< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 5 月 6 日)

ポリウレタンの最近の動向

Recent Prospect of Polyurethanes

古川 睦久*

Mutsuhisa FURUKAWA

1. はじめに

ポリウレタン (PU) はジイソシアナート、ポリオール、水酸基やジアミン等の活性水素をもつ多官能性硬化剤から合成され、一般には弾性要素であるソフトセグメント (SS) と、強い凝集力を持つハードセグメント (HS) からなる。PU は原料の化学構造と配合を自由に変えることができるため、その用途はフォーム、塗料 (C)、接着剤 (A)、シーラント (S)、エラストマー (E) として用いられ、特に後者の 4 つは CASE として分類されている。

PU 接着剤の基礎化学、製造技術、種類、用途および最近の配合の発展については多くの総説で論じられている¹⁻⁷⁾。本稿では PU の接着剤とその周辺の最近の動向をアメリカ化学会と API のポリウレタン EXPO での発表から眺める。

2. 新規なポリオール

PU の合成に用いられるポリオールとしてエーテル系の PEG, PPG, 種々のタイプの EO/PO コポリマー, PTMG, PHMG が、エステル系としてアジピン酸に代表される二塩基酸と種々のグリコールから合成される PEA, PBA, PHA 等が、環状ラク톤の開環重合で得られる PCL 等が、カーボネート系に PHC が、植物性ポリオールとしてひまし油が、炭化水素系として HTPB, HTPIIP 等がある。しかし、これら既存のポリオールの欠点を改善しようと種々の研究がなされている。

KOH 等を開始剤として合成される汎用の PPG は、副反応としてアシル末端基を生じるためにモノオール

PPG となり、PU に用いられる分子量は 4000 を超えない。これに対して DMC 触媒により低モノオールの高分子量 PPG が得られている。これは PTMG-MDI 系 PU より劣るものの弾性体として優れた性質を持つことが明らかにされている。低モノオール PPG (2%モノオール) と MDI から得たシーラントは汎用 PPG (27%モノオール) に比べて高伸張性、低弾性率、高湿熱性を示す^{8,9)}。PTMG では数平均分子量 (Mn) が 2000 より大きくなると結晶性を示し、低温特性に劣る欠点がある。これを改善するために、メチル側鎖基を導入した、3-メチル-THF/THF のランダム共重合体 (PTG-L) と THF の重合に引き続きネオペンチルグリコールを付加させた PTMG (PTG-X) が開発され、いずれの PU も高ひずみまで伸張配向結晶化が生じず、また低温特性に優れて

古川 睦久

略歴: 工学博士

1970年 九州大学大学院工学研究科修士課程応用化学専攻修了

1970年 出光石油化学株式会社

1972年 長崎大学工学部材料工学科 助手・講師・助教授を経て

1992年 同 教授 (工学部材料工学科)

2002年 長崎大学博士課程生産科学研究科教授 現在に至る。

この間、日本ゴム協会第40、49回優秀論文賞受賞 (1993、2002)、第23回オーエンスレーガー賞受賞 (日本ゴム協会) (2002)

現在、日本ゴム協会理事・高分子学会理事九州支部長。

研究歴: ポリウレタンの合成・構造・物性。極性高分子の機能化。

* 長崎大学大学院生産科学研究科物質科学専攻物性科学講座
長崎市文教町 1-14 〒852-8521
Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki, 852-8521 Japan

いる^{10,11,12)}。その特性を図1に示す。PTMGの主鎖に液晶メソゲンを組み込んだポリオール(図2)とHDI, BDとを反応させて相分離したTPUが得られている¹³⁾。また、同様なTPUを得る目的でPTMG-MDI系プレポリマーとHDI, BDを反応させることにより異なる構造を持つハードセグメントを作りマイクロ相構造を改質しようとする試みもある¹⁴⁾。

エステル系ポリールの耐加水分解性の改善は重要な問題である。Newman 則に基づいて側鎖にアルキル基を導入した3-メチルペンタンジオール¹⁵⁾、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール^{16,17)}、2級アルコールであるシクロデカンジオール等で主鎖への側鎖¹⁸⁾の導入やオ-フタル酸¹⁹⁾等による芳香環の導入でなされている。デンドリックポリマーは高分岐構造で多くの鎖末端を持つ球状ポリマーであり、同じ分子量を持つ線状高分子より、高官能性・高反応性で低粘度、高溶解性であるため、新機能の発現が期待できるが、ポリエステルタイプのデンドリマーが開発されHRフォームへ用いられている^{20,21)}。PCLとジメチロールプロピオン鎖の共重合によりカルボキシル基を側鎖にもつポリエステルジオールが合成され、低揮発性水性PUへの利用が考えられている²²⁾。

PC系ポリオールとしてポリヘキサメチレンカーボネートジオール(PHC)が多く用いられるが、エーテル系やエステル系と比較して耐熱性、耐加水分解性に優れるが結晶性であり、反応時の粘度上昇が著しくポットライフが極端に短く、また低温特性に劣る。これを補うために側鎖にメチル基が導入され、3-メチルオクタジオール/ノナンジオール共重合体PCを基材とするPUはPHCの欠点を補い、優れた耐熱性、耐湿熱性、耐加水分解性、優れた力学物性を示す²³⁾。ヘキサジオール(C6)とトリメチレングリコール(TEG)、3-メチルブ

図1 PTMGへのメチル側鎖基の導入によるポリウレタンの物性への影響¹¹⁾

Step 1: Mesylation of Polyether Diol

Step 2: Substitution of LC Mesogen

図2 メソゲンをもつPTMGの合成スキーム¹³⁾

ロバンジオール (3-MePG), PCL をそれぞれ 70/30 で共重合した PC ジオールはすべて液体である。これらを基材とする MDI-BD 系 PU は PHC と比較して優れた応力-ひずみ関係を示し、柔軟性に富み、ヒステリシスは少なく、反発弾性に富む²⁴⁾。側鎖アルキル基の導入による非晶化ではなく、主鎖中のメチレン連鎖数の変化による非晶化がなされている。すなわち、ヘキサメチレン残基 (C6) の一部分テトラメチレン残基 (C4), あるいはペンタメチレン残基 (C5) としたランダム共重合 PC ジオールが開発されている。C6/C4 組成比を変化させた PC ジオールを基材とする MDI-BD 系 PU の凝集構造と力学物性が図 3 に示すように明らかされている。C4 成分が増加すると SS の T_g は上昇し、ポリオールと PU の T_g の差 ΔT_g は減少し、HS の mp も上昇する。C4 成分の増加に伴い、相分離が進行し凝集力が強くなる^{25, 26, 27)}。5 員環カーボネート含有する不飽和モノマー (シクロプロピレンカーボネートメタクリ酸エステル/アクリル酸エステル, ビニレンカーボネート, グリセリンカーボネートビニルエーテル, ビニルエチレンカーボネート) のラジカル共重合により PC 系ポリオールが合成されている。また, エポキシ樹脂のオキシラン基と CO₂ との反応で得られた 環状カーボネート基とアミンとの反応でヒドロキシウレタンを得ることができる。これらのウレタンはリチウムイオンを配位させポリマーバタリに利用できる²⁸⁾。

線状 HTPB の 2-メルカプトエタノールによる改質で水酸基を導入したポリオールを基材とする PU は低温柔軟性, 疎水性, 耐加水分解耐熱性に富む²⁹⁾。水酸基の数が異なる 2 種類の HTPB ウレタンプレポリマーにおいて水酸基数の少ない HTPB は厚い界面層を作るが, これは接合形成の間に界面を拡散する自由鎖長と鎖と鎖延長剤の種々の水酸基と NCO との相対反応性に起因している³⁰⁾。

ポリビニルエーテルポリオール (図 4) は液体でメタノール, 酢酸エチル, トルエン等に溶け, ポリエーテルポリオール, HTPB に相溶する。これを基材とする BG/IPDA/IPDI 系 PU は良好な耐加水分解性を示し, PP, PS, ABS, PC, PET, アルミにより接着性を示し, メタノール, エタノール, 2-プロパノールに溶ける³¹⁾。

エコマテリアルとして植物性由来の原料とするポリエステルポリオールが開発されている。植物性油脂とエポキシ樹脂を用いて合成されたポリオールを基材とする PU 接着剤は硫酸で表面処理し, めれ性を増した SBR と良好な接着性を示す³²⁾。ジャガイモ澱粉と天然油のエステル交換反応により合成したポリエステルポリオールと 2,4-TDI の反応から得た PU 接着剤は冷水, 熱水,

図 3 ポリカーボネート系ポリウレタンの物性への C₄/C₆ 組成比の影響²⁵⁾

PU Resin #.		1	2
Polyol		TOE-2000H*	PEPO ^b
Compo. (Mol. ratio)		Polyol / BG / IPDA / IPDI = 1 / 0.5 / 1.2 / 2.5	
Adhesion Property on various materials (JIS K 5400)	PP ^c	100/100	21/100
	PS	100/100	45/100
	ABS	100/100	100/100
	PC	100/100	100/100
	PET	100/100	100/100
	FRP	95/100	25/100
	Glass	100/100	85/100
Solubility of PU Resin	Aluminum	100/100	72/100
	Steel ^d	100/100	26/100
	Methanol	Soluble	Insoluble
	Ethanol	Soluble	Insoluble
	2-Propanol	Soluble	Insoluble

* OHV = 75.5 mgKOH/g ^b Polyesterpolyol, OHV = 57.8 mgKOH/g ^c Treated with Corona Discharge, Wetting Tension = 40 mN/m (JIS K 6768) ^d Zinc phosphated steel

図 4 ポリビニルエーテルポリオールの構造とそのポリウレタンの物性³¹⁾

酸、アルカリ中での接着挙動の評価において市販より優れた接着性を示す³³⁾。大豆油由来ポリオールはPPGより高い疎水性、耐候性を持つ。これを基材としたHQEE (ヒドロキノンジオキシエチル) あるいはMCDEA (4,4'-ビス (3-クロロ-2,6-ジエチリアニリン)-MDI系PUでは、MCDEA系がHQEE系より高いT_g、曲げ強度、弾性率を示すが、耐衝撃強度は弱い³⁴⁾。詳細な構造は不明であるが植物性の高結晶性の疎水性ポリエステルポリオールはPTMGに20%入れて改質することで、SSの結晶性、弾性率、強靱性、引き裂き強度が増し、反発弾性は維持することが、またPBAに入れても耐加水分解性が良好となることが報告されている³⁵⁾。これらは結晶性と融点の上昇からホットメルトへの応用が期待される。

第1級脂肪族あるいは脂環族ジアミンとマレイン酸アルキルエステルとのMicheal付加反応で得られる第2級脂肪族アミンであるアスパラギン酸エステルと脂肪族ポリイソシアナートの反応は長いポットライフを持ち、耐候性がありかつ無黄変のポリウレアを与える³⁶⁾。

アミノプロピル末端PDMSとHMDI, EDA, BD系ポリウレアにおいてPDMSの分子量900では、相混合でブロードなガラス転移を示してゴム状高原域を持たないが、2500では相分離し低いT_gを示し、-100から+150°Cの広いゴム状態を示す³⁷⁾。

3. ジイソシアナート

汎用されているジイソシアナートには芳香族系、脂肪・脂環族に分類され、前者にはMDI, TDI, NDI, PPDI, XDI等があり、これから誘導されたPUは紫外線によりキノイド構造を作ることにより黄変性イソシアナートと呼ばれ、後者にはHDI, HMDI, IPDI, NBDI, LDI等があり無黄変性イソシアナートと呼ばれる。接着剤にはこれらのイソシアナートおよびその誘導体が用いられている。

数年前に上市されたNBDI-PUの物性はまだ不明の点が多い。NBDI系と汎用のIPDI, HMDIを基材とするPTMG-BD系PUの凝集構造と熱的および力学的性質が比較されている³⁸⁾。NBDI, IPDI系PUのT_gはHS含量の増加に伴い上昇し、HMDI系PUのT_gはほぼ一定である。カルボニル伸縮振動帯のFT-IRスペクトルの変化と考えると、相分離傾向はHMDI > NBDI > IPDI系である。図5にHS含量50%のPUの貯蔵弾性率E'とtan δの温度依存性を示す。-70°C付近のSSのガラス転移領域でE'の減少が最も大きいNBDI-50は他の試料よりSS単一相が多いと考えられる。また、高温側のガラス転移はSSドメインに溶け込んだHS

図5 NBDI-, IPDI-, HMDI-BD-PTMG系ポリウレタンの動的粘弾性³⁸⁾

との相互作用のために上昇したと考えられる。室温では全ての試料がゴム状態ではなく、室温でのE'はHMDI-50 > IPDI-50 > NBDI-50の順に高く、ゴム状態のそれとは異なる。ゴム状高原域の最終温度はNBDI-50が160°Cと最も高く、このことは、FT-IR測定から求めたNBDIの水素結合量が最も多いことよりも裏付けられる。

エーテル基を主鎖に含むイソシアナート、1,2-ビスイソシアナートエトキシエタン (TEGDI) は新規の脂肪族ジイソシアナートであり注目される³⁹⁾。PTMG, PPG, PCL-MDI BD/TMP系PUにおいて、T_gはPTMG系で-73°C, PPG系で-66°C, PCL系で-27°Cであり、T_gとポリオールのT_gとの温度差(ΔT_g)は、PTMG, PPG系が僅かであるのに対し、PCL系PUで約35°Cである。また、一般的にマイクロ相分離構造を有するPUエラストマーのDSC曲線においては、ハードセグメントの融解による吸熱ピークが観測されるが、TEGDI系PUでは、ハードセグメントの融解による吸熱ピークは観測されない。ゴム状高原域における貯蔵弾性率(E')は、全ての試料において、TEGDIの柔軟な構造の影響を受け、汎用のPUよりも約1桁低い値を示し、非常に可撓性に富むエラストマーが得られる。ポリオールの項でも述べたようにデンドリマーは新しい機能を付与するが、図6に示すようなデンドリマーポリイソシアナートが合成されている⁴⁰⁾。

ポリウレタンの合成においてイソシアナートと水分との反応および試薬の揮発による毒性に注意を要する。このため、ブロックイソシアナートが注目されている。Wicksらによりブロックイソシアナートの化学と応用についてまとめられている⁴¹⁾。ブロックイソシアナート

図6 デンドリックイソシアナートの構造⁴⁰⁾

は通常、イソシアナートとアルコール、カプロラクタム、フェノール、オキシム、ピラゾール、マロン酸エステル等のブロック化剤との反応で合成される。Martin はジイソプロピルアミン、*t*-ブチルベンジルアミンをブロック化剤とすると 120℃で硬化可能であることを見だしている⁴²⁾。

また、Maier らはイソシアナートを用いないでブロックイソシアナートの合成法を提案している⁴³⁾。すなわち、水酸基やアミン末端ポリオールとカルボニルビスカプロラクタム (CBC) との反応で、対応するブロックイソシアナートを合成している。CBC はカプロラクトンとホスゲンとの反応で容易に得られる。

4. 硬化剤・添加剤

接着剤としての 2 液性ウレタンは優れた物性を持ち、室温硬化できるために多く用いられるが、欠点は初期のポリオール/イソシアナート混合物の比較的低い粘度である。これを解決するためにポリオールとイソシアナートが混合されると、直ちに反応しプレポリマーを生成して瞬時に硬化することなく、粘度を増加するように、ポリオール系に 1~5% の液状の脂肪族 1 級アミンである dimethyl dicykan (DMDC) を添加することでなされている⁴⁴⁾。フェノール、ホルムアルデヒド、ジアルカノールアミン間の Mannich 反応で芳香性アミノポリオールが合成できるが、アニリンや N,N'-ジヒドロキシアルキル (Pr, Et) 等のアニリン誘導体と oxazolidine との反応で得られる芳香性アミノポリオールは硬化剤として期待できる⁴⁵⁾。硬化剤にアミノエチルアミノプロピトリメトキシシランを用いた PTMG-MDI 系 PUU は、側鎖のメトキシシランの加水分解を利用して自己架橋が可能であり、優れた力学物性を示す⁴⁶⁾。MDI-PBA 系プレポリマーに鎖延長剤としてロジンと BD を加えるとロジンは著しく MW を増加させるとともに弾性率を下げ、2 種類の HS の増加は結晶化速度を遅らせ、PVC の接着力を増す^{47, 48)}。

5. 最後に

ポリウレタンは毎年 4~6% の生産量の伸びを示している材料であり、ポリウレタンに携わる技術者・研究者によりますます研究開発が進むことを期待する。本稿では、ポリウレタンの研究が広範囲に渡り行われているため、筆者の興味あるところを解説したが、研究開発に少しでもお役に立てば幸いである。

参 考 文 献

- 1) Lay, Dennis G.; Cranley, Paul; editor(s): Pizzi, A.; Mittal, K. L. "Handbook of Adhesive Technology (2nd Ed.)" 695 (2003).
- 2) Frisch, Kurt C., Jr. Editor(s): Dillard, David A.; *Adhesion Science and Engineering*, 2 (Surfaces, Chemistry and Applications), 759 (2002)
- 3) Hamai, Atsushi; *Setchaku*, 44(1), 36 (2000)
- 4) Shigemori, Kazunori; Nakamura, Naotoshi; Ochi, Mitsukazu. *Setchaku*, 47(2), 68 (2003)
- 5) Yamaguchi, Koichi. *Setchaku*, 47(1), 20 (2003)
- 6) Kunishige, Noboru; *Setchaku*, 46(8), 365 (2002),
- 7) Furukawa, Mutsuhisa; *Setchaku no Gijyutsu*, 21(2), 6 (2001)
- 8) Lawery, Bruce D.; Barksby, Nigel; *Polyurethane Expo 2003*, p. 260 (2003)
- 9) Horteland, Edwin; Pethiyagoda, Dinesh; Crawford, Derek; *Polyurethanes EXPO 2003*, p. 73 (2003)
- 10) Furukawa, Mutsuhisa; *Koubunshi Kako*, 51(4), 178 (2002)
- 11) Kojio, Ken; Furukawa, Mutsuhisa; *Polyurethane Expo 2003*, p. 574 (2003)
- 12) Kojio, Ken; Nakamura, Sadaharu; Furukawa, Mutsuhisa; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, submitted
- 13) Pollock, Greory P; Hammond, Paula P; *Polymer Preprints*, 43(1), 478 (2002)
- 14) Pollock, Greory P; James-Korely, LaShanada T; et. al; *Polymer Preprints*, 44(1), 717 (2003)
- 15) Furukawa, Mutsuhisa; Yamasato, Masashi; Yokoyama, Tetsuo; *Nihon Gomu Kyoukaishi*, 65(9), 542 (1992), bid, 67(2), 142 (1994)
- 16) Furukawa, Mutsuhisa; Shiiba, Tetsuro; Murata, Shigeru; *Polymer* 40, 1791 (1999)
- 17) Kodama, Sai; Hotta, Koji; et. al.; *Polyurethane Expo 2003*, p. 643 (2003)
- 18) Kob, Nick; Novak, Ben; *Polyurethane EXPO 2003*, p. 631 (2003)
- 19) Hillshafer, D. Kip; O'Brien, Michael E.; *Proceedings of the Polyurethanes Conference, Boston, 2000*, p. 289 (2000)
- 20) Magnusson, Anders; Midelf, Birger, Haggman, Bo; *Polyurethane Expo 2003*, p. 549- (2003)
- 21) Hult, A.; Malmstroem, E.; et. al; JP 2574201 (1997)
- 22) L. W. Woo, Andrew; *Polyurethane Expo 2003*, p. 613 (2003)
- 23) Furukawa, Mutsuhisa; *J. Appl. Polym. Sci., Symp.*, 53, 61 (1994)
- 24) Moore, Ralph; Sendijsrevic, Aisa; Okabe, Kazuaki; Kobayashi, Toshihide; et. al; *Polyurethane Expo 2003*, p. 241 (2003)
- 25) Furukawa, Mutsuhisa; Kojio, Ken; *Polyurethane Expo 2003*, p. 601 (2003)