

ポリウレタンの粘弾性挙動と誘電的性質に関する研究 (その2)

岡本 弘*1, 小嶋憲三*2, 稲垣慎二*1,
前田昭徳*2, 深田和男*3, 沼田吉彦*3

Studies on Viscoelastic Behavior and Dielectrical Nature of Polyurethane Elastomers

Hiroshi OKAMOTO, Kenzo KOJIMA, Shinji INAGAKI
Akinori MAEDA, Kazuo FUKADA, Yoshihiko NUMATA

要旨 分子量のそろったポリエステル型グリコールとポリエーテル型グリコールのうち、それぞれ代表的なものを2種類づつ選び、プレポリマー法でポリウレタンを合成し、応力緩和や動的粘弾性のような力学緩和挙動と電気的な誘電緩和挙動を調べた。その結果、両緩和の活性化エネルギーから両者間にある程度の対応づけが可能なることを見出し、また、第1報のワンショット法で合成したものと比較して重合法による物性への差違はほとんど認められなかった。

1. 緒言

ウレタンゴムの静的物性、動的粘弾性に関する研究は多々あるが、これらと電気物性（とくに誘電的性質）との対応性の研究は数少ない。

前報¹⁾では分子構造の異ったワンショット法ポリウレタンの誘電緩和と粘弾性緩和との対応について一部報告したが、本報ではプレポリマー法でポリウレタンを合成し、諸物性を検討するとともに、前報と比較して重合法による相違や力学的性質と誘電的性質との関連などについて検討した。

2. 実験

2.1. 使用試薬

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) は保土谷化学社製の市販品を使用した。ポリオール類 (ポリマーグリコール) は表1に示したものを 120°C/2mmHg

gで脱水処理したものを用いた。1,4-ブチレンジグリコールは試薬一級品を蒸留し230°C留分のものを使用した。ジメチルホルムアミド (DMF) は市販品を減圧精留し、76°C/39mmHg留分を使用した。

2.2. プレポリマーの合成

ポリマーの合成はDMF中で2モルのMDIと1モルのポリオールを窒素気流中、80°Cでまず反応させて末端NCOのプレポリマーを合成し、これに1モルの1,4-ブチレンジグリコールを鎖延長剤として添加して高分子量化した。

本研究で合成したポリウレタンの合成条件と性状を表2にまとめて示した。

2.3. 測定

静的引張り試験、動的粘弾性試験、応力緩和の測定および誘電測定は前報¹⁾と同様に行った。ウエザメーター試験 (WOM) は東洋精機社のもを用いて行った。

表1 供試ポリオール

ポリオール	構造式	略記号	OH価	分子量
ポリブチレンアジペート	$\left(\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$	BA	109	1,030
ポリラクトンエステルグリコール	$\left(\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$	LG	111	1,010
ポリオキシブチレンジグリコール	$\left(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \right)_n$	PBG	121	940
ポリオキシプロピレンジグリコール	$\left(\text{OCH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right)_n$	PPG	103	1,090

*1 応用化学教室

*2 電気工学教室

*3 東洋ゴム工業(株)中央研究所

表2 ポリウレタン試料の合成条件と性状

合成条件と性状	試料番号			
	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4
ポリオール	BA	LG	PPG	PBG
仕込ポリオール (g)	50.4	51.0	56.2	51.9
仕込MDI (g)	30.1	26.3	29.3	28.1
プレポリマー-NCO (%)	6.28	5.63	5.74	5.88
1,4-BG (g)	3.07	3.01	3.33	3.69
最終濃度 (%)	20.3	20.0	18.6	21.1
ウレタン結合濃度 $\times 10^3$ モル/100g	1.03	1.03	1.05	1.01
尿素結合濃度 $\times 10^3$ モル/100g	0.41	0.28	0.34	0.25

3. 結果と考察

3.1. 静的引張り特性

合成したポリウレタン試料の引張り試験を常温から80℃までで行った結果とウェザメーター試験の結果を表3に示した。

表3 ポリウレタンの静的引張り特性

測定条件	物性値	PS-1	PS-2	PS-3	PS-4
23℃	50%M (Kg/cm ²)* ¹	69	56	46	48
	Eb (%) * ²	440	420	440	480
	Tb (Kg/cm ²) * ³	565	604	150	216
40℃	50%M (Kg/cm ²)	51	43	33	32
	Eb (%)	970	940	810	1010
	Tb (Kg/cm ²)	374	482	76	104
60℃	50%M (Kg/cm ²)	48	37	20	24
	Eb (%)	1270	1240	540	890
	Tb (Kg/cm ²)	303	350	34	49
80℃	50%M (Kg/cm ²)	31	25	65	0.7
	Eb (%)	1050	1410	94	1390
	Tb (Kg/cm ²)	129	175	93	5.0
WOM 48時間	50%M (Kg/cm ²)	—	62	37	8
	Eb (%)	40	280	110	50
	Tb (Kg/cm ²)	77	132	40	98
WOM 72時間	50%M (Kg/cm ²)	—	78	42	—
	Eb (%)	9	180	70	—
	Tb (Kg/cm ²)	68	108	45	4.5

*¹ 50%モジュラス *² 伸び *³ 引張り強さ

50%モジュラスを例にとると常温では前報のワンショット法と同じようにポリエステルグリコールを用いた試料 (PS-1, PS-2) のほうが高い値を示してTbは常温から高温にした場合の低下率がポリエーテルグリコ

ール試料のほうが大きく、ポリエステル型ウレタンが熱的に安定した特性をもつものといえる。

また、前報のワンショット法と本実験のプレポリマー法試料を比較すると一般にプレポリマー法によるもののほうが引張り特性は良好といえる。

3.2. 応力緩和特性

10%のひずみをかけた場合の空気中での100~140℃の高温域での応力緩和実験の結果を表4に示す。表4には前報のワンショット法で分成了したポリウレタン (PS-1, PS-2, PS-3, PS-4)

の結果を比較のために併記した。

表4 応力緩和時間 (hr)

試料	温度			
	100℃	110℃	120℃	140℃
OS-1	18	3.2	0.66	—
OS-2	14	2.2	0.55	—
OS-3	8	1.5	0.50	—
OS-4	4.3	1.0	0.46	—
PS-1	116	—	5	0.55
PS-2	100	—	5	0.45
PS-3	52	—	4.6	0.18
PS-4	46	—	3.7	0.12

ワンショット法では100℃において、ポリエステル型ポリウレタンが長い緩和時間をもち、熱的安定性に富んでいることがわかる。しかし、これも120℃程の高温になるとポリエステル型、ポリエーテル型とともに大巾に緩和時間は短くなり、両者の差もほとんどなくなったが、ワンショット法ポリウレタンにくらべてプレポリマー法ポリウレタンは約10倍の長い緩和時間をもち、約20℃程高温まで安定な物質であることがわかる。これらの結果は静的引張り特性に良く対応している。

3.3. 動的粘弾性

図1にバイブロンによる3.5Hzでのプレポリマー法試料の動的粘弾性の損失正接, $\tan\delta$ の温度特性を示す。測定温度範囲内 (-60℃~120℃) では各試料ともに一つのピークをもっている。また、動的弾性率E'はこの $\tan\delta$ のピークに対応して分散を示した。ワンショット法試料の場合と同様、PBGを用いた試料のピークが最も低温側に示されているが、約20℃プレポリマー法試料の分散温度のほうが高温側につれている。ワンショット法試料とプレポリマー法試料の各試料に対する分散位置、大きさおよび形状はほぼ同じであり大きな差異は生じていない。

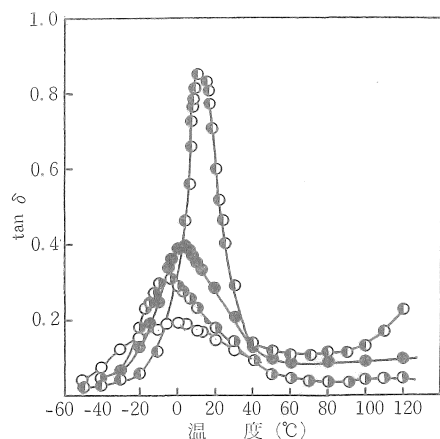


図1 力学的 $\tan\delta$ 温度分散 (3.5 Hz)
○: PS-1 ●: PS-2 ◐: PS-3 ◑: PS-4

3.4. 誘電特性

図2に周波数1KHzにおける誘電緩和の温度分散を示した。測定温度範囲内 (-40℃~+100℃) では各試料

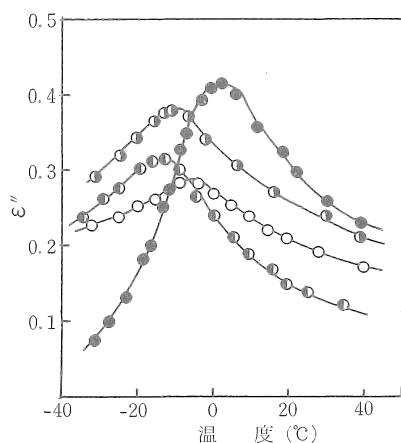


図2 ϵ'' の温度分散 (1KHz)
○: PS-1, ●: PS-2, ◐: PS-3 ◑: PS-

とも一つの誘電吸収が認められている。この誘電吸収に対応して動的粘弾性の項で述べた力学的 $\tan\delta$ に吸収ピークが確かめられている。図から明らかなようにPPGを用いた試料を除いて、ワンショット法とプレポリマー法両者の各試料に対するピーク温度は良い対応を示している。また粘弾性緩和の分散温度とは多少のずれは認められるが大體一致している。したがってこれらの分子挙動は主鎖のくり返し単位の構造によって特徴づけられ、合成法の差はほとんど影響しないようである。図3~図6に誘電率 ϵ' と誘電損失 ϵ'' の周波数スペクトルを示す。PS-1は吸収ピークの両側で、ある程度対称性のよい吸収曲線を示しているが低周波側に多少広がりを持っている。また高温になるにつれてそのピーク値は高くなり、その位置は高周波側にシフトしている。PS-2はピークの両側で

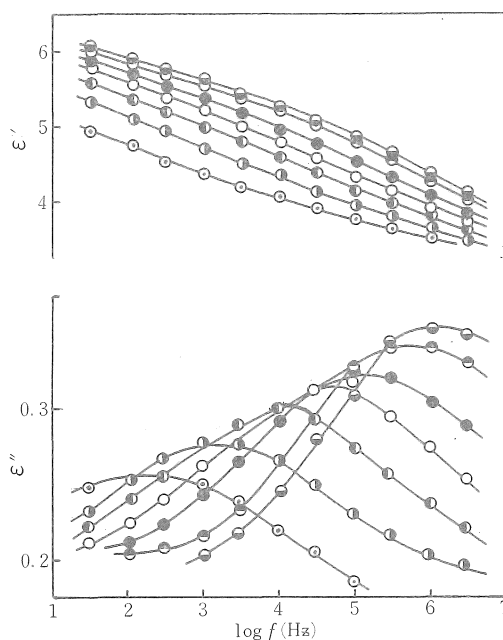


図3 PS-1の ϵ' , ϵ'' の周波数特性
◎: -19.5℃, ◐: -10.8℃, ◑: -4.0℃
○: 4.0℃, ●: 10.5℃, ◒: 19.0℃
◓: 28℃

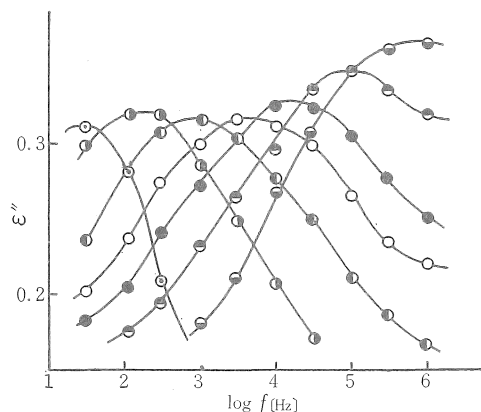
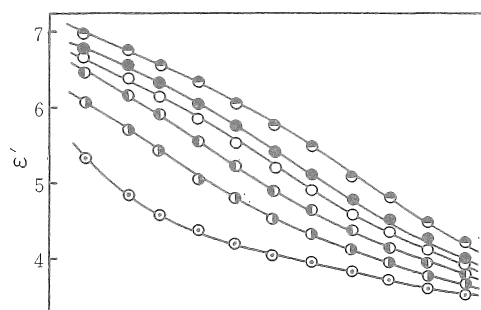


図4 PS-2の ϵ' , ϵ'' の周波数特性
◎: -13℃, ◐: -4℃, ◑: 3.5℃, ○: 8.0℃
●: 12.6℃, ◒: 19.7℃, ◓: 27℃

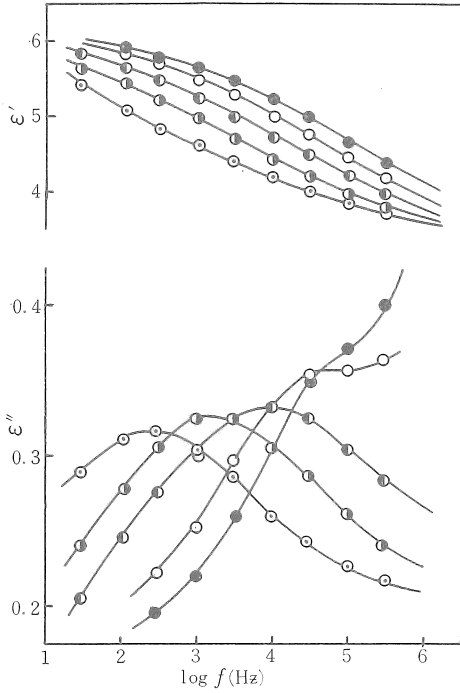


図5 PS-3 の ϵ' , ϵ'' の周波数特性

○: -19°C , ◐: -14.3°C , ●: -9.0°C ,
○: -1.6°C , ●: 4.8°C

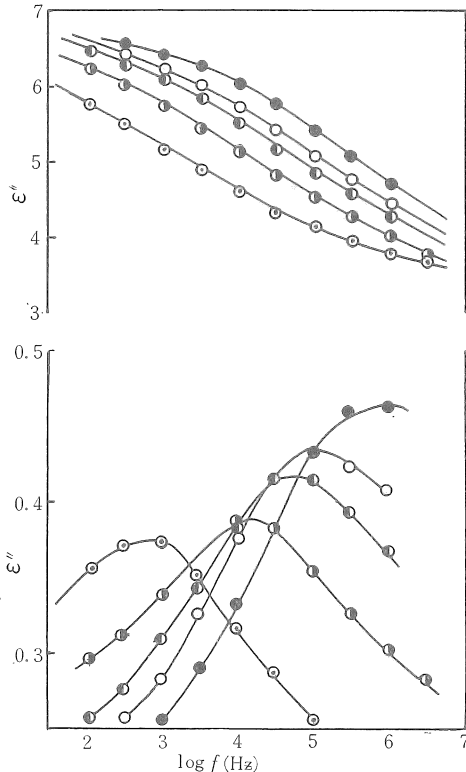


図6 PS-4 の ϵ' , ϵ'' の周波数特性

○: -10.2°C , ◐: -1.0°C , ●: 6.5°C ,
○: 10.1°C , ●: 17.5°C

一応の対称性吸収曲線を示すがわずかに高周波側で広がりを持っている。PS-3では、高周波側で ϵ'' に急増が生じピーク位置が不明確となり、この傾向は温度が高くなるにつれて著しくなる。PS-4は他の試料と同様に温度と共にピーク値が増す傾向がある。図7に前述の図3~図6に示した吸収曲線のピーク位置 f_{max} と温度との関係を、粘弾性緩和で得られた分散温度と併せて示してある。両者は周波数領域が異なっているが、ほぼ同一直線

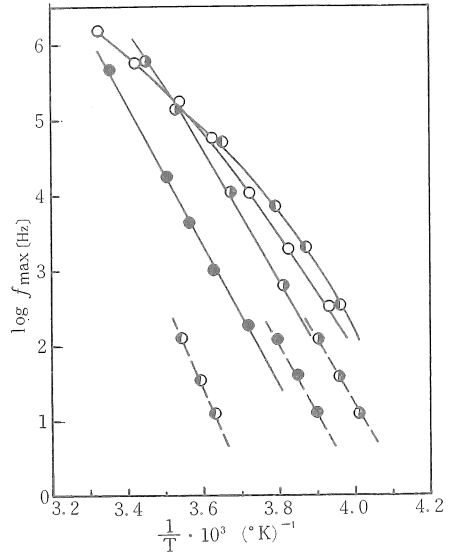


図7 プレポリマー法ポリウレタンの誘電、力学分散地図

○ PS-1 ● PS-2 ◐ PS-3 ◑ PS-4

に乗ることが判った。このことは両緩和挙動が同一の分子運動に起因することを示唆している。また図7の直線の傾きからアレニウス式を用いて緩和の活性化エネルギー (ΔH^*)を求めて、他の定数と併せて表5に挙げておく。

表5 誘電・粘弾性緩和の諸定数

試料	誘電緩和		粘弾性緩和			
	T_{max} (110Hz) [$^\circ\text{C}$]	ΔH^* [Kcal/mol]	$\Delta\epsilon$ (-5°C)	β (-5°C)	T_{max} (110Hz) [$^\circ\text{C}$]	ΔH^* [Kcal/mol]
PS-1	-22.0	30.0	3.6	0.20	—	—
PS-2	-9.0	43.5	4.5	0.23	-10.0	41.0
PS-3	-23.0	57.0	3.7	0.22	9.5	53.0
PS-4	-15.5	33.0	3.7	0.26	-16.5	31.5

緩和の活性化エネルギーは各試料共にワンショット法試料で得られた値とほぼ一致した値が得られた。また誘電分散強度 ($\Delta\epsilon'$) はわずかに本法の試料の方が大きな値

を示している。β値は前報で述べたように緩和時間の分布に関するパラメータで、本法の試料ではワンショット法のものに比べて分子鎖長の均一性を示唆する結果が得られた。このことはワンショット法では多くの副反応が生じている可能性があり、その分子運動は本法のそれに比べるとかなり複雑な挙動を含むためと考えられる。また誘電緩和と粘弾性緩和挙動はワンショット法試料で得られた結果と同様に T_{max} および $4H^*$ の値等の対応か

ら同一の運動機構に基づいて生ずるものと考えられる。
(昭和47年10月12日、日本化学会第27秋季大会発表)

文 献

- 1) 岡本 弘, 稲垣慎二, 小嶋憲三, 前田昭徳
深田和男, 沼田吉彦, 日ゴム協誌,

45, 821 (1972)