

# ポリウレタンの改質

## 第2報 各種ビニルモノマーの添加効果\*1

岡本 弘\*2, 稲垣慎二\*2, 尾之内千夫\*2, 山田英介\*2

Modification of Polyurethane

II. Compounding Effects of Vinyl Monomers.

Hiroshi OKAMOTO, Shinji INAGAKI, Yukio ONOUCHI  
Eisuke YAMADA

アミン-エポキシ共触媒系を用いてポリプロピレングリコールとトルエン-2,4-ジイソシアナートからワンショット的にポリウレタンを合成する際に、ビニルモノマー（酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、メタクリル酸メチル）を添加し、その効果を検討した。

ビニルモノマー添加試料の静的引張り強度は一般に無添加のものに比べて高値を示す。また、応力緩和時間もかなり長くなる傾向が認められる。しかし、添加量には最適値が存在し、ほぼ5~8wt%であって、10wt%以上では逆に物性的に劣るようになる。

変性したポリウレタンを溶媒で抽出した結果、相当するポリマーは抽出されないことから、ビニルモノマーは単にホモポリマーの形でポリウレタン中に介在しているのではなく、一次結合的に架橋に寄与して存在していると考えられる。

### 1. 緒言

ポリウレタンは近年その特性から非常に注目を集めている工業材料の一つであるが、その欠点の一つとして高温特性に劣ることがあげられる。この理由はポリウレタンの架橋形態が二次結合であるためである。

前報ではグリコール成分の検討を行い、高分子グリコールと低分子グリコールをブレンドして使用し、アミン-エポキシ共触媒系でイソシアナートの三量化反応を介在させたポリウレタンを合成してこの欠点のある程度改良した。

電子吸引力基を有するビニルモノマーはアニオン系触媒の存在により、イソシアナートと共重合を行うことが知られており<sup>2)</sup>、また、イソシアナート-アミン共触媒系ではビニルモノマーが重合反応を行うことが著者らの研究<sup>3)</sup>で明らかになっている。

本報ではこの事実を基礎にして、ワンショット法でポ

リウレタンを合成する際にイソシアナートの三量化とともに、ビニルモノマーを添加することによって一次結合の割合を増加させ、ポリウレタンを改良しようとするものである。ビニルモノマーとしては、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、メタクリル酸メチルを用いた。これらのビニルモノマーの添加によって、ポリウレタンの高温特性、静的引張り特性に大巾な改良が認められたので報告する。

### 2. 実験

トルエン-2,4-ジイソシアナート (TDI)、ポリプロピレングリコール (PPG,分子量700)、トリエチレンジアミン (TEDA)、およびエポキシ樹脂は前報と同様に精製して用いた。酢酸ビニル (VAc)、スチレン (St)、アクリロニトリル (AN)、メタクリル酸メチル (MMA)、は常法通り<sup>4)</sup>精製した。

\*1本報を「合成ゴムの改質 (第2報)」とする。

第1報は、愛知工大研報, 5, 77 (1970)。

\*2応用化学教室

PPG, 79g にエポキシ樹脂, 52mg と TEDA, 104mg を溶解したものに TDI, 35g に所定量のビニルモノマーを混合させた溶液を添加し, 十分にかきまぜた後, 真空デシケーター中で完全に脱泡を行った。これをシリコン樹脂をぬったガラス製モールド中に流しこみ, このモールドを空気乾燥器に入れ, 70°C で2時間加熱固化させてポリウレタン試料を合成した。

引張り特性は島津製作所製テンシロンを用いて常温で, また, 応力緩和特性は応用電気研究所製の自動記録式応力緩和測定機を用いて空気中で所定の温度で10%ひずみをかけて測定した。

### 3. 結果と考察

ビニルモノマーを添加したワンショット法ポリウレタンの静的引張り特性を表1にまとめて示す。ビニルモノマー添加量はPPGに対する重量%を示す。

表1 ビニルモノマー添加ポリウレタンの静的引張り強度

ビニルモノマー量* (重量%)	引張り強度 (Kg/cm <sup>2</sup> )	伸長率 (%)	硬 度	
VAc	3	22.7	65.0	65
	5	27.6	80.5	65
	8	30.1	95.0	68
	10	30.6	75.0	72
MMA	3	56.6	97.5	69
	5	113.8	67.5	90
AN	3	25.0	52.5	51
	5	29.0	68.0	68
	8	27.5	75.0	62
	10	26.5	77.5	72
St	3	45.5	42.5	81
	5	62.0	77.5	82
	8	58.0	67.5	76
	10	35.2	83.0	70
コントロール	22.0	85.0	68	

\*PPG重量に対するビニルモノマー量

この結果, いずれのビニルモノマーを添加したポリウレタンもコントロールに比べて, 引張り強度が高くなり, とくにMMAとStでは顕著にその効果が現われている。一方ANは効果があまり期待できないが, これは表2に示したように相溶性パラメーター (SP値) が他のモノマーとポリウレタンで比較的接近しているのに対して, ANの場合にはかなり離れているためであろうと思われる。

表2 各ポリマーのSP値

ポリマー	PVAc	PMMA	PAN	PSt	PU(ポリウレタン)
SP 値	9.57	9.5	13.55	9.03	10.0

また, ビニルモノマーの添加量には適当量が存在するようで, はば5~8%にピークが見られる。

応力緩和は空气中80°C, 100°C, 120°C, で各試料について測定し, 例として St 添加試料の応力緩和曲線を図1に示した。また縦軸の  $f(t)/f_0$  が  $1/e$  になる時間, すなわち応力緩和時間をまとめて表3に示した。

表3 ビニルモノマー添加ポリウレタンの応力緩和時間

		VAc	MMA	AN	St	コントロール
		時間 分	時間 分	時間 分	時間 分	時間 分
80°C	3	21 25	32 00	9 50	21 50	22 50
	5	32 30	51 00	12 10	29 50	
	8	158 00	15 20	18 30	22 25	
	10	12 30	4 30	14 30	9 25	
100°C	3	4 27	6 25	—	4 00	2 50
	5	4 00	11 15	—	6 40	
	8	38 00	4 25	—	3 50	
	10	2 05	1 45	—	2 20	
120°C	3	15	36	—	21	17
	5	18	1 40	—	35	
	8	2 20	25	—	39	
	10	14	06	—	15	

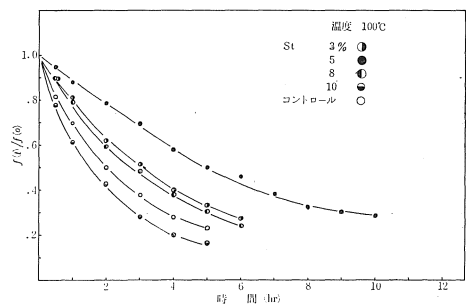


図1 ビニルモノマー添加ポリウレタンの緩和曲線

これからビニルモノマーを添加した試料の緩和時間は添加量が5と8重量%で長く, 網目構造がより密に形成されていることがわかり高温特性は大巾に改良された。しかし, すべてのビニルモノマーでその添加量が10重量%の場合にはコントロールよりも短い値を示して, 静的引張り特性で見られた結果と一致する。

さて, 添加したビニルモノマーがどのような形でポリウレタン中に介在しているかを調べる手段の一つとし

て、溶媒による抽出を実施した。すなわち、ポリウレタンを細片としてソックスレー抽出器に入れ、アセトンあるいはジメチルホルムアミドで48時間抽出を行い、抽出率を求めるとともに、抽出物の赤外分光光度法による同定を行った。結果を表4にまとめて示した。

表4 ビニルモノマー添加試料の抽出試験

ビニルモノマー添加量 (wt%)	ポリマー中のモノマー量 (%)	抽出量 (%)	抽出物のIRS同定
コントロール	0.00	0.30	ポリエーテルウレタン
VAc 3	2.09	0.44	ポリエーテルウレタン
5	3.49	0.46	
8	5.58	0.60	
10	7.09	0.81	
MMA 3	2.09	0.45	ポリエーテルウレタン
5	3.49	0.47	
8	5.58	0.43	
10	7.09	0.78	
AN 3	2.09	0.59	ポリエーテルウレタン
5	3.49	0.80	
8	5.58	0.76	
10	7.09	0.71	
St 3	2.09	0.39	ポリエーテルウレタン
5	3.49	0.34	
8	5.58	0.63	
10	7.09	0.76	

抽出量はビニルモノマーの添加量によってさほど変化しないことやコントロールと比較しても大差ないこと、

また抽出物は赤外吸収スペクトルの所見では低分子量のポリエーテルウレタンであることから考えて、単にホモポリマーの形で介在しているのではないことがわかる。結局先に予測したように、これらモノマーとTDIの共重合反応、または、イソシアナート基からビニルモノマーの重合反応がウレタン化反応と競合して起っていると考えられる。その結果、一次結合の割合が増加し、熱的挙動の向上を促していると思われる。

(昭和46年10月18日、中部化学関係学協会支部  
連合秋季大会発表)

文 献

- 1) 岡本弘, 稲垣慎二,  
日本ゴム協会誌, **44**, 942 (1971).
- 2) H. Okamoto, et al,  
Japan Patent., 7146/63 (1963).  
H. Okamoto, et al,  
Chem. Abst., **64**, 16009 (1966).  
R. A. Godfrey, et al  
J. Polymer Sci, A-1, **7**, 2387 (1969).
- 3) 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,  
日化24年会講演予稿集, **4**, 2169 (1971).  
岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫,  
愛知工大研報, **6**, 101 (1971).
- 4) 高分子学会編, 単量体合成法, 共立出版 (1961).