

分子鎖中に糖構造を有する軟質ポリウレタンフォーム

小橋川 健*・畠山 兵衛**

Flexible Polyurethane Foams Containing Saccharides in the Molecular Chain

Ken KOBASHIGAWA and Hyoe HATAKEYAMA

Flexible polyurethane (PU) foams containing saccharides were prepared from the molasses-polyol, which was a solution of molasses in polyethylene glycol, by polymerization with polypropylene glycol, tolylene diisocyanate and diphenylmethane diisocyanate. Thermal and mechanical properties of PU's were studied by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and tensile tests. The thermal decomposition temperatures of PU's decreased slightly with increasing molasses content of PU's, suggesting that relatively thermally unstable saccharide components in PU molecular chains reduce the thermal stability of PU's. The glass transition temperatures of PU's increased with increasing molasses content in PU's. Furthermore, the tensile strength and the 25% hardness of PU's increased with increasing molasses content in PU's. These results suggest that saccharide components from molasses act as hard segments in PU molecules.

1. 緒言

現在、自然環境の循環サイクルに組み込めないために環境破壊の原因となっている廃棄プラスチックが地球規模での大きな問題となっている。この問題を解決する方法の一つとして、プラスチックに生分解性を付与させるという試みが世界各国の研究者らにより行われている。このような生分解性プラスチックには、デンプン等の天然高分子を汎用の合成高分子にブレンドした高分子や微生物により生合成される高分子などがあるが、前者については分解されずに環境中に残留する合成高分子による汚染、後者については高価な原料コスト等の数多くの課題が指摘されている。

最近、我々は天然物である糖蜜やリグニン等の植物成分中に含まれる水酸基の反応性に着目し、これらをポリオール中に溶解させ、この溶液をイソシアネートと反応させることによりポリウレタンを調製し、その諸特性について研究してきた。その結果、得られるポリウレタンは優れた熱及び力学特性を持ち、さらに生分解性を有することが明らかにされてきた[1-7]。

* (株)トロピカルテクノセンター ** 応用理化学科

本研究では、製糖産業の廃棄物である糖蜜を原料として、糖蜜に由来する糖構造を分子鎖中に組み込んだ軟質ポリウレタンフォームを調製し、その熱及び力学特性について検討を行った。

2. 実験

2.1. 試料

糖蜜は翔南製糖(株)製を用いた。ポリオールは第一工業製薬(株)製のポリエチレングリコール(平均分子量200、PEG)とポリプロピレングリコール(平均分子量3,000、PPG)を使用した。イソシアネートとしては三井東圧化学(株)より恵与されたトリレンジイソシアネート(TDI)及びジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)を用いた。また整泡剤は日本ユニカー(株)製のシリコン系界面活性剤、スズ触媒は城北化学工業(株)製のオクチル酸第一錫、アミン触媒は和光純薬工業(株)製のペンタメチルジエチレントリアミンを用いた。

2.2. ポリウレタンフォームの調製

糖蜜はPEG200に混合溶解させ、遠心分離、脱水の処理を行い糖蜜ポリオール(MP)を調製した。得られたMPの水酸基価はJIS K 1557に従って求めた。ポリウレタンの調製では、一定量のMPをPPG3,000中に加え、そこへ整泡剤、錫及びアミン触媒、発泡剤として少量の水を添加し、高速攪拌を行った。そこへ、TDIとMDIを任意の割合で混合したイソシアネートを加え、強力に攪拌を行い、静置することにより軟質ポリウレタンフォームを得た。得られたポリウレタンは室温で一晩硬化させ、物性試験に供した。

2.3. 物性測定

ポリウレタンの熱分析は、セイコー電子工業DSC220Cを用いて示差走査熱量測定(DSC)を行いガラス転移温度、セイコー電子工業TG/DTA220を用いて熱重量測定(TG)により熱分解開始温度及び熱分解温度を求めた。それぞれの測定では、約5mgの試料を試料容器に詰め、窒素気流下中、昇温速度10℃/minの条件で行った。

次に、ポリウレタンの力学強度測定は、島津オートグラフAGS-Dを用いてJIS K 6301に準じて引張試験及びJIS K 6401に準じて25%硬さ試験を行った。引張試験では、試験片をダンベル型1号の形状に打ち抜き、それを300mm/minの試験速度で引張ることにより、引張強度、破断伸び度を求めた。また、約140×140×50mmに切り取った試料を500mm/minの試験速度で、一旦厚さの75%まで圧縮した後、直ちに25%まで圧縮し、その時の強度より25%硬さを求めた。

また、JIS K 6402に基づきポリウレタンフォームの25mm間でのセル数も求めた。

3. 結果と考察

図1に糖蜜含有の軟質ポリウレタンフォームの示差走査熱量曲線(DSC曲線)を示す。それぞれのDSC曲線より、ガラス転移に基づくベースラインの変動が認められた。ガラス転移温度は、図に示すように接線法により求めた。

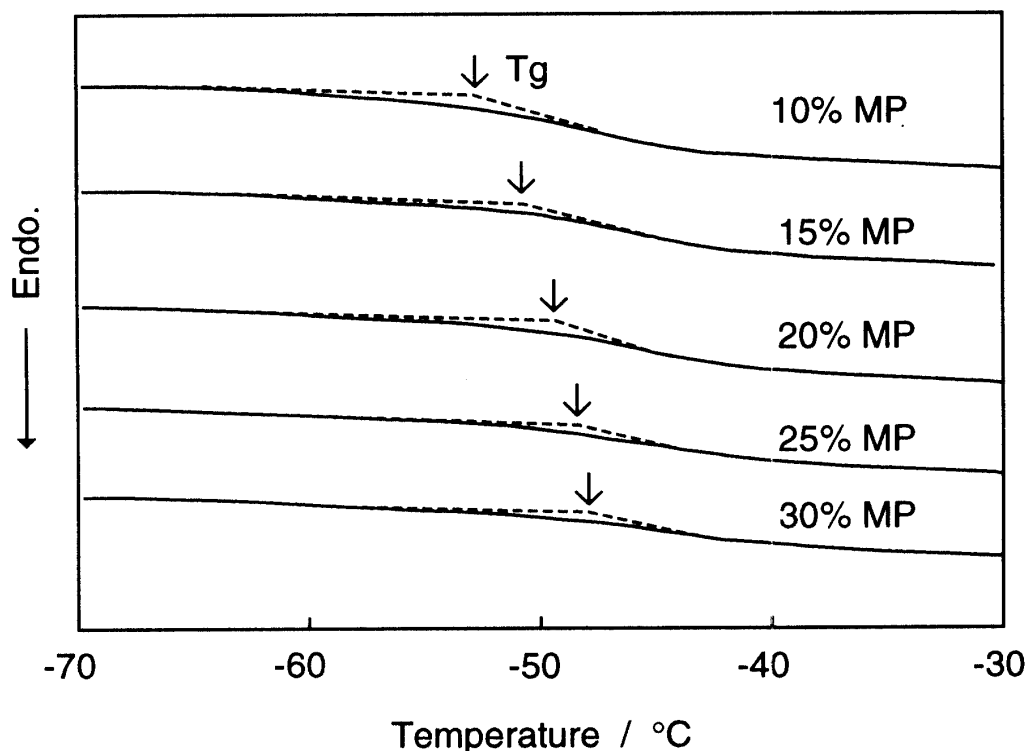


Fig. 1. DSC curves of polyurethane (PU) with various molasses-polyol (MP) contents.

図2に、DSC曲線より求めたポリウレタンフォームのガラス転移温度 (T_g) をPPG中のMP含有率に対してプロットした結果を示す。図から明らかなように、MP含有率の増加とともに T_g が増加する傾向が認められた。糖蜜は主に単糖類のグルコース及びフラクトース、二糖類のシュクロースで構成されている。イソシアネートと反応する水酸基がグルコース及びフラクトースには各々5つ、シュクロースには8つ含まれており、それらが反応することによりポリウレタンの架橋度が増加する。一方でPEG200は直鎖状の分子で水酸基が2つのため、イソシアネートが過剰であるという条件以外ではほとんど架橋しない。また、PPG3,000には水酸基が3つ含まれているが、その分子量が糖類に比較して大きく、架橋点も小さいため、ポリウレタン中ではソフトセグメントとして働く。そのため、PEGやPPGのような柔軟性の高い原料中に、糖蜜のような架橋性のある原料を組み込むことにより、ポリウレタン分子中の架橋度が高くなり、架橋点間距離が減少するため、ポリウレタン分子の主鎖の運動が抑制され T_g が高くなったと推察される。また、剛直な環構造のピラノース及びフラノース環をポリウレタン分子鎖中に組み込むこと、また糖蜜の水酸基がPPGに比較して非常に大きい (MP: 10.5mmol/g、PPG3,000: 1.0mmol/g) ことから生成するウレタン結合が増加し、ウレタン結合間の水素結合による効果も T_g の増加に寄与していると考えられる。

次に、ポリウレタンの熱安定性について評価するため、熱重量測定を行った。図3に糖蜜含有軟質ポリウレタンフォームの熱重量曲線 (TG曲線) 及び微分熱重量曲線 (DTG曲線) を示

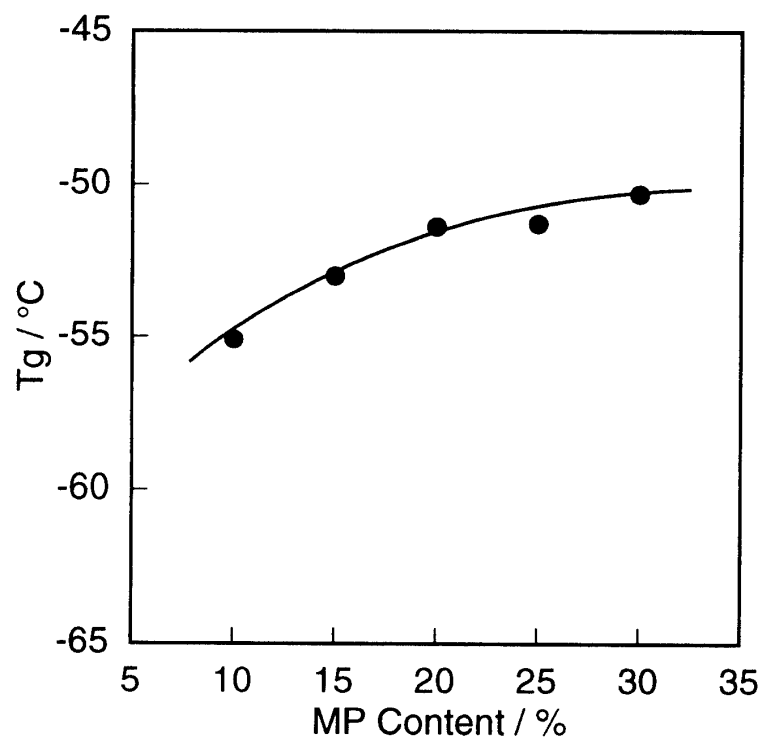


Fig. 2. Change of glass transition temperature (T_g) plotted against MP content in polyol for PU's.

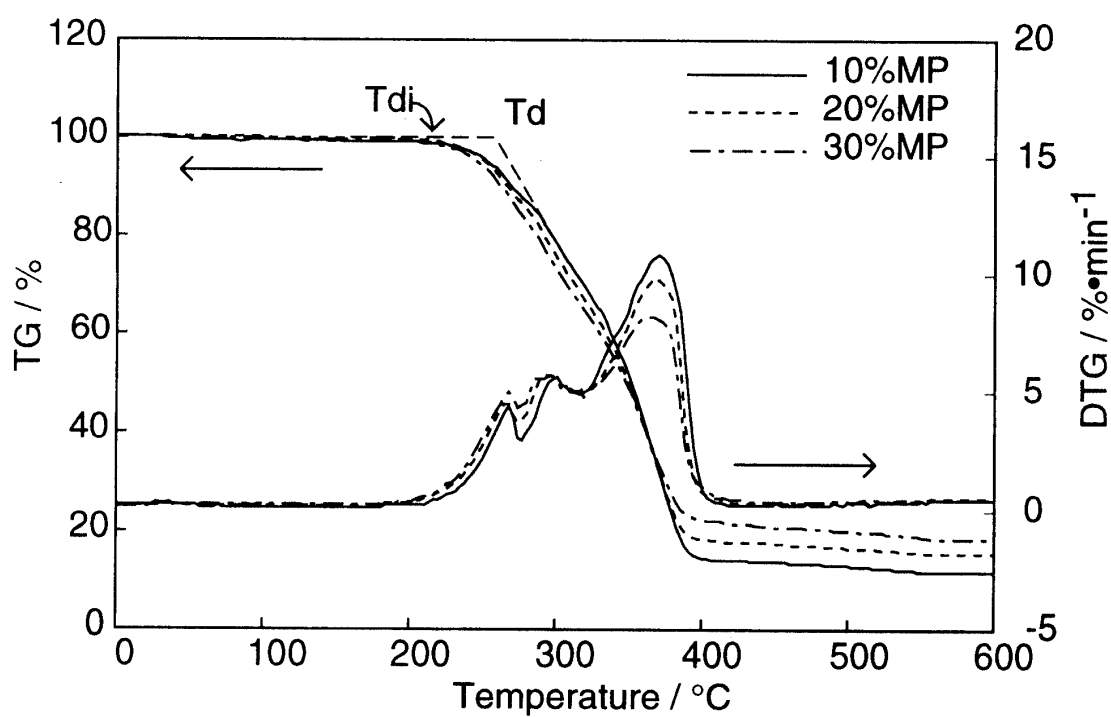


Fig. 3. TG and DTG curves of PU with various MP contents.

す。図に示すように、重量減少率1%を与える温度を熱分解開始温度、接線法により求められる温度を熱分解温度とした。TG及びDTG曲線から明らかなように、MP含有率が増加するとともにTG及びDTG曲線が低温側へシフトした。

図4にポリウレタンの熱分解開始温度 (T_{di}) 及び熱分解温度 (T_d) をPPG中のMP含有率に対してプロットした結果を示す。その結果、MP含有率の増加に伴い T_{di} 及び T_d がわずかに減少する傾向を示した。ここで、糖蜜を構成するシュクロース、グルコース、フラクトースなどの糖類は200℃以下で熱分解し、キャラメル化が起こる。一方、200～250℃でウレタン生成反応の逆反応、すなわちウレタン解離反応が起こることが知られている[8]。そのため、熱的にやや不安定な糖成分がウレタン解離反応が起こると同時に熱分解を始め、揮発可能な低分子を生成し、ポリウレタンの T_{di} 及び T_d が減少したものと考えられる。しかし、 T_{di} 及び T_d が全て200℃以上であることから、実用上の支障はないものと考えられる。

図5にPPG中のMP含有率に対する引張強度及び破断伸度を示す。一般にポリウレタンフォームの力学強度は、フォームの密度に大きく影響を受ける。今回調製したポリウレタンフォームでは、調製時に発泡剤、ここでは水分量を一定となるように調整して発泡を行ったため、全ての系ではほぼ同じ密度を示した。そのため、今回のポリウレタンフォームの力学強度については、ほぼ密度の影響を受けないものと考えられる。その結果、引張強度はMP含有率の増加により

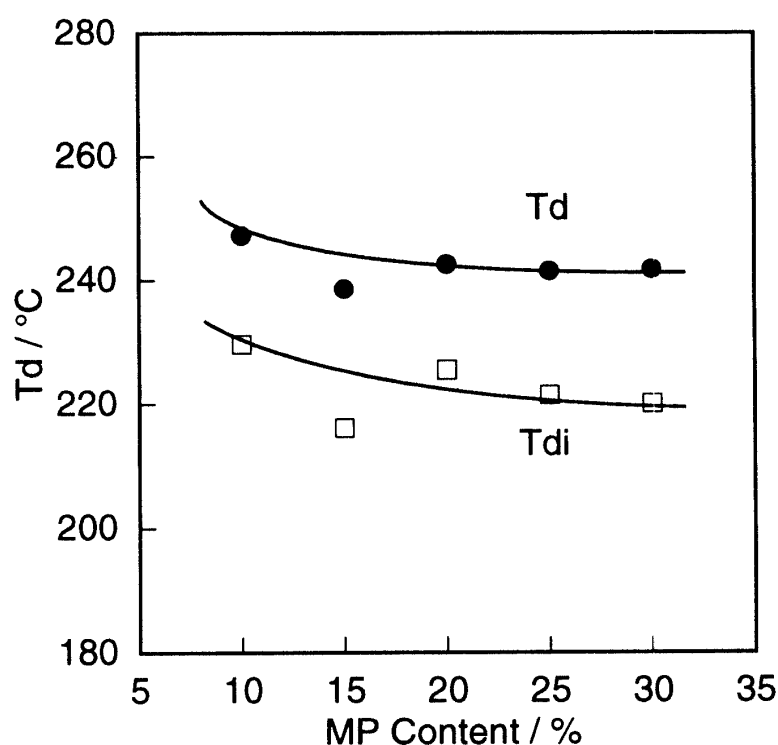


Fig. 4. Change of thermal decomposition temperature (T_d) and starting temperature of thermal decomposition (T_{di}) plotted against MP content in polyol for PU's.

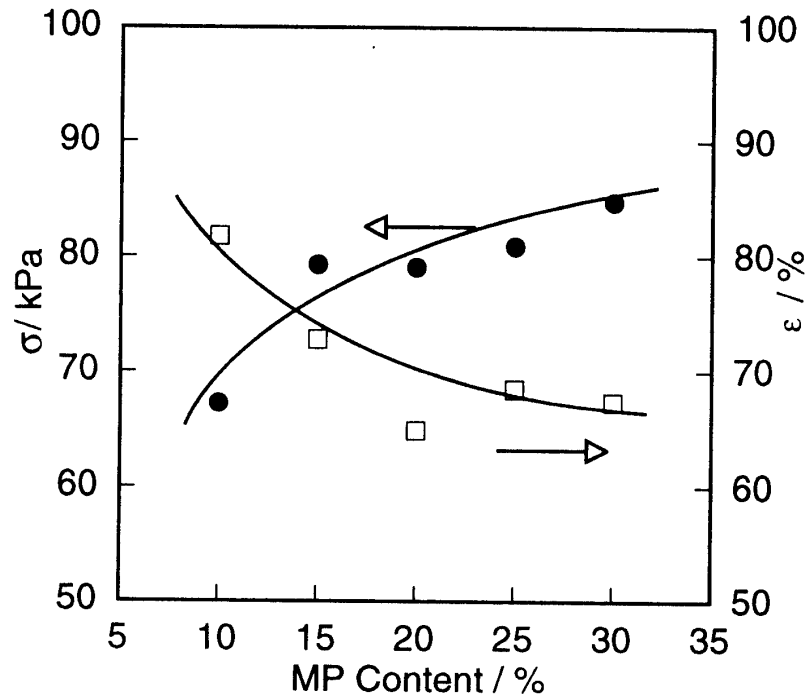


Fig. 5. Change of tensile strength (σ) and elongation (ϵ) plotted against MP content in polyol for PU's.

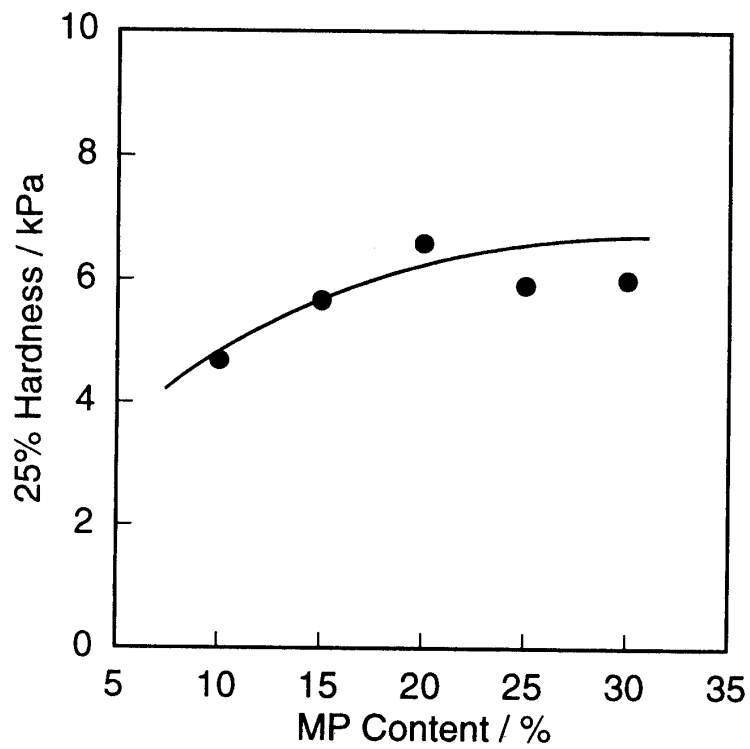


Fig. 6. Change of 25% hardness plotted against MP content in polyol for PU's.

増加する傾向を示し、破断伸度は減少する傾向を示した。これは剛直な化学構造を持つピラノース及びフラノース環で構成される糖蜜成分を、分子鎖中に組み込むことによりポリウレタンの三次元架橋が増加し、ポリウレタンの強度が増加したと考えられる。一方で破断伸度は、架橋性の高い糖蜜を添加したことにより、ポリウレタン中の架橋点が増加し架橋点間分子量が小さくなったために、ポリウレタン分子の伸びが抑制されたため、破断伸度が減少したと考えられる。

図6にMP含有率に対するポリウレタンの25%硬さを示す。ポリウレタンの25%硬さはMP含有率の増加に伴い増加する傾向を示し、T_g及び引張強度の結果とも良く一致していた。これも糖蜜中の糖成分がポリウレタン分子鎖中に組み込まれることによりハードセグメントとして働き、ポリウレタンの架橋度を高め、25%硬さが増加したと考えられる。

次に図7にポリウレタンフォームの25mm間のセル数をPPG中のMP含有率に対してプロットした結果を示す。MP含有率の増加とともにポリウレタンの25mm間のセル数は増加する傾向、すなわち個々のセルが小さくなる傾向が認められる。ポリウレタンフォームのセルは、攪拌時に巻き込むガスや、水とイソシアネートとの反応により発生する炭酸ガスが気泡の核となり、反応の進行とともに成長してセルが形成される。セルの大きさは、界面活性剤の量や触媒量、攪拌力により左右されるが、ここで調製されたポリウレタンフォームの界面活性剤の量等の条件は全て一定で行った。図7に示した結果のようにMP含有率の増加に伴い、セルが小さくなっ

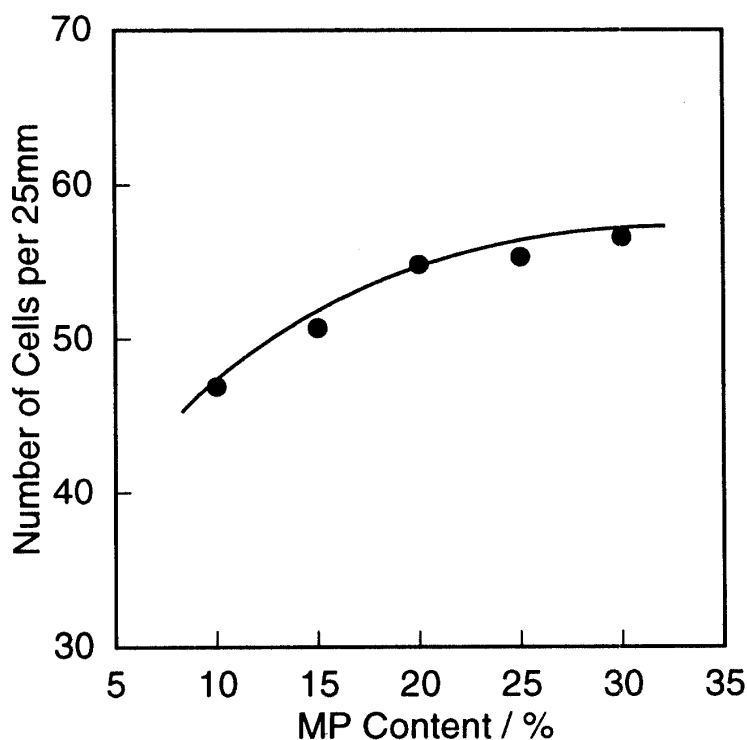


Fig. 7. Change of number of cells per 25mm plotted against MP content in polyol for PU's.

たのは、MPがPPGよりも粘度が高いため（MP：約1,000cp、PPG3,000：約500cp）、巻き込んだガスが系外に抜けにくくなり、ポリウレタン中の気泡の核が増加したためと考えられる。一般的にはセルが細かい、すなわちセル数が多いほど引張強度が大きくなることが知られている[9]。従って、セル数の測定結果は上述の引張強度及び25%硬さと良く一致しており、糖蜜を組み込むことにより化学構造的にポリウレタンの強度が高くなること、さらにセルが細くなり物理構造的にも強度が高くなる効果があると考えられる。

4. 結論

以上の結果から、次の結論が得られた。

- ①糖蜜を原料として軟質ポリウレタンフォームを調製することが可能である。
- ②ポリウレタンのガラス転移温度や引張り強度、25%硬さは、ポリオール中の糖蜜ポリオール含有率の増加とともに増加したことから、糖蜜がポリウレタン中でハードセグメントとして働いていると考えられる。
- ③熱的にやや不安定な糖成分を組み込んでいることから、熱分解温度は若干減少したが、実用的にはほとんど問題ないと考えられる。
- ④糖蜜ポリオール含有率をコントロールすることで軟らかめのものから少し硬めの軟質ポリウレタンフォームまで調製可能で、様々な軟質ポリウレタンフォーム製品に対応できると考えられる。

参考文献

- [1] 畠山兵衛、伊豆田良信、河崎将也、中野準三、小橋川健、照屋輝一、廣瀬重雄、畠山立子、第40回リグニン討論会講演集、101(1995)。
- [2] H. Hatakeyam, S. Hirose, T. Hatakeyama, K. Nakamura, K. Kobashigawa and N. Morohoshi, J. Macromol. Sci., A32(4), 743(1995)。
- [3] 渡嘉敷唯章、廣瀬重雄、畠山兵衛、繊維学会誌、51(3)、118(1995)
- [4] S. Hirose, K. Kobashigawa and H. Hatakeyama, Sen'i Gakkaishi, 50, 538(1994)
- [5] 廣瀬重雄、小橋川健、畠山兵衛、熱測定、21(3)、114(1994)。
- [6] 斉藤久洋、諸星紀幸、廣瀬重雄、畠山兵衛、照屋輝一、高分子学会予稿集、45(5)、909 (1996)。
- [7] 諸星紀幸、廣瀬重雄、畠山兵衛、渡嘉敷唯章、照屋輝一、繊維学会誌、51(3)、143(1995)。
- [8] J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethane Chemistry and Technology" in High Polymers Vol. XVI, Part I, Interscience, New York, 1962, p.103.
- [9] 岩田敬治、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」、日刊工業新聞社、1987、p.161。

(平成8年12月10日受理)