山崎秀夫

執筆者一覧(敬称略)

村山と智 積水化学工業株式会社 参事

三村 成利 株式会社東洋クオリティワン 技術部 部長

岩崎 和男 岩崎技術士事務所 所長

松尾産業株式会社 マテリアル ディビジョン 技術顧問 桐原 修

哲也 三洋化成工業株式会社 事業研究第一本部 ウレタン樹脂研究部 ユニット 鳥田

マネージャー

髙田 忠彦 高田技術コンサルタント事務所 代表

東ソー株式会社 ウレタン研究所 エラストマーグループ グループリーダー 小出 和宏

渡邊 聡哉 第一工業製薬株式会社 生産本部 大潟工場 製造部 大潟第三製造課 課長

AGC 株式会社 化学品カンパニー 基礎化学品事業本部 ウレタン事業部 和田 浩志

技術グループ プロフェッショナル

関東学院大学 教授(理工学部)、関東学院大学 材料・表面工学研究所 副 香西 博明

所長

氏家 誠司 大分大学理工学部共創理工学科応用化学コース 教授

那谷 雅則 大分大学理工学部共創理工学科応用化学コース 教務職員

東海大学 工学部 応用化学科 元教授 長瀨 裕

関根 素馨 株式会社三井化学分析センター 構造解析研究部 主席研究員

米森 重明 合同会社米森技術士事務所 代表社員

仲山 和海 一般財団法人化学物質評価研究機構 東京事業所 高分子技術部 課長

BASFジャパン株式会社 パフォーマンス・ケミカルズ事業部 プラスチッ

ク添加剤 リージョナルテクニカルサービスマネージャー/シニアサイエン

ティスト

目 次

はじめに ……… i

第1章 ポリウレタン原料 ………」

(村山 智) 1. ポリウレタンの構成 ……… / 1.1 ポリウレタンの構造 ······· 1 1.2 ポリウレタンの生成反応と多様性 ……… 3 イソシアネート類 …… 4 2.1 イソシアネート化合物とは ……… 4 2.2 イソシアネート基の反応 ……… 5 2.3 イソシアネート化合物の分類 ……… 8 2.4 イソシアネート化合物各論 ……… 10 3. ポリオール類 ······ 15 3.1 ポリオール類とは …… 15 3.2 ポリオール類の分類 …… 15 3.3 ポリオール化合物各論 ……… 18 4. その他の原料 ……… 23 4.1 触媒 …… 23 4.2 発泡剤 …… 25 4.3 難燃剤 …… 29 5. ポリウレタン原料のまとめ ……… 30

第2章 ポリウレタンの合成と分子設計 33

(村山 智)

- 1. ポリウレタンの多様性と分子設計 ……… 33
- 2. ポリウレタンの分子設計 ……… 33
 - 2.1 末端官能基と分子量の設計 …… 33
 - 2.2 分子構造のモデル化 ……… 37
 - 2.3 直鎖状構造 …… 39
 - 2.4 緩い架橋構造 …… 46

4.4	触媒 ······ 75
4.5	発泡剤 ······ 76
4.6	その他の原材料 76
4.7	代表的な製品の配合例 76
5. 硬	質PURフォームの製造方法および設備 78
5.1	硬質 PUR フォーム製造方法の分類 78
5.2	発泡工程の制御(発泡機における制御)の要点 79
5.3	スラブ法(ブロック発泡法) 80
5.4	連続ラミネート法 ······ 80
5.5	サンドイッチパネル法および注入発泡法 81
5.6	スプレー法 (現場発泡法) 81
5.7	その他の方法 82
6. 硬	質PURフォームの特徴、性能および用途 82
6.1	硬質 PUR フォームの特徴(長所、短所) 82
6.2	硬質 PUR フォームの性能 (性質) 83
6.3	硬質 PUR フォームの用途 84
7. J	ンフロン系硬質PURフォームの開発状況 <i>85</i>
7.1	ノンフロン化の動向 (概要) 85
7.2	炭化水素系発泡剤の活用/86
7.3	二酸化炭素の活用 (注入発泡法の用途展開) 87
7.4	二酸化炭素の活用(現場スプレー発泡用途の展開)・・・・・・ 88
7.5	NEDO プロジェクトの開発状況
7.6	真空断熱パネル (VIP) の動向 89
7.7	その他の状況 (今後の展開) 89
8. 硬	質PURフォームの課題、対策、今後の動向 90
8.1	発泡剤対策 ······ 90
8.2	産業廃棄物対策、リサイクル対策 90
8.3	安全衛生対策 91
8.4	規格(JIS)の改正動向 91
8.5	その他の課題(発泡流動解析) 91
9. <i>t</i>):	

(桐原 修)

第3節 コーティング剤の特性とポリウレタン原料の 上手な利用法 …… 95

(114/4) 12/
1. はじめに 95
2. 塗料の種類と分類 95
2.1 見て(視覚)でわかること 96
2.2 嗅いで(嗅覚)わかること 96
2.3 分析してわかること 97
3. 塗装方法からの塗料選定 98
3.1 エア霧化スプレー塗装 99
3.2 静電スプレー塗装 99
4. 造膜過程からの塗料選定 100
4.1 常温・室温硬化 100
4.2 強制乾燥硬化······· 101
4.3 焼き付け硬化 ········ 101
4.4 UV 硬化・電子線硬化 ······· 102
5. 塗膜特性を上手く発揮するには ········ 102
5.1 基材との密着性と外観 102
5.2 1 次物性 103
5.3 2 次物性 103
6. ポリウレタン塗料では 104
6.1 ポリウレタン塗料の用途展開 ······· <i>104</i>
6.2 原料選定と塗料・塗膜設計 104
7. 最近のポリウレタン系塗料の動向と開発志向 ······· 108
8. おわりに 109
然 4 然 收入 4 小 4 小 4 小 4 小 4 小 4 小 4 小 4 小 4 小 4
第4節 粘着性を有するポリウレタン特性と用途 111
(島田 哲也)
1. はじめに ······· <i>III</i>
2. 従来の粘着剤の特徴および問題点 111
2.1 粘弾性の温度への依存性 112
2.2 粘着力と剥離速度の関係 112

2.3 ウレタン系粘着剤 ……… 113

3.1 1級 OHPPG について …… 114

3. 『ポリシック UP』シリーズの詳細や特徴 …… 113

3.2 モノオールの低減について ······· <i>115</i>
3.3 特殊ポリオールがウレタン粘着剤に与えるメリットについて 116
3.4 採用が期待される用途や市場 119
4. まとめ 120
第5節 接着剤としての特性と利用法 123
(高田 忠彦)
1. はじめに ······· 123
1. は 0 0 に 12 0 2. ウレタン系接着剤の定義 ······· 123
 ウレタン系接着剤の歴史 ········ 124
4. ウレタン系接着剤の原料と製造法 ^{2) 126}
4.1 ウレタン系接着剤の原料 126
4.2 ウレタン系接着剤の製造法 126
5. ウレタン系接着剤の各論 ······· 127
5.1 溶剤形 128
5.2 水性形ウレタン系接着剤 129
5.3 ホットメルト形 16~18) /32
5.4 反応形接着剤 2)
6. ウレタン系接着剤の接着機構 <i>133</i>
7. ウレタン系接着剤の用途 ········ <i>134</i>
8. 今後の動向 134
第6節 熱可塑性エラストマーの特性と利用法 137
(小出 和宏)
1. はじめに ······· <i>137</i>
2. TPUの特性 ······· 137
2.1 TPU の基本骨格 ······· <i>137</i>
2.2 TPUの構成原料 ······· <i>138</i>
2.3 TPU のウレタン基濃度とハードセグメント濃度 ········ <i>141</i>
2.4 TPU の製造方法 ······· <i>145</i>
2.5 TPU を使用する際の注意点 ········ <i>145</i>
3. TPUの用途 ······· <i>145</i>
4. おわりに ······· <i>147</i>

	第7節	水系ウレタン植	脂の種類	・特性と利用法 ノ	49
--	-----	---------	------	-----------	----

哉)
٠

- 1. はじめに …… 149
- 2. 水系ウレタン樹脂の用途と市場動向 ……… 149
- 3. 水系ウレタン樹脂の技術動向 ……… 151
 - 3.1 ウレタン樹脂の種類と用途 ……… 151
 - 3.2 水系ウレタン樹脂の製造方法 ……… 152
- 4. 水系ウレタン樹脂の高機能化 ……… 159
 - 4.1 水系ウレタン樹脂の架橋技術 ……… 159
 - 4.2 水系ウレタン樹脂の複合化技術 ……… 163
- 5. おわりに …… 164

第4章 ポリウレタンの高機能化と新規機能性発現 …… 167

第1節 ポリウレタンの高機能化 …… 167

(和田 浩志)

- 1. はじめに ······· *167*
- 2. 求められる性能 ······· 167
 - 2.1 力学物性 …… 167
 - 2.2 感性品質 ……… 168
- 3. 環境対応 …… 170
 - 3.1 原料によるポリウレタンの高機能化 ……… 170
 - 3.2 配合物・工法によるポリウレタンの高機能化 ……… 171
- 4. 新しい概念によるポリウレタンの高機能化 ……… 172
 - 4.1 有機/無機ナノコンポジット ……… 172
 - 4.2 動的共有結合の導入 ……… 173
- 5. おわりに ······ *173*

第2節 植物由来材料を原料とする新規なポリウレタンの 合成およびその特性 …… 177

(香西 博明)

- 1. はじめに ······· 177
- 2. 植物由来の原料からの新規ポリウレタンの合成と生分解性 ······ 178

3.	ポリ(ε -カプロラクトン)ジオールを用いたバイオベース新規ポリウレタンの合成と
	その活性汚泥分解への可能性 180

- 4. ヒマシ油と2-アクリロイルオキシエチルイソシアナートを用いた新規な光硬化性樹脂の 合成 ……… *181*
- 5. 今後の展開 ……… 183
- 6. おわりに …… 184

謝辞 ……… 184

第3節 ポリウレタンの高機能化と液晶性発現のための 分子設計 ……… 187

(氏家 誠司、那谷 雅則)

- 1. はじめに …… 187
- 2. ポリウレタンにおける液晶発現 ……… 188
 - 2.1 メソゲン基 ······ 189
 - 2.2 液晶ポリウレタンの合成原料 ……… 189
 - 2.3 液晶ポリウレタンの分子設計 ……… 191
- 3. 相転移 …… 194
- 4. 熱的性質に対する分子間相互作用の効果 …… 192
- 5. 力学的性質および外部刺激応答性 ……… 198
- 6. まとめ …… 199

第4節 ポリウレタンに高度な生体適合性を 付与するための分子設計と超薄膜化 …… 201

(長瀬 裕)

- 1. 緒言 …… 201
- 2. PC基含有ジアミンモノマーとポリウレタン-ウレア ······· 202
 - 2.1 ジアミンモノマーの合成 ……… 202
 - 2.2 ポリエステル ウレタンの合成と性質 ……… 203
- PC基含有ジオールモノマーとポリウレタン類 …… 205
 - 3.1 ジオールモノマーの合成 ……… 205
 - 3.2 ポリウレタンおよびポリエステル ウレタンの合成と性質 ……… 206
- 4. ナノシートの作製とコーティング剤としての応用 ……… 207
- 5. 結言 …… 211

第5章 ポリウレタンの構造と評価法 …… 215

第1節 | 各種分析手法によるポリウレタンの 構造と物性 ······· 2/15

(関根 素馨	(
--------	---

1. 化	学構造分析 215
1.1	組成分析 215
1.2	高次構造解析 217
2. 物	性解析 ······ 219
2.1	粘弹性 ······ 219
2.2	パルス NMR 220
~ -	222

第2節 ポリウレタン製品の組成分析 …… 223 (硬化物・成形物から原料組成の解析まで)

(米森 重明)
1. はじめに 223
2. ポリウレタンの定性 223
2.1 赤外分光法 (IR) を用いる方法 <i>223</i>
2.2 熱分解ガスクロマトグラフ法 (Py-GC) を用いる方法 ······· <i>224</i>
2.3 核磁気共鳴法 (NMR) を用いる方法 ······· 225
2.4 近赤外分光法 (NIR) を用いる方法 <i>225</i>
3. 構成成分の構造解析 225
3.1 イソシアネート成分の分析 225
3.2 ポリオール成分の分析 226
4. 製品(硬化物・成形物)の構造解析 ······ 230
4.1 概略の組成同定 ······ <i>230</i>
4.2 熱可塑ポリウレタンの分析 232
4.3 ウレタン硬化物の分析 <i>234</i>
4.4 ウレタン硬化物中の添加剤の分析 <i>236</i>
5. まとめ <i>236</i>

第3節 ポリウレタンの劣化メカニズムと その解析技術 239

(仲山 和海)

1. はじめに ······· 239
2. 劣化因子と劣化メカニズム 239
2.1 高分子材料の劣化 239
2.2 ポリウレタンで生じやすい劣化現象と劣化メカニズム 241
3. 劣化分析法 246
3.1 劣化分析法の選び方 246
3.2 フーリエ変換赤外分光分析(FT-IR)による劣化分析法 <i>248</i>
3.3 ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による劣化分析法 <i>249</i>
3.4 熱重量測定 (TG) による劣化分析法 <i>252</i>
3.5 電子線マイクロアナリシス (EPMA) による劣化分析 <i>252</i>
4. おわりに 254
第6章 ポリウレタンのトラブル対策 257
第1節 成形技術トラブルと対策の進め方 257
(岩崎 和男)
1. はじめに ········ 257
2. PURフォームの発泡成形方法 ········ 257
3. PURフォームの発泡成形におけるキーコンセプト ······· 258
3.1 化学量論の概念 258
3.1 化学量論の概念 258
3.1 化学量論の概念 258 3.2 発泡成形を支配する物理化学的法則 258

5.5 トラブル対策から固有技術の確立へ ······· *263*

5.4 その他の要因 (マネジメント要因) (Management factor) ……… 263

4.2 基本的対応 (現場主義・現物主義の徹底および基本に忠実) …… 260

4.3 トラブル対策に入る前に検討すべき事項 ……… 261

5.2 機械的要因 (Mechanical factor) ······· 2625.3 工程的要因 (Processing factor) ······ 262

5.1 化学的要因(原材料要因)(Chemical factor) ······· 262

5. トラブル要因の解析方法 ……… 261

6. h	ラブル対策の事例紹介 <i>263</i>	
6.1	軟質 PUR フォームのトラブル対策 264	
6.2	硬質 PUR フォームのトラブル対策 <i>265</i>	
7. 結び ······· <i>267</i>		

第2節|劣化・変色・エミッションの課題と対策 …… 269

(山崎 秀夫)

4	1-1-1	18 14 1-	200
Ι.	ıa I	じめに	 269

- 2. ポリウレタンの劣化 ……… 269
 - 2.1 熱酸化劣化 1~3) ······· 269
 - 2.2 光劣化 4.5) 270
- 3. ポリウレタンの安定化 …… 272
 - 3.1 酸化防止剂 4.5) 272
 - 3.2 光安定剤 4.5) 274
- 4. 課題と対策 …… 276
 - 4.1 変色の課題と対策 6 ········ 276
 - 4.2 耐熱性の課題と対策 ^{7,8)} 277
 - 4.3 低エミッション化の課題と対策 …… 278
- 5. おわりに ······· 279

積水化学工業株式会社 村山 智

1. ポリウレタンの構成

1.1 ポリウレタンの構造

ポリウレタンは、ウレタン基(ウレタン結合)を持つポリマーの総称である^{1,2)}。ウレタン基の特徴として第一に挙げるべきことは、イソシアネート基の反応によって作ることができる点にある。ウレタン基を生成する反応はいくつか知られているものの、イソシアネート基と水酸基の反応が、工業的な意味ではほぼ唯一の選択肢である。したがってポリウレタンは、複数のイソシアネート基を持つ化合物(ポリイソシアネート)と、同じく複数の水酸基を持つ化合物(ポリオール)の重付加反応によって得られる。つまり、これら2種の化合物が、基本的なポリウレタン原料である(図 1)。

図1 ポリウレタンの一般的構造(最も抽象化した場合)

通常、材料として使用されているポリウレタンには、図1で、 R^1 、 R^2 と表記している構造、すなわちウレタン基以外の構造が存在する。ウレタン基の繰り返しだけで構成されることはない。また、図1では抽象化して R^1 、 R^2 だけの表記にしているが、ウレタン基以外の構造は必ず2種類入っているわけではなく、1種類から多種類まで多様である。

このようにポリウレタンは、ウレタン基以外の構造によって極めて多様な性質、性能を持つことができる。例えば、 R^1 に凝集力が強い構造を用いると、ウレタン基との協調で凝集力が増し、さらに R^2 に柔らかく伸びが大きい構造を用いれば、力学的強度と伸びを高いレベルで両立することができる。このように、ウレタン基とそれ以外の様々な構造が協調して多様で高機能な樹脂・材料となるのが、ポリウレタンであると言える。

ウレタン基のもう一つの特徴は、強い水素結合性である(**図 2**)。水素結合はポリウレタン分子同士の凝集をもたらし、これにより物理架橋が形成される。この性質のため、ポリウレタン樹脂は、前述の例のように高い力学的強度と大きな伸張性(および復元性)が両立した材料となることができる。

図2 ウレタン基の水素結合

水素結合性はまた、高い接着力をももたらす。凝集しやすい(すなわち凝集エネルギーが大きい)ということは、界面自由エネルギーが大きいということでもあり、これは直接的に接着性の強さに寄与している。接着性の強さは、ポリウレタンが接着剤として利用できるだけでなく、主な役割が接着剤以外のポリウレタン材料(例えば断熱材としてのポリウレタンフォーム)が、特別に接着剤を使用しなくても基材に接着できるという利点に繋がっている。

水素結合の結合エネルギーは、共有結合と比較して弱く、比較的自由に解離と結合を繰り返すことができる。このためポリウレタンにより、ゴム弾性を示しながら加工が容易な熱可塑性樹脂を作ることが可能になる。ポリウレタン系熱可塑性樹脂(TPU)は、優れた伸びや加工性を持ちながら、かつ高強度や高硬度を実現できることが特長である。

ポリウレタンの分子は、その1次構造に基づく凝集構造(高次構造)を持っており、これには水素結合が大きく影響している。分子設計として、直鎖状の分子構造とし、かつウレタン基が多いセグメント(ハードセグメント)とウレタン基が少ないセグメント(ソフトセグメント)を分ける設計を行うと、強く凝集したドメイン(ハードドメイン)と凝集が弱いドメイン(ソフトドメイン)に分離した凝集構造(相分離構造)を作ることができる。このような構造を持つものをセグメント化ポリウレタンと呼ぶ。このような構造が、TPU などのエラストマー系のポリウレタン樹脂のゴム弾性に寄与している。

多官能成分の併用やイソシアネート基の反応(後述)を用いて、構造内に化学架橋を導入する場合も多い。軟質フォームや塗料、接着剤などでは、水素結合による凝集(物理架橋)と化学架橋が併用されるような設計にすることがよく行われる。また、硬質フォームではイソシアネート側とポリオール側の双方に多官能原料を用いて、化学架橋密度が非常に高い構造を作ることが普通に行われている。

このように、原料の選択によって1次構造から高次構造までが連続的に制御され、それによって多様な物性を持つ材料を作ることができるのが、ポリウレタンの特長の一つである。

1.2 ポリウレタンの生成反応と多様性

イソシアネート基は、水酸基に限らず様々な官能基と反応するため、目的に応じてウレタン基以外の構造を作ることもできる(半面、目的外の反応が起こることもあり、この点は注意が必要である)。これらの多様な構造は、ポリウレタン分子の中に併存させることができるし、または単独で作ること、つまりイソシアネート化合物からポリウレタンではないポリマーを作ることもできる。例えば、ジイソシアネートとジアミンを反応させれば、直鎖状ポリウレアが生成される。

化学的な名称としてのポリウレタンには、当然ウレタン基がその分子構造の中に含まれる。しかし、イソシアネート化合物を原料としてポリマーを製造した場合、仮にウレタン基の量が非常に少なくても、あるいは究極にはウレタン基が含まれていない場合でさえ、それはポリウレタンと呼ばれることがある。ウレタン基が含まれないものまでポリウレタンと呼ぶのは、もちろん化学的な名称として誤りであるが、イソシアネート化合物を出発物質として使用し、(正確な意味での)ポリウレタンと同様の工程で製造されているからであって、工業的には同じポリウレタンのファミリーと捉えられることについては不自然ではない。

前述のように、ポリウレタンを形成する基本的原料はイソシアネート化合物とポリオール、さらにポリオール以外のイソシアネート化合物と反応する物質であるが、その他にも 重要な原料がいくつか存在する。つまり、ポリウレタン分子を構成しない副原料である。

まず一つは触媒である。触媒の役割は、第一には言うまでもなく反応を速めることにある。もう一つの役割は、多種の反応のタイミングや速度の「調整」である。

例えばポリウレタンフォーム(軟質、硬質含めて)を作る場合、イソシアネート基は水、水酸基、イソシアネート基同士など、同じ系内にある多種の官能基と多様な反応を起こす。 この時、要求される物性などの性能を得るためには、反応の順番やタイミングの制御が重要であり、触媒の適切な選択はその技術の核心とも言える。触媒は単に反応を速めるだけでなく、その選択によって生成する官能基の量や質が変化し、ポリウレタンフォームの物性にも多大な影響を与える。

触媒の他にも、整泡剤、発泡剤、難燃剤など、特にポリウレタンフォームの場合には多種の原料が必要となることが多い。もちろん、非フォーム分野においても、触媒は用いられるし、着色剤、レベリング剤、フィラーなど多種多様な原料が併用されることは全く珍しくない。

この章では、主原料であるイソシアネート類、ポリオール類、その他の原料に分けて、その性質や使用方法などについて述べる。一口にイソシアネート類、ポリオール類と言っても、その中にはかなり多種の物質が含まれる。イソシアネート化合物については2で、水酸基を持つ化合物(ポリオール)については3で、その他の原料については4でその詳細を述べる。

ポリウレタンの特長は、多様な原料から多様な特性を持つ材料を作れることにある。普

通には紹介されていない原料を用いて、新しい材料を作り出すことができるという点がポリウレタンの利点であり、それこそが研究・開発の中心でもある。したがって、原料の種類には全く限定がない。この章において紹介する原料が、ポリウレタン原料の全てでは全くないことに注意されたい。

本章では、ポリウレタン樹脂を構成する主成分については、入手しやすい定番の原料について解説するとともに、それらの特徴を考慮することで、解説していない原料についてもその特徴が演繹できるようにしたい。また、触媒などの原料については、やれば膨大になりすぎる各論は避け、その選択に関わる考え方を紹介することにしたい。

2. イソシアネート類

2.1 イソシアネート化合物とは

イソシアネート(isocyanate)化合物は、イソシアネート基(-N=C=O)を持つ化合物の総称である。日本語では「イソシアナート」と表記されることもあるが、全く同じものである。

通常、単にイソシアネートと呼ぶ時には、おおむね「イソシアネート化合物」のことを指し、官能基のことを言う時には「イソシアネート基」と呼ぶのが慣習である。イソシアネート化合物をイソシアネートと呼ぶのは、ウレタン基を持つポリマー、つまりポリウレタンを単に「ウレタン」と呼ぶのと同様の省略であるが、不用意な省略はコミュニケーション上の齟齬を生じることがあるので注意が必要である。

この章においては、誤解を避けるため、イソシアネート化合物とイソシアネート基はそれぞれ省略せずに表記することとする。また、イソシアネート類と言った時には、広くイソシアネート化合物の総称と考えていただきたい。

さて、イソシアネート基を持つ化合物をひとまとめに考えるということは、イソシアネート基に際立った特徴があるからに他ならない。したがって、イソシアネート化合物にはイソシアネート基に基づく共通した特徴がある。

ごく簡単にまとめると、イソシアネート基の特徴は、高い反応性を持つことと、多種の 官能基と反応して、ウレタン基をはじめとした様々な構造(結合)を作ることである。

一方、イソシアネート基がどのような構造に結合しているか、つまりイソシアネート基以外の分子構造によって、イソシアネート化合物の特性にバリエーション(個性と言ってもよい)が生じる。もちろんイソシアネート基の官能基数も重要なファクターである。これらの特徴が、イソシアネート化合物を原料として作られるポリウレタン(またはその他のポリマー)の個性に反映されることになる。要するに、イソシアネート化合物の選択は、作りたいポリウレタンの性質、性能などを決定する非常に大きなファクターである。

この節では、イソシアネート化合物を分類して解説するが、特に合成されるポリウレタンの特性を重視して分類することとする。