

セグメンティドポリウレタンの動的粘弾性

古川 睦久*, 緒方 元範**, 横山 哲夫*

Dynamic Viscoelastic Properties of Segmented
Polyurethanes

by

Mutsuhisa FURUKAWA

(Department of Materials Science and Engineering)

Motonori OGATA

(Sekisui Resin Co. Ltd. Osaka)

Tetsuo YOKOYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

Four types of segmented polyurethanes with systematically varying blockness of hard segment were prepared. The dynamic viscoelastic properties of the segmented polyurethanes were studied in a wide range of temperature. These segmented polyurethanes were prepared by prepolymer technique using polyoxytetramethyleneglycol (PTMG) ($M_n=1000$ and 2000) and 4, 4'-diphenylmethanediisocyanate as starting materials and hydrazine and ethylenediamine as chain extenders. The samples were studied at a frequency of 110 Hz by Vibron DDV III-B. Differential scanning calorimetry (DSC) and infrared spectroscopy were also studied.

These segmented polyurethanes showed $\tan\delta$ maxima at two temperatures (-120°C and -50°C). As the hard segment concentration was increased, main dispersion shifted to a lower temperature, its height of $\tan\delta$ peak decreased and its width widened. As the molecular weight of PTMG was increased, main dispersion shifted to a lower temperature. Storage modulus E' in a series of PTMG 1000-HD was increased as hard segment concentration was increased, but E' in a series of PTMG 2000-HD and -EDA were not affected.

The dispersions were interpreted in terms of molecular motion and the difference of composition of segmented polyurethanes.

1. 緒 言

セグメンティドポリウレタンはポリエーテルウレタンセグメントとポリウレアセグメントをもつ一種のブロックポリマーであり、前者はソフトセグメント、

後者はハードセグメントとして働き熱可塑性ゴムとして種々の興味ある性質を示す。従来の研究によれば、セグメンティドポリウレタンは半結晶性でありその結晶化度、ハードセグメントの凝集状態など構造の詳細は明らかではない。本研究では、セグメンティドポリウレタンのセグメントの大きさが、物性におよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

*材料工学科

**積水樹脂(株) 大阪府枚方市楠葉野田

2. 実 験

2.1 セグメンティドポリウレタンの合成

2.1.1 合成原料

ポリマーグリコールとしてポリオキシテトラメチレングリコールを用いた。80°Cで減圧下に窒素ガスを8時間通じることにより乾燥を行なった。数平均分子量をマイクロラブ302型蒸気圧平衡浸透圧計(V. P. O)およびアセチル化法による末端基定量法¹⁾により測定した。

ジイソシアナートには4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)を用いた。減圧蒸留(162°C/3mmHg)にて精製し、アミン当量法²⁾により純粋であることを確認して使用した。

また鎖延長剤としては、エチレンジアミン(EDA)、ヒドラジン(HD)を用いた。EDA, HDは蒸留(EDA 44.5°C/40mmHg, HD 113.5°C)により精製し使用した。

2.1.2 セグメンティドポリウレタンの合成

合成はプレポリマー法により行なった。0.01モルのPTMGに対して $K = (\text{NCOモル}) / (\text{OHモル})$ になるようにMDIを採取した。ジメチルアセトアミド(DMA)溶媒中で窒素雰囲気下室温でかきまぜながらプレポリマー合成反応を行なった。所定の未反応イソシアナート基濃度に達した後、氷浴で冷却し未反応イソシアナート基濃度に対して等量の鎖延長剤を加え、強くかきまぜ7°Cで鎖延長反応を行なった。アミン当量法によりイソシアナート基の反応の終了を確認し鎖延長反応を完結させた。

得られた粘稠な重合体を熱DMAにて希釈した後、室温の水-メタノール系混合溶媒に注ぎ粉末とし、これを50°Cで恒量になるまで減圧乾燥した。

2.2 セグメンティドポリウレタンの物理的性質

2.2.1 密度

密度は既報³⁾の方法(浮力測定法)により測定した。

2.2.2 X線回折

理学電機ガイガーフレックス2034X線回折装置によりCuK α 線を用いて測定した。測定用試料には、合成した粉末を145~162°C, 220~160Kg/cm²でプレスして得たフィルムを用いた。

2.2.3 赤外線吸収スペクトル

赤外線吸収スペクトルは日立285型赤外分光光度計で測定した。フィルム試料はDMA溶液より製膜された薄膜である。

2.2.4 熱的性質

走査型差動熱量計(DSC)(理学電機製卓上型熱分析装置)を用いて、-100~200°Cまで窒素雰囲気下で5°C/minの昇温速度で測定した。

2.2.5 動的粘弾性

動的粘弾性の測定は、バイブロンDDV-III B型直読式動的粘弾性装置(東洋ポールドウイン製)を用い、周波数110Hzで、-150°Cから180°Cの温度範囲で行った。試験片はプレスして得たフィルムより切り出した、幅8mm, 長さ40mm, 厚さ0.8mm程度のものを用いた。

3. 結果と考察

3.1 セグメンティドポリウレタンの構造

試料としたセグメンティドポリウレタンの構造因子を表1に示す。

合成したセグメンティドポリウレタンは、ポリエーテルウレタンセグメントとウレアセグメントより構成されるブロックコポリマーである。図1にその化学



Fig. 1. Schematic representation of chemical structure of segmented polyurethanes.

構造を模式的に示したが、ここでウレア結合連鎖より成る部分がハードセグメントとして、その他の部分がソフトセグメントとして働く。これらのセグメントの凝集状態については、S.L. Cooperら⁴⁾、R. Bonartら⁵⁾、C. E. Wilkesら⁶⁾など多くの研究者により研究が行なわれている。C. E. Wilkesら⁶⁾は、鎖延長剤に低分子グリコールを用いたセグメンティドポリウレタンの高配向時の凝集状態のモデルを示している。(図2)。それによれば、ハードセグメントは広い範囲にわたって $-N-H \cdots O=C-$ 水素結合により凝集している。またウレタン $-N-H$ とエーテル $C-O-C$ の間にも水素結合が存在する。この水素結合のために各種のドメインが形成され、強く凝集したドメインが有効な架橋点となる。図2において、(A)パラクリスタル構造をもつソフトセグメント、(B)配列しているが無定形であるソフトセグメント、(C)ハードセグメントとソフトセグメントが入り乱れている無定形部分、(D)結晶構造をもつハードセグメントド

Table 1. Structural parameters of segmented polyurethanes.

No.	Mn of PTMG	Chain Extender	K ^{a)}	[urea] ^{b)} (mole/g)	[urethane] ^{b)} (mole/g)	[ether] ^{b)} (mole/g)
1	987	HD	1.51	0.73×10^{-3}	1.45×10^{-3}	9.75×10^{-3}
2	987	HD	1.91	1.34	1.22	9.00
3	987	HD	2.50	1.81	1.20	8.10
4	987	HD	2.99	2.22	1.11	7.48
5	987	EDA	1.47	0.68	1.45	9.74
6	987	EDA	1.99	1.29	1.29	8.71
7	987	EDA	2.48	1.74	1.18	7.94
8	987	EDA	3.02	2.21	1.03	6.91
9	1979	HD	1.47	0.40	0.85	11.53
10	1979	HD	2.07	0.80	0.79	10.76
11	1979	HD	2.55	1.17	0.75	10.21
12	1979	HD	2.97	1.55	0.72	9.78
13	1979	EDA	1.47	0.40	0.84	11.47
14	1979	EDA	2.00	0.79	0.79	10.73
15	1979	EDA	2.51	1.12	0.74	10.10
16	1979	EDA	2.95	1.37	0.71	9.71

a) $K = [-NCO] / [-OH]$

b) The concentration of polar groups in polymers.

メイン、(E) 配列しているが結晶化していないハードセグメントドメインを示している。

表2に密度、ガラス転移温度、ヤング率を示した。密度は PTMG の分子量に依存し PTMG 1000系では、1.10~1.14, PTMG 2000系では 1.05~1.08 であっ

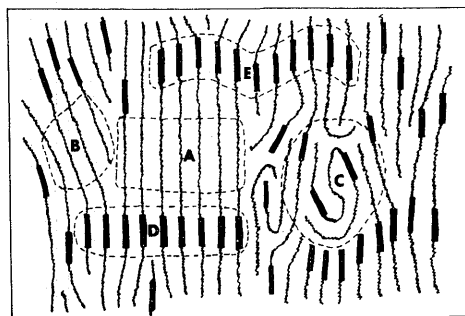


Fig. 2. Model of highly oriented segmented polyurethane.

- A: paracrystalline soft segment
- B: ordered but noncrystalline soft segment
- C: amorphous "solution" of hard and soft segment
- D: crystalline hard segment domains
- E: ordered but noncrystalline hard segment domains

(After C. E. Wilkes and C. S. Yusek, J. Macromol. Sci., B7, 157 (1973))

Table 2. Properties of segmented polyurethanes.

No.	d (g/cm ³)	T _g (°C)	E (dyne/cm ²)
2	1.102	-67	—
3	1.118	-62	2.04×10^8
4	1.139	-58	2.28×10^8
8	1.114	-64	3.75×10^8
10	1.050	-70	—
11	1.075	-72	9.26×10^7
12	1.070	-64	9.90×10^7
14	1.063	-69	8.09×10^7
15	1.076	-69	1.21×10^8
16	1.071	-64	1.39×10^8

た。

3. 2 赤外吸収スペクトルによる水素結合の検討

水素結合は、先に述べたように物性に大きな影響をおよぼすと考えられる。そこで、構造を変化させた時の水素結合への影響を調べた。図3に、K比の影響について、図4に鎖延長剤とポリマーグリコールの分子量の影響について示した。

図3において、NH伸縮振動領域ではK=1.5, 2.0では 3476cm^{-1} にフリーの ν_{NH} が、 3290cm^{-1} に水素結合NHの主吸収、 3316cm^{-1} , 3196cm^{-1} に主吸収のショルダー、 3113cm^{-1} に水素結合NHの副吸収が観察されるが、K=2.5, 3.0では、結合 ν_{NH} のみになる。また C=O 伸縮振動領域では、 1728cm^{-1}

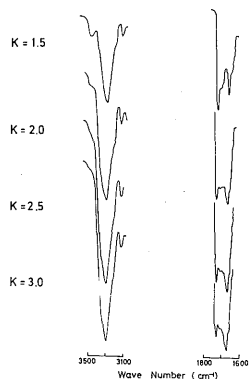


Fig. 3. Infrared Spectra of PTMG 2000-HD in νNH and $\nu\text{C}=\text{O}$ regions.

にウレタン基にもとづくフリーの $\nu\text{C}=\text{O}$ が、 1710 cm^{-1} に結合 $\nu\text{C}=\text{O}$ が観察される。また 1664 cm^{-1} に主吸収、 1651 cm^{-1} にバルジとして尿素結合にもとづく結合 $\nu\text{C}=\text{O}$ の吸収がみられる。K比の増大とともに尿素結合に起因する吸収が増大している。また他の系列についても同様な結果が得られたが、PTMG 1000系の場合、フリーの νNH の吸収強度は PTMG 2000系よりも弱かった。これらのことよりK比が高くなると、即ち、ウレア基濃度が増加すると、全てのNH基が水素結合している事がわかった。

図4で、 νNH 領域では、HDとEDAおよびポリマーグリコールの分子量の影響はほとんどみられなかつ

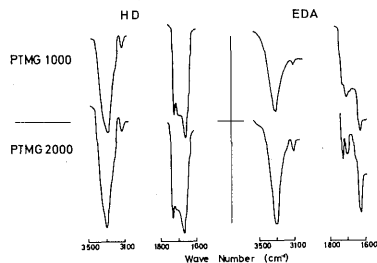


Fig. 4. Infrared spectra of four types of segmented polyurethanes in νNH and $\nu\text{C}=\text{O}$ regions. (K=3.0)

た。 $\nu\text{C}=\text{O}$ 領域では尿素結合にもとづく吸収が、HD系では 1665 cm^{-1} に、EDA系では 1625 cm^{-1} にみられる。EDA系のそれが 40 cm^{-1} 低波数側へシフトしていることと、その相対的吸収強度が増大していることより、HD系よりEDA系の方が強く水素結合していると考えられる。グリコールの分子量が2000になるとウレタン基による 1725 cm^{-1} のフリーの $\nu\text{C}=\text{O}$ の吸収が明確になってくる。このことと、 νNH が全て水素結合していることより、水素結合のアクセプター

としてソフトセグメントのエーテル基が関与していると考えられる。この結果は、田中、横山ら⁷⁾によるN-フェニルウレタンの脂肪族エーテル溶液中での測定にもとづく結論からも支持される。

3.3 熱分析およびX線回折

図5に構造の異なる4種のK=3.0のセグメンティドポリウレタンのDSC曲線を示した。

ガラス転移点は -58°C ~ -64°C の間に観察された。PTMGのガラス転移点は分子量987では -89°C に、1979では -84°C であった。Tgの著しい上昇は、ウレア、ウレタン基の極性基の導入により主鎖のマイクロブラウン運動が制限されたことを示している。PTMG 2000系のHD延長物では -1°C に、EDA延長物では -9°C に融解のピークが存在した。この融解のピークは、PTMG 1000系のK=3.0では存在しないが、K=1.5ではHD延長物、EDA延長物ともに -8°C に、またPTMG 2000系HD延長物で 8°C 、EDA延長物では、 6°C に存在した。そのピーク強度(ΔH)は、 $2000\text{-EDA K=1.5} > 2000\text{-HD K=1.5} > 2000\text{-HD K=3.0} > 2000\text{-EDA K=3.0} > 1000\text{-EDA K=1.5} > 1000\text{-HD K=1.5}$ の順であった。また、これらの全てにおいて 200°C まで加熱してアニリングすることによりピーク強度は増加した。これらの強度は、エーテル基濃度と比例していること、またPTMG自身の融点 42°C より低温による融解ピークがあることより、これは、PTMG-ウレタンのソフトセグメントの結晶融解によるものと考えられる。

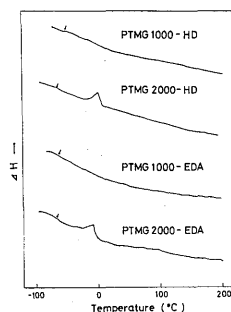


Fig. 5. DSC curves for segmented polyurethanes. (K=3.0)

X線回折によれば全ての試料においてPTMG自身の $2\theta=19.7^{\circ}$ 、 24.2° のシャープな結晶回折ピーク、および 9° の無定形部分によるブロードなピークが消失し、 3° から 8° にわたるブロードなピークが出現するのみであった。これらのことよりPTMGの平面ジ

グザグ構造はウレタン結合を含むことにより乱されてセグメンティドポリウレタン中ではパラクリスタル構造をとっているものと考えられる。

室温以上において、 $K=3.0$ のPTMG 1000系HD延長物では 38°C 、 $80^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、EDA延長物では 45°C 、 $98^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ に、PTMG 2000系HD延長物では 104°C 、 170°C に、EDA延長物では $69^{\circ}\text{C}\sim 104^{\circ}\text{C}$ と 170°C 付近に弱いブロードな吸熱がみられた。これらは $K=1.5$ においても同様な傾向を示し、アニーリングにより 100°C 付近のピークは高温側へシフトした。S. L. Cooperら⁴⁾、およびS. L. Samuelsら⁸⁾は、DSC測定においてPTMG-MDI-BD系セグメンティドポリウレタンに 70°C 、 $112\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、 180°C 付近に吸熱ピークを認め、PTMG-ビペラジン-BD系のものとの比較および熱履歴の研究より、低温側の2つのピークはポリマーのモロジカルなものとし、ハードセグメントのショートレンジの動きによるもので、 180°C 付近のそれをハードセグメント部分の微結晶融解と帰属している。彼らの帰属によれば本研究における $38^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ のピークは、ハードセグメントのショートレンジの動きを示すものであろう。

3.4 動的粘弾性

3.4.1 ハードセグメントの大きさの影響

セグメンティドポリウレタンがゴムとしての性質を示すためには、変形時に図2のD、Eがあたかも架橋点のごとく作用しなければならない。したがってD、Eの構造および大きさが物性に直接影響してくると考えられる。ここには代表例としてソフトセグメントの大きさを一定とし、ハードセグメントの大きさを变化させたPTMG 1000-HD系についての動的粘弾性の結果を図6、7に示した。

図6で、 -120°C 付近の分散はPTMGのメチレン連鎖に、 $-40^{\circ}\text{C}\sim -20^{\circ}\text{C}$ の主分散は主鎖のミクロブ

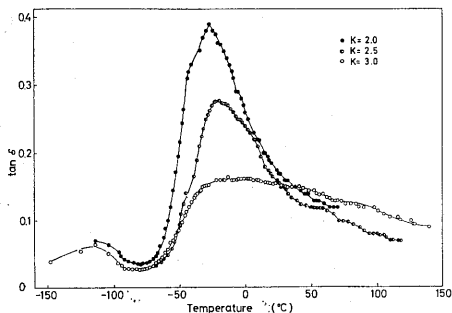


Fig. 6. Temperature dependence of $\tan \delta$ for PTMG 1000-HD.

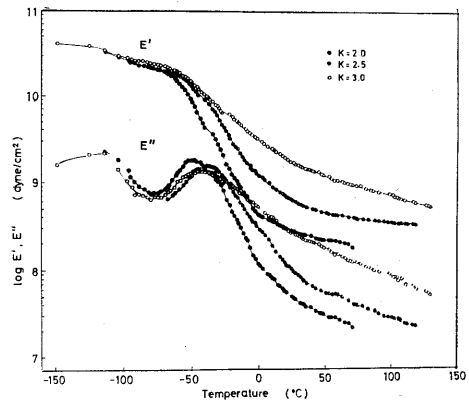


Fig. 7. Temperature dependence of E' and E'' for PTMG 1000-HD.

ラウン運動にもとづくガラス転移によるものである。 $K=2.5, 3.0$ における 0°C 付近にみられる主分散のショルダーとしての分散は、DSCの結果を考え合えると、ソフトセグメントの融解によるものと考えられる。また $K=2.5, 3.0$ の 50°C 、 100°C 付近の分散はDSCにおける弱い吸熱として現われる転移とよく一致している。また $K=2.0, 2.5$ の -50°C 付近に主分散のショルダーの分散がある。

主分散のピーク高さは、ハードセグメントの増大とともに減少し、ピーク巾はブロードになり、その位置はわずかに高温側へシフトした。主分散は非晶部分における分子鎖の運動に関するものであるから、ハードセグメントの増大とともに非晶部分が減少しパラクリスタル構造が増加していることがわかる。パラクリスタル構造の増加は図3で示したように水素結合の数の増加によるものである。

図7において、ハードセグメントの増大にともない転移域の勾配はブロードになり、弾性率が増加した。同時に $K=3.0$ ではゴム状領域の通常の挙動からはずれて、弾性率が温度とともに減少する傾向が著しくなった。これらの現象はPTMG-MDI-BD系と同様であった⁹⁾。このことは、ハードセグメントの凝集は擬似架橋点として作用するが温度上昇につれて凝集がゆるんでくることを示している。また、ゴム状領域では通常のジアミン架橋ポリウレタンゴムより一桁高い弾性率を示しているが、これはセグメント化されることにより水素結合しやすくなり、網目鎖や擬似架橋点のオーバーオールの水素結合が架橋ポリウレタンのそれをしのいでいるためであらう。

次にPTMG 2000-EDA系について図8に示した。この系においてハードセグメントの大きさが増大しても、PTMG 1000-HD系と異なり転移領域には影響

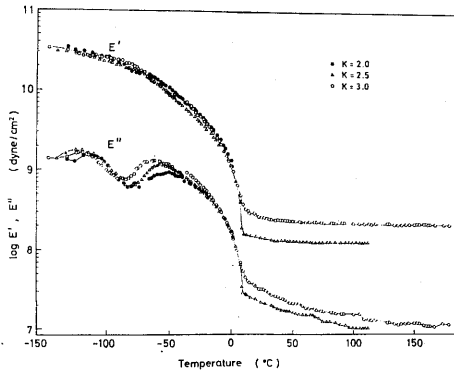


Fig. 8. Temperature dependence of E' and E'' for PTMG 2000-EDA.

がみられないが、ゴム状領域の弾性率がわずかに増加した。また各々のゴム状領域の弾性率は室温から 180°C まで一定であり、通常の架橋ポリウレタンと同様な挙動を示す。これはソフトセグメントの鎖長が長いのでハードセグメントのブロック性の影響が現れないためと考えられる。また、転移領域がふくらみ、そして -10°C 付近から急激に弾性率の低下をきたしているのは DSC の結果と考え合わせるとソフトセグメント部分の融解に帰することができる。損失弾性率 E'' では主分散の他に -120°C にハードセグメントの大きさに影響されないソフトセグメントのメチレン連鎖の“local mode”の分散が見られた。

3. 4. 2 ソフトセグメントの大きさの影響

ソフトセグメントは架橋ポリウレタンでの網目鎖に相当するので、その鎖長の大きさが物性に影響を与えたと考えられる。HD 延長物については $K=2.5$ 、EDA 延長物では $K=3.0$ としてハードブロックの大きさを一定にして PTMG の分子量を変化させた影響について図 9 に損失正接 $\tan \delta$ の温度分散を、図 10 に $K=3.0$ とした時の貯蔵弾性率 E' の温度分散を示した。

図 9 において、PTMG の分子量の増加にともない

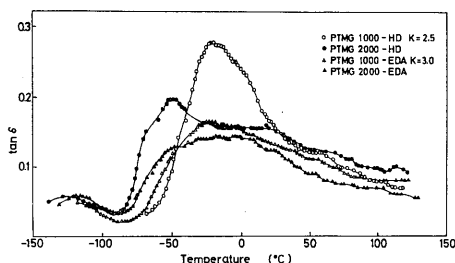


Fig. 9. Temperature dependence of $\tan \delta$ for PTMG 1000-HD, -EDA and PTMG 2000-HD, -EDA.

主分散のピーク高さは減少し、ピーク巾はブロードになり高温側でレベルオフしてくる。またそのピーク位置は低温側へシフトする傾向にある。これはソフトセグメント内のウレタン基の間隔が大きくなるため鎖の束縛が減少すると同時にポリエーテルセグメントの結晶化が容易になる相反する効果の反映であろう。主分散の形が非対称で高温側にふくらんでいるのは、この微結晶領域の融解に相当するものであり、DSC の測定結果はこれを裏付けている。

PTMG 2000系において 30°C、60°C に弱い分散が見られる。

図 10 において、分子量の影響はガラス転移領域、ゴム状領域に顕著に現れている。PTMG 1000系では非

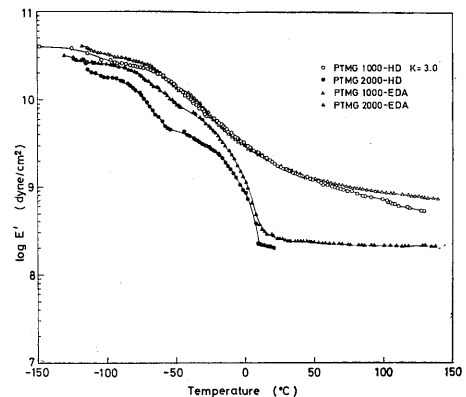


Fig. 10. Temperature dependence of E' for PTMG 1000-HD, -EDA and PTMG 2000-HD, -EDA.

常に緩和がブロードに起っている。PTMG 2000系では、-50°C までは PTMG 1000系と同じ傾向を示す。-50°C から -25°C まで弾性率のゆるやかな変化は、ソフトセグメント部の分子運動により微結晶の配列が起るためであろう。それに続く -25°C から 0°C の間における急激な弾性率の減少はこの微結晶の融解にもとづくものと考えられる。

ゴム状領域の弾性率は、PTMG 1000系の方が 2000系よりおよそ 10 倍高い。このことは、ゴム弾性論からの予想と一致し、網目鎖長に相当するソフトセグメントの大きさが大きいもの程低い弾性率を与えている。

3. 4. 3 鎖延長剤の大きさの影響

ハードセグメントの構成要素である鎖延長剤は、その立体障害や分極の程度がハードセグメントの凝集、ひいては物性に大きな影響をもたらすことが考えられる。図 6、9 から $K=3.0$ の PTMG 1000系では、EDA と HD による相違の影響は分散の位置には見られないが、 $\tan \delta$ の値は -10°C 以上で EDA 延長物

の方が小さく、その温度依存性も大きいことがわかる。また、図には示さなかったが PTMG 2000系では主分散の高さにその影響が観察されるのみで、EDA延長物の方が低い値を示した。また弾性率では、図10に示すようにゴム状領域でわずかにEDA延長物の高い弾性率に表われるのみであった。これらの現象はエチレン基がそう入されることによりウレア結合部のセグメント長さが増加し配列しやすくなったために、ハードセグメントの凝集が強くなったためと考える。

4. 結 言

セグメントドポリウレタンの動的粘弾性を構造の面から検討を加えてきたが本研究では次の結果を得た。

- 1) セグメントドポリウレタンは橋かけしたポリウレタンゴムとは異なり結晶性ポリマーに類似した挙動を示した。
- 2) ハードセグメントの大きさが増す程、PTMG 1000系では転移がブロードとなり高い弾性率を示した。PTMG 2000系ではソフトセグメントの微結晶融解の影響が大きくハードセグメントの影響はなかった。
- 3) 架橋剤のハードセグメントの凝集への影響はゴム状弾性率において影響が現われ、EDA延長物の方が強く凝集していることがわかった。

現在さらに、鎖延長剤の鎖長を拡大した時の影響についての研究を進めている。

(第11回化学関連支部合同九州大会 1974. 7 発表)

文 献

- 1) R. S. Stetzler, C. F. Smullin, Anal. Chem., 31, 194 (1962)
- 2) J. H. Saunders, K. C. Frish, Polyurethanes : "Chemistry and Technology, part 1, chemistry," Interscience Pub. Inc., New York (1962) p.29
- 3) 山口, 横山, 田中, 工化, 73, 1523 (1970)
- 4) S. L. Cooper, R. W. Seymour, Macromolecules, 6, 48 (1973)
- 5) R. Bonart, J. Macromol. Sci. Phys., B2, 115 (1968)
- 6) C. E. Wilkes, C. S. Yusek, J. Macromol. Sci. -Phys., B7, 157 (1973)
- 7) 田中, 横山, 山口, 長沼, 工化, 72, 2430 (1969)
- 8) S. L. Samuels, C. E. Wilkes, J. Polymer Sci. Polym. Phys., 11, 807 (1973)
- 9) 中山, 高分子, 21, 25 (1972)