

ポリウレタンの改質

第4報 スチレンの添加による応力緩和と誘電緩和挙動について^{*1}

岡本 弘^{*2} 小嶋憲三^{*3} 稲垣慎二^{*2} 前田昭徳^{*3} 山田英介^{*2}

Modification of Polyurethane

IV. Stress and Dielectric Relaxation Behavior by the Addition of Styrene for One-shot Reaction system

Hiroshi OKAMOTO, Kenzo KOJIMA, Shinji INAGAKI,
Akinori MAEDA, Eisuke YAMADA

ポリウレタン生成のワンショット系にスチレンをポリプロピレングリコールに対して、3~10重量%添加した試料の応力緩和時間は増大し、熱的特性が改良された。なお、スチレン添加量の最適量は5重量%であった。誘電緩和の平均緩和時間はスチレン添加によって増大するが添加量には依存しない。吸収強度の添加量依存性は応力緩和の結果と一致する。導電性質にはスチレン添加効果は見られない。

1. 緒言

第3報に引続いて本研究ではスチレンモノマーを種々の濃度でポリウレタン重合系中に添加した試料の応力緩和と誘電的性質をしらべた。

2. 実験

スチレンは常法²⁾の手段で精製し、前報³⁾に記載の方法で試料を合成したものを用いた。

力学物性、電気物性の測定方法は前報⁴⁾記載の方法に準じて行った。

3. 結果および考察

3.1 応力緩和

ワンショット系にスチレンをPPGに対して3~10重量%で添加した試料の応力緩和曲線を図1~3に、またその応力緩和時間を表1に示す。

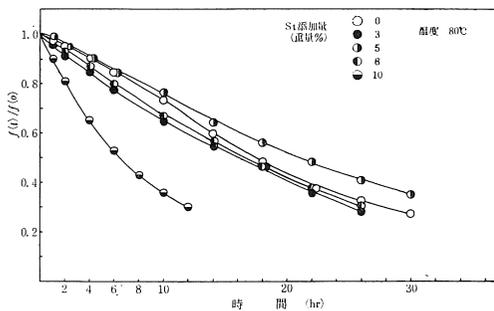


図1. St添加ポリウレタンの応力緩和曲線

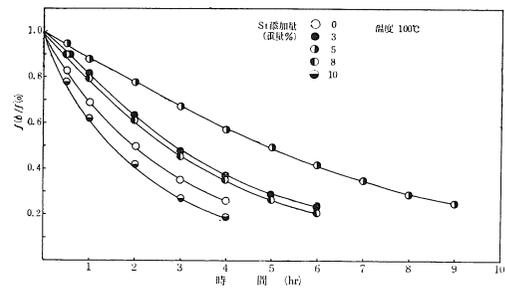


図2. St添加ポリウレタンの応力緩和曲線

*1本報を「合成ゴムの改質に関する研究（第4報）」とする
本研究は材料研究グループで行った。

*2応用化学教室

*3電気工学教室

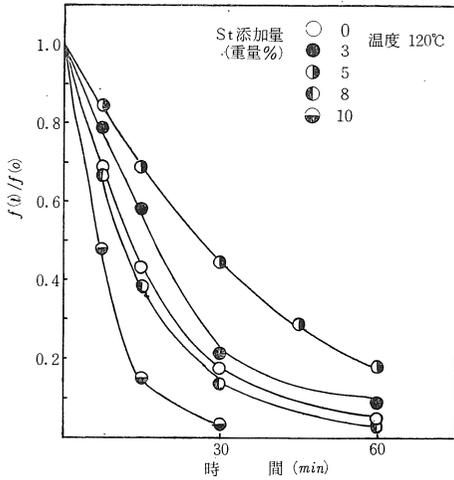


図3. St添加ポリウレタンの応力緩和曲線

表1 各温度におけるst添加量と緩和時間

測定温度 (°C)	80	100	120
st 添加量 (重量%)			
0	22°50'	2°50'	17'
3	21°50'	4°00'	21'
5	29°50'	6°40'	35'
8	22°25'	3°50'	39'
10	9°25'	2°20'	15'

スチレンの添加量と τ をプロットすると図4のようになり、スチレン添加量が大体5重量%のところにピークを生ずる。

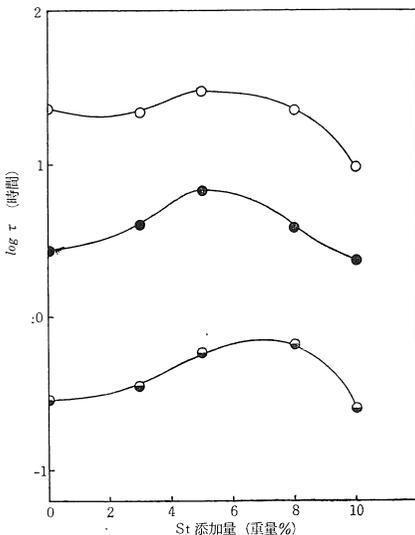


図4. St添加量と緩和時間の関係

○ 80°C ● 100°C ◐ 120°C

この現象も第3報にのべた酢酸ビニルの場合と同様にスチレンが重合しながらポリウレタン分子鎖系に架橋的に介入していくためと思われる。

3.2 誘電的性質

図5に10 KCPSにおける誘電率 ϵ' の温度分散特性を未変成ポリウレタンとスチレンモノマー添加試料について示す。分散温度はスチレン添加により約20°C高温側に移行しているが添加量には依存していない。さらにピーク値はスチレン添加によって増大しており、添加量にも依存することが知られる。

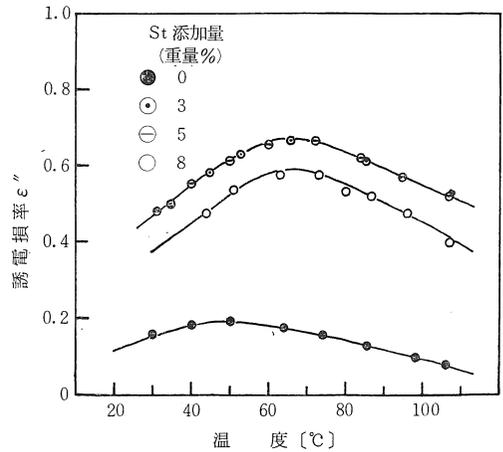


図5 10KCPSにおけるSt添加ポリウレタンの ϵ'' と温度の関係

図6にスチレンモノマーを3重量%添加した試料の誘電率 ϵ' および誘電率 ϵ'' の周波数スペクトルを示す。低

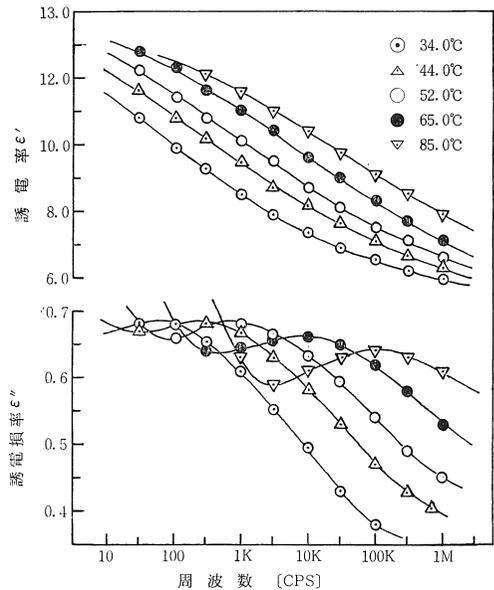


図6. St, 3重量%添加ウレタンの ϵ' , ϵ'' の周波数特性

周波数側は伝導損失³⁾による立ち上がりのために吸収曲線の対称性が悪くなっている。第3報¹⁾に示す未変性ポリウレタンのそれと比較すると吸収強度がかなり大きくなり、同一温度における ϵ'' にピークを生ずる周波数 f_{max} は大きく低周波数側に移行している。

上にのべた f_{max} の低周波数側への移行は、誘電緩和時間がスチレンモノマー添加によって長くなることによるものである。これは架橋または立体障害等による分子回転の束縛を示唆するものである。図7に未変成およびスチレンモノマー添加ポリウレタンの $f_{max} - \frac{1}{T}$ 特性を示す。スチレン添加試料は一本の直線上にのっており緩和時間の添加量依存性は全くない。また緩和過程の見掛けの活性化エネルギーもスチレン添加によって増加しているが、添加量には関係しないことが知られた。

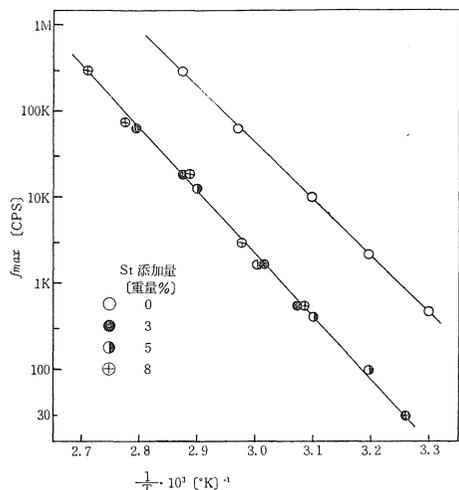


図7. St添加ポリウレタンの $f_{max} - \frac{1}{T}$ 特性

次に吸収(分散)強度 $\Delta\epsilon'$ および吸収曲線の広がりを示す定数 β を第3報¹⁾と同様な方法で求めた。それらを上述の諸定数とともに表1に掲げておく。ただし t_{max} は図5の温度分散曲線のピークを生ずる温度である。

表1 誘電性に関する諸定数

st添加量 (重量%)	t_{max} [C] (10K CPS)	f_{max} [KCPS] (70C)	ΔH^* [kcal/ mal]	$\Delta\epsilon'$ (70°C)	β (70°C)
0	47.0	160	29.6	2.6	0.16
3	66.5	10	32.7	10.1	0.16
5	66.5	10	32.7	10.1	0.16
8	66.5	10	32.7	9.1	0.16

$\Delta\epsilon'$ は緩和に寄与する極性基濃度に関する目安となる。スチレン添加による $\Delta\epsilon'$ への効果は大きく、3倍以上の値を示している。また添加量に対してはピークを持った曲

線となり、酢酸ビニルモノマー(VAc)添加効果と同様な傾向が得られた。

β は図5の温度分散曲線からも予測されるようにスチレンを添加しても曲線の形状には変化を生じない。

以上の諸結果からポリウレタンへのスチレン添加効果はVAcモノマー添加効果とは同一に考えることはできない。すなわちスチレンでは3重量%以下の微量でポリウレタンの分子運動を特徴づける効果を持つものと解釈される。

3.3 導電特性

図8に抵抗率の温度特性を $\frac{1}{T}$ に対してプロットしてある。抵抗率の温度依存性は大きく、20°Cから110°Cの温度変化に対して約5桁の変化をしている。抵抗率の大きさはスチレン添加によって系統的な変化はしておらず、図8の曲線の傾きからも計算される見かけの活性化エネルギーも添加効果は見られない。これらのことからスチレンモノマーは荷電担体および導電機構に変化をもたらすような効果を持たないことが知られた。

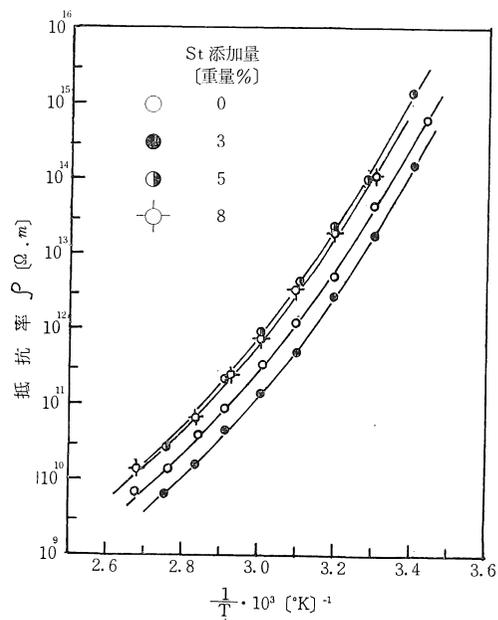


図8 St添加ポリウレタンの温度に対する抵抗率の関係

4. まとめ

1) スチレンモノマーの添加によって応力緩和時間が増大し、VAc添加の効果と同様に熱的特性が改良され、スチレン添加量の最適量は5重量%であることが明らかとなった。

2) 誘電緩和の平均緩和時間はスチレン添加によって増大するが添加量には依存しない。また $\Delta\epsilon'$ の添加量

依存性は応力緩和の結果と一致する。

3) 導電性質にはスチレン添加効果は見られない。

(昭和47年5月17日, 日本ゴム協会第39回通常総会
研究講演会発表)。

文 献

1) 岡本弘, 稲垣慎二, 小嶋憲三, 前田昭徳,

山田英介, 愛知工大研報, 7, 93 (1972),

2) 高分子学会編, 単量体合成法, 共立出版

(1961),

3) 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,

山田英介 愛知工大研報, 7, 93 (1972),

4) 岡本弘, 稲垣慎二, 小嶋憲三, 前田昭徳,

深田和男, 沼田吉彦,

愛知工大研報, 785 (1972),