

# イオン基の種類と存在位置がイオン性 ポリウレタンエラストマーの性質に及ぼす影響

平岡教子\*・山下満里子\*・齋野平亮\*・深草和美\*・松尾喜明\*

## Effect of the species and sites of ionic substituents on properties of ionic polyurethane elastomers

Kyoko HIRAOKA, Mariko YAMASHITA, Ryo SAINOHIRA,  
Kazuki FUKAKUSA and Yoshiaki MATUO

**Abstract:** A series of thermosetting polyurethane (PU) elastomers having quaternary ammonium salts in the chain extender and sodium sulfonate groups in the soft segment, and sodium sulfonate groups in the soft segment and quaternary ammonium salts or sodium sulfonate groups in the chain extender have been synthesized by nonsolvent technique. The ionic elastomers were characterized by mean of differential scanning calorimetry, dynamic thermal analysis testing. Solid-state ionic conductivity was also measured. All of the ionic PU elastomers provide ionic semi-conductive polymers. The temperature dependence of conductivity obeyed the Vogel-Tamman-Fulcher equation.

**Key words:** Ionic polyurethane elastomers, Polyol containing sodium sulfonate, Quaternary ammonium salt, Ionic conductivity

### 1. はじめに

ポリウレタン (PU) エラストマーは、その優れた力学特性、耐摩耗性、耐油性などにより、広範な応用が展開されている工業材料であり、原料の選択および配合比の変化により化学構造を変えることが比較的容易で、それに伴って幅広い物性が発現する。さらに PU へのイオン基の導入は、モルホロジーとマイクロ構造を変化させ、強じん性、引裂強度などの力学的性質を改善することができる。

極性の小さい高分子骨格に低濃度のイオン基を導入 (15%以下) したものはアイオノマー (アイオノマー) と呼ばれている<sup>1)</sup>。アイオノマーにおいては、イオン基と高分子マトリックスの非相溶性だけでなく、イオン基間の静電的相互作用のため、イオン基は凝集する傾向にある。アイオノマーは主鎖あるいは側鎖に含まれるイオンの符号により、カチオノマー、アニオノマーおよび双方を含むツビッターアイオノマーに分類される。

PU アニオノマーの合成には、鎖延長剤にジメチロールプロピオン酸を用いる方法<sup>2)</sup>のほか、1, 3-プロパンスルクトンをウレタン窒素に反応させて側鎖にスルホン酸を導入する方法<sup>3),4)</sup>がある。PU カチオノマーの合成には、*N*-メチルジエタノールア

ミン (MDEA) が用いられる。MDEA は三級窒素原子をもつジオールなので鎖延長の役も務まり、主鎖に導入した三級窒素を四級化することによって、PU カチオノマーが得られる<sup>5)</sup>。MDEA 鎖延長の PU にプロパンスルクトンを反応させると、主鎖の三級窒素が四級アンモニウムイオンに、側鎖末端がスルホネートアニオンに転換した PU ツビッターアイオノマーが得られる<sup>6)</sup>。

PU のイオン化は、ソフトセグメント (SS) よりハードセグメント (HS) の方が行いやすいこともあり、上記のように HS (ウレタン基またはイオン性鎖延長剤) にイオンを含む PU アイオノマーが多く合成されている。HS のイオン化は HS の極性を増加させ、SS と HS の相溶性を低下させ、相分離を起こさせる。近年、SS と HS の相溶性の改善のために、イオン性ポリオールを SS に用いた PU アイオノマーが開発されている<sup>7)~10)</sup>。これらのアイオノマーについて、イオン伝導性材料としての研究が多く行われている。

イオン性 PU の研究のほとんどは、熱可塑性 PU についてなされている。架橋を導入することで、力学特性や寸法安定性が改善され、結晶性のあるものは結晶性が抑制される。また、架橋は高分子のセグメント運動を制限する。PU の実際の利用において架橋を導入した熱硬化性 PU を用いる分野も多いが、熱硬化性のイオン性 PU の研究はほとんど行われていない。筆者らは鎖延長剤にカチオンおよ

\*長崎大学環境科学部

受領年月日 2007年4月8日

受理年月日 2007年5月8日

びアニオンを導入した熱硬化性のイオン性 PU を環境に配慮して無溶媒下で合成し、その性質とイオン伝導性について報告してきた<sup>11)~13)</sup>。

本研究では、スルホン酸ナトリウムをもつポリオールと四級アンモニウム塩またはスルホン酸ナトリウムをもつ鎖延長剤を用いて、熱硬化性のイオン性 PU エラストマーを合成し、イオン基の種類と存在位置がイオン性 PU の性質に及ぼす影響を検討した。

## 2 実験

### 2.1 試薬

ポリオールには、日本ポリウレタン工業 (株) から提供いただいた図 1 に示す構造のアニオン性ポリエステルポリオール (AIPG,  $M_n=1020$ ) とポリ (ヘキサナジペート) グリコール (PHA, 日本ポリウレタン工業 (株) 製,  $M_n=1011$ ) を使用直前に乾燥して用いた。なお、ポリオール略号中の下線部を試料略称に用いた。

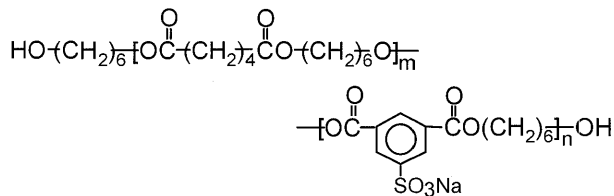


図 1 実験に使用したアニオン性ポリオール (AIPG)

ジイソシアナートには、2,4-トリレンジイソシアナート (TDI, 日本ポリウレタン工業 (株) 製コロネート T-100) を、アミン当量法により NCO 濃度を確認した後、そのまま用いた。

鎖延長剤には、架橋剤として働く 3 官能性の 1,1,1-トリメチロールプロパン (TMP, 東京化成工業 (株) 製) および 2 官能性の 1,4-ブタンジオール (BD, 和光純薬工業 (株) 製特級) を使用直前に減圧乾燥して用いた。イオン性鎖延長剤には、*N,N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホン酸 (BES, 東京化成工業 (株) 製) を水酸化ナトリウム (和光純薬工業 (株) 製特級) でイオン交換して得た *N,N*-ビス(2-ヒドロキシエチル)-2-アミノエタンスルホ

ン酸ナトリウム (BES-Na) と、MDEA (和光純薬工業 (株) 製特級) とヨウ化メチル (和光純薬工業 (株) 製特級) を反応させて得たヨウ化 *N,N*-ジメチルジエタノールアンモニウム (MEAI) を使用直前に減圧乾燥して用いた。

### 2.2 イオン性ポリウレタンの合成

ポリオールに 2 倍モル量の TDI を加え、60~75°C の初期温度、窒素雰囲気中で 20~30 分反応させて、NCO 両末端プレポリマーを合成した。この際アミン当量法により反応終点を確認した。次にプレポリマーを減圧脱泡した後、混合鎖延長剤を、(混合鎖延長剤中の OH 基モル数) / (プレポリマー中の NCO 基モル数) = 0.9 となるように加え、初期温度 80~100°C で約 1~6 分反応後、100°C のオープン中で型内キュアを 3~5 時間行い、脱型した後、さらに 100°C で 24 時間アフターキュアを行って試料を得た。

なお、ポリオールとして、SS にイオン基をもつ試料には AIPG と PHA を混合して、イオン基をもたない試料および HS にイオン基をもつ試料には PHA を単独に用いた。鎖延長剤の混合比は、表 1 に示すように、OH 基の 30 モル% が 3 官能の TMP に、70 モル% が 2 官能の BD のみもしくは BD と BES-Na または MEAI の混合物になるようにして用いた。

試料は 60A40H-17M14 のように略称する。60A40H は、60 モル% の AIPG と 40 モル% の PHA の混合ポリオールを用いたことを示し、17 は試料中の SS のイオン濃度を、M14 は HS が MEAI で数字はイオン濃度を、mmol/g で示す。表 1 にイオン基の存在位置と濃度を示す。

### 2.3 物性測定方法

**試料の前処理** すべての物性測定に際して、温度 50°C、真空度 3mmHg の条件で恒量になるまで乾燥させた試料を用いた。

**DSC 測定** セイコー電子工業 (株) 製示差走査熱量計 DSC210 を用い、昇温速度 10°C/min、温度範囲 -150~200°C で測定した。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は熱容量変化の midpoint をとる常法により決定した。

**動的粘弾性測定** (株) オリエンテック製レオバイブロン DDV-01/25FP を使用して、ひずみ 0.05~

表 1 イオン性ポリウレタンエラストマーの配合

Sample Code	Composition				Polyol	Chain Extender	
	(OH mol%)					[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	[SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
	TMP	BD	BES-Na	MEAI	mmol/g		
H100-0	30	70	0	0	0	0	0
H100-M27	30	24	0	46	0	0	0.274
A97H3-27	30	70	0	0	0.273	0	0
A60H40-17M14	30	46	0	24	0.166	0	0.142
A60H40-17B13	30	46	24	0	0.168	0.128	0

0.06%, 昇温速度 2°C/min, 温度範囲-100~200°Cの条件で, 周波数 110Hz における貯蔵弾性率  $E'$ , 損失弾性率  $E''$ , および損失正接  $\tan \delta$  の温度分散を測定した。試験片は約 1mm 厚のシートから長さ 40×幅 5mm の短冊状に打ち抜いたものを用いた。

**破断試験** (株) 島津製作所製オートグラフ AGS-100A を用い, JIS K6301 に従って室温下, 引張速度 500 mm/min で行い, 引張強さと破断伸びを求めた。試験片には, 厚さ 2mm のシートから長さ 100×幅 5mm の短冊状に打ち抜いたものを用いた。

**複素インピーダンス測定** (株) エヌエフ回路設計ブロック製周波数特性分析器 5020 と, (株) 東方技研製ポテンシオスタット/ガルバノスタット 2000 を組合わせて使用して, 交流電圧振幅 0.5Vrms, 周波数範囲 10m~20MHz の条件で, 複素インピーダンスの実数部  $Z'$  と虚数部  $Z''$  の周波数分散を, 温度を変化させて測定した。試験片は約 1mm 厚のシートから 25mm 角に切り出したものの両面に, 日本電子(株) 製イオンスパッタリング装置 JFC-1100 により, Au を直径 11mm の円状に蒸着させたものを用いた。導電率  $\sigma$  は, 求めた  $Z'$  と  $Z''$  から Cole-Cole プロットによって求めた<sup>14)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料の性状

合成した試料はすべて室温でゴム状であった。イオン基を含まない試料 (H100-0) とポリオール SS にイオン基をもつ試料 (A97H3-27) はすべて無色透明であったが, HS にアンモニウム塩をもつ試料 (H100-M27), SS にスルホン酸ナトリウムさらに HS にアンモニウム塩 (A60H40-17M14) またはスルホン酸ナトリウムをもつ試料 (A60H40-17B13) は淡黄色半透明であった。ポリオール SS にイオン基をもつ試料は均質一相構造あるいは光学レベルの非常に微細なマイクロ不均質構造であることがうかがえる。

H100-M27, A60H40-17M14, A60H40-17B13 は混合鎖延長剤中の BD が MEAI または BES-Na で置き換えられており, 水素結合能を有するウレタンセグメントの中に, より結合力の強いクーロン結合能を有するイオン基が導入されている。このことを考えると, 前報<sup>12)</sup>でも述べたように, 透明性低下の原因は, イオン基の導入とともにイオン基をもつウレタンセグメントの凝集が進み, ポリオール相から相分離したためと考えられる。

HS に BES-Na をもつ試料 (H100-B27) も合成したが, 鎖延長剤を添加した後の硬化が速く, 均一な試料が得られなかった。

#### 3.2 DSC 測定

表 2 にポリオールソフト相の  $T_g$ , 転移幅 ( $\Delta T_g$ ), 転移前後の比熱容量差 ( $\Delta C_p$ ) を示す。H100-0 に比べて, A97H3-27 は  $T_g$  が上昇したが, H100-M27 は低下した。ソフト相へのイオン基の導入はイオン基と

ポリエステル鎖との相互作用が増大したため, ハード相へのイオン基の導入はポリオール相とイオン基を含むウレタンハード相とが相分離傾向を示したため, と考えられる。

A60H40-17B13 と A60H40-17M14 については,  $T_g$  の値は大体同じ程度であり, A97H3-27 より低かった。HS にイオン基を導入することにより SS のみイオン基を含むものより相分離構造を取るためと考えられる。

H100-M27 と A60H40-17M14 は  $\Delta T_g$  が増大し, 多様な緩和機構の発現を示しており, A60H40-17M14 と A60H40-17B13 は  $\Delta C_p$  が減少し, エステル鎖の運動性の束縛を示している。

#### 3.3 動的粘弾性

測定した試料の  $E'$  と  $\tan \delta$  の温度分散を図 2 に示す。いずれの試料もアモルファス均質系と考えられる。H100-0 は典型的なゴムの  $E'$  を示した。

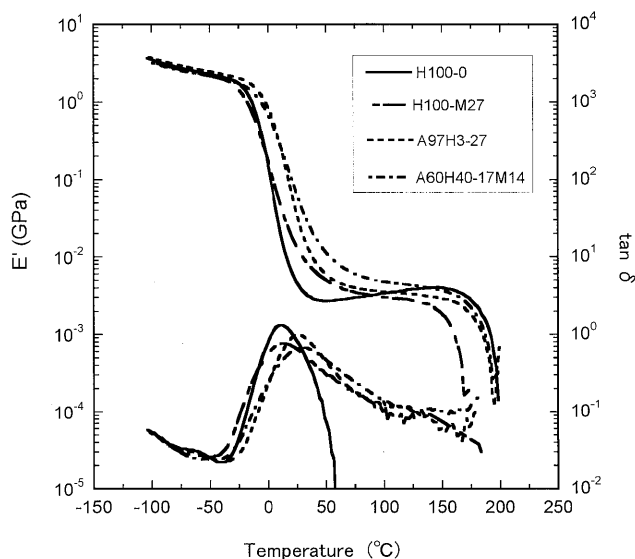


図 2 イオン性ポリウレタンエラストマーの DMTA 曲線

$E'$  の温度分散については, イオン基を含む PU では H100-0 より転移域が高温側に移動し, 転移域のこう配が緩やかになり, 流動の開始温度が低温側に移動している。また, H100-M27 がこの傾向は顕著になっていた。イオン基の導入はマイクロ不均質性を増すことを示している。

A60H40-17M14 のみゴム状平坦域の値が H100-0 より高かった。SS にスルホン酸ナトリウム, HS にアンモニウム塩を含むことによりクーロン力による架橋効果が増大したためと考えられる。

$\tan \delta$  の温度分散におけるピーク温度  $T_\alpha$  を表 2 に示す。 $T_\alpha$  は  $T_g$  に関する値であり, DSC 測定から求めた  $T_g$  よりいずれも高くなっている。またイオン基の導入により  $\tan \delta$  のピークは幅広くなり, ピーク

表2 イオン性ポリウレタンエラストマーの性質

Sample Code	$T_g$ (°C)	$\Delta T_g$ (°C)	$\Delta C_p$ (J/K·g)	$T_{\alpha}^{a)}$ (°C)	$T_0^{b)}$ (°C)	$[T_g - T_0]$	$E_a$ (kJ/mol)
H100-0	-17.8	32.3	0.293	10.6	—	—	—
H100-M27	-23.7	70.8	0.310	19.8	-75.3	51.6	5.8
A97H3-27	-4.1	41.9	0.207	25.8	-70.0	65.9	6.1
A60H40-17M14	-15.9	69.8	0.095	29.8	-67.5	51.6	5.9
A60H40-17B13	-16.3	34.7	0.090	—	-67.9	51.6	5.9

a)  $\tan \delta$  のピーク温度 b) VTF 式の参照温度.

の高温側では高い値を示したままである。イオン基の導入によりマイクロ不均質性が増大したことを示している。

### 3.4 引張特性

図3に試料の応力-ひずみ曲線を示す。A60H40-17M14は前節で述べたようにクーロン力による架橋効果のため引張強さが増大した。A60H40-17B13は、SSにだけ同じイオン含量を含むA97H3-27より、引張強さ、破断伸びとも低下した。

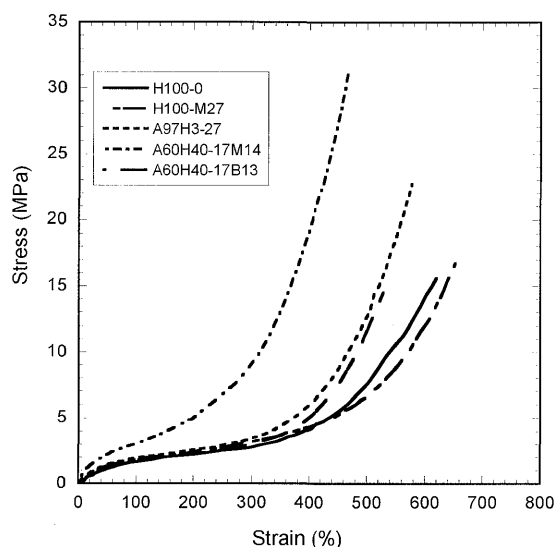


図3 イオン性ポリウレタンエラストマーの応力-ひずみ曲線

### 3.5 導電率測定

導電率の測定結果を図4に示す。H100-0の導電率は、インピーダンスが高く機器の測定範囲を超えたため、求められなかった。イオン導入によりイオン伝導性を示したが、導電率はあまり高くなく、すべての試料において、測定した全温度範囲にわたって  $10^{-10} \sim 10^{-7}$  S/cm の値であり、半導体レベルの値であった。

導電率は、A60H40-17M14とH100-M27が、A60H40-17B13とA97H3-27が同程度であり、前者の方が高かった。これは、イオン基の存在位置よりも

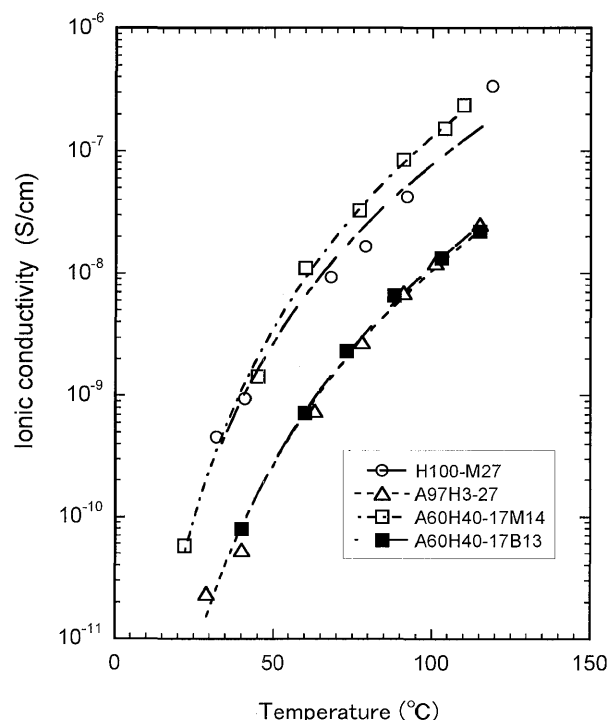


図4 イオン性ポリウレタンエラストマーのイオン導電性の温度依存性

キャリアイオンとなる対イオンがアニオンかカチオンかによると考えられる。渡辺ら<sup>15)16)</sup>は過塩素酸リチウムをドーピングしたポリエチレングリコール(PEG)橋かけ体およびPEG/ポリオキシグリコール共重合体系橋かけ体において、イオン輸率を測定し、アニオンの方がカチオンより移動しやすいという結果を得ている。これは、ポリエーテル鎖に配位したカチオンの移動が、高分子鎖のセグメント運動と協同的に生起するのに対し、高分子鎖との相互作用がより弱いアニオンではその協同性が弱いと考えられている。渡辺らが実験に用いた高分子はイオン性高分子ではないが、伝道相はポリエーテルであるので、イオン伝導機構は著者らのイオン性架橋PUエラストマーと同様であると考えられる。著者らのイオン性架橋PUエラストマーの場合、キャリアと

なる対イオンがカチオンの場合はエステル基の二つの酸素のローンペアと、アニオンの場合はエステル酸素の双極子と相互作用しながら移動する。相互作用の程度がカチオンのほうが強いので、移動が困難になると考えられる。

導電性は、電荷を運ぶキャリアの存在とキャリアが動くことのできる通路（導電経路）の両者が確保できたときに発現する。この両者を大きくすれば導電率は上がることになる。物質中をどれだけの電流が流れるかは、動けるキャリアがどれだけあり、それらがどれだけの速度で動くかによって決まる。イオン伝導体において、キャリアイオンを多数発生するには、解離基が多数存在し、かつ、解離基の解離定数が大きいことが必要である。そしてまた、キャリアイオンの移動が容易であることが必要である。キャリアは分子運動で動くことになるので、 $T_g$  が低いことが移動を容易にするためには重要である<sup>17)</sup>。A60H40-17B13 と A97H3-27 を比較すると、導電率は同程度の値である。A60H40-17B13 のほうが  $T_g$  は低い、極性のポリエステル鎖にイオン基を組込んだ方がイオン解離が容易になり、キャリアイオンが多数生じたこと、イオン伝導の主体はイオンの移動であるので、伝導相のポリエステル鎖にイオン基を組込んだ方が移動が容易なこと、のため両者は同程度の導電率になったと考えられる。

### 3.6 導電率の温度依存性

イオン伝導性の議論にあたって、広い温度範囲での導電率の温度依存性を測定することは重要である。イオン伝導性高分子の温度依存性は Arrhenius 式および Vogel<sup>18)</sup>-Tamman<sup>19)</sup>-Fulcher<sup>20)</sup> (VTF) 式 (1) に従うことが知られている。

$$\sigma = (A/T^{1/2}) \exp\{-E_a/R(T-T_0)\} \quad (1)$$

ここで、 $\sigma$  は温度  $T$  におけるイオン導電率、 $R$  は気体定数、 $E_a$  は見かけの活性化エネルギー、 $T_0$  は参照温度、 $A$  は定数である。

前述したように、本研究の試料は均質アモルファス系であるので、VTF 式に良い相関をもって適合すると考えられる。VTF 式を適用した結果を図 5 に示す。VTF 式では  $T_0$  の適切な選択により良い直線性を示した。VTF 式の成立は、イオン伝導機構が Eyring の理論に代表されるような流体の粘性機構と同じためと考えられている。本研究の系においては、ヨウ化物またはナトリウムイオンがキャリアとなり、母相中の極性基と溶媒和しながら移動することによってイオン伝導機構が発現していると考えられる。ここで VTF 式における  $T_0$  は、自由体積がゼロになる、あるいはコンフィグレーションエントロピーがゼロになる理想的なガラス転移温度に関連づけられる温度である。また  $E_a$  は、高分子のセグメント運動と関連づけられる。

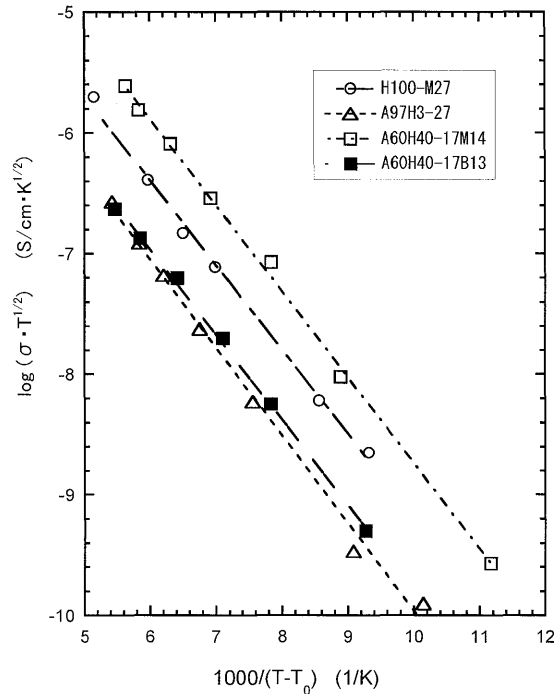


図 5 イオン性ポリウレタンエラストマーの VTF プロット

本研究の試料の  $T_0$ 、 $E_a$  および  $T_g$  と  $T_0$  の差  $[T_g - T_0]$  を表 2 に示す。すべての試料において  $T_0$  は  $T_g$  より低温になった。自由体積モデルを用いて導出された  $[T_g - T_0]$  の値は 51.6 であり<sup>21)</sup>、測定した試料は大体それに近い値であった。

$E_a$  の値はいずれの試料も 6kJ/mol 前後であり、試料による大きな差異は見られなかった。イオンをソフト相に含んだ試料もハード相に含んだ試料も、キャリアの移動は主としてソフト相の分子鎖の運動性によって支配されるため、キャリアイオンの移動性は変化がないと考えられる。

### 4. 結論

- 1) スルホン酸ナトリウムをもつポリオールと、スルホン酸ナトリウムまたはアンモニウム塩をもつ鎖延長剤を用いて熱硬化性のイオン性 PU エラストマーを無溶媒下で合成することができた。
- 2) イオン基の導入によりイオン伝導性を示したが、導電率はあまり高くなく、半導体レベルであった。導電率はイオン基の存在位置よりもキャリアイオンとなる対イオンがアニオンかカチオンかに依存した。
- 3) 導電率の温度依存性はいずれの試料も VTF 式に従った。

### 文献

- 1) D. Dieterich, W. Keberle, and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **9**, 40 (1970).
- 2) C.-Z. Yang, T. G. Grasel, J. L. Bell, R. A. Register, and S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **29**, 581

(1991).

- 3) J. A. Miller, K. K. S. Hwang, and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B22**, 321 (1983).
- 4) H. -S. Yu and C. Z. Yang, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **33**, 745 (1995).
- 5) H. A. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. McLean, Jr., and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **26**, 1609 (1988).
- 6) T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, C. Z. Yang, W. R. Laupan, and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B23**, 175(1984).
- 7) X. Wei and X. Yu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **35**, 225 (1997).
- 8) X. Wang, L. Wang, H. Li, A. Tang, and F. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 184 (2000).
- 9) V. V. Shioly, V. V. Shevchenko, P. Pissis, A. Kyritsis, Y. P. Gomza, S. D. Nesin, and N. S. Klimenko, *Solid State Ionics*, **120**, 43 (1999).
- 10) H. Chen, D. Chen, Q. Fan, and X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2049 (2000).
- 11) 武居正史, 平岡教子, 芦塚欣也, 横山哲夫, 高分子論文集, **55**, 802 (1998).
- 12) 平岡教子, 中山誠司, 横山哲夫, 日本ゴム協会誌, **72**, 130 (1999).
- 13) K. Hiraoka, M. Takesue, and T. Yokoyama, *Polym. J.*, **36**, 1 (2004).
- 14) M. Watanabe, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, H. Kato, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *Macromolecules*, **17**, 2902 (1984).
- 15) Y. Kato, M. Watanabe, K. Sanui, and N. Ogata, *Solid State Ionics*, **40 & 41**, 632 (1998).
- 16) 明石寛之, 加藤良樹, 渡辺正義, 讃井浩平, 緒方直哉, *日化*, **1992**, 74.
- 17) “白川英樹博士と導電性高分子”, 「化学」7月号別冊, 赤木和夫, 田中義一編, 化学同人, 京都 (2001) p.32.
- 18) H. Vogel, *Phys. Z.*, **22**, 645(1921).
- 19) G. Tamman and W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **156**, 245(1926).
- 20) G. S. Fulcher, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, 339(1925).
- 21) “導電性高分子”, 緒方直哉編, 講談社サイエンスエッセイ, 東京 (1990), p.131.