

オリゴマーによるポリウレタンの補強

岡本弘*, 稲垣慎二*, 山田英介*, 安江修治*

Physical Properties of Reinforced Polyurethanes with Oligomers

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI,

Eisuke YAMADA and Shuji YASUE

1. 緒言

著者らは、先の報告¹⁾でポリウレタンを合成する際に各種のビニルモノマーを添加することにより諸物性とくに高温特性の向上が認められたことを述べた。これはビニルモノマーがポリウレタン系中に一次結合的に介入しているためであると推定された。本報では、補強剤として種々のオリゴマーを合成し、ポリウレタンに添加してその補強効果を検討した。分子末端に塩素とトリクロルメチル基を有するオリゴマーは、ラジカルテロメリ化反応で四塩化炭素をテローゲンとして、タクソージェンにはスチレン (St), n-ブチルアクリレート (n-BuA), を用いて合成した。また、両末端にイソシアナートと反応性があるアミノ基をもつオリゴマーは、ビス(4-アミノフェニル)ジスルフィド (APDS) をテローゲンとして合成した。

2. 実験

2.1. オリゴマーの合成

末端にトリクロルメチル基および塩素を有するオリゴマーは、溶媒に四塩化炭素, α, α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を開始剤として、タクソージェンに St, n-BuA を用いてモル比を変化させて重合度の異なるものを合成した。重合度は、末端ハロゲンの定量や粘度法から計算したもので5~27程度である²⁾。また両末端にアミノ基を有するオリゴマーは、テローゲンに APDS を用い、St または MMA をタクソージェンとし AIBN を開始剤にして同様に重合度の異なるものを合成した³⁾。セミマイクロケルダール法による窒素含有量の定量や蒸気圧法から計算した重合度は15~120程度である。

2.2 ポリウレタンの合成

ポリオキシプロピレングリコール (PPG, 分子量1000

) にトリエチレンジアミン (商品名: DABCO), エポキシ樹脂をおのおの溶解し、トルエン-ジイソシアナート (2.4-体と2.6-体の比が80:20) に所定量のオリゴマーを溶解し、これらを一段的に混合、かく拌、脱泡を行わないモールドに流し込んで75°Cで2時間加熱固化をさせてポリウレタンを合成した。

引張試験は東洋ボールドウィン社のテンシロン UTM-4-100を用い、また応力緩和はレスカ社の装置を用いてそれぞれ測定した。

3. 結果及び考察

それぞれのオリゴマーを添加したポリウレタンの物性

表1 引張り特性

| オリゴマー | 重合度 | 添加量 (parts) | Tb (Kg/cm ²) | Eb (%) | 硬度 (JIS) |
|------------------------|-------|-------------|--------------------------|--------|----------|
| コントロール | — | 0 | 16.2 | 90 | 53 |
| St-CCl ₄ | 4.7 | 3 | 23.5 | 105 | 66 |
| | 〃 | 5 | 25.4 | 100 | 62 |
| | 〃 | 8 | 17.7 | 110 | 47 |
| | 〃 | 10 | 15.9 | 125 | 49 |
| | 9.5 | 5 | 29.2 | 85 | 69 |
| | 23.1 | 5 | 22.2 | 75 | 64 |
| n-BuA-CCl ₄ | 26.8 | 3 | 22.2 | 100 | 54 |
| | 〃 | 5 | 21.9 | 155 | 44 |
| | 〃 | 8 | 22.0 | 150 | 45 |
| | 〃 | 10 | 20.1 | 165 | 47 |
| St-NH ₂ | 27.6 | 1 | 18.9 | 80 | 60 |
| | 〃 | 3 | 26.9 | 80 | 63 |
| | 〃 | 5 | 31.6 | 80 | 69 |
| | 〃 | 8 | 31.4 | 90 | 70 |
| | 〃 | 10 | 41.9 | 80 | 72 |
| | 40.5 | 1 | 25.0 | 80 | 62 |
| | 〃 | 3 | 27.5 | 90 | 67 |
| | 〃 | 5 | 40.6 | 110 | 67 |
| | 〃 | 8 | 38.6 | 90 | 70 |
| | 〃 | 10 | 39.2 | 100 | 73 |
| MMA-NH ₂ | 119.5 | 1 | 26.8 | 80 | 69 |
| | 〃 | 3 | 26.0 | 75 | 67 |
| | 〃 | 5 | 28.9 | 85 | 63 |
| | 〃 | 8 | 28.5 | 90 | 65 |
| | 〃 | 10 | 27.9 | 90 | 64 |

* 応用化学教室

を表1にまとめて示した。

オリゴマーの添加量は、PPG 量に対して 1,3,5,8,10 重量%とした。いずれの添加ポリウレタンも無添加のものより引張り強さも伸びも向上しており補強効果が見られる。

図1には、例として両末端アミンオリゴステレンを添加したポリウレタンの80°C、空气中でひずみを5%かけた応力緩和の連続緩和曲線を示した。表2に、80,90,100°Cにおけるそれぞれの補強ポリウレタンの添加量及び重合度と緩和時間の関係をまとめて示した。

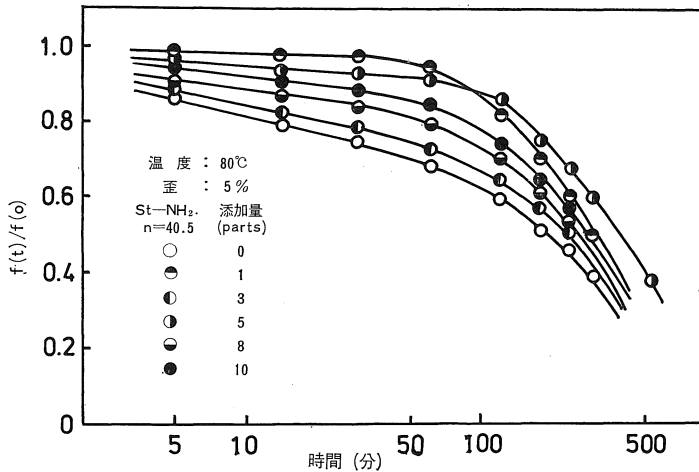


図1 オリゴマー添加ポリウレタンの応力緩和曲線

表2 応力緩和時間

| オリゴマー | 重合度 | 添加量 (parts) | 緩和時間 | | |
|------------------------|-------|----------------|---------------|---------------|----------------|
| | | | 80°C (min) | 90°C (min) | 100°C (min) |
| コントロール | — | 0 | 473 | 143 | 36 |
| St-CCl ₄ | 4.7 | 5 | 530 | 167 | 40 |
| | 9.5 | 5 | 582 | 184 | 44 |
| | 23.1 | 5 | 518 | 156 | 38 |
| n-BuA-CCl ₄ | 26.8 | 8 | 605 | 213 | 47 |
| St-NH ₂ | 27.6 | 8 | 652 | 235 | 59 |
| | 40.5 | 5 | 830 | 294 | 71 |
| MMA-NH ₂ | 119.5 | 5 | 742 | 267 | 68 |

緩和時間もオリゴマーを添加することによって長くなり熱安定性が改良された。しかしモノマーで変性したポリウレタンの場合に比べて、相溶性や分散性などの問題でかなり補強効果が影響を受けられる。さらに末端塩素のオリゴマーの添加は、単なるブレンドであるためや、ポリウレタンとオリゴマーの相溶性が悪いために効果はあまりみられない。そして、硬度に見られるように添加量が増加するに従って可塑性される傾向がある。両末端アミンオリゴマーは、イソシアナートとの反応によってポリウレタン中のハードセグメントとして介在する

ために補強効果はかなり大きくでている。このように両末端アミンオリゴマーは、イソシアナートとの反応によってかなり複雑で強固な網目を形成し諸物性を向上させるものと考えられる。

しかしながらオリゴマーを添加する場合には、相溶性、末端基、重合度、添加量、さらに溶解度などによって作業性や物性が大きく左右されることを認めた。末端アミンのオリゴステレンはポリウレタンの反応性充填剤としての使用が可能であり、詳細に検討した結果を別の機会に報告する。

文 献

- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 山田英介, 日ゴム協誌, **46**, 871(1973). **46**, 954(1973). **47**, 267 (1974). **47**, 773 (1974).
H. Okamoto, S. Inagaki, K. Kojima, A. Maeda, E. Yamada, Proc. Japan. Cong. Materials Reserch, **17**, 212 (1974).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 日ゴム協誌, **46**, 866(1973). **47**, 116(1974). **47**, 120(1974).
- A. J. Coleman, R. M. Pierson, C. S. Marvel, C. King, J. Polymer Sci., **17**, 319 (1955).
岡本弘, 稲垣慎二, 山田英介, 安江修治, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会予稿集, P239 (1974).