

ポリウレタンの科学と技術 ポリウレタンはどこまでわかったか。 I. ポリウレタンの基礎

古川 睦久

Science and Technology of Polyurethanes Was the Polyurethane Understood in How Far ? I. Fundamental Chemistry

Mutsuhisa FURUKAWA(The Emeritus Professor of Nagasaki University, Institute of Nagasaki Polyurethane Science and Technology, 3-5-1-903 Baikouen, Chuo-ku, Fukuoka, 810-0035, Japan)

Polyurethanes (PUs) can be given as one of the most popular polar polymers. The PUs are usually composed of soft segment formed with polymer glycol and hard segment done with diisocyanate and chain extender. History, basic chemistry of isocyanates, preparation method, chemical and physical structures of polyurethanes were described to understand properties of polyurethanes.

Key Words : Polyurethane, Isocyanate, Micro-phase, Preparation method

1. はじめに

ポリウレタンはこの世に生まれて70年経ち、その応用と用途は広がりの一途を辿っている。しかしながら、製品の生産が先に走り、反応の理論、理屈は置き去りにされた感がある。これには、ポリウレタンがジイソシアナートと種々の活性水素官能基を重付加反応させると、優れた“もの”が製造できるという利点と、この中で生じる反応が非常に複雑であるために解析が容易でなく、ポリウレタンの基礎化学に取り組む研究者が少ないためであろう。この連載では、筆者がポリウレタンの研究に携わったこの40年間で「ポリウレタンの科学と技術」がどのように進展し、ポリウレタンがどこまでわかってきたかをわかりやすく6回に分けて解説する。

2. ポリウレタンの定義と材料の中での位置

ポリウレタンはウレタン基を含有するポリマーの総称であり、多くは原料である多価アルコールと多価イソシアナートを混合・反応させることによって生成される。ポリウレタンは、配合処方および成形方法を変えることにより、フォームクッション、断熱フォーム、エラストマー、塗料、接着剤、合成皮革（人工皮革）、弾性繊維などの形で幅広く使用されている。今日では、工業材料、医用材料、農

業・水産業材料から家庭生活での材料までポリウレタンが使用されないところはなく、我々の生活に不可欠な材料となっている。このようにポリウレタンが広く使用される理由は、図1¹⁾に示すように汎用ゴムからプラスチック・繊維の領域までをカバーできることによる。これは用いるイソシアナート、ポリオール、水酸基やジアミン等の活性水素をもつ硬化剤の化学構造・官能基数・分子量などの変化とその配合を変化させることにより物性を広範囲に変えること、および成形加工法を変えることにより上述したように様々な形の製品がえられるためである。さらに、ポリウレタンと他のプラスチック、繊維、ゴム、木材、金属材料、無機材料との巧みな複合化により、優れた発泡性、接着・粘着性、弾性、耐摩耗性、耐候性、耐薬品性などの物性発現ができることによる。このように分子設計が自由かつ広範囲にできる材料はポリウレタンのみであるといっても過言ではない。



古川 睦久；長崎大学名誉教授。工博。ながさきポリウレタン技術研究所代表（〒810-0035福岡市中央区梅光園3-5-1-903）1970年九州大学大学院工学研究科修士課程修了。同年出光石油化学（株）入社。1972年長崎大学工学部材料工学科助手1993年同教授、2001年同大学院生産科学研究科専任教授、2009年定年退職。専門は高分子材料学。特にポリウレタンの科学。日本ゴム協会前会長、現在、同評議員。

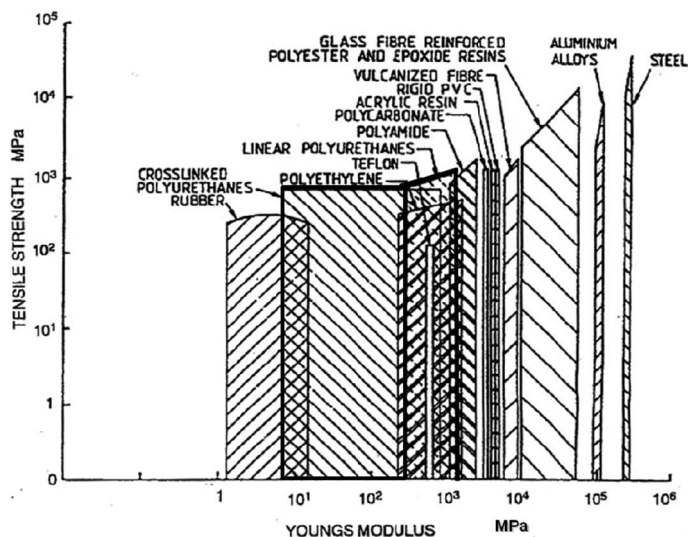


Figure 1 The position of the polyurethane in the material.

3. 日本へのポリウレタンの導入

ポリウレタンの研究はI.G.Farben (後のBayer社)の Otto Bayerらのグループにより Carothersらのナイロンの発明に触発されて開始され、1937年に初めて特許化された²⁾。Otto Bayerは1975年 Charles Goodyear メダルを受賞し、その受賞講演で開発の動機や先駆者の苦勞を述べている³⁾。1940年頃までがポリウレタンの創世の時代であり、その後の10年間は新しい分野への探求時代であり、Bayer社を中心にして応用開発が進められ、ポリウレタン材料の基本骨格が形成された。1950年頃より、研究開発競争がICI, Du Pont, I.C.I, Dow Chemical, Mobayなどの欧米の著名化学会社で始まった。このころ日本にもポリウレタンが紹介された。Bayer社から1952年に接着剤用ジイソシアナートが、1954年にはポリウレタンフォーム“モルトブレン”が紹介された。同年、井上護謨工業(現：イノアックコーポレーション)がポリエステル系フォームの製造を目的としてバイエル社と技術導入契約をし、1955年に初めて国産化した。1960年には東洋ゴム、ブリヂストン、日清紡績が、1961年には横浜ゴム、日本アスベスト、東洋護謨化学、1962年には興国化学工業、倉敷紡績、東邦化学工業、世界長、1963年には積水ウレタン工業、1966年には松下電工が、バイエルあるいはデュポンから技術導入してフォームの国産化を行った。

熱硬化性エラストマーにおいては、1959年に北辰化学がブルコランの技術をバイエルから導入した。同年、デュポンはアジブレンを日本において販売開始した。60年には大日本インキ化学がエラストマー用ポリエステル製造を開始し、61年合成皮革用ポリウレタンの製造を開始した。1964年から68年には日本ポリウレタン、三井化学が熱硬化性ポリウレタンエラストマーを、武田薬品が塗料用プレポリマーを、三洋化成が人工皮革、シーラントを、第一

工業製薬がエラストマー用プレポリマーを、旭電化が防水材料、床材用レジン、大日本インキがグラウト材を上市した。1967年には保土谷化学が熱可塑性ポリウレタンの生産を開始した。

原料のトリレンジイソシアナート(TDI)は、フォームの国産化にともない1961年三菱化成で自社技術により、1962年から68年にかけて日本ポリウレタン、武田薬品、日本曹達、三井化学、住友化学で国産化された。このころ、フォームはポリ(オキシプロピレン)グリコール(PPG)を原料とするポリエーテルフォームが主流となり、1960年に三洋化成が国産化した。1961年から1964年までに大日本インキ、旭電化、三井化学、日本曹達、第一工業製薬、日本油脂、武田薬品で企業化された。ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)は1963年に保土谷化学のパイロットで製造が開始され、1966年には子会社である日本ポリウレタンで本格製造され、その後、1970年に三井東圧、1971年住友バイエルウレタンが製造を開始している。1968年にはナフチレンジイソシアナート(NDI)を三井化学が、トリジンジイソシアナート(TODI)を日本曹達国産化した。1970年には武田薬品が*m*-キシリレンジイソシアナート(*m*-XDI)の製造を開始した。

1970年代は原料製造、加工、用途面に関する技術の活発な新しい展開がなされ、冷蔵庫、冷凍機器、建材・家具用木材用として硬質、半硬質フォームが、ローラー、ソリッドタイヤ、オイルシール、スプリング用途としてエラストマーが伸びている。特に自動車産業の伸びと共に、無黄変性への関心が高まり、脂肪族・脂環族ジイソシアナートが開発された。1980年代から省資源、省エネルギー、高性能、高付加価値等の質的価値が重視され、著しくポリウレタン技術は成長し、生産量も伸びている。図2に生産量の推移を示す。図2Aからフォームは導入されて以来順調に成長してきたが1990年からの経済不況によりその生産量が減少していることが、その一方、図2Bと2Cからは非フォーム(塗料、接着剤、シーラント、エラストマー:これらをCASEという)が伸び、フォームの減少を補い、伸び率は鈍いものの着実に成長していることが読み取れる。

4. イソシアナートの化学

ポリウレタンの化学は、イソシアナートと活性水素化合物の付加反応を基礎とした化学であり、その基礎化学は成書としてまとめられている⁴⁻⁸⁾。ここでは、ポリウレタンの主原料であるイソシアナートと活性水素化合物(ポリオール、鎖延長剤、硬化剤)との反応について述べる。

イソシアナート基(-N=C=O)は式(1)の共鳴構造を取る。ヒュケル分子軌道法で4π電子系として計算すると、π電子密度は窒素1.455、炭素0.702、酸素1.842とな

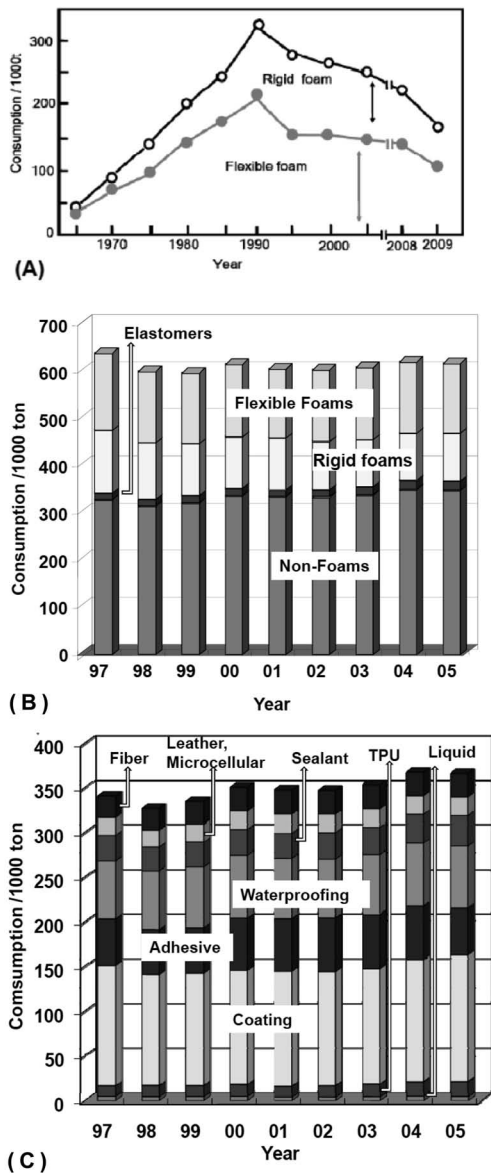
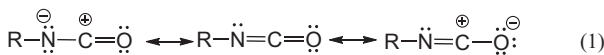


Figure 2 The annual change of polyurethane products.

- (A) Polyurethane foam
- (B) Polyurethane foams, elastomer and non-foam.
- (C) CASE without elastomer.

*Figures summarized the data published by the Foam Times and The Society of Polyurethane Industry, Japan.

り、酸素が最も大きな負電荷を、炭素は正電荷を帯びている⁹⁾。このために、イソシアナートの反応性は隣接二重結合中に存在する炭素原子の正電荷に影響され活性水素化合物が式(2)に示すように求核的に付加する。



イソシアナートは種々の活性水素をもつ官能基と反応し、種々の極性基を生成する。図3にイソシアナートと種々の活性水素を持つ官能基との反応を示す。ポリウレタンを合成するために重要な活性水素基としては水酸基、アミノ基、イミノ基、カルボン酸、ウレタン基、尿素基など

があげられる。水との反応は、カルバミン酸を経てアミンと炭酸ガスを生成し、この炭酸ガスが自発的にフォーム(水発泡)を生成し、生成したアミンは過剰なイソシアナートと反応し、ウレアを生成することにより鎖延長(湿気硬化)する。一方で原料中に含まれる水分はイソシアナートを消費するので主反応であるウレタン化を妨害する。イソシアナートはウレタン基、ウレア基の水素とも反応し、アロハナート、ビウレットを合成し、化学架橋点として作用する。イソシアナート基の三量体であるイソシアヌレートは熱分解温度が高く、揮発性のあるジイソシアナートの変性に用いられる。イソシアナートは芳香族酸無水物と炭酸ガスをともないイミドを生成する。これらの反応を用いる分子設計により、ポリウレタン中に種々の官能基を導入することができ、ポリウレタンの構造、機能を多様化させる。

イソシアナート基の反応性は電子的な効果と立体効果に依存する。電子供与性を持つアルキル基の脂肪族、脂環族イソシアナートの反応性は芳香族イソシアナートよりかなり劣る。芳香族イソシアナートにおけるベンゼン環の置換基はイソシアナートの反応性に大きな影響を与える。電子求引性の置換基では反応速度が高くなり、電子供与性のそれでは反応速度が低下する。例えば、フェニルイソシアナートと2-エチルヘキサノールとの反応性を基準とすると、イソシアナートが*m*-、あるいは*p*-位に置換するとその反応性は6倍に、それが反応してウレタン化し*m*-、あるいは*p*-NHCOORになると2倍になる。*p*-位にフェニル基が置換すると反応性は2倍に、メチル基が*m*-、あるいは*p*-位に置換する0.5倍に、*o*-位に置換すると0.08倍に減少する。このことはジイソシアナートの最初のNCO基の反応速度と2番目のNCO基のそれは、ジイソシアナートの化学構造によりかなり異なることを示している。反応環境として等価なNCO基をもつ*p*-フェニレンジイソシアナート(PPDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート(MDI)、ヘキサメチレンジイソシアナート(HDI)でも最初のそれは2から10倍程大きい。2番目のNCO基は生成したウレタン基の電子的な影響に加えて、近接効果、立体効果による影響を受け易いためである。この反応性の差が、合成される鎖の構造に大きな影響を与えることは重要なことである。

イソシアナートの反応性は、また、活性水素の塩基度に依存するとともに、置換基による立体効果や反応系の相溶性などにも依存するため単純ではないが、一般に、活性水素種の反応性は図4のようになる。

5. ポリウレタンの種類とその特長

ポリウレタンは数平均分子量600~4,000分子量のポリオール(ポリエーテル系, ポリエステル系, ポリカーボネート系, 脂肪族系), ジイソシアナートあるいは多官能イ

れたポリウレタン中のセグメント鎖の長さや分布は種々様々となり、凝集構造も多様となり、得られる物性も異なる。

このような反応で生成するポリウレタン鎖は、種々の化学構造を取ることが可能であるが、便宜的に図5のように分類される。

規則性ポリウレタンは繰り返し単位が固定されており、低分子グリコールとジイソシアナートの重付加反応により合成される。たとえば、ナイロンと同様に、ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) と 1,4-ブタンジオール (BD) から合成されるものは 6,4-ポリウレタンと呼ばれる。ウレタン延長ポリマーは、ポリマーグリコールとジイソシナーとの反応によりウレタン結合で単に鎖延長したポリウレタンである。ウレタン基濃度は少なく、水素結合による凝集性が弱く力学物性には優れないが、性質の異なるポリマーグリコールを用いブロック性を出すことにより物性を広く変化させることができる。

セグメントイドポリウレタン (SPU) は、ポリマーグリコール、ジイソシナーに加えて鎖延長剤の低分子グリコ

ールとの重付加反応で得られるマルチブロック共重合体である。すなわち、一分子の中に規則性ポリウレタンセグメント (ウレタン連鎖) とウレタン延長ポリマーセグメントをもつ。一般に、前者は室温よりかなり高い融点あるいはガラス転移温度をもつので、ハードセグメントと呼び、後者のポリマーセグメントは室温よりかなり低いガラス転移

Table 1 Cohesive energy of functional groups.


Functional group	Cohesive energy (kJ/mol)
-CH ₂ -	2.85
-CH ₃	7.11
	16.32
-CH(CH ₃) ₂	7.95
-O-	4.18
-CO-O-	12.13
-OH	24.26
-COOH	23.43
-NHCOO-	36.57
-NHCONH-	>36.57

Table 2 Relationships between applications and micro-phase structure of polyurethanes.

Products	Micro-phase structures	Manufacruring method	Applications	
Foam	Rigid foam	High chemical crosslink density,	Slave, Mold, Spray,	Heat insulation, House buildings
	Semi-rigid foam	Middle chemical crosslink density	Slave, Mold,	Sound insulation Buffer for automobile
	Flexible foam	Low chemical crosslink density, micro-phase separation, physical crosslink	Slave, Mold,	Furniture, bed, sheets for automobile, others
	RIM, RIM	Microcellular, micro-phase separation	Reaction injection molding	Microcellular, Parts for automobile, Sole, house buildings
Elastomer	Castable	Micro-phase separation, Physical and chemical crosslink	Castable, Extrusion Spray,	Industrial, Sports, Leisure
	Millable	Physical crosslink	Millable	Industrial
	TPU	Micro-phase separation Physical crosslink	Extrusion, Injection, Calendar, Powder	Industrial, Medical, Shoes, Sports etc.
Coating	High chemical crosslink density,	Liquid, Powder, Solution	Coating	
Adhesives	Low chemical crosslink density, micro-phase separation, physical crosslink, Rubber elasticity	Liquid, Powder, Solution	Adhesives, Binders	
Fiber	Micro-phase separation, Physical crosslink		Spandex fiber	
Leather	Micro-phase separation, Physical crosslink	Liquid, two component liquid type, Powder	Clothes, Shoes,	
Sealants	Low chemical crosslink density, miro-phase separation	Liquid, two componet liquid	Civil engineering, Athletic	

温度をもつのでソフトセグメントと呼ぶ。セグメンテイドポリウレタンウレア (SPUU) はSPUのハードセグメントを低分子ジアミンとジオキサニートの重付加反応で得られるポリウレアセグメント (ウレア連鎖) に変えたマルチブロック共重合体である。SPU, SPUUともハードセグメントのウレタン基あるいはウレア基の水素結合により強く凝集しドメインを作ることにより補強剤の役割を果たし、力学物性に優れる。

これらのウレタン鎖は線状ポリマーのほかに、3官能性以上の多官能性アルコール、アミンを用いると化学架橋点となりポリウレタン網目が生成する。ポリウレタン網目中の化学架橋 (1次架橋) にはウレタン架橋、ウレア架橋、イソシアヌレート架橋、アロハナート架橋、ビウレット架橋などがある。ウレタン架橋は3官能性以上のアルコールとイソシアナートの反応で、あるいは3官能性以上のイソシアナートと水酸基との反応により得られる。ウレア架橋はアミン化合物との反応で得られる。この様にして得られるポリウレタン網目は熱硬化性樹脂、弾性体となる。イソシアナートの3量体であるイソシアヌレートは耐熱性のある架橋点になる。その他に、種々の官能基をポリウレタンの主鎖、側鎖に導入することにより、汎用ゴムと同様にイオン架橋、過酸化物による架橋、硫黄加硫、電子線・放射線による架橋を用いることができる。

ポリウレタンの架橋構造で忘れてならないのは物理架橋 (2次架橋) である。ポリウレタンに含まれる官能基の凝集エネルギーは、表1に示すように、ウレタン、ウレアのそれは他の官能基より著しく多い。ウレタン-ウレタン、ウレア-ウレア間のNH基とカルボニル基の水素結合によるハードセグメントの凝集により作られるハードドメインは物理架橋点となる。

前述した種々の分子鎖構造の組み合わせにより、種々の用途のポリウレタンが製造される。表2にポリウレタンの種類、用途と必要とされる構造の特徴を示す。マイクロ凝集構造の制御はポリウレタンの物性発現に重要であることが

表から読み取られる。

6. ま と め

本講では、ポリウレタンの理解を進めるための基礎としてポリウレタンの定義と材料の中での位置、日本におけるポリウレタンの歴史、イソシアナートの基礎化学およびポリウレタンの基礎構造を述べた。次回から各論に入り、第二講ではポリウレタンの反応と構造、物性の評価法の進歩について述べる。

References

- 1) Wright, P.; Cumming, A.P.C.: "Solid Polyurethane Elastomers", p.214 Gordon & Breach Sci., Publishes (1969) New York
- 2) Farben, I.G.: DE-PS 728981 (1937)
- 3) Bayer, O.: *Rubber Chem. Technol.*, **48**, G70 (1975)
- 4) Saunders, J.H.; Frish, K.C.: "Polyurethanes, Chemistry and Technology, Part 1. Chemistry", Interscience Publishers, New York, (1962)
- 5) Oertel, Gunter Ed.: "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Hanser Publishers, New York, (1993)
- 6) Hepburn, C.: "Polyurethane Elastomers", Applied Science Publishers, London (1982)
- 7) Imai, Y.: "Polyurethane Foams", Kobunshi Kankokai, Kyoto (1987)
- 8) Furukawa, M. Ed.: "Design, Modification and High Performance of Polyurethanes", Gijutsu Joho Kyokai, Tokyo (2007)
- 9) Imoto, M.; Nakaya, T.: "Yukikagaku Hannou Ron (1)", p.289, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo (1982)
- 10) Yokoyama, T.; Furukawa, M.: In "International Progress in Urethanes, Vol.2", Ashida, K., Frisch, K.C. Eds, pp.125-151, Technomic Publishing Co., Inc. Westport CT (U.S.A) (1980)

日本語表記参考文献

- 7) 今井嘉夫: ポリウレタンフォーム, 高分子刊行会, 京都 (1987)
- 8) 古川睦久監修・著: 最新ポリウレタンの設計・改質と高機能化全集, 技術情報協会 (2007)
- 9) 井本 稔, 仲谷忠雄著: 有機反応論 (上), p.289, 東京化学同人, 東京 (1982)

*

*

*

*

*