モデルポリウレタン網目におよぼす
網目の不完全性の影響平岡 教子^{*1}・逢坂 朋子^{*2}・横山哲夫^{*3}The Effect of the Imperfections of Network on the Properties of Model
Polyurethane Networks

Kyoko HIRAOKA ^{*1}, Tomoko AISAOKA ^{*2}, and Tetsuo YOKOYAMA ^{*3}, (^{*1} Faculty of Environmental Studies, Nagasaki University, 1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan, ^{*2} Hitachi Zosen Information Systems Co., Ltd., 7-37-10 Nishikamata, Ota-ku, Tokyo 144-8601, Japan, ^{*3} Tamaki Women's Junior College, 1-33 Kazagashira-machi, Nagasaki 850-0803, Japan)

The effects of the network imperfections such as dangling chains or abnormally long network chains on the properties of model polyurethane networks were studied. NCO-terminated prepolymer prepared from poly (oxypropylene) glycol with molecular weight 1,000 and 2,4-tolylene diisocyanate were end-linked with trimethylolpropane (TMP). The R-values, the molar ratio of OH group of TMP to NCO group of prepolymer, were varied in wide range. It is expected that dangling chains will form for $R < 1$ and long network chains for $R > 1$. Sol fraction and network chain densities were determined. Sol-free specimens were obtained by careful drying of those attained equilibrium swelling. Glass transition temperature, stress relaxation, dynamic mechanical property, and energy loss in repeated stretching were measured for both the sol-containing and sol-free specimens. The results are as follows. The values of effective network chain density agreed with those calculated from the consideration of network formation for $R < 1$ region, but exceeded for $R > 1$ region. Though the values of properties are related well with the network chain density, the data lie on different plots for $R < 1$ and $R > 1$ region. The results were discussed on the basis of network imperfections.

(Received on December 12, 2005)

(Accepted on February 14, 2006)

Key Words : Polyurethane, Network, Imperfection, Dangling chain, Energy loss

1. 緒 言

通常、ポリウレタンは、プレポリマー法においても、ワンショット法においても、架橋剤の適切な配合によって、またイソシアナート基過剰の配合でも網目内の反応性部位へのイソシアナート基の付加によって、完全網目構造に近い網目が得られる。しかし、架橋剤の配合比の変化は、網目へ一端でのみ連結する末端鎖(ダングリング鎖、片末端鎖)や、鎖の両端が同一の架橋点に連結したループや、架橋剤が網目鎖の連結延長にとどまることによる異常に長い網目鎖の生起など、網目の不完全性をもたらす。また、網目に組み込まれなかったゾルも生じる。さらに、ループのためにからみ合いが生じると、有効でなかった架橋が有効になることも起る。このような効果のため、弾性率に寄与する有効な網目鎖の数は、架橋密度に相当する網目鎖の数

に必ずしも対応しない。こうして架橋剤の配合割合の変化は網目構造および生成物の物性に関係するが、この影響については公表された研究は乏しく、まとまったものとしてはわずかに Oberth¹⁾ の報告があるのみである。しかし Oberth の試料は、既知量のモノイソシアナートやモノアルコールの添加により末端鎖を導入したものであり、結果は直ちに通常のポリウレタンの合成の状況に適用はできない。

ポリウレタンの合成においては、工業的には厳密な品質管理がなされている。しかし、原料の純度の変動や、なんらかの原因でもって配合のモルバランスが若干くずれることもありうるであろう。また、物性コントロールのため基本配合を保ちつつモルバランスを意図的に変化させることもあるであろう。そのような場合における物性が受ける影響については、経験的知識の蓄積があることは想像に難くないが、系統的な解明については公表されていない。

本報は、上記の観点から、筆者らの従来の研究²⁻⁴⁾ により明らかにした架橋点構造の影響の少ない系であるポリ

^{*1}長崎大学環境科学部 助教授(〒852-8521 長崎市文教町1-14)

^{*2}日立造船情報システム㈱(〒144-8601 東京都大田区西蒲田7-37-10)

^{*3}玉木女子短期大学 学長(〒850-0803 長崎市風頭町1-33)

(オキシプロピレン)グリコール(PPG)網目鎖と1,1,1-トリメチロールプロパン(TMP)架橋剤の組合せを用いて、架橋剤の配合割合の変化がもたらすポリウレタンの不完全網目構造および物性への影響を検討し、ポリウレタンの製造と応用に有用な基礎的知識を得ることを目的とした。

2. 実 験

2.1 ポリウレタンの合成

2.1.1 原料

ポリオールには、PPG(三洋化成(株)製PL-910, PPG-1000と略称,モノオール含有率は重量比で1 %以下)を乾燥して用いた。水酸基価から求めた数平均分子量は890.6であった。ジイソシアナートには、2,4-トリレンジイソシアナート(日本ポリウレタン工業(株)製コロネートT-100, TDIと略称)を、架橋剤としてTMP(東京化成工業(株)製)を市販のまま用いた。過剰イソシアナート基のキャップ剤には、*n*-オクチルアルコール(キシダ化学(株)製)を蒸留により精製して用いた。

2.1.2 試料の合成

プレポリマー法によりポリウレタン試料を合成した。原料の配合比を、 $K = (\text{ジイソシアナートのNCO基モル数}) / (\text{ポリオールのOH基モル数}) = 2$ とし、 $R = (\text{架橋剤のOH基モル数}) / (\text{プレポリマーのNCO基モル数})$ を変化させた。

NCO末端プレポリマーを既報²⁾のように合成し、架橋剤の添加後、流動しうる粘度のうちに、型内キュアおよびアフターキュアを行って、ポリウレタン試料を得た。 $R < 1$ の場合、架橋剤を添加して2～6分後にTable 1に示した量のキャップ剤を加えた。

2.1.3 ゴルを除いたゲルのみの試料の作成

ポリウレタンシートから打ち抜いた、長さ60×幅5×厚さ2 mmの試験片を、蒸留精製したクロロベンゼンに50℃において浸せし、試料重量の追跡により平衡膨潤に到達させた。クロロベンゼンを膨潤溶媒に用いたのは、SP

値がポリウレタンに近く、沸点が高くなく乾燥しやすいためである。その後膨潤した試料を、乾燥による表面や内部の亀裂を防ぐため、50℃で約1ヶ月かけてゆっくりと平衡重量に達するまで減圧乾燥し、ゾルを除いたゲルのみの試料を得て、形状を再測定した。

2.2 膨潤試験

W を膨潤前の試料重量、 W_a を膨潤平衡に達した試料重量、 W_b を膨潤平衡に達した試料の乾燥後の重量として、ゲル分率(g)を $g = (W_b/W) \times 100(\%)$ の式により、膨潤度(q)を式(1)により求めた。

$$q = \left[1 + \frac{(W_a - W_b)d_p}{W_b \times d_s} \right] \times 100(\%) \quad (1)$$

ここで、 d_s は50℃におけるクロロベンゼンの密度($1.065 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$)、 d_p は臭化ナトリウム水溶液を用いた浮沈法により測定した、50℃における試料の密度である。

平衡膨潤の測定結果から、式(2)によって有効網目鎖密度 $[\nu_e/V]_{sw} (\text{mol m}^{-3})$ を算出した。ここで ν_r は膨潤ゲル中のポリマーの体積分率、 V_s はクロロベンゼン溶媒のモル体積($1.0568 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$)、 χ はポリマー-溶媒相互作用定数である。式(2)はFlory-Rehner式⁵⁾において $\nu_r^{1/3} \gg (\nu_r/2)$ の場合成立する近似式⁶⁾であり、本報でも適用できる。

$$\nu_r^{5/3} = \frac{[\nu_e]_{sw} \times V_s}{1/2 - \chi} \quad (2)$$

このとき、ポリウレタン-クロロベンゼン系の χ が不明であったので、ゲル分率が1に近くほぼ完全網目とみなせる $R=1$ の試料について化学量論的に算出した有効網目鎖密度、 $[\nu_e/V]_{calc}$ を基準に算出した $\chi = 0.2245$ の値を用いた。この値は、ポリ(エピクロロヒドリン)-クロロベンゼン系の χ の値⁷⁾の0.24に近く妥当であり、大きな誤差を生じないと思われる。

2.3 ガラス転移温度の測定

示差走査型熱量計DSC210(セイコー電子工業(株)製)を用いて、-150～200℃の温度範囲を昇温速度 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ で走査し、ガラス転移温度(T_g)を測定した。

2.4 応力緩和の測定

島津オートグラフAGS100(島津製作所(株)製)を用いて、以下の条件で応力緩和の測定を行った。試験片：ゾルを含む試料については短冊形(長さ60×幅5×厚さ2mm)、ゲルのみの試料については2.1.3参照、初期標線間距離：20mm、ひずみを印加する引張速度： 500 mm min^{-1} 、印加したひずみ：5%，測定温度：40℃、測定時間：1000s。この条件では、所定のひずみを印加するに要した時間は0.12sである。

2.5 動的粘弾性

レオメトリックファーマーイースト(株)製Rheometrics RSA-

Table 1 The composition and the degree of swelling of model polyurethane networks

Sample	[Octyl alcohol] mol kg ⁻¹	R	$[\nu_e/V]_{calc}$ mol m ⁻³	Gel fraction %	Degree of swelling %
P1TM 0.720	0.436	0.720	0	52.01	1278
P1TM 0.830	0.292	0.830	170.8	80.25	558.1
P1TM 0.920	0.151	0.920	368.6	97.59	346.9
P1TM 1.010	0	1.010	546.5	99.45	254.8
P1TM 1.011	0	1.011	548.4	99.26	257.1
P1TM 1.093	0	1.093	447.2	98.60	279.6
P1TM 1.120	0	1.120	423.5	98.34	268.4
P1TM 1.180	0	1.180	350.4	97.80	283.0
P1TM 1.330	0	1.330	184.1	96.38	330.5
P1TM 1.404	0	1.404	103.6	86.91	402.3
P1TM 1.420	0	1.420	85.3	88.35	415.4
P1TM 1.507	0	1.507	0	72.27	542.3

IIを用いて、以下の条件で動的粘弾性の測定を行った。試験片：ゾルを含む試料については短冊形(長さ40×幅5×厚さ2 mm)、ゲルのみの試料については2.1.3参照、ひずみ：0.1%，周波数：10 Hz、昇温速度：2 °C min⁻¹、温度範囲：-150～200 °C。

2.6 繰返し引張試験

応力緩和の測定と同じ装置で同じサイズの試験片を用いて、以下の条件で繰返し引張試験を行った。初期長：20 mm、引張速度：10 mm min⁻¹、伸張：50および150 %、測定温度：40 °C、サイクル：3回。測定結果より、繰返し引張りの応力—ひずみ関係とエネルギー損失を求めた。

3. 結果と考察

3.1 ポリウレタンの合成

本報では、試料を以下のように略称する。例：P1TM0.830, P1TM1.011G。P1はPPG1000を、TはTDIを、次のMはTMPを、次の数値はR値を、末尾のGはゾルを除いたゲルのみの試料であることを表している。K値は2.000～2.005の範囲にあり、省略した。試料はすべて無色透明ゴム状であった。

3.2 網目生成の化学量論

プレポリマー法によるポリウレタンの合成における網目生成の化学量論を考える。原料ポリオール分子数を ν_0 、ジイソシアナートの反応により生じるプレポリマー分子数を ν とすると、 $\nu = \nu_0 (K - 1)$ である。

網目構造は架橋剤の配合比Rによって制御される。3官能性のトリオール架橋剤の分子数を ν' とすると $\nu' = (2/3)R\nu$ である。NCO基とOH基の反応が化学量論的に進行すると、R=1の等モル関係のとき、添加した3官能性の架橋剤はすべて網目の分岐点となり、完全網目が形成される。R<1のとき鎖端のNCO基が過剰となり、キャップ剤を用いるとキャップされた末端鎖が生じる。R>1のとき、架橋剤のOH基が過剰となり、架橋剤の一部は3官能分岐点として働かず、2官能性の鎖延長剤として働く。OH基が多量に存在すると末端が架橋剤でキャップされた末端鎖も生じることになる。

反応が化学量論的に進行し、かつ分子間反応が終了した後に分子内反応が起ると仮定するフローリ的手法⁸⁾に従えば、1回の分子間反応により分子が連結され分子数は1ずつ減るので、 $\nu + \nu' - 1 \approx \nu + \nu'$ 回の反応によって全分子は連結され、系は一つの分岐状巨大分子となる。以降は分子内反応であり、1回の反応によって閉回路が一つずつ生じ、網目が形成される。一つの閉回路は2本の弾性要素に相当するとして、網目の弾性要素の数 ν_e が求まる。

R = 1の場合、全反応回数は架橋剤のOH基数(プレポリマーのNCO基数)なので、 $3\nu' = 2\nu$ であり、 $\nu_e = 2\nu/3$ となり、末端鎖は生じず、完全網目となる。

R<1の場合、全反応回数は架橋剤のOH基数なので $3\nu' = 2R\nu$ であり、 $\nu_e = 2\nu[(4/3)R - 1]$ となり、 $R \leq 3/4$ で閉回路と弾性要素は生じない。末端鎖 ν_t は過剰NCO基数に相当するので、 $\nu_t = 2\nu(1 - R)$ となる。また、全分子の連結に要する分子間付加反応回数を全反応回数が満たさないとき、連結されずに残る分子が生じる。 $\nu + \nu' - 1 \approx \nu + \nu' > 3\nu'$ の場合であり、 $\nu[1 - (4/3)R] > 0$ であるので、 $R \leq 3/4$ のときゲル分率はゼロで、連結されずに残る分子(ゾル)のみとなる。

R > 1の場合、全反応回数はプレポリマーのNCO基数なので 2ν であり、 $\nu_e = 2\nu[1 - (2/3)R]$ となる。 $R \geq 3/2$ で $\nu_e = 0$ となり網目は生成せず、分岐したゾルののみとなり、TMPを末端にもつ鎖が生じる。 $2/3 > R > 1$ では、閉回路と弾性要素は生じるが、2官能として働く架橋剤分子が生じ、プレポリマー鎖が連結延長された長い網目鎖をもつ網目となる。

化学量論に基づいて求めた有効網目鎖密度 $[\nu_e/V]_{\text{calc}}$ を、Table 1に示す。表には示していないが、ウレタン基濃度、およびエーテル基濃度はほぼ一定で、それぞれ $3.16 \sim 3.36 \times 10^2 \text{ mol m}^{-3}$ 、 $1.11 \sim 1.17 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ の範囲にある。

3.3 ゲル分率

試料のゲル分率をTable 1に示す。3.2の化学量論では、 $3/4 < R < 3/2$ の領域ではゲル分率は1でゾルは生成せず、 $R \leq 3/4$ および $3/2 \leq R$ でゲル分率は0となるはずである。しかし実際には $3/4 < R < 3/2$ の領域でもゾルが生成し、 $R \leq 3/4$ および $3/2 \leq R$ でもゲル分率は0となっていない。

ゾルが生じる原因は、分子間反応に分子内反応が併発し、その結果R<1では、過剰なプレポリマー分子の中で巨大分子に組み込まれないものが生じること、また、試料合成の都合上、かくはん混合できる粘度の限界直前で末端鎖のキャップ剤を添加せざるを得なかったため、網目に組み込まれる前段階でキャップされたものが生じることが考えられる。ゾルの主体は、プレポリマー分子の両端がキャップされたもののほか、3官能性架橋剤の1分子にプレポリマー分子が付加した後キャップされたものも含まれるであろう。また、R>1では、巨大網目に組み込まれなかった過剰な架橋剤分子に加えて、架橋剤分子とプレポリマー分子の付加物が分子内反応の結果NCO基が消失し巨大網目に連結できなかったものなどが考えられる。

3.4 膨潤から求めたゲルの網目鎖密度

膨潤度 q をTable 1に、有効網目鎖密度 $[\nu_e/V]_{\text{sw}}$ をTable 2およびFigure 1に示す。Figure 1には $[\nu_e/V]_{\text{calc}}$ のRによる変化も示している。

図に見られるように、R<1の領域では、 $[\nu_e/V]_{\text{sw}}$ は $[\nu_e/V]_{\text{calc}}$ にほぼ一致している。末端鎖は存在して網目鎖とからみ合い点を形成しても、大変形ないしは高度の膨潤によ

Table 2 The network chain densities and the properties of model polyurethanes networks

Sample	$[\nu_e/V]_{sw}$ mol m ⁻³	$Er(10)$ MPa	Energy loss of repeated stretching			Mooney-Rivlin	
			1st %	2nd %	3rd %	2C ₁ MPa	2C ₂ MPa
P1TM 0.720G	37.32	0.09	46.03	40.55	40.16	0.01	0.04
P1TM 0.830G	148.4	0.46	20.12	11.12	10.22	0.09	0.10
P1TM 0.920G	327.9	1.24	9.66	1.84	1.64	0.41	0.17
P1TM 1.011G	540.0	2.82	13.64	1.80	1.56	0.83	0.35
P1TM 1.010G	548.4	3.03	19.45	2.54	2.17	0.72	0.54
P1TM 1.120G	503.0	2.79	8.54	0.96	0.69	0.81	0.29
P1TM 1.093G	469.7	1.85	11.88	1.81	1.31	0.59	0.34
P1TM 1.180G	460.4	1.70	9.20	1.56	1.29	0.62	0.35
P1TM 1.330G	355.5	1.20	9.52	6.52	6.25	0.32	0.15
P1TM 1.420G	256.2	0.49	25.30	21.01	25.52	0.10	0.08
P1TM 1.404G	242.8	0.58	24.19	18.34	18.86	0.10	0.12
P1TM 1.507G	155.7	0.28	65.32	60.63	60.63	0.00	0.09

Figure 1 Network chain densities R determined from equilibrium swelling measurement and from calculation as a function of the quantity of crosslinking agent. R =(mol of OH group in crosslinking agent TMP)/(mol of NCO group in NCO-terminated prepolymer)

Figure 2 The relation between glass transition temperatures and effective network chain densities.

りからみ合い点から抜け出し、からみ合いは消滅するであろう。また、この領域ではゾル分が比較的多く生成するにもかかわらずゲル分の網目鎖密度が化学量論からの予測に従うことは、ゲル分とゾル分のそれぞれの中での R 値がほぼ等しいことを意味する。巨視的なゲル化にいたる直前では多数のマイクロゲルが生起している、その連結により系全体としてのゲル化が起るが、本研究ではゲル化寸前においてキャップ剤を混合しマイクロゲルのゲル化と停止の反応が併発して起っている、 $[\nu_e/V]_{sw}$ は $[\nu_e/V]_{calc}$ にほぼ一致する結果となったと考えられる。

他方、 $R>1$ の領域では、 $[\nu_e/V]_{sw}$ は $[\nu_e/V]_{calc}$ よりかなり大きな値となる。このことは、両末端が網目に連結する長い網目鎖の存在により、大変形ないしは高度の膨潤によってもからみ合い点から抜け出せない永久的からみ合い点が増えたためと解釈できる。また、所定の配合比に対して、ゾル分中の R 値が大きくゲル分中の R 値が小さくなっている可能性もある。分子間反応に分子内反応も併発することによって、架橋剤分子とプレポリマー分子の付加物のうち、巨大分子に組み込まれないものが生じることがゾル生成の原因であり、このため巨大分子の構造中の R 値が小さくな

り 1 に近づくことが考えられる。

3.5 熱的性質

各試料の T_g を Figure 2 に示す。横軸の値は、ゲルのみの試料については $[\nu_e/V]_{sw}$ であり、ゾルを含む試料についてはゾルによる希釈を考慮して $[\nu_e/V]_{sw} \times g$ をとっている。ゾルを含む試料は、可塑化効果のためゲルのみの試料より若干低い T_g を示している。

T_g の網目密度に対する依存性は一様ではなく、 $R<1$ と $R>1$ とでは別のプロットにのっている。そして $R>1$ では網目密度が低い試料が得られていないため T_g はほぼ一定に見えるが、 $R<1$ では網目密度の低下に伴う T_g の低下は明瞭である。よく知られているように、自由な鎖端は自由体積効果により T_g を低下させる。 $R<1$ では末端鎖の存在による可塑化効果のため T_g が低下したと考えられる。

3.6 応力緩和

応力緩和挙動は R 値(およびゾル分率)によって異なっていた。Figure 3 に、代表例として P1TM0.830, 1.011, 1.420 およびそれらのゲルのみの試料の応力緩和曲線を示す。ゾルがほとんどない P1TM1.011 では、ゾル抽出前の試料と抽出後のゲルのみの試料の値はほぼ一致し、両者と

Figure 3 Relaxation curves of polyurethanes.

も応力緩和は所定のひずみを印加した直後からほとんど平衡値に達した。0.830および1.420の試料では、応力緩和が生じた。図には示していないが、応力緩和はRが1より遠ざかるにつれ、緩和の程度が大きくなった。また、Figure 3にみられるように、ゾルを含む試料は、網目密度の希釈のためゲルのみの試料より応力値は低い。しかし、ゾルを抽出したゲルのみの試料についても、緩和は、R=1.011のときのような短時間で終了は見られず、継続した。このことは、応力緩和がゾルの存在のためだけではなく、網目の不完全性によることを示している。R<1では末端鎖の存在、R>1では架橋剤分子が2官能性として働くことにより生じる長い網目鎖があるため、分子鎖が滑り出してからみ合い点から抜け出せる一時的なからみ合いや、応力によって切断され新たな位置で再配位されうる鎖中のウレタン基同士の水素結合が増えたことなどが原因であろう。

R<1では、 10^3 sでゾルの有無によらず緩和応力はほぼ平衡値に達した。ゲルのみの試料の平衡値はゾルを含む試料の平衡値と一致せず、若干高い値となった。逆にR>1では、 10^3 sでもまだ緩和は続くが、ゲルのみの試料とゾルを含む試料とで緩和応力はほとんど等しくなった。このことからすると、末端鎖の緩和は比較的短時間で終るのに対し、架橋点間の長い網目鎖の緩和は比較的長くかかることが推測される。

ゾルを除いたゲルのみの試料の10秒緩和弾性率 $E_r(10)$ と $[\nu_e/V]_{sw}$ の関係をTable 2に示す。 $E_r(10)$ はR=1のとき最大となり、R値が1から遠ざかるほど減少した。R=1ではゲル分率は1に近く、化学量論的に期待される完全網目に近い構造と考えられ、この結果は当然である。 $E_r(10)$ は $[\nu_e/V]_{sw}$ の減少につれて減少するが、その値はR<1の系列の方がR>1の系列よりわずかに大きい。これは、末端鎖の一時的なからみ合いのためであろう。de Genne^{9, 10)}によれば、末端鎖の分子量が架橋点間の鎖の分子量より大きい場合には、末端鎖の緩和は極めて遅いため弾性率に寄

Figure 4 Dynamic viscoelastic properties of polyurethanes.

与する。本報の場合もこのような状況にあると考えられる。R>1の系列では、長い網目鎖を生じていても、応力緩和測定の場合は変形量が小さいので、大変形において化学架橋点と同様に働いて応力に寄与する、ほどけないからみ合い点の影響は少ないと考えられる。

3.7 動的粘弾性

動的粘弾性測定結果を、P1TM0.830G, 1.011G, 1.420Gを代表例として、Figure 4に示す。図には示していないが、ゾルを含むR<1およびR>1の試料では、ゲルのみの試料に比べて、 E' のゴム状平坦域の値はわずかに小さかった。

R=1.011ではゴム状平坦域はわずかに正の勾配を持ち、 $\tan \delta$ はピークを経て小さな値に低下し、理想的ゴム弾性挙動を示している。R=0.830および1.420では、ゲルのみの試料でも、ゴム状態は長く続くものの温度上昇につれてゆるやかに低下し、 $\tan \delta$ はゆるやかに低下を続け、ゴム状態の網目に緩和機構が並存することがわかる。末端鎖や長い網目鎖のからみ合いの存在が原因と考えられる。

3.8 繰返し引張試験

繰返し引張試験における応力-ひずみ曲線は、Rが1から遠ざかるほど勾配を減じ、弾性の低下を示した。

ゲルのみの試料の、50%伸長の繰返し引張試験の第1, 第2, 第3サイクルにおけるエネルギー損失%を、Table 2に示す。第1サイクルにおけるエネルギー損失は、Rが1から遠ざかるほど大きくなる。また、Rが1のときは、第2, 第3サイクルのエネルギー損失は第1サイクルの値よりずっと小さい値となるが、Rが1から遠ざかると、第2, 第3サイクルにおけるエネルギー損失は第1サイクルでの値よりも低下するものの、依然として大きな値を示す。末端鎖や長い網目鎖のからみ合いの存在が、網目鎖の弾性応答を阻害し、繰返し伸張においてエネルギー損失を継続する原因と思われる。

ゲルのみの試料の、第2サイクルのエネルギー損失が第1サイクルのエネルギー損失に対して低下する割合の $[\nu_e/V]_{sw}$ に対するプロットをFigure 5に示す。R<1の領域はR>1の領域よりエネルギー損失は小さい値となる。一端で網目に連結する末端鎖は、両端が網目に連結する長い

Figure 5 The ratio of the energy loss of 2nd cycle to that of 1st cycle in repeated stretching of polyurethanes.

網目鎖より、繰返し変形により新しい再配置位置に到達しやすことが示唆される。

3.9 Mooney-Rivlin 式の $2C_1$ および $2C_2$ 項

ゾルを除いたゲルのみの試料の、繰返し引張試験の第 1 サイクルの伸張過程について、式(6)の Mooney-Rivlin 式¹¹⁾を適用し、 $2C_1$ 、 $2C_2$ 項を求めた。

$$\sigma = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\alpha} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (6)$$

$2C_1$ 項は古典ゴム弾性論の構造因子 $RT[\nu_e/V]$ に対応する。本来これらの式は平衡収縮力について適用されるべきであるが、 $2C_1$ と $[\nu_e/V]_{sw}$ との間には相関があることが期待される。50 %伸長における $2C_1$ と $[\nu_e/V]_{sw}$ の関係を Table 2 に示す。両者の間にはよい相関が認められる。図は省略するが、応力緩和の場合と同様、 $R < 1$ と $R > 1$ とのプロットは重ならず、 $R < 1$ の方が若干上に位置する。末端鎖による一時的からみ合いのためであろう。

$2C_2$ 項についても Table 2 に示すように $[\nu_e/V]_{sw}$ とよい相関があるが、プロットには $R < 1$ と $R > 1$ との間に有意な差は認められない。 $2C_2$ はひずみエネルギー密度 W のひずみ不変量 I_2 に関する微分 $\partial W / \partial I_2$ であるが、平衡からのずれが大きく寄与することが知られている^{12, 13)}。網目の不完全性が増すことによって、網目鎖の滑り出しによる網目の一時的からみ合い点が消失しやすくなるためであろう。

4. ま と め

網目の不完全性が物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、ポリオールに PPG1000、ジイソシアナートに 2,4-TDI、架橋剤に TMP を使い、プレポリマー法により架橋剤の配合比 R を変化させてポリウレタン網目を合成した。 $R < 1$ では末端鎖、 $R > 1$ では長い網目鎖の生成が期待される。過剰 NCO 基はキャップした。ゾルを除いたゲルのみの試料を作成し、ゾル含有試料とともに性質を調べた。

単純な化学量論からはゾルが生成しない $3/4 < R < 1/2$ の領域においても実際にはゾルが生じた。

平衡膨潤度より推測した有効網目鎖密度 $[\nu_e/V]_{sw}$ は、 $R < 1$ の領域では計算値の $[\nu_e/V]_{calc}$ とよく一致し、 $R > 1$ では $[\nu_e/V]_{calc}$ より大きくなった。

T_g は $[\nu_e/V]_{sw}$ の減少により低下するが、 $R < 1$ の領域では $R > 1$ の領域より低下の度合いが大きい。

ゲルのみの試料の 10 秒緩和弾性率は $[\nu_e/V]_{sw}$ の減少につれて減少するが、 $R < 1$ と $R > 1$ とでは別のプロットに従い、 $R < 1$ の領域は $R > 1$ の領域より大きい値となる。末端鎖の一時的からみ合いのためであろう。

動的粘弾性の E' のゴム状平坦域は、 $R = 1$ ではわずかに正の勾配であり理想的ゴム弾性挙動を示すが、 $R > 1$ および $R < 1$ では、ゲル分のみの試料でも、ゴム状態は長く続くものの温度上昇につれてゆるやかに低下し、緩和機構が並存することを示す。

繰返し変形の第 1 サイクルにおけるエネルギー損失は、 R が 1 より遠ざかるにつれて増加する。また、第 2 サイクルでもエネルギー損失は高い値を保つ。

ゲルのみの試料の単純伸張における Mooney-Rivlin プロットの $2C_1$ および $2C_2$ 項と $[\nu_e/V]_{sw}$ の間にはよい相関があるが、 $2C_1$ については $R < 1$ と $R > 1$ の領域でプロットは重ならず、 $R < 1$ の方が値が大きい。 $2C_2$ については $R < 1$ と $R > 1$ の間に差は認められない。

References

- 1) Oberth, A. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 152 (1971)
- 2) Yokoyama, T., Hiraoka, K., Li, X. D.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **65**, 701 (1992)
- 3) Yokoyama, T., Hiraoka, K., Li, X. D.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **66**, 60 (1993)
- 4) Hiraoka, K., Yokoyama, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **58**, 409 (1995)
- 5) Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, p.579 (1953)
- 6) Ong, C. J., Saxon, R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1695 (1976)
- 7) Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A. Eds.: "Polymer Handbook (4th ed.)", John Wiley & Sons, Inc., New York, p. VII /254, (1999)
- 8) Flory, P. J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, Ithaca, p.462 (1953)
- 9) Ono, K.: *Kobunshi*, **38**, 1066 (1989)
- 10) de Gennes, P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, p.232 (1979)
- 11) Mooney, M.: *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940); **19**, 434 (1948)
- 12) Ciferri, A., Flory, P. J.: *J. Appl. Phys.*, **30**, 1498 (1959)
- 13) Roe, R. J., Krigbaum, W. R.: *J. Polym. Sci.*, **61**, 167 (1962)

日本語表記参考文献

- 2) 横山哲夫, 平岡教子, 李小丹: 日本ゴム協会誌, **65**, 701 (1992)
- 3) 横山哲夫, 平岡教子, 李小丹: 日本ゴム協会誌, **66**, 60 (1993)
- 4) 平岡教子, 横山哲夫: 日本ゴム協会誌, **68**, 409 (1995)
- 9) 小野勝道: 高分子, **38**, 1066 (1989)