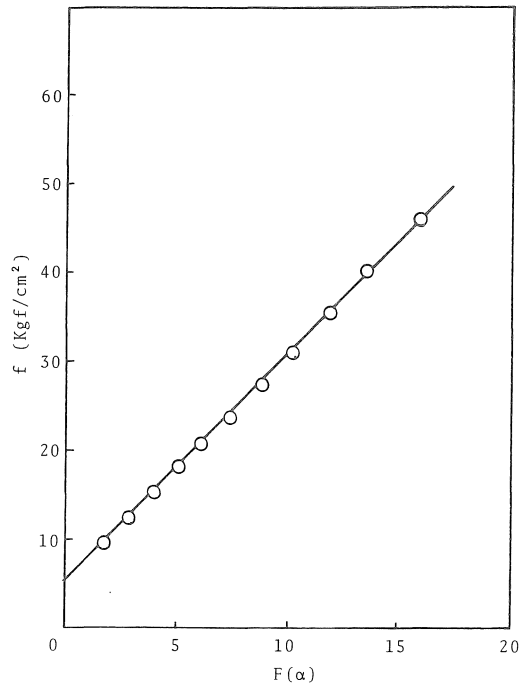


図 30 MMA 添加ポリウレタンの式(1)のプロット

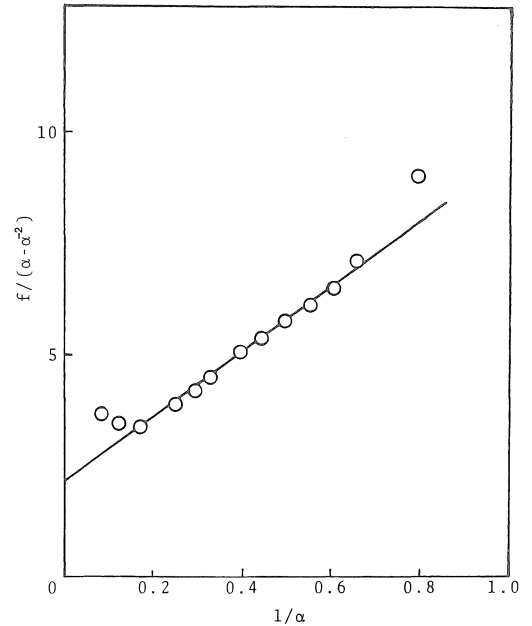


図 31 MMA 添加ポリウレタンの式(2)のプロット

リウレタンは、非常に伸びが大きく、伸長比が 11 近くまで伸びるにもかかわらず、式(1)の適応性は良く、大変形領域まで直線性を有している。Mooney-Rivlin プロットでは、PPG 系よりも広い範囲で直線性を示すが、高伸長下では直線からはずれる。MMA の添加量を変化させて

表4 MMA添加ポリウレタンのパラメータ

添加量 (wt%)	νkT	b	C_1	C_2	C_1/C_1+C_2
0	1.03	5.2	0.40	3.00	0.118
2.1	1.68	6.6	0.80	3.05	0.176
3.5	3.21	4.9	2.91	3.50	0.454
5.6	2.90	5.2	1.92	3.35	0.364
7.1	2.53	3.0	1.40	2.80	0.333

調製したポリウレタンの各パラメータをまとめて表4に示した。グリコール成分が変化しても、 νkT と C_1 項はMMAの添加量が増加すると大きくなり、飽和値に達することが認められた。また、 C_1/C_1+C_2 も同様な傾向を示したが、bと C_2 項はPPGを用いた時のような添加量依存性が明確ではない。これは、PTGの分子量が大きいため、ウレタン結合濃度が小さくビニルモノマーの添加による影響をあまり受けないものと考えられる。

3.6 ビニルモノマー変性ポリウレタンと ポリマーブレンドポリウレタンの比較

MMAで変性したポリウレタンとMMAポリマーをブレンドしたポリウレタンの応力-ひずみ挙動について比較検討した。グリコール成分としてPPG(分子量:1000)を用いて、MMA及びPMMAを添加したポリウレタンを調製し、測定温度を変化させて、応力-ひずみ曲線を測定した。式(1)及び式(2)のプロットから得られる各パラ

表5 MMA及びPMMA添加ポリウレタンのパラメータ

	温度 (°C)	νkT	b	C_1	C_2	C_1/C_1+C_2
コントロール	20	5.25	7.50	3.13	6.63	0.321
	40	5.40	5.80	4.01	4.12	0.493
	60	4.78	2.50	4.10	3.55	0.536
	80	3.20	1.60	4.52	2.36	0.657
MMA	20	6.10	3.30	6.36	4.76	0.572
	40	6.38	2.63	5.62	2.13	0.725
	60	6.38	1.88	5.36	1.71	0.758
	80	4.24	1.35	4.63	1.63	0.740
PMMA	100	3.38	0.00	3.75	1.08	0.776
	20	7.75	7.40	4.59	4.29	0.517
	40	7.50	4.40	4.49	4.10	0.523
	60	6.81	3.40	4.91	3.40	0.591
	80	5.90	2.20	5.68	2.40	0.703
	100	5.10	1.50	5.33	0.50	0.914

メータを表5に示した。PMMAの相溶性パラメータ(SP値)は、ポリウレタンのそれと同程度であり均一に分散し、また、補強効果も認められる。先に一次結合の割合として論じた C_1/C_1+C_2 比は、モノマー添加系及びポリマ

ー添加系ともにコントロールよりも相当大きな値を示しているが、常温付近ではモノマー添加系の方が若干大きな値を示す。モノマー添加系でこの比が大きい値を示すことについては、先に考察したが、ポリマー添加系の場合に高い値を示す理由としては、分子量の大きなPMMAがポリウレタンマトリックス中でinterpenetrating polymer networkに似た構造をとり見かけ上一次結合が増加したように C_1 項を大きくしているものと考えられる。

モノマー添加系では、bと C_2 項は減少する。ポリマー添加系でも減少する傾向にあるが、その値はモノマー添加系よりも大きな値をもつ。bと C_2 項は、温度が高くなると全般に減少する傾向を示すが、しかし、温度依存性は、モノマー添加系に比べて、コントロール及びポリマー添加系が高い。b項は、HTPB-ポリウレタンで考察したように擬似網目と粘性流動に関係したパラメータであるので、単なるポリマーブレンドでは、その値は大きく、また、温度依存性が高いのは当然のことである。このように、各パラメータの挙動からモノマー添加系とポリマー添加系は、本質的に大きく異なっていることを認めた。すなわち、PMMA添加系は、不均一な分散をしており、MMA添加系では、系中で生成したPMMAが均

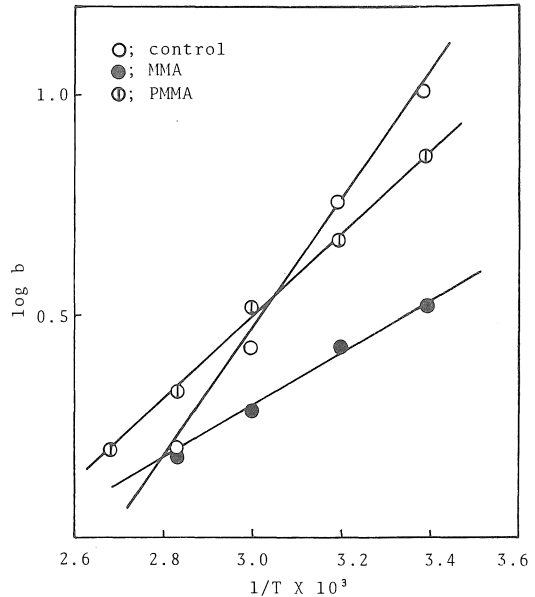


図32 b項と温度の関係

一にすなわち分子状分散をしているものと考えられる。図32にbと温度の関係のアレニウスプロットして示した。これから得られる見かけの活性化エネルギーは、4~5 kcal/molであり、HTPB-ポリウレタンの結果と一致した。

以上の結果から、添加したビニルモノマーは単なるホモポリマーの形でポリウレタンマトリックス中に存在す

るのでなく、一次結合的にすなわちポリウレタンとブロック型コポリマーを生成しているものと考えられる。このことは、先の報告におけるビニルモノマー変性ポリウレタンの動的粘弾性や誘電緩和挙動から得られた結果を強く示唆するものであると考えられる。

文献

- 1) 古川淳二, 岡本 弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌, 49, 596, (1976). Kaut. U. Gummi, Kunststoffe, 29, 744, (1976).
- 2) M. Mooney, J. Appl. Phys., 11, 582, (1940).
- 3) R. Rivlin, A. Thomas, Phil. Trans. Roy. Soc. (London), A 243, 289, (1951).
- 4) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内干夫, 山田英介, 日ゴム協誌, 46, 871 (1973).
- 5) H. Okamoto, S. Inagaki, K. Kojima, A. Maeda, E. Yamada, Proc. Japan Cong. Mat. Res., 17, 212 (1974).

(受理 昭和55年1月16日)