

エラストマーの物性に関する研究

第1報 ポリウレタンの粘弾性挙動と 誘電的性質との相関性に関する一考察

岡本弘,* 稲垣慎二,* 小嶋憲三,** 前田昭徳** 深田和男,*** 沼田吉彦***

Studies on the Properties of Elastmer

I. A Consideration on the Interrelation between Viscoelastic and Dielectric Behavior of Polyurethane Elastmers

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

分子量の揃ったポリエステル型グリコールのうち、代表的なもの2種と、ポリエーテル型グリコールのうち代表的なもの2種を夫々選び、ワンショット溶液重合法でポリウレタンエラストマーを合成し、応力緩和、動的粘弾性などの力学緩和挙動と電気的な誘電緩和挙動をしらべ、緩和の活性化エネルギーから両者間に或る程度の対応付けが可能なことを見出した。

1. 緒言

ウレタンゴムの静的物性や動的粘弾性に関する研究はこれまでに数多く行われているが、電気物性とくに誘電的性質との対応性については研究例がほとんどない。

筆者らはこの観点から分子組成のわかった数種のポリウレタンを合成し、力学特性および電気特性をしらべ両者の関連性を分子構造的な見地から検討した。

2. 実験

2.1 試薬類

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI と略す) 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類) は表1に示したものを 120°C/2mmHg で脱水処理したものをを用いた。1,4-ブチレングリコールは試薬1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 と略す) は市販品を減圧精留し76°C/39mmHg留分を使用した。

表1 ポリオール類のOH価と分子量

ポリオール類	略号	メーカー	OH価	分子量 ($\times 10^{-2}$)
ポリブチレンアジペート	BA	日本ポリウレタン	109	1.03
ポリラクトンエステルグリコール	LG	日本ソフラン	111	1.01
ポリオキシブチレングリコール	PBG	日本ポリウレタン	121	0.94
ポリオキシプロピレングリコール	PPG	旭電化	103	1.09

2.2 OH価の測定法

グリコールのOH価の測定はReedの方法を改良して次の手順に従っておこなった。

1) 試料のOH基が11meqを越えない量を300ml三角フラスコに精秤し、20mlのDMF(乾燥したもの)に溶解する。

2) ジブチル錫ジラウレート (35.6gを100mlの乾燥

* 愛知工大応用化学教室 (豊田市八草町)

** 同 学 電気工学教室 (豊田市八草町)

***東洋ゴム工業株式会社中央研究所 (大阪府茨木市西中条町)

したトルエンに溶解したもの) 1ml, フェニルイソシアナート溶液 (2N乾燥トルエン溶液) 5mlを加えて30分~1時間放置する。

3) 乾燥したトルエン5mlで器壁を洗淨し, ジ-n-ブチルアミン溶液 (3Nトルエン溶液) 10mlを加えて水浴上60°Cで15分加温する。

4) プロモフェノールブルーを指示薬として, 0.5N過塩素酸メチルセロソルブ溶液で滴定する。

5) 水酸基価は次の式で求める。

$$\text{OH価} = 56.10 \times N (\nu_0 - \nu) / w$$

但し, N; 過塩素酸の規定度

w; 試料の重さ

ν_0 ; 空試料の滴定量

ν ; 試料を入れた場合の滴定量

2.3 水分率の測定法

反応系中に存在する微量水分はカールフィツシャー法⁽²⁾によりおこなった。

2.4 ポリマーの合成法

ポリウレタンの合成はDMF溶媒中でMDI, ポリオール, および鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを加えて

表2 合成条件とポリマー性状

試料番号	OS-1	OS-2	OS-3	OS-4
溶 媒	DMF	DMF	DMF	DMF
ジ イ ソ シ ア ナ ー ト	MDI	MDI	MDI	MDI
ポ リ オ ー ル	BA	LG	PPG	PBG
鎖 延 長 剤	1,4-BG*	1,4-BG	1,4-BG	1,4-BG
仕 込 ポ リ オ ー ル (wt.g)	50.0	50.0	53.2	50.0
仕 込 ポ リ オ ー ル (mole)	4.90×10^{-2}	4.95×10^{-2}	5.16×10^{-2}	5.20×10^{-2}
仕 込 鎖 延 長 剤 (wt.g)	4.50	4.50	4.50	4.50
仕 込 鎖 延 長 剤 (mole)	4.99×10^{-2}	4.99×10^{-2}	4.99×10^{-2}	4.99×10^{-2}
仕 込 グ リ コ ー ル 成 分 総 量 (mole)	9.89×10^{-2}	9.94×10^{-2}	1.015×10^{-1}	1.015×10^{-1}
溶 液 中 の 水 分 量 (wt %)	0.12	0.05	0.08	0.12
仕 込 ジ イ ソ シ ア ナ ー ト (wt.g)	29.3	26.3	28.1	30.1
仕 込 ジ イ ソ シ ア ナ ー ト (mole)	1.171×10^{-1}	1.051×10^{-1}	1.123×10^{-1}	1.203×10^{-1}
最 終 濃 度 (固型分%)	24.0	22.1	23.0	22.9
溶 液 粘 度 ($\times 10^3$ cps)	5.4/27°C	12.7/29°C	6.1/27°C	11.9/27°C
ウレタン結合濃度 ($\frac{2 \times 10^{-1} \text{ mole}}{100\text{g ポリマー}}$)	1.18	1.23	1.18	1.20
尿素結合濃度 ($\frac{2 \times 10^{-1} \text{ mole}}{100\text{g ポリマー}}$)	0.22	0.07	0.13	0.22
粘 度 平 均 分 子 量 ($\times 10^{-4}$)	2.9	6.0	4.1	3.4

一段混合法によりおこなった。合成法の手順の一例を次に示す。

1) ポリオール50g, 1,4-ブタンジオール 4.5g, および DMF82ml を温度計, スターラー, および窒素置換用三方コックを取り付けた4つ口のセパラブルフラスコに入れ, 窒素気流下で約80°Cに加熱し均一な溶液とする。

2) 溶液の1部をサンプリングし2.2の方法によりOH価を求める。

3) 溶液を 30°C まで冷却, 全水酸基価に相当するイソシアナート量のMDIを液状で加える。

4) MDIを添加直後, 液温は 100°C位まで上昇し徐々に低下するが, このときオイルバスを用いて, 90°~95°Cに保ち溶液をかきまぜる。

5) 溶液粘度が10,000~20,000CPSになったら DMF 150mlを液温が 90°C以下にならぬようにして, 徐々に添加する。

6) メタノール1mlを含むDMF70mlを加えて重合を停止させる。本研究で合成したポリマーの性状をまとめて表2に示した。

2.5 粘度の測定法

溶液重合反応生成物の粘度はB型粘度計を用いて測定した。

2.6 分子量の測定法

ポリマーの分子量はウベローデ型粘度計を用いて次式より粘度平均分子量を求めた。⁽³⁾

$$[\eta] = 3.64 \times 10^{-4} M^{0.71} \quad (\text{DMF 溶媒中})$$

但し, $[\eta]$: 極限粘度

M : 粘度平均分子量

2.7 物性試験

2.7.1 静的引張り試験

島津製作所製オートグラフを用いた。

引張り試験片は, 厚み0.2%のフィルムをガラス板上で作成し, 巾10%×長さ40%のタンザク状に打ち抜き, 引張り速度50%, 標線間20%の条件で測定した。

2.7.2 動的粘弾性試験

東洋測器社製, バイブロン直統式動的粘弾性測定器 DDV-II 型を用いておこなった。試験試験片は巾5%×標線用10%のサイズで昇温速度 2~3°C/分の条件下で測定した。

2.7.3 応力緩和の測定

応用電気研究所製の応力緩和測定装置を使用し, 巾10%×長さ50%×厚さ1%の試験片で行った。

2.7.4 誘電測定

認電率および誘電損率の測定は安藤電気製のTR-10型誘電体損測定器を用いて-30°C から100°Cの温度にわた

り, 30CPS~1 MCPS の周波数帯で行なった, 試料は約1%の厚みに成型し10⁻⁵Torr 台で金の真空蒸着電極をほどこしたものをを用いた。試料の乾燥は約14⁻⁴Torr 以下の高真空中に一昼夜保ったのち60°Cの恒温槽中で十分行なった。測定は100°Cの電極槽内に約15時間保ったのちおよそ0.3°C/分の温度勾配で連続下降状態で行なった。ただし室温以下の低温は冷媒として液化炭酸ガスを用いた。

2.7.5 直流導電率の測定

導電率の測定は図1に示す測定系で行なった。

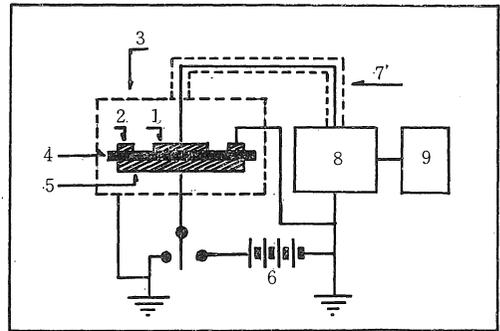


図1. 導電電流測定回路

- 1: 主電極 6: バッテリー
- 2: ガード 7: 同軸ケーブル
- 3: 恒温槽 8: ピコアンメーター
- 4: 試料 9: 記録計
- 5: 対電極

測定温度範囲は室温から110°C の間で設定温度に到達したのち30分後に測定を開始した。印加電圧は直流安定化電源から1 (v) を供給し, 電流をタケダ理研製 TR-6 型ピコアンメータで測定し東亜電波製のレコーダーに記録させ安定後の電流をとった。

3. 結果および考察

3.1 静的引張り特性

合成したポリウレタン試料の23°Cと40°Cにおける静的引張り特性を表3にまとめて示す。

表3 ポリマーの引張り特性

温度	試料				
	測定項目	OS-1	OS-2	OS-3	OS-4
23°C	(Kg/cm ²)				
	50%モジュラス	63	54	19	53
	100%モジュラス (")	77	66	24	62
	300%モジュラス (")	247	287	55	144
	抗張力 (")	460	479	227	500
	破断伸び (%)	460	440	610	600

40°C	(Kg/cm ²)	43	37	14	37
	50%モジュラス				
	100%モジュラス	54	49	32	48
	(")				
	300%モジュラス	82	79	48	73
(")					
抗張力 (")	285	248	124	239	
破断伸び (%)	950	910	1,020	1,150	

3.2 応力緩和

図2に100°Cにおける各試料の応力緩和曲線を示す。この緩和曲線の初期における減衰は網目の切断状態などを示すものであり、本試料では多少減衰が大きいようである。

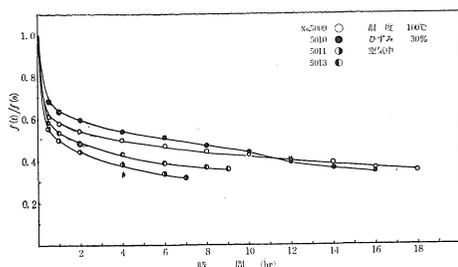


図2. 応力緩和曲線

緩和時間ではこの緩和曲線から $f(t)/f(10)$ が $1/e$ まで減衰するに要する時間として決定される。 τ 値はOS

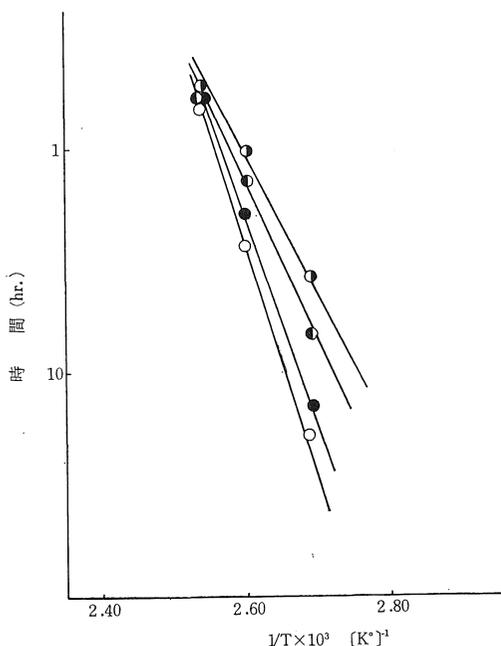


図3. 応力緩和時間と温度の関係

○; OS-1 ●; OS-2
 ◻; OS-3 ◐; OS-4

-1, OS-2 のほうがOS-3, OS-4 よりも長いことが認められる。これは後者がグリコール成分としてポリエーテルグリコールであるのに対し、前者はポリエステルグリコールを使用しているため、分子間凝集力がはるかに大きいと考えられる。

本項目の測定は100°C, 110°C, 120°Cの3点で行い、この温度に対して τ 値をプロットして図3に示した。

さらにこの図から応力緩和過程における活性化エネルギーを Arrhenius の式から求め、表4に示す。活性化エネルギーはグリコール成分にポリエステルグリコールを用いたもののほうがポリエーテルグリコールから作成した試料よりも高いことが認められる。

表4 応力緩和の活性化エネルギー ΔE_{chm} .

試料	OS-1	OS-2	OS-3	OS-4
ΔE_{chm} (Kcal/mol)	45.7	41.2	36.3	30.5

この活性化エネルギーは分子の網目構造、すなわち架橋形態と関連するものであり、ポリエステルグリコールを使用したもののほうが、より安定な網目を形成している。

3.3 動的粘弾性

図4に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 (90°C ~ 120°C) 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。

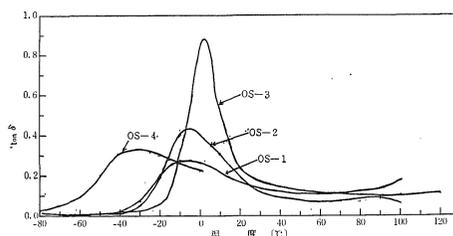


図4. 3.5cpsにおける力学的 $\tan\delta$ の温度特性

動的損失を E'' とし、これと $\tan\delta$, E' との間にはつぎの関係がある。

$$\tan\delta = E''/E' \quad (1)$$

$\tan\delta$ は温度と振動数に依存する量であり、表5に各振動数における $\tan\delta$ のピーク温度, T_{max} を示す。

表5 $\tan\delta$ のピーク温度

振動数	試料			
	OS-1	OS-2	OS-3	OS-4
3.5 CPS	-8.5	-6.5	2.5	-24
11	-4.0	-3.5	6.0	-22
35	-0.5	0.	8.0	-20
110	3.0	3.5	—	—

この振動数 f と T_{max} の関係については、後で誘電緩和の項で述べる。

3.4 誘電的性質

-30°C から100°C の測定温度範囲で OS-2, OS-3, OS-4 の 3 試料にそれぞれ 1 つの誘電吸収が認められた。図 5 に誘電損率 ϵ'' の温度特性を示す。この誘電吸収に対応して、3.3 項に述べた粘弾性吸収に吸収ピークが確かめられている。

一定周波数で主分散を生ずる温度は 2 次転移点の一応の目安となる。

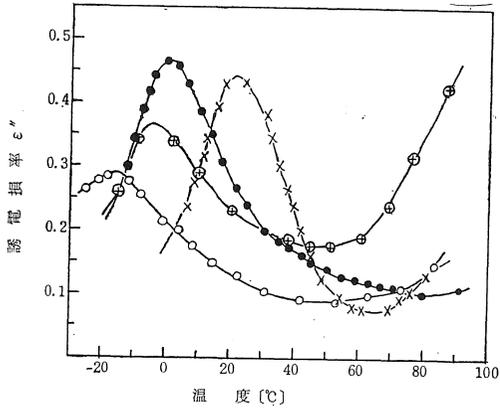


図5. ポリウレタンの1kcpsにおける ϵ'' -温度特性

○— OS-1 ×— OS-3
●— OS-2 ○— OS-4

表6に 110 CPS における誘電緩和の ϵ'' と粘弾性緩和の $\tan\delta$ のピーク位置 T_{max} を示す。

表6 ϵ'' と $\tan\delta$ の T_{max}

試料	誘電緩和	粘弾性緩和
OS-1	-12.0°C	3.7°C
OS-2	-5.0	4.0
OS-3	13.0	8.5
OS-4	-29.0	-16.0

誘電的測定と粘弾性測定では T_{max} の順序は一致しているものの、値はかなりずれている。この結果については今後さらに検討するつもりである。

図6~8に誘電率 ϵ' と誘電損率 ϵ'' の周波数特性を示す。OS-1では明確な吸収ピークが得られなかった。これは後述の導電性で示すように OS-1は導電率が他の試料に比べてかなり大きいため伝導損失が分子回転の損失にかぶってしまっているものと考えられる。すなわち誘電損失は電気伝導に基づく損失と分子回転の内部摩擦による損失から成っており次式で示される。

$$\epsilon'' = \frac{G_0}{\omega C_0} + \frac{G(\omega)}{\omega C_0} = \frac{G_0}{\omega C_0} + \epsilon''(\omega) \quad (2)$$

ただし C_0 は電極の幾何学的静電容量で ω は角周波数である。また G_0 および $G(\omega)$ は交流コンダクタンスの周波数に依存しない部分と周波数によって変化する部分を表わす。(2)式の第1項は $\log \epsilon'' - \log \omega$ を同一スケールでプロットすれば G_0 と C_0 は定数であるから 45° の傾きを持った直線となる。 G_0 は直流導電率と関係があるので、直流導電率の大きな試料では分子回転損失だけを得ることは困難な場合が多く、粘弾性測定を併用する必要がある。

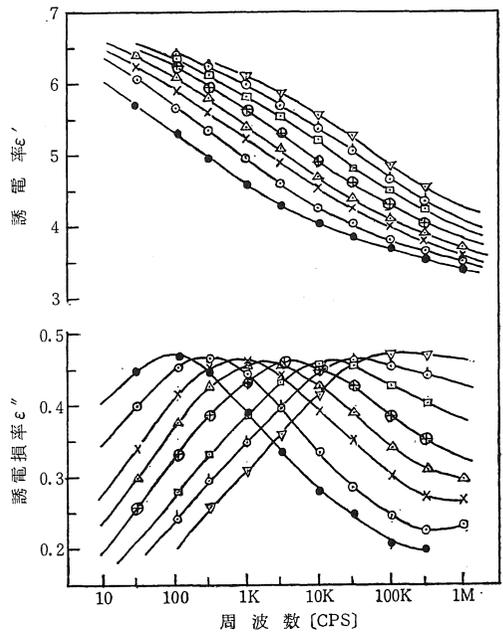


図6. OS-2の ϵ' , ϵ'' の周波数特性

● -7.5°C ○ -4.0°C × 0.0°C △ 3.0°C
⊕ 6.5°C □ 10.2°C ◊ 14.0°C ▽ 17.9°C

図6~8における吸収曲線のピーク位置 f_{max} と粘弾性緩和の T_{max} を図9に併記した。ポリエーテルグリコールを用いた OS-3 と OS-4 はおおむね W.L.F 則を満すようであるが、ポリエステルグリコールを用いた OS-2 はアレニウス式を満足する。

分子回転のための見掛けの活性化エネルギー ΔH は図9の曲線の図上微分から求められる。W.L.F 則の場合は ΔH^* も温度によって大きく変化するので、粘弾性緩和と比較するために同一温度域での値を表7に示した。

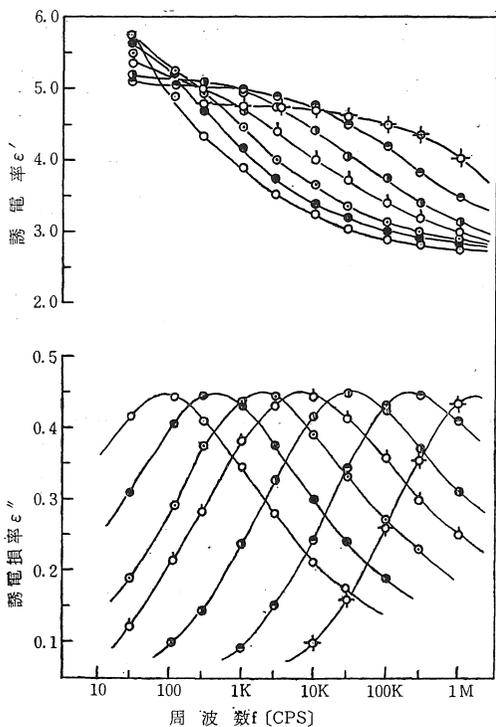


図7. OS-3のε', ε''の周波数特性

- 12.5°C ● 18.0°C ◊ 24.7°C
- ◌ 30.7°C ◐ 39.5°C ◑ 54.0°C
- ◇ 72.5°C

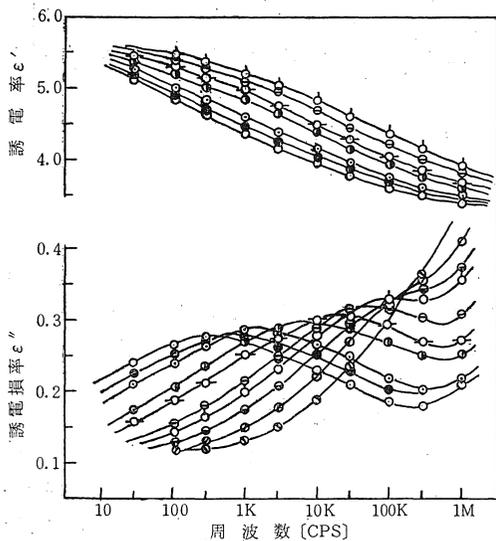


図8. OS-4のε', ε''の周波数特性

- -25°C ● -21.3°C ◊ -17.8°C
- ◌ -11.8°C ◐ -8.0°C ◑ -1.2°C
- ◒ 4.0°C ◓ 7.8°C ◔ 14.5°C

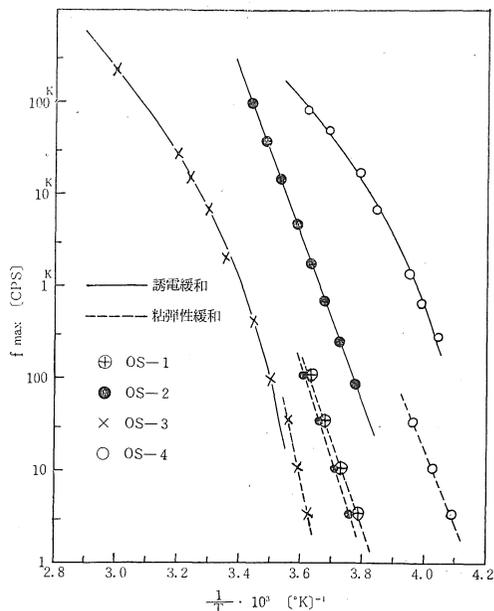


図9. ポリウレタンの $f_{max} - \frac{1}{T}$ 特性

表7 誘電と粘弾性緩和の活性化エネルギー

試料	緩和の種類	誘電緩和		粘弾性緩和	
		Kcal/mol		Kcal/mol	
OS-1	—	—		43.0	
OS-2	—	43.2		42.0	
OS-3	—	67.4		65.0	
OS-4	—	31.7		31.7	

活性化エネルギーの値は誘電緩和と粘弾性緩和ともよく一致しており、両緩和の分子運動は同一のものであることがわかる。さらに各試料の緩和は主鎖の運動に起因するものと考えられる。OS-1とOS-2のくり返し単位は大体同じで、分子構造上からも大きな差異はないものである。OS-4は分子構造から運動単位は他に比べてかなり短いものである。しかしOS-3の大きな活性化エネルギーは分子構造のみでは説明がつかない。

3.5 伝導特性

イオンを荷電担体とする伝導機構についてその導電率 σ と絶対温度 T との間には、低電界の場合につきの式が成立する。

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta E^*}{RT} \right\} \quad (3)$$

ここで ΔE^* は伝導過程の見かけの活性化エネルギーであって、その値は $\log \sigma - \frac{1}{T}$ 曲線の傾きを m とすると、

$$\Delta E^* = 2.303 Rm \quad (4)$$

で与えられる。図10に導電率の温度特性を示す。各試料

の導電率は傾きの異なる二本の直線で近似され、この屈折点の温度を表8に示す。一般にはこの屈折点は二次転移温度によく対応することが多くのポリマーについて認められており、この点を境にして伝導機構が異なることが指摘されている。しかし、本研究の試料では表6の結果から推測される二次転移点は少くともこの屈折点から40°C以上低温側にあるものと考えられる。したがって、この場合、主鎖の分子運動によりさらに高温部における分子の熱的挙動の特異性を考慮する必要がある。たとえば、擬似架橋の熱的切断および結晶領域の微細な構造変化による影響などが考えられるが、明確な根拠はなくて推察の域を出るものではない。

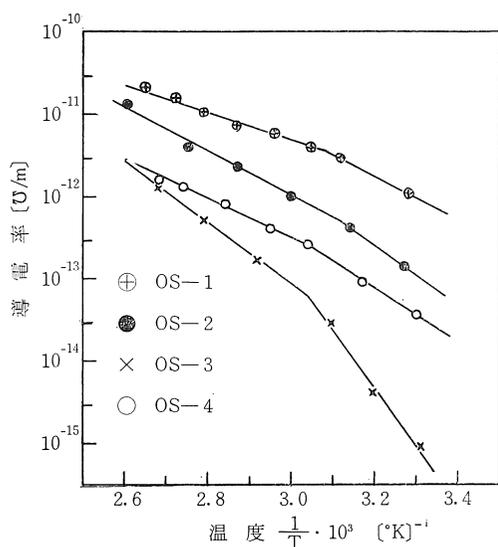


図10. 導電率の温度特性

表8にはさらに30°Cにおける導電率を示す。常温域での各試料間の導電率の差(3ケタ)は高温域のそれ(1ケタ)に比べて大きい。

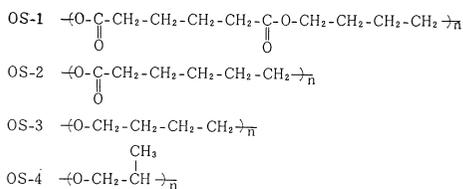
ポリエステル系試料の導電率がポリエーテル系試料に比べて小さいことが認められるが、これは分子構造の差異によるものと考えられる。最後に参考までに屈折点の上下での活性化エネルギー ΔH_H^* と ΔH_L^* を表8に挙げておく。

表8 導電性に関する諸定数

試料	屈折点温度	ΔH_H^*	ΔH_L^*
os-1	52°C	1.0×10^{-12}	$7.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$ / $11.8 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$
os-2	48	1.4×10^{-13}	10.4 / 15.6
os-3	52	1.0×10^{-15}	16.2 / 32.4
os-4	55	3.6×10^{-14}	10.9 / 14.6

4. まとめ

本実験に用いたポリウレタン試料の、主分散に寄与する主鎖の繰返し単位は夫々つぎの通りである。



これらソフトセグメント構造(ウレタン結合部分の構造は4試料とも同一のジイソシアナートを用いたため同一と見なす)を異にするポリウレタンエラストマーに対して、力学緩和と誘電緩和特性をしらべた結果、次のことがわかった。

1. 誘電緩和と力学緩和の間には、緩和を生ずる温度において多少のずれはあるが、順序は一致すること。活性化エネルギーが誤差範囲内で等大であることなどから、一応の対応付けが可能である。

2. 応力緩和の緩和時間と活性化エネルギーとから、OS-1, OS-2 試料のように主鎖にエステル結合を有するものは、OS-3, OS-4に見られるようなエーテル結合を有するものにくらべて、網目の安定性がよく、従って高温特性がすぐれている。

3. 導電性ではOS-1, OS-2のポリエステルグリコール使用のものは、OS-3, OS-4のポリエーテルグリコール使用のものにくらべて導電性に富み、電気絶縁性は不良である。

5. あとがき

本研究はここ数年来高分子物性に関して、応用化学科高分子化学研究室と電気工学科電気材料研究室とで材料研究グループを作り、ゼミナールを開いてきたが、その中、両者間で比較的共通に興味あるテーマとして本研究を取り上げてきたものである。尚本研究を進めるに当たって協力を頂いた東洋ゴム工業株式会社に対し深謝する次第です。

(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)

参考文献

- (1) D. H. Reed, Anal. Chem., **35**, 571 (1963).
- (2) I. M. Kolthott, Volumetric Analysis, vol. III. chap. IX Interscience, New York (1957).
- (3) H. C. Beacell, J. Polym. Sci., A-1, **7**, 2021 (1969).