

セグメンテッドポリウレタンの動的粘弾性への 鎖延長剤の影響

古川 睦久*・入 佐義弘**・横山 哲夫*

The Effect of Chain Extender on Dynamic Viscoelastic Properties of Segmented Polyurethanes

by

Mutsuhisa FURUKAWA

(Department of Materials Science and Engineering)

Yoshihiro IRISA

(Mitsubishi Rayon Co. Ltd. Tokyo)

Tetsuo YOKOYAMA

(Department of Materials Science and Engineering)

Polyether-urea segmented Polyurethanes with systematically varying blockness of hard segment were prepared by a prepolymer technique by using different (NCO) / (OH) ratio and diamines of different methylene sequences for chain extenders. The employed diamines are hydrazine (HD), ethylenediamine (EDA), tetramethylenediamine (TMDA), and hexamethylenediamine (HMDA).

Dynamic viscoelastic properties of segmented polyurethanes were investigated at 110 Hz in the temperature range of -150 to 150°C . Infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, and wide-angle X-ray diffraction were also studied in order to obtain knowledges about hydrogen bonding, the extent of domain formation, and paracrystalline structure in segmented polyurethanes.

With increasing methylene group sequence in chain extenders, the frequencies assigned to hydro-bonded C=O stretching vibration of urea linkage sifted from 1665 to 1625 cm^{-1} and its intensity increased. In wide-angle X-ray diffraction, the diffraction pattern at about 10 \AA became sharper with increasing (NCO) / (OH), that is the blockness of hardsegment, suggesting that some short range ordering of this dimension is caused by hard segmnts. The weak diffractions at 3.83 \AA and 5.06 \AA appearing in EDA, TMDA, HMDA series, which is originated from the introduction of methylene sequences showed the same trend. DSC results revealed the crystallization of soft polyether segment.

In PTMG 1000 series, as the hard segment content was increased, main dispersion peak of $\tan\delta$ shifted to higher temperatures, decreased in its height, and broadened. In PTMG 2000 series, however, the height of $\tan\delta$ peak increased. By the introduction of methylene sequences in chain extender, main dispersion of $\tan\delta$ shifted to a little lower temperature and its height of peak was in the order of HD > HMDA > TMDA in PTMG 1000K = 2.0 series, but was HMDA > EDA > HD in

* 材料工学科

** 現在: 三菱レイヨン(株)

K=3.0 series. In PTMG 2000 K=2.0 series, main dispersion was a broad one and shifted to higher temperature, and its height was in the order of HD > TMDA > EDA, but in K=3.0 series HD > TMDA ~ EDA ~ HMDA.

The properties of the segmented polyurethanes were discussed and explained in terms of the variety of paracrystalline structure developed from the domain formation of hard segment and the crystallization of soft polyether segment.

1. 緒 言

セグメンティドポリウレタンはポリエーテルまたはポリエステルセグメントとウレタンまたはウレタン-ウレアセグメントからなる不均一相をもつブロックコポリマーである。

ポリエーテル-ウレタンブロックコポリマーについて多くの研究がなされている。電子顕微鏡、X線、DSCの研究¹⁻⁵⁾から、形態学的に構造は明らかになりつつある。ハードセグメントはポリエーテルのマトリックス中で分離凝集してドメインを形成し、ドメインが擬似架橋点として働きソフトセグメントを補強することが知られている。また動的粘弾性測定によりドメインの性質の推定や緩和機構の研究がなされている。^{6,7)} またポリエーテル-ウレタン-ウレアブロックコポリマーについても同様に組成とドメインの形態との関係や応力-歪関係が研究されてきている^{5,8-11)}。

本研究ではセグメンティドポリウレタンのハードセグメントを構成する鎖延長剤のメチレン基の系統的な増加が動力学的性質へおよぼす影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

2. 1 セグメンティドポリウレタンの合成

合成原料にはポリマーグリコールにポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG), ジイソシアナートに4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI), そして鎖延長剤にヒドラジン (HD), エチレンジアミン (EDA), テトラメチレンジアミン (TMDA), ヘキサメチレンジアミン (HMDA) を用いた。ジイソシアナートと鎖延長剤は常法により精製して使用した。PTMGの数平均分子量はVPO法により決定した。

セグメンティドポリウレタンの合成は既法¹¹⁾の方法に従い、まずポリマーグリコールとジイソシアナートとの反応を行い、次に鎖延長反応を行なうプレポリマー法により行った。

2. 2 セグメンティドポリウレタンの物理的性質の測定

X線回折は理学電機ガイガーフレックス 2034 X

線回折装置を用い、 $Cu K\alpha$ 線を用いて測定した。

熱的性質は理学電機桌上型熱分析装置走査型差動熱量計 (DSC) を用いて $-100^{\circ}C$ から $200^{\circ}C$ まで窒素雰囲気下 $5^{\circ}C/min$ の昇温速度で測定した。

赤外吸収スペクトルはDMA溶液より作製した薄膜を試料として日立 285型赤外分光器を用いて測定した。

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測定装置 (東洋ポールドウィン製) を用い周波数 $110Hz$, 昇温速度約 $3^{\circ}C/min$ で $-150^{\circ}C$ ~ $180^{\circ}C$ の温度範囲で行なった。圧縮成形で得られたフィルムよりおよそ $8mm \times 40mm \times 0.8mm$ の試料を切り出し、これを測定に供した。

3. 結果と考察

3. 1 セグメンティドポリウレタンの構造

合成したセグメンティドポリウレタンはソフトセグメントにポリエーテル-ウレタンセグメントを、ハードセグメントにウレアセグメントを持つ線状コポリウレタンである。合成したセグメンティドポリウレタンの一部のものについてのみ化学量論より計算した構造パラメーターを表1に示した。表1より $K = (NCO \text{ モル}) / (OH \text{ モル})$ の増加により、ウレタン基、エーテル基濃度には大きな変化はないが、尿素基濃度がすなわちハードセグメント部分が増加することがわかる。

なお、便宜のため試料のセグメンティドポリウレタンを "PTMG 1000-HD" のように以後略記する。1000 は PTMG の概略の分子量を示す。

3. 2 赤外吸収スペクトルへの影響

赤外吸収スペクトルでは水素結合による影響が現れる NH 伸縮とカルボニル伸縮領域について検討を加えた。

NH 伸縮領域において PTMG 1000-HD, ED の $K=1.5, 2.0$ および PTMG 2000 系全ての試料において $3476cm^{-1}$ に遊離 NH の吸収が存在した。しかし水素結合 NH の吸収位置は鎖延長剤の変化に依存せず、 $3290cm^{-1}$ の主吸収の他に $3316cm^{-1}$, $3196cm^{-1}$, $3113cm^{-1}$ に小さな吸収が見られた。

カルボニル伸縮振動への鎖延長剤, ポリエーテルの分子量変化の影響は顕著に現れた. PTMG の分子量が 1000 から 2000 に増加すると図 1 に見られるように 1726cm^{-1} のウレタン基の遊離カルボニル基の吸収強度は増加した. 鎖延長剤にメチレン基が存在すると, ウレタン基のカルボニル吸収にはその位置の変化がみられなかったが, 尿素基の水素結合カルボニル吸収は HD の $1665\text{cm}^{-1}\sim 1664\text{cm}^{-1}$ から $1625\text{cm}^{-1}\sim 1624\text{cm}^{-1}$ へおよそ 40cm^{-1} 低波数側へその位置をシフトし吸収強度を増大した. しかしその吸収位置はメチレン基の連鎖数には依存せず一定であった. また PTMG 1000 系におけるウレタン基の遊離カルボニル基の吸収強度は減少し, 結合カルボニル基の吸収強度が増加する傾向を示した.

これらのことよりウレタンおよび尿素結合の NH 基はハードセグメント含有量が多い程, またエーテル含有量が少ない程, 水素結合量を増加すると考えられる. 鎖延長剤へのメチレン連鎖の導入は MDI 部分の芳香環による立体障害を緩和し, 水素結合力および結合量を増加させると考えられる.

3. 3 熱的性質への影響

図 2 に $K=3.0$ における異なる 6 種のセグメンテッドポリウレタンの DSC 曲線を示した.

ガラス転移点は -58°C から -24°C の間に観察され,

PTMG 1000 系で HD -58°C , HMDA -28°C , PTMG 2000 系では HD -64°C , EDA -64°C , TMDA -54°C , HMDA -46°C であり, 鎖延長剤のメチレン連鎖数の増加とともに上昇した. また PTMG 2000 系では HD -1°C , EDA -9°C , TMDA 12°C , HMDA 5°C に吸熱ピークが存在した. この吸熱ピークは既に報告¹¹⁾ したようにソフトセグメント部の微結晶の融解に基づくものである. なお, 室温以上で PTMG 1000 系では HD 38°C , $80\sim 120^{\circ}\text{C}$, メチレン基が導入されると $69\sim 104^{\circ}\text{C}$, 170°C 付近に, PTMG 2000 系では HD 104°C , 170°C 付近に, メチレン基の導入により EDA では $40\sim 80^{\circ}\text{C}$, 170°C に, TMDA では $50\sim 80^{\circ}\text{C}$, $100\sim 120^{\circ}\text{C}$, HMDA では $70\sim 76^{\circ}\text{C}$, $110\sim 140^{\circ}\text{C}$ に幅広い吸熱ピークが存在した.

3. 4 X線回折への影響

図 3 に PTMG 2000-HD, PTMG 1000-TMDA の K 比の変化に伴う X 線回折図の変化を示した.

PTMG 2000-HD 系において $K=2.0$ は面間隔 4.50\AA と 3.68\AA および 10.16\AA 付近に回折ピークを与えた. 4.50\AA と 3.68\AA の 2 つの回折ピークは PTMG 2000 の X 線回折より求めた結晶面間隔に相当するピークであり, PTMG に基づく結晶が存在していると考えられる. しかし $K=2.5$, 3.0 では 3.68\AA のピークは消失し, 4.50\AA および 10\AA 付近の

Table 1 Structural parameters of segmented polyurethanes.

No.	\overline{M}_n of PTMG	Chain Extender	K^a	(Urea) ^{b)} (mole/g)	(Urethane) ^{b)} (mole/g)	(Ether) ^{b)} (mole/g)
1	987	HD	2.0	1.34×10^{-3}	1.22×10^{-3}	9.00×10^{-3}
2	987	HD	3.0	2.22	1.11	7.48
3	987	EDA	2.0	1.29	1.29	8.71
4	987	EDA	3.0	2.21	1.03	6.91
5	990	TMDA	2.0	1.27	1.27	8.54
6	990	TMDA	3.5	2.40	0.96	6.46
7	990	HMDA	2.0	1.24	1.24	8.39
8	990	HMDA	3.0	2.03	1.01	6.83
9	1979	HD	2.0	0.80	0.79	10.76
10	1979	HD	3.0	1.55	0.72	9.78
11	1979	EDA	2.0	0.79	0.79	10.76
12	1979	EDA	3.0	1.37	0.71	9.71
13	1868	TMDA	2.0	0.81	0.81	10.44
14	1868	TMDA	3.0	1.43	0.71	9.18
15	1868	HMDA	2.0	0.80	0.81	10.32
16	1868	HMDA	3.0	1.40	0.70	9.00

a) $K = [-\text{NCO}] / [-\text{OH}]$

b) The concentration of polar groups in polymers.

幅広いピークだけとなり、パラクリスタル構造に特有の回折パターンを示した。10Å 付近のピーク強度はK比の増大とともに増加した。これは尿素基濃度の増加によりショートレンジの配向が進み、ハードセグメントからなる微結晶が増加したことを示している。また4.50Åの回折ピークはK比によりほとんど変化しなかった。

メチレン連鎖が導入された PTMG 1000-TMDA においては、4.50Å, 9.30Å の主ピークの他に 3.83 Å, 5.06Å のピークが4.50Å のピークのショルダーとして存在した。K比の増大とともに、9.03Å, 3.83 Å, 5.06Åの回折ピークが増大した。したがって3.83 Å と 5.06Å の回折ピークは4.50Å の無定形散乱ピークの上に弱い結晶散乱が重なったものであると考えられ、図には示していないがEDA, HMDA系試料においても観察されることより、メチレン連鎖の導入により生成したハードセグメントの微結晶にもとづく回折であると結論される。

ハードセグメントの微結晶による回折と結論される

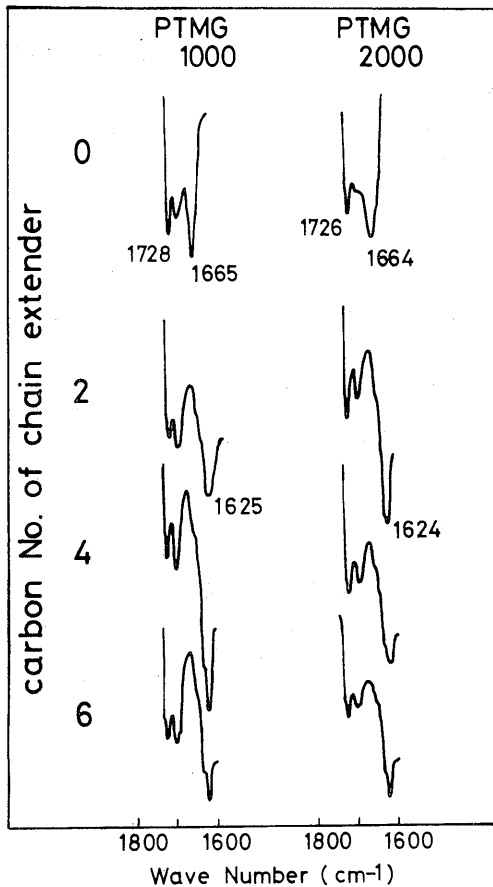


Fig. 1 Infrared spectra of PTMG 1000 and PTMG 2000 series in $\nu_{c=0}$ region.

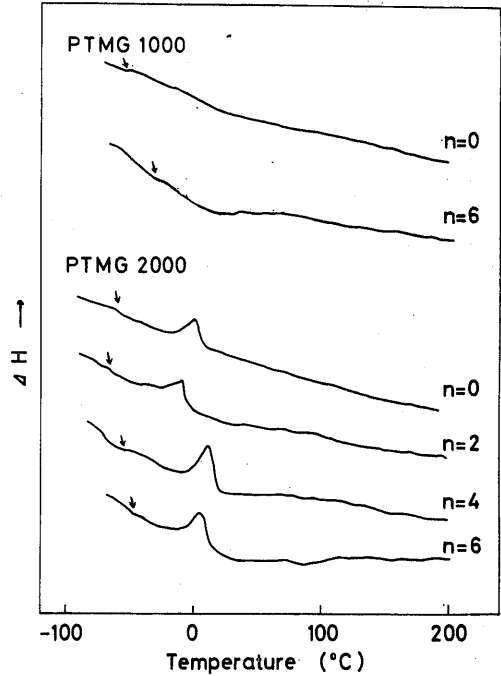


Fig. 2 DSC curves for segmented polyurethanes ($K=3.0$). Carbon numbers of chain extenders are indicated in the figure.

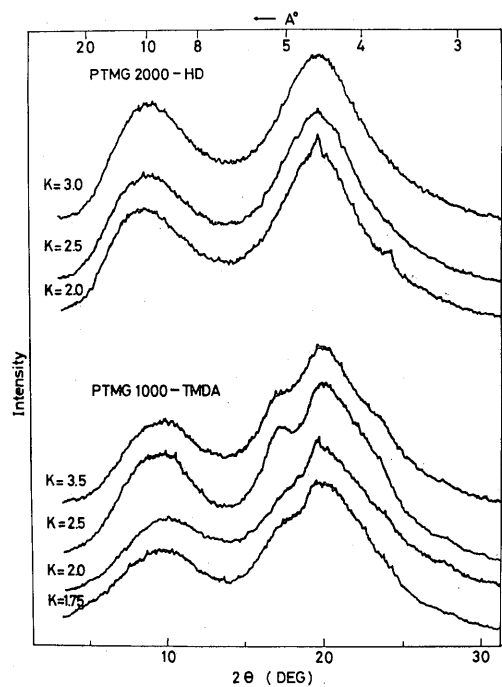


Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction scans of PTMG 2000-HD and PTMG 1000-TMDA series.

10Å 付近の回折強度は PTMG 1000系では EDA~TMDA>HMDA>HD であり, PTMG 2000系では HD>EDA~TMDA~HMDA であった。

3. 5 動的粘弾性

3. 5. 1 ハードセグメントの大きさの影響

ソフトセグメントの大きさを一定にとり, ハードセグメントの大きさを変化させたPTMG 1000-TMDA系, PTMG 2000-TMDA 系についての動的粘弾性の結果を図4, 5に示した。図4において見られるK

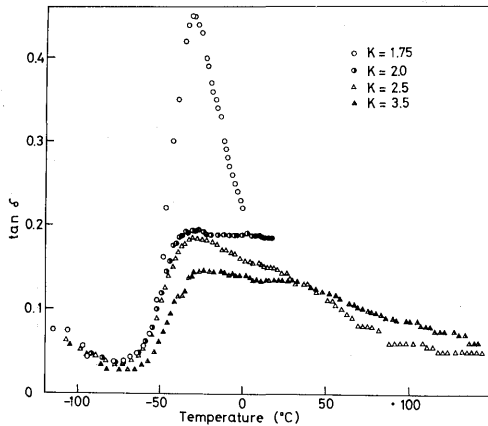


Fig. 4 Temperature dependence of mechanical loss tangent of PTMG 1000-TMDA series.

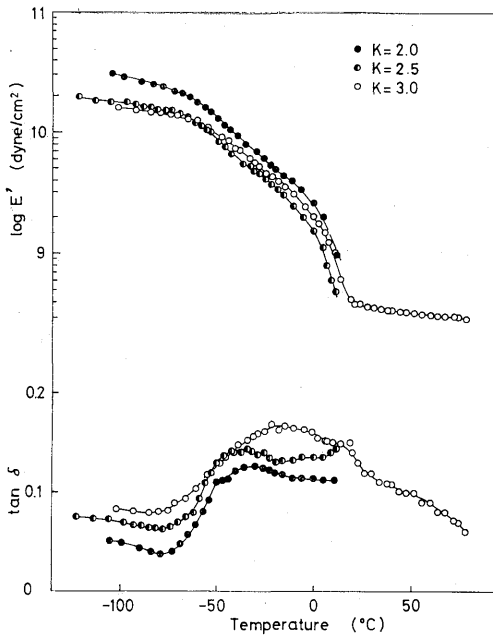


Fig. 5 Dynamic viscoelastic properties of PTMG 2000-TMDA series.

比による傾向は既に報告¹¹⁾した PTMG 1000-HD系と同様であった。すなわち, $-30^{\circ}\text{C} \sim -20^{\circ}\text{C}$ の主鎖のマイクロブラウン運動に基づく主分散はK比の増加とともにピーク高さを減少し, 広い温度範囲にわたる分散となり, その位置は高温側へシフトした。これはX線回折の結果から得られたようにパラクリスタル構造の増加のためと考えられる。また -120°C の分散はメチレン連鎖の局所的運動によるものである。

図5に見られるように, PTMG 2000系では $\tan\delta$ 分散および貯蔵弾性率 E' とも PTMG 1000系と逆の傾向を示した。すなわち, K比の増加により主分散のピーク高さはわずかではあるが増加し, E' にはほとんどその影響は現われなかった。これはポリエーテル鎖が長いことソフトセグメントの寄与が大きく, ガラス域, 転移域ではハードセグメントの増大の影響はほとんど見られないためと考えられる。

3. 5. 2 鎖延長剤の影響

図6に PTMG 1000系の $K=2.0$ と $K=3.0$ の場合について $\tan\delta$ - 温度分散を示した。

$K=2.0$ において主分散のピーク高さは HD>HMDA>TMDA の順に減少し, そのピーク位置はわずかに低温側へ移動した。これは赤外吸収スペクトルおよびX線回折の結果の示したようにメチレン基の導入によりハードセグメントの配向性が増し, ハードセグメントの微結晶化が増加したためである。また,

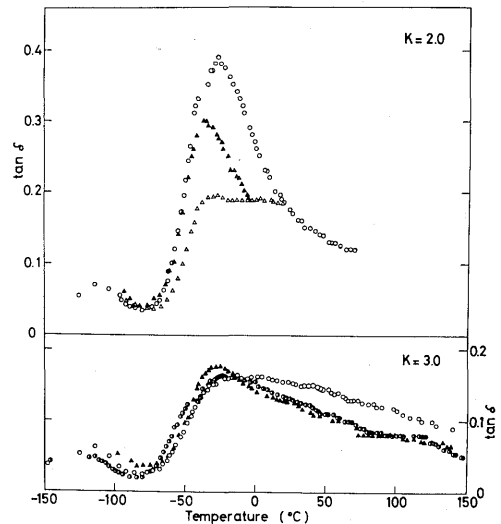


Fig. 6 Mechanical loss tangent of PTMG 1000 $K=2.0$ and $K=3.0$ series as a function of the number of methylene group in chain extender.

○ $n=0$ (HD) ● $n=2$ (EDA)
△ $n=4$ (TMDA) ▲ $n=6$ (HMDA)

TMDA $K=2.0$ では図には示さなかったが DSC, X線回折により認められるソフトセグメント部の結晶が存在し, その融解による分散が 0°C 付近に重なって現れるため $\tan\delta$ の温度分散の巾が広がっていると考えられる。

$K=3.0$ においては主分散の高さは $K=2.0$, 2.5 に比べて一層減少し, 高温側の分散がブロードになった。主分散のピーク高さはその差はほとんどないが, $\text{HMDA} > \text{EDA} > \text{HD}$ の順に減少し $K=2.0$ とは逆の傾向を示した。これはハードセグメントが多くなり, メチレン基の導入によって芳香環にもとづく立体障害が緩和されハードセグメントが凝集しやすくなる効果と, メチレン連鎖の自由回転性の増加の相反する効果によるためと考えられる。 -10°C 以上で HD の $\tan\delta$ 値はメチレン基を含む EDA, HMDA より大きい値を示した。また HD は $40\sim 70^\circ\text{C}$, $80\sim 100^\circ\text{C}$, EDA, HMDA では 40°C , 70°C , 125°C 付近に弱い分散が見られるが, これらはハードセグメントの微結晶の変化あるいは水素結合の切断によるものと思われる。

図7に PTMG 2000 の $K=2.0$, 3.0 の場合について $\tan\delta$ の温度分散を示した。 $K=2.0$ では主分散は幅広い分散となりその高さは $\text{HD} > \text{TMDA} > \text{EDA}$ の順に減少しその位置は明確でないが高温側へ移動した。この幅広い分散は, X線回折によるソフトセグ

メント部の微結晶ピークの存在およびDSCによる 0°C の融解ピークを考え合せると, ソフトセグメント部の微結晶の融解に基づくピークとガラス転移点が重なっていると考えられる。

$K=3.0$ では主分散は一層強度を増し, HD とメチレン基を含む EDA, TMDA, HMDA とでは顕著な変化を示しメチレン基が導入されることによりその高さは減少し, 位置は高温側へ移動した。これはメチレ

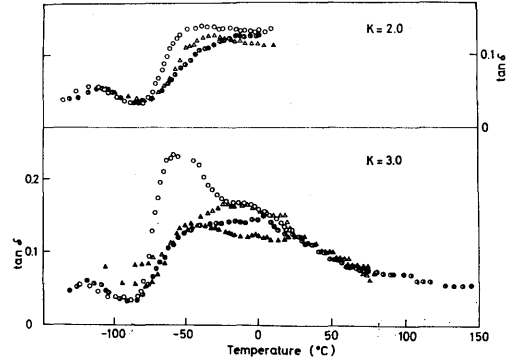


Fig. 7 Mechanical loss tangent of PTMG 2000 $K=2.0$ and $K=3.0$ series as a function of the number of methylene group in chain extender.

○ $n=0$ (HD) ● $n=2$ (EDA)
△ $n=4$ (TMDA) ▲ $n=6$ (HMDA)

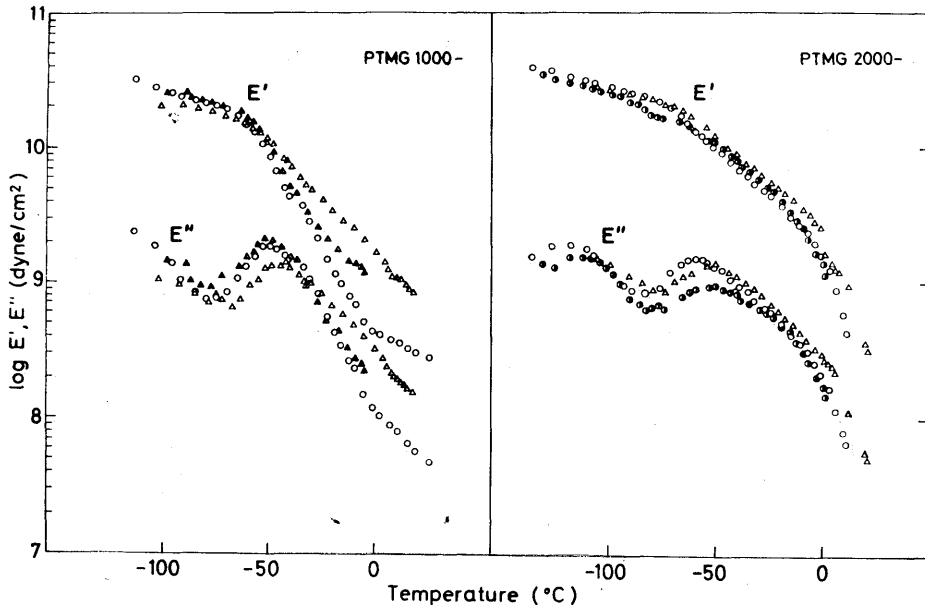


Fig. 8 Dynamic mechanical properties of PTMG 1000 and PTMG 2000, $K=2.0$ series as a function of the number of methylene group in chain extender.

○ $n=0$ (HD) ● $n=2$ (EDA)
△ $n=4$ (TMDA) ▲ $n=6$ (HMDA)

ン連鎖が入ることによりハードセグメントの凝集が強まりソフトセグメントの微結晶化が進行したために、その微結晶融解の分散ピークが支配的となったことによると考える。しかし室温以上の分散はほとんど差はなかった。-100°C 付近の分散は、HD 系においてはポリエーテル鎖のメチレン連鎖に基づく分散に帰属されるが、鎖延長剤へのメチレン基の導入によりそのピーク位置を高温側へシフトしわずかに強度を増すことから、PTMG のメチレン連鎖およびハードセグメントのメチレン連鎖を含んでいるものと考えられる。また、PTMG 2000 系と 1000 系の $\tan \delta$ 分散の相違はソフトセグメント含有量に基づくものであり、ソフトセグメントの微結晶化度の相違によるものと考えられる。

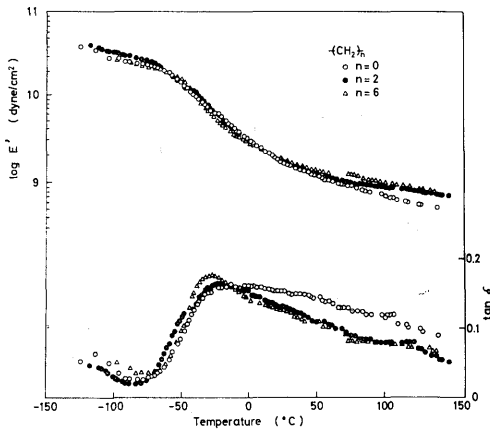


Fig. 9 Dynamic viscoelastic properties of PTMG 1000 K=3.0 series as a function of the number of methylene group in chain extender.
○ n=0 (HD) ● n=2 (EDA)
△ n=6 (HMDA)

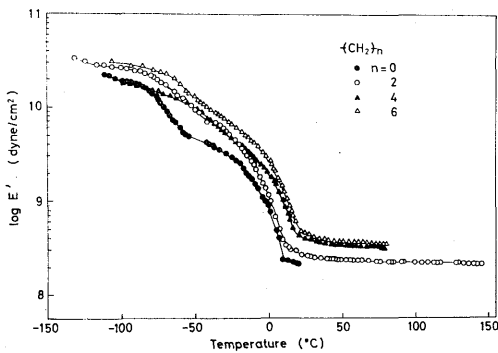


Fig. 10 Dynamic mechanical properties of PTMG 2000 K=3.0 series as a function of the number of methylene group in chain extender.
● n=0 (HD) ○ n=2 (EDA)
▲ n=4 (TMDA) △ n=6 (HMDA)

図 8 に PTMG 1000, 2000 系 $K=2.0$ の E' と E'' , 図 9 に PTMG 1000 系 $K=3.0$ の E' と $\tan \delta$, 図 10 に PTMG 2000 系 $K=3.0$ の E' の温度分散を示した。

メチレン連鎖を鎖延長剤へ導入した効果は PTMG 1000 系では図 8, 9 にみられるように K 比が小さい程大きかった。 $K=2.0$ では E' の転移域での傾きは HD - 2, TMDA - 1.5, HMDA - 1 と小さくなり転移域は非常に広い温度範囲にわたった。これは X 線で示されたハードセグメントの微結晶化の程度の違いによるものである。 $K=3.0$ では主分散域での効果は全くなく $K=2.0$ よりもゆっくりに広い温度範囲にわたる分散がみられた。高温域においてのみ、メチレン基の導入による効果があらわれ高い弾性率を示した。このことはメチレン基導入による水素結合の増加およびハードセグメント部の微結晶の増加がハードセグメント部の擬似架橋効果を増加していることを示している。

図 8, 10 に示す如く、PTMG 2000 系ではメチレン連鎖の増加は $K=2.0$ では E' にはほとんど影響を与えなかったが $K=3.0$ では E' の値を高めた。またゴム状領域で HMDA は HD の約 1.5 倍の弾性率を与えた。ガラス状態から転移域まではソフトセグメントの分散が支配し、ソフトセグメントの微結晶の融解ののちはハードセグメントが作っている微結晶が擬似架橋点として作用していると考えられる。

4. 結 言

鎖延長剤を系統的に変化させたセグメンティドポリウレタンの動的粘弾性と構造との関係を X 線, DSC, IR からの知見とあわせて検討した結果、鎖延長剤へのメチレン連鎖の導入によりハードセグメントの微結晶化が進むが、その微結晶の動的粘弾性への効果は尿素基濃度やポリエーテルの分子量により異なることが明らかとなった。さらにセグメンティドポリウレタンの動的粘弾性と構造との関係を明確にするためにはドメインの形態を明確にすることが必要であろう。

(日本化学会第31秋季年会 1974年 一部発表)

文 献

- 1) R. Bonart, L. Morbitzer and H. Rinke., *Kolloid-Z., Z. Polymere* 240, 807(1970)
- 2) R.W. Seymour and S.L. Cooper., *J. Polym. Sci.*, B 9, 689 (1971)
- 3) S.L. Samuels and G.L. Wilkes., *J. Polym. Sci.*, A 2, 11, 807 (1973)
- 4) C. E. Wilkes and C. S. Yusek., *J. Macro-*

- mol. Sci.*, **B**, 7, 157 (1973)
- 5) Y. P. Chang and G. L. Wilkes., *J. Polym. Sci.*, **B**, 13, 455 (1975)
- 6) T. Kajiyama and W.J. MacKnight., *Macromolecules*, **2**, 254 (1969)
- 7) Dong S. Huh and S. L. Cooper., *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 369 (1971)
- 8) 木村, 鈴木, 斉藤, 渡辺, 石原, 小野, 工化, **73**, 287 (1970)
- 9) 中山, 高分子, **21**, 25 (1972)
- 10) J. Furguson, D.J. Hourston, R. Meredith and D. Patsavoudis., *Eurap. Polymer J.*, **8**, 369 (1972)
- 11) 古川, 緒方, 横山., 長崎大工学部研究報告 **4**, 135 (1974)