

ポ リ ウ レ タ ン の 改 質

第3報 酢酸ビニルの添加による応力緩和と誘電緩和挙動について

岡 本 弘^{*2}・稲 垣 慎 二^{*2}・小 嶋 憲 三^{*3}
前 田 昭 徳^{*3}・山 田 英 介^{*2}

Modification of Polyurethane

III. Stress and Dielectric Relaxation Behavior by the Addition of Vinyl Acetate for One-shot Reaction System

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

アミン-エポキシ共触媒系で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法でポリウレタンを合成する際に酢酸ビニル VA_c を添加してポリウレタンの改質を行った, VA_c添加試料の応力緩和時間は増大し, ポリウレタンの欠点である熱的特性が大巾に改良された. この系においては VA_c 添加量が8重量%のところに最適量が存在する.

これに対応する結果が誘電緩和の実験からも認められ, 添加量とともに増加する.
これらのことは VA_c が一次結合で架橋系に寄与しているためと考えられる.

1. 緒 言

ポリウレタンの改質に関する研究第2報において, 各種のビニルモノマーを1段階でポリウレタン中に添加すると添加したビニルモノマーは一次結合的にポリウレタン系中にポリマーとなって導入されることを認めた.

本研究においては, 酢酸ビニルを種々の濃度でポリウレタン重合系中に添加した場合にどのような物性をもったものが得られるかを, 力学緩和と誘電緩和現象からしらべた.

2. 実 験

酢酸ビニル (以下 VA_c と略記) は常法の手段で精製したものを用いた. 試料の合成は前報と同じ方法で, また, 力学物性ならびに電気物性の測定は別報 (エラストマーの物性に関する研究第1報) に記載の方法で行った.

3. 結果および考察

3.1. 応力緩和

ワンショット系に VA_c をポリプロピレングリコール (PPG) に対して3~10重量%で添加した応力緩和曲線を図1~図3に, また, その応力緩和時間を表1に示す.

表1 各温度におけるVA_c添加量と緩和時間

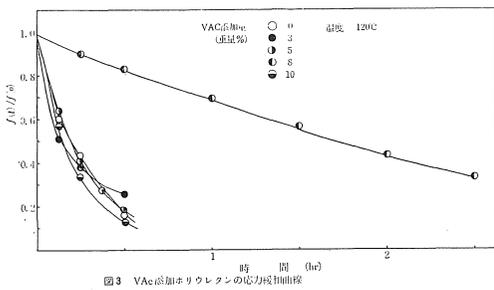
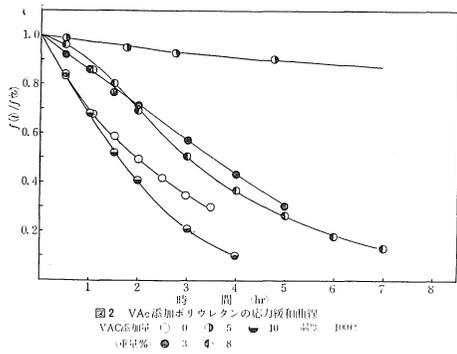
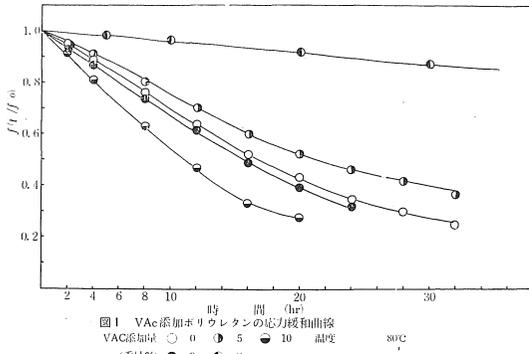
VA _c 添加量	測定温度		
	80℃	100℃	120℃
0 %	時間分 22 50	時間分 2 50	時間分 17
3	21 25	4 27	15
5	32 30	4 00	18
8	158 00	38 00	2 20
10	12 30	2 05	14

¹*本報を〔合成ゴムの改質に関する研究 (第3報)〕とする.

本研究は材料研究グループで行った.

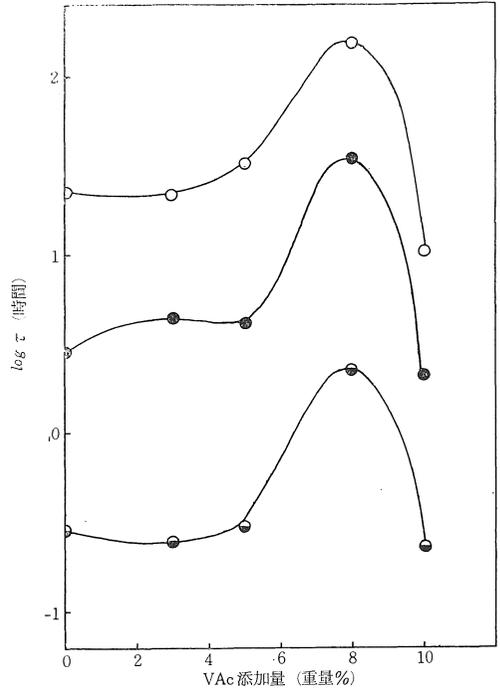
²*2応用化学教室

³*3電気工学教室



VAc 添加量と応力緩和時間 τ をプロットすると図4のようになり、いずれの温度でもVAc 添加量が8%の所にて τ 値のピークが生じる。

τ 値にピークが生じる原因としては、VAcがポリウレタンの生成過程において架橋的に系中に入り、しかもそれが熱的に安定な一次結合で結ばれているためと考えられる。添加量が8%を越えた場合に値が低下するのは、触媒量、その他の配合的因子に基づくものと考えられ、さらに適正配合を検討する必要がある。この配合系においては8%以上のVAcの添加は無意味で架橋形態への寄与はないと思われる。



3.2. 誘電の性質

図5に10KCPSにおける誘電損率 ϵ'' の温度分散を示す。未変性ポリウレタンの吸収位置は約47°Cにあり、VAcの添加量が増加するに伴って吸収位置は高温側に移行する。

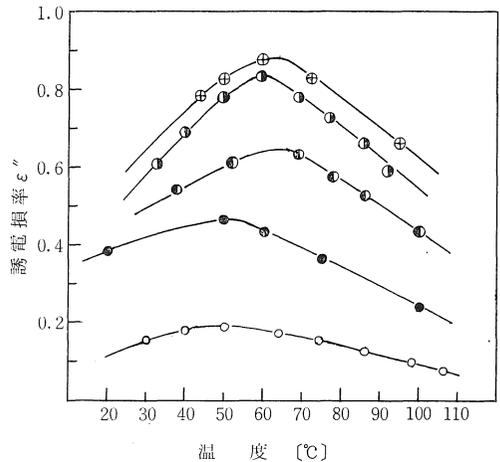


図5 10KCPSにおける ϵ'' の温度特性

VAc添加量 (重量%)
○ 0 ⊕ 8
● 3 ⊖ 10
● 5

また、ピークの大きさはVAc 添加量とともに増大する

が、10wt%のものでは逆に減少している。図6、図7はこの吸収の周波数スペクトルの一例で未変成ポリウレタンとVAc5wt%のものを示す。ピークは時間と温度に依存している、この吸収が緩和現象に基づくものであることを示している。

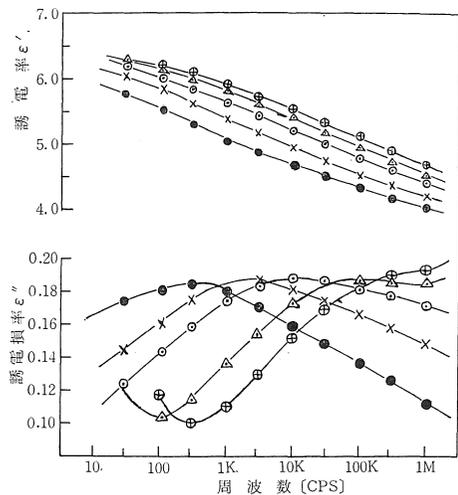


図6 未変成ポリウレタンのε', ε''の周波数特性

● 30°C ○ 50°C ⊕ 74°C
 × 40°C △ 64°C

図6の吸収曲線(ε'')における高温、低周波数側の立ち上がりは明らかに伝導損失によるものであり、VAc量の増加に伴って大きくなる傾向が認められる。

吸収曲線のピーク位置(fmax)を温度(1/T)に対してプロットした Transition mapを図8に示した。

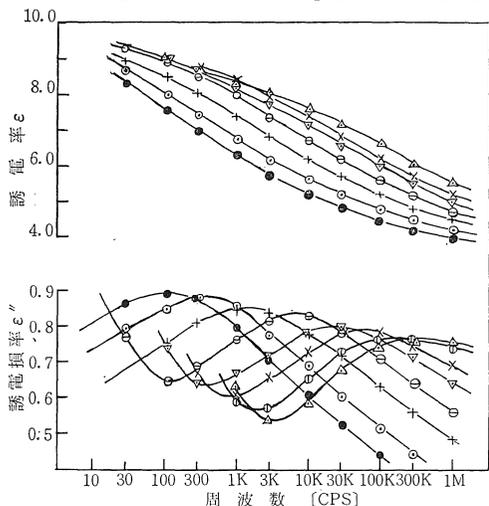


図7 VAc 5重量%添加ポリウレタンのε', ε''の周波数特性

● 33.0°C ○ 59.5°C ⊥ 85.8°C
 ⊙ 39.5°C ▽ 69.0°C △ 92.0°C
 ⊕ 49.5°C × 77.0°C

各試料共測定温度範囲内では直線とみなすことができる。緩和過程の見かけ上の活性化エネルギーΔH*はこの

直線の傾きから計算され、VAc量の増加に伴って一様に大きくなっている。

同じような傾向が活性化エントロピーΔS*にも認められる。ΔS*は温度に依存するので70°Cの値を比較すると約50~60 (e.U)の間でVAc量に比較して増大している。ただしΔH*とΔS*は、次式から計算したものである。(4)

$$\Delta H^* = 2.303Rm - RT \quad (1)$$

$$\Delta S^* = 2.303R (\log 2\pi f_{max} - \log \frac{hT}{h} + \frac{m}{T}) - R \quad (2)$$

ここでmは図8の $\log f_{max} - \frac{1}{T}$ 曲線の勾配、Rは気体定数、Tは絶対温度、hおよびkはプランク定数とボルツマン定数である。(1)式中の右辺第2項のRTは約0.6kcal/mol程度であるので省略して考えた。図9にΔH*とΔS*のVAc添加量依存性を示した。

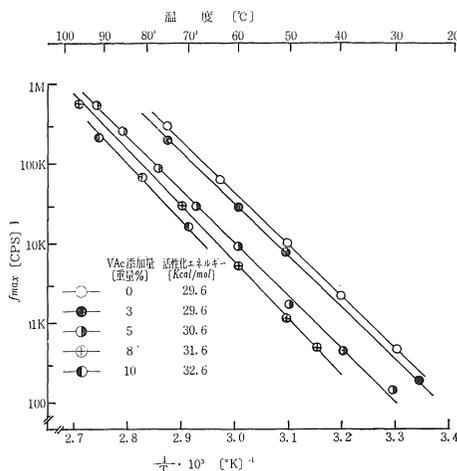


図8 VAc添加ポリウレタンのfmax-1/T特性

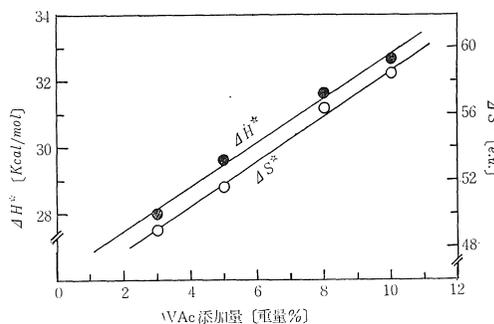


図9 VAc添加によるΔH*, ΔS*の変化

次に誘電吸収強度Δε'は単位体積中の極性基数Nと永双極子能率μ等に関係づけられ、吸収形ポリマーではΔε'はNgμ²/Tに比例することが知られている。分子間相互作用係数gおよびμが不変であればΔε'は極性基濃度Nの直接の目安となる。図10にΔε'と温度の関係

を示した。

ただし $\Delta\epsilon'$ は cole-cole プロットから求めた。

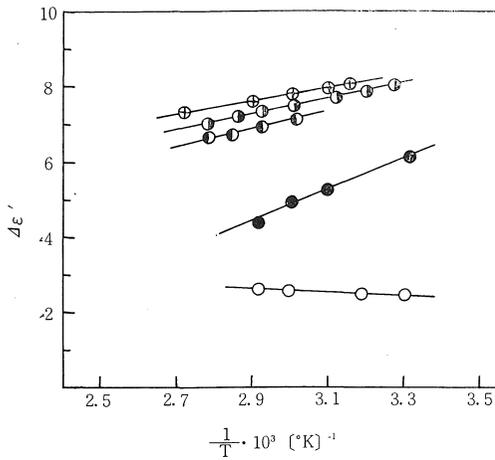


図10 ポリウレタンのVAc添加による $\Delta\epsilon'$ の温度特性



図10に示されるように $\Delta\epsilon'$ は $\frac{1}{T}$ に対し直線関係を保ち $Ng\mu^2$ が温度依存性のないことがわかる。70°Cにおける $\Delta\epsilon'$ の VAc 量との関係を図11に示す。

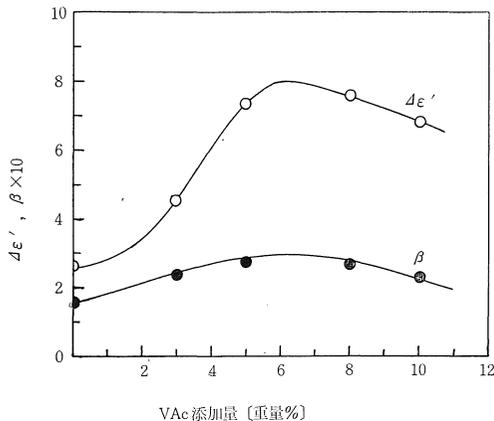


図11 VAc添加による $\Delta\epsilon'$ と β の変化
($T=70^\circ\text{C}$)

また図11には緩和時間の広がりを示す β も併記してある。 $\Delta\epsilon'$ および β 共VAc量に対してピークを持つ曲線となっている。そのピークを与えるVAc量は約6重量%である。

以上の実験結果から、 ΔH^* がVAc量の増加に伴って大きくなることはVAcが架橋剤となって網目構造を形成するために分子回転に対する束縛が大きくなると解釈される。さらにまたこのために平均緩和時間で ($=\frac{1}{2\pi f_{max}}$) がVAc量の増加につれて長くなる結果

をもたらしている。しかしこの架橋効果は図11に見られるようにVAcが6重量%以下では分子運動を阻止する程強いものではなく擬似架橋と考えた方が適当であろう。VAc6重量%以上では一次結合により網目構造が形成されるため可動な極性基濃度が減少し $\Delta\epsilon'$ に山が現われ、更に、網目構造の進展に伴い緩和時間の分布が大きくなるものと推測される。

4 まとめ

以上の実験からつぎのようなことが明らかになった。

1) ポリウレタン反応系中にVAcモノマーを添加することによって応力緩和時間が増大し、ポリウレタンの欠点とされている熱的特性が大巾に改良されることを認めた。この系においてはVAc添加量が8重量%のところに最適量が存在する。

2) これに対応する事実が誘電緩和の実験からも認められた。

誘電緩和過程の見かけの活性化エネルギーは添加量とともに増加する傾向がある。

3) これらのことはVAcが単にホモポリマーとして存在するのではなく、一次結合で架橋系に寄与しているためと考えられる。

(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。)

文 献

- 岡本弘, 稲垣慎二, 尾之内千夫, 山田英介
愛知工大研報 7, 93 (1972).
- 高分子学編, 単量体合成法, 共立出版 (1961).
- 岡本弘, 稲垣慎二, 小嶋憲三, 前田昭徳,
深田和男, 沼田吉彦,
愛知工大研報 7, 85 (1972).
- 斎藤省吾, 中島達二,
電気試験所彙報, 23, 180 (1959).