

バイオマス系弾性高分子の開発とシート材料への応用

(SDGsを志向した環境に優しいエラストマーを目指して)

研究企画課 課長 市瀬 英明

ポリウレタンはウレタン基を含むポリマーの総称であり、フォーム、プラスチック、弾性繊維、エラストマー、合成皮革、塗料、接着剤などとして多方面で使用され、今日では重要な高分子材料のひとつになっている。しかし、近年は安価な輸入資材の流通により、加工、販売単価が下げ止まらない状況にある。このようななかで、グリーン調達などの環境意識が醸成されつつあり、県内においても輸入資材との差別化、及び自社製品の高付加価値化の一環として、バイオマスプラスチックなどの環境調和型材料の開発ニーズが高まっている。そこで、本研究では、SDGs を志向したバイオマス系弾性高分子の開発の一環として、バイオマス系原料を用いたポリウレタンエラストマーを合成した。エラストマーの物理特性に及ぼすバイオマス度、原料構造または配合比の影響を確認した。バイオマス度40%以上の構造制約が大きいポリウレタンエラストマーにおいても、ポリオールやイソシアナートの種類や配合によって、物理特性を制御できることがわかった。

1. 緒言

ポリウレタンはウレタン基を含むポリマーの総称であり、フォーム、プラスチック、弾性繊維、エラストマー、合成皮革、塗料、接着剤などとして多方面で使用され、今日では重要な高分子材料のひとつになっている。このように多方面で利用される理由は、ポリウレタンの構造及び物性を、出発原料であるポリオール、ジイソシアナート及び架橋剤あるいは鎖延長剤の構造と配合比を種々変化させることにより比較的容易かつ広範囲に制御できるからである^[1,2]。

本県の合成樹脂工業においてもポリウレタンは重要な材料であり、シート材料や粘着材料などの工業製品として生産出荷されている。しかし、近年は安価な輸入資材の流通により、加工、販売単価が下げ止まらない状況にある。このようななかで、官公庁や大企業においてはグリーン調達などの環境意識が醸成されつつあり、県内においても輸入資材との差別化、及び自社製品の高付加価値化の一環として、バイオマスプラスチックなどの環境調和型材料の開発ニーズが高まっている。国が循環型社会形成推進基本計画に基づいてバイオマスプラスチックの活用推進を先導しており、今後、環境調和型材料の市場は拡大の一途をたどると予想されている。当所においても、これまでに環境調和型ポリヒドロキシウレタンの開発等、SDGs を志向した新規合成樹脂を開発してきた^[3,4]。

そこで、本研究ではバイオマス系ポリウレタンエラストマーを開発し、シート材料への応用を目指す。とくに本報では、エラストマーの物理特性に及ぼすバイオマス度、原料構造または配合比の影響を調査したの

で報告する。

2. 実験方法

2. 1 試薬

ポリオールには、HS2N-220S（豊国精油株式会社、バイオマス度50%）及びD-2000（三井化学株式会社）を使用した。イソシアナートにはモノメリック MDI（東ソー株式会社、ミリオネートNM、2,4'-体含有率：約55%）、ポリメリック MDI（東ソー株式会社、コロネート1391）及びPDI トリマー（三井化学株式会社、スタビオ D-376N、低粘度タイプ、バイオマス度67%）を使用した。また、シリコーン系消泡剤KS-69（信越工業株式会社）、アミン系触媒SA-102（サンプロ株式会社）及びスズ系触媒ジブチル錫ジラウレート（DBTDL）（キシダ化学株式会社）を適宜使用した。いずれの化成品、試薬ともに精製や脱水を行うことなく市販品をそのまま使用した。

2. 2 ポリウレタンエラストマー（PUE）の調製

ポリカップにポリオールを秤り取り、規定量の消泡剤と触媒を添加し十分に攪拌した。そこに規定量のイソシアナートを添加し攪拌脱泡した。原料等の仕込み量は表1のとおりとした。

ポリカップの内容物をステンレス製バットに流し込んだ。この操作は気泡が混入しないよう注意深く行った。その後、100℃の恒温槽に18時間静置した。硬化物を離型したのち、常温常湿環境下に24時間以上静置養生することによりPUEシートを得た。なお、PUEシートは厚さ5mmになるよう仕込み量を調整した。

赤外分光分析により、いずれの PUE もウレタン構造に帰属される吸収が発現し、原料由来のイソシアナート基に帰属される吸収が消失したことを確認した。

表 1 原料仕込み量[g]とバイオマス度[%]

		Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
ポリオール	HS2N-220S	100	90	100	100
	D-2000	—	10	—	—
消泡剤 触媒	KS-69	0.01	0.01	0.01	0.01
	SA-102	0.02	0.02	—	—
	DBTDL	—	—	0.01	0.01
イソシアナート	NM	—	—	—	1.15
	C-1391	11.5	11.5	—	10.35
	D-376N	—	—	13.5	—
仕込量計 [g]		111.53	111.53	113.52	111.52
バイオマス度 [%]		44.8	40.3	52.0	44.8

2. 3 評価方法

【硬度】デュロメータ GS-721 (タイプ E、置き針式、テクロック社) を用いて、JIS K6253-3 により E 硬度を求めた。

【垂直粘着力試験】 PUE 試料を 40 mm × 40 mm に切り出し、アセトンで脱脂処理して十分に乾燥させた 2 枚のステンレス板に挟み込んだ。1 kg の錘を乗せて室温で 10 分間養生したのち、卓上型オートグラフ (AGS-5kNX、島津製作所株式会社) を用いて、試験速度 500 mm/ 分にて垂直方向の引き剥がし試験を実施し、粘着力を評価した。

【引張試験】 PUE 試料を 10 mm × 80 mm の短冊状に切り出し、卓上型オートグラフ (AGS-5kNX、島津製作所株式会社) を用いて、評点間距離 20 mm、試験速度 500 mm/ 分にて引張試験を実施した。

3. 結果と考察

調製した PUE シートの E 硬度、粘着特性及び引張特性を表 2 に示す。硬度は、バイオマス度、原料配合比等によらず、すべての試料において E27 から E30 の範囲にあり、実用において同等と判断できるレベルにあった。

バイオマス度 44.8% の Run 1 と同じく 40.3% の Run 2 を比較した場合、粘着強さはそれぞれ 42.9 N/cm² と 41.5 N/cm²、また引張伸びは 288 mm と 283 mm でありバイオマス度によらずほぼ同等だった。その一方で、破断強さは 82.8 N/cm² と 70.8 N/cm² であり、バ

イオマス度が高い方が大きかった。これは、添加率が高い HS2N-220S の一次構造によるものと考えられる。

また、イソシアナート側をバイオマスベースに置き換えた Run 3 を Run 1 と比較した場合、バイオマス度は 44.8% から 52.0% に向上するが、粘着強度、破断強さ、及び伸びともに大幅に低下した。D-376N の剛直な構造が特性低下を招いたものと考えられる。

さらに、イソシアナートにモノメリック体を併用した Run 4 は、Run 1 と比較して粘着強さが 42.9 N/cm² から 38.2 N/cm²、及び引張強さが 82.8 N/cm² から 75.5 N/cm² と 5% から 10% 程度の低下が見られた。その一方で、伸びが 288 mm から 405 mm へ大幅に向上することが確認された。イソシアナート種と配合によって、PUE の要求特性に応じて、その特性を制御することが可能であることが示唆された。

表 2 PUE シートの特性

	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4
硬 度 [—]	E30	E27	E30	E28
<垂直粘着力試験>				
粘着強さ [N/cm ²]	42.9	41.5	35.2	38.2
引剥がし試験力 [N]	687	664	564	611
<引張試験>				
破断強さ [N/cm ²]	82.8	70.8	34.6	75.5
破断試験力 [N]	41.4	35.4	17.3	37.8
伸び [mm]	288	283	108	405

4. 結言

40%以上の高バイオマス度エラストマーにおいても、ポリオールやイソシアナートの構造や配合によって、物理特性を制御できることを確認した。とくに、ポリメリック体ベースのイソシアナートにモノメリック体を併用することで、引張特性が向上することを明らかにした。

参考文献

- [1] 古川睦久：ネットワークポリマー論文集、39, p3, 2018.
- [2] 古川睦久：ネットワークポリマー論文集、38, p59, 2017.
- [3] 市瀬英明、古川信之：長崎県工業技術センター研究報告、No. 49, p31, 2020.
- [4] 市瀬英明、里見暢子、古川信之、遠藤剛：ネットワークポリマー論文集、39, p111, 2018.