



Title	パラフェニレンジイソシアネート系ポリウレタンの構造と物性及びその応用
Author(s)	笠崎, 敏明
Citation	(2003-03-31)
Issue Date	2003-03-31
URL	http://hdl.handle.net/10069/6901
Right	

This document is downloaded at: 2019-09-18T01:30:02Z

第4章 PPD I系ポリウレタンのベルトへの応用

4. 1 緒言

ポリウレタンエラストマーは、その優れた機械特性を生かして、各種ベルトとして広く利用されている^{1, 2)}。歯付きベルト、Vベルト、平ベルト、丸ベルトなどの形態で、工作機械、複写機、ファクシミリ、カードリーダー、券売機、自動改札機、貨幣処理機、自動販売機などに使用されている。

歯付きベルトは、材質により、ゴムベルトとポリウレタンベルトに分けられる³⁾。ゴムベルトは、製造上の必要性和歯ゴム保護のため歯面がナイロン補強布で覆われている。主な用途は、自動車用エンジンのカム軸駆動用であり、ローラーチェーンに替わり歯付きベルトが使用されている。自動車用ベルトがゴムに要求する性能は、高温耐久性の向上であり、クロロプレンゴムから水素化ニトリルゴムを用いる歯付きベルトが提案されている^{4, 5)}。ポリウレタンベルトは、主にOA機器、自動化・省力化機器などの軽負荷用や搬送用あるいは油が付着しやすい場合やゴムの摩耗粉をきらう場合に使用されることが多く、一般的には、補強布を装着しないポリウレタンベルトである^{6~9)}。補強布を一体成型したポリウレタンベルトは、ベルト使用時に補強布が歯部を保護し、剪断および摩耗などに対する抵抗性が増し、補強布がないポリウレタンベルトに比べて耐久性が向上する。

繊維などの抗張体を使用しないポリウレタン単体ベルトとしては、平ベルト、丸ベルトなどがある。その中でポリウレタン丸ベルトはその優れた機械特性を生かして、貨幣処理機や自動改札機などの多くの機械において搬送用途、動力伝達用途で使用されている。例えば、コイン搬送機に使用する場合、ウレタン単体であるために、コインによりキズが入ると、切断しベルト寿命が短くなる。また、モーターの動力伝達ベルトとして使用する場合、摩耗によりベルト断面積が小さくなり、動力伝達能力が低下する。これらの性能アップ

に伴い現行の丸ベルトに対しても更なる耐引裂性、耐摩耗性などの特性向上が要求されている。

ここでは、PPDI系ポリウレタンを使用し、ポリウレタンベルトを作製し、各種特性を評価した。ベルトへの応用としては、複合体ベルトとして歯付きベルト、単体ベルトとして丸ベルトを取り上げた。歯付きベルトでは耐熱特性について、また、丸ベルトでは、耐引裂性、耐摩耗性について評価した。

4. 2 PPD I系ポリウレタン歯付きベルト

4. 2. 1 原料

ポリオールには、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (PHC, $M_n=2000$; 日本ポリウレタン工業社製)、ポリヘキサメチレンカーボネートとポリカプロラクトンとの共重合体ジオール (PHC/PCL, $M_n=2044$; 日本ポリウレタン工業社製ニッポラン982R)、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (PHC, $M_n=2000$) 80重量部とポリ β -メチル- δ -バレロラクトンジオール (PMVL, $M_n=2010$; クラレ株式会社製) 20重量部とをブレンドしたジオールの3種類を使用した。イソシアネートには、パラフェニレンジイソシアネート (PPDI, $M_w=160.1$) を使用した。鎖延長剤には、2, 2', 3, 3'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン (TCDAM, $M_w=318$) を使用した。

これらの原料を使用し、ポリウレタンをプレポリマー法で合成した。PPDI : ポリオール : TCDAMの配合比 (モル比) を2 : 1 : 0.95とした。減圧下115°Cで2時間脱水乾燥したポリオールを70°Cに冷却した後、ジイソシアネートを添加し、85°Cで2時間反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを合成した。次にこのプレポリマーを減圧下で脱泡した後、鎖延長剤を加え、攪拌し、あらかじめ110°Cに加温しておいた金型に注型し、110°Cで10時間静置して、硬化させた。

4. 2. 2 ベルトの作製

4. 2. 2. 1 PPD I系ポリウレタンベルト

ポリウレタン歯付きベルトの構造をFig. 38に示す。Fig. 39に製造方法を示す（数字は各部分を示す）。ポリウレタン歯付きベルト1を製造するには、ウレタン不浸透性樹脂層をもつナイロン補強布2を、熱プレスにより筒状にエンドレス加工し、外周面軸方向に歯形溝を設けた円筒状の内金型3にはめ込んで装着する。次にこの補強布の表面に、抗張体4（デュポン社製アラミド繊維：ケブラー）をスパイラルに巻き付ける。内金型を円筒状の外金型5に挿入し、所定の空間6が出来るように組み合わせ、内金型の両端部は上下蓋7, 8で封鎖し固定する。金型を100℃に加熱した後、注型用容器9内のポリウレタン10をピストン11により加圧し、注型用管12を経て空間6内にポリウレタンを充填する。空間内にポリウレタンが充填すると、上蓋7の脱気孔13からポリウレタンが流出するので、その時点で、開閉ネジ14を取り付け、脱気孔を密閉し、110℃、10時間で加熱成形する。そして、成形後、成形品を脱型し、所定幅にベルトを輪切りすることにより、ポリウレタンベルトを製造した。ベルトの形状は、RU型（円弧状の歯部構造）で、歯のピッチ9.525mm、歯数92、長さ34.5inch、幅0.75inchとした。

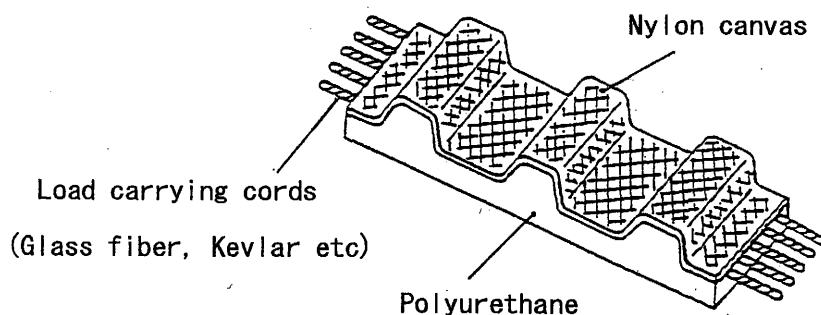


Fig.38 Structure of toothed polyurethane belts(1).

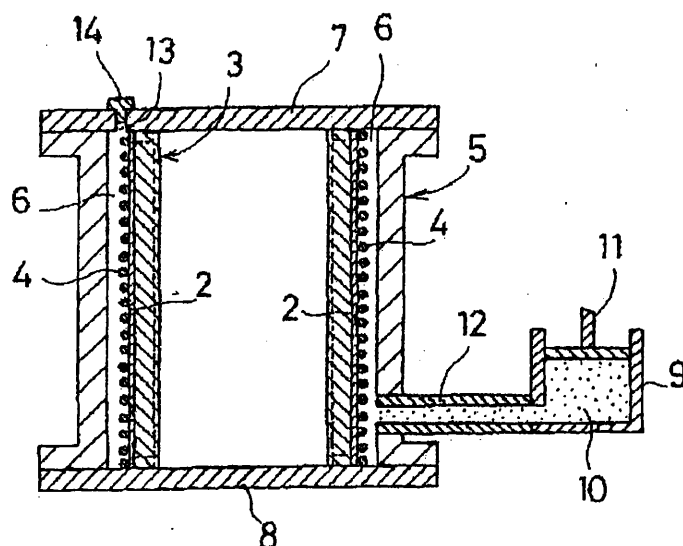


Fig.39 Manufacturing process of the polyurethane belt.

4. 2. 2. 2 ゴム系ベルト

歯付きベルトは、通常、クロロプレンゴムから製造されているが、自動車分野においては、自動車を使用する地域により気温差が激しく耐熱性と耐寒性に優れたベルト材料が求められている。耐熱性に優れた歯付きベルトとして、水素化ニトリルゴムの含イオウ架橋系組成物を用いる歯付きベルトが提案されている。比較として、ゴム系ベルトは、水素化ニトリルゴムの含イオウ架橋系組成物（H-NBR）を使用し、ポリウレタンベルトと同様なナイロン補強布、ケブラーを用いて作製した。ベルトの形状は、RU型で、歯のピッチ9.525mm、歯数92、長さ34.5inch、幅0.75inchとした。

4. 2. 3 試験

4. 2. 3. 1 特性及び力学物性試験

プレポリマーの粘度は、ハーケ社製ハーケ回転粘度計ロトビスコRV-12を使用して80℃で測定した。力学物性の測定は、JIS K6301に準じ、島津製オートグラフAGS-500Dを用いて、100%、200%、300%の伸びにおける弾性率（M₁₀₀, M₂₀₀, M₃₀₀）、破断強度（TB）、破断伸び（EB）を測定した。また、硬度は、高分子計器社製JIS-A硬度計を用いて測定した。

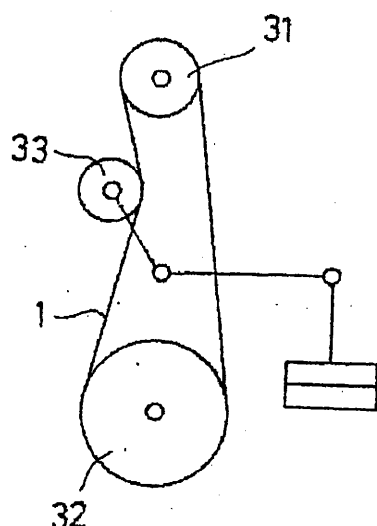
4. 2. 3. 2 ベルトの走行性能試験法

1) 耐熱走行試験

Fig. 40 に示したような装置を用いて、150℃の高温環境下で走行試験を行った（数字は各部分を示す）。31はRU型（歯数=20）の駆動プーリ、32はRU型（歯数=40）の非駆動プーリである。これら駆動プーリと非駆動プーリの間に掛け渡した歯付きベルト1の初張力をΦ52mmのテンショナープーリ33により15kgfに調整し、駆動プーリを回転数6000rpmで回転させ、歯付きベルトを走行させた。歯付きベルトの背部にクラックが生ずるまでの走行時間を測定した。

2) 耐寒走行試験

Fig. 40 に示したような装置を用いて、新品、熱老化品（140℃で3日間、7日間、14日間、28日間それぞれ熱老化させたベルト）について耐寒走行試験を行った。駆動プーリと非駆動プーリの間に掛け渡した歯付きベルトの初張力をΦ52mmのテンショナープーリにより15kgfに調整し、設定温度に3時間放置後、駆動プーリを回転数300rpmで回転させ、歯付きベルトを1分間走行させた後10分間停止させる。これを50サイクル繰り返した後、歯付きベルトの背部にクラック発生の有無を調べ、ベルトの使用限界温度を測定した。



Driving pulley ; tooth number= 20

Driven pulley ; tooth number= 40

Tension ; Φ 52, 15 k g f

Speed of pulley ; 6 0 0 0 r p m

; 3 0 0 r p m

Fig.40 Fatigue test of the toothed belt.

4. 2. 4 結果及び考察

4. 2. 4. 1 力学特性

Table 18 に得られた材料の諸物性を示す。

Table 18 Properties of PPDI based polyurethanes and H-NBR.

	Viscosity cps	Hs JIS A	M ₁₀₀ MPa	M ₂₀₀ MPa	M ₃₀₀ MPa	TB MPa	EB %
PHC	12500	91	7.26	13.93	31.09	57.86	420
PHC/PCL	6200	87	5.20	7.75	14.31	44.12	390
PHC/PMVL	7800	88	5.88	9.61	19.90	49.02	380
H-NBR	-	70	3.33	8.43	12.45	19.61	430

Viscosity: viscosity of prepolymers at 80°C

重合されたイソシアネート末端プレポリマーの粘度は、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールを使用したPPDI系プレポリマーが最も高く、PPDI-PHC>PPDI-PHC/PMVL>PPDI-PHC/PCLの順であり、柔軟なソフトセグメントであるPMVLをブレンドすることにより、粘度が低下する効果があった。硬度、及び弾性率についても、同様にPHC系が最も高く、PHC>PHC/PMVL>PHC/PCLとなった。比較としての水素化ニトリルゴムの含イオウ架橋系組成物(H-NBR)は、歯付きベルト用としては、一般的に硬度70に設定されている。

4. 2. 4. 2 ベルトの走行性能

前記のベルト作製方法により、3種類の異なるポリオールからなるPPDI系ウレタンベルトの作製を試みたが、PPDI-PHC-TCDAMから成るウレタンは、プレポリマーの粘度が高く、金型への注型が難しく、硬化反応による粘度上昇もあり、ベルトの成型が出来なかった。

Table 19 に耐熱走行試験結果を示す。耐熱性の評価は、歯付きベルトの背部のポリウレタン及びゴム表面に亀裂が生じる時間で行った。亀裂が発生する時間は、PPDI-PHC/PMVL>PPD

I-PhC/PCL>H-NBRの順となり、従来の水素化ニトリルゴム組成物を用いた歯付きベルトは、短時間で亀裂が生じ、耐熱性に劣るが、PPDI系ウレタンベルトは、短時間に背部に亀裂が生じることがなく、耐熱性に優れたものとなった。

Table 19 Heat cracking test at 150°C.

	Belt life hours
PPDI-PhC/PCL	550
PPDI-PhC/PMVL	900
H-NBR	210

Table 20 に耐寒走行試験結果を示す。耐寒性の評価は、新品及び熱老化品歯付きベルトの背部のポリウレタン及びゴム表面に亀裂が生じる限界温度で行った。亀裂が発生する温度は、新品ベルトでは、同等であるが、一度、熱劣化させたベルトにおいては、H-NBR系ゴムベルトでは、140°Cで14日間熱老化させたものは、亀裂が生じる温度は、-33°Cから-20°Cとなり、温度の上昇が見られ低温特性が劣った。PPDI系ウレタンベルトでは、140°Cで28日間熱老化させた場合でも、亀裂が生じる温度は、PPDI-PhC/PCL系ベルトで-32°Cから-31°C、PPDI-PhC/PMVL系ベルトで-33°Cから-32°Cとなり、温度変化はなく、低温特性も良好で、耐熱性と共に耐寒保持製特性に優れたものとなった。

Table 20 Cold cracking test.

	Control	140°C Aging time		
		7days	14days	28days
PhC/PCL	-32°C	—	-32°C	-31°C
PhC/PMVL	-33°C	—	-33°C	-32°C
H-NBR	-33°C	-28°C	-20°C	—

4. 3 PPD I系ポリウレタン丸ベルト

4. 3. 1 原料

ポリオールには、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール（P HC, $M_n=2000$ ；日本ポリウレタン工業社製）、ポリテトラメチレンアジペート（PBA）とポリヘキサメチレンアジペート（PHA）との共重合体ジオール（P（B+H）A）， $M_n=2000$ ；大日本インキ工業社製）の2種類を使用した。イソシアネートには、パラフェニレンジイソシアネート（PPDI）を使用した。鎖延長剤には、2,2',3,3'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン（TC DAM）、ヒドロキノビス（ β -ヒドロキシエチル）エーテル（HQEE）を使用した。比較として市販ポリウレタンであるサイアナプレナ-8（トリレンジイソシアネートと脂肪族ポリエステルポリオールとからなるプレポリマー；武田薬品工業社製）と鎖延長剤として、4,4'-メチレンビス-2-クロロアニリン（MBOCA）を使用した。

これらの原料を使用し、ポリウレタンをプレポリマー法で合成した。PPDI：ポリオール：鎖延長剤の配合比（モル比）を1.8：1：0.76とした。減圧下115℃で2時間脱水乾燥したポリオールを70℃に冷却した後、ジイソシアネートを添加し、85℃で2時間反応させ、イソシアネート末端プレポリマーを合成した。次にこのプレポリマーを減圧下で脱泡した後、鎖延長剤を加え、攪拌し、あらかじめ110℃に加温しておいた金型に注型し、110℃で10時間静置して、硬化させた。

4. 3. 2 ベルトの作製

ポリウレタン丸ベルトはその優れた機械特性を生かして、貨幣処理機や自動改札機などの多くの機械において搬送用途、動力伝達用途で使用されている。近年、これら機械の性能アップに伴い現行の丸ベルトに対しても更なる耐引裂製性、耐摩耗性などの特性向上が

要求されている。丸ベルトを製造するには、内金型と外金型を備え、この内金型と外金型との間に形成される円筒状の所定の空間にプレポリマーと鎖延長剤との混合物を注入し、110℃、10時間で加熱成形する。成形後、成形品を脱型し、円筒状成型物を得た。この成型物を円周方向に輪切りし、角ベルトをまず作製し、これを研磨することにより、直径5mm、外周長さ275mmの丸ベルトを作製した。

4. 3. 3 試験

4. 3. 3. 1 特性及び力学物性試験

プレポリマーの粘度は、ハーケ社製ハーケ回転粘度計ロトビスコRV-12を使用して80℃で測定した。力学物性の測定は、JIS K6301に準じ、島津製オートグラフAGS-500Dを用いて、100%、200%、300%の伸びにおける弾性率(M₁₀₀, M₂₀₀, M₃₀₀)、破断強度(TB)、破断伸び(EB)を測定した。また、硬度は、高分子計器社製JIS-A硬度計を用いて測定した。

4. 3. 3. 2 ベルトの走行性能試験法

1) 耐引裂走行試験

Fig. 41 に耐引裂走行試験に使用する耐久試験機の概略図を示す(数字は、各部分を示す)。この耐久試験機は、外径20mmのプーリ3,4を、中心間距離134.53mmに配置して構成されている。このプーリ3,4のベルト取り付け部分には、プーリの円周方向に沿って直径6mmの半円状の溝6がある。搬送物による外周部へのキズを想定し、丸ベルト5の円周方向に沿って、0.5mmのキズを入れる。この丸ベルトを伸長率5%でプーリ3,4間に架け渡して取り付けた。この耐久試験機をベルト速度1.83/secで240時間走行させた後、丸ベルトのキズの進行状態を目視により観察した。

2) 耐摩耗走行試験

耐引裂走行試験と同様の耐久試験機を使用して試験を行った。キ

ズの入っていない丸ベルトを取り付け、ベルト速度 1.83/sec で 48 時間走行させた。走行中、鉄板をベルトに押し当ててベルトが 2mm 内側に押し込まれるようにした。試験前のベルト重量と試験後のベルト重量との差を摩耗量、試験前のベルト重量に対する摩耗量を摩耗率とした。

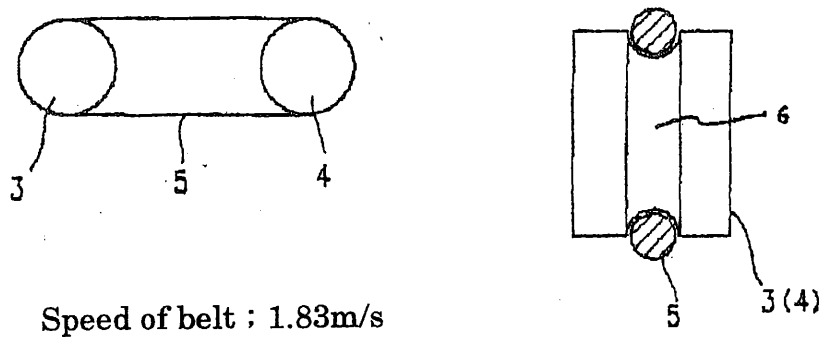


Fig.41 Fatigue test of the round belt.

4. 3. 4 結果及び考察

4. 3. 4. 1 力学特性

Table 21 に得られた材料の諸物性を示す。

Table 21 Properties of PPDI based polyurethanes and A-8.

	Viscosity cps	Hs JIS A	M ₁₀₀ MPa	M ₂₀₀ MPa	M ₃₀₀ MPa	TB MPa	EB %
PHC-HQEE	15300	85	6.37	9.61	19.80	39.22	430
P(B+H)A-HQEE	3400	84	5.78	7.75	9.41	37.25	390
P(B+H)A-TC DAM	3400	81	4.12	5.68	7.84	31.57	380
A-8-MBOCA	3290	85	4.80	5.98	8.33	53.73	630

Viscosity ; viscosity of prepolymers at 80°C

重合されたイソシアネート末端プレポリマーの粘度は、ポリヘキサメチレンカーボネートジオール (PHC) を使用した PPDI 系プ

レポリマーが非常に高かった。PPDI-P (B+H) A系プレポリマーと比較である市販プレポリマー：サイアナプレンA-8は、同等であり、粘度が低く作業性に優れた。硬度は、丸ベルトに使用されているサイアナプレンA-8-MBOCAの85を目標に、重合したが、ほぼ同等である85, 84, 81が得られた。

4. 3. 4. 2 ベルトの走行性能

前記のベルト作製方法により、3種類の異なるPPDI系ウレタンベルトとサイアナプレンA-8のベルト作製を試みたが、PPDI-PHC-HQEEから成るウレタンは、プレポリマーの粘度が高く、金型への注型が難しく、硬化反応による粘度上昇もあり、ベルトの成型が出来なかった。

Table 22 に耐引裂走行試験及び耐摩耗走行試験結果を示す。

Table 22 Abrasion and Tear Test.

	Abrasion resistance		Tear resistance
	Abrasion Quantity (g)	Abrasion Rate (%)	
P (B+H) A-HQEE	0.14	2.3	Long belt life above 240hours
P (B+H) A-TCDAM	0.21	3.4	Long belt life above 240hours
A-8-MBOCA	0.80	12.9	Belt break at 24hours

各丸ベルトの走行状態は、ベルトの伸びやプーリでのスリップが無く、一定速度で走行しており、問題は無かった。耐引裂性試験の評価は、キズの進行状態で行った。従来の市販ウレタンプレポリマー：サイアナプレンA-8を用いた丸ベルトは、キズが進行し、24時間でベルトが切断したが、PPDI系ウレタンベルトは、240時間後もキズは進行せず、耐引裂性に優れたものとなった。次に摩耗率では、A-8-MBOCA > P (B+H) A-TCDAM、P (B+H) A-HQEEとなり、PPDI系ウレタンは、鎖延長剤の違いによる差は少なく、サイアナプレンA-8を用いた丸ベルトに比べて、耐摩耗性に優れたものとなった。

4. 4 結語

本研究では、PPDI系ポリウレタンを使用したベルトへの応用を検討した。複合体ベルトとしての歯付きベルトでは、PPDI-PC系ポリウレタンにおいて、耐熱性を評価した。また、単体ベルトとしての丸ベルトでは、PPDI-P(B+H)A系ポリウレタンにおいて、耐引裂性及び耐摩耗性を評価した。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 従来の水素化ニトリルゴムを使用した歯付きベルトに比べて高温走行下でのベルト背部における亀裂発生が少なく、また、熱老化させたベルトの低温特性も良好な耐熱性に優れた歯付きベルトが得られた。
- (2) 従来サイアラプレンA-8を使用した丸ベルトに比べてベルト表面のキズが成長し難く、かつ、摩耗の少ない、耐引裂性及び耐摩耗性に優れた丸ベルトが得られた。

第4章の参考文献

- 1) Gunter, O.: *Applications for polyurethane elastomers.*
In Polyurethane Handbook. Hanser Publishers, New York,
435(1985)
- 2) Koyama, T., Marshek, K.M. : *Toothed belt drives-past,
present and future. Mech. Mach. Theory,* **23**,227(1988)
- 3) 小山富夫.: *ポリファイル,* **8**,53(1992)
- 4) 本田技研工業(株). :特開昭 60-172749
- 5) バンドー化学(株). :特開昭 64-87937
- 6) 笠崎敏明, 杉野毅. : 特開平 2-115210
- 7) 笠崎敏明, 杉野毅, 巽大二郎. : 特開平 3-220224
- 8) 杉野毅, 笠崎敏明, 河原伸一郎. : 特開平 5-43645
- 9) Taguchi, Y., Furukawa, M., Yokoyama, T. : *Plastics, Rubber
and Composites Processing and Applications,* **21**,219(1994)