塗料用ポリエステルウレタンの熱安定性

久保田 敏夫*・植田 俊夫*

The Thermal Stability of Polyester
Urethane for Coating

Toshio KUBOTA* and Toshio UEDA*

Abstract

The thermal stabilities of polyester urethanes synthesized by the reaction of polyesterpolyol and toluenediisocyanate (TDI) adduct, polyesterpolyol and xylenediisocyanate (XDI) adduct, and polyesterpolyol and hexamethylenediisocyanate (HMDI) adduct were studied. The test specimens were heated at 175°C for 100 hours in air or nitrogen flow, and weight losses, amount of evolved carbon dioxide, changes in elementary compositions, and IR spectra were measured.

The results were summarized as follows:

In nitrogen flow, only slight weight losses were observed when every type of polyurethanes were heated at 175°C, and the thermal stability were shown to be XDI-polyurethane>HMDI-polyurethane>TDI-polyurethane. This result coincide with the published data on the thermal stability of polyester urethanes from various diisocyanates.

In air flow, however significant decrease in IR spectral absorptions of amide II and III for urethane bond, considerable extent of weight loss and carbon dioxide evolution were observed when HMDI-polyurethane and XDI-polyurethane were heated at 175°C. To the contrary, TDI-polyurethane was shown to be thermally stable. From the results obtained, it was considered that the oxidation accompanying with the subtraction of hydrogen atom from α -position carbon bonded with nitrogen atom of urethane bond might be responsible for the thermal oxidation of polyurethanes. Therefore, HMDI-polyurethane and XDI-polyurethane are easily oxidized when heated in air, but TDI-polyurethane will be hardly oxidized because its α -position carbon atom bonded with nitrogen atom of urethane bond constitutes a part of benzene ring.

From the thermogravimetric curves, activation energy (E) was calculated.

要 旨

塗料用ポリエステルウレタン樹脂の熱安定性について検討した。試料はトリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートの

各アダクトとポリエステルポリオールとを反応させたものを試料として空気または窒素気流中で175°Cで100時間加熱し、その重量変化、炭酸ガス生成量、元素分析値の変化、赤外スペクトル変化を測定、また熱天秤による重量変化も測定し、実験結果を考察した。窒素気流中、175°Cの加熱ではあまり大きな変化は見られなかったが、空気中ではヘキサメチレンジイソシアネートのポリウレタン、キシレンジイソシアネートのポリウレタンが赤外スペクトルでウレタン結合の吸収が著しく減少し、重量変化、炭酸ガス生成量も多く不安定であるのに対し、トリレンジイソシアネートのポリウレタンではこれ

昭和 50.12.25 受理

* 日本大学理工学部一般教育化学教室
船橋市習志野台 7-24-1

* Department of Chemistry, Faculty of Science and
Engineering, Nihon University
Narashinodai, Funabashi, Chiba

らの変化は比較的小さく安定であった。

1. 緒 言

ポリウレタン樹脂は脂耐薬品性、耐摩耗性などが優れているため、近年多く使われるようになってきた。塗料としても常温で優れた塗膜が得られるなどの特徴のため種々の分野の塗料に使われている。しかし塗料として一番多く使われているトリレンジイソシアネート（以下 TDI と略記する）など芳香族系イソシアネートを原料とするポリウレタンは、紫外線により黄変しやすく上塗り塗料として使用する場合に問題を生ずる。しかしこの黄変性についてはいろいろ研究され、紫外線によってベンゼン核に直接結合したウレタン結合がキノイド化するためとわかり、この点を改良したヘキサメチレンジイソシアネート（以下 HMDI と略記する）やキシレンジイソシアネート（以下 XDI と略記する）などが作られた。これらを含めポリウレタン樹脂の熱的性質は種々研究され、特に線状ポリウレタンについては、Orlov ら¹⁾はエチレンジグリコール（以下 EG と略記する）と TDI, HMDI のポリウレタンを、Matuzak ら²⁾はポリエチレンジグリコールとジシクロヘキシルメタンジイソシアネート（以下 H_{12} MDI と略記する）、XDI, TDI のポリウレタンについて、また Slade³⁾はポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールと TDI, ジフェニルメタンジイソシアネート（以下 MDI と略記する）、アミンよりのポリウレタンエラストマーについてなど多数研究されている。しかし網状構造ポリウレタンの熱的性質は、Engel ら⁴⁾がポリエステルポリオールと MDI より橋かけ密度の異なるポリウレタンを作り熱老化性を熱天秤などで実験した報告があるが、各種イソシアネートの網状構造ポリウレタンの熱的性質についてはほとんど研究されていない。そこで本研究では網状構造のポリウレタン樹脂塗膜を対象として、その熱的性質を調べた。試料は 2 液型ポリウレタン塗料として一般に使われ実用的塗膜の得られる TDI アダクト、XDI アダクト、HMDI アダクトのイソシアネートと、ポリエステルポリオール (Desmophen 800) を反応させ、試料の表面と内部で温度差や空気との接触の差のないように、薄膜が微粉末として用いた。測定温度はポリウレタン塗料の多用途性のため低温領域の性質も必要となっている点から 175°C とし、空気ならびに窒素気流中の重量変化、炭酸ガス生成量、赤外スペクトルならびに元素分析を測定し、熱天秤による熱重量分析から活性化エネルギーを求め分解機構を検討した。

Table 1. Properties of polyisocyanates

Polyisocyanate	NCO ^{a)} (%)	Chemical composition ^{g)}
Adduct T ^{b)}	13.2	Adduct of 3 moles of TDI and 1 mole of TMP ^{c)}
Adduct X ^{b)}	11.5	Adduct of 3 moles of XDI and 1 mole of TMP ^{c)}
Adduct H ^{b)}	12.5	Adduct of HMDI and polyol ^{d)}

a) Determined by di-*n*-butylamine equivalent method^{g)}.

b) Commercial products.

c) Trimethylolpropane is abbreviated as TMP.

d) Detailed composition is not published.

Table 2. Properties of polyesterpolyol

Polyesterpolyol	OH ^{a)} (%)	Chemical composition ^{g)}
Desmophen 800 ^{b)}	8.9	Phthalic anhydride 0.5 mol., Addipic acid 2.5 mol., TMP 4.1 mol.

a) Determined by acetic anhydride methode.

b) Commercial product.

2. 実 験

2.1 原 料

2.1.1 ポリイソシアネート

塗料用として市販されている末端にイソシアネート基を持ったアダクトをそのまま使用した。これらアダクトの物性を表-1 に示す。

2.1.2 ポリエステルポリオール

市販品を 60°C, 10 mmHg で、24 時間減圧乾燥して使用した。物性を表-2 に示す。

2.1.3 溶 剤

メチルイソブチルケトン（以下 MIBK と略記する）は市販試薬 1 級品に、無水硫酸ナトリウムを加えて 24 時間放置脱水後、蒸留し使用した。なお水分の混入を防ぐため、仕込みおよび取り出しは、プラスチック製簡易ドライボックス（以下 Dry-Box と略記する）中で行なった。

2.2 試料の調製

2.2.1 ポリウレタン粉末試料

表-3 に各アダクトとポリエステルポリオールの配合を示した。粉末試料の調製は、表-3 の配合物の不揮発分 20% の MIBK 溶液を Dry-Box 中で三角フラスコ（末端にシリカゲル管をつけた冷却器付き）中に秤量し、110°C の油浴に入れマグネチックスターラーで攪拌しつつ、アミン法⁵⁾で NCO% を測定し、その 97% 以上が減少するまで 5~8 時間反応した。得られたゼラチン状の

Table 3. Polyesterpolyol-polyisocyanate combination at NCO/OH ratio of 1.0.

Sample	Polyesterpolyol		Polyisocyanate	
TDI-polyurethane	Desmophen 800	100 (g)	Adduct T	167 (g)
XDI-polyurethane	Desmophen 800	100 (g)	Adduct X	191 (g)
HMDI-polyurethane	Desmophen 800	100 (g)	Adduct H	176 (g)

重合物を減圧ろ過し、乳針に入れアセトンと混練、減圧ろ過をくり返し、60°C、10 mmHg で減圧乾燥し、恒量になったものを試料とした。

2.2.2 赤外スペクトル測定用フィルム

表-3 の配合物の不揮発分 10% の MIBK 溶液を Dry-Box 中でつくり、赤外スペクトル(以下 IR と略記する)測定用岩塩板の片面に流し塗りし、そのまま乾燥空気を流し 18 時間乾燥した後、60°C、10 mmHg で 24 時間減圧乾燥し IR 用試料とした。

2.3 実験および結果

2.3.1 等温熱重量測定

使用した装置を図-1 に示した。測定は a の試料サラに約 1.2 g の試料を精秤し、空気または窒素を流し(窒素気流中では 10 mmHg まで減圧にし 2 回窒素置換)、25 時間ごとに b のフラスコを取り出し冷却後 a の試料サラと j のアスカライト管を精秤し、重量変化、および炭酸ガス生成量とした。反応は $175 \pm 3^\circ\text{C}$ 、ガス流量 50 ml/min で測定した。試料の重量変化と炭酸ガス生成量を、

Fig. 1. Isothermal heating apparatus

a Sample holder, b Separable flask, c Thermocouple (CA), d Tap, e Ball joint, f Oven, g Temperature recorder, h Cold trap (mixture of salt and ice), i Magnesium perchlorate anhydrous tube, j Ascarite tube (tared), k Ascarite tube, l Gas flow meter, m Needle valve, n Gas cylinder (N_2 or air).

Fig. 2. Isothermal TG and evolved CO_2 curves of polyurethane powders in air flow at 175°C

— ; TDI-polyurethane
 --- ; XDI-polyurethane
 - · - ; HMDI-polyurethane

Fig. 3. Isothermal TG curves of polyurethane powders in N_2 flow at 175°C

— ; TDI-polyurethane
 --- ; XDI-polyurethane
 - · - ; HMDI-polyurethane

図-2, 3 に示した。図-3 の窒素気流中では、炭酸ガス生成量は 3 試料ともアスカライトでの炭酸ガスの定量限界以下であった。

2.3.2 等温加熱による赤外スペクトル変化

高分子物の加熱による変化を IR で見るには、一般に臭化カリウム錠剤、ヌジョール、フィルムなどで測定するが、高分子網状構造物の臭化カリウム錠剤、ヌジョールはするどいピークが得られ難く、フィルムでは薄いと破れやすく厚いとブロードなピークしか得られない。そこで本実験では、岩塩板上に直接薄膜を作りこれをその

Fig. 4. IR spectra of TDI-polyurethane before and after the isothermal degradation in air flow (A), and nitrogen flow (B) heated at 175°C for 100 hours
 — ; Virgin sample
 --- ; Degraded sample

Table 4. Absorption bands used for polyester urethane identification

Frequency (cm ⁻¹)	Group
3300	NH, OH stretch
2900	CH ₂ stretch
1720	amide I and CO (ester) stretch
1530	amide II
1250	amide III (aliphatic)
1220	amide III (aromatic)

まま加熱して加熱前後の IR を測定した。予側実験として、フィルムと岩塩板上フィルムを同時に加熱して IR を比較し岩塩板上に触媒効果がないことを確認した。測定は試料を図-1 の a の試料サラに入れ等温熱重量測定と同様に操作し、IR 変化を測定した。IR 装置は日本分光製 IR-1 型を使用した。100 時間加熱前後の試料の IR を図-4~6 に示した。各試料に共通な吸収の帰属⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾を表-4 に示した。各吸収の加熱による変化を比較するた

Fig. 5. IR spectra of XDI-polyurethane before and after the isothermal degradation in air flow (A), and nitrogen flow (B) heated at 175°C for 100 hours
 — ; Virgin sample
 --- ; Degraded sample

めに、100 時間加熱前後の試料の同一点を測定し各吸収強度を比較した。

2.3.3 元素分析

175°C, 100 時間の等温熱重量測定前後の試料について、CHN 元素分析を行なった。装置は、CH 分析は三田村式炭水素分析計、N 分析は柳本製窒素分析計を使用し、O は試料が CHNO よりなるとみなして、分析値の差より求めた。元素分析結果を表-5 に示した。

2.3.4 熱天秤による熱重量測定

熱天秤装置は島津製作所製 TB-10 B 型を使用し、ガス流入口にはガス流量計、過塩素酸マグネシウム管を付け、ガス流出口には水水トラップを付けた。操作は白金製試料サラに試料を 95~100 mg 精秤し、空気または窒素を 200 ml/min 流して実験した。複雑な物質では昇温速度が早いといくつかの反応が同時に進行するが、遅くすると単一反応に分かれるため解析が可能になると言われている。そこで昇温速度を 2.5°C/min と遅くし、室温から 600°C まで測定した (窒素気流中での測定は

Fig. 6. IR spectra of HMDI-polyurethane before and after the isothermal degradation in air flow (A), and nitrogen flow (B) heated at 175°C for 100 hours

— ; Virgin sample
 --- ; Degraded sample

10 mmHg まで減圧にし3回窒素置換した後測定)。同一条件で空試験を行ない浮力補正を行なった。図-7, 8に熱重量曲線および微分熱重量曲線を示した。

2.3.5 熱重量測定の解析

反応の活性化エネルギーを得るため、熱重量測定の解析を行なった。熱天秤の解析法は種々提案されているが、本研究では、(1)試料が単純な構造のものでなく、反応全体が一つの反応次数で示されないこと。(2)セミマイクロ天秤で試料量も 100mg で、熱のおくれなども考えられること、などの点を考慮して、浅原ら¹¹⁾の方法で解析した。比較的低温での結果を表-6 に示した。

3. 考 察

3 試料の熱的性質を比較すると、TDI ポリウレタンでは 175°C の等温熱重量測定 (以下 ITG と略記する) は、窒素気流中の方が空気気流中よりいくらか安定であった。空気気流中では炭酸ガスが少し生成し、IR もアミド II の吸収などが窒素気流中より減少し、元素分析で

Table 5. Results of elementary analyses of the polyester urethane before and after the isothermal degradation at 175°C for 100 hrs

Polyester Urethane		Elementary analysis (%)			
		C	H	N	O
TDI-Polyurethane	Virgin sample	59.30	6.57	7.14	27.02
	Degraded in air	58.28	5.37	6.93	29.41
	Degraded in N ₂	59.80	6.39	7.09	26.72
XDI-Polyurethane	Virgin sample	59.34	6.18	6.95	27.53
	Degraded in air	60.57	6.08	5.12	28.23
	Degraded in N ₂	59.85	6.93	6.92	26.30
HMDI-Polyurethane	Virgin sample	57.40	7.70	6.92	27.98
	Degraded in air	57.27	7.08	6.03	29.62
	Degraded in N ₂	57.62	7.99	7.22	27.17

Table 6. Activation energy of the thermal degradation of polyurethane powders

Sample		Temperature (°C)	Residue (%)	Activation energy (kcal/mol)
TDI-polyurethane	in air	210-250	99.6-96.1	28.7
		260-290	93.6-75.4	33.4
	in N ₂	210-250	99.9-97.3	34.2
		250-310	97.3-63.5	22.7
XDI-polyurethane	in air	200-240	99.5-95.4	23.3-27.9
		240-270	95.4-85.4	6.6-8.9
		270-290	85.4-72.2	32.9-38.3
	in N ₂	250-270 280-350	99.6-98.9 98.0-59.5	44.1 35.9
HMDI-polyurethane	in air	200-230	98.0-94.0	14.4
		240-290	92.0-62.2	18.8
	in N ₂	240-290	99.3-90.8	25.7
		310-330	73.4-46.5	26.1-29.0

はOが増加し、C, H が少し減少していることより、空気酸化を受けていると考えられる。XDIポリウレタンは 175°C の ITG で窒素気流中ではもっとも安定だが、空気気流中では不安定で ITG の重量減少、炭酸ガス生成

Fig. 7. Thermogravimetric (A), and differential thermogravimetric curves (B) in air flow (200 ml/min) at the heating rate of 2.5°C/min.

— ; TDI-polyurethane
 --- ; XDI-polyurethane
 - · - · ; HMDI-polyurethane

量も多く、IR 変化は全体に大きく減少しているが、とくにアミドIIの減少が著しく、元素分析ではNが大きく減少している。これらのことより空気気流中では空気酸化によりウレタン結合が分解しやすく、エステル結合は比較的安定であると考えられる。HMDI ポリウレタンは窒素気流中では安定だが空気気流中ではもっとも不安定であり、空気気流中では ITG の 175°C、100 時間後の重量残留率は 81% で、炭酸ガス生成量も多く、IR 変化は3試料中もっとも大きく減少し、とくにアミドIIの変化は大きく $1,720\text{ cm}^{-1}$ の吸収の変化は比較的少ない。元素分析ではOが増加し N, H が減少している。これらのことより全体として空気酸化により分解しているが、とくにウレタン結合の分解が大でエステル結合は比較的安定であった。3 試料ともウレタン結合よりエステル結合の方が安定という結果が得られたが、この傾向については J. H. Engel ら⁴⁾も同様の事実を報告している。

空気気流中での熱安定性は、TDI ポリウレタン ≫ XDI

Fig. 8. Thermogravimetric (A), and differential thermogravimetric curves (B) in N_2 flow (200 ml/min) at the heating rate of 2.5°C/min.

— ; TDI-polyurethane
 --- ; XDI-polyurethane
 - · - · ; HMDI-polyurethane

ポリウレタン > HMDI ポリウレタン、であるが、このうち TDI ポリウレタンと XDI ポリウレタンは、ジイソシアネートが違うだけでその他はまったく同じである。本研究の実験データだけでは、はっきり考察できないが、W. H. Sharkey ら¹²⁾が酸アミドの酸素中での光酸化で、Nの α 位のCが水素引きぬきにより酸化され、 α 位のCにHがないものは酸化されにくいと報告しているが、ポリウレタンでもこの種の酸化が起これるとすると、TDI ポリウレタンではウレタン結合のNの α 位のCはベンゼン核で酸化分解は起りにくく、XDI ポリウレタンではベンジルの CH_2 なのでベンゼン核の共鳴効果による電子吸引性も加わり酸化が起りやすくなったものと考えられる。また HMDI ポリウレタンでは、HMDI アダクトの構造がはっきりわからないが、ウレタン結合のNの α 位のCは脂肪族のメチレンなので、水素引きぬきによる酸化を受け分解したものと考えられる。

窒素気流中での熱安定性は、XDI ポリウレタン >

HMDI ポリウレタン>TDI ポリウレタンで Matuzak²⁾らが報告しているポリエチレングリコールと各種ジイソシアネートよりのポリウレタンの窒素気流中 300°C での ITG の炭酸ガス生成速度からの熱安定性, H₁₂ MDI>XDI>TDI や, Orlov¹⁾がエチレングリコールと TDI, HMDI のポリウレタンを窒素気流中で加熱したときの熱安定性 HMDI>TDI などと一致する。しかし窒素気流中 175°C では 3 試料とも安定で炭酸ガスは生成せず, IR 変化も少ない。十分に窒素置換しても, 試料の表面に吸着している酸素は完全に除くことができない。この酸素の影響などを考えると, ポリウレタンの熱分解反応として一般に (1), (2), (3) 式などが考えられ生成物が確認されているが, 窒素気流中 175°C 以下ではこれら反

応はほとんど起らず, 酸素の存在での酸化分解だけが起るものと考えられる。

熱重量測定は, 空気気流中では HMDI ポリウレタンが一番不安定であったがその他は大きな差はなかった。微分熱重量曲線が 3 試料とも複雑に変化していることより, 酸化を中心とする種々の反応が起っていることが想像される。そのため活性化エネルギーも大きく変化した数値を示したものと思う。窒素気流中では 3 試料ではっきり差が出ており, 低温領域での最高重量減少速度を示す温度などから考えて熱安定性は, XDI ポリウレタン>HMDI ポリウレタン>TDI ポリウレタン, これは 175°C の窒素気流中での ITG での熱安定性や, Frisch¹⁸⁾が湿気硬化型ポリエステルウレタンを窒素気流中で熱重量測定した結果と一致している。活性化エネルギーは, Rumao¹⁴⁾が XDI と 1,4-シクロヘキサンジメタノー

ルから生成したポリウレタンについて種々の方法で測定し 20~30 kcal/mol. の値を得ており本研究に近い値を示している。

なお実験に協力された碓井正孝氏, および原料を提供していただいたカシュー株式会社, 日本ポリウレタン株式会社に, 心から感謝いたします。

文 献

- 1) V. A. Orlov : *Plast. Massy*, 1967 (6), 42 ; *Chem. Abstr.* 68, 5041 OH
- 2) M. L. Matuszak, K. C. Frisch : *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Edit.*, 11, 637 (1973)
- 3) P. E. Slade, Jr., L. T. Jenkins : *J. Polymer Sci. part C*, 6, 27 (1964)
- 4) J. H. Engel, Jr., S. L. Reegen, P. Weiss : *J. Appl. Polymer Sci.*, 7, 1679 (1963)
- 5) J. H. Saunders, K. C. Frisch : "Polyurethanes" part I : chemistry, p. 29, Interscience-Wiley, New York, 1962
- 6) 岩田敬治 : "ポリウレタン樹脂" 日刊工業新聞 (1969), p. 175
- 7) J. H. Saunderson, K. C. Frisch : "Polyurethanes" part II : technology, p. 491, Interscience-Wiley, New York, 1964
- 8) K. Nakayama, T. Ino, I. Matsubara : *J. Macromol. Sci. Chem.*, A3 (5), 1005 (1969)
- 9) J. Kaczaj : *Appl. Spectroscopy*, 21, (3), 180 (1967)
- 10) 島内武彦 : "赤外スペクトル解析法" 南江堂 (1960) p. 120
- 11) 浅原, 妹尾, 福井 : 工化, 72 (6) 1389 (1969)
- 12) W. H. Sharkey, W. E. Mochel : *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3000 (1959)
- 13) K. C. Frisch, L. P. Rumao, A. J. Mickiewicz : *J. Paint Technol.*, 42 (547) 461, (1970)
- 14) L. P. Rumao, K. C. Frisch : *J. Polymer Sci. part A1*, 10, 1499 (1972)