

ポリウレタン：構造と物性との相互関係

Polyurethane: Correlation between Chemical structure and Physical properties

井上眞一, 新井隆之
S. Inoue and T. Arai

Abstract Aliphatic and aromatic polyurethanes were prepared from aliphatic and aromatic diisocyanates, such as hexamethylenediisocyanate (HDI) and 4,4'-diphenylmethanediisocyanate (MDI), and polyols of ether and ester types, such as polytetramethyleneglycol (PTMG) and polycaprolactam (PCL), by the prepolymer method, and then its physical properties, such as tensile test, swelling test, DSC and so on, were measured. These results were compared with the chemical structures calculated by MM2. Aliphatic and aromatic polyurethanes have with pseudo-helix-coil structure, and the structures of aliphatic polyurethanes were linear nearly and the structures of aromatic polyurethanes were alternate crossing structure. The physical properties of aliphatic and aromatic polyurethanes were correspondent with the structures calculated MM2 in expectation.

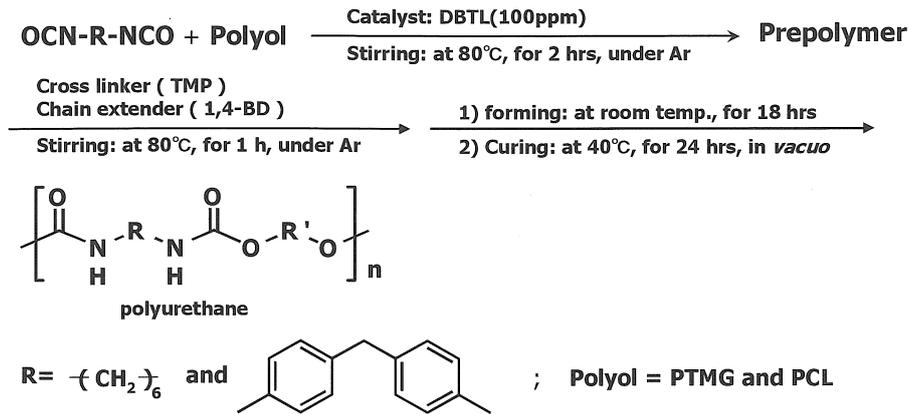
1. 緒言

ポリウレタンはウレタン基を含むポリマーの総称であり、その用途としてはフォーム・プラスチック・弾性繊維・接着剤・合成皮革・塗料・エラストマーなどが上げられる。このように多方面において利用される理由の一つとしては、その原料であるポリオール、ジイソシアナートおよび架橋剤あるいは鎖延長剤の種類または配合比を変えることにより、容易に化学構造あるいは物理的性質をコントロールすることができ、種々の要求を満足させ易いためである。しかしながら、一般的に高分子化学の分野では合成と物性とは論議の対象となっているが、構造論は論議の対象とされておらずブラックボックス化しており、ポリウレタンの分野もその例外ではない。多くの化学者がこの問題と取り組んできているが、いまだにその成果を得ていないのが現状である。今後、高分子設計を行う上で高分子構造を

知ることは最も重要な鍵となろう。従って、高分子構造と物性との間の関係をもう少し明確にしていく必要がある。

当研究室では以前より、この問題に取り組んできているが、特殊なポリウレタンにこだわり、一般的な汎用のポリウレタンに関しては取り組んでいなかった。そこで、ここでは、イソシアナートに一般的な脂肪族イソシアナートであるヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) および一般的な芳香族イソシアナートである 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI) を、ポリオールにはエステル系ポリオールとしてポリカプロラクトン (PCL) およびエーテル系ポリオールとしてポリテトラメチレングリコール (PTMG) を用いて、一般的なウレタン構造を持つポリウレタンエラストマー (PUE) を合成し、化学構造と物性との間の相互関係について検討を行い、その結果、得られた知見について報告する。

Scheme 1. Preparation of polyurethane using the prepolymer method



第2章 実験の部

2.1 試薬

ポリテトラメチレングリコール：分子量 2000 (PTMG2000) は保土谷化学工業株式会社およびポリカプロラクトン：分子量 2000 (PCL2000) はダイセル化学工業株式会社の提供品をデシケーターで一昼夜(24 時間)減圧乾燥 (80°C/267~400Pa) したのち使用した。ヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) および 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) は日本ポリウレタン工業株式会社の提供品を使用直前に減圧蒸留 (90°C/267~400Pa および 180°C/26~400Pa) して使用した。ジラウリン酸ジ-n-ブチルスズ (DBTL) は東京化成工業株式会社のものをトルエンで 1wt%に希釈して用いた。トリメチロールプロパン (TMP) は東京化成工業株式会社の規格一級試薬を市販品のまま使用した。1,4-ブタンジオール (1,4-BD) はナカライテスク株式会社の規格一級試薬を市販品のまま使用した。ジ-n-ジブチルアミン (DBA)、トルエンおよびアセトンはナカライテスク株式会社の特級試薬をモレキュラーシーブ 3 Åにて 24 時間脱水したのち使用した。モレキュラーシーブ 3 Åはナカライテスク株式会社の特級試薬をデシケーターで 24 時間減圧乾燥 (80°C/267~400Pa) したものをを用いた。2-プロパノール (IPA) はナカライテスク株式会社の特級試薬を市販品のまま使用した。プロモクレゾールグリーン (BCG) はナカライテスク株式会社の特級試薬を IPA で 100 倍希釈して使用した。

2.2 触媒溶液の調製

DBTL (0.5g) を秤取り、脱水トルエン (49.5g) を加え、

1wt%触媒溶液を調製した。

2.3 ポリウレタンエラストマーの合成

ポリウレタンエラストマー (PUE) の調製方法を Scheme 1 に示す。ガス導入管およびかくはん機の付いた 100mL の四ッロセパラブルフラスコに各種ポリオール (PTMG:25.0g (0.013mol), PCL:25.0g (0.013mol)) と理論水酸基価に対してインデックスが 2.0 (NCO/OH=2.0) となるように各種イソシアネート (HDI:4.21g (0.025mol), MDI:6.26g (0.025mol)) を加え、DBTL (100ppm) を添加し、装置内をアルゴン (Ar) で置換したのち、80°Cのオイルバスで2時間かくはんして反応させ、プレポリマーを合成した。次に架橋剤である、TMP (0.22g, 1.63×10^{-3} mol) および鎖延長剤である 1,4-BD (0.56g, 6.25×10^{-3} mol) を THF (35mL) で溶解したのちプレポリマーに加え、アルゴン雰囲気、80°Cのオイルバスで約 30 分間かくはんをし、ポリウレタンを調製した。この溶液を遠心成形器に流し入れ、室温 (23±2°C) で 18 時間遠心成形を行った。得られた PUE のシートはさらにデシケーターで 24 時間減圧下で加熱処理 (40°C/267~400Pa) を行った。各種プレポリマーの反応の終点はアミン当量法により確認した。

2.4 NCO%測定

測定にあたり、始めにブランクの測定をし行った。300mL 三角フラスコに、1M ジブチルアミン-トルエン溶液 (10mL) および脱水トルエン (15mL) を秤取る。この溶液に、2-プロパノール (80mL) を加え、かくはんしたのち、BCG を 3~4 滴加え、0.5M 塩酸を用いて滴定した。青色だった溶液が一度明るい緑色になり、塩酸をもう一滴

加えると黄色になるので、そこで滴定を終了した。使用した塩酸量を読み取り、総ジブチルアミン量(Q₁)を求めた。

次に、調製した適量(1~2g)のプレポリマーを300mL三角フラスコに秤取り、試料の重さ(G)を量ったのちに、その試料に1Mジブチルアミンートルエン溶液(10mL)を加え、さらに脱水トルエン(15mL)を加えた。これを室温(23±2℃)で溶解するまでかくはんしたのち、BCGを3~4滴加え、この溶液を0.5M塩酸で逆滴定した。青色だった溶液が一度明るい緑色になり、塩酸をもう一滴加えると黄色になるので、そこで滴定を終了した。使用した塩酸量を読み取り、総ジブチルアミン量(Q₂)を求めた。この結果より下記の式を用いてNCO%を求めた。

$$NCO\% = 0.5(Q_1 - Q_2) \times 1.007 \times 42.02 \times 100 / G \times 1000$$

0.5: 塩酸のモル濃度(mol/L)

1.007: 0.5N塩酸のファクター

42.02: イソシアナート基の化学式量

2.5 膨潤試験

膨潤溶媒に試料を浸漬し、24時間放置したのち、試料を取り出し重量を秤量(W₁)する。それを室温(23±2℃)に保ったデシケーターに入れ、24時間減圧乾燥(267~400Pa)したのち、質量を秤量(W₂)し、以下の式より膨潤度S(%)を求めた。膨潤溶媒にはベンゼンを使用した。試験片は1cm×2cmの長方形のものを用いた。

$$S = \{100 \times (W_1 - W_2) / d\} / (W_2 / \rho)$$

d: 試験片の比重(g/cm³)

ρ: ベンゼンの比重(g/cm³)

2.6 引張試験

オリエンテック社製のTENSILON RTC-1225Aおよび伸び計U-4300を使用して引張試験を行った。クロスヘッド速度は100mm/min、測定温度は室温(23±2℃)で引張試験を行った。サンプルは、JIS規定3号型ダンベルを使用した。

2.7 示差走査熱量測定

理学電気株式会社製の示差走査熱量計 Thermo Plus

DSC-8230を使用して、アルゴン雰囲気、温度領域-100~200℃、昇温速度20℃/minで測定を行った。標準サンプルとしてアルミニウムを使用した。

第3章 結果および考察

3.1 各種ポリウレタンエラストマー(PUE)の物性^{1,2)}

各種PUEのシートの外観および物性(膨潤度およびガラス転移点)をTable 1に示す。脂肪族イソシアナートであるHDIおよび芳香族イソシアナートであるMDIともにエーテル系ポリオールであるPTMGとから得られるPUEは透過性が高く差は見られなかったが、ポリエステル系ポリオールであるPCLを用いたシートは白濁しており、透過性の低いものが得られた。これは、PCLの凝集性により室温では再配列結晶化が完結していないためだと推察される。

Table 1. Appearance and properties

PUE	Appearance	Swelling rate (%)	Tg (°C)
HDI-PTMG	Colorless, Transparent	450	-65
HDI-PCL	Milky, cloudy	312	-56
MDI-PTMG	Colorless, Transparent	403	-59
MDI-PCL	Milky, cloudy	264	-37

膨潤試験ではエステル系ポリオールのPCLを用いたPUEの膨潤度は低い値(312%および264%)を、エーテル系ポリオールのPTMGを用いたPUEの膨潤度は高い値(450%および403%)を示した。また、芳香族ポリウレタンの方が膨潤度は低いものであった。これは脂肪族ポリウレタンが水素結合のみで架橋しているのに対し、芳香族ポリウレタンは芳香環の凝集力が加わるからであろう。この場合の芳香環の凝集力は膨潤度をほぼ48%減少させる。

ガラス転移温度はエーテル系ポリオールのPTMGを用いたPUEの方が、エステル系ポリオールのPCLを用いたPUEよりも低い値を示した。MDI-PCLが-37℃と最も高く、つぎに示した順にガラス転移温度は低下したことから、HDI-PTMGが最も分子運動性に優れていることが明らか

MDI-PCL > HDI-PCL > MDI-PTMG > HDI-PTMG

となった。この結果は膨潤試験の結果を支持するものである。

各種PUEの引張試験の結果(応力-ひずみ曲線)をFigure 1に示す。

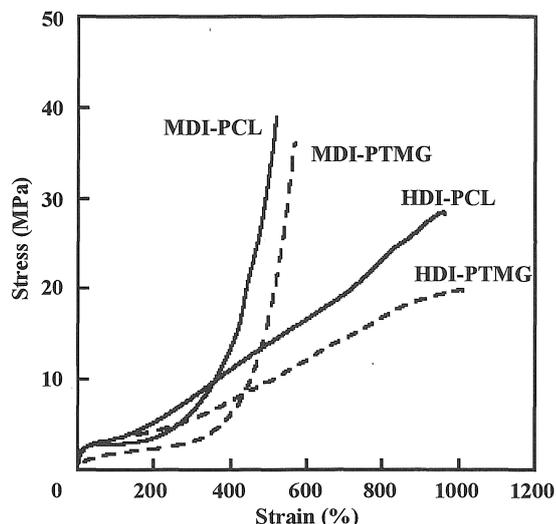


Figure 1. Stress-strain curves of polyurethane composites

応力-ひずみ曲線では芳香族イソシアナートを用いたMDI-PCLおよびMDI-PTMGは、400%を境に芳香環の再配列による強い凝集力による伸張結晶化が起こり、直線の立ち上がりを示し、破断伸度は520%および569%と低い値を示したが、破断強度は38.9MPaおよび36.1MPaと高い値を示した。一方、脂肪族イソシアナートを用いたHDI-PCLおよびHDI-PTMGでは伸張結晶化を起こさず、そのままの伸びを示し、破断伸度は965%および985%と高い値を示したが、破断強度は28.5MPaおよび19.9MPaと低い値を示した。また、PCLを用いたPUEはPTMGを用いたPUEより高いモジュラスを示した。これはエステル基がエーテル基より水素結合を有利に形成するため凝集力に差が現れたと推察される。これにより、芳香族イソシアナートであるMDIおよびエステル系ポリオールであるPCLを用いたPUEが最も高い破断強度を示し、脂肪族であるHDIおよびエーテル系ポリオールであるPTMGを用いたPUEが最も高い破断伸度を示す結果となった。

3.2 各種ポリウレタンエラストマーの構造

各種PUEのCS chem.3DのMM2を使用して構造最適化を行ったPUEの3連鎖の立体構造をFigure 2に示す。HDI

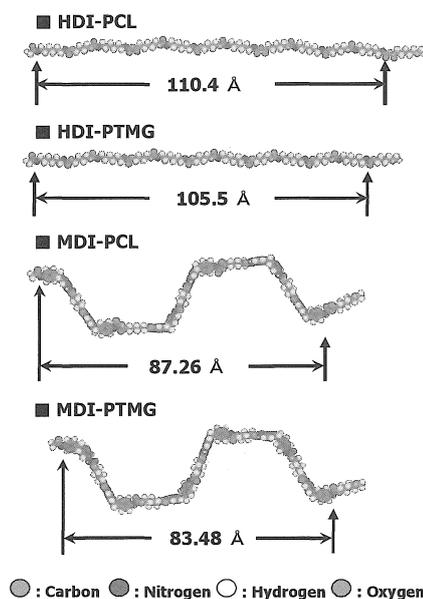


Figure 3. 3D Structure of polyurethane using MM2

を用いたPUEは直線的な立体構造となるのに対し、芳香環を持つMDIを用いたPUEは交互に屈曲したジグザグ構造となり、鎖長も短いものであった。また、ポリエステル系ポリオールであるPCLおよびポリエーテル系ポリオールであるPTMGを用いて合成したPUEの窒素原子と窒素原子との間の分子鎖距離は、置換基の炭素数あるいはイソシアナートの構造の違いにより差が生じ、HDI-PCLでは110.4Å、HDI-PTMGでは105.5Å、MDI-PCLでは87.26Å、MDI-PTMGでは83.48Åであった。次に各種PUEの6ユニットを水素結合により擬似架橋させた立体構造をFigure 3に示す。直鎖構造を持つHDIを用いたHDI-PCLおよびHDI-PTMGの構造はタンパク質によく似たらせん状構造をとり、より直線的な立体構造を形成すると推察される。このような直線的な立体構造ではミクロブラウン運動が起きても分子鎖が絡まったりすることが少なく、伸張結晶化は起きない。一方、芳香環を持つMDIを用いたMDI-PCLおよびMDI-PTMGの構造は擬似らせん状構造をとり、芳香環の強い凝集力により変則的に屈曲した立体構造をとる。このような屈曲した立体構造では分子鎖が絡まりやすく、密になりやすい。また、隣接する分子同士の凝集が起こりやすい構造となる。このような構造は引っ張ることにより絡まっている分子鎖はほぐされ直線的となり、規則的な並びの分子鎖(直線的な構造)となることに

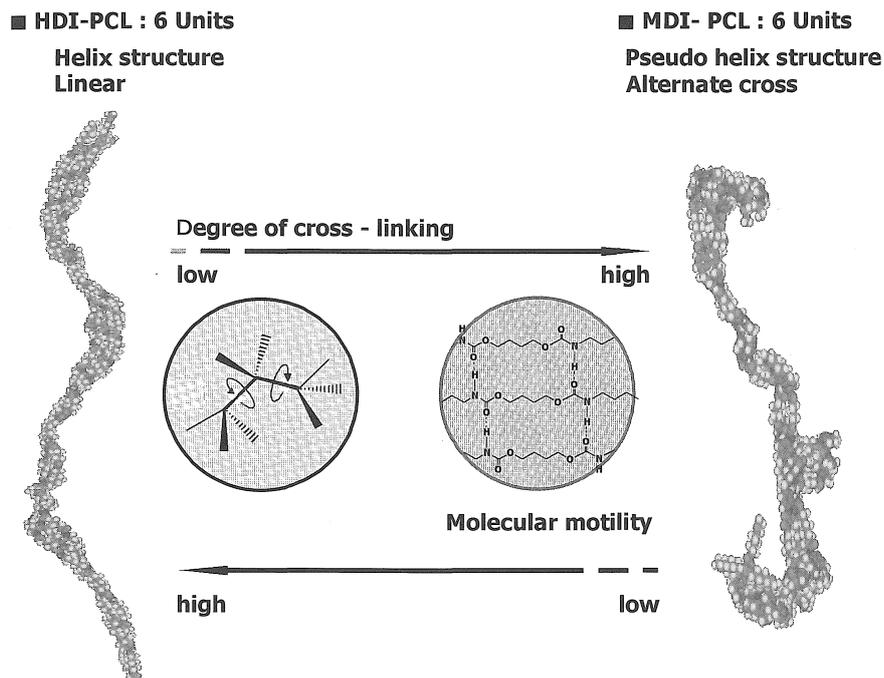


Figure 3. Correlation between chemical structure and physical property of polyurethane

より、芳香環の凝集力が働き始め結晶化が起こる。もともと構造が密であることから、結晶化が起こることにより樹脂に近い性質を発揮する。これらのMM2の計算結果は引張試験および膨潤試験や示差走査熱量測定で得られた結果とよい一致を示し、ポリウレタンの高次構造と物性との相関性の一部が明らかとなった。

第4章 結論

イソシアナートには脂肪族イソシアナートおよび芳香族イソシアナートを、ポリオールにはポリエステル系ポリオールおよびポリエーテル系ポリオールを用いて、一般的なウレタン構造を持つPUEを合成し、化学構造と物性との間の相互関係について検討した。直鎖構造を持つHDIを用いたPUEの立体構造はポリオールに関係なく、ほぼ理想的に近いらせん状構造で直線的な立体構造となり、ミクロブラウン運動が起きても分子鎖が絡まったりすることが少ないため伸張結晶化を示さず、分子運動性に優れた物性を示した。一方、芳香環を持つMDIを用いたPUEの立体構造もポリオールに関係なく、直線的な立体構造ではあるがより屈曲した擬似ヘリックス構造となり、芳香環に

より凝集が起きるため分子運動性に劣るが、分子鎖が絡まりやすく隣接する分子同士の凝集が起こりやすい構造をとっているため架橋密度に優れた物性を示した。

上述したことから、ポリウレタンの高次構造と物性との相関性の一部が明らかとなったと言える。また、今後も種々の方法にて引き続き研究を行ってゆくことにより、化学構造と物性との関係がより明確化されることを期待する。

文献

1. Szycher, M. 1999. *Szycher Handbook of Polyurethane*, Boca Raton London New York Washinton D.C.: CRC Press.
2. Randall, D and Lee, S. 2002. *The Polyurethane book*, John Wiley & Sons.