

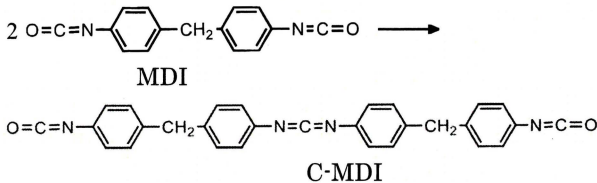
カルボジイミド変性 MDI を用いるポリウレタンの合成とその物性評価

Synthesis and Physical Properties of Polyurethanes Using Carbodiimide-modified MDI

田島正弘* 澤井 聡** 松永勝治***

1. はじめに

ポリウレタンの合成にトリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、トリジンジイソシアナート、ナフタレンジイソシアナートなどが用いられ、これのうち MDI は触媒存在下で $-N=C=O$ 基間の CO_2 発生を伴う縮合によりカルボジイミド ($-N=C=N-$) 変性 MDI (C-MDI) を生成する。



カルボジイミドもイソシアナーと同様に活性水素化合物 (アルコールやアミン) と反応する^{1),2)}。したがって、C-MDI は 3 官能性化合物である。

熱可塑性ポリウレタンエラストマー(TPU)の合成には、上述のジイソシアナー化合物、平均分子量が 1000 程度で主鎖がエーテル系やエステル系で分子の両端が $-OH$ 基のポリオール、および低分子量のジオールまたはジアミン (鎖延長剤または硬化剤) が用いられる。これらの成分のうち 1 成分に 3 官能性化合物を用いれば、ポリウレタンに架橋点が存在し、網目構造をもった熱硬化性ポリウレタンエラストマー (TSU) が形成される。したがって、ジイソシアナー化合物として上記の 3 官能の C-MDI を用いると、TSU を合成することができる。

TPU の特徴の一つは、ウレタン結合やウレア結合の分子間水素結合による架橋 (物理的架橋で擬架橋) であり、それが加熱時に解離して融解し、リサイクル性を備えていることである。一方、TSU は共有結合による架橋であり、不溶不融であるためリサイクル性に難点があるが、機械的強度が優れている³⁾。

C-MDI を用いた TSU の研究例は国内外で見当たらない。

そこで本研究では、C-MDI を用いる TSU に関する研究の手始めにポリオールとしてポリカーボネートジオール、ジアミンとして比較的分子量が高いオリゴマータイプの硬化剤を用いて TSU を合成し、その物性評価を行った。

2. 実験

2.1 試薬

C-MDI(東ソー, NCO・NCN 含有率 28.39%), ポリオールとしてポリカーボネートジオール(PCD)(旭化成ケミカルズ T-5651, 水酸基価= 111(KOHmg/g)), アミン硬化剤として(イハラケミカル工業 650P(トータル活性基価= 132(KOHmg/g), 1000P(トータル活性基価= 95.2(KOHmg/g))を使用した。PCD およびアミン硬化剤の比較対象として、ポリテトラオキシメチレングリコール(PTMG)(三菱化学, 水酸基価= 110(KOHmg/g))を使用した。

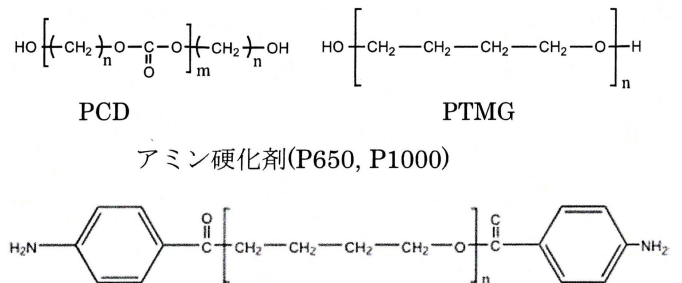


図 1 ポリオールと硬化剤の化学構造

2.2 合成

当量比はポリオール : C-MDI : 硬化剤 = 1 : 2 : 1 とした。所定量のポリオールと硬化剤を往復回転式攪拌機にて攪拌後、70°C で減圧脱泡した。これに所定量の C-MDI を加え往復回転式攪拌機で攪拌し、予め 100°C に加熱した金型に流し込んで 100°C で 24 時間硬化させた。反応の完結および得られたポリウレタンの構造確認

*理工学部 応用化学科 **株式会社ソマールゴム

***東洋大学工業技術研究所

はFT-IR (ATR法)によった。

得られるポリウレタンは、PCD-650Pのように使用したポリオール、硬化剤の略号の組み合わせで表す。

2. 3 物性測定

2. 3. 1 物理試験

JIS K 7312 に準じ、引張試験、引裂試験、硬さ試験、圧縮永久ひずみ試験を行なった。硬さ試験ではデュロメータタイプ A を使用した。浸漬試験は試験液体としてトルエンを用い、23°Cで浸漬時間は72時間とした。

2. 3. 2 動的粘弾性測定および熱重量測定

動的粘弾性測定は引張りモード、周波数10Hz、温度範囲 -130~200°Cで行なった。

熱重量測定(TG)はアルミニウムセルを用い空気雰囲気下、昇温速度 10°C/min で行なった。

3. 結果

物理試験の結果を、ガラス転移点も含め表1に示す。

図2は動的粘弾性測定により得られた貯蔵弾性率(E')および損失正接(tan δ)の温度依存性である。

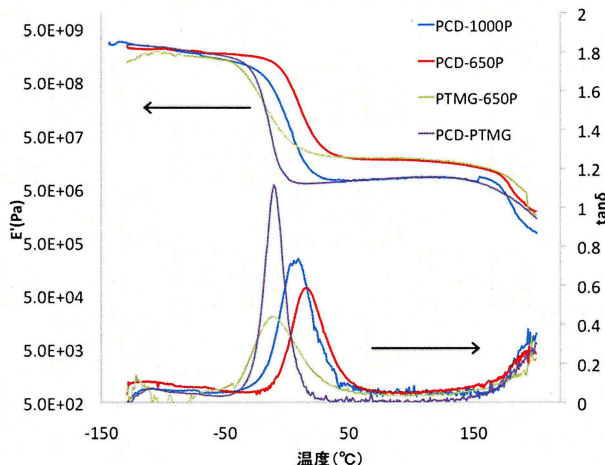


図2 貯蔵弾性率(E')および損失正接(tanδ)の温度依存性

損失正接が最大となる温度を試料のガラス転移温度と

した。

また、ゴム弾性理論から弾性率 E と架橋点間分子量 および架橋密度の関係は、近似的に

$$Mc = 3 \rho RT / E \quad (1)$$

$$n = E / 3RT \quad (2)$$

Mc: 架橋点間分子量

E: 弾性率

ρ: 密度

T: 絶対温度

R: 気体定数

n: 架橋密度

となる⁴⁾。

静的な弾性率と見なせる貯蔵弾性率(E')温度変化のゴム状平坦領域における E'の値と試料の密度から架橋点間分子量および架橋密度を算出した。E'としては、いずれの試料も 80°C値を、密度(ρ)は 23°Cにおける値を使用した。算出結果を算出に用いた E', ρ とともに表2に示した。また、図3にはTGの結果を示した。

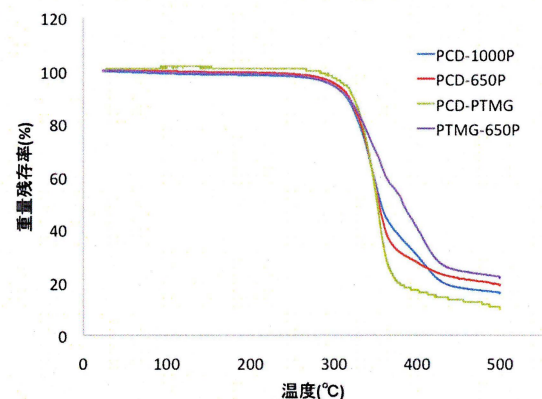


図3 ポリウレタンの減量曲線

4. 考察

物理試験の結果(表1)から、硬度、T_B、T_Rは PCD-650P>PTMG-650P>

PCD-1000P>PCD-PTMG

表1 ポリウレタンの物性

試料名	硬さ A硬度	T ₁₀₀ ¹⁾ MPa	T _B ²⁾ MPa	E _B ³⁾ %	T _R ⁴⁾ N/mm	圧縮永久ひずみ %	T _g ⁵⁾ °C	膨潤度 %
PCD-650P	84.4	4.9	38.8	352	45.2	64.3	16	65.4
PCD-1000P	73.4	3.9	22.4	300	27.0	25.8	7	66.7
PTMG-650P	80.5	5.5	32.7	370	33.9	68.7	-11	73.0
PCD-PTMG	66.3	1.0	2.60	243	17.9	32.0	-10	89.4

1)伸び100%のときの応力 2)破断時の引張強さ 3)破断時の伸び 4)引裂強さ 5)ガラス転移点

表2 架橋点間分子量と架橋密度

試料名	ρ ¹⁾ g/m ³	E ²⁾ Pa	Mc ³⁾ g/mol	n ⁴⁾ mol/m ³
PCD-650P	1.14x10 ⁶	1.74x10 ⁷	5.76x10 ²	1.98x10 ³
PCD-1000P	1.16x10 ⁶	7.60x10 ⁶	1.35x10 ³	8.63x10 ²
PTMG-650P	1.07x10 ⁶	1.86x10 ⁷	5.05x10 ²	2.11x10 ³
PCD-PTMG	1.08x10 ⁶	7.73x10 ⁶	1.23x10 ³	8.78x10 ²

1)23°Cにおける密度 2)貯蔵弾性率(80°C) 3)架橋点間分子量 4)架橋密度

の順となった。硬化剤に注目すると、アミン硬化剤の場合には分子量がより小さいもの、同程度の分子量の場合にはジアミンの方がジオールより大きな値となっている。ポリオールについてみるとPTMGよりPCDを用いた場合の方が大きい。これは硬化剤の分子量が小さいほど架橋密度は高くなること(表2)、表3に示すように、PTMGよりPCDの方が凝集力が大きいことに起因するものと考えられる。表3の値はFedorsが提唱⁵⁾した分子構造に基づく溶解パラメータの推算法で使用される数値から計算したものである。硬化剤としてジアミンを用いた場合には、ウレタン結合に加えウレア結合が形

ナート結合、イソウレアが形成される。後で述べるように、ジアミンを用いた場合には分子量の小さい方が形成される結合の濃度が高くなると推測できる。また1000PとPTMGでは後者の方が形成される結合の濃度が若干高くなるものの大きな違いはない。表3の値からは異なる結合(原子団)間の凝集エネルギーについての知見は得られないが、これらのことが硬化剤としてのアミン、PTMGの間に凝集力に違いとして反映されていると見てよいであろう。

T₁₀₀, E_BではPCD-650PとPTMG-650Pで順序は逆になるが、基本的に大きさの順序は上記のように、架橋密度、結合間の凝集力、結合の濃度の視点から定性的に理解することが可能である。PCD-PTMGのT₁₀₀, T_Bが他より際立って小さくなっているが、まさに架橋密度、結合間の凝集力、結合の濃度のどれも他より劣っていることの現れと見ることができる。

膨潤度は

PCD-PTMG > PTMG-650P >

PCD-1000P ≈ PCD-650P

の順となった。ウレア結合が形成されるアミンを硬化剤として使用した場合に小さい傾向が見られるものの、架橋密度との関連は判然としない。また、硬化剤として用

表3 結合(原子団)の凝集エネルギー

	kJ/mol
ウレタン	36.8
カーボネート	17.6
ウレア	41.8
ビウレット	58.5
アロファナート	38.9
イソウレア	27.7
エーテル	3.35

成され、さらにビウレット結合、グアニジンも形成される。一方、PTMGの場合にはウレタン結合、アロファ

いるかポリオールとして用いるかによらず PTMG を使用した場合には大きくなる傾向もみられた。これは高分子鎖の凝集力の違いが反映されているものと見ることができ、以下に凝集力が反映される溶解パラメータという視点から定性的な議論を試みる。

溶解パラメータ(δ)の差が小さいほど2成分は混じり易い。高分子鎖の構成要素と試験液体の δ の大きさを比較する。Fedorsの方法⁹⁾に従うと、トルエンの δ は $591(\text{kJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ 、PTMGの繰り返し単位、 $-(\text{CH}_2)_5\text{-O-}$ の δ は $576(\text{kJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ となる。アミン硬化剤の繰り返し単位はPTMGと同じと見ることができる。また、PCDは $n=5$ と $n=6$ のものが半分ずつの混合物なので、 $n=5$ と $n=6$ の場合について $-(\text{CH}_2)_n\text{-OCO-}$ 部の δ の平均をとると $371(\text{kJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ となる。また、 $-(\text{CH}_2)_n\text{-}$ 部の値の平均値は $473(\text{kJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ である。いずれも $591(\text{kJ}/\text{m}^3)^{1/2}$ より低い値となっている。

トルエンに対してはPTMG、アミン硬化剤の方が、PCDより相容性が高いものと推定される。溶解パラメータのみからみると、膨潤度は

$$\text{PCD-PTMG} < \text{PTMG-650P}$$

となるように見えるが、力学的性質と同様に架橋密度や生成する結合の凝集力や濃度が重要な要素となってい

表1から明らかのようにPCD-1000P, PCD-PTMGは硬度も低めで、かつ弾性率 E' も他のTSUの50%程度であり、他の2つに比べ柔らかい材料といえる。このため圧縮永久ひずみが低くなる。これらのTSUには長い分子鎖が2種類存在し、コイル状の配置を取りやすいと考えられるので、これが弾性変形に寄与しているものと考えられる。PTMG-650P, PCD-650Pは硬度も高めで架橋密度も高いので、圧縮永久ひずみも低いことが期待されたが高くなっている。これは圧縮による分子鎖の滑りが生じているため、これが塑性変形につながったことによるものと考えられる。

TGの結果(図3)からは四つのTSUに分解開始温度の差はほとんどなく、熱安定性には差がないことがわかる。また、アミン硬化剤を用いたTSUでは重量残存率が大きくなる傾向がみられた。

表4には使用した原料の使用量に基づいて計算したウレタン、ウレアの濃度と架橋密度を示した。ビウレット結合、グアニジン、イソウレア、アロファナート結合の濃度は計算することはできないが、ウレタン、ウレアの濃度の合計が実際に形成される結合等の濃度に相当する。先にも述べたようにTSUの力学的性質について議論する上で有用な数値である。

表4 原料使用量から求めたウレタン、ウレア濃度と架橋密度

試料名	ウレタン濃度 ¹⁾	ウレア濃度 ¹⁾	架橋密度計算値 ²⁾	架橋密度実験値 ³⁾
	mol/g	mol/g	mol/g	mol/g
PCD-650P	8.07×10^{-4}	8.06×10^{-4}	1.67×10^{-3}	1.74×10^{-3}
PCD-1000P	7.13×10^{-4}	7.12×10^{-4}	1.47×10^{-3}	7.43×10^{-4}
PTMG-650P	8.01×10^{-3}	8.05×10^{-3}	1.66×10^{-3}	1.98×10^{-3}
PCD-PTMG	7.56×10^{-4}	7.51×10^{-4}	1.56×10^{-3}	8.14×10^{-4}

1)ウレタンはポリオール由来、ウレアはアミン由来として計算したポリウレタン中の濃度
 ウレア濃度にはアミンとカルボジイミドとの間で形成されるグアニジンの濃度も含まれる。

2)3官能のC-MDI使用量をもとにした計算

3)表2の架橋密度とTSU密度から単位換算した値

4)カルボジイミド基との反応で生成するイソウレア及びイソシアナート基との反応で生成する生成するウレタンの濃度

るのは当然のことである。

圧縮永久ひずみは

$$\text{PTMG-650P} > \text{PCD-650P} >>$$

$$\text{PCD-1000P} > \text{PCD-PTMG}$$

架橋密度はPTMG-650PとPCD-650Pでは計算値と実測値がほぼ一致しているが、PCD-1000PとPCD-PTMGの実測値と計算値は大幅に異なるものとなった。C-MDI使用量から架橋密度を確度高く推定することが

できれば材料設計上有益と考えられるが、容易ではないようである。なお、PCD-1000P と PCD-PTMG の実測値と計算値の大きな相違の原因については現時点では分かっていない。

文献

- 1) F. Kurzer, K. D. Zadeh, Chem. Rev., **67**, 107(1967)
- 2) A. Williams, I. T. Ibrahim, *ibid*, **81**, 589(1981)
- 3) 松永勝治監修, “最新ポリウレタン材料と応用技術—ポリウレタン創製への道—”, 145, シーエムシー (2005)
- 4) L. E. Nielsen 著, “高分子の力学的性質“, 化学同人, 京都, 1969, pp81.
- 5) R. F. Fedors, Polym. Eng. Sci., **14**,147(1974)