

# PPG-TDI-BDポリウレタン網目の分析

古川 睦久\*

## Analysis of Polyurethane Networks prepared from PPG-TDI-BD

by

Mutsuhisa FURUKAWA

(Department of Materials Science and Engineering)

Methods for the determination of the degree of crosslinking and the number of effective chains per unit volume in polyurethane networks have been described. The methods are as follows; 1) calculation from stoichiometry, 2) calculation from molecular weight of linear polyurethanes which were obtained by the degradation of crosslink site of cured polyurethane, 3) calculation from amine degradation, and 4) calculation from Young's modulus.

The allophanate-cured polyurethanes prepared from PPG, TDI, and 1, 4-butanediol have been used as model networks in order to ascertain the validity of these methods. The parameters of network structure calculated from the experimental methods are lower than those from stoichiometry. The parameters calculated from method 2 and 3 were fairly close to those from Young's moduli.

The properties of the primary chains which were the starting and the intermediate materials for preparing polyurethane networks have been studied with GPC, HPLC, IR, and UV.

### 1. 緒言

橋かけポリマーの構造決定は、ポリマーが溶媒に不溶であるため非常に難しく、優れた方法がない。特に弾性ポリマーの物性の大部分を支配する橋かけ密度の定量は重要であるが、決定法には未だ問題が残されている。すなわち、現在までに提出され使用されている方法は、主に炭化水素からなる無極性ポリマーについての詳細な研究から提出された理論と方法であり、その他のポリマーに常に適用できるとは限らない。橋かけ密度の推定の方法としては、第一に出発原料の配合比から反応が期待通りに進行したとして化学量論より

求める方法がある<sup>1)</sup>。しかしながらこの方法では枝分れ反応や副反応が生じた場合を考慮し難いのが欠点である。第二にゴム状弾性の動力学的な理論にしたがって、応力-歪関係より求める方法がある<sup>2)</sup>。しかしこの関係式は、炭化水素鎖からなり、鎖中にほとんど剛直な単位を含まず低いファン・デル・ワールス力を持つ弾性網目について誘導された式であり、鎖の持つ個性は無視されている。しかしこの手法はポリウレタン、シリコンゴム等の極性高分子についても適用されている。第三の方法として、橋かけ密度が弾性への影響と同様に溶媒による膨潤に影響を及ぼすことより、膨潤

度との関係から求める方法がある<sup>3)</sup>。この方法では、ポリマー-溶媒間相互作用パラメーター $x_1$ がポリマー鎖の構造や溶媒が変化すると変る値であるため、信頼できる $x_1$ の値が得られている時のみ橋かけ密度を求めることが可能となる。

これらの方法により得られた橋かけ密度の推定値を確かめようとする試みについては、ブタジエンスチレン共重合体のラテックスを過硫酸イオンで加硫しゾルの重量分率から求めようとする方法<sup>4)</sup>や、ビスアゾジカルボキシレートなどの容易に反応する架橋剤を用いてその反応量から求める試み<sup>5)</sup>、ポリウレタンを分解しNMRで確認する試み<sup>6)</sup>などがなされているが、研究はまだ乏しい。

本研究では、アロハネート結合により橋かけたポリウレタンの網目構造の基礎的知見を得るために、網目形成にいたる各段階での鎖および橋かけ物の分解により得られる網目鎖の分子量、分子量分布、アロハネート基濃度を調べるとともに、網目の橋かけ密度の推定方法を提出し、推定値の比較検討を行なった。

## 2. 実験

### 2.1 ポリウレタンの合成

ポリマーグリコールにポリオキシプロピレングリコール (PPG) [三洋化成工業製  $\overline{M}_n=997$ ]、ジイソシアナートに2,4-トルエンジイソシアート (TDI)、鎖延長剤に1,4-ブタンジオール (BD) を用いた。PPGは110°Cで減圧乾燥空気を通すことにより十分乾燥して用いた。TDI, BDは減圧蒸留により精製した。橋かけポリウレタンは80°C、窒素雰囲気下でTDIとPPGを反応させプレポリマーを得た後、所定量のBDを添加し激しく混合、反応させ粘稠物となし、これを鋳型に入れ120°C、40~48時間架橋反応させることにより得た。

### 2.2 ポリウレタンのアミン分解<sup>7)</sup>

2~3 mm角の大きさに切りそろえた橋かけポリウレタンをn-ブチルアミン-ジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液と40°C、一昼夜反応させ均一な透明な溶液を得た。アロハネート基濃度の定量は未反応n-ブチルアミンを逆滴定することにより行なった。また分子量、GPC、HPLC、UV、IR測定試料として、分解によって得られた溶液から減圧下で、未反応n-ブチルアミン、DMSOを留去した後、恒量になるまで減圧乾燥し粘稠な分解ポリウレタンを得て、これを用いた。

### 2.3 分子量測定

蒸気圧分子量測定装置 (VPO) [西ドイツ・クナウエル社製] を用いた。ベンゼンを溶媒とし測定温度45°Cで測定した。検量線作製には濃度0.005~0.1mol/kgのベンジルを用いた。各試料0.05~0.5gをベンゼン5gに溶解し測定に供した。

### 2.4 GPC, HPLC, IR, UV測定

GPC測定は三洋化成工業(株)に依頼し、島津LC-1 (示差屈折・紫外検出器) 型GPCを用いて溶媒にTHFを用いて測定した。HPLCは日立634型HPLCを用いてメタノールを移動相として測定した。IR, UVスペクトルは、日立285型赤外分光光度計および日立323型自記分光光度計を用いて測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 網目鎖の分析

ポリウレタン網目を構成する一次分子鎖の性質を調べるために用いた試料の性状を表-1に示す。表-1における試料記号の添字1はプレポリマー末端のイソシアナートをメタノールで保護したもの、2はBD添加後十分混合し反応させた後未反応のイソシアナートをメタノールで保護したもの (架橋反応を行う直前の試料)、3は架橋反応終了後の試料をアミン分解により分解した試料を意味する。

試料B-3のIRスペクトルを図1に示す。これらの吸収はポリエーテル系ポリウレタンに特有の吸収を示している。A~C試料の赤外スペクトルの間には差は認められなかった。ポリエチレンフィルム上に試料

Table 1. Polyurethanes of the analyses of network chains

Sample No.	Formulation K	M	Mn	State	[A] <sub>amine</sub> * (mol/g)	E (kg/cm <sup>2</sup> )
A-1	1.994	0	1075	viscous liquid	—	0
A-2	"	1.008	1134		—	0
A-3	"	"	1178		1.03 x 10 <sup>-5</sup>	0
B-1	1.999	0	778	viscous liquid	—	0
B-2	"	0.336	988		—	0
B-3	"	"	1800		solid	2.01 x 10 <sup>-5</sup>
C-1	2.004	0	820	viscous liquid	—	0
C-2	"	0.348	898		—	0
C-3	"	"	2354		solid	1.28 x 10 <sup>-4</sup>
PPG	—	—	997	liquid	—	—

\* [A]<sub>amine</sub>: Concentration of allophanate linkage calculated by Amine degradation method.

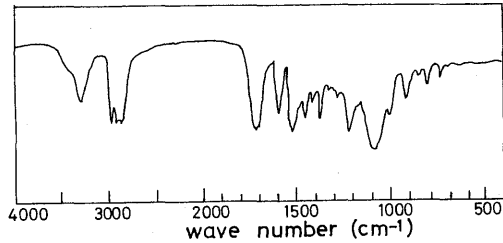


Fig. 1 IR spectrum of linear polyurethane which was obtained from allophanate-cured polyurethane network by the amine degradation (sample B-3; (KBr)).

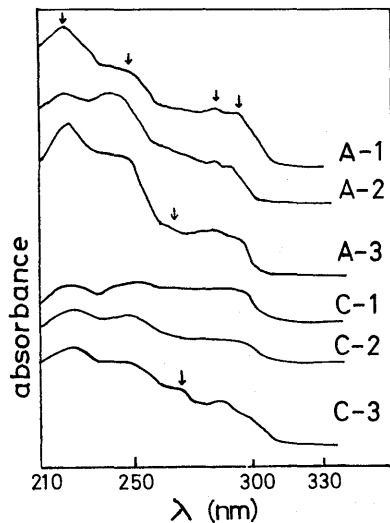


Fig. 2 UV spectra of linear polyurethanes. (Symbols of the samples have the same meaning as those used in Table 1.)

を塗布して測定した UV スペクトルを試料 A, C 系について図 2 に示す。プレポリマー試料 (A, B, C-1, 2) は 224, 248, 286, 294nm にそれぞれ  $\lambda_{\max}$  をもつスペクトルを示した。橋かけポリウレタンをアミン分解して得た試料 B, C-3 には、プレポリマー試料の吸収に加えて  $\lambda_{\max}$  269nm に新しい吸収が現われた。この吸収は A-3 においてもわずかに観察された。プレポリマー試料の吸収はベンゼン環、ウレタン基に基づく吸収帯であり、A, B, C-3 に新しく現われた吸収帯はアロハネート基のアミン分解によって生成した尿素基 (後述する反応式(4)参照) に基づく吸収帯であると考えられるが詳細は不明である。

図 3, 4, 5 に A, B, C 系の GPC を示す。原料である PPG は溶出カウント 12.5 ( $\bar{M}_n = 997$ ) に 1 つの

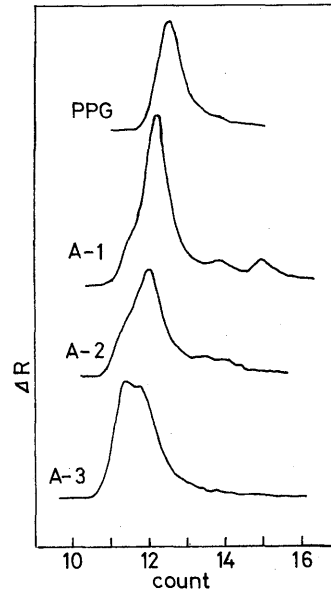


Fig. 3 Gel permeation chromatogram of linear polyurethanes. (Symbols of the samples have the same meaning as those used in Table 1.)

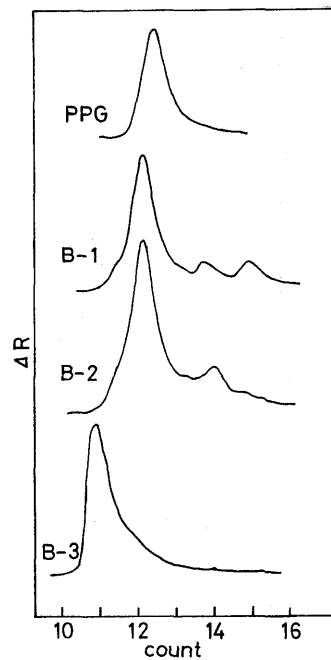


Fig. 4 Gel permeation chromatogram of linear polyurethanes. (Symbols of the samples have the same meaning as those used in Table 1.)

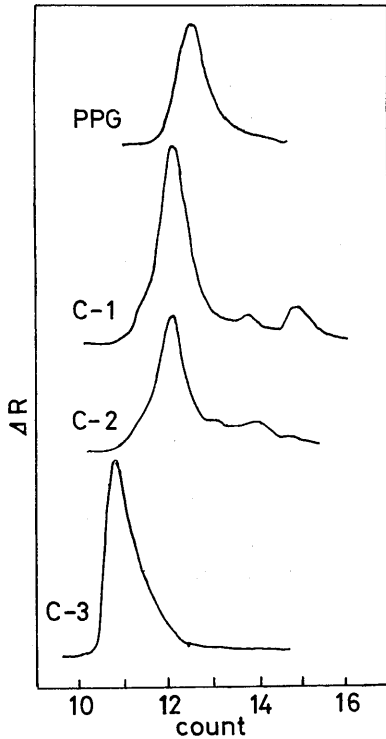


Fig. 5 Gel permeation chromatogram of linear polyurethanes. (Symbols of the samples have the same meaning as those used in Table 1.)

ピークを示し、この型は低分子量側で若干ガウス曲線からずれていることがわかった。A系におけるA-1 (プレポリマー) はカウント12.2 (補正曲線からの分子量  $M \approx 1070$ ) に主ピークを13.85 ( $M \approx 400$ ) と15.0 ( $M \approx 230$ ) に副ピークを持つ3種の成分からなるポリマーである。またBDを添加したA-2は12.0 ( $M \approx 2000$ ) にA-1の主ピークよりブロードな主ピークを示し分子量分布が広がったことがわかった。そしてそのすそに13.5 ( $M \approx 600$ )、14.1 ( $M \approx 380$ ) および15.0 ( $M \approx 230$ ) に小さなショルダーを持ち、これらの成分はUV検出器に強い感度を持っていた。架橋反応後の試料A-3は11.4 ( $M \approx 3800$ ) ~ 11.8 ( $M \approx 2000$ ) にピークを持つ幅広いピークを示した。

A-1 → A-2 → A-3 と反応が進行するにしたがい、溶出カウントが減少しピークがブロードになることより、生成物の分子量は大きくなり分子量分布が広がっていることがわかった。これらの試料のHPLC測定においてA-1、A-2には保持時間約2分に2,4-トルエンジメチルウレタン (TMU) [M. W. = 238] のピークと約5分にPPG-TDI付加物の吸収が観察され、

A-3にはPPG-TDI付加物の吸収が観察されるのみであった。このことによりカウント15.0の生成物はTDIモノマーとメタノールの反応生成物であるTMUであることがわかった。またA-1とA-2の比較よりA-2での13.5の生成物はTDI-BD付加物であろうと考える。A-1での13.85、A-2での14.1の生成物はPPG中の低分子フラクションとの反応によって生成したものであろう。

B-1、-2およびC-1、-2の試料におけるクロマトグラムはA-1、-2と同様なクロマトグラムを示すことより、生成物はA系と同様であると考えられる。しかしB-3では、高分子量側の立ち上がり鋭くなり10.9 ( $M \approx 4500$ ) にピークを持ち低分子量側に大きくティリングしている。C-3でも高分子量側で鋭く立ち上がり主ピーク位置は10.9であるが低分子量側でのティリングは小さい。このB-3での大きなティリングは、低分子量成分の存在の大きいことを示しているが、橋かけ反応の不完全さ (橋かけ物のゲル分率B: 81%, C: 97%, ヤング率B: 5.1kg/cm<sup>2</sup>, C: 15.1kg/cm<sup>2</sup>) によるものと考えられる。

A, B, CのGPCの結果より、合成した橋かけポリウレタンは橋かけ反応が完全に進行すると、ほぼ均一な分子量分布を持つ網目鎖が生成することが示唆された。

### 3. 2 網目構造の定量的記述

#### 3. 2. 1 化学量論からの算出

Floryの網目構造の定量的記述の手法<sup>1)</sup>に従って、ポリウレタン網目について考える。ポリマーグリコールの分子数  $\nu_0$ 、ジイソシアナートの分子数を  $D_0$ 、官能基数  $f$  なる架橋剤の分子数を  $C_0$  とし、配合比  $K$ ,  $M$  を次のように定める。

$$K = \frac{(\text{イソシアナート基の数})}{(\text{ポリマーグリコールの水酸基数})} = \frac{2D_0}{2\nu_0}$$

$$M = \frac{(\text{架橋剤の分子数})}{(\text{プレポリマー中のNCO基数})}$$

$$= \frac{C_0}{2\nu_0(K-1)}$$

ポリマーグリコールおよび架橋剤による鎖延長反応が終了し枝分れ鎖を持たない一次元鎖が生成した時、残存するイソシアナート基が付加し全て分岐点を生ずると分岐点数は

$$B = \{2D_0 - 2(\nu_0 + C_0)\} / (f - 2)$$

$$= \{2\nu_0(K-1)(1-2M)\} / (f - 2) \quad (1)$$

式(1)は残存イソシアナートと架橋剤となる官能基数との間に当量が成立する時の式であるが、他の場合も同

様に導くことができる。

次にゴム弾性に有用である内部鎖数、有効弾性網目鎖数を求める。内部鎖数  $\nu_i$  は変形によって恒常の変化を受ける鎖の数であり、網目中に組み込まれている分岐点間の鎖の数であるから

$$\nu_i = \frac{f}{2} B = \frac{f}{f-2} \nu_0 (K-1)(1-2M) \quad (2)$$

有効弾性網目鎖数  $\nu_e$  は閉回路の数の倍として定義できる。すなわち、第一次分子であるプレポリマーの間に分子間反応が生じ、系は1つの巨大分子形成する。しかしこの系は網目とはいえず、これ以後に生じる分子内付加架橋が系に網目としての性質を与える。付加架橋1つごとに1つずつの閉じた迂回路が系につけ加わる。これを化学量論値で記述すると、1つの巨大分子を作るに要する付加回数は  $\nu_0(K-1) + 2M\nu_0(K-1) - 1$  となり、全付加橋数はプレポリマー中に存在するイソシアネート基量  $2\nu_0(K-1)$  となる。よって有効弾性網目鎖数  $\nu_e$  は、

$$\begin{aligned} \nu_e &= 2\{\nu_0(K-1) - [\nu_0(K-1) \\ &\quad + 2M\nu_0(K-1) - 1]\} \\ &= 2\nu_0(K-1)(1-2M) \quad (3) \end{aligned}$$

本研究において合成したアロハネート橋かけポリウレタンでは、架橋点の官能基  $f$  は3と考えられるので、分岐点数（アロハネート基数）

$$B = 2\nu_0(K-1)(1-2M) \quad (1')$$

有効弾性網目鎖数

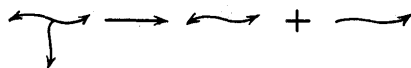
$$(\nu_e)_{\text{cal}} = 2\nu_0(K-1)(1-2M) \quad (3')$$

となり  $\nu_e$  は分岐点数に等しくなることがわかる。

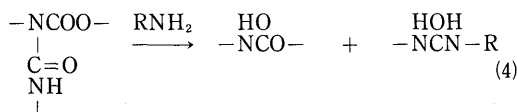
### 3. 2. 2 架橋点の分解より得られる分解生成物の分子量からの算出

アロハネート架橋点のアミン分解のように架橋点が選択的に分解されると、分解生成物の分子量による有効網目鎖数の算出が可能となる。

橋かけ弾性体が完全な網目構造を取り、架橋点は3官能性基よりなっていると考える。架橋点が選択的に式(4)によって分解される。



たとえば



試料の単位重量あたりの橋かけ密度を  $n$  とすれば、架橋点間の鎖の数  $\nu$  は

$$\nu = n \times \frac{3}{2} \quad (\text{mol/g}) \quad (5)$$

架橋点が式(4)に従って分解すると生成する分子鎖の数  $\nu'$  は

$$\nu' = \nu \times \frac{2}{3} = n \quad (6)$$

よって分解生成物である分子鎖の分子量  $M_w$  が求まる。よって、橋かけ密度  $n$  は算出可能となる。

$$\left(\frac{\nu_e}{V}\right)_M \equiv n = \frac{1}{\nu'} = \frac{1}{M_w} \quad (7)$$

### 3. 2. 3 アミン分解法によるアロハネート基濃度の算出<sup>7)</sup>

アロハネート基濃度は次式によって求めた。

$$[A] = \frac{(V_0 - V) \times f \times N}{1000 \cdot w} \quad (\text{mol/g}) \quad (8)$$

ここで  $[A]$  はアロハネート基濃度、 $V_0$ 、 $V$  は空試験および試料の滴定に要した滴定量、 $N$ 、 $f$  は滴定液の規定度とファクター、 $w$  は採取した試料重量である。

### 3. 2. 4 弾性測定からの算出

ヤング率を応力-歪関係より算出しゴム弾性論からの式(9)より算出した。

$$\left(\frac{\nu_e}{V}\right)_{s-s, E} = \frac{E}{3RT} \quad (9)$$

### 3. 2. 5 有効弾性網目鎖数の推定値の比較

アロハネート結合により橋かけた PPG-TDI-BD ポリウレタンについて 3. 2. 1 から 3. 2. 4 までに述べた方法により算出した有効弾性網目鎖数を表 2 に示した。

もう1つの算出法である膨潤法についての値は現在、ポリマー-溶媒相互作用パラメーター  $\chi_1$  の算出値について検討中であるので本論文には記載しなかった。

個々のデータを比較する前に各方法で求まる  $(\nu_e/V)$  の意味を検討することは重要なことである。化学量論から求まる  $(\nu_e/V)_{\text{cal}}$  は、前述したように出発物質の当量関係から算出した値であるので、橋かけ点是一次架橋点（化学架橋点）でありその橋かけ密度は一次架橋点によるそれを現わしている。またアミン分解法より求まる  $(\nu_e/V)_{\text{amine}}$  と  $(\nu_e/V)_M$  は橋かけ点であるアロハネート基の分解より求めた値であるので、一

Table 2. Comparison of  $(\nu_e/V)$  determined by the four methods for polyurethane networks

Sample No.	Formulation			Effective Chains per Unit Weight (mol/g)			
	K	M	Mn <sup>*</sup>	$(\frac{\nu_e}{V})_{\text{calc}}$	$(\frac{\nu_e}{V})_M$	$(\frac{\nu_e}{V})_{\text{amine}}$	$(\frac{\nu_e}{V})_{S-S,E}$
1	2.175	0.200	7317	$4.043 \times 10^{-4}$	$1.367 \times 10^{-4}$	$0.390 \times 10^{-4}$	$2.013 \times 10^{-4}$
2	2.453	0.330	9332	$6.357 \times 10^{-4}$	$1.072 \times 10^{-4}$	$1.058 \times 10^{-4}$	$2.371 \times 10^{-4}$
3	2.518	0.330	6002	$6.778 \times 10^{-4}$	$1.666 \times 10^{-4}$	$2.014 \times 10^{-4}$	$2.608 \times 10^{-4}$
4	3.023	0.319	6887	$8.936 \times 10^{-4}$	$1.452 \times 10^{-4}$	$3.019 \times 10^{-4}$	$3.460 \times 10^{-4}$
5	3.496	0.329	5137	$9.760 \times 10^{-4}$	$1.947 \times 10^{-4}$	$3.355 \times 10^{-4}$	$4.276 \times 10^{-4}$

\* Mn ; Molecular weight of linear chains which were obtained from PPG-TDI-BD polyurethane networks by the amine degradation.

次架橋点による数を見わけている。しかし  $(\nu_e/V)_M$  はアロハネート架橋に関係のない分子（たとえば、からみあいにより網目に保持されている分子）がある場合、その値は一次橋かけ密度からはずれてくるだろう。また従来から用いられてきた弾性測定から求まる  $(\nu_e/V)$  は化学橋かけと絡みあいや鎖の凝集による二次橋かけからの全体の  $(\nu_e/V)$  を表わしている。

表2から見られるように、 $(\nu_e/V)_{\text{cal}}$  は、どの実験からの算出値とも著しい差があった。これは前述したようにプレポリマー合成および120°Cでの橋かけ反応時の副反応やTDIの高い蒸気圧（120°C, 10mmHg）のための逃散などに起因すると考える。この差を補うためには、各反応段階での反応をより詳細に検討し  $(\nu_e/V)_{\text{cal}}$  を求めるための式を求めることが必要であるといえる。

実験から求められた  $(\nu_e/V)_{S-S,E}$ ;  $(\nu_e/V)_{\text{amine}}$ ;  $(\nu_e/V)_M$  はかなり近い値を示しているが、その大きさは  $(\nu_e/V)_{S-S,E} > (\nu_e/V)_{\text{amine}} > (\nu_e/V)_M$  の順となっている。 $(\nu_e/V)_{S-S,E}$  と  $(\nu_e/V)_{\text{amine}}$  の差は絡みあいや鎖の凝集によるものといえる。また  $(\nu_e/V)_{\text{amine}}$  と  $(\nu_e/V)_M$  の差が何に起因するかは不明である。 $(\nu_e/V)_{\text{amine}}$  は網目鎖中にある枝分れ鎖をも数えてしまう欠点があるが、短い枝分れ鎖が存在すれば、分子量から算出する  $(\nu_e/V)_M$  はより大きな値を取ることより、合成したポリウレタンには枝分れ鎖は存在しないと考える。しかしながらより正確な結論を得るためには膨潤法からの  $(\nu_e/V)$  との比較が必要であると考える。

Ferryらは化学橋かけとからみあいの有効弾性網目

鎖数への寄与をMooney-Rivlin式の  $2C_1$  と  $2C_2$  項より論議している<sup>8)</sup>が、今提出したアミン分解に基づく方法は、化学橋かけによる有効弾性網目鎖数を直接算出できることより、化学橋かけ、永久なからみあい、一時的からみあいと鎖の凝集の有効弾性網目鎖数への寄与をより詳細に検討できることを可能にした。

最後に本研究を行うにあたり、終始御指導を賜った長崎大学工学部材料工学科 横山哲夫教授に深く感謝する。またGPCの測定をして頂いた三洋化成工業(株) 研究本部 佐村徹也氏に厚く感謝する。

## 文献

- 1) P. J. Flory., "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, (1953), Chapter 11, p. 458
- 2) *ibid*, Chapter 11, p. 464
- 3) *ibid*, Chapter 13, p. 576
- 4) J. Bardwell and C. A. Winkler, *Can. J. Research* B27, 116 (1949)
- 5) P. J. Flory, N. Rabjohn and M. C. Schaffer, *J. Polym. Sci.*, 4, 225 (1949)
- 6) H. Okuto, *Makromol. Chem.*, 98, 148 (1966)
- 7) M. Furukawa and T. Yokoyama, *J. Polym. Sci.; Polym. Lett. Ed.*, 17, 175 (1979)
- 8) O. Kramer and J. D. Ferry, *Macromolecules*, 8, 37 (1975)