— 一般論文 —

エーテル系ウレタンプレポリマーおよび
ポリウレタンエラストマーの水素結合性

(2001 年 1 月 18 日受理)

松永勝治*・近江 誠†・田島正弘・吉田泰彦

ジイソシアナートとして 4,4'-メチレンビス(フェニル)ジイソシアナート, エーテル系ポリオールとして α -ヒドロ- ω -ヒドロキシポリ(オキシプロピレン) (PPG) および α -ヒドロ- ω -ヒドロキシポリ(オキシテトラメチレン) (PTMG) を用いたウレタンプレポリマー (ITUP) およびポリウレタンエラストマー (PUE) のキャラクタリゼーションを示差走査熱量測定 (DSC) および FTIR により行った. DSC から求めた ITUP および PUE のガラス転移温度 (T_g) は用いたエーテル系ポリオールの M_n とともに低下するが, 両者の T_g 値に有意差は認められない. ITUP および PUE の T_g 値をポリオール単独のそれと比べると, PTMG 系よりも PPG 系の方が大幅に上昇する. ITUP および PUE 中の水素結合による物理的橋かけがソフトセグメントとハードセグメントとの間およびハードセグメントとハードセグメントとの間に形成され, 後者の方が橋かけ密度は高い. PPG 系の $\text{NH}_{\text{C=O}}$ (%) は PTMG 系のそれよりも高く, 逆に PPG 系の $\text{NH}_{\text{C=O}}$ (%) は PTMG 系のそれよりも低いことから, PTMG 系の方が強固なハードドメインが形成される.

1 はじめに

ポリウレタンエラストマーの製造では, 分子の対称性がよいジイソシアナートとして 4,4'-メチレンビス(フェニル)ジイソシアナート (MDI) が多用されており, またエーテル系ポリオールとして α -ヒドロ- ω -ヒドロキシポリ(オキシプロピレン) (PPG) および α -ヒドロ- ω -ヒドロキシポリ(オキシテトラメチレン) (PTMG) が広く用いられている. PPG と PTMG の化学構造の相違は生成ポリウレタンの種々の物理的性質に顕著な変動をもたらす, それを詳細に調べることは, これらポリオールを用いる機能性ポリウレタン創製の分子設計には必要不可欠である.

ポリウレタンはソフトセグメントとハードセグメントから構成される二層構造ポリマーであり, この相分離構造は物理的性質に顕著な影響を及ぼす. すなわち, ポリオールに由来するソフトセグメントは高伸長, 弾性回復に貢献し, ジイソシアナートや鎖延長剤を典拠とするハードセグメントは高モジュラス, 高強度に寄与する. 相分離構造は相の溶解度パラメーター, 結晶性, 温度および熱履歴に依存し, その詳細が示差走査熱量測定 (DSC)^{1)–6)}, 透過型電子顕微鏡⁷⁾, 動的粘弾性^{8)–10)}, 誘電測定¹¹⁾, FTIR^{12)–17)} および NMR^{18)–20)} などにより精査されている.

著者ら²¹⁾はさきに, MDI 2 mol と PPG 1 mol または PTMG 1 mol を用いたウレタンプレポリマー (ITUP) のサイズ排除クロマ

トグラフィー, DSC, 粘度法および FTIR によるキャラクタリゼーションを行った. その結果は以下の 2 点に要約される.

(1) ITUP は単なるイソシアナート両末端の三量体 (式 (1) において $n=0$) ばかりでなく, イソシアナート両末端の多量体 (式 (1) において $n=1, 2, 3 \dots$) を含んでおり, その生成の動力学は段階的生長重合の統計論に従う.

(2) ITUP のガラス転移温度, 粘性挙動および C–O–C 伸縮振動の温度依存性に及ぼすポリオールの構造の影響が顕著に具現される.

今回は, 上記の ITUP ばかりでなく, MDI と PPG または PTMG との等モル反応からのポリウレタンエラストマー (PUE) のガラス転移温度および水素結合性をそれぞれ DSC および FTIR により調べ, 有用な知見が得られたので報告する.

2 実 験

2.1 試 薬

PPG (三井東圧化学製) および PTMG (保土ヶ谷化学製) は, 100 °C/1.33 kPa, 窒素気流下で 8 時間乾燥させたものを使用した. MDI (日本ポリウレタン工業製) は純度 99.8% のものをそのまま用いた.

2.2 ITUP および PUE の合成

ITUP の合成 (式 (1)), ポリオールに対する MDI のモル比は 2.0 は既報²¹⁾ と同様に行った. ITUP は, 式 (1) における n の値が 0, 1, 2, のときに, それぞれ 3 量体, 5 量体, 7 量体になり, これ以上の重付加体も含めたプレポリマーの混合物である.

* 東洋大学工学部応用化学科, 350-8585 川越市鯨井 2100

† 現在 旭電化工業株式会社機能性樹脂開発研究所, 346-0101 埼玉県南埼玉郡菖蒲町昭和 20

isocyanate-terminated urethane prepolymer (ITUP)

P: oxypropylene or oxytetraethylene units, R: 4,4'-methylenebis(phenyl)

$n=0, 1, 2, \dots$

PUE の合成(式(2))は以下のように行った。ポリオールに対するMDIのモル比を1.0とし、触媒としてジブチルスズシラウレートを微量(0.01 wt%)加えて窒素気流下80℃で24時間行ない、120℃で2時間ポストキュア(後硬化)してPUEを得た。¹H-NMRによりウレタ結合の不在を確認して分析試料とした。

式(1)および式(2)におけるPの部分ソフトセグメントで、その他の部分はハードセグメントである。

2.3 キャラクタリゼーション

2.3.1 ガラス転移温度の測定: DSC(セイコー電子工業製SSC220型)により、アルミニウム製セルを用いて、窒素雰囲気中、昇温速度5℃/minで測定した。

2.3.2 FTIRスペクトルの測定: ITUPおよびPUEのクロロホルム溶液からNaCl板の上にキャストし、減圧下25℃で24時間乾燥して試料とした。FTIR(日本電子製, JIR-7000型)スベ

クトルを室温で測定したのち、データ解析ソフト“DECONVOLUTION”プログラムにより波形分離した。

3 結果および考察

3.1 DSC

PPG系PUE, PTMG系ITUPおよびPUEのDSC曲線をFig. 1に示す。Fig. 1から得られたソフトセグメントのガラス転移温度(T_g)をTable 1に示す。Table 1にはPPG単独およびPTMG単独の T_g 値も併記した。Table 1からITUPおよびPUEの T_g 値はともにPPG単独およびPTMG単独の T_g 値よりもかなり高い値であることがわかる。このことは、ハードセグメントがソフトセグメントのミクロブラウン運動に対する顕著な抑制効果を持っている証拠である。すなわち、オキシプロピレン鎖またはオキシテトラメチレン鎖のミクロブラウン運動が、これらの鎖の両端部分の水素結合性ウレタ結合を含有するハードセグメントによって阻害されることを示唆している。PPG単独およびPTMG単独の T_g 値は M_n に依存せずほぼ一定である。一方、ITUPおよびPUEの T_g 値はポリオールの M_n が高くなるにつれて、すなわちソフトセグメント濃度(SSC, Table 1)が高くなるにつれて低下する。PPG系およびPTMG系ともITUPとPUEの T_g 値に顕著な相違は認められない。

一般に、コポリマーの T_g は次の式²²⁾に従うことが知られている。

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

Fig. 1 DSC curves of urethane prepolymer (ITUP) and Polyurethane elastomer (PUE).
 M_n of polyol = 1000 (A), 1500 (B), 2000 (C), 3000 (D).

Table 1 T_g value of polyols, ITUPs and PUEs

M_n of polyol	SSC/% ^{a)}		PPG-based T_g /°C			PTMG-based T_g /°C		
	ITUP	PUE	PPG	ITUP	PUE	PTMG	ITUP	PUE
1000	60.4	76.5	-71.1	-32.6	-31.2	-80.4	-54.0	-53.4
1500	73.7	83.2	-70.2	-43.8	-44.2	-81.0	-61.8	-62.8
2000	78.6	86.9	-69.8	-49.3	-51.5	-82.4	-66.7	-66.8
3000	84.7	90.9	-69.7	-56.2	-58.6	-84.0	-71.0	-71.4

a) Calculated soft segment concentration.

ここで, w_1 と T_{g1} はコポリマー成分 1 の重量分率と T_g で, w_2 と T_{g2} は成分 2 のそれらである. T_g は両成分により形成される相間層(interphase layer)の T_g であり, T_{g1} と T_{g2} の間に存在する. ポリウレタンでは, この T_g は観測されず, 一般にソフトセグメント T_g 値の上昇とハードセグメント T_g 値の降下が認められている²³⁾. ITUP と PUE では, 同じ M_n のポリオールを使用すれば当然原料 MDI の重量分率に相違が生ずる(ITUP および PUE の合成ではポリオールに対する MDI のモル比は, それぞれ 2.0, 1.0). ITUP および PUE はともに用いるポリオールの M_n が低いほど MDI の重量分率が増大し, T_g 値が上昇する. したがって, ソフトセグメントとハードセグメントが完全に混合していれば ITUP と PUE の T_g 値に差が認められるはずであるが, 上述のように顕著な相違が観測されない. ITUP と PUE はともにソフトセグメントの両端は MDI に由来するハードセグメントであり, 両者の部分構造は全く同一である. このことから, ITUP および PUE の T_g 値は PPG および PTMG の鎖長に依存することが明らかである.

PTMG 系 ITUP の DSC 曲線(Fig. 1 の(b))では, PTMG の M_n が 1500(B), 2000(C), 3000(D)の場合に T_g よりわずかに高温側に発熱ピークが明瞭に観測される. このピークは PTMG 系 PUE の DSC 曲線(Fig. 1 の(c))において PTMG の M_n が 1500(B)と 2000(C)の試料にも観測される. これらの発熱ピークはソフトセグメントの再配列結晶化に相当する. Fig. 1 の(b), (c)では PTMG の M_n が 1500(B), 2000(C), 3000(D)の場合にソフトセグメントの融点に相当する吸熱ピーク(T_m)が観測され, この T_m 値は M_n が高くなるにつれて高温側にシフトし, T_g 値と逆の傾向を示している. もとより, PTMG 単独の T_m も M_n 依存性がある. PTMG の M_n が 1000, 1500, 2000, 3000 のときの T_m 値は, それぞれ 21.4, 25.1, 26.5, 30.0 °C であり, PTMG を用いた ITUP および PUE の融点と一致する. 一方, 融解における ΔH も PTMG の M_n 依存性が観測される. PTMG の M_n を高くすると, 融解を伴うソフトセグメントの濃度(Table 1 参照)が高くなり, このことが ΔH の増加をもたらしている. しかしながら, M_n が 1000 のときの融解における ΔH は, これより M_n が高い ITUP および PUE のそれらよりも極端に小さい. このことは, ΔH がソフトセグメントの水素結合性と密接な関係がある証拠を与えている.

PPG や PTMG のようなエーテル結合含有ポリオールを用いたポリウレタンでは, ウレタン結合中の NH はポリオールに由来するエーテル酸素と水素結合する. ウレタン NH-エーテル酸素間の水素結合は相混合度の尺度であり, Nielsen²⁴⁾ により次の式が提出されている.

$$\frac{T_{gu}-T_{ge}}{T_{ge}} = \frac{kX_c}{1-X_c} \quad (4)$$

ここで, T_{gu} はポリウレタンのソフトセグメントのガラス転移温度, T_{ge} はエーテル系ポリオールのガラス転移温度, X_c はウレタン NH と水素結合したエーテル酸素のモル分率, k は定数で 1.2-1.5 である. Sung ら²⁵⁾ は, 式(4)にウレタン結合の水素結合による物理的橋かけ効果を考慮した次の式を導いている.

$$\frac{T_{gu}-T_{ge}}{T_{ge}} = \frac{1.5X_c}{1-X_c} + \frac{X_c}{1.1+X_c} = \frac{2.6X_c}{1.1-0.1X_c} \quad (5)$$

式(5)に Table 1 の T_g 値を当てはめて得られた ITUP および

PUE 中の水素結合しているエーテル酸素の割合, C-O-C_{NH}(%) を Table 2 (PPG 系) および Table 3 (PTMG 系) に示す. これらの Table 2 および 3 には, 次の式を用いてエーテル酸素と水素結合したウレタン NH の割合, NH_{C-O-C}(%) も載せた.

$$NH_{C-O-C}(\%)$$

$$= X_c \times (\text{number of C-O-C unit in soft segment}) / 2 \quad (6)$$

Table 2 および 3 の C-O-C_{NH}(%) はいずれも 10% 未満であり, ほとんどの C-O-C が水素結合に関与していない. このことは, ITUP および PUE の水素結合による相混合度が低いことを意味している. また, ポリオールの M_n が高くなるにつれて C-O-C_{NH}(%) は低下し, 相混合度が低くなる. PPG 系の C-O-C_{NH}(%) と PTMG 系のそれを比較すると, 前者の方がわずかに高い値である. これらの結果は, ウレタン結合濃度に対する C-O-C 濃度の比は ITUP および PUE はともに 1 よりもずっと大きく, その値はポリオールの M_n が高くなるにつれて増大することに帰因している. Table 2 および 3 の NH_{C-O-C}(%) は, C-O-C_{NH}(%) よりもずっと高い値である. Table 2 の ITUP の場合は, NH_{C-O-C}(%) はポリオールの M_n とともにわずかに上昇するが, PUE ではほとんど変動しない. PTMG 系では, ITUP の NH_{C-O-C}(%) は PUE のそれとほぼ同じ値であるが, 両者ともポリオールの M_n とともに顕著に上昇し, これは繰り返し単位 C-O-C 濃度増加に帰因している. PPG 系の NH_{C-O-C}(%) と PTMG 系のそれを比較すると, 前者の方がずっと高い値である. 一般に, PTMG のオキシテトラメチレン鎖は, Fig. 1 の(b), (c) に再配列結晶化の発熱ピークが室温以下で観測されるように, 配向しやすい性質を持っている. 一方, PPG のオキシプロピレン鎖は側鎖メチル基により配向が困難で非晶性の形態をとる. すなわち, PPG 系では非晶性に起因する特徴的なソフトセグメント-ハードセグメント間の相互作用が大きいものと推測される.

以上の DSC により測定した T_g に基づく水素結合性に関する考察を, 次項で実際の FTIR スペクトルによる水素結合性から

Table 2 Hydrogen bonding properties between C-O-C and NH for PPG-based ITUPs and PUEs

M_n of PPG	Hydrogen bonded C-O-C _{NH} (%)		Hydrogen bonded NH _{C-O-C} (%)	
	ITUP	PUE	ITUP	PUE
1000	8.1	8.1	65	65
1500	5.5	5.4	68	66
2000	3.3	4.0	71	67
3000	2.8	2.6	71	66

Table 3 Hydrogen bonding properties between C-O-C and NH for PTMG-based ITUPs and PUEs

M_n of TMG	Hydrogen bonded C-O-C _{NH} (%)		Hydrogen bonded NH _{C-O-C} (%)	
	ITUP	PUE	ITUP	PUE
1000	5.8	6.0	37	38
1500	3.7	4.0	42	39
2000	3.1	3.5	46	46
3000	2.9	2.9	59	58

検証する。

3.2 FTIR

ウレタン NH 伸縮振動領域およびウレタン >C=O 伸縮振動領域の FTIR スペクトルの測定例をそれぞれ Fig. 2 および 3 に示す。Fig. 2 における 3450 cm^{-1} 付近の吸収は水素結合していない遊離 NH 伸縮振動、 3290 cm^{-1} 付近の吸収は NH と >C=O および C-O-C との間の水素結合に起因する、いわゆる分子間水素結合 NH 伸縮振動に帰属される²⁶⁾²⁷⁾。Fig. 3 における 1735 cm^{-1} 付近の吸収は水素結合していない >C=O 伸縮振動、 1710 cm^{-1} 付近の吸収は NH と分子間水素結合している >C=O 伸縮振動に帰属される²⁶⁾²⁷⁾。

Fig. 3 のような FTIR スペクトルの波形分離により求めた ITUP および PUE のウレタン >C=O と水素結合したウレタン NH の割合、 $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ を Table 4 に示す。ITUP および PUE 中の $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ は、PPG 系および PTMG 系いずれも 50% を割っている。それらの値はポリオール の M_n が高くなるにつれて低下する傾向が観測される。PPG 系 ITUP および PUE 中の $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ と PTMG 系のそれらとを比較すると、後者の方がわずかに高い。これはウレタン結合付近の構造の相違、すなわち PPG 系ではウレタン結合に隣接するメチル基の立体障害によりウレタンカルボニルがプロトン受容体としての機能を阻害されているものと推測される。

Fig. 2 のような FTIR の波形分離により求めた水素結合していないウレタン $\text{NH}_{\text{free}}(\%)$ 、 T_g 値から求めた $\text{NH}_{\text{C-O-C}}(\%)$ 、ウレタン >C=O と水素結合しているウレタン $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ を Fig. 4-7 に示す。なお、ITUP および PUE 中にはウレタン NH 以外に電子受容性の基が存在しないことから、そして >C=O と NH は同数なので $\text{>C=O}_{\text{NH}}(\%) = \text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ である。

Fig. 4-7 から、PPG 系および PTMG 系の ITUP と PUE はいずれもポリオール の M_n が高くなるにつれて、ハードセグメント間の水素結合である $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ の減少傾向が観測される。一方、ハードセグメントとソフトセグメント間の水素結合である $\text{NH}_{\text{C-O-C}}(\%)$ は、いずれの試料ともポリオール の M_n とともに増加することが認められ、ソフトセグメントの鎖長に依存する。

他方、横山²⁸⁾は溶液中におけるウレタン結合の水素結合性に関する詳細な研究結果に基づき、ウレタン結合に対しエーテル結合が 8 倍濃度のエーテル系ポリウレタンエラストマーでは、水素結合に関与しない NH が 15%、NH と >C=O との間の水素結合が 32%、NH と C-O-C との間の水素結合が 53% と報告している。著者らの Fig. 2 により求めた水素結合していないウレタン NH (NH_{free}) は 1-2% であり、本実験で用いた試料すべて同様な値であって、ウレタン NH はほとんど水素結合に関与している。

Eisenbach ら²⁹⁾は、MDI を用いたポリウレタンの固体状態に

Table 4 Hydrogen bonding properties between NH and >C=O for ITUPs and PUEs

M_n of polyol	Hydrogen bonded $\text{>NH}_{\text{C=O}}(\%)$ for PPG system		Hydrogen bonded $\text{>NH}_{\text{C=O}}(\%)$ for PTMG system	
	ITUP	PUE	ITUP	PUE
1000	36	35	40	47
1500	26	24	34	39
2000	26	23	32	32
3000	25	17	22	30

Fig. 2 FTIR spectra of PPG ($M_n=3000$)-based ITUP.

Fig. 3 FTIR spectra of PTMG ($M_n=1000$)-based ITUP.

Fig. 4 Hydrogen bonding properties of urethane NH in PPG-based ITUP.

▲: NH_{free} , ●: $\text{NH}_{\text{C=O}}$, ■: $\text{NH}_{\text{C-O-C}}$.

Fig. 6 Hydrogen bonding properties of urethane NH in PTMG-based ITUP.

▲: NH_{free} , ●: $\text{NH}_{\text{C=O}}$, ■: $\text{NH}_{\text{C-O-C}}$.

Fig. 5 Hydrogen bonding properties of urethane NH in PPG-based PUE.

▲: NH_{free} , ●: $\text{NH}_{\text{C=O}}$, ■: $\text{NH}_{\text{C-O-C}}$.

Fig. 7 Hydrogen bonding properties of urethane NH in PTMG-based PUE.

▲: NH_{free} , ●: $\text{NH}_{\text{C=O}}$, ■: $\text{NH}_{\text{C-O-C}}$.

おける水素結合に関する研究を ^{13}C -NMRにより行い、ウレタンNHに隣接するベンゼン環炭素のシグナルが単一であることから、ウレタンNHはすべて水素結合していると推定している。またLuら³⁰⁾は、MDIを用いたポリウレタンのDMF- d_7 中での ^1H -NMR研究から、水素結合に関与しないウレタンNHは存在しないことを報告している。

ウレタン結合の水素結合性に関しては、これまで述べてきたウレタンNHとウレタンカルボニルとの水素結合、ウレタンNH

とポリオールのエーテル酸素との水素結合のほかにウレタンNHとウレタンのアルコキシ酸素との水素結合が知られている。エーテル結合を含まない1,4-ブタンジオールのような低分子ジオールとMDIとのポリウレタンではアルコキシ酸素とウレタンNHとの水素結合が観測されている³¹⁾。さらにエーテル結合を含むポリウレタン中でもアルコキシ酸素とウレタンNHとの水素結合の存在が推測されている²⁵⁾。このことは、Fig. 2における 3290 cm^{-1} 付近の吸収帯にはウレタンNHとエーテル酸素との

水素結合のほかにウレタン NH とアルコキシ酸素との間の水素結合に起因するピークが包含されている可能性があるが、現在のところこれらを分離することは困難である。

4 結 論

MDI/PPG または PTMG 系ウレタンプレポリマーおよびポリウレタンエラストマーのガラス転移温度および水素結合性をそれぞれ DSC および FT-IR により調べた結果、以下の結論を得た。

(1) ITUP および PUE の T_g 値はポリオール の M_n とともに低下するが、両者の T_g 値に有意差は認められない。

(2) PPG 系 ITUP および PUE の T_g 値と PTMG 系 ITUP および PUE の T_g 値を、それぞれポリオール単独の T_g 値と比較すると、結晶性の PTMG 系よりも非晶性の PPG 系の方が大幅に上昇する。

(3) ITUP および PUE 中の水素結合による物理的橋かけがソフトセグメントとハードセグメントとの間およびハードセグメントとハードセグメントとの間に形成され、後者の方が橋かけ密度は高い。

(4) PPG 系の $\text{NH}_{\text{C-O-C}}(\%)$ は PTMG 系のそれよりも高く、逆に PPG 系の $\text{NH}_{\text{C=O}}(\%)$ は PTMG 系のそれよりも低いことから、PTMG 系の方が強固なハードドメインが形成される。

- 1) Z. S. Petrović, J. B. Simendic, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 685(1985).
- 2) C. P. Christenson, M. A. Harthcock, M. D. Meadows, H. L. Spell, W. L. Howard, M. W. Creswick, R. E. Guerra, R. B. Turner, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **24**, 1401(1986).
- 3) Z. S. Petrović, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **27**, 545(1989).
- 4) B. Nabeth, I. Corniglion, J. P. Pascault, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **34**, 401(1996).
- 5) T. K. Chen, T. S. Shieh, J. Y. Chui, *Macromolecules*, **31**, 1312(1998).
- 6) 松永勝治, 大塚知明, 志村朋美, 日化, **1998**, 849.
- 7) C. H. Y. C. Tsai, E. L. Thomas, W. J. MacKnight, N. S. Schneider, *Polymer*, **27**, 659(1986).
- 8) 松永勝治, 川村将一, 林 直樹, 日化, **1996**, 667.
- 9) F. Prochazka, T. Nicolai, D. Durand, *Macromolecules*, **29**, 2260(1996).
- 10) P. Cassagnau, F. Melis, A. Michel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 2395(1997).
- 11) Z. S. Petrović, F. Coco, L. Horvath, N. Dulic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1929(1989).
- 12) V. V. Zharkov, A. G. Strikovskiy, T. E. Verteletskaia, *Polymer*, **34**, 938(1993).
- 13) N. Reynolds, H. W. Spiess, H. Nefzger, C. D. Eisenbach, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2855(1994).
- 14) W. Tang, W. J. MacKnight, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **28**, 4284(1995).
- 15) M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grunbauer, H. C. V. Lieshout, *Polymer*, **37**, 1353(1996).
- 16) L. S. Teo, C. Y. Chen, J. F. Kuo, *Macromolecules*, **30**, 1793(1997).
- 17) F. S. Yen, L. L. Lin, J. L. Hong, *Macromolecules*, **32**, 3068(1999).
- 18) R. A. Assink, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 59(1977).
- 19) X. Lu, Y. Wang, X. Wu, *Polymer*, **35**, 2315(1994).
- 20) G. Yang, Q. Chen, Y. Wang, C. Yang, X. Wu, *J. Mol. Struct.*, **323**, 209(1994).
- 21) 松永勝治, 遠山光雄, 菅原栄一, 近江 誠, 日化, **1996**, 311.
- 22) P. R. Couchman, *Macromolecules*, **11**, 1156(1978).
- 23) Z. S. Petrović, J. Ferguson, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 695(1991).
- 24) L. E. Nielsen, *J. Macromol. Chem., Rev. Macromol. Chem.*, **3**, 69(1969).
- 25) P. Sung, N. S. Schneider, *Macromolecules*, **8**, 68(1975).
- 26) R. W. Seymour, G. M. Estes, S. L. Cooper, *Macromolecules*, **3**, 579(1970).
- 27) M. M. Coleman, D. J. Skrovanek, J. Hu, P. C. Painter, *Macromolecules*, **21**, 59(1988).
- 28) T. Yokoyama, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **6**, 1(1978).
- 29) C. D. Eisebbach, W. Gronski, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 707(1983).
- 30) X. Lu, M. Hou, X. Gao, S. Chen, *Polymer*, **35**, 2510(1994).
- 31) J. Bandekar, S. Klima, *J. Mol. Struct.*, **263**, 45(1991).

Hydrogen Bonding Properties of Ether-Based Urethane Prepolymers and Polyurethane Elastomers

Katsuji MATSUNAGA*, Makoto OUMI†, Masahiro TAJIMA and Yasuhiko YOSHIDA
*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Toyo University; 2100 Kujirai,
Kawagoe-shi 350-8585 Japan*

*†Present address: Asahi Denka Kogyo Co. Ltd. Functional Polymer R&D Laboratory; 20,
Syowanuma, Syobu-cho, Minamisaitama-gun, Saitama 346-0101 Japan*

Isocyanate-terminated urethane prepolymers (ITUP) and polyurethane elastomers (PUE) have been prepared by the reaction of 4,4'-methylenebis(phenyl) diisocyanate with polyether diols such as α -hydro- ω -hydroxypoly(oxypropylene) (PPG) or α -hydro- ω -hydroxypoly(oxytetramethylene) (PTMG) of various molecular weights. Characterization of the ITUP and the PUE has been carried out by means of differential scanning calorimetry and FTIR spectroscopy. In this article, discussion is made with the interaction development between soft and hard segments on the basis of the evaluated glass-transition temperatures (T_g) and the hydrogen bond interaction among the urethane- and the ether-linkages in molecular chain. The T_g values of ITUP and PUE are considerably high in comparison with those of only the PPG and the PTMG. This implies that the micro-Brownian motion of the oxypropylene and the oxytetramethylene moiety is restricted by the hard segment which contains the urethane linkages having a high activity of the hydrogen bond interaction. Physical crosslinks by the hydrogen bond in the ITUP and PUE are formed between the soft segment and the hard segment and between the hard segment and the hard segment, and the degree of crosslinking is higher with the latter. The PPG-based $\text{NH}_{\text{C-O-C}}$ (%) is higher than the PTMG-based one, whereas the PPG-based $\text{NH}_{\text{C=O}}$ (%) is lower than the PTMG-based one. Thus rigid hard domain is formed rather with the PTMG-based one.

~~~~~