

●車載用高耐久性柔軟ポリウレタン

石化・高分子研究センター ウレタン研究所 塗料・接着剤グループ

野口 育海
南原慎太郎
城野 孝喜

1. はじめに

ポリウレタンは、OH 基含有化合物（ポリオール）と NCO 基含有化合物（ポリイソシアネート）の反応により得られる樹脂であり、原料種の豊富さから幅広い物性設計が可能である。特に、ポリオールとしてポリカーボネートジオール（PCD）を用いた場合、優れた耐久性を示すことが知られており建築や自動車分野など、さまざまな用途で利用されている。

近年、自動車業界では電動化や自動運転技術の進展に伴い、電装部品の需要が拡大している。車室内スペースの確保や軽量化のため、電装部品のエンジンルーム搭載や小型集積化が進み、電装部品に使用される封止剤、接着剤、放熱ギャップフィラーなどの樹脂材料には、低温から高温までの幅広い温度域で長期にわたり安定して機能することが求められている^[1]。特に、-40℃から 150℃に及ぶ過酷な環境下において熱サイクルによる繰り返し応力に対する緩和性能を長期間維持することが重要となる。

このような厳しい条件で使用可能な柔軟性樹脂としては、現在シリコンが主流であるが、低分子シロキサンによる電気接点障害、特定の化合物による硬化阻害、基材との接着不良など多くの課題が存在する^{[2] [3]}。一方で、低温柔軟性と高耐久性を両立するウレタンの開発も進められているが、シリコンと同等性能の実

現は依然として困難である。

我々はこれらの課題を解決するため、シリコンに匹敵する-40℃以下の低温柔軟性、150℃以上の耐久温度を満たすポリウレタンを開発目標とした（表 1）。目標達成に向け種々検討した結果、汎用液状 PCD が有する高耐久性を維持しながら、低温柔軟性を向上させた新規液状 PCD を開発した。これを、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマー体（HDI トリマー）と組み合わせることで、シリコン並みの低温柔軟性と高耐久性を兼ね備えたウレタン樹脂を形成する、二液硬化型ウレタンシステムの開発に成功した。さらに、カーボンニュートラル（CN）化の観点から、CO₂ 排出量削減を目的として、速硬化性と十分な可使用時間を両立する触媒の探索も行った。本報では、新規液状 PCD およびそれを用いたウレタンシステムの特徴、ならびに封止剤に適用した際の特性を紹介する。

2. 新規液状 PCD

PCD はカーボネート結合を主鎖、水酸基を両末端に有するポリマーの総称で、グリコール原料の組合せや共重合比率により性状や物性の制御が可能である。新規液状 PCD の構成を図 1 に示す。直鎖構造の A、B 及び分岐構造のグリコールを特定の比率で共重合することで、封止剤や接着剤などの用途に求められる常

表 1 現行樹脂と開発目標

樹脂	ポリオール種	低温柔軟性 ^{1) 2)}	耐久温度 ¹⁾	開発ターゲット
シリコン	—	-60~-40℃	150~200℃	
汎用ウレタン	エーテル系	-50℃	100℃	
耐熱ウレタン	ヒマシ油系 ジエン系	-40℃	120~140℃	
	汎用液状PCD	-20℃	140~160℃	
開発目標	新規液状PCD	≤-40℃	≥150℃	

¹⁾ 当社推定値 ²⁾ 柔軟性を維持する最低温度

温液状を維持したまま、汎用液状 PCD に比べてガラス転移温度（T_g）の低減を達成した。

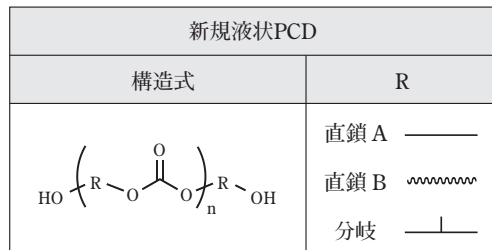


図1 新規液状 PCD の構成

3. 性能評価

[1] 二液硬化型ウレタンシステム

配合処方と硬化条件を表2に示す。新規液状 PCD と HDI トリマーからなる二液硬化型ウレタンシステ

ムを用いて、封止剤向けに [2] 低温柔軟性、[3] 耐久性を評価した。ポリオールは現行耐熱ウレタンに使用される汎用液状 PCD とジェン系を比較対象とした。

[2] 低温柔軟性

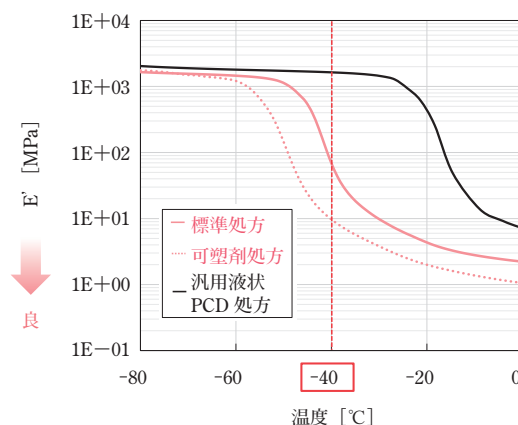
低温柔軟性の指標には、動的粘弾性測定（DMA）における-40℃の貯蔵弾性率（E'）を用いた。E'が小さいほど-40℃の柔軟性が高くなり、封止剤に用いた場合、熱サイクル（-40～150℃）時の応力緩和性に優れる。

新規液状 PCD を用いた標準処方、可塑剤添加処方と汎用液状 PCD 処方の DMA プロファイルを図2に示す。標準処方では-50℃付近から E' が減少し始め、-40℃ではおおよそ 70MPa であった。可塑剤添加処方では-40℃の E' がさらに減少し、10MPa に達した。汎用液状 PCD 処方では 1000MPa 以上であり、開発品は低温柔軟性に優れることが分かった。

表2 配合処方と硬化条件

処方 (wt%)		開発品		現行品 (耐熱ウレタン)	
		標準	可塑剤添加	汎用液状PCD	ジェン系
ポリオール	新規液状 PCD ¹⁾	88.4	70.7		
	汎用液状 PCD			75.3	
	ジェン系				85.7
イソシアネート	HDI トリマー ²⁾	11.6	9.3	24.7	14.3
可塑剤			20.0		
ウレタン化触媒		金属触媒 (500ppm)			
硬化条件	加熱	120℃/ 1 時間			
	養生	45℃/ 24 時間			

¹⁾ 粘度 (mPa・s) : 55,000 (25℃)、17,000 (40℃) ²⁾ 官能基比 (OH/NCO) : 1.1



測定条件

(本条件は以降に示す DMA 測定に共通して適用)

測定機器 : DMA7100 (日立ハイテック製)

測定モード : 引張り

試料寸法 : 20mm×5mm×2mm (厚み)

昇温速度 : 2℃/min

周波数 : 1Hz

歪振幅 : 0.05%

図2 E' の温度依存性

表3 各物性値の経時変化

項目	標準処方			可塑剤添加処方			ジェン系処方			単位
	初期	150℃ /2000hr	85℃85%Rh /2000hr	初期	150℃ /2000hr	85℃85%Rh /2000hr	初期	150℃ /2000hr	85℃85%Rh /2000hr	
E' (-40℃)	50	40	60	15	25	15	53	530	52	MPa
A 硬度 ¹⁾	44	31	43	31	20	30	54	41	54	—
ヤング率 ²⁾	1.0	0.6	0.9	0.6	0.4	0.5	1.7	1.1	1.8	MPa
破断伸度 ²⁾	300	370	340	320	390	370	117	101	103	%

¹⁾ 測定機器：定圧荷重器 CL-150L 型 (ASKER 製)
環境：23±2℃、50±5%
試料形状：1.4mm (半径) × 1.3mm (高さ) の円柱

²⁾ 測定機器：AUTOCOM AC-10KN-CM (TSE 製)
環境：23±2℃、50±5%
試料形状：3 号ダンベル型
引張速度：500mm/min

[3] 耐久性

新規液状 PCD を用いた標準処方、可塑剤添加処方とジェン系処方を 150℃ 及び 85℃ 85% Rh に各 2000 時間暴露した際の E' (-40℃)、A 硬度、ヤング率、破断伸度の経時変化を表 3 に示す。

標準処方、可塑剤添加処方はわずかな変化はあるものの、いずれにおいても安定した数値を維持している。一方で、ジェン系処方では 150℃、2000 時間後に -40℃ における E' が初期値の 10 倍に上昇しており、柔軟性の低下が確認された。150℃ 暴露前後の E' の温度依存性を図 3 に示す。標準処方では初期と 2000 時間後の E' に変化は認められないが、ジェン系処方では大きく変化していることが分かる。このように、新規液状 PCD を用いたウレタンシステムは耐久性に優れることを確認した。

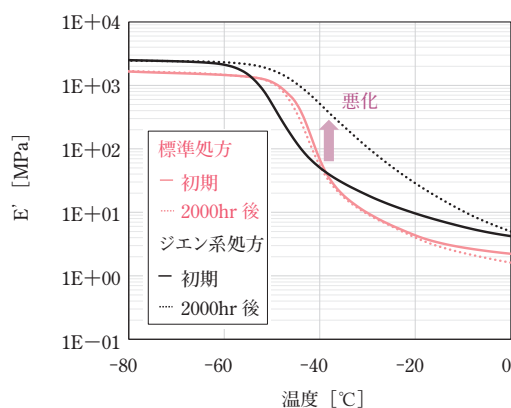


図3 150℃暴露前後の E' の温度依存性

4. CN 化

近年、自動車分野では CN 化の取組みが急速に進展しており、製造工程における CO₂ 排出量の削減は重

要な課題である。ウレタンの硬化では一般的に加熱炉を用いるが、エネルギー効率が低く CO₂ 排出量が多いため、硬化時間の短縮が求められる。また、作業性を確保するため、混合後に低粘度を維持しつつ、加熱後には速やかに硬化することが望ましい。

表 2 に示した標準処方の触媒種や量を変化させた際の、硬化時間と可使時間の測定結果を表 4 に示す。硬化時間は 120℃ でレオメーターにより測定された貯蔵せん断弾性率 (G') がプラトー領域に到達するまでの時間を表し、短いほど速硬化性に優れる。可使時間は 40℃ で初期粘度が倍になる時間を表し、長いほど作業性が良好である。従来の金属触媒は添加量の増加に伴い硬化時間が短縮される一方で、可使時間が低下する。これに対し、本検討で見出した感温性触媒は金属触媒と同等の硬化速度で、十分な可使時間を確保できることが分かった。硬化時間短縮の達成により、従来よりも CO₂ 排出量が少ない赤外硬化への適用可能性が見出され現在検討に取り組んでいる。

表4 各触媒の硬化及び可使時間

	従来金属触媒		感温性触媒	単位
触媒量	500	1800	1800	ppm
硬化時間 (短時間◎)	60	15	15	分
可使時間 (長時間◎)	>60	10	>60	分

測定条件

測定機器：HAAKE MARS60 レオメーター
(Thermo Fisher Scientific 製)

温度：120℃ (硬化)、40℃ (可使)

ジオメトリ：パラレル、φ 25mm、ギャップ 1mm (硬化)、
コーン、φ 20mm (可使)

振動周波数：1 Hz (硬化)

振幅：0.1% (硬化)

せん断速度：10 (1/s) (可使)

5. おわりに

本報で紹介した新規液状 PCD 及びそれを用いた二液硬化型ウレタンシステムは、優れた低温柔軟性、耐久性を示す。車載電装部品の封止剤として用いた場合に、-40℃から 150℃の幅広い温度域で長期にわたり安定して機能すると考えられ、現行のシリコンを代替可能な材料として封止剤の他に接着剤や放熱ギャップフィラーなどへの展開も検討している。さらに、硬化工程におけるエネルギー及び CO₂ 削減に貢献し、CN 化の実現に寄与することが期待できる。

6. 参考文献

- [1] M. Lavery, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 443 (2002)
- [2] S. Wang et al., *Polymers.*, **14**, 1898 (2022)
- [3] S. Borros et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **140**, e54405 (2023)