

メタクリル酸メチル添加ポリウレタンの物理的性質^{*1}

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

Physical Properties of Polyurethanes Modified by the Addition of Methyl Methacrylate

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

要 旨

アミン-エポキシ共触媒系でポリウレタンを合成する際にメタクリル酸メチル (MMA) およびポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加してその効果を検討した。

静的引張り強さは無添加のものに比較して, MMA, PMMA添加物とともに5~7倍となったが, MMAの場合には添加量依存性が認められた。空气中で測定した高温時における応力緩和時間はMMA添加試料が最も長く, 熱的に安定であった。

変性したポリウレタンの動的粘弾性挙動と誘電緩和挙動はPMMA添加試料とMMA添加試料ではかなりの差が認められ, MMAは単にホモポリマーに変化して存在するのではないことを認めた。これらの事実から, 反応機構を考察した。

1. 緒 言

先にポリウレタンの欠点の一つである高温特性を改良するために, 各種のビニルモノマー (スチレン, 酢酸ビニル, アクリロニトリル, メタクリル酸メチル) をポリウレタンをワンショット的に合成する際に添加し, かなりの効果を認めて報告した。¹⁾ また, スチレンおよび酢酸ビニルモノマー添加ポリウレタンの誘電緩和挙動を検討して, これらの添加ビニルモノマーが単にホモポリマーの型で系中に存在しているのではなく, 一次結合的に系中に介在しているものと推察した。²⁾

本研究ではポリマーの相容性パラメーターがポリウレタンのそれと一致しているメタクリル酸メチル (MMA) を選び, アミン-エポキシ共触媒系でトルエン-2,4-ジイソシアナートとポリプロピレングリコールからポリウレタンを合成する際に各種の濃度で添加し, 静的引張り特性, 応力緩和挙動, 粘弾性緩和挙動および誘電緩和特性を測定した。また, これとは別にポリメタクリル酸メチル (PMMA) を添加したポリウレタンを合成して物

性面の比較検討を行った。

2. 実 験

ポリウレタン試料調製のための試薬は前報に記載の方法¹⁾に従って精製した。また, メタクリル酸メチル (MMA) 添加ポリウレタンはアミン-エポキシ共触媒系を用いてワンショット法で前報¹⁾と同様に合成した。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 添加ポリウレタンは, まず粉砕したPMMA (分子量 2.7×10^5) を窒素気流中で70°Cに加熱カクハンしながらトルエン-ジイソシアナート (TDI) に溶解し, モノマー添加の場合と同様に合成した。なお, MMA, PMMAともに添加量はそれぞれポリプロピレングリコール (PPG) に対して3, 5, 8, 10wt%とした。静的引張り試験, 応力緩和試験, 粘弾性緩和, 誘電緩和の測定はいずれも前報³⁾と同じ方法で実施した。

3. 結 果

3.1. 静的引張り特性

MMA, PMMA, を添加したポリウレタンの硬度,

* 1. 本報を〔合成ゴムの改質に関する研究 (第6報)〕とする

* 2. 応用化学教室

* 3. 電気工学教室

引張り強さ, 伸長率をコントロールと比較して表1に示した, 両者ともいずれの添加量でもコントロールよりも引張り強さがかなり高くなっているが, MMA添加試料ではほぼ5wt%で最大値を示しているのに対して, PMMA添加物のほうは添加量とともに増加する傾向が見られる。

表1 変性ポリウレタンの引張り特性

添加物	添加量 (wt%)	硬度 (JIS)	引張り強度 (Kg/cm ²)	伸長率 (%)
コントロール	0	68	22.0	85
MMA	3	89	56.6	98
MMA	5	90	113.8	90
MMA	8	90	101.2	95
MMA	10	91	98.4	100
PMMA	3	83	101.4	83
PMMA	5	84	113.1	84
PMMA	8	85	135.6	86
PMMA	10	98	156.5	90

PMMA添加試料は本実験の範囲では完全に均一であるが, 15wt%以上の添加では乳白色となり, 不均一となるとともにプラスチック化する傾向がある。一方, MMA添加試料は完全に均一であって透明である。さて, PMMAの添加による物性面の向上の効果は補強効果によるものと考えられるが, MMA添加ではその添加量に最適値があり簡単にはその原因がわからない。興味あることにMMA, およびPMMA添加試料でいずれも5wt%添加において引張り強さが同程度であった。

3.2. 応力緩和特性

空气中で10%の歪をかけて応力緩和を測定した結果のうち, 例としてMMA5wt%添加試料, PMMA5wt%添加試料, およびコントロールの80℃, 100℃, 120℃における応力緩和曲線を図1に示した。

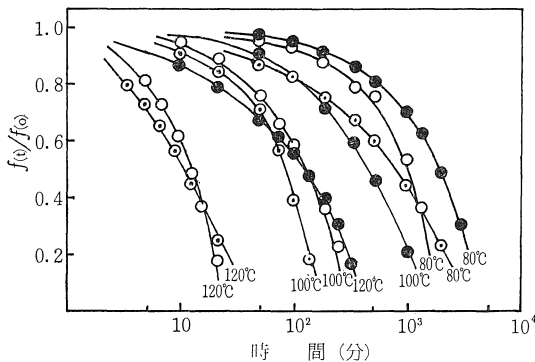


図1 応力緩和曲線

- : コントロール ● : MMA (5wt%)
- ◎ : PMMA (5wt%)

いずれの温度でもコントロールやPMMA添加物に較べて, MMA添加物の緩和速度は遅く, 熱的に極めて安定である。なお, コントロールとPMMA添加試料の間の緩和速度の差はほとんど認められない。

図1から熱的性質を知るための一つの尺度として, 各試料についての緩和時間を求めて表2にまとめて示した。MMAを添加した場合, 80℃で3%, 5%ではコントロールよりもかなり緩和時間が長い, また100℃, 120℃においても8wt%まではコントロールよりも長くなっている。しかし, 10wt%添加試料では逆に熱的性質に劣るようで, 5wt%添加が最大の効果をもたらすのは静的引張り特性の結果と一致している。

PMMA添加試料も5wt%添加が最も良好な結果を示し, コントロールよりも緩和時間が長くなっているが, MMA添加に較べればその効果は極めて小さい。

さて, PMMAはポリウレタン系中に単にブレンドされているので, 加熱伸長した場合に分子間の“すぬけ”が起るようになり, 高配合量においては特にこの影響が大きく見られる。しかし, MMA添加試料でも10wt%添加ではこの影響が若干見られる。これらの応力緩和挙動から, MMA添加とPMMA添加ではポリウレタン中での存在挙動が異なるように思われる。

表2 変性ポリウレタンの応力緩和時間

添加物	添加量 (wt%)	応力緩和時間 (分)		
		80℃	100℃	120℃
コントロール	0	1370	170	17
MMA	3	1920	385	36
MMA	5	3060	675	100
MMA	8	920	265	25
MMA	10	270	105	6
PMMA	3	420	55	4
PMMA	5	1770	204	18
PMMA	8	940	150	11
PMMA	10	515	126	9

3.3. アセトン抽出試験

変性したポリウレタンを細片として, ソックスレー抽出器に入れ, アセトンで150時間抽出した結果を表3に示した。コントロールの0.31%と比較して, MMA添加物の抽出率はあまり高くないが, PMMAの抽出率は非常に高い。コントロールからの抽出物の赤外吸収スペクトルを測定した結果, 低分子量のポリエーテルウレタンと判定された。しかし, MMAおよびPMMA添加物からの抽出物の赤外吸収スペクトルも吸収帯が重なり, ほとんど同一であった。したがって, 赤外吸収スペクトルの結果からは, PMMAが抽出されたかどうかの判定は困

難であるが、MMA 添加と PMMA 添加の抽出率の大きな差から、添加したMMA は単にすべてがホモポリマーの形でポリウレタン中に存在しているのではないものと推察される。

表3 アセトン抽出試験

添加物	ポリウレタン中の理論添加量 (%)	抽出率 (%)
コントロール	0	0.31
MMA	3.5	0.47
MMA	7.1	0.78
PMMA	3.5	2.78
PMMA	7.1	4.69

3.4. 動的粘弾性

図2に未変性ポリウレタンの動的弾性率E'と動的損失E''の温度特性を示す。この図から測定周波数が増加するにしたがって、その分散温度は高温側に移行してE''のピーク値は増大することがわかる。なお、E'もこれに対応した変化を示している。

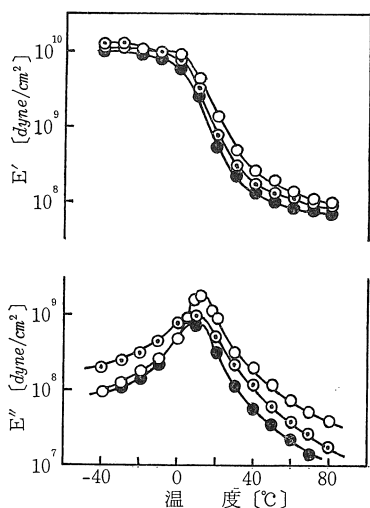


図2 未変性ポリウレタンのE'とE''の温度特性
周波数 [Hz]

○ : 110 ◐ : 35 ● : 11

図3には、MMAを3~10wt%添加して変性したポリウレタンの110HzにおけるE''の温度分散を示した。

まず、変性した試料ではMMAの添加量とともに分散温度が高温側に移行する傾向が認められるが、この分散温度のMMA添加量との関係は添加量が多くなるにつれて飽和の状態に近づいていく。また、分散の広がり変性試料では未変性のものに比べて多少大きくなっている。

つぎにこれと比較するためにPMMAを添加したポリ

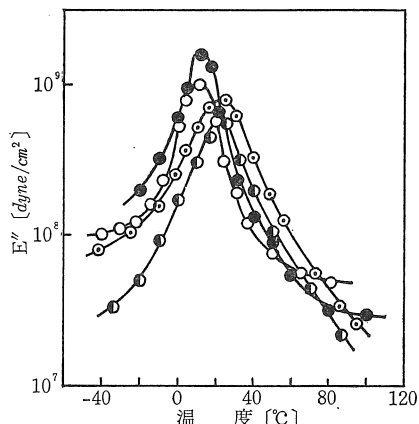


図3 MMA添加ポリウレタンのE''の温度特性
MMA添加量 [wt%]

○ : 0 ● : 3 ◐ : 5 ● : 10

ウレタンの分子挙動を調べた。その結果を図4に示した。

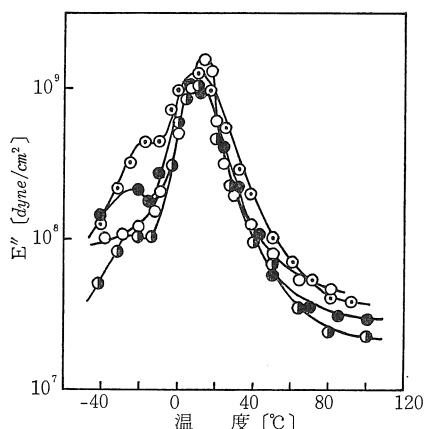


図4 PMMA添加ポリウレタンのE''の温度特性
PMMA添加量 [wt%]

○ : 0 ● : 3 ◐ : 5 ● : 8

図4では図3と同様に測定周波数は110HzでPMMA添加量が3~8wt%のものを示した。これから変性試料の全てに約-20°Cと10°Cの温度に2つピークが認められた。これはPMMAとポリウレタンの物理的な混合を示すもので、その分散位置とピーク値より10°C附近に生じている主たる分散がポリウレタン内の分子運動に基づくものであると考えられる。このようにポリマーを添加した場合には明らかにマクロ的に不均質な系と考えられる。

図5には以上の結果をまとめて、未変性試料とMMA、およびPMMAをそれぞれ5wt%添加した試料のE''の温度分散を示した。

コントロールの分散温度に対してMMAを添加した試料では分散位置が高温側にシフトする結果が得られた。

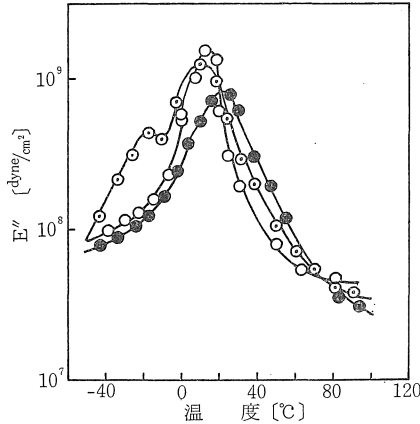


図5 PMMA添加ポリウレタンのE'—温度特性
○：コントロール ●：MMA (5wt%添加)
◐：PMMA (5wt%添加)

以上のことから添加したMMAモノマーはポリウレタン鎖中に一次結合的に介入しており、運動セグメントの実効的な巨大化を生じ、分散温度を高める効果をもつものと解釈される。

3.5. 誘電特性

図6に未変性ポリウレタンの周波数1KHz～100KHzにおける誘電率ε'と誘電損失ε''の温度分散を示す。測定温度領域内では1つの誘電吸収が観測され、そのピーク位置は周波数とともに高温側に移行している。

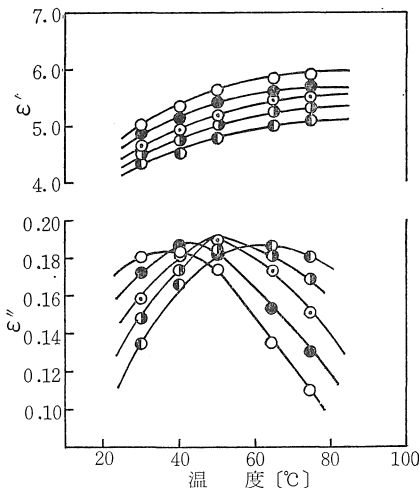


図6 未変性ポリウレタンのε', ε''の温度特性
周波数 [Hz]
○：1 ●：3 ◐：10 ◑：30 ◒：100

図7にMMAを5wt%添加した試料の測定温度が常温から100°Cにおけるε'とε''の周波数スペクトルを示す。先に示した未変性ポリウレタンのそれと比較すると同一温度における吸収曲線のピーク位置は低周波数側に移動

する。

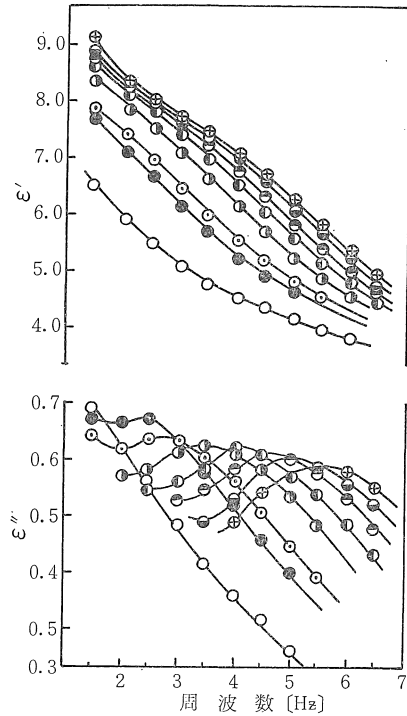


図7 MMA添加ポリウレタンのε'とε''の周波数特性 (5wt%)
○：24°C ●：41°C ◐：49°C ◑：62°C
◒：72.5°C ◓：82°C ◔：91°C ⊕：102°C

また、変性試料では低周波数側に直流漏れ電流による損失が生じてくる。さらにε''の大きさおよびε'の値が一般に変性試料の方がかなり大きくなる傾向がある。

つぎにPMMAを添加した試料の10KHzにおけるε''の温度特性を図8に示した。

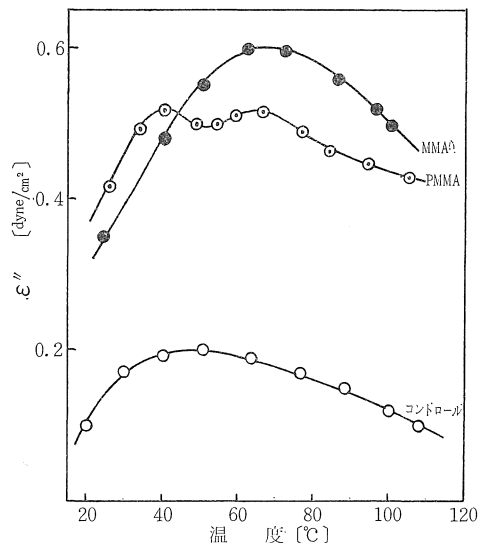


図8 MMA, PMMA添加ポリウレタンのε''の温度特性 添加量 5wt%

ここでは未変性試料と MMA モノマー, PMMA をそれぞれ 5wt% 添加したものの比較がしてある。MMA 添加試料ではコントロールに比べて分散位置が約20°C 上昇しているが分散は1つしか現われていない。ところが P MMA 添加物では2つの分散が認められ、前項の粘弾性挙動とよく対応している。

3.6. 粘弾性挙動と誘電挙動との関係

粘弾性挙動と誘電挙動についての理論的取り扱いについてはおおむね一致している。単一緩和系における複素弾性率 E^* はつぎのように示される。

$$E^* = E' + i E'' \quad \dots\dots (1)$$

ここで

$$E' = E_R + \frac{(E_U - E_R) \omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$E'' = \frac{(E_U - E_R) \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

であたえられる。

- E' : 動的弾性率 E'' : 動的損失弾性率
- E_R : 緩和後の動的弾性率 ω : 角運動量
- E_U : 緩和前の動的弾性率 τ : 緩和時間

誘電緩和では(1)式に対応して複素誘電率 ϵ^* は Debye の式で与えられる。

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \quad \dots\dots (2)$$

ここで

$$\epsilon' = \epsilon_U + \frac{\epsilon_R - \epsilon_U}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_R - \epsilon_U) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

- ϵ_U : 緩和前の誘電率 ϵ_R : 緩和後の誘電率
- ω : 角運動量 τ : 緩和時間

(1), (2)式のようにそれぞれ E^* , ϵ^* の式の一致がみられ

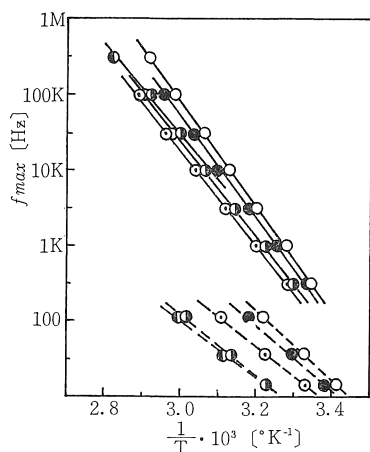


図9 MMA添加ポリウレタンの $f_{max} - \frac{1}{T}$ 特性

- MMA 添加量 [wt%]
- : 0 ● : 3 ⊙ : 5 ⊕ : 8 ⊖ : 10
- (—) 誘電緩和 (---) 粘弾性緩和

る。また、両緩和における損失正接は次式で与えられる。

$$\text{粘弾性緩和} : \tan \delta = E''/E' \quad \dots\dots (3)$$

$$\text{誘電緩和} : \tan \delta = \epsilon''/\epsilon' \quad \dots\dots (4)$$

図9に誘電緩和と粘弾性緩和の $\tan \delta$ のピーク位置と温度の関係を示す。粘弾性緩和のピーク位置を破線で、誘電緩和のピーク位置を実線で示してある。両緩和では110Hzにおいて約15°Cの差が認められ、誘電緩和の方が低温度側に位置している。また、添加量依存性は粘弾性緩和の方に顕著に認められる。

これら両緩和の分散温度 (t_{max}) と活性化エネルギー (ΔH^*) を表4に示した。

表4 MMA添加ポリウレタンの分散温度および活性化エネルギー

添加量 (wt%)	誘電緩和		粘弾性緩和	
	t_{max} (°C)	ΔH^* (Kcal/mole)	t_{max} (°C)	ΔH^* (Kcal/mole)
0	20.2	31.0	36.0	20.9
3	22.0	30.6	40.0	19.9
5	25.0	28.6	49.0	18.0
8	26.0	27.8	59.5	18.0
10	—	26.9	60.0	17.3

両緩和の活性化エネルギーは添加量にともなって一樣に減少する傾向がある。しかし、その値は誘電緩和測定の方が約10Kcal/mole 大きな値を示している。

粘弾性挙動ではその性質上広範囲にわたる周波数特性を得ることが不可能なため、誘電挙動と粘弾性挙動との対応を詳細に検討することは出来なかった。しかし、MMA 添加物に対する両緩和過程の見かけの活性化エネルギー (ΔH^*) が添加量に対して示す挙動には一応の対応づけが得られ、またPMMA添加物 (添加量5wt%) に対して図10と図5に示したように、誘電損失率 ϵ'' と動的損失弾性率 E'' の温度特性において両緩和とも2つのピークが現われた。このことは他の添加量 (3, 8, 10wt%) に対しても同様の結果が得られ、対応が認められたが、両緩和のピーク値に対する温度などの関係は今のところ不明で検討中である。

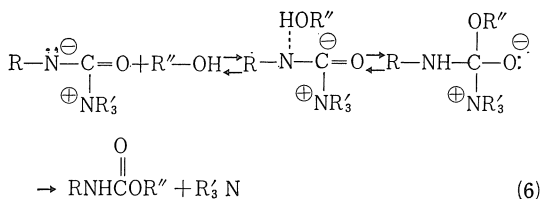
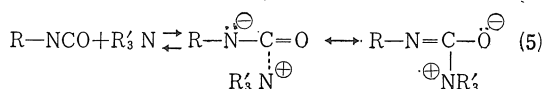
3.7. 反応機構の検討

以上のようにMMA モノマーを添加して変性したポリウレタンが静的引張り特性、熱的性質においてかなり優秀であることを認めた。

抽出試験、粘弾性緩和、および誘電緩和の測定結果から、MMA はポリウレタン系中で単にホモポリマーになって存在するのではなく一次結合的に介入しているものと推察された。

以下では, 一応の反応機構を検討した。

アルコールとイソシアナートからウレタンをつくる反応は次式のように第3級アミンで接触的に促進されることが知られている。⁴⁾

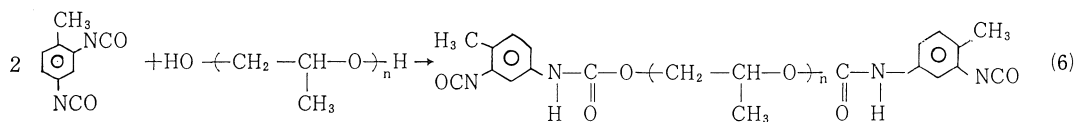


さて, 著者らはイソシアナートとアミンの組合せがビニルモノマーの重合触媒として有効的に働くことを見い

表5 イソシアナート-アミンによる
MMAの重合*1

イソシアナート	アミン	重合時間 (hr)	重合率 (%)	分子量*2 ($\times 10^{-4}$)	軟化温度 (°C)
TDI	TEA	5	9.6	—	—
TDI	TEA	10	17.3	48.5	170~200
TDI	TEDA	5	18.6	—	—
TDI	TEDA	10	30.2	61.8	185~200
PI*3	TEA	5	7.4	—	—
PI	TEA	10	15.4	12.2	150~170
PI	TEDA	5	13.5	—	—
PI	TEDA	10	24.2	26.7	—
TDI-PPG*4	TEA	2	31.4	—	—

- *1. ベンゼン溶液重合 60°C
イソシアナート; 2×10^{-2} mole/l, アミン;
 2×10^{-2} mole/l MMA; 4.68 mole/l.
*2. $[\eta] = 0.74 \times 10^{-4} M^{0.76}$, 30°Cベンゼン
*3. フェニルイソシアナート
*4. TDI とポリプロピレングリコール (PPG)
から合成した末端 NCO のプレポリマー

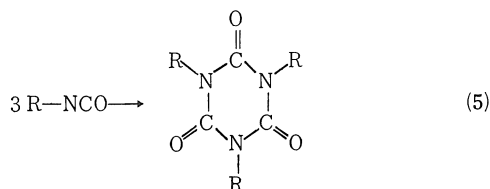


(I)

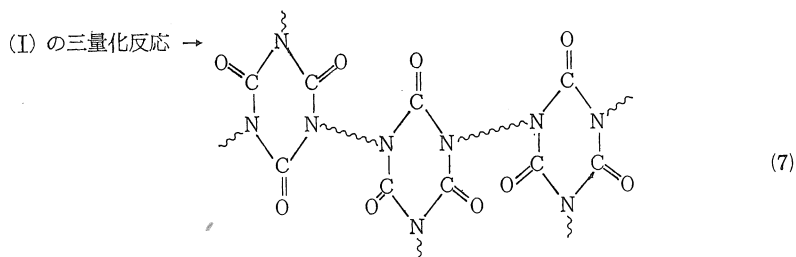
出し, しかも得られたポリマーの軟化温度が非常に高いことを認めている。⁵⁾ 本実験ではウレタン化反応の触媒の一成分としてトリエチレンジアミン (TEDA) を用いているので, 常法通り窒素置換した系でイソシアナート-TEDAを触媒としてMMAの重合を実施した重合結果を表5に示した。表5には前報⁵⁾のトリエチルアミン (TEA) を用いた結果も併記した。

一般に(5)式と(6)式に示したウレタン化反応としてのアミンの触媒効果は, アミンの塩基度にほぼ比例し, Brönsted 則に従うことが認められている。⁶⁾ しかし, TEDAはこの関係には従わなくて, はるかに強力な触媒であることが認められており, この高い触媒活性は反応における立体障害が最少であることを根拠にして説明されている。⁷⁾ 本重合反応でも TEA よりも TEDA を用いた方が作用が大きいが認められた。重合反応機構は現段階では詳かではないが, (4)式のようなイソシアナート-アミンコンプレックスが開始種になっているものと考えられる。本実験のウレタン化反応ではTDIとTEDAを用いているので添加したMMAが重合反応を行う可能性は非常に強い。

また, ウレタン化触媒としてアミン-エポキシ共触媒系を用いているので次式のようにイソシアナートの三量化反応が起る。⁸⁾



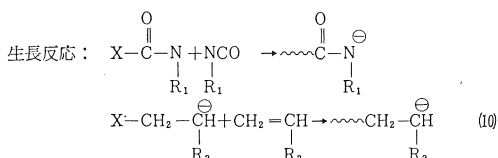
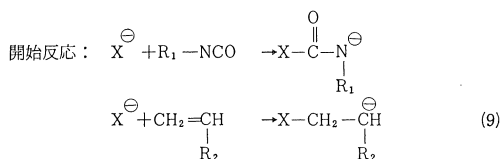
もちろん, この反応はウレタン化反応よりも優先するものではなく, 一部分競争反応として進行するものである。したがって, まずPPGとTDIの付加体が生成し, 末端のイソシアナート基の三量化反応やMMAの重合反応が共存して進行するものと思われる。



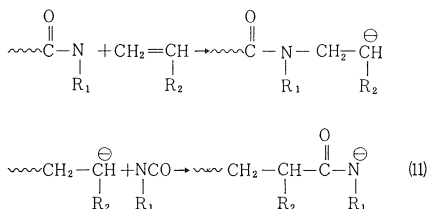
(1)によるMMAの重合反応→PMMA …… (8)

(7)式に示した>N—N<の中にはMMAが重合して存在するものと推察される。この結果、通常のポリウレタンのような凝似架橋構造に対比して安定な一次結合が生成するため、熱的に安定になるものと考えられる。

また、n-BuLi や第3級アミンの存在下ではイソシアナートとビニルモノマーが共重合することが認められている。⁹⁾



共重合反応：



結局、本実験でMMAモノマーを添加して合成したポリウレタン中には、上記のような三量化部分、-NCOによって開始された重合体部分、および共重合体部がウレタン結合部分と共存していて非常に複雑な構造をとっているものと考えられる。

(昭和47年10月14日、日本化学会
第27秋季年会発表)

文 献

- 1) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫
山田英介 日ゴム協誌投稿中
- 2) 岡本 弘, 稲垣慎二, 小嶋憲三, 前田昭徳,
山田英介 日ゴム協誌投稿中
- 3) 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)
- 4) C. Naegli, A. Tyabji, L. Conrad,
Helv Chim. Acta. 21, 1127 (1938)
- J. W. Britain, Ind. Eng. Chem.
Prod. Res. Develop. 1, 261 (1962)
- 5) 岡本 弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫
J. Polymer Sci., 投稿中
- 6) J. W. Baker, J. B. Holdsworth,
J. Chem. Soc., 1949, 19.
- T. H. Saunders, K. C. Frisch, Polyurethanes:
Chemistry and Technology, Part I. P139,
Interscience, New York (1962)
- 7) A. Farkas, K. G. Flynn, J. Am. Chem.
Soc., 82, 642 (1960)
- 8) B. D. Beitchman, Rubber Age. (Feb.) 65
(1960)
- 岡本 弘, 稲垣慎二, 日ゴム協誌, 44, 942 (1971)
- 9) 古川淳二, 山下晋三, 岡本 弘, 日特公
1495 (1963)