ポリウレタンの物性におよぼすウレタン基の影響^{*1,2}

(昭和45年1月31日受理)

山口 幸男・横山 哲夫・田中 武英^{*3}

ポリウレタンの物性におよぼすウレタン基の影響を研究する目的をもって、架橋密度が一定でウレタン基濃度が異なる三次元ポリウレタンをプレポリマー法によって合成し、ウレタン基濃度と種々の物性との関係を調べた。その結果、ポリウレタンの密度は架橋密度、ウレタン基濃度と特別の相関関係は得られなかった。膨潤度、相互作用パラメーター、およびガラス転移点は架橋密度に依存しなかったが、ウレタン基濃度の増大とともに膨潤度は減少し、相互作用パラメーターは増大し、ガラス転移点は上昇した。一方ヤング率には適当な架橋密度、ウレタン基濃度の点で極大値の存在が認められた。これらの現象についてポリウレタンの構造との関係のもとに議論を行なった。

1 緒 言

ポリウレタンはその化学構造を比較的容易に変化させることができるので、物性を広範に変化させ得る特長を持ち、材料として重要な地位を占めている。一方この特長によりポリウレタンは、極性高分子の構造と物性の関係を研究するためのモデル物質として適当である。

ポリウレタン中に含まれる極性基としてはウレタン基、尿素基、アロファネート基、ビウレット基、エステル基、エーテル基、芳香核などが考えられるが、本研究ではウレタン基がポリウレタンの物性におよぼす効果を検討することを目的とした。

この目的のためにプレポリマー法により一定の架橋密度と異なったウレタン基濃度を持つ三次元ポリウレタンを合成し、ウレタン基濃度と密度、膨潤度、相互作用パラメーター、ガラス転移点、弾性率との関係を研究した。このさい芳香核の影響を除くため、ジイソシアナートには脂肪族のヘキサメチレンジイソシアナートを使用した。

2 実 験

2.1 三次元ポリウレタンの合成

2.1.1 合成原料 ポリマーグリコールとしては異なった分

表1 合成原料とその略号および構造

略 号	構 造	備 考
ポリマーグリコール		
PEG 200	$\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$	$\bar{M}_n = 201$
PEG 300		$\bar{M}_n = 289$
PEG 600		$\bar{M}_n = 556$
PEG 1000		$\bar{M}_n = 917$
PEG 1540		$\bar{M}_n = 1391$
PEG 4000		$\bar{M}_n = 3320$
ポリオキシエチレングリコール		
ジイソシアナート		
ヘキサメチレンジイソシアナート	HMDI	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$
架 橋 剤		
トリメチロールプロパン	TMP	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

子量を持つポリオキシエチレングリコールを用いた。これらは熔融状態 (60~100°C) で、減圧下に乾燥窒素ガスを数時間通じることによってあらかじめ乾燥しておく。ポリマーグリコールの数平均分子量は末端水酸基のアセチル化法¹⁾によって決定した。略号と分子量を表1に示す。

ジイソシアナートにはヘキサメチレンジイソシアナートを用いた。これは減圧蒸留により精製し冷暗所に保存した。アミン当量法^{2,3)}により純度を調べ、ほぼ 100% であることを確認した。略号を表1に示す。

架橋剤としてトリメチロールプロパンを用いた。これは減圧蒸留により精製し、OH 価が計算値と一致することを確認した。略号を表1に示す。

2.1.2 三次元化合物の合成 無溶媒プレポリマー法 (溶融法) によって異なった構造を有するポリウレタンを合成した。合成操作の概要を図1に示す。詳細はつぎのとおりである。

適当量 (20~30 g) のポリマーグリコールを三つロセパラブルフラスコに秤取する。フラスコには窒素ガス導入管、同排気管、パキュウムスターラーを取り付ける。フラスコを油浴で加熱しポリマーグリコールを熔融させた後、油浴を 80°C に保つ。反応系

図1 ポリウレタンの合成プロセス

*1 この報文を「ポリウレタン系合成ゴムに関する研究 (第14報)」とする。

*2 前報 (第13報), 山口幸男, 上村是俊, 横山哲夫, 田中武英, 工化, 73, 1523 (1970).

*3 Yukio YAMAGUCHI, Tetsuo YOKOYAMA, Takehide TANAKA 九州大学工学部応用化学教教室: 福岡市箱崎町.

- 1) R. S. Stetzieler, C. F. Smullin, *Anal. Chem.*, 34, 194 (1962).
- 2) S. Siggia, J. G. Hanna, *Anal. Chem.*, 20, 1084 (1948).
- 3) J. H. Saunders, K. C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology, Part I. Chemistry", Interscience Pub. Inc., New York (1962) p. 29.

を減圧にしポリマーグリコール中に含まれる気泡を除く。その後反応容器の温度を室温にもどし、ポリマーグリコールに対してあらかじめ計画しておいたモル比 K (K =イソシアナート基モル数/ヒドロキシル基モル数)になるようにジイソシアナートを精秤して加える。反応系内を窒素ガスで置換した後油浴の温度を 60~80°C に上げ、反応混合物を激しくかきまぜる。適当な時間間隔で反応混合物の一部 (約 0.2 g) を取り出しアミン当量法^{2,3)}により残存イソシアナート基を滴定し反応率を求める。再び反応系内を窒素置換し、計画した反応率に到達するまで反応を続ける。

延長反応終了後プレポリマー中の残存イソシアナート基に対して架橋剤をモル比 M (M =架橋剤モル数/プレポリマー中のイソシアナート基モル数)で添加する。反応混合物を激しくかきまぜ系を均一にする。系が完全に均一化されたら反応系を減圧にして脱泡する。反応物の種類およびその配合比 K , M によってプレポリマー生成反応 (延長反応) 速度、架橋反応速度がかなり異なるから適当に反応温度、反応時間を調節し、すみやかに操作することが必要である。

得られた粘稠な液状物質はシリコン離型剤をあらかじめ焼きつけた鋳型上に注ぎ込む。鋳型にはふたをし直接空気に触れないようにした後、空気浴中 (できれば窒素気流中) で 80°C に 30~40 時間保ち架橋反応を完結させる。ただしこの架橋反応時間・温度も架橋反応の反応様式によって多少調節する必要がある。たとえばウレタン結合のみを生成するゴムの場合は 80°C, 30 時間で充分であるが、アロファネート、ビウレット結合を生成するものは 100°C 以上での加熱を必要とし、架橋反応時間は結合の量に関係してくる。これらの点から 2・1・4 で述べるように架橋反応の進行状態を確かめる必要がある。

2・1・3 鎖の延長度、網目濃度、極性基濃度 鎖の延長度、網目濃度、極性基濃度などはポリマーグリコールの分子量、反応物のモル比すなわち K と M を調節することによって変化させ得る。図 2 に同一鎖長を持ちウレタン基濃度が異なるプレポリマーを例示した。ポリマーグリコールの重合度が均一であり、プレポリマー生成反応において重合度分布が生じないならば、適当な重合度のポリマーグリコールを種々使用することにより図 2 のような同一鎖長を持ちウレタン基濃度の異なるプレポリマーを得ることができるが、実際にはポリマーグリコールは重合度分布を持ち、かつプレポリマー生成反応においても重合度分布を生じるので、現実には数平均的な意味で図 2 のような関係が成立する。

図 2 では c) の場合、すなわちポリマーグリコールの両端にジイソシアナートが 2 分子付加した長さ ($K=2$) を基準にとり、重

図 2 同一鎖長を持ちウレタン基濃度が異なるプレポリマー

a) $K=4/3$, b) $K=3/2$, c) $K=2$

波形の部分は PEG の主鎖を示し、その長短は PEG の分子量の大小を示している。

合度の小さい二種のポリマーグリコールを用いて連結した場合 ($K < 2$, a), b)) を示しているが、基準にとったポリマーグリコールの重合度より大きな重合度のポリマーグリコールを用いて連結を行なう場合 ($K > 2$) には若干の疑問が残るであろう。この場合意図する鎖の長さ (基準鎖長) よりも連結に用いる原料のポリマーグリコールの鎖が長いことになる。ポリマーグリコールの重合度が均一で、プレポリマー生成反応において重合度分布が生じないならば、 $K > 2$ の条件で基準鎖長に合わせることは不可能である。しかし実際にはポリマーグリコールが分子量分布をもち、プレポリマー生成反応においても重合度分布が生じるのでこのような合成も可能である。この場合主としてポリマーグリコールの両端にジイソシアナートが付加したポリマージイソシアナートと単量体ジイソシアナートの混合物としてプレポリマーが生成し、数平均として基準鎖長と同じ長さのプレポリマーが得られることになる。プレポリマー中の単量体ジイソシアナート (そのモル分率はポリ縮合の分布の理論式が適用できることを仮定すれば計算可能である) は三次元化のさい短い網目鎖としてゴム網目に組みこまれるが、その両端の架橋点は非常に接近しているので有効な網目鎖として挙動しないこともありうる。しかし $K \leq 2$ の場合でも単量体ジイソシアナートはある分率をもって残存するので、結局プレポリマーの重合度分布および単量体ジイソシアナートのモル分率の大小を考慮すれば良いことになる。

上のような事情のため本報では $K > 2$ の場合、すなわち基準鎖長より長いポリマーグリコールの場合も検討を行なった。短い鎖の効果については考察において再びふれる。

同一鎖長で異なったウレタン基濃度をもつプレポリマーを用いて、一定の架橋剤配合比 M で三次元化を行なえば架橋密度が一定でウレタン基濃度の異なる三次元化物を合成することができる。本研究では網目鎖を次の 3 種の長さを選定した。すなわち PEG 600, 1000, 1540 の両端に HMDI が付加したプレポリマーが網目鎖となったときの三種の鎖員数である。プレポリマーの末端 NCO 基は網目に組みこまれるとき鎖員数 2 の寄与をするのでプレポリマーの鎖員数と網目鎖の鎖員数とは NCO 基には鎖員数 2 の違いがある。

一定に保つ架橋点間の鎖員数 A と鎖に寄与するポリマーグリコールの鎖員数 Z 、ジイソシアナートの鎖員数 I との間には配合比 K を通じて次の関係がある⁴⁻⁶⁾。

$$K = \frac{A+Z}{A-I} \quad (1)$$

本報では A を前述の三種に選定し、これらをそれぞれ PEG 600 基準, PEG 1000 基準, PEG 1540 基準のように略称する。HMDI を用いた場合 (1) 式の I は 10 となる。各基準の A に対し、異なった分子量の PEG の Z を (1) 式に代入することにより配合比 K を決定する。

表 2, 3, 4 では各基準の網目鎖を異なった重合度の PEG から合成した結果を示す (後出)。

2・1・4 架橋反応の追跡 架橋反応の完結を確かめるために次の実験を行なった。

4) 横山哲夫, 九州大学工学集報, 33, 249 (1961)。

5) 横山哲夫, 工化, 64, 737 (1961)。

6) 田中武英, 横山哲夫, 山口幸男, 吉武紀道, 矢野哲史, 九州大学工学集報, 41, 519 (1968)。

i) 反応物の赤外吸収スペクトルを適当な時間間隔で測定し、架橋時間が 30 時間以上になると 2300 cm^{-1} 付近のイソシアナート基の特性吸収⁷⁾ がほとんど完全に消失することを知った。そのさい試験片は氷結マイクローム法により薄片を作製するか、あるいは反応混合物の一部をテフロンシートにはさみ本体と同一条件下におき、適当時間後にとり出すことによって、厚さ $5\sim 20\text{ }\mu$ のフィルムを得て使用した。

ii) ポリマーのベンゼン中における膨潤を調べ、ベンゼン可溶部は極めて少なく、ゲル分率は 100% に近いことを確かめた。

iii) 三次元化合物の弾性率の時間変化を調べ、架橋時間 30 時間以上では一定値となることを認めた。測定条件、方法は 2・5 に示す。

以上の実験から、得られたポリウレタンゴムの架橋反応はほぼ完全に進行しており、化学量論的には期待した構造を有していると考えうる。

2・2 密度の測定

試験片約 1g を精秤し、細い針金で吊して蒸留水に浸した時の重量を秤る。試験片の密度 d_p は (2) 式で表わされる。

$$d_p = \frac{W_1 d_w}{W_1 - W_2} \quad (2)$$

(2) 式で W_1 , W_2 はそれぞれ試験片の空气中、水中での重量、 d_w は水の密度である。

2・3 ゲル分率、膨潤度および相互作用パラメーターの測定

試験片約 0.3g を精秤し、100 倍以上の量の溶媒中に浸漬し一定温度のもとで膨潤させる。適当時間間隔で試験片を取り出し、ろ紙で表面を軽くふいて、膨潤時の試験片の重量を測定する。膨潤平衡に達するまでこの操作をくり返す (10~15 日間)。その後試験片を真空デシケーター中で恒量になるまで乾燥する (3~10 日間)。沸点の高い溶媒を用いた場合、一昼夜ベンゼンに浸漬して溶媒交換を行なった後乾燥した。乾燥のさいデシケーター内部の加温により恒量に達する時間を短縮できる。測定溶媒としては水、ベンゼン、ジメチルアセトアミド (DMA) を用いた。

ゲル分率 g と膨潤度 q は (3) 式によって計算される。

$$\left. \begin{aligned} g &= \frac{W_b}{W} \\ Q &= \frac{(W_a - W_b)/d_s}{W_b/d_p} \\ q &= 1 + Q \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) 式で W , W_a はそれぞれ試験片の膨潤前、膨潤時の重量、 W_b はゲルの重量、 d_s , d_p はそれぞれ溶媒、ポリマーの密度、 Q は膨潤時の溶媒とポリマーの体積比である。

ポリウレタンゴムと溶媒との相互作用パラメーター χ_1 は Flory-Huggins の式⁸⁻¹¹⁾, (4) によって求めた。

$$\chi_1 v_{2m} = - \left\{ v_{2m} + \ln(1 - v_{2m}) + V_1 \left(\frac{v_0}{V} \right) \left(v_{2m}^2 - \frac{2}{3} v_{2m} \right) \right\} \quad (4)$$

(4) 式で v_{2m} は $1/q$ に等しく純溶媒と平衡にある膨潤網目構造

中のポリマーの体積分率、 V_1 は溶媒のモル容、 (v_0/V) は単位体積当りの有効網目鎖のモル数であり、この値は後述する (6) 式に従って計算した。

2・4 ガラス転移点 T_g の測定

試験片 (長さ 38 mm, 幅 1.74 mm, 厚さ 3 mm 程度、弾性率測定用のものと同様に作成する) を二重円筒管内に一端を固定して支持する。他の一端に滑車を通して 200~300 g の荷重をかける。試験片の上下端近くに印した二点間の距離と温度との関係を読取顕微鏡によって測定する。冷媒としてはドライアイス-メタノールを用い、温度の上昇速度は $1^\circ\text{C}/4\sim 6\text{ min}$ とした。ガラス転移領域においてコンプライアンスは急激に増大するので、長さ-温度関係曲線の勾配が T_g において急激に変化する。従って上記曲線をえがくことにより T_g を容易に決定できる。

2・5 弾性率の測定

ポリウレタンのシートから打ち抜き刃型 (T-50 試験用, ASTM D 599-55) によって幅 1.74 mm, 長さ 38.0 mm, 厚さ 2~3 mm の試験片を打ち抜き、測定に用いた。試験片の幅を島津 A 型読取顕微鏡で、厚さを島津直立型厚さ測定器でそれぞれ数箇所測定し、それらの平均値の積を初期断面積とした。

応力-ひずみ関係は島津オートグラフ IM-100 型 (インストロン型引張試験機, 空気恒温槽付) を用いて測定した。引張速度は 5 mm/min, 測定温度は $40\sim 70^\circ\text{C}$ である。

チャートに記録された荷重-伸び曲線から応力-ひずみ関係が計算される。(5) 式より $\log \sigma$ を $\log \gamma$ に対してプロットすれば直線関係が得られることが予想される¹²⁾。

$$\sigma = E \gamma^n \quad (5)$$

ただし σ は応力, γ はひずみ, E はヤング率, n は完全弾性応答のとき 1, 完全粘性応答のとき 0 であり、一般の粘弾性応答では 0 と 1 の間の値をとる。完全弾性体の場合直線の傾きは 1 でなければならないから、弾性率の計算は直線の傾きが 1 であることを確かめた上で行なうことが望ましい¹²⁾。

得られたポリウレタンについて傾き n はほとんど 1 であって (後出の表 10~13 参照), 測定温度範囲ではほぼ完全な弾性挙動を示すことが確認された。

他方、ポリウレタンの網目濃度と合成原料量との関係は次式で示される^{4,5)}。

$$\frac{\nu_0}{V} = \frac{2\nu_0(K-1)(1-2M)}{V} \quad (6)$$

(6) 式で ν_0 は弾性に有効な鎖のモル数, ν_0 はポリマーグリコールのモル数, V は系の全体積である。またゴム弾性の統計論によれば、ヤング率 E は (7) 式で示され、 ν_0/V に比例することが予想される。

$$E = 3RT(\nu_0/V) \quad (7)$$

上式で R は気体定数, T は絶対温度である。(6), (7) 式に従って理論的にも弾性率は求められ、(5) 式より得られる測定値と比較検討することができる。

3 結果と考察

3・1 ポリウレタンの構造

2・1・3 で記したように各種分子量のポリオキシエチレングリコ

12) T. L. Smith, A. B. Magnusson, *J. Polym. Sci.*, 42, 391 (1960).

7) W. H. T. Davison, *J. Chem. Soc.*, 1953, 3712.

8) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).

9) M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1712 (1942); *J. Phys. Chem.*, 46, 151 (1942).

10) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 18, 108 (1950).

11) P. J. Flory, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press (1953), p. 576.

ールの使用によって、一定鎖長でウレタン基濃度の異なるプレポリマーを得、その三次元化反応により平均的にはほぼ同一の網目鎖長でウレタン基濃度の異なる三次元化物を得た。基準鎖長としては 2・1・3 で記したように PEG 600, 1000, 1540 のそれぞれの $K=2$, $M=1/3$ における網目の三種の鎖長を選んだ。これらを使えば PEG 600 基準, 1000 基準, 1540 基準のように名づけている。

合成した三次元ポリウレタンの構造を表 2~4 に示す。原料の配合を完全には正確に行なえなかったため、各三次元化物の密度が異なるため、またゲル分率が異なるため、架橋密度(網目濃度)は計画と同一にはできなかったが、表に見られるとおりほぼ一定である。表中のウレタン基濃度は(8)式によって、エーテル基濃度は(9)式によって計算した。

$$\left. \begin{array}{l} 2\nu_{\text{iso}} > 2\nu_{\text{gly}} + 3\nu_{\text{tri}} \text{ のとき} \\ [U] = 4\nu_{\text{gly}} + 6\nu_{\text{tri}} - 2\nu_{\text{iso}} \\ 2\nu_{\text{iso}} < 2\nu_{\text{gly}} + 3\nu_{\text{tri}} \text{ のとき} \\ [U] = 2\nu_{\text{iso}} \end{array} \right\} \quad (8)$$

上式において ν_{iso} , ν_{gly} , ν_{tri} はそれぞれジイソシアナート, ポリマーグリコール, トリオールのモル数, $[U]$ は系中に含まれるウレタン基のモル数である。

表 2 PEG 600 基準のポリウレタンの配合および構造

原料 PEG	PEG					
	200	300	600	1000	1540	4000
$\nu_{\text{gly}} \times 10^2 (\text{mol})$	5.98	5.20	3.06	2.19	1.59	0.698
$\nu_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{mol})$	8.76	8.45	6.11	5.23	5.13	4.10
$\nu_{\text{tri}} \times 10^2 (\text{mol})$	1.83	2.15	2.03	2.04	2.37	2.12
K	1.46	1.62	2.00	2.39	3.22	5.87
M	0.330	0.331	0.332	0.337	0.336	0.311
$V \times 10^{-1} (\text{cm}^3)$	2.31	2.75	2.57	2.77	2.92	2.86
$(\nu_e/V) (\text{mol/l})$	0.817	0.798	0.801	0.718	0.796	0.898
$(U/V) (\text{mol/l})$	7.55	6.12	4.73	3.78	3.51	2.56
$(E/V) (\text{mol/l})$	8.18	9.76	13.3	15.4	16.4	18.1
(E/U)	1.08	1.59	2.81	4.07	4.67	7.07

ν_{gly} : ポリマーグリコールの mol 数, ν_{iso} : ジイソシアナートの mol 数, ν_{tri} : トリオールの mol 数, V : ポリウレタンゴムの体積, (ν_e/V) : 網目濃度, (U/V) : ウレタン基濃度, (E/V) : エーテル基濃度

表 3 PEG 1000 基準のポリウレタンの配合および構造

原料 PEG	PEG					
	200	300	600	1000	1540	4000
$\nu_{\text{gly}} \times 10^2 (\text{mol})$	7.57	6.24	3.62	2.71	1.59	0.731
$\nu_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{mol})$	9.80	8.65	6.03	5.43	3.83	3.23
$\nu_{\text{tri}} \times 10^2 (\text{mol})$	1.50	1.69	1.47	1.82	1.54	1.20
K	1.30	1.39	1.67	2.00	2.42	4.42
M	0.334	0.351	0.304	0.335	0.344	0.240
$V \times 10^{-1} (\text{cm}^3)$	2.92	3.04	2.84	3.19	2.62	2.70
$(\nu_e/V) (\text{mol/l})$	0.508	0.474	0.665	0.562	0.536	0.963
$(U/V) (\text{mol/l})$	6.72	5.69	3.95	3.40	2.92	1.36
$(E/V) (\text{mol/l})$	8.17	10.6	14.3	16.5	18.2	20.0
(E/U)	1.22	1.86	3.62	4.85	6.23	14.7

表 4 PEG 1540 基準のポリウレタンの配合および構造

原料 PEG	PEG					
	200	300	600	1000	1540	4000
$\nu_{\text{gly}} \times 10^2 (\text{mol})$	7.58	6.29	3.80	2.72	1.79	0.788
$\nu_{\text{iso}} \times 10^2 (\text{mol})$	9.15	8.04	5.89	4.57	3.57	2.57
$\nu_{\text{tri}} \times 10^2 (\text{mol})$	1.04	1.10	1.42	1.22	1.17	1.19
K	1.21	1.28	1.55	1.68	1.99	3.27
M	0.331	0.313	0.340	0.331	0.329	0.334
$V \times 10^{-1} (\text{cm}^3)$	2.78	2.86	2.87	2.95	2.76	2.70
$(\nu_e/V) (\text{mol/l})$	0.384	0.458	0.468	0.424	0.441	0.440
$(U/V) (\text{mol/l})$	6.58	5.48	4.11	3.07	2.55	1.91
$(E/V) (\text{mol/l})$	8.60	11.3	14.8	17.9	19.5	21.6
(E/U)	1.31	2.06	3.60	5.83	7.65	11.3

$$\left. \begin{array}{l} [E] = \frac{\text{PEG の秤取量}}{\text{PEG の分子量}} \times m \\ m = \frac{\text{PEG の分子量} - 62.1}{44.1} \end{array} \right\} \quad (9)$$

(9) 式で $[E]$ は系中に含まれるエーテル基のモル数である。

3.2 密度

密度の測定値を表 5 に示す。図 3 に密度とウレタン基濃度の関係を示す。PEG 1000, 1540 基準のポリマーではウレタン基濃度の増加とともに若干密度が減少する傾向にあるが、全体として極性基, 網目濃度と密度との間には特別の関係は見られない。分子鎖のパッキングは表 2~4 の構造を持つポリウレタンに関してはほぼ一定で、この程度の極性基, 網目濃度の変化では影響を受けないと考える。

3.3 ゲル分率, 膨潤度および相互作用パラメーター

測定した膨潤特性を表 6~8 に示す。2・1・4 で既述したように、得られたポリウレタンのゲル分率はほとんど 95% 以上で溶媒の種類による変動は小さく、網目構造はほぼ完全であることがこれらの表からわかる。

表 5 各種ポリウレタンの密度

原料基準	PEG					
	200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	1.267	1.170	1.167	1.143	1.162	1.152
PEG 1000	1.155	1.146	1.135	1.143	1.166	1.161
PEG 1540	1.154	1.161	1.149	1.160	1.177	1.188

密度の単位は (g/cm³)

図 3 密度とウレタン基濃度との関係

○: PEG 600 基準, ◐: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

表 6 ポリウレタンの膨潤特性(溶媒: 水, 測定温度: 10°C)

原料基準	膨潤特性	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	g	0.989	0.971	0.993	0.979	—	0.981
	q	1.28	1.52	1.86	2.18	—	3.39
	v_{2m}	0.784	0.656	0.538	0.459	—	0.295
	χ_1	1.21	0.942	0.787	0.709	—	0.539
PEG 1000	g	0.991	0.992	0.991	0.992	0.947	0.987
	q	1.28	1.52	2.12	2.77	3.55	3.81
	v_{2m}	0.783	0.659	0.471	0.361	0.282	0.263
	χ_1	1.21	0.952	0.722	0.629	0.562	0.492
PEG 1540	g	0.997	0.979	0.978	0.976	0.954	0.964
	q	1.33	1.60	1.68	3.22	4.37	5.00
	v_{2m}	0.752	0.626	0.595	0.311	0.229	0.200
	χ_1	1.13	0.904	0.862	0.600	0.524	0.493

g : ゲル分率, q : 膨潤度, v_{2m} : ポリマーの体積分率, χ_1 : ポリウレタンゴムと溶媒との相互作用パラメーター

表 7 ポリウレタンの膨潤特性(溶媒：DMA, 測定温度：10°C)

基準	原料	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	g	0.996	0.985	0.988	0.988	0.979	0.989
	q	2.63	2.63	2.69	3.14	5.72	7.57
	ν_{2m}	0.380	0.380	0.372	0.318	0.175	0.132
	χ_1	0.435	0.438	0.421	0.333	-0.497	-1.45
PEG 1000	g	0.999	0.986	0.976	0.979	0.945	0.951
	q	2.62	2.78	3.38	3.94	5.40	7.58
	ν_{2m}	0.381	0.360	0.296	0.254	0.185	0.132
	χ_1	0.527	0.507	0.300	0.231	-0.699	-1.60
PEG 1540	g	0.985	0.991	0.965	0.971	0.939	0.982
	q	2.63	2.73	3.19	3.77	6.31	8.06
	ν_{2m}	0.380	0.366	0.313	0.265	0.159	0.124
	χ_1	0.565	0.522	0.431	0.351	-0.147	-0.558

表 8 ポリウレタンの膨潤特性 (溶媒：ベンゼン, 測定温度：10°C)

基準	原料	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	g	1.00	0.981	0.989	0.966	0.977	0.971
	q	1.27	1.47	1.71	1.84	2.11	2.81
	ν_{2m}	0.789	0.682	0.586	0.543	0.475	0.355
	χ_1	1.19	0.933	0.770	0.717	0.607	0.369
PEG 1000	g	1.00	0.986	0.970	0.958	0.953	0.943
	q	1.34	1.50	1.77	2.04	2.43	3.60
	ν_{2m}	0.745	0.668	0.565	0.490	0.411	0.278
	χ_1	1.09	0.935	0.756	0.670	0.569	0.106
PEG 1540	g	1.00	0.953	0.958	0.956	0.949	0.942
	q	1.39	1.55	1.78	2.09	2.85	4.23
	ν_{2m}	0.722	0.647	0.563	0.480	0.351	0.236
	χ_1	1.04	0.901	0.778	0.681	0.513	0.278

図 4 膨潤度とウレタン基濃度との関係

溶媒：ベンゼン, 測定温度：10°C
○：PEG 600 基準, ●：PEG 1000 基準, ●：PEG 1540 基準

ベンゼン中における各基準の膨潤度をウレタン基濃度に対してプロットすると図 4 が得られる。膨潤度はこの程度の網目濃度の変化では影響を受けず一本の曲線で表わされウレタン基濃度とともに減少している。ウレタン基の増加とともに二次結合が増加

図 5 膨潤度とウレタン基濃度との関係

PEG：1000 基準, 測定温度：10°C
○：水, ●：DMA, ●：ベンゼン

図 6 相互作用パラメーターとウレタン基濃度との関係

溶媒：ベンゼン, 測定温度：10°C
○：PEG 600 基準, ●：PEG 1000 基準, ●：PEG 1540 基準

し、膨潤しにくくなると考えられる。水、DMA 中でも同様の傾向が観察される。一方、図 4 のプロットのバラツキが小さく、一本のなめらかな曲線が得られた事実は、三次元化合物の合成が期待どおりに行なわれたことを裏づけている。

つぎに網目濃度 PEG 1000 基準のポリウレタンの膨潤度を三種の溶媒について同様のプロットをしたのが図 5 である。溶媒別に三組の曲線が得られ、膨潤度はベンゼン、水、DMA の順に大きくなっている。これはポリウレタンと各溶媒の相互作用パラメーターが上述の順に小さくなっているためと考えられる。同様の傾向が PEG 600、1540 基準のポリウレタンについても観察される。

以上のことより膨潤度はこの程度の網目濃度の変化には依存せ

ず、極性基濃度と溶媒の種類による影響が大きいと結論される。

そこでベンゼンと各基準のポリウレタンとの相互作用パラメーター χ_1 をウレタン基濃度に関してプロットしたのが図 6 である。 χ_1 はこの程度の網目濃度の大小にはあまり依存せず、ウレタン基とともに増大しており一本の曲線を形成している。この現象は水、DMA の場合についても観察される。膨潤にさいしてウレタン基の水素結合が溶媒により一部切断されるための自由エネルギーの増加があり、水素結合の量はウレタン基濃度の増加につれて増加するので、図 6 の χ_1 のウレタン基依存性が理解できる。

さらに PEG 1000 基準の同一網目濃度のポリマーについて三種の溶媒別に同様のプロットを行なうと図 7 が得られる。図からベンゼンと水はウレタン基濃度に関して一本の直線を形成し、DMA は別の一本の曲線を形成することが観察される。ベンゼンと水における χ_1 は全体にわたって正に大きく、これらの溶媒はポリウレタンに対して貧溶媒といえる。これに反して DMA はウレタン基濃度 3 mol/l 以下で負に大きい χ_1 の値を持ちポリウレタンに対して良溶媒である。

ウレタン基濃度が低い範囲では 2・1・3 で述べたように $K > 2$ の配合のため短い鎖の分率が大きくなり、近接した架橋点が一つの架橋点のように挙動して架橋密度の減少を招くと考えられるので、計算した χ_1 の値は小さく見積り過ぎている可能性がある。しかし一方ウレタン基の水素結合を切断して溶媒分子自身がウレタン基と水素結合を行なうため χ_1 が小さくなっているとも考えられる。

ウレタン基濃度の高い範囲で χ_1 が正となるのは、良溶媒の DMA といえどもポリメリックな強い水素結合を切断し難くなることを意味すると考える。水とベンゼンとが相反する極性を持ちながら同程度の χ_1 を示すのは、水がポリエーテル連鎖に対して比較的良溶媒、メチレン連鎖およびウレタン結合に対して比較的

貧溶媒であることと逆に、ベンゼンはポリエーテル連鎖に対して比較的貧溶媒、メチレン連鎖およびウレタン結合に対して比較的良溶媒であるためであろう。

DMA における χ_1 のウレタン基に対する増加度は 4 mol/l 付近で極大値を持ち、後述の弾性率が同じ濃度で極大値を示すことと考え合わせると興味深い。PEG 600, 1540 基準でも類似の現象が見られる。

3・4 ガラス転移点 T_g

表 9 に各種ポリウレタンの T_g を示した。また図 8, 9 に T_g とウレタン基、エーテル基濃度との関係を図示した。いずれの基準についても T_g はウレタン基の増加とともに上昇し、エーテル基の増加とともに減少しており、網目濃度に関してはこの範囲では無関係である。ウレタン基は剛直であり、分子内・分子間水素結合を形成するため、ポリマー分子鎖のミクロブラウン運動を妨げ、フレキシブルなエーテル基はポリマー分子鎖のミクロブラウン運動を容易にすると考えるとこれらの現象は説明される。

T_g のウレタン基による上昇度は $9.87(^{\circ}\text{C}\cdot\text{l/mol})$ であり、ポリプロピレングリコール-HMDI-TMP 系のポリウレタンでの Smith らの結果¹²⁾から計算した上昇度とはほぼ等しい。網目鎖をエーテル基、ウレタン基、メチレン基の共重合連鎖と考えるとこの一致は理解できる。ジイソシアナートにトリレンジイソシアナートのような芳香族系のものを用いると、ウレタン基の増加につれて芳香核も増加し、 T_g の上昇度は脂肪族の HMDI の場合より大きくなることが予想されるが、これは Smith ら¹²⁾の結果に見ることができる。

図 8 においてウレタン基濃度 0 に外挿した値 (-82.5°C) はポ

表 9 各種ポリウレタンのガラス転移点 (T_g)

基準	PEG					
	200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	-8.8	-20.7	-39.0	-45.6	-46.1	—
PEG 1000	-16.6	-24.7	-43.1	-44.7	—	—
PEG 1540	-16.5	-29.5	-44.8	-54.7	—	—

T_g の単位は ($^{\circ}\text{C}$)

図 7 相互作用パラメーターとウレタン基濃度との関係

PEG: 1000 基準, 測定温度: 10°C

○: 水, ◐: DMA, ●: ベンゼン

図 8 ガラス転移点とウレタン基濃度との関係

○: PEG 600 基準, ◐: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

図9 ガラス転移点とエーテル基濃度との関係

○: PEG 600 基準, ●: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

リエチレンオキシドの T_g (文献値¹³⁾ -67°C) に対応し, 図9においてエーテル基濃度0に外挿した値 (19.5°C) はウレタン結合のみを有するポリエチレンヘキサメチレンウレタン (実測値¹⁴⁾ 30.5°C の T_g に対応する。

3.5 弾性率

表10~13に $\log \sigma$ vs. $\log \gamma$ 直線の傾き n , (5)式に従って

表10 ポリウレタンの弾性 (測定温度 40°C)

基準	弾性率	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	n	1.00	0.970	0.938	0.880	0.904	1.00
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	56.9	53.3	49.0	39.4	33.4	36.1
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	65.1	62.4	63.1	55.2	61.9	69.5
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.874	0.855	0.776	0.714	0.540	0.520
PEG 1000	n	0.992	0.958	0.966	1.00	1.00	0.857
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	43.2	51.8	53.5	54.0	21.1	38.5
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	40.5	37.3	51.4	42.9	40.7	72.3
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	1.07	1.39	1.04	1.26	0.518	0.532
PEG 1540	n	0.889	0.967	0.967	0.977	1.00	0.889
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	21.3	24.9	42.2	31.6	13.9	42.7
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	30.6	34.8	35.7	32.3	33.4	33.0
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.696	0.717	1.18	0.978	0.417	1.29

n : $\log \sigma$ vs. $\log \gamma$ プロットの傾き, E_{obs} : ヤング率の測定値, E_{calc} : ヤング率の計算値

表11 ポリウレタンの弾性 (測定温度 50°C)

基準	弾性率	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	n	0.939	1.00	0.969	0.924	0.908	0.987
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	77.6	71.8	70.0	38.4	34.3	42.7
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	67.1	64.4	65.1	57.0	63.9	71.7
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	1.16	1.12	1.08	0.674	0.537	0.596
PEG 1000	n	1.00	0.964	1.00	1.00	0.992	0.980
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	31.6	41.9	55.5	63.1	18.0	34.0
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	41.8	38.5	53.1	44.2	42.0	74.6
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.756	1.09	1.05	1.43	0.429	0.456
PEG 1540	n	1.00	0.885	0.976	0.927	1.00	0.943
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	16.0	26.5	28.4	25.2	14.8	26.7
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	31.6	35.9	36.8	33.3	34.4	34.0
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.507	0.739	0.771	0.756	0.430	0.785

求めたヤング率の実測値 E_{obs} , (6), (7)式に従って求めたヤング率にゲル分率をかけた計算値 E_{calc} , および実測値と計算値との比 $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ とを示した。

2.5 でふれたように上記直線の傾き n は少数の例外を除いて1に近く, 得られたポリウレタンはほぼ完全な弾性挙動をすると考えられる。また本報告中のポリウレタンは, 別報¹⁵⁾に述べるような軟化現象 (マリンド効果) はまったく示さない。

E_{obs} とウレタン基濃度との関係を図10に示した。PEG 600

表12 ポリウレタンの弾性 (測定温度 60°C)

基準	弾性率	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	n	0.968	0.951	0.814	0.833	0.872	0.966
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	72.4	56.5	48.3	46.5	44.9	59.3
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	69.2	66.3	67.2	58.7	65.8	73.9
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	1.05	0.852	0.719	0.792	0.682	0.802
PEG 1000	n	0.960	0.951	0.975	0.912	0.988	1.00
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	36.9	57.0	58.9	48.0	29.4	78.2
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	43.1	39.6	54.7	45.6	43.3	76.9
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.857	1.44	1.08	1.05	0.679	1.02
PEG 1540	n	1.00	0.937	1.00	0.937	0.990	0.995
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	12.4	56.1	63.7	37.1	11.7	27.9
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	32.5	37.0	38.0	34.4	35.5	35.1
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.381	1.52	1.68	1.08	0.330	0.795

表13 ポリウレタンの弾性 (測定温度 70°C)

基準	弾性率	PEG					
		200	300	600	1000	1540	4000
PEG 600	n	0.951	0.978	0.877	0.855	0.940	1.00
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	74.0	65.3	60.3	58.1	49.2	54.3
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	71.3	68.3	69.2	60.5	67.8	76.1
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	1.04	0.956	0.872	0.961	0.726	0.713
PEG 1000	n	0.989	0.905	0.931	0.982	0.936	0.910
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	39.4	51.6	64.4	56.2	25.8	60.8
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	44.4	40.8	56.4	47.0	44.6	79.3
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.888	1.26	1.14	1.20	0.579	0.767
PEG 1540	n	0.881	0.932	0.980	1.00	0.994	0.959
	$E_{\text{obs}}(\text{kg/cm}^2)$	19.8	43.1	54.3	26.0	42.0	32.1
	$E_{\text{calc}}(\text{kg/cm}^2)$	33.5	38.1	39.1	35.4	36.5	36.1
	$E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$	0.591	1.13	1.39	0.734	1.15	0.888

図10 ヤング率の測定値とウレタン基濃度との関係

測定温度: 70°C

○: PEG 600 基準, ●: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

13) J. Brandrup/E. H. Immergut editd. "Polymer Handbook", Interscience Pub. Inc., N. Y. (1966), III-80.

14) 矢野哲史, 九州大学工学部応用化学科修士論文 (昭和43年).

15) 前報 (第13報), 山口, 上村, 横山, 田中, 工化, 73, 1523 (1970).

図 11 $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ とウレタン基濃度との関係

測定温度: 70°C

○: PEG 600 基準, ●: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

基準ではウレタン基濃度の増加につれて弾性率はほぼ直線的に増大している。一方 PEG 1000, 1540 基準ではウレタン基濃度 4 mol/l 付近においてヤング率の極大点が観察される。

合成に当って網目鎖濃度が同一になるように計画したが、実際のゴムでは密度などの変化に伴なって網目濃度も少しく変化した。反応の不完全さや ν_e の計算式に含まれるかも知れない系統的な誤差のため、一般に ν_e/V の計算値は真の値と完全には一致しないであろう。しかし前者の誤差はゲル分率をかけることにより補正されているので、 $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ はもしウレタン基の影響がないとすれば一定のはずである。しかるに図 11 に示すようにこの比は網目濃度、ウレタン基濃度に関してそれぞれ異なった値を示している。すなわち E_{obs} の場合と同様に比の値は、PEG 600 基準ではウレタン基に対して単調増加の傾向にあり、PEG 1000, 1540 基準ではウレタン基濃度 4~6 mol/l 付近で極大値を持つ。

このようなヤング率がウレタン基濃度に関して極大を持つ現象は、ワンショット法で合成した PEG-HMDI-TMP およびペンタエリスリット系ポリウレタンについても著者らの研究において観察されている⁶⁾。

つぎにウレタン基とエーテル基とのヤング率におよぼす相対的寄与を調べるために E_{obs} および $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ を (エーテル基濃度)/(ウレタン基濃度) に関してプロットしたのが図 12, 13 である。これらの図から PEG 600 基準では E_{obs} , $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ ともに単調に減少しているが、PEG 1000, 1540 基準では、エーテル基とウレタン基濃度の比が 4 に近い位置で E_{obs} , $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ ともに極大値を持つことがわかる。

PEG 4000 を用いたポリウレタンではどの基準についても E_{obs} , $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ の値は大きい。これは PEG 鎖の伸長による結晶性が寄与しているためと考える。事実 PEG 4000 を原料としたゴムは常温無応力下においても微結晶を生じる傾向を持つ。

図 10~13, 表 10~13 を通じて見られる現象は、Flory¹⁶⁾や

16) P. J. Flory, *J. A. Chem. Soc.*, 78, 5222 (1956).

図 12 ヤング率の測定値と (エーテル基濃度)/(ウレタン基濃度) との関係

測定温度: 70°C

○: PEG 600 基準, ●: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

図 13 $E_{\text{obs}}/E_{\text{calc}}$ と (エーテル基濃度)/(ウレタン基濃度) との関係

測定温度: 70°C

○: PEG 600 基準, ●: PEG 1000 基準, ●: PEG 1540 基準

Tobolsky ら¹⁷⁾の新しいゴム弾性理論式, (10), (11) における $(\bar{r}_1^2/\bar{r}_0^2)$, またはフロントファクター Φ が上述の極性基濃度範囲で極大値を持つためと考えることができる。

$$\tau = RT \left(\frac{\nu_e}{V} \right) \left(\frac{\bar{r}_1^2}{\bar{r}_0^2} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (10)$$

$$\tau = \Phi RT \left(\frac{\nu_e}{V} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (11)$$

17) A. V. Tobolsky, D. W. Carlson, N. Indictor, *J. Polym. Sci.*, 54, 175 (1961).

上式で τ は単位初期断面あたりの収縮力、 $\bar{r}_1^2$ は網目の非変形均質状態での鎖の両端間距離の二乗平均、 $\bar{r}_0^2$ は架橋がない場合についての値、 α は伸長比である。

弾性率計算の基となる応力-ひずみ関係は平衡のものではないが、ひずみ速度が非常に小さくかつ(5)式の n の値が1に近いので、上述のような平衡ゴム弾性論の適用が許されるであろう。フロントファクター ϕ が極大を持つ、すなわち $\bar{r}_1^2/\bar{r}_0^2$ があるウレタン基濃度で極大を示すことに対しては次の二通りの説明ができる。(i) ウレタン基濃度が小さい場合、生じる水素結合は系全体に散在していて、 $\bar{r}_1^2$ は $\bar{r}_0^2$ と大きく異ならない。ウレタン基濃度が増加するにつれてポリメリックな強い種が増加し、ウレタン基はクラスターとして系に局在化するようになり、それに伴って架橋点の分布のミクロ的な不均一化が起り $\bar{r}_1^2$ は増大し、 $\bar{r}_0^2$ との比は大きくなる。ウレタン基濃度がさらに増加するとポリメリックな種の水素結合またはウレタン基のクラスターは系中に密に存在するようになり、 $\bar{r}_1^2$ は再び $\bar{r}_0^2$ と大きく異ならない値となる。(ii) $\bar{r}_1^2$ は化学的架橋密度によりほぼ一義的に定まりウレタン基の水素結合の影響を受けないが、 $\bar{r}_0^2$ がウレタン基濃度の増加につれて極小値を生じる。すなわち回転制限の大きいウレタン基の導入は両端間距離を増大させるが、同時に鎖分子内水素結合によって鎖分子コイルの広がりを強く抑える働きをするので両効果の総和として $\bar{r}_0^2$ に極小が生じると考えられる。PEG 600 基準の場合極大が目立たないことは、架橋密度が他に比べて大きく、二次結合の影響が小さいためと説明できる。

以上述べてきたフロントファクターにもとづく説明は、応力による水素結合の切断が起らないか、または切断の後他のアクセプターとすみやかに再配位することを暗黙のうちに含んでいる。通常のポリウレタンゴムを伸長したさい、赤外吸収スペクトルにおける自由および結合NHの伸縮振動の相対強度比に顕著な変化が無い¹⁸⁾ことから同じ推測が得られる。応力による水素結合の切断が起らない、すなわち水素結合が永久架橋点のようにふるまうならば、架橋密度および弾性率は計算値の数倍から十数倍の値となり実測の弾性率との不一致ははなはだしいはずであるが、見積もった弾性率と実測の値とが大きく異なっていないことは、この可能性を否定し、後者の状況すなわち切断と再配位がすみやかに起っていることを示唆している。しかし再配位の速度はNH基のアクセプター濃度に依存すると考えられ、ポリウレタン中のアクセプター(カルボニル基、エーテル基)^{18,19)}濃度は非常に大きいので赤外吸収スペクトルによって再配位の問題を定量的に取り扱うことは困難と思われる。

ウレタン基の適当な濃度で弾性率に極大が生じる理由は、次の各効果から説明することも可能である。

ウレタン基を導入することにより弾性率を減少させる効果としてはつぎのようなものが考えられる。

(1) 一般にゴム状弾性は網目鎖の変形エントロピーにより発現するので、鎖の両端間距離 r の分布関数 $W(r)$ の r に関する傾きで定まる。自然状態における r の平均は分布関数極大の r より少し大きい位置にある。いま鎖の一部を内部回転障害の大きな

ウレタン基と交換すると、 $W(r)$ はブロードになり、自然状態での r は大きくなると同時にその点における $W(r)$ の傾きは小さくなる。その結果鎖の伸長過程におけるエントロピー変化が小さくなるので弾性率も小さくなる(効果1、エントロピー効果)。

(2) 長い網目鎖(ポリエーテル連鎖)は伸長により結晶化を起すが、異種構造単位(ウレタン基)を鎖に導入すると構造の規則性が失われ、結晶性が阻害されて弾性率は低下する(効果2、結晶化阻害効果)。

(3) ウレタン基濃度を大きくすることは、合成のさい重合度の低いポリマーグリコールを使用し、反応物モル比 K を小さくすることに相当している。この場合基準鎖長に達するまで数回の重付加反応が行なわれるが、この延長反応中に不完全網目(弾性に寄与しない網目)が生成する可能性があり、その確率は重合度の低いポリマーグリコールを用いる程大きいので、弾性率はウレタン基の増加に対して減少する(効果3、不完全網目効果)。

ウレタン基を導入することにより弾性率を増大させる効果としてはつぎのようなものが考えられる。

(4) 内部回転障害を起すウレタン基の導入により平均の r (鎖の両端間距離)が増すと、短い鎖の伸長に伴う伸び切り効果が低伸長部で起りやすくなり、弾性率は大きくなる(効果4、伸び切り効果)。

(5) ウレタン基の導入により鎖間相互作用ないしは二次結合が増大し、弾性率は大きくなる(効果5、凝集エネルギー効果)。

(6) ウレタン基濃度を大きくすることは(3)で述べたように、反応物モル比 K を小さくすることに相当する。この K の値に注目して考える。 K が大きい場合、ポリ縮合における分子量分布と同様の考え方を適用すると、プレポリマー中の短い鎖のモル分率が増えることとなり、特に単量体ジイソシアナートが短い鎖として網目に組みこまれた場合は二つの架橋点が近接するため架橋密度が増加しても弾性に寄与する有効網目鎖数は増加せず、弾性率は低下する。このことは言い換えれば、 K が小さくなれば、すなわちウレタン基濃度が増加すれば弾性率は増大することを意味する(効果6、近接架橋点効果)。一方、短い鎖は伸長による伸び切り効果が発現しやすいので、上述の考察は(4)で述べた伸び切り効果とも関連してくる。

これらの効果の他にウレタン基の導入によって鎖の分子内水素結合のため網目鎖の広がりが強く抑えられる効果があると考えられる。この効果は前述の効果(1)、(4)に対してそれぞれ正反対の寄与をなし、弾性率の増加および減少をもたらすと思われる(効果7、分子内水素結合効果)。

以上七種の効果のそれぞれの寄与の程度により網目の巨視的弾性が影響を受けると考えられる。議論していない他種の効果、たとえば粘弾性特性ももちろん寄与を持つであろうが、ゴム状領域におけるひずみ速度の小さい準平衡測定では、上に述べた七種の効果が主と考える。これらはすなわち網目の熱力学的性質を定める上で架橋密度につく構造因子となる。効果1はウレタン基のみならず側鎖メチル基の導入によっても観察されることが期待されるが、これは著者らによりすでに議論された²⁰⁾。本報告における弾性率極大の存在は前記七種の効果の総和により生じたと解釈できる。PEG 600 基準の場合に極大が目立たないのは、架橋密度

18) T. Tanaka, T. Yokoyama, K. Kaku, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, 23, 113 (1963).

19) T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2137 (1968).

20) T. Tanaka, T. Yokoyama, Y. Yamaguchi, *J. Polym. Sci.*, A-1, 6, 2153 (1968).

が他に比べて大きく、網目鎖は短いため、前述のエントロピー効果、近接架橋点効果が大きい寄与をしないからであろう。

架橋高分子のゴム状弾性は基本的には架橋密度で決定されるが、そのほかに前述の七種の効果により影響をうけるという考え方はゴム弾性の統計理論式 $\tau = RT(\nu_0/V)(\alpha - 1/\alpha^2)$ の右辺に補正因子を付加することとなり、Tobolsky らのフロントファクター ϕ を考察することと同等となる。この ϕ は Flory, Tobolsky らの理論では $\bar{r}_1^2/\bar{r}_0^2$ で示されているが、極性ポリマーにおいては理論に含まれていない前述の各種の効果のため、補正因子の値は一般に $\bar{r}_1^2/\bar{r}_0^2$ とは一致がよくないことが予想される。

またこれらの効果はゴム弾性力の内部エネルギー項にも影響を持つことが考えられる。ポリウレタンゴムの化学構造と平衡ゴム弾性との関係については著者らによる報告²¹⁾があるが、そこではウレタン基濃度の変化の範囲が小さくて、内部エネルギー項におよぼすウレタン基濃度の影響は明確にできなかった。内部エネルギー項は鎖の大部分をなす基剤ポリマーグリコールの内部回転障害によって主に決定されるので、ウレタン基はかなり高濃度にならないとその効果を発現しないと考える。

ポリウレタンの弾性におよぼす化学構造の影響については Saunders ら²²⁾によりまとめられ考察がなされているが、それによれば架橋ポリウレタンの弾性率と架橋密度との関係は分子間相互作用の強いグループと弱いグループとで非常に異なる。前者はポリエステル系ウレタンなど、後者はポリエーテル系ウレタンなどが相当するが、ポリエステル系ウレタンでは架橋密度の増加とともに弾性率は減少し、極小をへて再び増加する。ポリエーテル系ウレタンではこのような傾向はなく、弾性率は通常の予測に従って架橋密度の増加につれて増大する。ポリエステル系ウレタンの場合の弾性率が架橋密度につれて減少する事実は、架橋密度の

増加につれて伸長時の鎖の配向性が悪くなり、水素結合や他種の分子間引力の寄与を得る機会が減少することで説明されている。

ポリエーテル系ウレタンではポリエーテル鎖は分子間力が弱くて通常のゴム状ポリマーのように挙動し弾性率は架橋密度とともに増加するとしている。このような考え方に基けば、ポリエーテル系ウレタンでは鎖間水素結合の影響は無視でき、本報告に示したような異常性は観察されないはずである。しかし著者らの赤外吸収スペクトルによる研究^{18,20)}によれば、ポリウレタンではポリエーテル系、ポリエーテル系を問わず NH 基はほとんどすべてが水素結合に関与しており、その結合の強さも通常の場合大差ないと考えられる。特にマリニズ効果を示すポリウレタンの場合は、強い水素結合が関与している場合がある^{15,23)}。

構造-物性の関係は水素結合の有無ないしはその結合の強弱により説明できる場合も数多くあるが、ポリウレタンの場合は慎重な検討が必要であろう。

材料としての実用的見地からは弾性以外の諸性質を考慮して最適配合を決定すべきであるが、本報および前報¹⁵⁾よりすれば三次元ポリウレタンを合成するさいに一定の原料を用いても弾性率に関して最適のポリエーテルの重合度、ジイソシアナートの配合比、架橋剤配合比があると考えられる。これは従来報告されていなかった知見であり、同様の現象がポリアミドなど他種の極性高分子についても成り立つのではないかと予想される。これらは高分子における興味ある研究課題であり、構造と物性関係の解明の手がかりの一つとなるであろう。

(昭和 42 年 10 月、第 16 回高分子討論会一部発表)

ポリオキシエチレングリコールを提供して戴いた三洋化成工業(株)、ヘキサメチレンジイソシアナートを提供して戴いた保土谷化学(株)、本研究に協力された金子佳弘、浅尾彰一、加来誠二の三氏に感謝の意を表する。

23) T. Tanaka, T. Yokoyama, *J. Polym. Sci., Part C*, No. 23, 865 (1968).

21) 山口幸男, 吉武紀道, 横山哲夫, 田中武英, 高分子化学, 26, 651 (1969).

22) 3) の p. 261.