

論文名：低モノオールポリプロピレングリコールを基材とする
ポリウレタンフォームの構造と物性に関する研究

長崎大学大学院生産科学研究科 和田浩志

ポリウレタンフォームは、長鎖ポリプロピレングリコール（以下 PPG と略す）と短鎖グリコール、短鎖ジアミンからなる架橋剤、鎖延長材に発泡剤、触媒等を加えた後、ジイソシアネートを加えて、ワンショット法と称される塊状重合反応により成形される発泡体である。高次構造的には、ジイソシアネート、短鎖グリコール、短鎖ジアミンからなるハードセグメントと、PPG からなるソフトセグメントから構成されるマルチブロックポリマーである。ソフトセグメント成分を構成する PPG は、多価アルコールやポリアミンを開始剤として、プロピレンオキシド (PO) やエチレンオキシド (EO) を付加重合したもので、ポリエステルポリオールを用いたウレタン製品と比較して、可とう性、耐薬品性に優れている。PPG は、水酸化カリウム (KOH) 等のアルカリ金属水酸化物触媒を用いたアニオン重合によって工業的に製造されており、PO 重合の際に、モノオールと呼ばれる副生物が生成することは広く知られている。モノオールの生成は、ポリウレタン樹脂を形成する際の架橋、高分子量化を妨げ、ポリウレタン樹脂の物性低下を引き起こす。社会からのポリウレタンフォームに対する高性能化要求は勿論のこと、近年は地球環境問題に関連して、発泡剤として使用されてきたフルオロカーボン化合物の地球規模での廃止問題を受け、代替発泡剤によるポリウレタンフォームの製造技術の確立も求められている。

本研究では、ポリウレタンフォームに対する上記課題を解決する手段として、PPG 中に含まれるモノオール量を極限まで削減した PPG を開発し、低モノオール PPG を基材とするポリウレタンフォームを創製するための基礎的な知見を見いだすことを目的に、構成成分である各種 PPG を合成し、合成した PPG 及びそれらを基材としたポリウレタンフォームの構造と物性の関係を明らかにした。

第1章では、本研究の目的を述べた。最近の開発動向および既報の研究を含め、研究課題について述べた。

第2章では、「新規ポリプロピレングリコールを基材とする代替フロン発泡インテグラルスキンフォームの物理特性」について述べた。

1987年に「オゾン層破壊物質に関するモントリオール議定書」が採択され、発泡剤に使用されていたクロロフルオロカーボン (CFC) の使用規制が始まった。代表的な発泡剤であったトリクロロフルオロメタン (CCl_3F : CFC-11) を廃止する目的で、代替フロンとしてハイドロフルオロカーボン (HCFC) 発泡剤の検討を行った。発泡剤が重要な役割をになうインテグラルスキンフォーム分野において、代表的な HCFC 発泡剤である 2,2-ジクロロ-1,1,1-トリフルオロエタン (CHCl_2CF_3 : HCFC-123) と 1,1-ジクロロ-1-フルオロエタン ($\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$: HCFC-141b) を使用するための検討を行い、単純な発泡剤の変更だけでは、成形される発泡体に大きな影響を与える事を明らかにした。特に重要であるスキン層の形成に関し、発泡剤の樹脂に対する膨潤度が大きく影響している事を突き止めた。そして HCFC 発泡剤のポリウレタン樹脂への膨潤性を、PPG 構造の制御によって最小限に抑えられる事を発泡挙動の解析により明らかにした。

第3章では「完全水発泡インテグラルスキンフォームの合成と物理特性」について述べた。インテグラルスキンフォーム分野では、オゾン層保護の観点から、CFC 発泡剤から HCFC 発泡剤、HFC 発泡剤への転換が進んだが、地球温暖化の観点より HFC 発泡剤の使用も懸念される状況となり、化学発泡剤である水発泡への転換が必要とされてきた。水発泡によって得られる CO_2 は、金型表面で凝集しないために、製品

の耐久性等に必要十分なスキン層を形成する事は困難であった。従来の汎用PPGでは、モノオールの影響でPPGの実質官能基数が低く、イソシアネートと水による発泡反応を制御出来ずにスキン層の形成が困難な事を明らかにした。PPG中のモノオール含有量を極端に少なくしてPPGの実質官能基数を向上させ、イソシアネートと鎖延長剤、PPGによる樹脂化反応をイソシアネートと水による発泡反応に対して優先的に行わせることで、スキン層が形成可能であることを見出した。また、上記スキン層形成のメカニズムをPPGの硬化速度比較、発泡挙動の解析により明らかにした。

第4章では、「高振動吸収自動車シート用軟質ポリウレタンフォームの合成と物理特性」について述べた。自動車シートの乗り心地を静的特性、動的特性、耐久性の観点から評価した。静的特性に関しては、サグファクター、ヒステリシス、反発弾性率によって評価を行った。いずれの評価でも自動車シート用フォームの原料となるPPG中のモノオール量を極端に減らす事で、生成するポリマーの分子量およびポリマー中の架橋密度が増加して、上記特性が大きく改善することを明らかにした。また、動的特性および耐久性に関しては、自動車規格 JASO B408-89 に従って評価を行った。PPG中のモノオール量を極端に減らす事で、生成するポリマーの弾性率が向上し、共振振動数が低く抑えられる事をバネータッシュポットモデルを用いて明らかにした。また、上記モデルから得られた理論により、フォームの独泡率を調整することでフォームの共振振動数に於ける伝達率を低く保つことが出来る事も明らかにした。

第5章では、「低モノオールPPGを基材とする高活性RIMエラストマーの構造と物性」について述べた。ポリウレタンウレアRIMエラストマーへのアミン鎖延長剤、PPGの影響を力学物性、動的粘弾性挙動、透過型電子顕微鏡(TEM)、走査型電子顕微鏡(SEM)による形態観察により確認した。耐熱性の指標であるヒートサグ値の比較から、アミン鎖延長剤として、CPA(2-クロロ-1,4-フェニレンジアミン)を用いた場合は、DETDA(3,5-ジエチルトルエン-2,4-ジアミンと3,5-ジエチルトルエン-2,6-ジアミンの混合物)、tBu-TDA(2-メチル-4-tert-ブチル-1,3-フェニレンジアミンと4-メチル-6-tert-ブチル-1,3-フェニレンジアミンの混合物)の場合に比べて良好な結果を示した。これは、TEM観察結果が示唆するように、得られたポリウレタンウレアRIMエラストマーのハードセグメントの結晶性の違いによるものと考えられる。また、モノオール量を大幅に減らしたPPGを用いることで、ポリウレタンウレアRIMエラストマーの高次構造が変化し、機械物性を大きく改善できることが、動的粘弾性測定、SEMによる形態観察からも明らかになった。

第6章では、本研究の総括を行うとともに、今後の展望について述べた。