

種々の側鎖メチル基含有率を有する共重合ポリカーボネートを基材としたポリウレタンの凝集構造と力学物性

小椎尾 謙*・古川 睦久*・本九町 卓*・溝上 元規*

Aggregation Structures and Mechanical Properties of Polyurethane Based on Polycarbonate-Glycol with Various Side Group Contents

By

Ken KOJIO*, Mutsuhisa FURUKAWA*, Suguru MOTOKUCHO*
and Motonori MIZOKAMI*

Polycarbonate(PC)-glycol synthesized from 1,6-hexanediol and 2-butyl-2-ethyl-1,3-propanediol (BEPG) with various ratios were employed to control the mechanical property of PC-glycol-based polyurethane elastomers (PUEs). The PUEs were synthesized from PC-glycol, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butandiol by a one-shot method. The degree of microphase separation became weaker with an increase in the BEPG content. This trend results in a decrease in Young's modulus due to the lack of the formation of crystallized hard segment domains in the PUEs. Tensile strength and strain at break decreased and increased with increasing BEPG content, respectively. This result clearly suggests that butyl and ethyl groups of the BEPG molecule suppressed the packing of the soft segment under elongation.

Key words : polycarbonate glycol, side groups, aggregation structure, mechanical properties

1. 緒言

ポリウレタン(PU)は、高分子材料の中でも幅広い用途を持ち、工業的役割が非常に高い材料である。その理由として、合成過程あるいは加工過程において、容易に最終生成物の物性を制御できることが挙げられる。PUの原料は、ポリマーグリコール、ジイソシアネートおよび低分子ジオールあるいはトリオールに大別される。この中で、ポリマーグリコールは、以前から用いられているエーテル系およびエステル系、さらに比較的新しいポリカーボネート系に分類される。ポリカーボネート(PC)グリコールは、それぞれエーテル系およびエステル系の欠点である耐候性および耐加水分解性の両者が改善されたポリマーグリコールであり、ポリウレタンの新たな用途開発において、重要な役割を果たしている。¹⁻⁴⁾筆者らは、PCグリコールを基材とするPUの力学物性を制御するため、PCグリコールの

繰り返し単位内に存在するメチレン連鎖数^{2,3)}および異なるメチレン連鎖の導入による不規則性⁴⁾がPUの力学物性に及ぼす影響を評価した。しかしながら、広範に渡る力学物性制御には至っておらず、他のアプローチからの物性制御が必要である。筆者らは、エーテル系ポリマーグリコールにおいて、側鎖メチル基あるいはジメチル基を導入すると、その導入量に依存して、ヤング率や伸長特性を制御できることが明らかにしている。^{5,6)}このアプローチはPCグリコールについても適用でき、PCグリコールを基材とするPUの力学物性制御に有用であると期待される。

本研究では、側鎖にアルキル基を導入することにより結晶性を制御したPCグリコールを基材とするPUEを合成し、凝集構造および力学物性の関係を解明することを目的とする。

平成22年7月5日受理

* 材料工学科 (Department of Materials Science and Engineering)

2. 実験

2.1 合成原料

Fig. 1 は、用いた原料の化学構造である。ポリオールには、ポリヘキサメチレンカーボネートグリコールおよび1,6-ヘキサメチレングリコールと2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオールの mol 比が 96:4, 89:11, 82:18 および 76:24 で共重合した PC グリコール(旭化成ケミカルズ(株)製)を用いた。ジイソシアネートおよび鎖延長剤には、それぞれ 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)(日本ポリウレタン(株)製)および 1,4-ブタンジオール(BD)(和光純薬工業(株)製)を用いた。

2.2 PUE の合成

Fig. 2 は、ワンショット法による PC グリコールを基材とした PUE の合成スキームである。PC グリコールを油浴温度 100 °C、窒素雰囲気下で 1 時間減圧乾燥後、ベッセルに移した。PUE 中のハードセグメント含有量(HSC)が 24 wt%となるように、MDI および BD を秤量し、先に BD を加え、ガラス棒で 30 秒攪拌混合した。その後 MDI を加え、ARV-200 型自転・公転式真空ミキサー(シンキー(株)製)により 2 分間真空脱泡した。得られた粘稠物を、予めフッ素系離型剤(ダイキン工業(株)製)を塗布した卓上小型遠心成型器に注型し、100 °C で 24 時間硬化させることで PUE を合成した。

2.3 膨潤試験

得られた PUE シートから適当な大きさの試験片を切り出し、60 °C で 24 時間減圧乾燥した。その後、試料重量を秤量し、溶媒を加えて 60 °C の恒温槽中に平衡膨潤に到達するまで静置した。溶媒には極性溶媒として *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMA)、非極性溶媒としてトルエンを用いた。試料が恒量に達したことを確

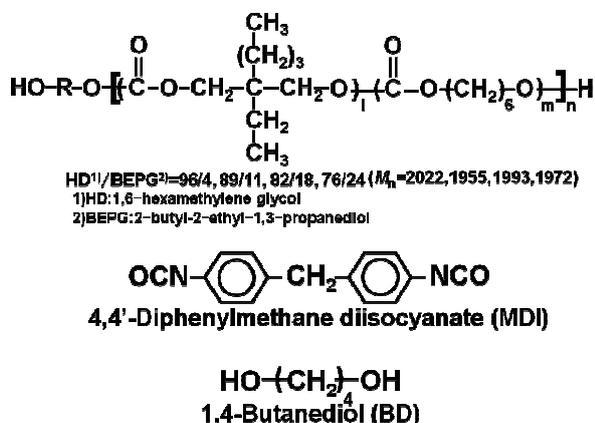


Fig. 1. Chemical structures of raw materials.

認し、秤量した後、さらに 60 °C で 24 時間減圧乾燥させ、乾燥後の重量を測定した。これらの重量を用いて、ゲル分率および膨潤度を算出した。^{2,4-6)}

2.4 硬度測定

A 型硬度計(ASTM2240 JIS-A)(高分子計器(株)製)を用いて、20 °C で PUE の硬度を測定した。測定は、2 cm 四方に切り出した PUE を 8 枚程度重ねて、1 cm 程度の厚さで行った。測定は各試料につき 5 ヶ所行い、平均値をとって硬度とした。

2.5 示差走査熱量(DSC)測定

各 PUE シートを約 5 mg 秤量し、簡易密封セルに入れ、測定試料とした。Thermo Plus ステーションおよび示差走査熱量計(DSC8230:理学電気(株)製)を用い、窒素ガス雰囲気下で DSC 測定を行った。測定条件は、温度範囲-100~250 °C、窒素流量 20 ml/min、昇温速度 10 °C/min とした。

2.6 動的粘弾性測定

PUE を 5 mm x 10 mm x 10 mm の大きさの短冊状に切り出し測定試料を作製した。測定試料の幅および厚さを、マイクロメーターで各々 3 ヶ所ずつ測定し、それらの平均値を求め試料サイズとした。動的粘弾性測定は、セイコーインスツルメンツ(株)製熱分析レオロジーシステム(DMS-6100)を用いて測定を行った。測定条件は、周波数 10 Hz、温度範囲-140~250 °C、昇温速度 2 °C/min とした。

2.7 引張試験

引張試験にも 2.6 と同様の試料を用いた。初期断面

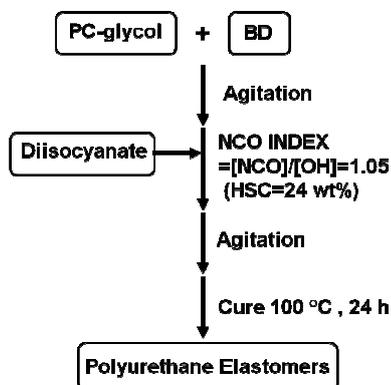


Fig. 2. Preparation scheme of PC-glycol-based PUEs by a one-shot method.

積を算出した試料を、50 および 20 °C の恒温槽中に 10 分間保持した後、島津オートグラフ(AGS-100A)、(島津製作所(株)製)を用いて測定を行った。測定条件はチャック間距離 30 mm、引張速度 10 mm/min とした。

3. 結果および考察

すべての試料の外観は白色不透明であった。Table 1 に、合成した PC グリコールを基材とした PUE 試料の密度、硬度、ゲル分率および膨潤度を示す。すべての試料が、極性溶媒である DMA に溶解したことより、線状の分子構造を有していることを確認した。一方、非極性溶媒であるトルエンに対するゲル分率は、100/0-PUE、96/4-PUE、89/11-PUE および 82/18-PUE はそれぞれ 99、97、93 および 97 %であった。しかしながら、76/24-PUE のそのみ 69 %と低い値を示した。これは、PC グリコール末端にも存在しうる BEPG による立体障害により PUE の分子量が他の試料に比べ十分に上昇しなかったためと考えられる。また、硬度は BEPG 含有量の増加に伴い、やや低下した。このことは後述の力学物性評価と併せて考察する。

Fig. 3 は、(a)未熟処理 PC グリコールおよび(b)熔融状態から急冷して調製した PC グリコールの DSC サーマグラムである。BEPG 含有量が高い 89/11、82/18 および 76/24 では、ガラス転移温度(T_g)に由来するベースラインのシフトが-50~-45 °C に観測された。これに対し、100/0 および 96/4 ではほとんどの成分が結晶化しているため、 T_g が観測されなかった。また、100/0、96/4 および 89/11 においては、40 °C 付近に吸熱ピークが観測され、BEPG 含有量の増加に伴い、融点(T_m)およびピーク面積はそれぞれ低下および減少した。これは、BEPG がランダムに組み込まれていることに起因して、ヘキサメチレン鎖の結晶化を効果的に抑制したためと考えられる。一方、熔融状態から急冷した試料では、Fig. 3(b)より明らかなように、すべての試料で T_g が観測された。 T_g は BEPG 含有量の増加に伴い上昇した。これは、単純に T_g が高い BEPG 成分の増加に由来す

る。さらに、 T_g 以上の温度域において、吸熱ピークおよび発熱ピークが観測された。BEPG 含有量の変化に伴う、ピーク温度およびピーク面積の変化は、Fig. 3(a) の T_m の傾向と同様、BEPG 含有量の増加に伴い、ヘキサメチレン鎖の結晶化が抑制されていることを示す傾向であった。Fig. 4 は、PC グリコールを基材とする PUE の DSC 曲線である。すべての PUE において、原料の BEPG で観測された結晶の融解ピークは観測されなかった。これより、ソフトセグメントである PC グリコール成分は、非晶状態であることが明らかとなった。-25~-10 °C の温度範囲に PUE 中のソフトセグメントの T_g が観測された。また、170~190 °C の温度範囲には結晶化したハードセグメントの融解に由来する T_m が観測された。BEPG 含有量の増加に伴い、ソフトセグメントの T_g は上昇した。PUE の相分離状態を推定するため、ハードセグメントの T_m の傾向と併せてウレタン化に伴う T_g の変化(ΔT_g)を評価した。ここで、 ΔT_g は (PUE 中のソフトセグメントの T_g)-(原料の PC カーボネ

Table 1. Basic properties of PC-based PUEs

Sample	Density (g/cm ³)	Hardness (JIS-A)	Gel Fraction (%)		Degree of swelling	
			Toluene	DMA*	Toluene	DMA*
100/0-PUE	1.11	80	99	soluble	2.1	soluble
96/4-PUE	1.10	79	97	soluble	3.2	soluble
89/11-PUE	1.17	73	93	soluble	4.2	soluble
82/18-PUE	1.17	75	97	soluble	3.1	soluble
76/24-PUE	1.16	76	69	soluble	-	soluble

*DMA: N,N-Dimethylacetamide

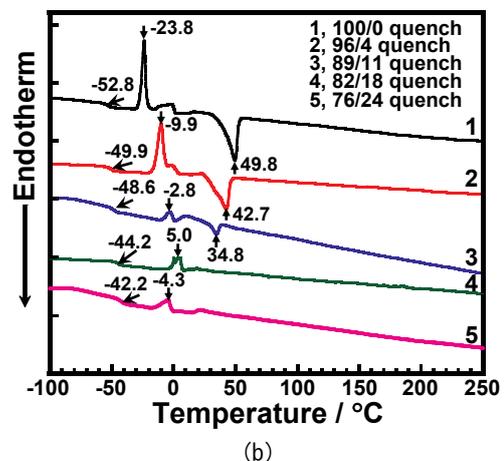
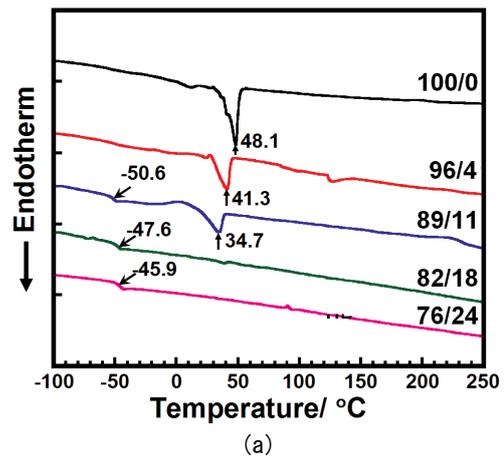


Fig. 3. DSC thermograms of PC-glycols. (a) As-received samples and (b) samples quenched from the molten phase.

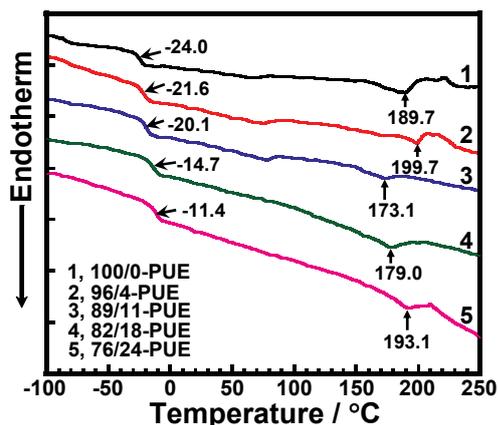


Fig. 4. DSC thermograms of PC-glycol-based PUEs.

ートの T_g である。Fig. 5 は、(a) ΔT_g および (b) ハードセグメントの T_m の BEPG 含有量依存性である。 ΔT_g は BEPG 含有量の増加に伴い一旦低下し、わずかながら増加した。また、ハードセグメントの T_m は 76/24-PUE 以外の試料では顕著に低下した。 ΔT_g の増加および T_m の低下の傾向は、ハードセグメント成分がソフトセグ

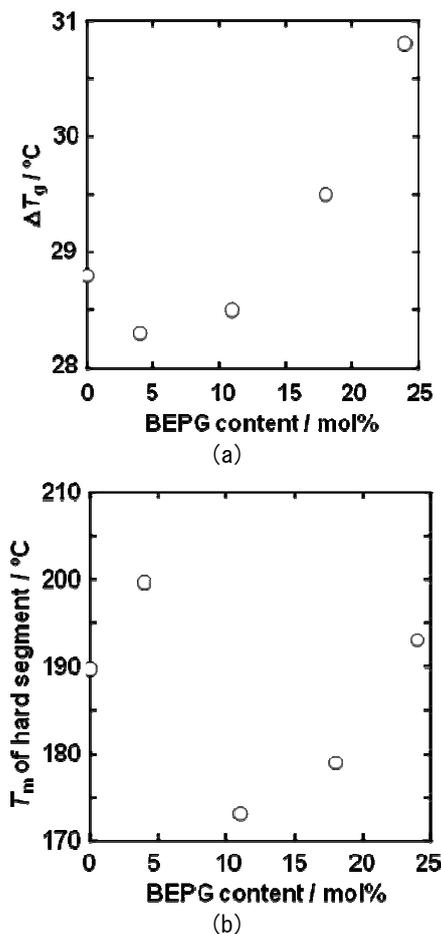


Fig. 5. BEPG content dependence of ΔT_g and T_m of hard segment domains.

メント相に多く存在し、かつ、ハードセグメント相同士の凝集および結晶化が弱くなったことで説明できることから、本研究で合成した PUE は、BEPG 含有量の増加に伴い、相分離強度が低下することが明らかとなった。

Fig. 6 は、各試料の動的貯蔵弾性率 (E') および損失正接 ($\tan\delta$) の温度依存性である。すべての試料において、ソフトセグメントの α 緩和に伴う E' の急激な減少および $\tan\delta$ のピークが、DSC 測定より得られたソフトセグメントの T_g 付近で観測された。これらが観測された温度は、BEPG 含有量の増加に伴い上昇した。また、 α 緩和が観測された温度以上のゴム状平坦領域の E' の値に着目すると、BEPG 含有量の増加に伴い低下した。また、流動に伴う E' の著しい低下が観測される温度は、BEPG 含有量の増加に伴い低温側にシフトした。これらの結果は、BEPG 含有量の増加に伴い、ハードセグメント鎖の凝集力が低下したために、擬似架橋点としての機能が低下したことによると考えられる。

Fig. 7 は、(a) 50 および (b) 20 °C の測定温度で得られた各 PUE 試料の応力-ひずみ曲線である。また、図中に微小変形領域の応力-ひずみ曲線も併せて示してい

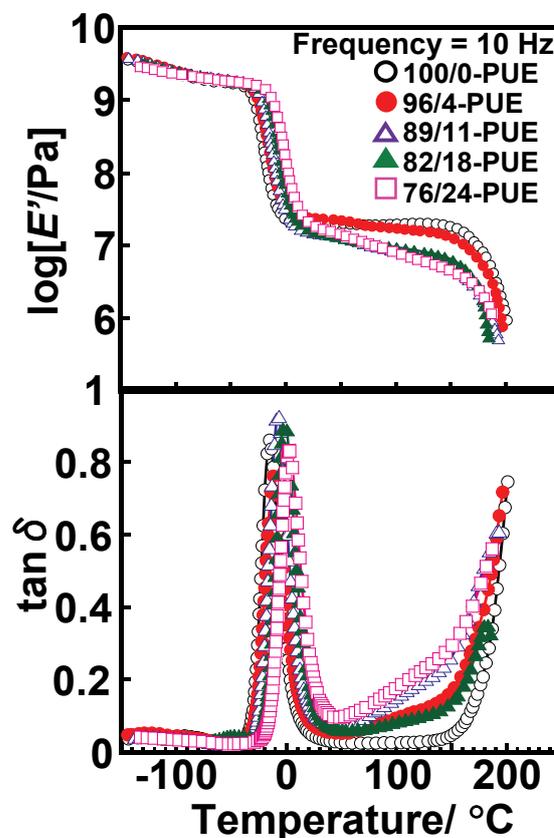
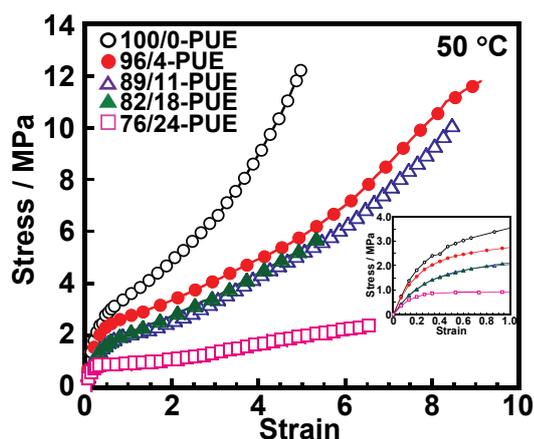
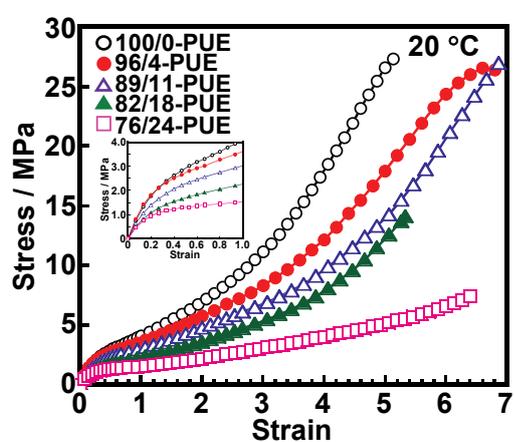


Fig. 6. Temperature dependence of $\log E'$ and $\tan\delta$ for PC-glycol-based PUEs.



(a)



(b)

Fig. 7. Stress-strain curves of PC-glycol-based PUEs measured at (a) 50 and (b) 20 °C. Inset shows the small strain region.

る。両温度での測定における微小変形領域において、応力の立ち上がりは、BEPG 含有量の増加に伴い減少した。これは、動的粘弾性のゴム状平坦領域の E' の値とよく一致する傾向であった。BEPG 含有量が増加すると、相分離強度が低下することから、フィラーとしての役割を果たすハードセグメントドメインの割合が低下したためこのような傾向を示したと考えられる。高伸長領域における応力の立ち上がりは、BEPG 含有量の増加に伴い、顕著に低下した。これに応じて、BEPG 含有量の増加とともに、破断強度および破断ひずみはそれぞれ低下および増加した。これらの結果は、伸長した際に嵩高い側鎖を有する BEPG の場合、パッキングが非常に起こりにくくなり配向結晶化も生じないこと、さらに、ハードセグメントドメインの割合が低下したことによりよく説明できる。

4. 結論

PC グリコールに嵩高い側鎖を導入した際のマイクロ相分離状態と力学物性の変化を評価した。側鎖を有する BEPG 含有量の増加に伴い、 T_g は上昇、ハードセグメントの T_m は低下、マイクロ相分離強度は低下、Young 率は低下、破断強度は低下、破断ひずみは増加することが明らかとなった。これらの結果は、結晶化したハードセグメントドメインの形成の割合の変化および側鎖の嵩高さによる伸長時のソフトセグメントのパッキングを抑制することなどにより説明された。

参考文献

- 1) Casetta, C., Girelli, D., Greco, A.: *Pitture e Vernici Europe*, Vol. 70, pp. 9-16, 1994.
- 2) Kojio, K., Furukawa, M., Motokucho, S., Shimada, M., Sakai, M.: *Macromolecules*, Vol. 42, pp. 8322-8327, 2009.
- 3) Masubuchi, T., Sakai, M., Kojio, K., Furukawa, M., Aoyagi, T., *e-J. Soft Mater.*, Vol. 3, pp. 55-63, 2007.
- 4) Kojio, K., Nonaka, Y., Furukawa, M.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* Vol. 42, pp. 4448-4458, 2004.
- 5) Kojio, K., Nakamura, S., Furukawa, M.: *Polymer*, Vol. 45, pp. 8147-8152, 2004.
- 6) Kojio, K., Nakamura, S., Furukawa, M.: *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, Vol. 46, pp. 2054-2063, 2008.