



Title	ポリウレタンの粘弾性
Author(s)	横山, 哲夫; 吉川, 正人; 田中, 武英
Citation	長崎大学工学部研究報告, (2), pp.86-94; 1971
Issue Date	1971-12
URL	http://hdl.handle.net/10069/23769
Right	

This document is downloaded at: 2020-09-18T00:23:08Z

ポリウレタンの粘弾性

横山哲夫* 吉川正人** 田中武英***

A Study on the Viscoelastic Properties of polyurethanes

by

Tetsuo YOKOYAMA

(Material Science)

Masato YOSHIKAWA

(Mitsubishi Yukagaku Co., Ltd., Yokkaichi, Mie)

Takehide TANAKA

(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

SYNOPSIS

polyurethane elastomers with almost equal crosslinking density but with different polar segments and different extents of softening were prepared from poly(oxypropylene glycol) by the prepolymer method. Physical properties such as gel fraction, swelling ratio, density, glass transition temperature, extent of softening, stress relaxation, and energy absorption were measured.

MOCA-cured polyurethanes (group I) showed softening to a large extent compared with TMP-cured ones (group II). The extent of softening was affected by the structure of diisocyanate. Tensile modulus vs. temperature relationships obtained from stress relaxation data revealed that group I has fairly broad glass transition region. The other showed normal temperature dispersions in the relationships. T_g determined through the measurement of linear thermal expansion were in good accordance with the 10-sec modulus curves for group II as in the case of ordinary amorphous polymer networks, but were not true for group I. In rubbery region, moduli of group I were several times higher than those of group II owing to the strong hydrogen bonding ability. In each group, rubbery moduli increased with increasing flexibility of diisocyanate segment. Energy absorption determined by ball rebound method also showed that group I has broad transition regions. Stress relaxation curves were super-imposed successfully and master curves were obtained. Temperature dependency of $\log a_T$ obeyed WLF equation. The distribution curves of relaxation times at reference temperature T_s were calculated, which clearly showed that group II behaves as typical amorphous polymer networks and that, in contrast, group I has remarkably gentle slope in transition region. The effect of interchain hydrogen bonding on relaxation mechanisms was discussed.

1. 緒言

ポリウレタンは近年フォーム、エラストマー、コーティング、接着剤など多方面にわたって実用化がな

れているが、一方この物質は他の高分子にくらべて、同一の網目構造を保たせながら網目鎖や架橋点の化学構造を種々変化させ得る特長を有するため、極性高分子のモデル網目として有用な高分子物質である。こうしたポリウレタンゴムの中には、補強加硫天然ゴムにおいてみられるマリンス効果と類似した応力軟化現象(くりかえし変形における弾性率の低下)を示すもの

* 材料工学科

** 三菱油化学 三重県四日市市

***九州大学工学部 福岡市箱崎町

がある。著者は先にポリウレタンゴム原料のポリマーグリコール、ジイソシアナート、架橋剤の構造が軟化の有無、軟化の程度に与える影響について報告した¹⁾。軟化は実用的な見地からも重要な性質であり、固体物性の基礎的な面からも興味ある研究対象である。本研究では応力軟化の程度の異なるポリウレタンゴムの系列を合成し、力学的性質の差異を粘弾性挙動の面より、より詳細に検討することを目的とした。

2. 実験

2.1 ポリウレタンゴムの合成¹⁾

2.1.1 合成原料

ポリマーグリコールとしてポリオキシプロピレングリコール (PPG) を用いた。80°Cで減圧下に乾燥窒素ガスを6時間通じることにより乾燥を行なった。数平均分子量を日立 115型蒸気圧平衡浸透圧計 (V.P.O.) により測定した。

ジイソシアナートにはヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI)、キシレンジイソシアナート (XDI)、トリレンジイソシアナート (TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、1,5-ナフタレンジイソシアナート (NDI)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアナート (MPDI) を用いた。HMDI、TDI、XDIは蒸留により、NDIは昇華により、MDI、MPDIは市販品をそのまま使用した。これらジイソシアナートはアミン当量法により純粋であることを確認して反応に使用した。なおTDIは2,4-, および2,6-異性体の80:20混合物である。

架橋剤としてはトリメチロールプロパン (TMP)、4,4'-メチレンビス(2-クロルアニリン) (MOCA) を用いた。TMPは蒸留により、MOCAはメタノール-水混合溶媒で再結晶して精製し使用した。

2.1.2 三次元化物の合成¹⁾

三次元化はプレポリマー法により行なった。適当量のポリマーグリコール (15~20g) とジイソシアナートを $K = (\text{NCOモル}) / (\text{OHモル}) = 2$ になるようにセパラブルフラスコに秤取る。窒素気流下80°Cで加熱かきまぜを行ないながら、未反応イソシアナート基濃度をアミン当量法で追跡する。所定の反応率に達すれば、化学量論的に必要な量の架橋剤を添加し強くかきまぜを行なう。得られる粘稠な反応混合物はゲル化に至る前に、シリコンワニスを焼きつけたモールドに流しこみ、80°C 空気浴で30時間加熱し架橋反応を完結させる。

2.1.3 有効網目鎖と極性基濃度

合成したポリウレタンの有効網目鎖と極性基濃度は既報¹⁾の計算式を用いて求めることができる。

2.2 ポリウレタンゴムの物理的性質

2.2.1 ゲル分率と膨潤化

ゲル分率と膨潤比は既報²⁾の方法により測定した。溶媒にはDMAを用いた。

2.2.2 密度

密度は既報²⁾の方法により測定した。

2.2.3 X線回折

各ポリウレタンゴムについて室温でX線回折を測定した。

2.2.4 ガラス転移温度

試験片 (直径4mm程度、高さ5mm程度の円柱状) を石英ガラス管の中に入れ、石英ガラス管をアルミニウムブロックの中に固定する。液体窒素により冷却後ブロックに巻いたリボンヒーターにより加熱 (昇温速度約1°C/2min) し、試験片の線膨張を石英管を介して差動変圧器で検出する。試料温度は熱電対で検出し、XY記録計により温度-試料長関係を記録する。線膨張係数の急激に変化する温度を図から読みとり、ガラス転移温度 (T_g) を決定する。

2.2.5 応力軟化の測定

応力軟化は既報¹⁾の方法によって応力-ひずみ関係より評価した。応力-ひずみ関係は島津オートグラフIM-100型 (空気恒温槽付き) を用いて測定した。各試験片は50°Cで一定の伸長および収縮速度 (2mm/min) で伸長と収縮のサイクルをくりかえし行なった。試験片はASTM D599-55 T-50 試験用の打ち抜き刃型によって打ち抜いたものであり、幅1.74mm、長さ38mm、厚さ1mm[±]程度である。

2.2.6 応力緩和の測定

2.2.5 で用いた打ち抜き刃型により試験片を打ち抜き、幅、厚さを数ヶ所マイクロメーターを用いて測定した。幅、厚さの平均値の積を初期断面積とした。島津オートグラフIM-100型 (空気恒温槽付き) によって、各種の温度で応力緩和の測定を行なった。測定温度範囲は-60°C~+60°Cであり、主として伸長によったが、低温領域では曲げ試験にも一部よった。なお伸長は線型性の成立する範囲内で行なった。測定は一つの温度に対し一つの試験片を用いて行なった。

2.2.7 ボール反撥法によるエネルギー吸収-温度関係

Table 1. The Structural Parameters of Polyurethanes

No.	PPG ^{a)}	Diisocyanate	Crosslinking agent	K	M ^{b)}	[ρ_e/V] ^{c)} (mol/l)	[Urethane] ^{d)} (mol/l)	[Allophanate] ^{d)} (mol/l)	[Urea] ^{d)} (mol/l)	[Biurat] ^{d)} (mol/l)	[Total NH] ^{d)} (mol/l)
1	PPGI040	TDI	TMP	1.775	0.3813	0.3466	3.343	0	0	0	3.343
2	PPG2000	NDI	TMP	2.001	0.3325	0.2913	1.734	0.0080	0	0	1.742
3	PPGI040	MPDI	TMP	1.547	0.3329	0.2684	1.611	0.0026	0	0	1.614
4	PPGI960	HMDI	MOCA	2.133	0.3180	0.3482	0.844	0	0.2601	0.3483	2.061
5	PPGI876	XDI	MOCA	2.000	0.3334	0.3126	0.939	0	0.3124	0.3645	2.293
6	PPGI919	TDI	MOCA	2.235	0.3232	0.3738	0.856	0	0.3099	0.3737	2.223
7	PPGI944	MDI	MOCA	1.886	0.3537	0.2149	0.829	0	0.3045	0.2149	1.868

- a) Mol. Wt. is indicated in the columns.
- b) M= (mole of crosslinking agent) / (mole of NCO group of prepolymer) .
- c) The concentration of effective network chains.
- d) The concentration of polar groups in polymer.

厚さ5~10mm, 直径30mm程度の円柱状ポリウレタンゴムを試験片とし, 金属製台上に固定する. ゴム表面に熱電対を密着させ温度を測定する. 試験片上 h_0 の高さから鋼鉄製小球 (直径2mm) を落下させ, ボールのはねかえり高さを測定する. 装置はガラスシリンダーによって外界と遮断され窒素置換されてある. 試験片を固定した台を液体窒素で冷却したのちヒーターによって徐々に昇温する. 測定温度範囲は $-80^{\circ}\sim+80^{\circ}\text{C}$ の間で, 同一温度で3~5回測定を行ない, はねかえり高さが最大のものをその温度での h とした. ボールによって試験片に与られるえられるエネルギー損失率は(1)式で求め, エネルギー吸収に対応する.

$$E = \frac{h_0 - h}{h_0} \times 100 \quad (1)$$

3. 結果と考察

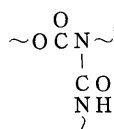
3.1 ポリウレタンゴムの構造

試料としたポリウレタンゴムの構造を表1に示す. 表中の各極性基は次のような化学構造を持つ.

ウレタン結合



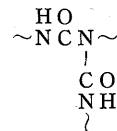
アロファネート結合



尿素結合



ビウレット結合



全NH基濃度は各極性基濃度から計算される. これらのポリウレタンゴムは構造上に特徴があり, かつ応力軟化の程度の異なる代表例を選んでいる. 架橋密度はほぼ一定である.

3.2 ゲル分率と膨潤比

結果を表2に示す. ゲル分率はほとんどの試料にお

Table 2. Properties of Polyurethanes

No.	Polyurethanes	g ^{a)} q ^{b)} (%)	d ^{c)} (g/cm ³)	T _g (A/B)g(ε)d ^{d)} (°C)	
1	PPG-TDI-TMP	97 3.7	1.10	-30	-
2	PPG-NDI-TMP	97 4.4	1.09	-50	0.07
3	PPG-MPDI-TMP	92 4.6	1.10	-30	0.11
4	PPG-HMDI-MOCA	100 2.1	1.09	-22	0.19
5	PPG-XDI-MOCA	72 2.3	1.14	-55	0.22
6	PPG-TDI-MOCA	85 3.7	1.08	-28	0.25
7	PPG-MDI-MOCA	92 2.1	1.07	-35	0.26

- a) gel fraction
- b) swelling ratio
- c) density
- d) extent of softening

いて90%以上であり、三次元化反応は予想通り進行していると考えられる。膨潤比についてはTMP系のものがMOCA系よりもやや大きい傾向を示している。これは架橋点近傍の構造の差異にもとづくものであり、アミン架橋によって生じた尿素基、ビウレット基の強い二次結合のためと考えられる。

3.3 密度

結果を表2に示す。密度はほとんどの試料について1.05~1.14であり、基剤であるPPGの分子量が大であるためジソシアナートおよび架橋剤の種類による変化は少ない。

3.4 X線回折

TMP系のもはX線的にアモルファスであることが確認された。MOCA系のもは図1にみられるように明瞭な結晶領域の存在は認められないが、HMDI系では構造の若干の規則がうかがわれる。

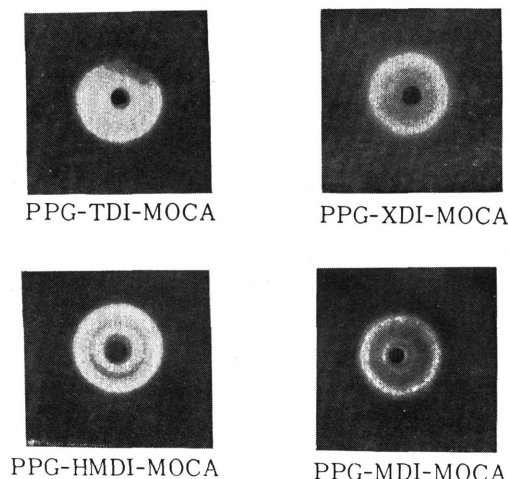


Fig. 1. X-Ray Diffraction Photographs of Polyurethanes.

3.5 ガラス転移温度

結果を表2に示す。T_g はそれぞれのポリウレタンに特有な値を示しているが、ジソシアナートや架橋剤の相異に着目すると次のようになる。<はT_gの高低を示す。

- TMP系 NDI<TDI≈MPDI
- MOCA系 XDI<MDI<TDI<HMDI
- TDI系 MOCA≈TMP

剛直な構造を持つMOCAを架橋剤としたものがTMPを架橋剤としたものと同程度のT_gを示すことは注意を要する。この傾向は本報の試料以外のポリウ

レタンにおいて確認してある。反撥弾性によるエネルギー吸収の温度分散からは、セグメントのミクロブラウン運動がMOCA系の場合TMP系にくらべ低温域から始まることがみられる。MOCA系の場合、線膨張係数の変化する温度としてT_gを定義することが困難であることが多く、かつ後述の弾性率-温度関係からみても静的なT_gと力学的T_gとの相関が通常の無定形高分子の挙動に背馳すると考えられるが、この点については後述する。

3.6 応力軟化

応力軟化の測定結果を表2に示す。表中の(A/B)g(ε)は応力軟化の程度を示す値であり¹⁾、この値の大きいものほどマリズ効果を大きく示す。一般にMOCA架橋により応力軟化が強く生じ、TMP架橋では応力軟化の程度は小さくなるが、ジソシアナートの構造によっても軟化の程度は影響をうける¹⁾。応力軟化を示さない代表例としてPPG-TDI-TMP系を、軟化を示す代表例としてPPG-TDI-MOCA系があげられる。

3.7 10秒弾性率-温度関係

図2に試料ポリウレタンの10秒弾性率-温度関係を示す。図において実線、破線、一点鎖線、二点鎖線で

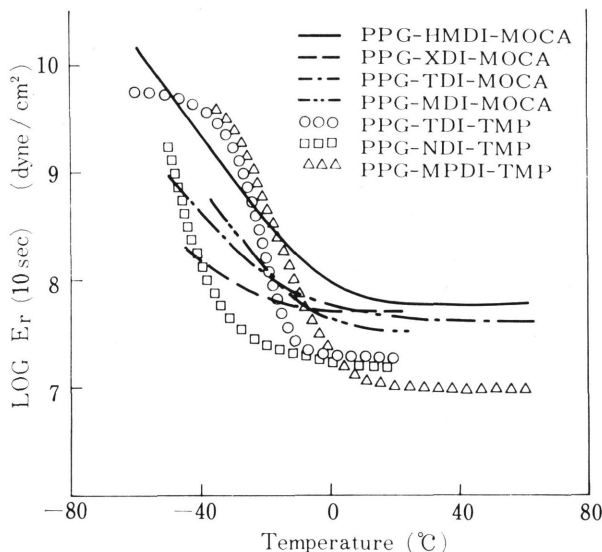


Fig. 2. Modulus vs. Temperature Relationships of Polyurethanes.

示されている系列はマリズ効果を大きく示すものであり、丸、三角、四角記号で示されている系列はマリズ効果を示さないかまたはその程度の小さい通常のポリウレタンゴムである。マリズ効果を示さないサ

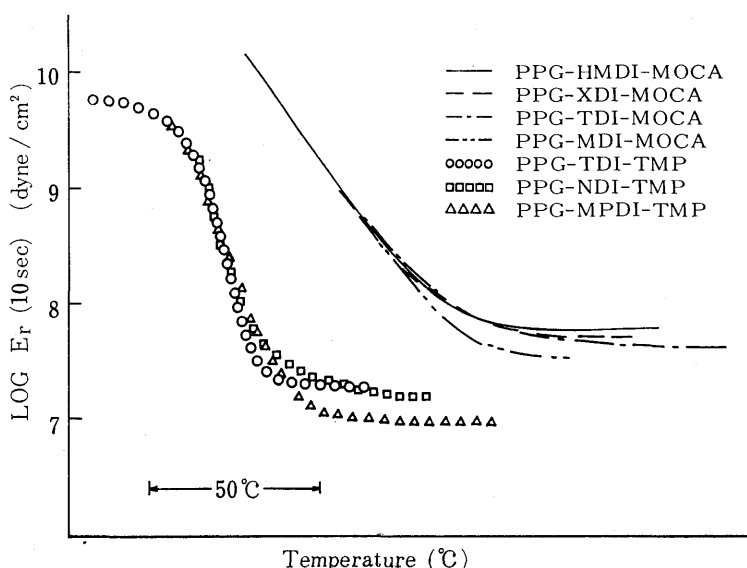


Fig. 3. Modulus vs. Temperature Relationships for the Two Types of Polyurethanes ; Accomplished by Horizontal Adjustments.

ンプルでは軽度に架橋した無定形ポリマーに典型的な弾性率—温度関係がみられるが、マリNZ効果を示す PPG-HMDI-MOCA では示さない PPG-TDI-TMP にくらべ高弾性率のガラス状態から勾配のゆるやかな幅広い転移領域が続き、ゴム状弾性率は数倍程度高くなっている。転移の幅広さは主鎖の回転性の面から考察すると容易に理解される。すなわち、マリNZ効果を示すものでは尿素基、ビウレット基などのNHが種々の極性基と水素結合を行っており、各々の水素結合状態は主鎖セグメントのマイクロブラウン運動の起りやすさに異なった影響を与えるため、マイクロ協同現象としてのガラス転移がブロードになると考えられる。

次にゴム状領域では、マリNZ効果を起すものでは分子間力の強いジアミン架橋剤のため高弾性を与えている。

さらに弾性率—温度関係で水平移動を行ない、転移領域の傾きの一致するところを基準とした図を描いてみると図3が得られる。図3から二つのグループそれぞれの特徴をより鮮明にみる事ができる。この図から、ゴム状弾性率はそれぞれのグループの中で、ジイソシアナートセグメントの回転性の良いものの方が高い弾性を与えていることがわかる。強い極性基を持ちマリNZ効果を示すものでは鎖間相互作用や二次結合のため弾性率がグループ全体として上昇するが、極性基濃度が本実験で使用したポリウレタンの程度ではエントロピー弾性を発現させない程度ではなく、それぞれのグループの弾性はジイソシアナートセグメントの回転性に依存したと考えられる。

なお、図2と3.5で述べた T_g を比較すると、マリNZ効果を示さない通常のポリウレタンではガラス状態領域から転移領域にさしかかる付近に T_g があり、通常の無定形高分子においてみられる相関が成り立っているが、マリNZ効果を示すグループでは T_g は転移領域の中途ないしは高温側の裾に存在するという異常な現象がみられる。図2でみられるとおり、マリNZ効果を示すグループでは静的に測定した T_g から期待されるよりもはるかに低温で力学的な転移が開始されていることになる。そして自由体積の増加、ないしは体積緩和は力学的転移の初期においては伴われず、力学的転移が十分に進行してセグメントの協同運動が十分活発に行なえるようになってはじめて実現されると考えられる。このような現象は、通常の比較的無極性の高分子についてはこれまで注意を払われていないように思われる。

3.8 エネルギー吸収—温度関係

マリNZ効果を示すものと示さないものの代表例それぞれ2種をとり、エネルギー吸収—温度関係をプロットしたものを図4に示す。PPG-HMDI-MOCA, PPG-TDI-MOCAはマリNZ効果を起し、PPG-TDI-TMP, PPG-NDI-TMPは起さないサンプルである。図には10秒弾性率—温度関係もあわせて示してある。

この図から、弾性率—温度関係での転移の位置とエネルギー吸収—温度関係での最大吸収の位置は同じ順序にあることがわかる。また、弾性率—温度関係でブロードな転移となったマリNZ効果を示すサンプルで

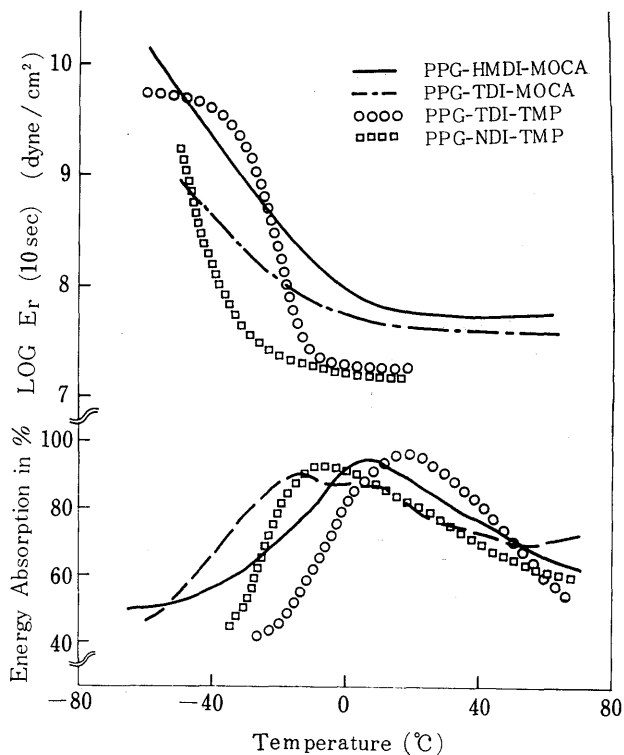


Fig. 4. Modulus and Energy Absorption vs. Temperature Relationships of Polyurethanes.

は、マリンズ効果を示さないサンプルにくらべてエネルギー吸収もブロードになっている。そして転移が低温より始まることがみられる。

ところでサンプルに鋼球を落下させ際、サンプルに移動するエネルギーは、その加えられた弾性振動数が分子鎖セグメントの平均の緩和時間に相当したときに最大になるわけで、このとき移動したエネルギーはセグメント間の内部粘性によってポリマー中に熱として分散する。このように最大のエネルギー吸収がおこるときはセグメントジャンプの平均時間がボールの衝突による時間(約 0.1msec)と一致していると考えられ、エネルギー吸収の温度分散はセグメントの緩和時間の平均値のまわりの分布の広さに関係している。マリンズ効果を示すサンプルが広い緩和時間分布を持つことは、応力緩和の結果から、より明瞭に示される。

3.9 応力緩和

測定した応力緩和曲線を PPG-HMDI-MOCA を例にとって図5に示す。

各温度での緩和曲線を換算変数法に従って重ね合わせを試みた結果、マリンズ効果を示さない試料と同様にマリンズ効果を示す試料の場合も良好に重ね合わせることがで

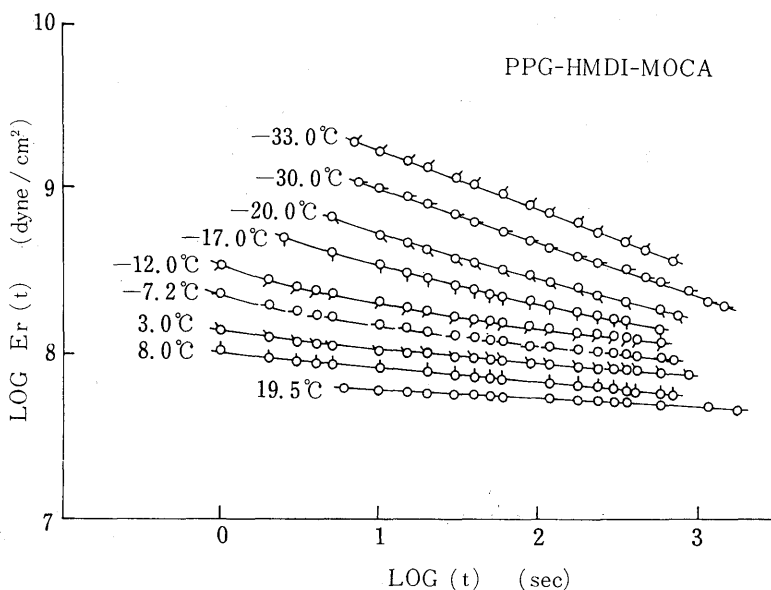


Fig. 5. Relaxation Moduli at Various Temperatures.

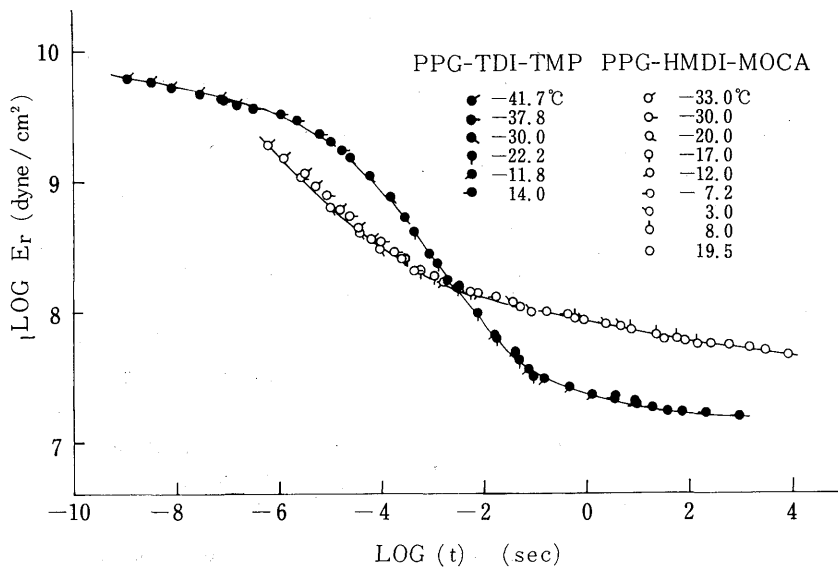


Fig. 6. Master Curves of Relaxation Modulus.

きることを知った。重ね合わせにおける移動量を $\log a_T$ とし、 $\log a_T$ の温度依存性が WLF 式に最も合うような基準温度 T_S を見出し、緩和弾性率の最終的なマスターカーブを得ることができる。図6に PPG-TDI-TMP, PPG-HMDI-MOCA を例としてマスターカーブを示す。WLF 式の適応性は図7にみられるように、マリンズ効果の有無の影響はみとめられず、時間—温度換算則は WLF 式で表わされる。このようにして求めた T_S を表3に示す。

Table 3. T_S of polyurethanes.

No.	Polyurethanes	T_S (°C)
1	PPG-TDI-TMP	10.5
2	PPG-NDI-TMP	-9.0
3	PPG-MPDI-TMP	26.0
4	PPG-HMDI-MOCA	15.5
5	PPG-XDI-MOCA	-18.8
6	PPG-TDI-MOCA	2.0
7	PPG-MDI-MOCA	23.0

3.10 緩和スペクトル

次に第1近似により計算した各試料の緩和スペクトル $\log H(\tau)$ を図8に示す。ここではそれぞれの試

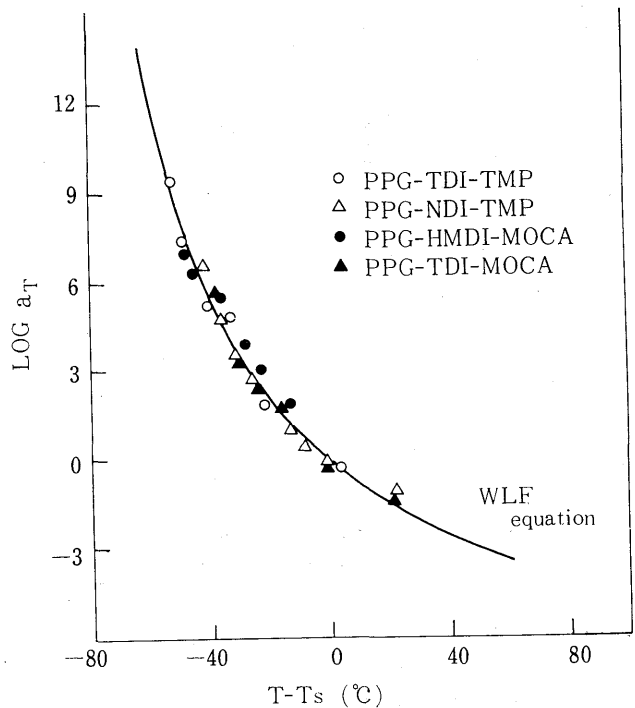


Fig. 7. Application of WLF Equation to Shift Factor.

料の T_S を基準ととしている。軟化を起こさない普通のウレタンゴムは左図に、軟化を起こすものは右図にまとめてある。右図には市販ウレタンゴムの一種 PEA-NDI-BD (ポリエチレンアジペート-NDI-1,4-ブタンジオール系) についての緩和スペクトルも示してある。

軟化を示さない試料では転移領域の傾きは Rouse

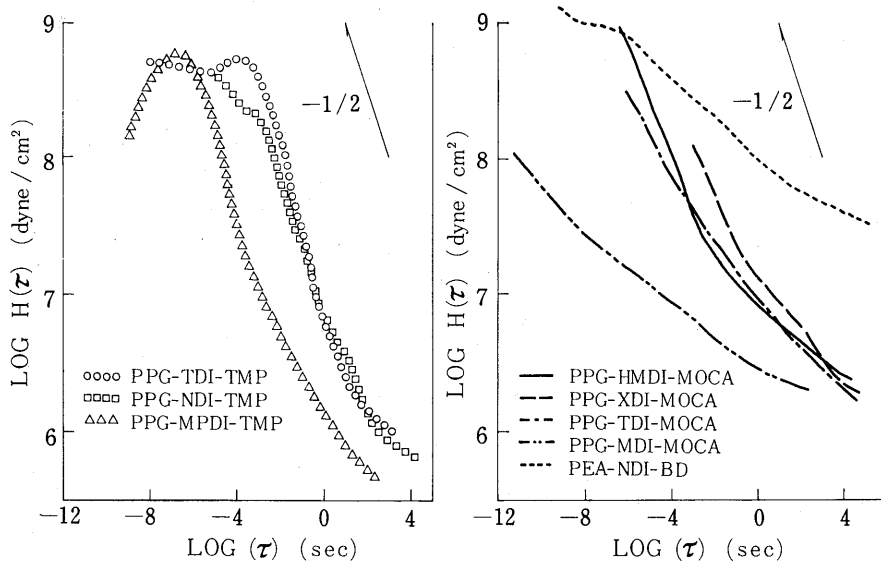


Fig. 8. Relaxation Spectra of Polyurethanes.

理論の $-1/2$ からのはずれは小さく、通常の無定形高分子においてはみられる形を持つが、軟化を示すポリウレタンでは $-1/2$ からのはずれがめだつ。転移領域の傾きに関しては、不飽和ポリブタジエンのように回転性の良い主鎖セグメントが上向きわん曲度の大きいスペクトルを与え、主鎖に置換基が多くなるにつれわん曲度が小さくなることが知られている³⁾。マリンス効果を持つポリウレタンには、その構造中に回転性の悪い MOCA やジイソシアナートセグメントが存在すること、および尿素基やビウレット基などの強い水素結合のため、主鎖のミクロブラウン運動の束縛が大きくなり緩和スペクトルがゆるやかになったものと考えられる。

長時間側をみると、マリンス効果を示すものが高い箱型スペクトルを与える予想されるが、10秒弾性率—温度関係についてのべたように、二次結合による自己補強効果の存在を示している。PEA-NDI-BD は半結晶性であるが、更に高くかつゆるやかなスペクトルを与えており、一般的な知見と一致している。

緩和スペクトルをさらに細かくみると、マリンス効果を示すグループの右図では、わん曲の鋭さはジイソシアナートセグメントの回転性の順序と一致することがわかる。箱型スペクトルに近づく転移域長時間部では、ジイソシアナートセグメントの回転性の良いものほど高い箱型スペクトルを与える傾向がみられる。この傾向は左図においてもみられる。

3.11 水素結合と緩和機構について

マリンス効果を示す無定形のポリウレタンが線型粘

弾性の取り扱いに従うことは興味あることである。マリンス効果を示すものは多種の水素結合が存在すると予想されるが、もし応力緩和の測定の際に二次結合の解離や交換反応が起っているとすれば、当然これらの取り扱いにも異常が生じてくるであろう。にもかかわらず通常のポリウレタンと同様の取り扱いが行なえたわけであり、水素結合の解離や交換反応は起っていないものと思われる。また、もし解離ないし交換反応が起っているとするとその反応にもとづく緩和機構の温度依存性が、主鎖のミクロブラウン運動にもとづく緩和機構の温度依存性と一致していなければならない。主鎖の回転障壁は $10\sim 20\text{Kcal}$ とみつもられており、一方水素結合の解離エネルギーは数 Kcal と考えられるから、これら二つの機構の温度依存性が一致することは可能性が乏しいと考えられる。さらに、ゴム状領域における緩和弾性率の値が、マリンス効果を示すものの方が示さないものよりずっと高いことも、分子間力の強い水素結合状態が依然存在していることを示しており、尿素—尿素基間水素結合から尿素—エーテル基間水素結合などへの交換反応は起っていないものと考えられる。すなわち、この程度の伸長の応力緩和の測定では二次結合の状態には目立った変化はなく、主に主鎖セグメントのミクロブラウン運動が緩和機構であり、多種の水素結合はミクロブラウン運動のおこりやすさに影響を持っているものと思われる。

4. 結 言

マリンス効果の有無に関するポリウレタンの二つのグループの粘弾性には顕著な相異があることを認めた。

マリンス効果の起源に関しては応力軟化の前後の粘弾性測定から水素結合交換によることが推論できるが、別報にゆずる。なお、静的 T_g と弾性率-温度関係における転移域との関係の異常性は注目すべきことと考えられ、今後検討を要する問題である。また、この T_g の不明確さのため、 $T_s - T_g$ の値の検討、 T_g における換算、 $\log a_T = (T - T_g)$ 関係、WLFパラメータ

- $C_1^g C_2^g$ の値の検討などについては、本報ではすべてふれなかった。

文 献

- 1) 山口, 上村, 横山, 田中: 工化, **73**, 1523 (1970)
- 2) 山口, 横山, 田中: 工化, **73**, 1531 (1970)
- 3) Ferry, D. J., "高分子の粘弾性" (祖父江, 村上, 高橋訳), p.252 (1964) 東京化学同人