

## 糖含有ポリウレタンフォームの熱的及び機械的特性

浅 野 育 洋\*\*・畠 山 兵 衛\*

### Thermal and Mechanical Properties of Saccharide-Based Polyurethane Foams

Yasuhiro Asano and Hyoe Hatakeyama

Flexible polyurethane (PU) foams were prepared from a polyol mixture consisting of a molasses polyol (molasses + polyethylene glycol, MP), polypropylene glycol (PPG) and a polyester polyol (PE). The above polyol mixture was reacted with polyphenyl polymethylene polyisocyanate (MDI) and toluene diisocyanate (TDI) with the presence of small amounts of silicone surfactant, catalyst and water. Thermal properties of the obtained PU foams were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). Glass transition temperature ( $T_g$ ) increased with increasing MDI. The obtained results suggest that MDI acts as a hard segment in PU foams. The mechanical properties of PU's were measured by compression tests. Compression strength ( $\sigma$ ) and compression elasticity ( $E$ ) of PU's increased with increasing MP. The  $\sigma$  and  $E$  values of PU's containing polyester polyol increased with increasing PE contents, since the molecular length of PE is shorter than PPG.

#### 1. 緒言

植物成分は、基本的に生分解可能である。この点に着目して、我々はこれまでに、糖及びリグニン等の植物成分を分子鎖中に含むポリウレタンについて研究を行ってきた [1-7]。本研究ではポリウレタンフォームは、糖蜜とポリエチレングリコール (PEG) を混合して得た糖蜜ポリオール (MP) に、ポリプロピレングリコール (PPG) のようなポリエーテル系ポリオールとポリエステルポリオール (PE) を加えて得られた混合液と MDI とを反応させて調製した。得られたポリウレタンの熱的特性は示差走査熱量測定 (DSC) と熱重量測定 (TG) を用いて測定した。また機械的特性については、圧縮試験で測定した。

#### 2. 実験

##### 2.1 試料の調製

糖蜜ポリオール (MP) は、沖縄のトロピカルテクノセンター (株) より得た。これは糖蜜

---

\*応用理化学科 \*\*応用理化学専攻大学院生

と平均分子量 200 のポリエチレングリコール (PEG 200) との混合物である。ポリオールとしては、第一工業製薬 (株) 製のポリプロピレングリコール (平均分子量 3000、PPG) 及びポリエステルポリオール (PE) は、三洋化成 (株) 製のポリエチレンブチレンアジペート (平均分子量 2500、AH-405) 或いは日本ポリウレタン工業 (株) 製のポリエステルポリオール (平均分子量 2200、N-2200) を使用した。整泡剤は、日本ユニカー (株) 製或いは東レ・ダウ・コーニング (株) 製のシリコーン界面活性剤を用いた。スズ触媒は東ソー (株) 製のジラウリン酸ジ-n-ブチル錫を用いた。アミン触媒は花王 (株) 製のカオーライザー No.8 (N-メチル-N'-ジメチルアミノエチルピペラジン) を使用した。発泡剤には、蒸留水を使用した。イソシアネートは、三井化学 (株) 製のポリフェニルポリメチレンポリイソシアネート (MDI) 或いは三井化学 (株) 製のトルエンジイソシアネート (TDI) を使用した。MP に、少量の水、シリコーン界面活性剤と触媒を加え、PPG 及び PE と混合し、PPG-MP の混合物及び PE-PPG-MP の混合物を得た。前述の混合溶液は、室温で強攪拌下に MDI 或いは TDI と反応させた。得られたポリウレタンフォームは、室温で一晩放置した。本研究で用いたイソシアネート (MDI と TDI) の化学構造式及びシュクロースを糖として含有する PU の化学構造の模式図を図 1 に示す。

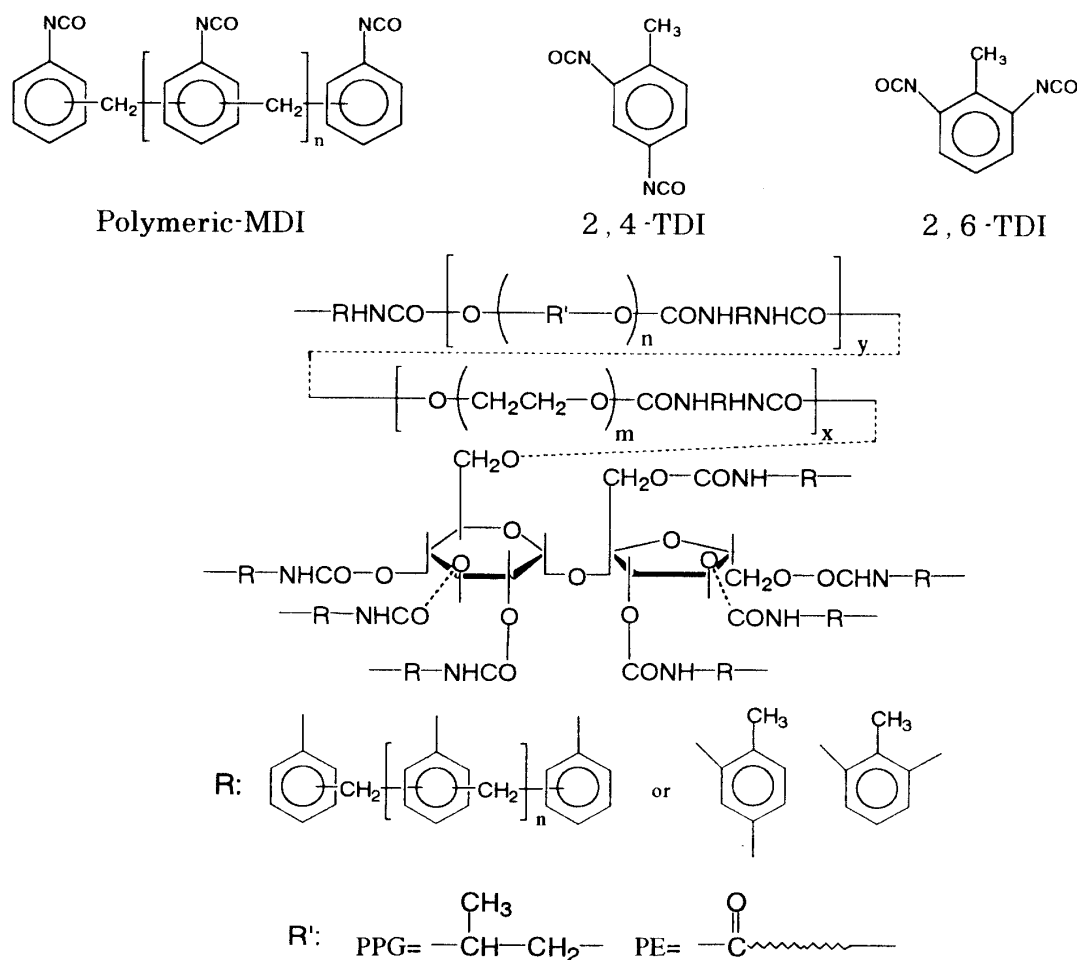


Fig. 1 Schematic chemical structures of isocyanates and saccharide-based PU

## 2. 2 測定

示差走査熱量測定 (DSC) は、セイコー (株) 製 DSC220C を用いて行った。約 5 m g の試料をアルミニウム製サンプルパンに充填し、窒素気流中で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $-120^{\circ}\text{C}$  から  $180^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で行いガラス転移温度 ( $T_g$ ) を求めた。熱重量測定 (TG) は、セイコー (株) 製 TG/DTA220 を用いて昇温測定を行った。測定は、約 8 m g の試料を白金製のセルに入れ、窒素気流中で昇温速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で室温から  $600^{\circ}\text{C}$  まで昇温を行い、熱分解温度 ( $T_d$ ) を求めた。機械的特性は、JIS の K6401 と K7220 に従い島津 (株) 製オートグラフ AG-2000D を用いて行った。圧縮試験では、 $50 \times 50 \times 30 \text{ mm}^3$  に切断した試験片 3 個を  $3 \text{ mm}/\text{min}$  の試験速度で圧縮し、10% 歪み時の強度及び応力-歪み曲線の最初の傾きから圧縮弾性率を求めた。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 ポリウレタンフォームの調製

糖蜜を PEG200 に溶解し、MP を調製した。図 2 に示すように MP を PPG 或いは PE に溶解させた。ポリエステルポリオールは室温では粘性が高いために、MP と混合するときに  $65 \sim 75^{\circ}\text{C}$  に加熱をした。なお、混合を行う前に、シリコーン界面活性剤、水と触媒を MP に添加した。この溶液を MDI 或いは TDI と強攪拌下で反応させた。

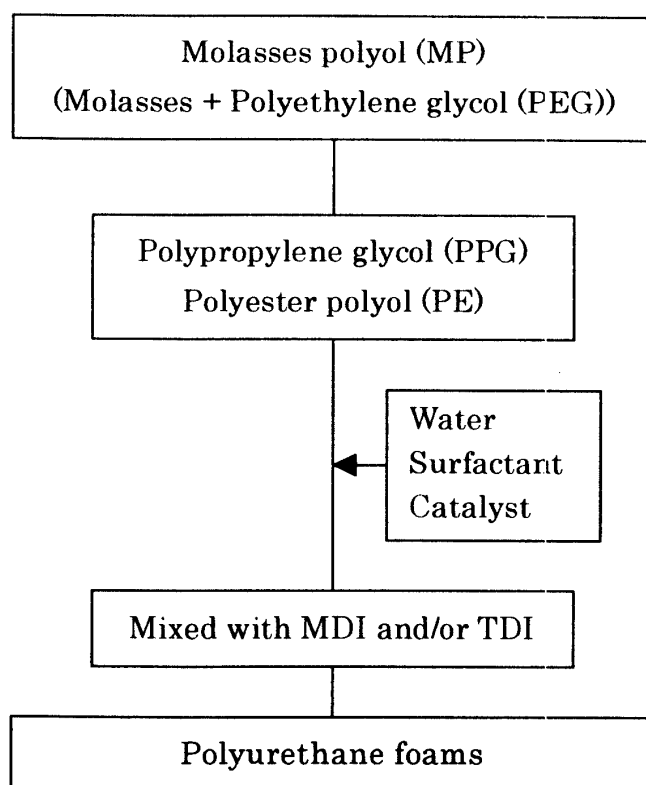


Fig. 2 Preparation of saccharide-based polyurethane foams

### 3. 2 熱的性質

図3に、PE・PPG・MP系ポリオールをMDIとTDIの配合比(MDI/TDI)を変えて反応させて得たポリウレタンフォームの $T_g$ の変化を示す。 $T_g$ は、MDIの増加に伴って上昇した。本実験で用いたMDIは図1に示すように剛直な構造を有し、硬質ポリウレタンフォームの調製に用いられる。なお、イソシアネート基(NCO)の数は $n$ に依存し、多官能基である。一方TDIは、図1に示すような構造を有する。従って、MDIの割合が増加すると、PUの分子鎖の運動が抑制され、 $T_g$ が高くなると考えられる。

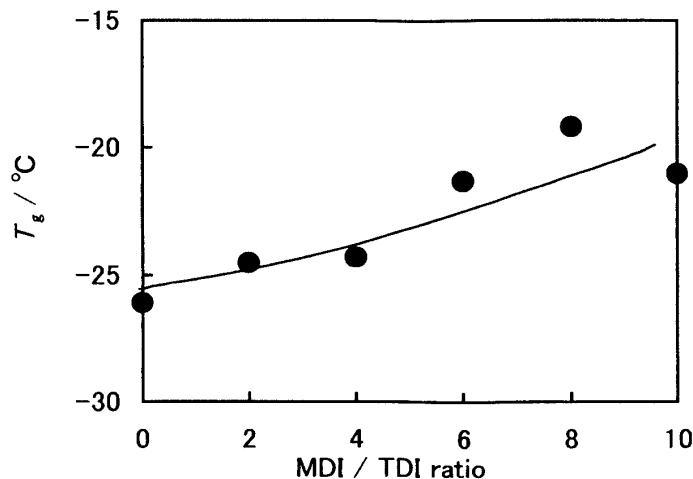


Fig. 3 Relationship between  $T_g$  and MDI / TDI ratio of PU's from the PE-PPG-MP-(MDI/TDI) system

図4及び図5に、PPG-MP-MDI系ポリオール中のMPの含有率〔MP% = MP / (PPG+MP) × 100〕を変化させて得たPUフォームのTG曲線及びその微分(DTG)曲線を示す。

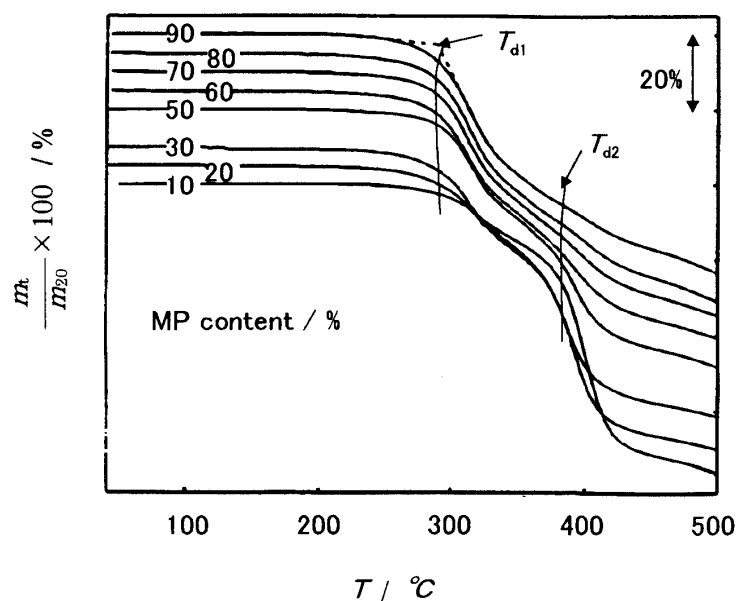


Fig. 4 TG curves of PU's from the PPG-MP-MDI system with various MP contents

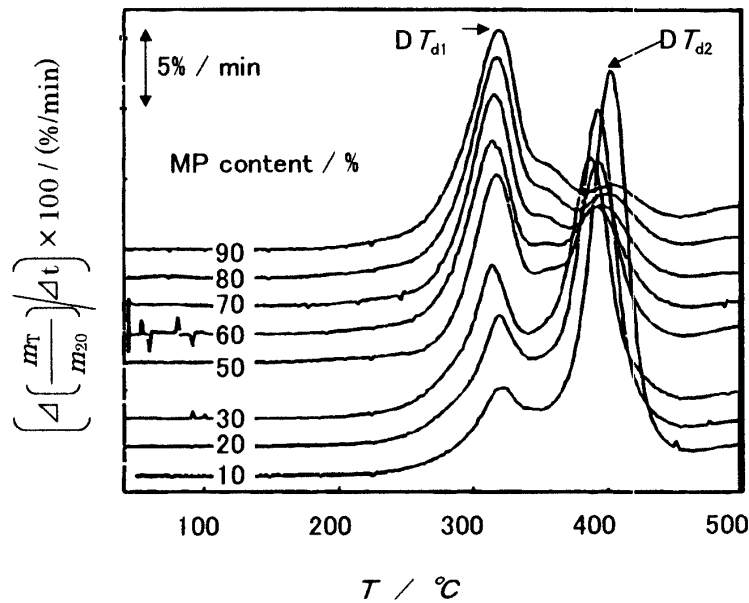


Fig. 5 DTG curves of PU's from the PPG-MP-MDI system with various MP contents

図5のDTG曲線で2つの微分熱分解温度  $DT_{d1}$  と  $DT_{d2}$  が認められ、 $DT_{d1}$  は低温側で観測されPU分子鎖中のMPが増加すると顕著になるため糖部分の熱分解、 $DT_{d2}$  は高温側に観測され、PPGの量が多いときに顕著になるためPPG部分の分解であると考えられる。図6にPUフォーム中のMP含有率の変化に対する  $DT_d$  の変化を示す。 $DT_{d1}$  は、MPの含有率の増加に伴い低下し、 $DT_{d2}$  はMPの含有率の増加に伴う変化は少ない。これらの結果からPUフォーム分子鎖中における糖はその増加に伴い熱分解温度を低下させる傾向があることが分る。

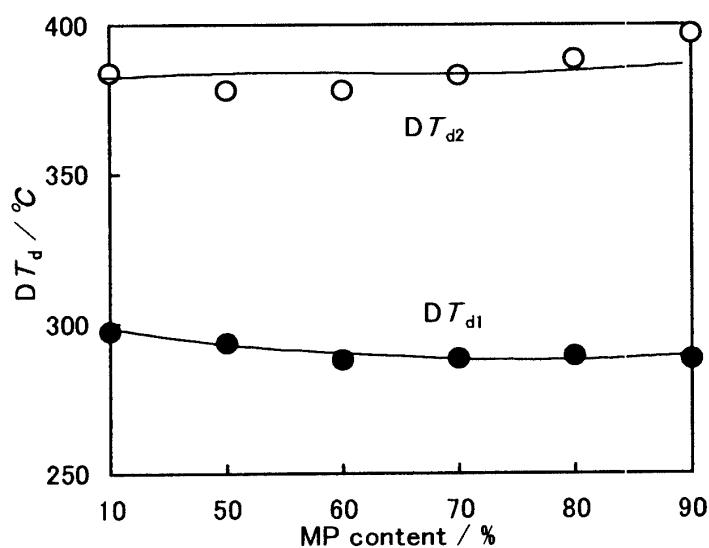


Fig. 6 Relationship between  $DT_d$  and MP content of PU's from the PPG-MP-MDI system

図7と図8に、PE-PPG-MP系のポリオール用いて調製したPUフォームのTG曲線とDTG曲線を示す。

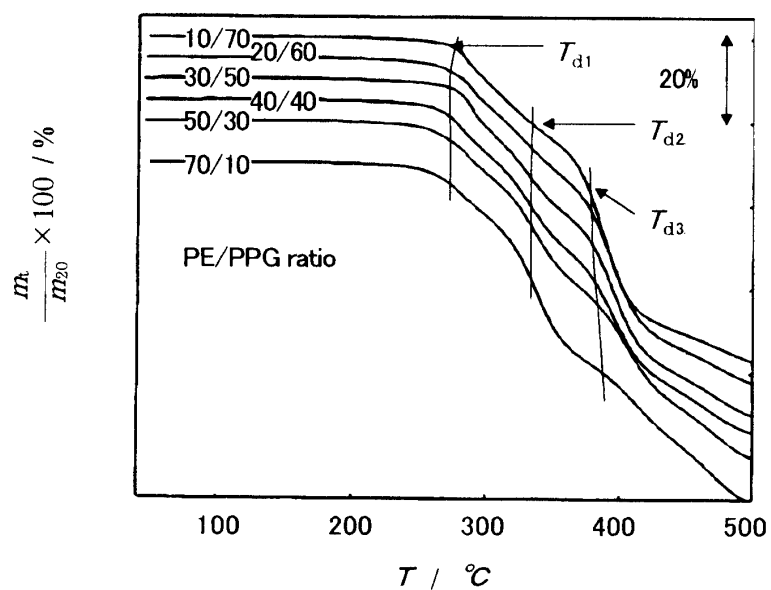


Fig. 7 TG curves of PU's from the PE-PPG-MP-MDI system with various PE and PPG contents

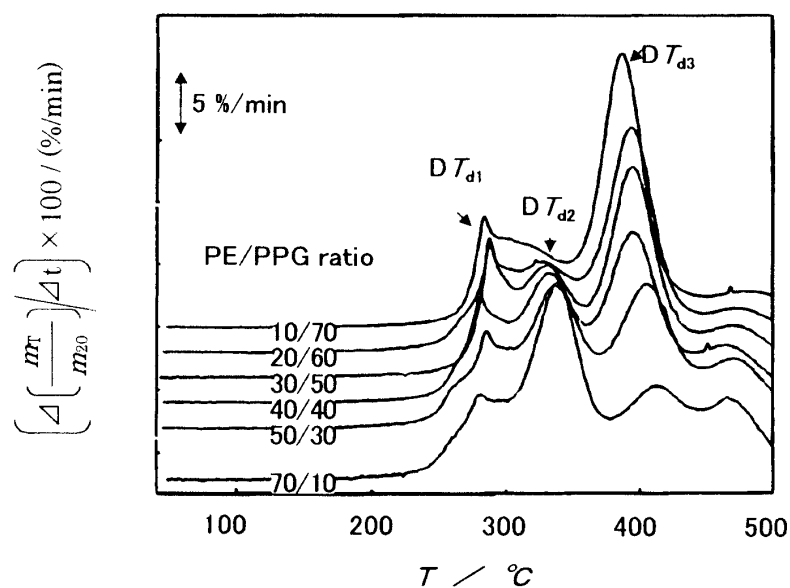


Fig. 8 DTG curves of PU's from the PE-PPG-MP-MDI system with various PE and PPG contents

図7及び図8に示すように TG 曲線及び DTG 曲線上にそれぞれ、3種類の  $T_{d1}$ 、 $T_{d2}$ 、 $T_{d3}$  及び  $DT_{d1}$ 、 $DT_{d2}$ 、 $DT_{d3}$  が認められる。図6の結果と比較すると PPG・MP・MDI 系に比べ PE・PPG・MP・MDI 系では分解温度がやや低温側に認められる傾向がある。図9に示す  $DT_{d1}$  は糖の分解に起因すると考えられる。高温側に認められる  $DT_{d3}$  は PPG 部分の分解に起因すると考えられる。従って、 $DT_{d2}$  は PE の分解に起因すると考えられるが、今後の検討を要する。

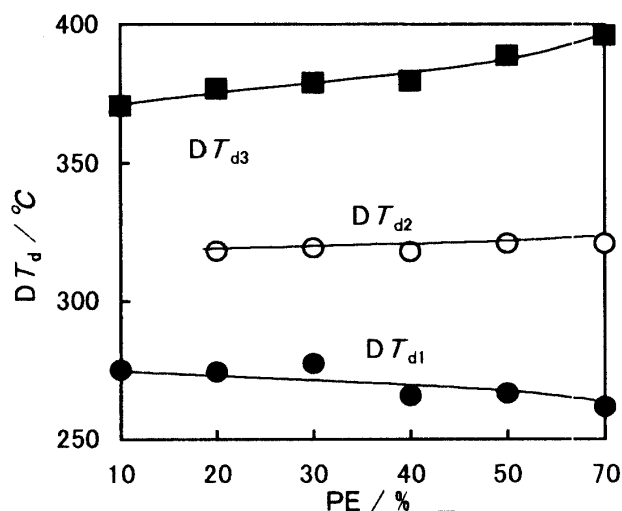


Fig. 9 Relationship between  $DT_d$  and PE/PPG ratio of PU's from the PE-PPG-MP-MDI system  
(MP=20%)

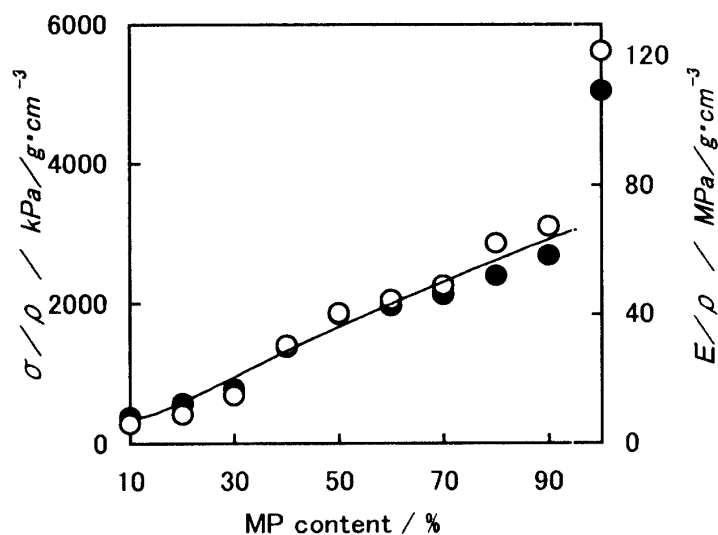


Fig. 10 Relationship between  $\sigma/\rho$ ,  $E/\rho$  and MP content of PU's from the PPG-MP-MDI system  
●  $\sigma/\rho$       ○  $E/\rho$

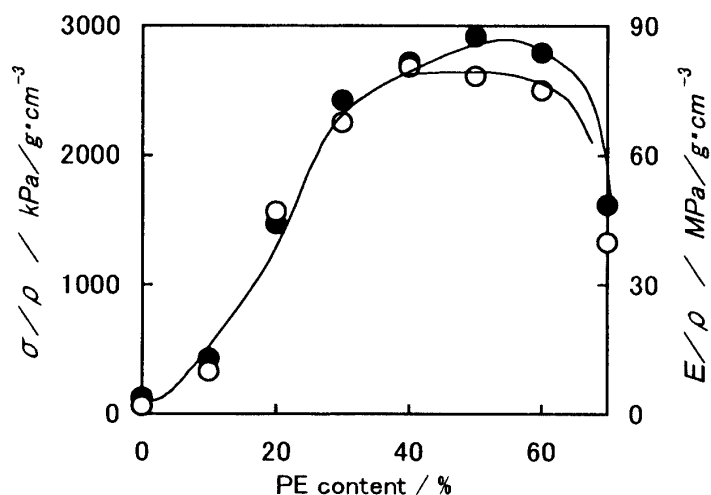


Fig. 11 Relationship between  $\sigma/\rho$ ,  $E/\rho$  and PE content (MP = 20%) of PU's from the PE-PPG-MP-MDI system

●  $\sigma/\rho$  ○  $E/\rho$

### 3. 3 機械的性質

PU フォームの機械的特性を圧縮試験により測定した。図 10 と図 11 に、PPG-MP-MDI 系のポリオールから得た PU フォーム及び PE-PPG-MP-MDI 系 PU フォームの圧縮強度 ( $\sigma$ ) と見かけ密度 ( $\rho$ ) で割った値  $\sigma/\rho$  及び圧縮弾性率 ( $E$ ) を  $\rho$  で割った値  $E/\rho$  を示す。PPG-MP-MDI 系 PU の場合、図 10 に示すように  $\sigma/\rho$  と  $E/\rho$  は MP の含有率の増加に伴い増加した。MP にはグルコース、フルクトースとシュクロースのような糖が含まれている。これらの糖はピラノース或いはフラノース構造を有し、剛直である。従って、PU フォーム中の MP 増加に伴い  $\sigma/\rho$  が増加したと考えられる。図 11 に示すように PE-PPG-MP-MDI 系 PU の  $\sigma/\rho$ 、 $E/\rho$  は PE の含有増加に伴い上昇し、PE 含有率 50% 付近で最大を示す。PE の平均分子量は 2500 (PE2500) である。PE2500 の分子量は、PPG3000 より小さいため分子鎖が短く、PE-PPG-MP-MDI 系 PU においては PE 含有率増加に伴い、 $\sigma/\rho$  と  $E/\rho$  の上昇すると考えられる。しかし、PE 含有率が 50% を超えると、ポリオール中で相分離が起こりやすくなるため、強度が下がると思われる。

### 4. 参考文献

1. 畠山兵衛, 木材工業, 48 (4), 161-165 (1993)
2. 畠山兵衛, 化学と生物, 31 (5), 308-311 (1993)
3. 広瀬重雄, 小橋川健, 畠山兵衛, 繊維学会, 50 (11), 78-82 (1994)
4. 渡嘉敷唯章, 広瀬重雄, 畠山兵衛, 繊維学会, 51 (3), 66-70 (1995)
5. H. Hatakeyama, S. Hirose, T. Hatakeyama, J. Mol. Sci. Pure & Appl. Chem., A32 (4), 743-750 (1995)
6. S. Hirose, K. Kobashigawa, H. Hatakeyama, The Chemistry and Processing Wood Plant Fibrous Materials (J. F. Kennedy et al. Eds), Woodhead, Great Yarmouth, UK., 277-282 (1996)
7. P. Zetterlund, S. Hirose, T. Hatakeyama, H. Hatakeyama, C. A. Albertsson, Polym. Intl., 42 (1), 1-8 (1997)

(平成 12 年 12 月 6 日受理)