

● MOCA フリー高耐熱ウレタンエラストマー

ウレタン研究所 エラストマーグループ 野村 弘二

1. はじめに

ポリウレタンは、1937年にドイツのI. G. Farben社のO. Bayerらによって開発された分子構造中にウレタン基（-NHCOO-）を有す高分子の総称である。

1950年代に入りドイツのBayer社でNDI（ナフタレンジイソシアネート）とポリエステルポリオールからなるNCO基末端プレポリマーをグリコールで鎖延長し硬化するポリウレタンエラストマーが開発されたのを皮切りに、アメリカのDuPont社でTDI（トルレンジイソシアネート）とポリエーテルポリオールからなるNCO基末端プレポリマーをポリアミンで鎖延長し硬化するポリウレタンエラストマーが相次いで開発された¹⁾。

ポリウレタンエラストマーは、ソフトセグメント(SS)を構成する長鎖ポリオールと、ハードセグメント(HS)を構成するイソシアネートと短鎖ポリオール、又はポリアミンとの反応物からなり、これら原料成分の種類や比率を変更することで多種多様な特性が付与でき、多岐にわたる用途に展開されている。なかでも、工業用の大型ロールやベルト用途では、前述のTDI/ポリエーテルポリオール/ポリアミンからなる処方好適に用いられる。

ポリアミンとしてMOCA（3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン）は、特性面や価格面で他のポリアミンよりも優れ、幅広く使用されてい

る。MOCAは古くから発がん性が指摘されていたが、2010年にIARCが発がん性物質として認定している。

日本では、2016年9月にMOCA取扱事業所で膀胱がんの発症が確認されたことを受け、厚生労働省が聞き取り調査を開始した。その結果、2018年10月には、MOCAの取扱い履歴があり、膀胱がんを発症した労働者数は退職者を含め17名と公表され、事業者に対し健康障害の防止対策の徹底について通達がなされている²⁾。

現在、日本では、MOCAの製造や使用は禁止されていないが、当社では、従事者はもとより一般消費者に対しても、クリーンで安全なポリウレタンエラストマーの提供を目標に、MOCAを使用せずに同等以上の性能を付与した熱硬化性ポリウレタンエラストマー(TSU)の開発に取り組んでいる。

2. TSUの主要用途

当社は、TDI、MDI（ジフェニルメタンジイソシアネート）、HDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）を自製しており、これらイソシアネートを用いたポリウレタンエラストマーの展開を図っている。ゲル状の低硬度タイプからプラスチック状の高硬度タイプ、更には光学性能や意匠性が求められる用途に無黄変タイプ等の市場ニーズに対応した様々なTSUを提供している（図1）。



図1 熱硬化性ポリウレタンエラストマーの主用途

3. TDI系、およびMDI系TSUの特徴

前述のTDIを用いたTSUは、2官能ポリオール、例えばポリテトラメチレングリコール (PTMG) 1モルに対し、TDIを2モル配合しウレタン化したNCO基末端ウレタンプレポリマーが一般的に主剤として用いられる。このNCO基末端ウレタンプレポリマーの硬化剤として代表的なものがMOCAであり、長年に渡り最も多く使用されている。

イソシアネート基 ($-NCO$) とアミノ基 ($-NH_2$) との反応からなるウレア基 ($-NHCONH-$) は、イソシアネート基と水酸基 ($-OH$) との反応からなるウレタン基 ($-NHCOO-$) よりも水素結合に基づく凝集力が高く³⁾、ウレア基が配向することにより強固なHSが形成されSSとのマイクロ相分離が進行し各セグメントが局在化する (図2~3)。

得られるTSU成型物は、強靱な物理的強度と高い耐熱温度、耐摩耗性を有することから、応力負荷が大きく発熱が伴う部品、例えば、製紙向けの大型ロール等に好適に用いられる。

一方、MOCAの発がん性が疑われるようになり、各社から安全性の高い芳香族ポリアミンが開発されている。イソシアネートとポリアミンの反応は非常に速

いが、MOCAが塩素の電子吸引効果によって適正な反応性を維持しているのに対し、多くの芳香族ポリアミンは、塩素に代わる電子吸引性基の導入や置換基の設計による立体障害を利用して反応性を制御している。そのため、芳香族ポリアミンはMOCAに比べて高価であり、また、得られる硬化物の粘性が高く応力による発熱量が大きいことなどから、MOCA系硬化物と比較して耐久性に劣る等の問題を抱えており、日本ではあまり普及していないのが現状である。

MDIを用いたTSUは、2官能ポリオールとMDIを反応させたNCO基末端ウレタンプレポリマーが一般的に主剤として用いられる。

MDI系NCO基末端ウレタンプレポリマーとアルコールとの反応速度定数はTDI系の約3倍を示すことが知られている¹⁾。このようにMDI系はTDI系よりも高い反応性を有するため、MOCAに代表されるポリアミン硬化剤を使用できず、硬化剤には水酸基を有する1,4-ブタンジオール (1,4-BD) やトリメチロールプロパン (TMP) 等のグリコール混合物が用いられる。

硬化剤中の1,4-BDとTMPの量比を変更し架橋密度を調整することにより硬化物の硬度を容易に制御できる。TMP等の多官能成分による架橋成分の導入は、耐熱性向上に有効であるが、分子運動の自由度が抑制されウレタン基の配向が制限される。その結果、HSとSSのマイクロ相分離の進行が妨げられ、硬化物の強度低下を招く。以上のことから、TDI系TSUと同等の硬度と物理強度を維持し、同等の耐熱性を有するMDI系TSUの実現化は困難とされてきた。

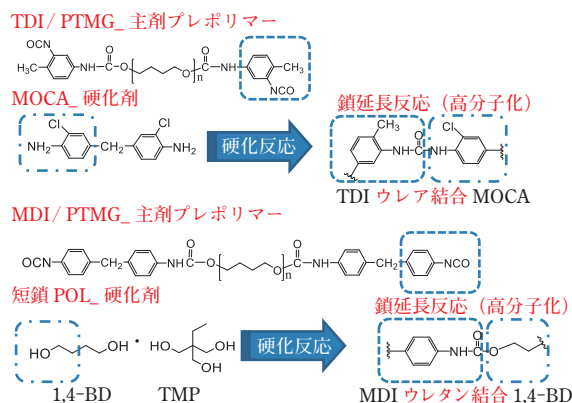


図2 一般的なエラストマーの構成成分 (PTMG系)

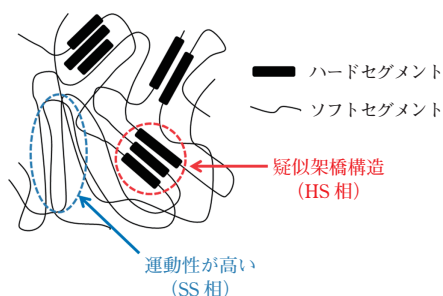


図3 HSとSSマイクロ相分離構造模式図

4. 高耐熱MDI系TSUの開発

一般に、硬化剤にMOCAを使用したTDI系TSUは、JIS-A硬度90度以上の硬度領域に展開される。同じ硬度領域のMDI系TSUを得るには、硬化剤に1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン (BHEB) を選択することが多い。

芳香族基を有するBHEBは、脂肪族系の1,4-BD/TMP硬化剤に比べてTSUの高硬度化が容易であり、耐熱性向上にも有効である。但し、BHEBは融点102°Cで結晶性も高いことから、配合時やキュア時のわずかな温度低下でも結晶化し、しばしば成形不良を招く。このようなトラブルを防ぐには高い成型技術が必要となるため、大型の成型品用途でのBHEBの使用は制限されているのが現状である。

以上のことを鑑み、BHEBのような特殊な硬化剤を

使用せず、MDIと一般的なグリコールをベースとするTSUの開発に着手した。前述したように、ウレタン基からなるHSはウレア基からなるHSよりも凝集力が小さいため、120℃を超える高温下では安定なHSを維持できず物理的強度が低下する。耐熱性向上には、より強固なウレタン基からなるHSの設計が必要である。我々は、ポリウレタンのマイクロ相分離に関する複数の研究報告を参考に⁴⁾、効率よくHSとSSとのマイクロ相分離を促進させることにより、従来にない強固なHSを形成できることを見出した。

5. MDI系グリコール硬化TSUの耐熱温度評価

既存エーテル系JIS-A硬度90度のTDI系MOCA硬化TSU、MDI系グリコール硬化TSU、および新規に開発したMDI系グリコール硬化TSUの原子間力顕微鏡(AFM)観察結果を図4に示す。いずれのTSUもHS相(暗い部分)とSS相(明るい部分)からなるマイクロ相分離構造を形成していることがわかる。また、既存品のHS相が微分散しているのに対し、開発

品では、より大きなHS相を形成し全域に分散していることが確認できる。

図5には、TSUの動的粘弾性測定(DMA)により得られた貯蔵弾性率(E')を示す。TDI系MOCA硬化TSUが、約0~190℃までの幅広い温度範囲でゴム状平坦領域を有するのに対し、既存のMDI系グリコール硬化TSUの場合、約120℃でE'が低下しており、両サンプルの耐熱性の差を明確に表している。一方、開発品は、180℃付近までゴム状平坦領域を示し、既存のMDI系グリコール硬化TSUよりも大幅に耐熱性が向上していることがわかる。

図6には、TSUの示差走査熱量測定(DSC)の結果を示す。開発品のHSに基づく吸熱ピーク温度は最も高く、DMAの結果と合わせ、TDI系MOCA硬化TSUに匹敵する耐熱性を有するといえる。

6. 新規開発MDI系グリコール硬化TSUの一般特性値

現在、開発品としてエーテル系とエステル系の2

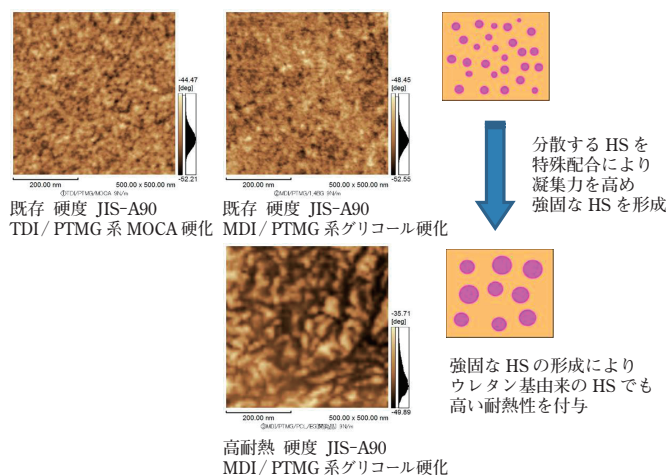


図4 HSとSSのマイクロ相分離観察結果(AFM)

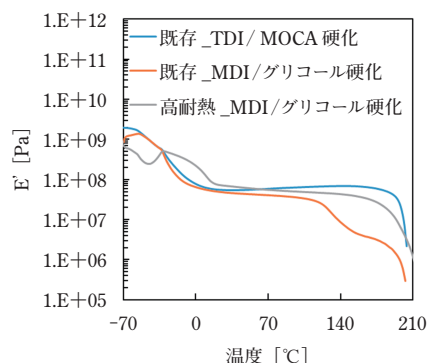


図5 硬度JIS-A90品の貯蔵弾性率

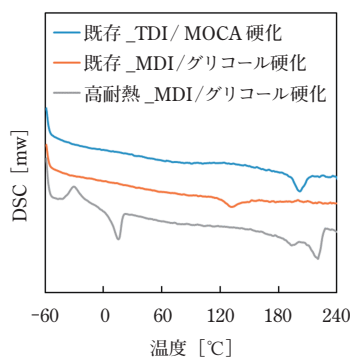


図6 硬度JIS-A90品の相転移

つのシステムを展開しており、その代表的な特性値を表1にまとめた。両システムとも、既存のTDI系MOCA硬化TSUと同等の力学特性を有することから、その代替材料として期待できる。

硬化剤はいずれも常温液状でハンドリング性に優れ、その配合量は既存のTDI系MOCA硬化TSUに準じているため、製造設備を変更することなくそのまま使用できる。また、硬化反応は触媒によって任意に調整可能である。硬化反応の遅延化が困難であったTDI系MOCA硬化TSUよりも可使時間を確保でき、注型作業性にも優れるという特長を有する(図7)。

7. 撥水・低摩擦性能の付与

これまでに培ったポリウレタンの設計技術を活用することで、耐熱性に加えて撥水性や摩擦性といった表面特性を改良することにも成功している(図8~9)。この表面改質により、水との接触角は増大し、摩擦係数は低下する。例えば、ロールやローラー等の部品に使用される場合、樹脂に侵入する水分や摩擦により生

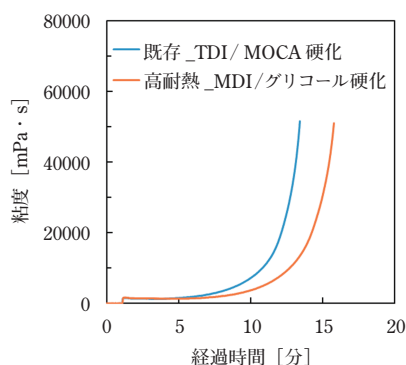


図7 硬度JIS-A90品の可使時間

表1 高耐熱MDI系TSU一般特性値(代表値)

項目	単位	エーテル系システム	エステル系システム
		MC-F04/ON-M75	MC-F05/ON-M76
配合温度	℃	80/40	80/40
配合比率	wt	100/9.9	100/9.5
キュア時間	℃×hr	120×10	120×10
硬度	JIS-A	93	93
引張強度	MPa	24	43
引張伸び	%	400	440
引裂き強度 *1)	kN/m	89	104
反発弾性	%	65	50
Taber 摩擦 *2)	mg	40	50
圧縮永久歪 *3)	%	18	21
Tg *4)	℃	-57	-20

*1); 切り込み無しアングル形 *2); H-22_1000回_1kg *3); 70℃×22hr
*4); DMA(tan δ_Max)_10Hz

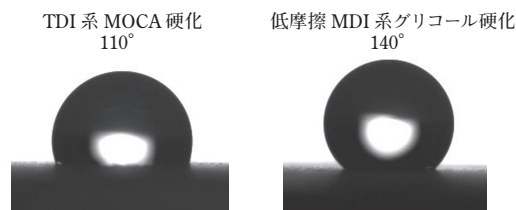


図8 撥水性接触角測定(水2ml)

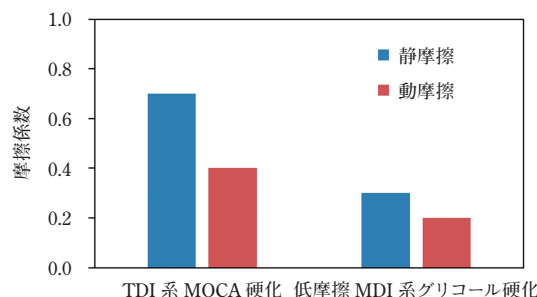


図9 硬度JIS-A90品の摩擦係数

じる蓄熱が低減されるため、樹脂中の水分膨張により引き起こされるブリストア(フクレ)の抑制が可能となり、更なる耐久性の向上が期待できる。

8. おわりに

近年、発がん性が問題視されているMOCAを使用せず、安全性の高い高耐熱MDI系TSUを開発した。開発品は、特殊なグリコールを使用することなく、主剤と硬化剤の組成を適正化し、マイクロ相分離構造を制御することによって高硬度化と耐熱性の向上を可能にした。一般的な物性も従来のTDI系MOCA硬化TSUに迫る水準を実現している。

現在、産業分野を中心にサンプルワークを開始して

おり、良好な評価結果を得ている。また、低摩擦性や撥水性等の新たな機能を付与した耐熱性樹脂の開発を進めており、幅広い分野での用途開発を計画している。

参考文献

- 1) 岩田敬治、ポリウレタン樹脂ハンドブック (1987)
- 2) 厚生労働省労働基準局安全衛生部、基案労発 1019 第 2 号 / 基安化発 1019 第 2 号
- 3) 高薄一弘、ポリウレタンの安定化・劣化対策と目的に応じた新しい改質技術
- 4) 横山哲夫、平岡教子、ポリウレタン化学の基礎 (2007)

