PTMG/PPG 系ポリウレタンエラストマー の構造と引張物性 —ブレンド物と共重合体の比較—

山田 英介・稲垣 慎二

STRUCTURES AND TENSILE PROPERTIES OF PTMG/PPG-POLYURETHANE ELASTOMERS —THE COMPARISON OF TPU BLENDS AND CO-TPUS—

Eisuke YAMADA and Shinji INAGAKI (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-0392, Japan)

Polyurethane elastomers (TPUs) were synthesized by reacting NCO-terminated poly (oxy-tetramethylene) glycol (PTMG; 2000) or Poly (oxypropylene) glycol (PPG; 2000) with ethylene glycol (EG) as a chain extender, and then TPU blends were prepared to mix with PTMG-TPU and PPG-TPU. On the other hand, co-polyurethane elastomers were synthesized by reacting NCO-terminated prepolymer consisted of PTMG and PPG with EG.

Physical properties of TPU blends and co-TPU were studied by the measurements of thermal analysis (DSC), dynamic viscoelastic analysis and tensile properties at various conditions. The relationship between structures and tensile properties of TPUs were investigated on the basis of the results of them. Tensile properties of blends failed for lower compatibility of PTMG-TPU and PPG-TPU. On the other hand, tensile properties of co-TPU at higher temperature were improved by the incorporation of a little amount of PPG to the soft segment of TPU. As the results of DSC and dynamic viscoelastic analysis, it was found that the incorporation of PPG contributed to the enhancement of tensile properties through its improving effect on the mobility of chain molecule in soft segment.

(Received on October 15, 1998)

Key Word : Thermoplastic polyurethane elastomer, Polyurethane blends, Co-polyurethanes, Tensile properties, Thermal analysis, Dynamic viscoelastic analysis,

1. 緒 言

熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)は、主鎖中にソフトセグメントとハードセグメントを交互にもつマルチブロック共重合体であり、それらがそれぞれ凝集しドメインを形成し、非常に優れたゴム状弾性や諸物性を示す。力学物性等は各相を構成する成分の分子構造や分子量に依存す

る。これらについては、ソフトおよびハードセグメントとして用いるマクログリコールやジイソシアナートの構造や分子量を変えた研究あるいは改質目的で共重合する研究が多い^{1,2,3)}。

ソフトセグメントとしてのマクログリコールに着目すると、結晶化や分子間相互作用が生じるタイプと側鎖などの立体障害によってそれが生じないタイプとがあり、力学物性は特にこの影響を大

きく受ける。これらを、系統的にブレンドや共重合させ、諸物性と構造の関係をとり扱った例は少ない。ここでは、ソフトセグメントとして汎用の同じエーテル系グリコールであり、伸長時に配向が強く生じるポリ(オキシテトラメチレン)グリコールと側鎖のメチル基によって配向を生じないポリ(オキシプロピレン)グリコールの2種類のマクログリコールを用いて、共重合およびブレンドによって種々の構造のTPUを合成し、その分子構造の違いによる相構造の変化と引張物性の関係を検討した。また、応力-ひずみ曲線を温度を変えて測定し破壊挙動も検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

2官能性マクログリコールとして数平均分子量2000のポリ(オキシテトラメチレン)グリコール(PTMG)およびポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)と、ハードセグメントとしての4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)および鎖延長剤のエチレングリコール(EG)は、市販品をそれぞれ減圧下で脱水して用いた。溶媒のテトラヒドロフラン(THF)は常法により脱水後、蒸留して用いた。

2.2 TPUの調製

TPUはFig. 1に示すプレポリマー法によって二段で合成した。まず、ブレンド系に用いるPTMG又はPPG単独のTPUは、乾燥窒素を満たした反応容器に所定量のPTMG又はPPGを入れ、マクログリコールに対して2倍モルのMDIを80℃で反応させてプレポリマーを調製し、続いて鎖延長剤のEGをNCO/OH=1で添加し、80℃で重合した。このとき、粘度の調節のためTHFで希釈した。これらの単独TPUを所定のブレンド比(ポリオールモル比)でブレンドし、THF溶液からテフロンシート上にキャストしてフィルムを得た。一方、PTMG/PPG共重合系のco-TPUは、所定量のPTMGとPPGを混合した後、単独系と同じ条件でMDIと反応させ、続いてEGと反応させて調製した。物性測定用の試料としては、PTMG-TPUとPPG-TPUとをブレンド比8/2, 5/5および2/8で溶液混合して得たブレンド物および同じ比率で共重合したco-TPUのキャストフィルムから熱板プレスで2 mm厚のシート状にしたものから切り

Fig. 1 Materials and flow chart of synthesis of TPU

出した。

2.3 物 性

分子量は展開溶媒に THF を用いてゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)で測定し、標準ポリスチレン換算で求めた。

示差走査熱量測定(DSC)は、示差走査熱量計(リガク電気社製 Thermo plus DCS 8230)を用い、温度範囲-150~200℃、昇温速度10℃/min., 空気中で行った。

動的粘弾性測定は、直読式動的粘弾性測定機(オリエンテック社製 RHEOVIBRON DDV-II形)を用い、-150~50℃の温度範囲、昇温速度2℃/min., 周波数11 Hzの条件で行った。

引張試験は、テンシロン(オリエンテック社製 RTA-100)を用い、測定温度-10~80℃の範囲、引張速度100 mm/min.で行った。試料は2 mm厚シートからダンベル状3号形試料片に打ち抜き作成した。

3. 結果と考察

Table 1に共重合比、ブレンド比、プレポリマーとTPUの分子量およびDSCから得られたT_gを示す。得られたTPUはPS換算数平均分子量が4万~7万程度の無色半透明であった。TPUブレンド物は、溶液状態でブレンドしたにもかか

Table 1 Molar Ratio, Blend Ratio and Molecular Weight of Prepolymers and TPUs

Abbreviations	Molar ratio	Blend ratio	$\overline{Mn}_1$	$\overline{Mn}_2$	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	T _g (°C)	
	MDI/PTMG/PPG	T10/P10	prepolymer	TPU		PTMG	PPG
T10	2/1/0	10/0	2600	56000	1.36	-72.3	—
T8-B-P2	—	8/2	—	—	—	-71.0	-51.1
T5-B-P5	—	5/5	—	—	—	-73.4	-49.4
T2-B-P8	—	2/8	—	—	—	-70.9	-52.6
T8-C-P2	2/0.8/0.2	—	2200	72000	1.29	-69.7	—
T5-C-P5	2/0.5/0.5	—	2500	52000	1.48	-64.3	—
T2-C-P8	2/0.2/0.8	—	2300	45000	1.57	-54.2	—
P10	2/0/1	0/10	2200	57000	1.38	—	-49.7

T ; Poly(oxytetramethylene) glycol, P ; Poly(oxypropylene) glycol

B ; TPU blend, C ; co-TPU

$\overline{Mn}_1$; Quantitative analysis of terminal NCO-group

$\overline{Mn}_2$; GPC

Fig. 2 Relationship between modulus of TPUs and PTMG/PPG ratio

--- ● M100 % of TPU blend
— ○ M200 % of TPU blend
--- ○ M100 % of co-TPU
— ○ M200 % of co-TPU

わらず、かなり相溶性が悪く、T5-B-P5では部分的にそれぞれが分離した状態が見られたがそのまま使用した。

3.1 引張物性

Fig. 2および3に、20°Cにおけるブレンド系および共重合系の引張物性とPTMG/PPG比との関係を示す。Fig. 2の初期モジュラスは、PPG量が増加するとどちらもT10の値から急激に低下する。ブレンド系ではT8-B-P2で一気に落

Fig. 3 Relationship between tensile properties at break of TPUs and PTMG/PPG ratio

Temperature : 20 °C Crosshead speed : 100mm/min
● TPU blend ○ co-TPU

ち込み、T5-B-P5で少し増加しその後P10の値に近づくが、共重合系の低下は緩やかであり、T5-C-P5以後も徐々に低下する傾向がある。Fig. 3に示した破断時の物性においては、引張強さ(T_B)はブレンド系では初期モジュラスと同じ傾向であるが、共重合系ではT8-C-P2までT10と同等であり、それ以後はブレンド系の値

Fig. 4 Relationship between modulus of TPU blends and temperatures

Crosshead speed : 100 mm/min

● T10 ○ T8-B-P2 ⊕ T5-B-P5
 ○ T2-B-P8 ○ P10
 M100 — M200

Fig. 5 Relationship between modulus of co-TPUs and temperatures

Crosshead speed : 100 mm/min

● T10 ○ T8-C-P2 ⊕ T5-C-P5
 ○ T2-C-P8 ○ P10
 M100 — M200

Fig. 6 Relationship between tensile properties at break of TPU blends and temperatures

● T10 ○ T8-B-P2 ⊕ T5-B-P5
 ○ T2-B-P8 ○ P10
 Crosshead speed : 100mm/min

Fig. 7 Relationship between tensile properties at break of co-TPUs and temperatures

● T10 ○ T8-C-P2 ⊕ T5-C-P5
 ○ T2-C-P8 ○ P10
 Crosshead speed : 100mm/min

にかなり近づいた。一方、破断時の伸張比($\alpha_B - 1$)については、ブレンド系が柔らかなPPG-

TPU の少量ブレンド (T 8-B-P 2) で少し軟化し、大きくなる程度であり変化がないのに対して、共重合系は PTMG の配向が PPG によって阻害されるため、可塑化状態となり T 5-C-P 5 で T_B が大きく低下し、伸びが最大値となる傾向を示した。これらの挙動はそれぞれ TPU の相溶性の影響を受けていると考えられる。

Fig. 4 および 5 に、ブレンド系および共重合系の初期モジュラスと測定温度の関係を示す。いずれの系もモジュラスは温度とともに減少するが、Fig. 4 に示したブレンド系では、T 8-B-P 2 および T 5-B-P 5 に見られるように PTMG-TPU の T_m (約 15°C) 以下の温度では、モジュラスの値が非常に大きくなり、マトリクスである PTMG-TPU の性質を大きく反映していると考えられる。T 5-B-P 5 を越え PPG-TPU がマトリクスとなると、温度とともに直線的に低下し、常温以上ではブレンド物のモジュラスはかなり小さくなった。一方、Fig. 5 に示した共重合系では、温度の対する傾向はほぼ同様であるが、低温側での急激な立ち上がりが見られ、低温側における PTMG の結晶化を PPG が阻害し、温度とともに直線的に低下する傾向となった。ここで T 8-C-P 2 の挙動は特徴的であり、200% 伸張時には T 10 の傾向にかなり類似するが、100% 伸張時ではあまり温度の影響を受けず高温側では T 10 よりも値が大きくなり、分子鎖のモビリティが向上していると思われる。

Fig. 6 および 7 に破断ひずみおよび強度と温度の関係を示す。 T_B は、Fig. 6 に示すブレンド系において、 T_B が温度とともに大きく減少し、PPG-TPU の低ブレンド系から低い値となったが、T 8-B-P 2 では PTMG-TPU と同様に高伸張時の伸びきり効果が多少見られる。一方、Fig. 7 に示す共重合系では、それらのモル比に依存し、T 8-C-P 2 および T 2-C-P 8 ではそれぞれの単独 TPU に近い値となり、T 5-C-P 5 でその中間の値を示し、モジュラスと同様に高温側では T 8-C-P 2 で T 10 よりも大きくなった。また、T 5-C-P 5 においても値は低い伸びきり効果が見られた。

α_B-1 の傾向は、測定温度の上昇とともに大きくなり、ある温度で最大値を示し、急激に低下する。最大値を示す温度を T_{max} と呼び、これまでの加硫ゴムの研究から、 T_{max} の前後で破壊

Fig. 8 DSC thermograms of TPU blends and co-TPUs

機構が弾性破壊から塑性破壊に変化する点であることを報告した⁴⁾。 T_{max} は、どちらの系も PPG 比が大きくなると低下する。 α_B-1 はブレンド系において T 5-B-P 5 で最小となりブレンド量との傾向が認め難いに対して、共重合系では PPG 比とともに増加した。これらのことより引張物性においては、PPG の二割程度までの共重合は有利に働き、低温特性が改良でき、特に高温下での物性が向上することを認めた。

3.2 TPU の相構造

DSC サーマグラムを Fig. 8 に示す。PPG-TPU (P 10) には、ガラス転移点 (T_g) に基因する吸熱側へのベースラインのシフトが -50°C 付近に、ハードドメインの融解吸熱ピークが 180°C 付近に見られる。また、PTMG-TPU (T 10) には低温側から T_g に基因する吸熱変化が -70°C 付近に、メチレン連鎖の再配列結晶化による発熱ピークが -21°C 付近に、更にその融解吸熱ピーク (T_m) が 16°C 付近に観察される。ブレンド系では、当然のことであるが、用いたそれぞれのマクログリコールのサーマグラムの特徴を示し、ピークの大きさはブレンド比に比例し、それぞれの TPU が分離した二相構造であることが認められた。一方、共重合系では、T 8-C-P 2 においても PTMG の結晶化あるいは融解のピークが認められず、 T_g 温度付近の変化だけが見られ、PPG の結晶化抑制効果が大きいことがわかる。これらの

Fig. 9 Temperature dependence of $\tan\delta$ and storage modulus of TPU blends

T_g 付近の変化は共重合比に依存し一相構造であると考えられる。

Fig. 9 および 10 にブレンド系および共重合系の動的粘弾性測定の結果をそれぞれ示す。Fig. 9 のブレンド系は、試料の状態に影響されあまりきれいな分散曲線が得られていないが、貯蔵弾性率 (E') の -30°C 付近から低下する傾きが PPG-TPU のブレンド量とともに大きくなり相分離構造を示している。また、損失正接 ($\tan\delta$) の α 分散ピークが、PPG-TPU で -35°C 、PTMG-TPU で -65°C と $0\sim 20^\circ\text{C}$ 付近に見られ、PPG-TPU の T_g および PTMG-TPU の T_g および T_m にそれぞれ相当すると考える。ブレンド物においては PTMG 系に起因するピークはほとんど見られないが、PPG-TPU のピークが PTMG-TPU のブレンドとともに値が減少し、幅がブロードとなり、少しずつ低温側にシフトしており、 E' の結果と合わせて相分離状態にあるといえる。一方、Fig. 10 に示した共重合系では、 E' の減少開始温度が PPG の共重合比とともに高温側に移動し傾きがほとんど変化せず一相構造を示している。また、PTMG 比が多い系ではゴム状態の弾性率の増加が見られるが、これは再配列結晶化によるものと考えられ、PPG の導入により大きく低下するが T5-C-P5 においても観察でき、

Fig. 10 Temperature dependence of $\tan\delta$ and storage modulus of co-TPUs

DSC の結果では確認されなかった PTMG 残基の再配列結晶化が起こっていることが認められた。一方、 $\tan\delta$ の α 分散ピークは、DSC の結果と同様にピーク位置および高さが共重合比に対して依存性が見られ、一相構造のように見えるが貯蔵弾性率の T_m 付近の挙動から、PTMG 比が大きい領域では共重合体においても PTMG 相が存在すると考えられる。これらの結果から、PTMG は自己凝集性が強く結晶化しやすいが、少量の PPG の共重合によって、その結晶化が阻害されソフトセグメント分子鎖のモビリティが増加し、初期モジュラスが低下し、伸びが大きくなる。一方、ソフトドメイン中の PTMG 相の結晶化は阻害されるが、高伸張下において相の凝集が起こり配向効果を示し、破断時の物性が保持できるものと推察できる。

4. 結 論

ソフトセグメントとして伸長配向による伸びきり効果が期待できる PTMG およびその効果がない PPG を用いて、それぞれを単独で調製した PTMG-TPU と PPG-TPU とのブレンド物および両者を共重合した TPU を調製した。これらの引張物性、DSC および動的粘弾性の測定結果をまとめると次のようになる。

1) ブレンド系では、T 10 に P 10 を少量 (8/2) 混合すると引張物性は急激に低下する。低温下における PTMG の結晶化によるモジュラスの増加がブレンド比 5/5 まで見られる。共重合系においては、常温の初期モジュラスが PPG の導入によって低下し、低温下での結晶化が阻害され低温特性が向上した。T 8-C-P 2 では低いモジュラスにもかかわらず、引張強さは高い値を示し、伸びきり効果が見られる。また、高温下での引張物性は T 10 よりも向上した。破断伸びは PPG の導入とともに増加する。

2) DSC および動的粘弾性ともに、ブレンド系は相分離構造を示した。しかし、共重合系では DSC の結果は PTMG の結晶融解が見られず一相構造のようであるが、動的粘弾性では $\tan\delta$ の α 分散は DSC 同様に共重合比に依存したが、 0°C 付近の E' の増加が T 5-C-P 5 まで見られ、 $\tan\delta$ も相当する温度に非常に小さいがピークや

ショルダーが見られ PTMG 相が存在する考えられる。

3) PPG を少量共重合すると、PTMG の結晶化が抑制されソフトセグメントのモビリティが増加し、初期モジュラスが低下し伸びが大きくなるが、高伸長下においては PTMG の微細な相が凝集、配向し伸びきり効果を示し、引張強さが保持できるものと推察される。

参 考 文 献

- 1) Ogawa, K., Kunii, N., Kobayashi, M., Nishimura, H., Doi, T.: *J. Elast. Plast.*, **17**, 281 (1985)
- 2) Pwrovic, Z. S., Ferguson, J.: *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695 (1991)
- 3) Furukawa, M.: *Die Ang. Makromol. Chem.*, **252**, 33 (1997)
- 4) Furukawa, J., Yamada, E.: *J. Appl. Polym. Sci., Symp.*, **50**, 295 (1992)

*

*

*

*

*