< 綜 説 >

(受理: 平成 16 年 4 月 1 日)

イオン性ポリウレタン —Waterborne polyurethane を中心にして— Ionic Polyurethanes —Development of Waterborne Polyurethanes—

平岡 教子*
Kyoko HIRAOKA

1. はじめに

イオン性ポリウレタン (PU) の分野は, Dietrich¹⁾, によって開拓された。イオン基を PU に導入すると, 少量ではあってもクーロン相互作用のため凝集してイオン性ドメインを形成し, ハードドメインの相分離とその接着を促進するので, 性質に大きな影響を与える。ポリマー鎖がもつ電荷の種類 (カチオン, アニオン, ツビッターイオン), 電荷の位置 (主鎖, 側鎖, 鎖末端) もまた影響が大きい。高分子鎖にイオン基を少量導入 (15%以下) したものはアイオノマー (イオノマー) と呼ばれている。

PU アニオノマーの合成には, 鎖延長剤にジメチロールプロピオン酸 (DMPA) を用いる方法のほか, 1,3-プロパンサルトンにウレタン窒素に反応させて側鎖にスルホン酸を導入する方法がある。PU カチオノマーの合成には, N-メチルジエタノールアミン (MDEA) が用いられる。MDEA は三級窒素原子をもつジオールなので鎖延長の役も務まり, 主鎖に導入した三級窒素を四級化することによって, PU カチオノマーが得られる。イオン含量は, MDEA の量と, 四級化の割合によって調節できる。

イオン性 PU の基本的物性については, Cooper²⁾, Frisch³⁾ らにより詳細に検討されており, 少し以前までの研究は Eisenberg らによる著書⁴⁾ の中の一章にまとめられている。筆者らも PU アイオノマーについての著書の一節⁵⁾ に最近の研究についてまとめている。

イオン性 PU はまた, 主鎖にイオン性構造をもつので, 特に乳化剤を用いなくても水系分散を生じるユニークな性質がある。これは多くのポリマーやガラスに接着性がよく, 常温でフィルム形成能があるため, アイオノマー接着剤やアイオノマー塗料の開発が進んでいる。イオンまたは非イオン性の親水基を乳化剤として水中で作られるものは waterborne PU (WBPU) (水系 PU) と呼ばれている。

WBPU は, 近年, 環境汚染防止の観点から, 研究開発が急速に進んでいる。WBPU の合成法にはアセトンプロセス法, プレポリマーミキシング法 (図 1), メルトディスパージョン法, ケチミン・ケタジン法などがあるが, これらの詳細は WBPU についての総説⁶⁻⁹⁾ に記述されているので, ここでは省略する。

イオン性 PU ではイオン基の凝集が起こり, ポリマー粘度の上昇をもたらす。水の存在はイオン会合を弱めるが, 水の量が多いと疎水性部分の会合による安定な分散粒子が得られ, 製膜することもある。

本稿ではイオン性 WBPU について, 最近の研究をま

平岡 教子

略歴: 1972年 福岡女子大学家政学部卒業
同年 長崎大学工学部実験実習指導員
1982年 長崎大学工学部助手
1991年 工学博士 (九州大学)
1993年 長崎大学工学部助教
1997年 長崎大学環境科学部助教授
現在に至る
趣味: テニス, 読書

* 長崎大学環境科学部
長崎市文教町 1-14 〒852-8521
Faculty of Environmental Studies Nagasaki University
1-14 Bunkyo-Machi, Nagasaki 852-8521, Japan

図1 プレポリマーミキシング法⁹⁾

とめてみる。

2. 最近の文献にみる Waterborne Polyurethane

2.1 ジイソシアナート

ジイソシアナートは短鎖ジオールと反応してハードセグメント (HS) を生じるので、その構造は PU の性質に大きな影響を与える。WBPU には一般に、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート (水添 MDI, H₁₂MDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI) のような脂肪族ジイソシアナートが使用される。最も多く用いられているものは IPDI である。トリレンジイソシアナート (TDI) やジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) のような芳香族ジイソシアナートは、水との反応性が高いため使用されない。しかし、WBPU ではないが PU を予め合成して水分散させる方法や、後述するような新しい合成法が試みられている。

Hourston ら¹⁰⁾ は、種々の構造のジイソシアナートを用いてアニオン性 WBPU を合成し、構造と物性を調べている。ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG または PTMO) 1000 とシクロヘキサジメタノール (CHDM) に、イオン基として DMPA のトリエチルアミン (TEA) による 100% イオン化 (中和) 物を用い、

さらにヒドラジン (HZ) で鎖延長させている。ジイソシアナートには IPDI, HDI, H₁₂MDI, テトラメチルキシレンジイソシアナート (TMXDI) を、また IPDI と HDI の 50/50 ブレンドした物も用いている。その結果、IPDI-PU のキャストフィルムは相分離構造をもち、力学特性が最良であるとしている。TMDXI-PU はプレポリマーの粘度が一番低く、キャストフィルムはエラストマーの性質を持っていると報告している。

Yan ら¹¹⁾ は芳香族ジイソシアナートを用いた WBPU の新しい合成法を提唱した。n-ブチルアミンとエチレンオキシドからポリオキシエチレン化アミン (NPEO) を合成し、塩酸でイオン化した。その後、図 2 に示すような反応を行い、WBPU を得た。この反応の特徴は図 3 に示すように、NCO 末端プレポリマーの化学構造に密接に関係している。イオン化した NPEO はプレポリマーの中央に位置し、親水性をもつ。一方、ウレタン HS はプレポリマーの両端に位置し、疎水性をもつ。このプレ

図2 芳香族ジイソシアナートを用いた WBPU の合成経路¹¹⁾

図3 (a) 界面活性剤プレポリマーの化学構造 (b) 乳化と反応過程¹¹⁾

ポリマーはイオン型と非イオン型の両方の内部乳化剤として働く。プレポリマーを PTMO の水分散に添加すると、疎水性の HS は疎水性の PTMO 小滴に入ることになる。末端イソシアナートはウレタン HS に結合しているので、内部に取り込まれ、水との反応を避けられ、PTMO と反応する。生じたエマルジョンは凍結/解凍安定性をもっており、キャストフィルムは良好な力学特性をもっている。

Xiao ら¹²⁾ は、ポリオキシプロピレングリコール (PPG) 2000/TDI/DMPA で NCO 末端プレポリマーとし、TEA でイオン化した後、NCO と水の反応をさけるため $5 \sim 10^\circ\text{C}$ に温度を下げてエチレンジアミン (EDA) で鎖延長を行っている。

WBPU の表面改質のため、フッ素原子が使用されている。フッ素含有ジイソシアナートが合成され、このジイソシアナートを用いたアニオン性 WBPU について、フッ素含有量が物性へ及ぼす影響が検討されている¹³⁾。

2.2 ポリオール

多様なポリオールがイオン性 WBPU に使われており、その分子量、構造、官能性が最終生成物に大きな影響を与える。一般に、エステル系ポリオールは力学的強度に優れており、エーテル系は耐加水分解性、柔軟性、水蒸気透過性 (WVP) に優れていると言われている。また、エステル系はエステル基の O 原子とウレタン結合の NH

基間の水素結合のため HS とソフトセグメント (SS) の相混合が起こりやすいとされている。

物性の改良のため、エステル系とエーテル系ポリオールのブレンドやブロック体が用いられている¹⁴⁾。

Yen ら¹⁵⁾ は、ポリカプロラクトン (PCL) - ポリオキシエチレングリコール (PEG) - PCL トリブロックコポリジオール (CET) と PCL/PEG のブレンドポリオール (CEB) を SS としてアニオン性 WBPU (H_{12} MDI/Polyol/DMPA/TEA/EDA) を、NCO/OH モル比、DMPA 含量を変化させて合成し、水分散の粒径や物性の比較をしている。その結果、CET 系の方が、WBPU の分散において小さい粒径を与え、キャストフィルムでは良好な力学特性と WVP を与えること、NCO/OH モル比が高い方が PU 分子の凝集と分子間相互作用が大きいため、大きい粒径および良好な力学特性と WVP を与えること、DMPA 含量の高い方が親水性とクーロン相互作用が大きいため、小さい粒径と良好な力学特性を与えること、の結論を得ている。

エステル系ポリオールであるポリメチルパレロラクトングリコール (PMVL) の使用は、室温での適度な粘度と加水分解安定性を与え、側鎖メチル基のため SS の結晶化を防ぐ。PMVL, PCL, ポリテトラメチレンアジベートグリコール (PTA d) をそれぞれ SS として、IPDI, DMPA を用いて、アニオン性 WBPU を合成した研究¹⁶⁾

図4 種々のポリオールを用いて合成したWBPUのキャストフィルムの動的粘弾性¹⁹⁾

がある。TEAでイオン化し、トリエチルテトラミン (TETA)で鎖延長されている。図4にキャストフィルムの動的粘弾性の測定結果を示す。PTAd-PUはSSの T_g が最も低く、HSの T_g が最も高く顕著である。このことはSSとHSの相分離傾向が大きいことを示唆している。PMVL-PUでは側鎖メチル基がSSに剛性を与え、SSの高い T_g が観察された。また、PMVL-PUからのエマルジョンは最も小さい粒径を持ち、最も低いエマルジョン粘度を示した。

水酸基末端ポリブタジエンポリオール (HTPB)の使用により、耐加水分解性に優れ、電気的特性、機械的特性のよいPUを得ることができる。アニオン性WBPUにもHTPBを使用した例¹⁷⁾がある。IPDI/PPG/DMPAプレポリマーのPPGの代わりにHTPBを10~50wt%使用したプレポリマーを、TEAでイオン化後、EDAで

鎖延長したWBPUが合成された。HTPB含量の増加に伴って、分散の粘度と粒径は増大し、キャストフィルムの引張強度と弾性率および木材への接着性も増大したが、引張伸びとコーティング表面の粘着性は低下した。

ポリオールにもフッ素が使用されている。図5に示すようなフッ素含有ポリオール (F-diol, MW=3460)をPTMG2000に種々の割合で混合したポリオールを用いて、アニオン性WBPU (H_{12} MDI/DMPA/TEA/シクロヘキサジアミン (CHDA))が合成され、物性が検討されている。F-diolの混合により力学的性質と耐水性が改善される¹⁸⁾。

図5 フッ素含有ジオール (F-diol)¹⁸⁾

SSにポリジメチルシロキサン (PDMS) 2000又はPEG2000を単独に用いて合成したWBPUのブレンド物と、PDMSとPEGを混合して合成したWBPUの物性を比較した研究もある¹⁹⁾。

SSよりHSをイオン化の方が合成しやすいこともあり、HS (ウレタン基またはイオン性鎖延長剤)にイオンを含むPUアイオノマーが多く合成されている。HSのイオン化はHSの極性を増加させ、SSとHSの相溶性を低下させ、相分離を起こさせる。SSにイオン基を導入したアニオン性WBPUも合成されている²⁰⁾。図6に示す方法で、SSにアニオンを含むPUを合成しているが、厳密にSSにイオンをもつとは言い難い。イオンサイトのすぐ近くにはウレタン基が位置している。また、同じ組成でワンショット法によってHSにアニオンをもつPUを合成し、両者の物性が比較された。SSにイオンを導入した方が、低い溶液粘度、小さい粒径、大きい分散粘度、大きい水との接触角、少ない膨潤度をもつと報告されている。これらの性質の相異はSSにイオンを導入した方がSSとHSの相混合が進んだためとしている。また、キャストフィルムにおいては、SSにイオンを導入した方が、引張特性、弾性率が大きかった。

2.3 イオン成分と対イオン

ほとんどのWBPUにはアニオン性のジオールであるカルボン酸系のDMPAが使用されている。カルボン酸系は合成の容易さやキャストフィルムの耐水性の良さなどのため工業的に用いられている。スルホン酸系WBPUは広いpH範囲にわたって優れた耐加水分解性を示すが、現在のところ工業的にはあまり使用されていない。

カチオン性WBPUは特殊な用途のみしか用いられていないので、その研究も少ない²¹⁾。

イオン化度、イオン成分、対イオンはイオン性WBPUの性質に大きな影響を及ぼす。

Segmental polyurethane with ionic soft segments

図6 ソフトセグメントにイオンを含む WBPU²⁰⁾

PTMG/シクロヘキサンジメタノール(CHDM)/IPDI/DMPA/NaOH/HZからのWBPUのイオン化度を種々変化させた結果、イオン化度の増加とともに粒径は急激に減少し、ラテックスの粘度は上昇すること、キャストフィルムの引張強さはやや強くなることが見出されている²⁰⁾。また、対イオンを変化させた試料については、粒径は $\text{Na}<\text{K}<\text{NH}_4<\text{Et}_3\text{NH}$ の順に大きくなり、ラテックスの粘度は $\text{NH}_4<\text{Na}<\text{Et}_3\text{NH}<\text{K}$ の順に大きくなっ

た。キャストフィルムのDMTA測定結果より、 NH_4 は Et_3NH より相分離が顕著であり、引張強度も大きい。NaとKはモルホロジーに顕著な相違がなく、引張強度はNaの方がやや大きい。

イオン部分にDMPA、ジメチロール酪酸(DMBA)、試作品のスルホン酸ジオール(SDA)を用い、対イオンNa、イオン化度100%のWBPUについての研究²⁰⁾では、粒径は $\text{DMPA}=\text{SDA}>\text{DMBA}$ 、ラテックスの粘度は

SDA > DMPA = DMBA であった。キャストフィルムの引張強度は SDA が他の二つに比べてかなり小さかった。

殺菌作用や藻類を死滅させる効果があるとされる銅イオンを対イオンに用いた研究²³⁾もある。PTMG/IPDI/DMPA/EDA 系アニオン性 WBPU が、TEA (T シリーズ) または 28:1 (モル比) $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (S シリーズ) でイオン化された。30~120nm の粒径を持つ WBPU の水分散は約 3 ヶ月安定であった。また、粒径はイオン化度の増加とともに、T シリーズ、S シリーズともに減少した。S シリーズのキャストフィルムの導電性と抗菌性は T シリーズより優れていたが、T シリーズの方が引張強度と初期弾性率が大きかった。

両性イオンを持つ WBPU も合成されている²⁴⁾。

2.4 鎖延長剤

WBPU の場合水中で鎖延長するので、鎖延長剤にはほとんどの場合反応性の高いジアミンが使われており、また水自体も使われている。生成物はウレタン-ウレタになる。

TDI/PPG1200/DMPA/BD を TEA で 100% イオン化し、鎖延長剤を 1,6-ヘキサメチレンジアミン (HMDA)、EDA、HZ と変化させた場合²⁵⁾、HS の結晶化の増大のため、引張特性は鎖延長剤の鎖長の増加につれて増加する。しかし、SS の T_g はほとんど変わらない。

PDMS は鎖延長剤にも使用されている。アミノエチルアミノプロピル置換 PDMS (AEAPS) を予め乳化剤を用いてエマルジョンを作成し、TDI/PTMG1000/DMPA/TEA で NCO 末端プレポリマーとし、図 7 に示すように、アニオン性 WBPU が合成された²⁶⁾。WBPU のエマルジョンは非常に安定でシロキサン鎖は PU の表面に多く存在した。シロキサン含量の増加とともに、キャストフィルムの耐水性は増大したが、引張特性はあまり変化しなかった。

多くのアミノ酸誘導体が、有機溶媒中での PU の合成

図 7 鎖延長剤にジメチルシロキサンを用いた WBPU の合成経路²⁶⁾

に鎖延長剤として使用されているが、WBPU にも水に溶解する L-リシンが使用されている。IPDI/PCL/DMPA/TEA プレポリマーに、L-リシン (PU-L)、EDA (PU-E) を単独で、又は 1:1 混合物 (PU-L-E) で鎖延長剤に用いて、アニオン性 WBPU が合成された²⁷⁾。エマルジョンは凍結/解凍に良好な安定性を示し、キャストフィルムは良好な力学特性を示した。水に 24 時間浸漬した時、PU-L は、PU-E、PU-L-E より高い膨潤度を示したが、重量損失は一番少なかった。血液相溶性は PU-E > PU-L > PU-L-E の順であった。

2.5 架橋

架橋は引張強度、強靱性、耐溶剤性などの物性の改善のために用いられている。架橋を WBPU に導入する方法は UV 硬化²⁸⁾、カルボキシレート PU へのアジリジン²⁹⁾やメラミンの付加、ブロックイソシアナートの使用など多種ある。これらの機構や詳細は総説^{9,11)}に述べられている。

Lewandowski ら³⁰⁾は新しいタイプのスルホナートジオールを用いて、スルホウレタンシラノールを合成し、添加剤の添加や他の合成過程がなく、乾燥により自発的に架橋フィルムを形成する新たな架橋法 (図 8) を見出している。フィルムの引張強度は 41.4MPa、引張強度は 200~500% であり、ウレタン重合に使用するモノマーの組成を変えることによりこれらの力学的性質を制御できる。また、ポリマーの架橋密度もプレポリマーとシラン誘導体の反応を制御することにより変えることができるとしている。

カゼインなどの天然高分子と架橋して、複合化したものもある³¹⁾。

図 8 スルホウレタンシラノールの合成経路³⁰⁾

3. おわりに

イオン性 WBPU は現在主として接着や塗料の分野に使われているが、最近の研究の中には抗血液凝固材料などの生体高分子や生分解性高分子への応用を意識したものも見受けられる。今後の発展が期待される。

参考文献

- 1) D. Dieterich, W. Keberle, H. Witt, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **9**, 40 (1970).
- 2) S. A. Visser, S. L. Cooper, *Macromolecules*, **33**, 3790 (1992).
- 3) H. A. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. McLean, Jr, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **26**, 1609 (1988).
- 4) A. Eisenberg, J. S. Kim, "Introduction to Ionomers", p. 190, John Wiley & Sons, New York, (1998).
- 5) 矢野伸一, 平沢栄作 監修, "アイオノマー・イオン性高分子材料", シエムシー出版, p. 269 (2003).
- 6) D. Dieterich, *Progress in Organic Coating*, **9**, 281 (1981).
- 7) J. W. Rosthauser, K. Nachtkamp, *Adv. Urethane Sci. Tech.*, **10**, 121 (1987).
- 8) K. L. Noble, *Progress in Organic Coating*, **32**, 131, (1997).
- 9) 服部喜哉, 接着, **64**, 312 (2002).
- 10) D. J. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J. D. Padgett, D. Pears, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2035 (1997).
- 11) X. Wei, Y. Ying, X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1621 (1998).
- 12) H. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, N. Malwitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).
- 13) C. H. Lim, H. S. Choi, S. T. Noh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 3322 (2002).
- 14) Y. S. Kwak, S. W. Park, Y. H. Lee, H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 123 (2003).
- 15) M. S. Yen, S. C. Kuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1301 (1998).
- 16) B. K. Kim, J. C. Lee, *J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
- 17) F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
- 18) S. Yang, X. Xiao, D. D. Phigley, J. Kresta, K. C. Frisch, *J. M. S. - Pure Appl. Chem.*, **A30**, 241 (1993).
- 19) M. S. Yen, P. Y. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 233 (2003).
- 20) B. K. Kim, J. S. Yang, S. M. Yoo, J. S. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **281**, 461 (2003).
- 21) J. C. Lee, B. K. Kim, *J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem.*, **32**, 1983 (1994).
- 22) D. J. Hourston, G. D. Williams, R. Satguru, J. C. Padgett, D. Pears, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 556 (1999).
- 23) J. E. Yang, J. S. Kong, S. W. Park, D. J. Lee, H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 2375 (2002).
- 24) A. Dong, G. Hou, D. Sun, *J. Colloid Interface Sci.*, **266**, 276 (2003).
- 25) H. Xiao, H. Xiao, K. C. Frisch, N. Malwitz, *J. Macromol. Sci.: Pure Appl. Chem.*, **A32**, 169 (1995).
- 26) H. Chen, Q. Fan, D. Chen, X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 295 (2001).
- 27) H. Chen, X. Jiang, L. He, T. Zhang, X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2474 (2002).
- 28) J. Yang, Z. Wang, Z. Zeng, Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1818 (2002).
- 29) G. Chen, K. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1609 (1997).
- 30) K. Lewandowski, L. R. Krepi, D. E. Mickus, R. R. Roberts, S. M. Heilmann, W. K. Larson, M. D. Purgett, S. D. Koecher, S. A. Johnson, D. J. McGurran, C. J. Rueb, S. V. Pathre, K. A. M. Thaur, *J. Polym. Sci., Pt A: Polym. Chem.*, **40**, 3037 (2002).
- 31) N. Wang, L. Zhang, Y. Lu, Y. Du, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 332 (2004).