

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作製した。エラストマーの物理特性に及ぼす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、非可食トウモロコシデンプン由来のポリオールを原料としたエラストマーの特性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、1,3 プロパンジオール重合体（非可食トウモロコシデンプン由来、バイオマス度 100%、以下 PG）及び比較対象として HS2N-220S（豊国精油株式会社、バイオマス度 50%）の 2 種を使用した。イソシアナートには独自に合成したプレポリマー（NC02.75%、バイオマス度 0%、以下 p-NC0）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（サンアプロ株式会社）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そのまま使用した。

2. 2 ポリウレタンエラストマー (PUE) の作製

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て攪拌脱泡した。原料の仕込み量は表 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[%]

		比較対象	Run 1	Run 2	Run 3
ポリ側	HS2N-220S	100			
	PG		100	100	100
添加剤	KS-69	0.001	0.01	0.01	0.01
	SA-102	0.03	0.02	0.02	0.02
イソ側	p-NCO	137	138.1	133	129
INDEX [%]		0.886	0.925	0.891	0.864
バイオマス度 [%]		20.0%	41.0%	41.8%	42.5%

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40mm×40mm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。1kg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500mm/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10mm×80mm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20mm、試験速度500mm/分にて引張試験を実施した。

3. 結果と考察

作製した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、Run 1のE38からRun 3のE30までNCO INDEXとともに低下し、架橋密度と極めて高い相関があることが確認された。比較対象のE29と比べて試作品は若干高い傾向にあったが、いずれも実用レベルの範囲内であった。

粘着強さはRun 1の41.6 N/cm²からRun 3の38.6 N/cm²まで低下する傾向にあったが、比較対象（35.3 N/cm²）と比べて概ね高い値を示した。ポリオール的一次構造の違いもあるが、とくにPG分子鎖のパッ

キング効果の影響が大きいと考察される。有効面積は、粘着シートとして応用する際の重要な指標になる。しかし、比較対象の6,025 N・mmと比較して、試作品は1,690 N・mm～1,985 N・mmで極めて低く、このままでは実用に耐えることが難しいと判断された。これについては後報で詳細を検討するが、ポリオールを事前にプレポリマー化し、かつ高官能基化することで、4,755 N・mmまで改善できることを確認している。今後、実用レベルの特性発現に向けて、原料構造や配合等を含めて詳細に検討を進めたい。

引張強さはRun 1の98.8 N/cm²からRun 3の70.8 N/cm²までNCO INDEXとともに低下し、これも硬度と同様に架橋密度と極めて高い相関があることが確認された。伸びも含めて引張特性は十分に実用レベルにあることが確認された。

表2 PUEシートの特性

		比較対象	Run 1	Run 2	Run 3
硬 度 [-]		E29	E38	E33	E30
<垂直粘着力試験>					
粘着強さ [N/cm ²]		35.3	41.6	39.8	38.6
有効面積 [N・mm]		6,025	1,690	1,759	1,985
<引張試験>					
破壊強さ [N/cm ²]		74.2	98.8	79.8	70.8
伸び [mm]		360	328	364	391

4. 結言

非可食トウモロコシデンプン由来（バイオマス度100%）のポリオールを用いて、高バイオマス度エラストマーを作製した。物理特性はNCO INDEXに影響を受けるものの、概ね実用特性を兼ね備えた試作品を得ることができた。

今後、ポリオールをプレポリマー化することで、より一層の特性制御の可能性を探っていきたい。

参考文献

- [1] 古川睦久、ネットワークポリマー論文集, **39**, 3(2018).
- [2] 古川睦久、ネットワークポリマー論文集, **38**, 59(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, **49**, 31(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**, 111(2018).