

半硬質ポリウレタンフォーム用アミン触媒の評価

荒 井 昭 治
玉 野 豊
吉 村 浩 幸

Determination of Amine Catalysts for Semi-Rigid Polyurethane Foam

Shoji ARAI
Yutaka TAMANO
Hiroyuki YOSHIMURA

Semi-rigid polyurethane foam is widely used in the automobile area for the production of padded part and packing materials. In conjunction with polyurethane foam, PVC resins are used for covering materials. Eight amine catalysts were evaluated for catalytic activity, odor, foam properties, PVC discoloration and deterioration, and moldability on the basis of the model formulation for instrument panel of polyurethane. From the results it is clear that each catalyst shows both desirable and undesirable traits and selection is to be done from the standpoint of specific application or formulation.

1. 諸 言

ポリウレタン (PU) は、その優れた物性を利用して、ソファ、ベッド、カーシートなどのクッション材、建材ボード、電気冷蔵庫などの断熱材、カーバンパー、ハンドル、靴底などのエラストマー、および塗料など極めて多彩な分野と製品に広く利用されている。

これらの PU 製品を簡単に分類すれば、PU 発泡体と非発泡体に分けられ、更に発泡体はクッション材としての軟質フォームと断熱材としての硬質フォームに類別できる。

半硬質 PU フォームは、通常軟質フォームに含めて分類されるが、クッション用 PU フォームよりその密度が高く極めて優れた衝撃吸収性を有する PU 発泡体である。それ故に、この特性を利用して半硬質 PU フォームは自動車内装材としてインスツルメントパネル、ヘッドレスト、アームレスト、ドアトリムパッドなどに用いられる¹⁾だけでなく、近年コンピューターなどの OA 機器や精密機器などの包装材としても広く利用されてきている。このうち自動車内装用としての半硬質フォームは、しばしば PVC、ABS 樹脂やその複合体もし

くは PU フォームそれ自身を表皮材として一体成型品として製造されている。

ところで、半硬質 PU フォームは主原料であるポリオールとイソシアネートを触媒と他の助剤の存在下に瞬時に混合攪拌し、発泡反応して得られるが、この触媒として通常第三級アミン化合物が使用される。アミン触媒は PU フォーム生成過程において基本的な反応である樹脂化と泡化反応速度をコントロールする²⁾ので、フォームの成型性、物性および生産性を大きく左右する。更にアミン触媒によっては、発泡工程の悪臭のため労働環境を悪化し、PU 製品自身に悪臭を残す。また、発泡後のフォーム中に残ったアミン触媒は時間の経過とともにフォーム表面にブリードし、表皮 PVC の変色や変質を引き起す。このため半硬質フォーム用のアミン触媒はシステムの反応性、製品の物性、成型性のみならず、臭気および表皮の変色・変質などの観点から選択が必要となる。とりわけ自動車インスツルメントパネルは大型の複雑で、かつ薄い発泡体であり、表皮 PVC が夏期の高温に曝され易いことから、アミン触媒の選択は重要な課題となっている³⁾。

著者らは、インスツルメントパネル用の処方モデル

Table 1 Amine catalyst.

Abbreviation	Catalyst
L33	TEDA-L33 ¹⁾
TFA	Triethylamine
TMHMDA	N, N, N', N'-Tetramethylhexamethylenediamine
DMCHA	N, N-Dimethylcyclohexylamine
DMEA	N, N-Dimethylethanolamine
ET	TOYOCAT-ET ²⁾
HP	TOYOCAT-HP ³⁾
DMAEE	N, N-Dimethylaminoethoxyethanol

1) 33.3% triethylenediamine in dipropylene glycol from Toyo Soda.
 2) 70% bis-(N, N-dimethylaminoethyl) ether in dipropylene glycol from Toyo Soda.
 3) 90% 4-methyl-1-hydroxyethylpiperazine in dipropylene glycol from Toyo Soda.

プラスチック社製 GA-20, 顔料を含まないグレード) を敷く。この上に, ウレタン発泡液を注入し, 110%オーパーバックして表皮つき PU フォームを得た。これを脱型後, 所定温度に保ったオーブン中に保存した。所定時間の経過毎に PVC シートをサンプリングし, 変色を測定した。変色は色度計 (モデル Z-1001DP, 日本電色社製) を用いて, フォームに接着した PVC の内側の表

Table 2 Raw materials.

Formulation—parts by weight basis	
100	Sumiphen 3063 ¹⁾
2.0	Water
5.0	SBU-polyol-0480 ²⁾
5.0	Triethanolamine
Varied	Amine catalyst
57.5	Sunidure 44V20 ³⁾
(105)	(index)

All of these products are manufactured by Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd.
 1) Tri-functional polyether polyol, Hydroxy number=28.
 2) Crosslinker, Hydroxyl number=550.
 3) Crude-MDI, NCO content=31 wt%.

Table 3 Foaming conditions¹⁾

21±0.5°C	Component temperature
5,000 rpm	Mixing speed
5 sec.	Mixing time
20°C	Mold temperature
40±2°C	Polyethylene beaker (2 liter)
40±2°C	Wooden box (20×20×20 cm)
40±2°C	Test mold (Aluminum)

2. 実 験

[1] 発泡試験

(1) フミン触媒

PU フォームとして汎用的に用いられる第三級フミン化合物と水酸基を有する“反応性タイン”の第三級フミン化合物より 8 種の触媒を選びテストした。フミン触媒とその略号を Table 1 に示す。

(2) 処方

モナル処方として代表的なインスツルメントパネル用処方を用いた (Table 2)。

(3) 発泡条件

常法に従って Table 3 に示す条件で発泡した¹⁾。

(4) 反応速度の測定

泡化の反応が開始される時間をクリータタイム (CT), フォームをワッチ棒で突き糸を引き始める時間をケルタイム (GT), フォームの高さが最高点に達した時間をラスタタイム (RT) およびフォーム表面が硬化し“ベトつき”が無くなった時間をタックワリータタイム (TFT) として測定した。

(5) フォーム物性

GT が75秒を示すように各触媒量を調整し, そのときのフーリエ発泡フォームの中心部より試験片 (5×5×6 cm) を切り取り, フォーム密度, 圧縮強度および反発弾性を測定した。

[2] PVC 変色・変質試験

(1) PVC 変色テスト

Fig. 1 に示したモールド (邪魔板と隙間のないもの) の底に, 4 枚の PVC シート (厚さ 1 mm, 5×10 cm,

(2) 底上りの測定

各触媒について、GTが75秒を示す反応液をポリエチレンバックを敷いた木製ボックス(25×25×25 cm)に発泡した。発泡後、フォーム底部に底上りの有無を調べ、その面積の大きさを測定した。

(3) ゲル・ライズ曲線の測定

底上りの測定で用いたボックスを使用して、文献⁽⁴⁾に従って、ゲル・ライズ曲線を作成した。即ち、11 mmφの鉄球を所定秒数毎にフォーム上部より落下させ、生成したフォーム中の鉄球の位置を測定してゲル曲線を求めた。一方、所定秒毎にフォームが上昇した高さを測定し、ライズ曲線を求めた。これより時間を同一軸としてゲル・ライズ曲線を作成した。

(4) モールドラスト

Fig. 1 に示した邪魔板と隙間をもつ特殊なモールドを作成した。

このモールドの端に、GTが75秒を示す反応液を注入し、フォームを成型した。このフォームについて、邪魔板の後部に生成するフォームの大きさとセル荒れ面積(フォームが一部陥没したり、不均一となる部分の大きさ)を測定した。更に、隙間の大きさとこれより流出する“バリ”の量を変化させ、同様に繰返しフォームを生成し測定を行った。

また隙間の無いモールドに105%オーバーバックしたフォームを生成し、脱型した。24時間後にフォームの収縮の有無を測定した。

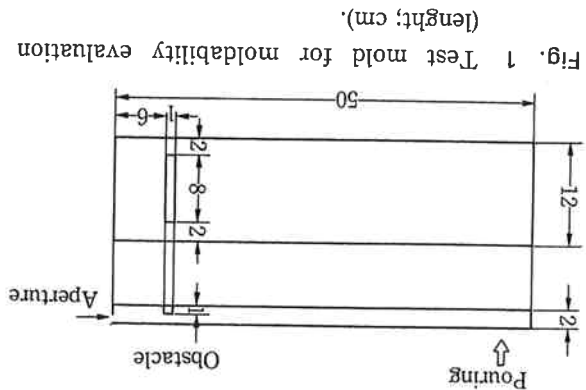


Fig. 1 Test mold for moldability evaluation (length; cm).

面についてΔEを測定した。

(2) PVC変質テスト

PVC変色を測定したのち、ASTM D412-75に基づいてPVCの伸び物性を測定し、その変化を変質と見なした。なお、PVCの変色・変質テストにおいて、ブラックとしてPVC単独(ブラック)とアミン触媒に代えて有機錫触媒スタナスジオクトエート(SDO)を用いて比較した。

(3) フォーム成型性試験

(1) 泡流れ性の測定

各触媒について、GTが75秒を示すように触媒量を調整し、水平に置いたモールド(Fig. 1)の端に反応液を注入する。生成したフォーム長さを測定して泡流動性と表示した。

Table 4 Reaction profiles and physical properties.

Catalyst	pbw	Reaction profiles (second)						Physical properties											
		CT	GT	RT	TFT	Core density (kg/m ³)	Hardness ¹⁾ (kg/cm ²)	Resiliency ²⁾ (%)	Odor ³⁾										
L33	0.41	26	22	75	103	132	0.77	50	○	TEA	0.68	22	75	96	190	87.3	103	54	△
TMHMDA	0.38	20	20	75	93	108	0.41	56	×	DMCHA	0.49	22	75	103	160	92.7	108	57	×
DMCHA	0.63	22	22	75	103	100	0.37	56	×	DMEA	0.63	22	75	103	300	100	100	56	×
ET	0.32	13	13	75	96	61.9	0.13	62	△			13	75	140	61.9	61.9	62	△	
HP	1.23	24	24	75	95	101	0.32	56	○			24	75	160	101	101	56	○	
DMAEE	0.70	20	20	75	94	81.1	0.24	56	○			20	75	170	81.1	81.1	56	○	

¹⁾ Load to give 40% compression at first time compression.
²⁾ Height of rebound, when a 5/8 inch steel ball is dropped on the specimen from 46 cm high above the foam surface.
³⁾ ○=odorless; △=not severe odor; ×=severe odor.

3. 結果と考察

(1) 触媒活性とフォーム物性

触媒活性について必要な部数 (pbw), 反応プロファイルおよびフォーム試験において, GTが75秒を示すとき, 各

ETは強い泡化活性を有するフォーム触媒として知られるが, この処方でもCTが13秒と短かく, 強い泡化活性を示した。L33およびDMEAは300秒以上の非常に長いTFTを示し, キュア性が悪いこと, 即ち脱型時間が長いことを示している。TEAやDMCHAもTFTが約190秒でキュア性は比較的悪い。事実, L33, DMEA, TEAおよびDMCHAは成型性フォームにおいて, 標準の脱型時間ではフォームの表面に“皸れ”や“とつき”が認められ, キュア性が悪いことが確認された。

フォームのコア密度は触媒の種類によって 61.9~132 kg/m³ まで大きく変化する (Table 4)。樹脂化活性の大きいL33は密度が極端に大きい, ETは非常に小さい密度のフォームを生成した。著者はモルシス法を用いてフォームの泡化と樹脂化活性の比を測定報告している⁵⁾が, その活性比とフォーム密度をプロットすると Fig. 2 に示す関係が得られた。これより, 同一処方においては触媒の泡化と樹脂化の活性比を知る

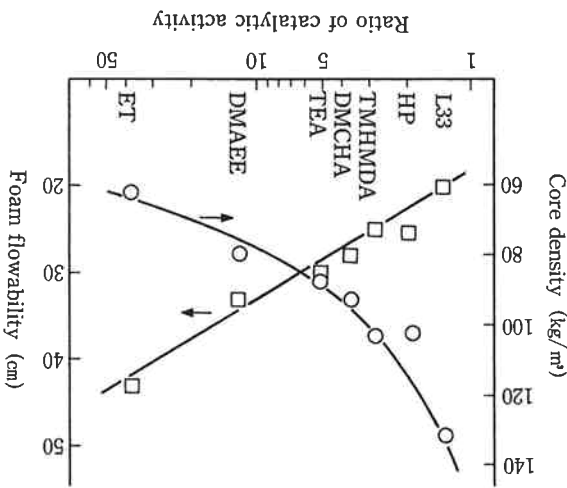


Fig. 2 Effect of the catalytic activity ratio for the blowing reaction to the gelling reaction on core density and flowability of foam.

ことによりフォーム密度を予測できる。

(2) フォームの臭気

フォーム触媒の臭気は発泡工程の労働環境および最終製品の臭気対策から重要な問題である。包装材料の用途では現場発泡する場合も多くフォーム臭気は許容されない。また自動車内装材分野では車内の臭気を低減することも重要な課題の一つとなっている。Table 4 にフォーム触媒および発泡工程の臭気について評価結果を示す。高い沸点

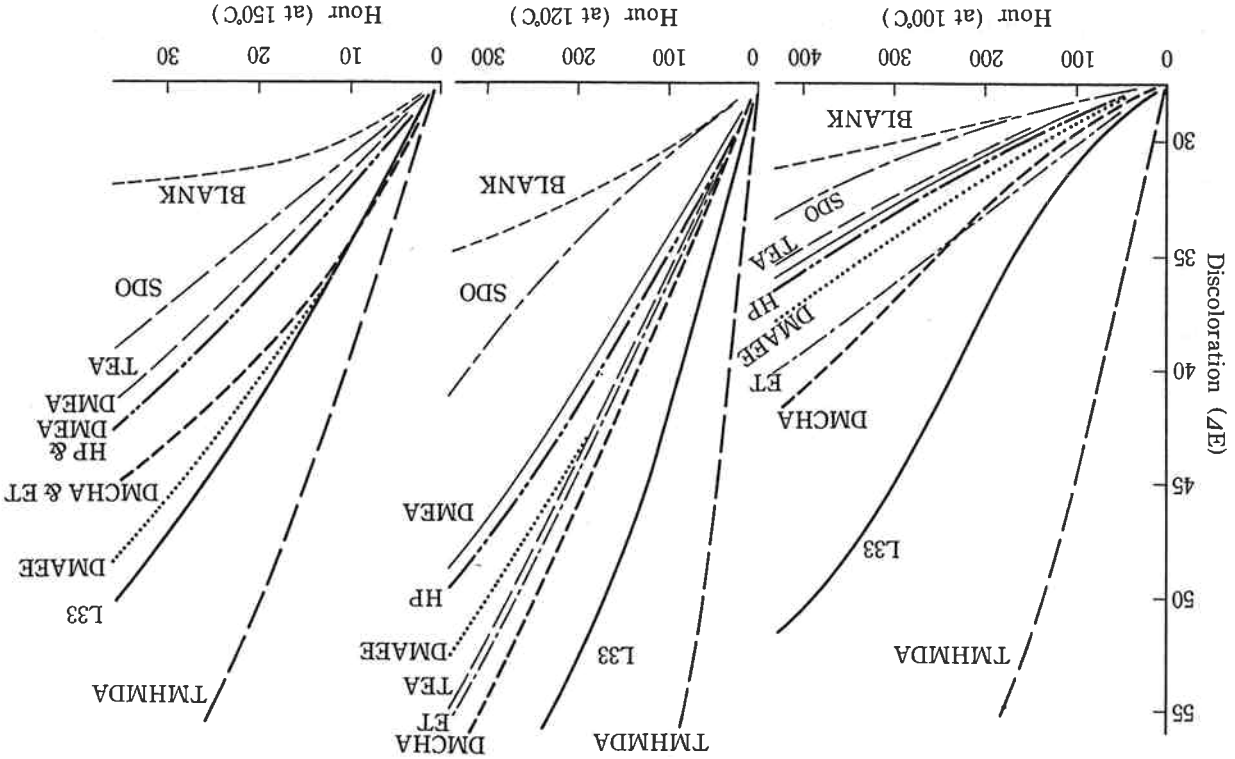


Fig. 3 Discoloration of PVC covered polyurethane under heat exposure at various temperatures.

よって一部変色序列に変化が見られるが、基本的に100°Cの結果が高温下でも再現されていると言える。以上の結果から、水酸基をもつ反応性のアミン触媒、DMEA, DMAEE, HP は発泡過程でイソシアネートと反応し、樹脂中に組み込まれるため、フォーム表面にブリーフしない。このため表皮PVCの変色は小さく有効な触媒となる。反応基をもたないL33やTMHMDAは変色が大きい、DMCHAやETは比較の変色が小さい触媒と言える。TEAは発泡過程での飛散が変色を小さくしたとも考えられる。因みに、これらの結果は単にアミン触媒の塩基度⁹⁾からは説明できなかった (Table 5)。

Table 5 pKa of amine catalyst

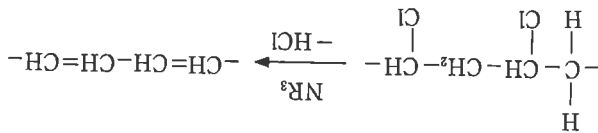
Catalyst	pKa
L33	8.56
TEA	10.35
TMHMDA	10.04
DMCHA	10.08
DMEA	9.02
ET	9.39
HP	7.85
DMAEE	8.49

をもつHP, DMAEEは殆んど臭気が無く、L33, TMHMDAおよびETは許容レベルと判断される。一方、低い沸点を有するTEA, DMEAやDMCHAは特有の臭気が極めて強く、労働環境を悪化させる恐れがある。TEAとDMCHAは発泡後のフォームにも特異な臭気を残したが、DMEAは臭気を認めなかった。これはDMEAの水酸基がイソシアネートと反応し樹脂中に固定されたためである。

[3] PVCの変色と変質

(1) 表皮PVCの変色

表皮PVCの変色や変質は各種の添加剤、例えば可塑剤・安定剤および顔料などの量や種類によっても影響を受けると考えられるが、一般に、ウレタンフォーム中に残留したアミン触媒が時間の経過とともに表面にブリーフし、それが加熱下にPVCの脱塩酸反応を起し、ポリエンを生成することに起因する⁸⁾と推定されている。



アミン触媒は、その触媒活性が異なるので使用部数が異なり、沸点・官能基、pKaなどの化学的性質も違っている。そこで著者はPVC表皮をもつフォームの一体成型品を作成し、変色テストを実施している。PVC変色試験条件は、国情や自動車メーカーなどによって異なるようである。例えば日本やヨーロッパでは110~120°C/200~400h、米国では150°C/30hの条件が採られているようである。

PVCの変色はフォームに接した内側と大気に接した外側を比較すると、内側により大きい変色が起る。しかし内側の変色が大きいとき、比例して外側の変色が大きいことが判った。そこで、Fig. 3にはPVCの内側の着色変化(ΔE値)を示している。

100°CのPVC変色テストは、TMHMDA, L33がこの順に極端に大きく変色することを示した。DMCHAとETは中間的な変色値を示し、一方、HP, DMAEE, DMEAおよびTEAの変色は非常に小さい。有機錫触媒(SDO)の変色はPVCのみのブランク値より幾分大きい値を示したが、これは処方中に含まれる架橋剤トリエタノールアミンの影響とも考えられる。

120と150°Cの変色テストでは、全てのアミン触媒は短時間に大きく表皮PVCを変色させた。TMHMDAとL33はこの順にやはり最も大きい変色を起した。一方、100°Cでは小さい変色や中間的な変色を示したアミン触媒間の変色差は縮小傾向を示す。しかし、触媒に

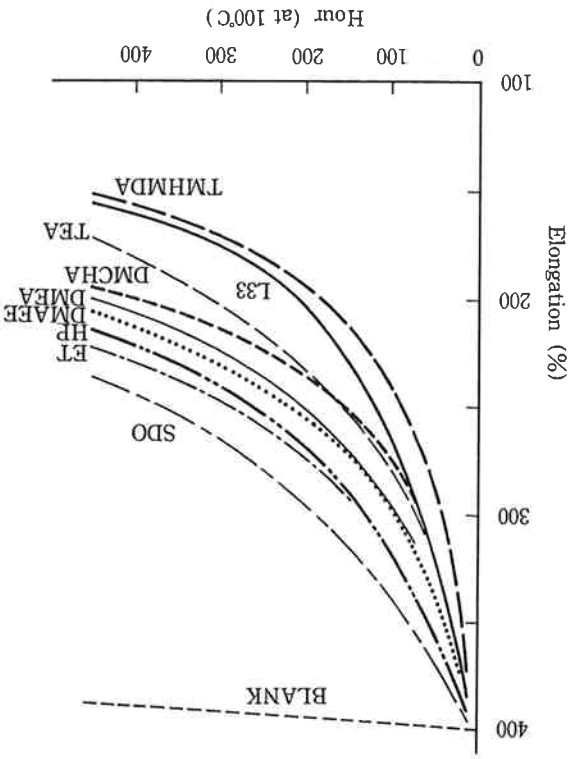


Fig. 4 Decrease in PVC elongation property covered polyurethane under heat exposure.

(2) 表皮 PVC の変質

表皮 PVC を加熱暴露すると、全てのフミン触媒は PVC の伸び物性を悪化させる (Fig. 4)。変色の最も大きい TMHMDA と L33 はこの順に伸び物性も最も劣化させる。変色の小さい TEA は比較的大きく伸び物性を劣化させるが、中間的な変色を示した ET は比較的劣化は小さい。

(4) 成型性フラスト

PU フォームの良い成型性とは、型通りフォームが角々まで充填され、ボイドやコアズといったフォームの陥没、表面の膨れや収縮・歪みなどを生じないことである。実際の工程では“歩止まりの向上”と“生産性の向上”として極めて重要な課題である。フミン触媒はこの成型性にも大きく影響するが、確立された評価手法はな

いようである。著者らは、泡流れ性、底上り現象、ゲル・ライズ曲線、モールフラストの4つの手法を用いて検討した。

(1) 泡流れ性

良好な泡流れは、角々までの十分な泡流れを意味して

いる。フラストの結果、ET は最も大きい泡流動性を示したが、L33 は最も小さい値を示した (Table 6)。これら

Table 6 Foam flowability¹⁾

Catalyst	Foam flow length (cm)
L33	20
TEA	30
TMHMDA	25
DMCHA	28
DMEA	26
ET	43
HP	26
DMAEE	32

¹⁾ The pre-mixed foam solution of 85 gram is employed for each test.

Table 7 Foam collapse at the bottom

Catalyst	Area of collapse (cm ²)
L33	0
TEA	0
TMHMDA	0
DMCHA	0
DMEA	64
ET	0
HP	58
DMAEE	250

の結果は触媒の泡化と樹脂化の活性比より説明出来る。即ち、高い泡化活性能は高い泡流動性を示し、樹脂化活性能の高い触媒の泡流動性は小さい (Fig. 2)。

(2) 底上り現象

底上り現象とは半硬質フォーム生成過程において、GT から RT 付近でフォーム底部に起るフォーム陥没現象である。Table 7 に示すように、底上りは触媒により異なる。即ち、反応基をもたない触媒は底上りを起さないが、水酸基を有する DMEA, DMAEE および HP は底上りを起し、特に DMAEE はその値が大きい。この原因はフォームの生成過程において、反応性の触媒はイソシアネートと反応し触媒活性を急激に失うためフォームのセル構造を維持する強度が不十分となり一部が陥没するものと考えられる。この現象は、実際のフォーム成型体において謂ゆる“ひけボイド”に関係して考えられよう。

(3) ゲル・ライズ曲線

ウレタン生成反応において、時間毎にフォームが上昇する高さ、系が高分子を形成し粘度上昇する速度を測定し、時間を同一軸に取りゲル・ライズ曲線を求めた (Fig. 5)。この結果、L33 は泡化活性に比較して樹脂化活性が強いためフォームライズ曲線の低い位置でゲル曲線と交差する。一方、ET は泡化活性が高いため、フォームが十分高くなった時点でゲル化が起ることが示された。即ち、L33 はフォームライズの早い時点から粘度上昇するため泡流れ性が低く、逆に ET はフォームライズ後期に粘度上昇が起るため泡流れ性が高いことを意味する。各触媒についてゲル高さが70%のとき、ライズの高さをグラフより求め、Table 8 に示した。一般に、ライズ% が大きい程、泡流れ性が良く、良い成型体を生成するものと考えられる。

(4) モールフラスト

Fig. 1 のモールドに注入する発泡液量および“バリ”流出用の隙間巾を変化させて、繰返しフォーム成型性を比較した。その結果、このモールドでは隙間巾が5 mm, “バリ”流出量が約12%のときフォームボイドおよび“セル荒れ”面積に最も大きい差異が認められた。これらの結果をフォーム収縮の観測結果と合わせ Table 9 に示す。

これらの結果は各触媒によってフォーム密度が大きく異なることを考慮する必要があるが、以下の傾向を示す。即ち、L33 はフォームボイド、“セル荒れ”は小さいが、フォーム収縮を起す。ET は“セル荒れ”は大きい、フォームボイドは小さく、フォーム収縮は起らない。他の触媒についてはフォームボイドが小さいと“セル荒れ”が大きくなり、“セル荒れ”が小さいとフォームボイド

1) Percent of overflow=(weight of overflow foam/weight of foam within mold)×100.

Catalyst	Amount of Injection (g)	Percent of overflow ¹⁾ (%)	Foam density (g/cm ³)	Foam void (cm ³)	Cell collapse area (cm ²)	Shrinkage
L33	244	12.4	201	1.2	4	yes
TEA	167	11.9	138	2.1	14	slight
TMHMDA	191	12.2	158	2.2	10	slight
DMCHA	179	12.0	148	2.3	7	slight
DMEA	194	11.7	161	1.8	9	non
ET	101	11.7	91.5	0.9	22	non
HP	195	11.6	164	2.2	9	non
DMAE	155	12.0	129	2.3	13	non

Table 9 Moldability test.

Catalyst	Rise height (%)
L33	57.8
TEA	—
TMHMDA	64.2
DMCHA	—
DMEA	64.4
ET	88.9
HP	66.7
DMAE	—

Table 8 Comparison of rise height % at 70% gel height

うにアミン化合物は、それぞれ異った触媒上の特徴と性能を持ち、一長一短がある。例えば、PVC 表皮の変色・変質の防止上、TMHMDA や L33 は適当でなく、反応基を有するアミン触媒が好ましいが、臭気対策上から

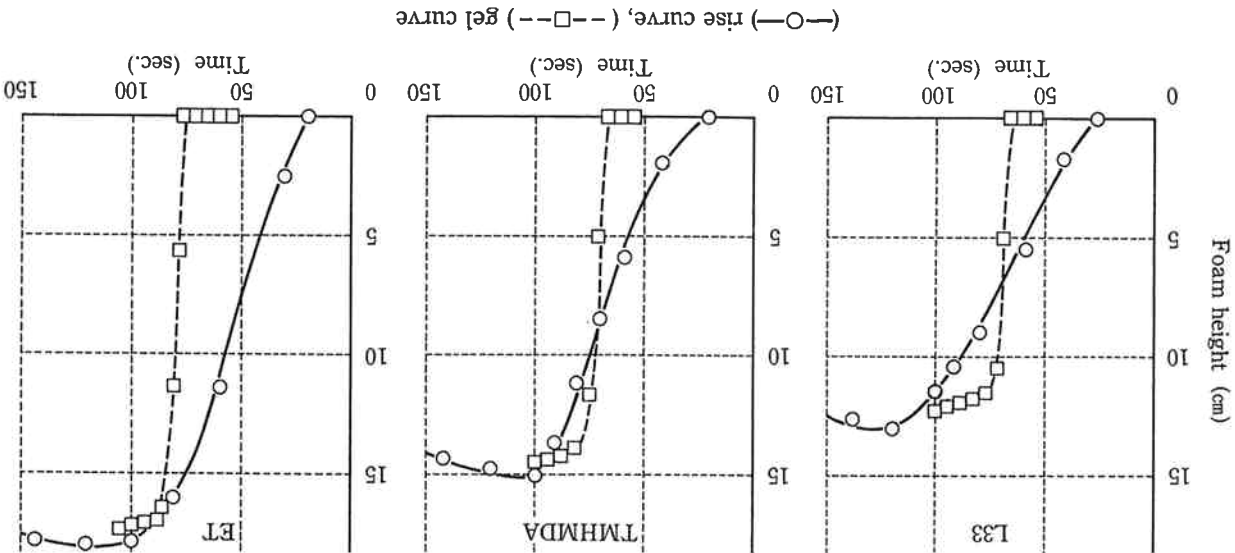
が大きいなる傾向を示した。このモールドラストで認められる収縮、フォームボイラ、"セル荒れ"は大型の複雑な半硬質フォームの成型性に密接に関係すると考えられる。

4. ま と め

半硬質 PU フォームの優れた衝撃吸収性を利用した分野は、自動車内装材や包装材のみならず多くの日用品に利用され始めている。また近年自動車のインストルメントパネルは大型かつ複雑化しており、より高度の成型技術が必要となり、更に、安全性と経済上の理由からフォームを低密度化し、脱型時間を短縮する技術開発が盛んである。この内装材分野は、黒色から明るい色調に変ってきているため、PVC 変色にセシナイブである。このような技術と傾向は新しい多面的な機能をもつミ

ン触媒を必要としている。しかし、これまで見てきたよ

Fig. 5 Gel and rise profiles of L33, TMHMDA and ET



- TEA, DMCHA や DMEA の使用は避ける必要がある。また L33 や DMEA は脱型時間が長く、ET はこれを改良する効果があると言えよう。更に、各アミン触媒によるアミンの密度差を考慮しても、成型性の観点から次のことが言えよう。即ち、ET は良い泡流れ性を示すが、反応基を有するアミン触媒は“ひけポイント”を起し易い。一方、本モデルモールドでは、L33 が良い成型性を示したがアミン収縮が認められ、他の触媒ではアミンポイントと“セル荒れ”は相反する傾向を示している。これらの事実、目的の製品、用途、処方に適合した複合化した触媒システムを選択する必要があることを示している。本論文は代表的な8種のアミン触媒について検討を加えたが、これらのアミン触媒の選択や複合化に役立てば幸いである。東洋曹達工業では、この基礎研究をベースとして新しい半硬質アミン用のアミン触媒 TOYOCAT-HX シリーズを上市している”。
- 1) Hablitzel, Hermann; *Journal of Cellular Plastics*,
 特開, 昭62-514.
- 2) 岩田敬治著; “ポリウレタン樹脂”, 30 (日刊工業新聞社).
- 3) 特開, 昭58-17115.
 特開, 昭58-162625.
 特開, 昭60-84318.
 特開, 昭61-252219.
 特開, 昭61-174218.
- 4) L, Rowton; *Journal of Cellular Plastics*, Jan./Feb., 287 (1980).
 東洋曹達工業(株); 技術資料, F-60101.
 荒井, 玉野, 雲井, 堤; “東洋曹達研究報告” 28(1), 23 (1984).
- 6) I. Takeo and G. Kunio; *Journal of Applied Polyme Science*, 25, 1407 (1980).
- 7) S. Arai, Y. Tamano, Y, Tsutsumi and D. W. Lowe; 30th Annual Polyurethane Technical/Marketing Conference, October. 1986, 149 (1986).
 特開, 昭62-514.

文 献