

第3章 PPD I系ポリウレタンの熱劣化挙動

3.1 緒言

ポリウレタンは、ジイソシアネートと鎖延長剤から成るハードセグメントとポリエーテル系、ポリエステル系、またはポリカーボネート系ポリオール等から成るソフトセグメントとのブロックコポリマーであり、その成分・比率を変化させることにより幅広い構造・物性を得ることができる。この分子設計の容易さから、ポリウレタンは、工業用部品、土木建築資材、医療用関連製品などとして広範囲に用いられている。このように幅広く用いられるポリウレタン材料は、いろいろな環境に曝されて物理的・化学的作用を受け、化学構造、分子量・分布、凝集構造が変化し、次第に劣化する。劣化を起こす原因には、熱、光、放射線、応力、微生物、水分、大気とその汚染物質などがあり、自然環境下ではこれらが複合的に作用するため劣化現象は複雑となる¹⁾。

劣化挙動については、光（酸化）劣化では、ポリウレタンは光にあたると次第に黄変が起こり物性低下を引き起こすが、特に芳香族イソシアネートを用いたポリウレタンに著しい。この着色の劣化機構は、自動酸化と光励起に寄るものであり、パーオキシサイドの生成を伴い、ラジカル反応で進行する。紫外線照射により、芳香族ジイソシアネートを用いたポリウレタンでは、キノーンイミド構造が生成し、黄変する^{2~5)}。また、ウレタン結合は光フリース転位反応でアミン化合物が生成する。さらに、光フリース転位反応でできたアミンは、一重項酸素が関与する反応によりアゾ化合物となり黄変する^{3, 6, 7)}。

水による加水分解では、ポリウレタンは極性基を多く含むために、吸水・吸湿性が高く加水分解されやすい。また微生物によっても劣化され、特にポリエステル系ポリウレタンでは、加水分解が引き金となり、微生物代謝酵素（かび）によってエステル基が分解されることにより、相乗的に劣化が速まる⁸⁾。

熱劣化に関しては、ポリウレタンエラストマーの長期使用できる最高温度は一般に 80°Cとされ、優れた性質を生かすためにさらなる耐熱性の向上が求められている。熱によりウレタン結合はイソシアネートとアルコールに尿素結合はイソシアネートとアミンに解離する。また高温になるとウレタン基は脱炭酸反応を起こす。架橋点であるアロハナート、ビウレット基も同様に解離し、イソシアネートとウレタン、ウレア基を与える。これらの結合の熱解離反応は酸や塩基性溶媒中でさらに促進される。また熱劣化によりポリウレタンに着色がみられるが、解離で生成するアミン、ジイソシネートの黄変のほか、酸化によるカルボジイミドなどが形成されるためと報告されている⁹⁾。

耐熱性に対応したポリウレタン材料の一つにPPDI系ポリウレタンがある。PPDI系ポリウレタンは、PPDIが、剛直性であり、分子対称性にも優れることから、生成されるハードセグメントの凝集力が強く、ミクロ相分離構造を取りやすいため、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)系ポリウレタンに比べて耐熱性、力学物性に優れていることが報告されている^{10~16)}。Frischらは、NCO/OHの比を種々変化させ合成したPPDI-PTMG-BDあるいはPPDI-PHA-BD系ポリウレタンの150°Cの熱劣化における耐酸化剤Irganoxの添加による影響について報告している¹⁰⁾。柴田らは、PPDI、*m*-キシリレンジイソシアネート、*p*-キシリレンジイソシアネートを基材としたポリウレタンの構造と物性について調べ、PPDI系ポリウレタンが優れた力学物性を持つことをモルホロジーと合わせて報告している¹⁵⁾。また、石田らは固体¹³C-NMRを用いた解析よりPPDI系ポリウレタンはミクロ相分離構造を取りやすいことを明らかにしている¹⁶⁾。著者らは、ポリウレタンエラストマーの耐熱性の向上を目指し、一般に熱的特性が良好とされるPPDIとポリヘキサメチレンカーボネートポリオール系ポリウレタンエラストマーの研究から、その特徴を生かしてロールやベルトの製造に対して応用展開を行っている^{17~21)}。第2章では、PPDI系ポリウレタンの構造と物性との関係を調べ、

ゴム状弾性域の最終温度がBD系ポリウレタン<HQEE系ポリウレタン<TC DAM系ポリウレタンであり、いずれも汎用ポリウレタンより耐熱性に富むこと、およびBD系ポリウレタンが高い相分離を示すことを報告したが、これらポリウレタンの熱劣化挙動は不明な点が多く、特に、ウレタン成型品の試料局所である表面から内部への熱劣化の相違は明らかでない。

本章では、第2章で評価したポリウレタンエラストマーである、ポリオールにポリヘキサメチレンカーボネートジオール (PHC)、イソシアネートにパラフェニレンジイソシアネート (PPDI)、鎖延長剤に、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)、ヒドロキノン- β -ヒドロキシエチルエーテル (HQEE)、ならびに1, 4-ブタンジオール (BD) からなるポリウレタンの円柱試料を注型法により作製した。この円柱試料を150°Cで2ヶ月間熱劣化させた後、低速切断機でスライスし、試料の表面から内部に至る各層の力学物性とモルホロジーの相違について、検討した結果を報告する。

3. 2 実験

3. 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、 $M_n=2023$; 日本ポリウレタン工業製) を使用直前に減圧下で乾燥窒素を吹き込むことより乾燥して使用した。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、 $M_w=160.1$; Du Pont 製) を使用直前に昇化させることにより精製して使用した。鎖延長剤には、市販の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、 $M_w=318$)、およびヒドロキノビス-2-ヒドロキシエチルエーテル (HQEE、 $M_w=201$)、を精製することなく、1, 4-ブタンジオール (BD、 $M_w=90.1$) は、蒸留により精製し使用した。

3. 2. 2 合成と熱劣化

ポリウレタンは、プレポリマー法で合成された。PPDI : PHC : 鎖延長剤の配合比（モル比）を2 : 1 : 0.95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。得られた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JIS K6301の圧縮永久歪み試験サンプル作製用金型に注型し、110℃で10時間、硬化させることにより、直径28mm、高さ12mmの円柱形ポリウレタン試料を得た。得られた円筒状試料を、150℃のオーブンで2ヶ月間静置化したものを本実験に供した。

3. 2. 3 解析試料

高さ方向で表面層から中心部までの各位置での熱劣化挙動（以後、これを熱劣化挙動の試料位置依存性と記す）を正確に評価するため、円柱試料から解析試料を切り出した。切り出しには、電子顕微鏡試料作製のBuehler製Isomet低速切断機を使用した。具体的には、Fig. 26のように円柱の外周四方から中心部へ5mm厚で高さ方向に切断後、得られた角柱をさらに高さ方向に6mm厚で3枚に切断した。その中心部の角柱（6mm厚×12mm高さ）を表面層から中心部まで5枚に切断した。得られた5枚の試料のうち表面から1枚目、3枚目、5枚目を解析に供した。解析試料名を以後、次のように示す。例えばBDを鎖延長剤として劣化させたポリウレタンにおいて、表面から1枚目の試料をBD1、3枚目の試料をBD3、5枚目の試料を、BD5と表す。未劣化試料を、BD-Cのように表す。同様に、TCDAM系ウレタンでは、TCDAM-C、TCDAM1、TCDAM3、TCDAM5のように、HQEE系ポリウレタンでは、HQEE-C、HQEE1、HQEE3、HQEE5のように表す。

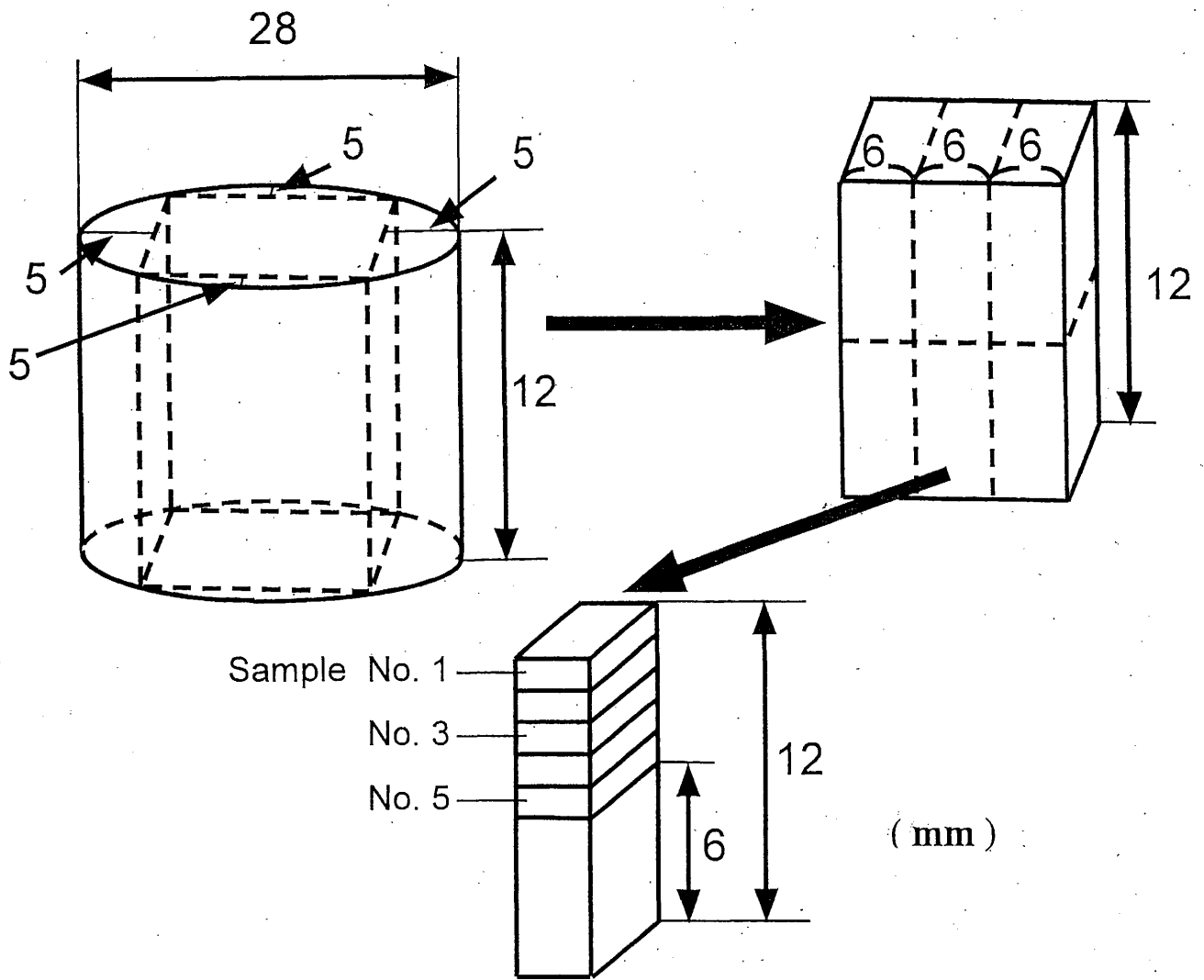


Fig.26 Preparation of specimens for analysis of deterioration behavior.

3. 2. 4 物性試験

1) 硬度

マイクロ硬度計 (Asker MD-1 型; 高分子計器製) を用いて室温で測定した。

2) 密度

空气中及び水中の試料重量より算出した。

3) 膨潤度、ゲル分率

50°Cで溶媒としてベンゼンを用い、膨潤平衡に到達時の試料重量と平衡膨潤後の乾燥ゲル重量を測定することにより算出した。

4) 動的粘弾性

オリエンテック株式会社製 直読式動的粘弾性測定機 (DDV-II C) を用いて、周波数 110Hz、昇温速度 2°C/min で温度範囲を -150°C ~ 250°C として測定した。

5) 赤外吸収スペクトル

ATR装置を付属した日本分光工業株式会社製フーリエ変換赤外吸収分光器 FT/IR-700 型を用い測定した。

6) 熱的性質

理学電気株式会社製 Thermo Plus ステーションと示差走査型熱量計 (DSC 8230) を用い、窒素雰囲気下で温度範囲は、-150°C ~ 250°C とし、昇温速度 10°C/min で測定した。

7) 広角X線回折 (WAXS)

理学電気株式会社製 RINT-2000 を用いて、Ni フィルターを通した Cu K α 線 (加速電圧 30 kV、電流 16 mA) で測定した。

3. 3 結果

3. 3. 1 エラストマー性状

未劣化試料の外観は、BD系ポリウレタン、HQEE系ポリウレタンでは、乳白色不透明皮革状であり、TC DAM系ポリウレタンは、淡茶色不透明皮革状であったが、2ヶ月間、150°Cで熱劣化することにより、BD系、HQEE系ポリウレタンは、茶褐色不透明皮

革状に、TCDAM系ポリウレタンは、黒色不透明皮革状に変化し着色の程度が激しくなった。しかし、いずれの試料においても試料表面と内部での外観の相違は見られなかった。

3. 3. 2 密度、ゲル分率、膨潤度、硬度

解析試料の密度、ゲル分率、膨潤度、硬度の厚み依存性を Table 16 に示す。

Table 16 Properties of thermal aged PPDI-PHC polyurethanes.

Sample No.	Distance ¹⁾ (mm)	Density (g/cm ³)	Gel Fraction ²⁾ (%)	Degree of Swelling ²⁾ (%)	Hardness (IRHD)
BD-C	----	1.110	99.0	205	93
BD1	0.0-1.2	1.163	92.5	205	90
BD3	2.4-3.6	1.169	93.8	210	89
BD5	4.8-6.0	1.169	93.8	210	89
HQEE-C	---	1.140	99.3	191	93
HQEE1	0.0-1.2	1.125	94.8	193	90
HQEE3	2.4-3.6	1.126	94.9	193	90
HQEE5	4.8-6.0	1.134	94.9	193	90
TCDAM-C	---	1.200	97.8	244	89
TCDAM1	0.0-1.2	1.083	82.3	234	67
TCDAM3	2.4-3.6	1.082	90.4	252	73
TCDAM5	4.8-6.0	1.147	91.0	275	82

1) Depth from surface

2) Benzene; 50 °C

BD系ポリウレタンにおいて劣化後、表面層(BD1)の密度は、未劣化試料(BD-C)の密度 1.110 より 1.163 と増加し、表面層から中心層になるにつれ僅かに増加した。HQEE系ポリウレタンの密度は劣

化後、表面層では僅かに未劣化試料(HQEE-C)より減少するが、中心層になるにつれて未劣化試料の値に近似していく。TCDAM系ポリウレタンも表面層(TCDAM1)では未劣化試料(TCDAM-C)の1.200より1.083と著しく減少しその減少の程度に差はあるものの、傾向はHQEE系ポリウレタンと同じであった。

ソフトセグメントの良溶媒であるベンゼン中でのゲル分率は、すべての系において、未劣化試料より低くなり、表面層での減少が最も大きく、中心層になるにつれ、減少は小さい。減少の程度はTCDAM系>BD系>HQEE系の順に小さくなった。BD系の膨潤度は、未劣化試料(BD-C)と表面層(BD1)では205%と同じであるが、中心層(BD3, BD5)ではわずかに大きい210%であった。HQEE系では、劣化した系の膨潤度は未劣化試料(HQEE-C)の191%より僅かに大きい、表面層(HQEE1)と中心層(HQEE3, HQEE5)での差異は無かった。TCDAM系では、表面層(TCDAM1)の膨潤度は未劣化試料(TCDAM-C)の244%より10%減少したが、TCDAM3で252%、TCDAM5で275%と中心層になるほど大きくなった。

Table 16 に示すように150°Cで2ヶ月間劣化後の硬度は、未劣化試料と比較すると全ての系で低くなるが、鎖延長剤の種類により試料位置依存性が異なることがわかる。すなわち、BD系の硬度は、表面層(BD1)で90、中心層(BD3, BD5)で89とその減少度は僅かであった。HQEE系において劣化後の硬度は未劣化試料(HQEE-C)の93から試料位置に依存せず、いずれの層も90に減少した。TCDAM系の硬度は、未劣化試料(TCDAM-C)の89から150°Cで2ヶ月劣化後では表面層(TCDAM1)で67と著しく減少し、試料位置が中心層になるほどTCDAM3で73、TCDAM5で82と増加した。

3. 3. 3 動的粘弾性

Fig. 27, 28, 29, にBD系、HQEE系、TCDAM系試料の動的粘弾性温度依存性を示す。

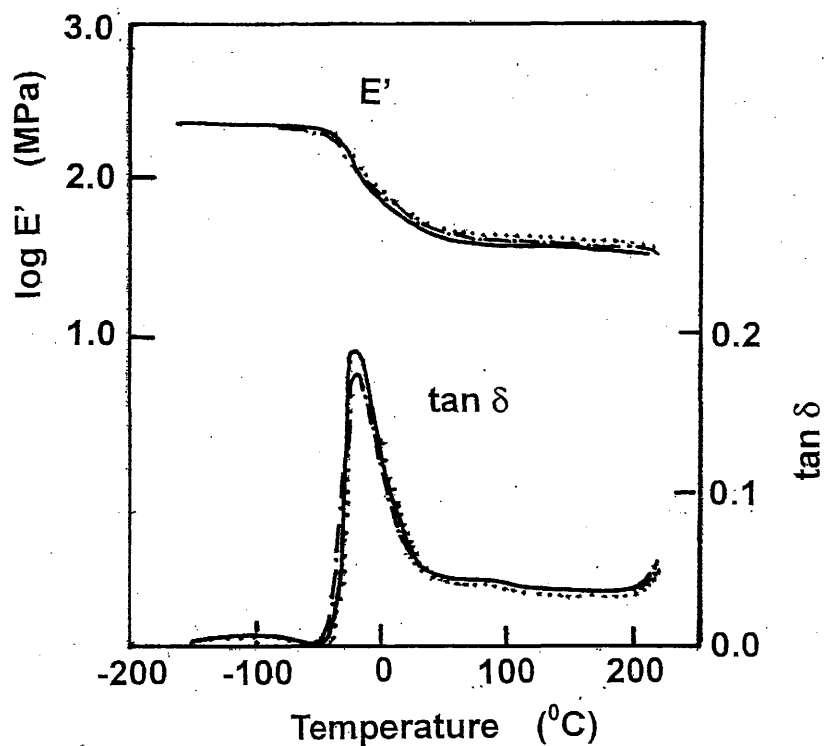


Fig.27 Temperature dependence of dynamic mechanical properties for BD-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

— BD1 ; - - - BD3 ; ... BD5

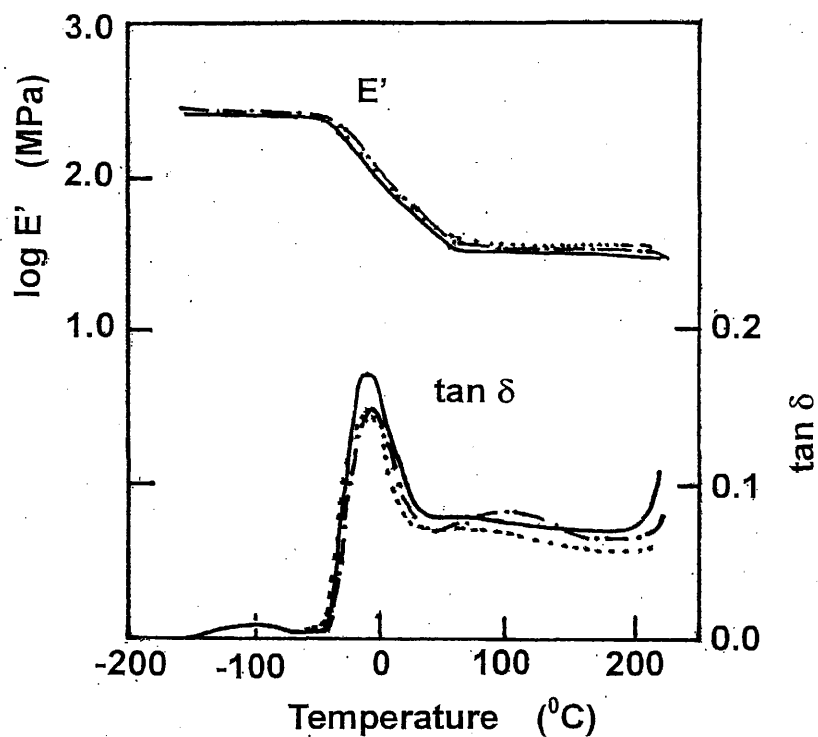


Fig.28 Temperature dependence of dynamic mechanical properties for HQEE-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

— HQEE1 ; - - - HQEE3 ; ... HQEE5

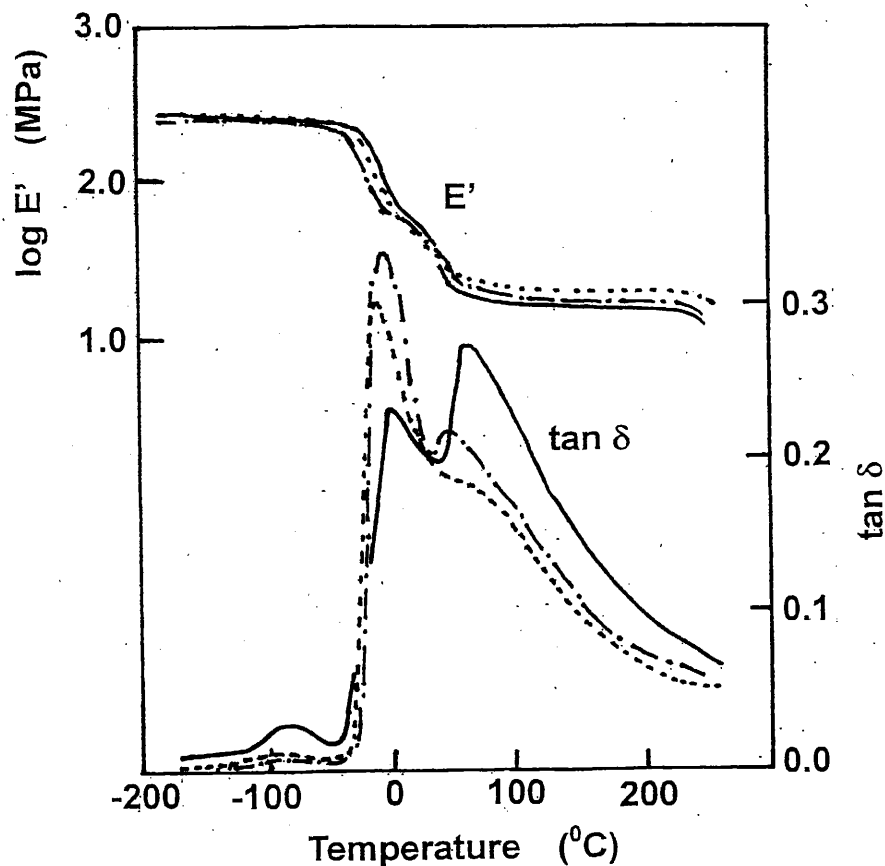


Fig.29 Temperature dependence of dynamic mechanical properties for TCDAM-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.
 — TCDAM1 ; - - - TCDAM3 ; ... TCDAM5

ゴム状弾性域の貯蔵弾性率 E' は、未劣化試料と比較すると熱劣化により、すべての系で各層 E' ともわずかに低下し、その程度は、BD系 \leq HQEE系 $<$ TCDAM系の順に大きくなった。また、その低下の程度は試料位置で異なり、表面層で大きく、中心層になるほど小さくなったが、TCDAM系では特にその傾向が大きかった。さらに、未劣化試料において、ゴム状弾性域の最高保持温度は、TCDAM系で260°C、HQEE系で205°C付近、BD系で180°C付近である。150°Cで2ヶ月劣化後、TCDAM系ではゴム状弾性域

の最高保持温度の位置依存性が見られ、TCDAM1 で 238°C、TCDAM3 で 240°C、TCDAM5 で 255°Cと中心層になるにつれて高い値を示した。しかし、BD系においてはいずれの位置の試料(BD1, BD3, BD5)もおおよそ 198°Cであり、HQEE系では 210°Cと、最高保持温度の位置依存性は観察されなかった。また、ガラス転移域の E' は、温度の上昇とともにすべての未劣化試料では滑らかに減少しているが、熱劣化後のHQEE3 および、TCDAM3、TCDAM5 においてソフトセグメントの再結晶に基づく増加が観察される。

TCDAM系において損失正接 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度は表面層から中心層になるほど僅かに減少し、主分散ピーク強度は増加するとともに、高温側にソフトセグメントの再結晶化融解に基づく副分散が 60°C付近に観察され、そのピーク強度は中心層になるほどは減少した。BD系では損失正接 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度には大きな位置依存性は認められないが、主分散ピーク強度とそのピーク幅は $BD-C > BD1 > BD3 \geq BD5$ と減少した。HQEE系においても、BD系と同様に、損失正接 $\tan \delta$ の主分散ピーク温度には大きな位置依存性は認められないが、主分散ピーク強度とそのピーク幅は $HQEE-C > HQEE1 > HQEE3 \geq HQEE5$ となった。

3. 3. 4 赤外吸収スペクトル

TCDAM系、BD系、HQEE系ポリウレタンの未劣化試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 30, 31, 32 に示す。150°Cでの熱劣化にともなう水素結合状態を各系のウレタン基あるいは尿素基に基づく、1740~1690 cm^{-1} のカルボニル伸縮振動 (ν C=O)、および 1580~1530 cm^{-1} のNH変角振動 (δ NH) 領域のFT-IRスペクトルを Fig. 33 に示す。BD系、HQEE系およびTCDAM系の全ての系において ν C=O と δ NH は表面層から中心層になるにつれて僅かであるが低波数側へシフトした。すなわち、TCDAM系では、1740 cm^{-1} 付近の ν C=O free は低波数側へシフトし、1650 cm^{-1} 付近のウレア基の ν C=O bond は、TCDAM-C の 1647 cm^{-1} と比較して、TCDAM1 で 1655 cm^{-1} 、TCDAM5 で 1649 cm^{-1} と高波数側へシフトした。BD系において

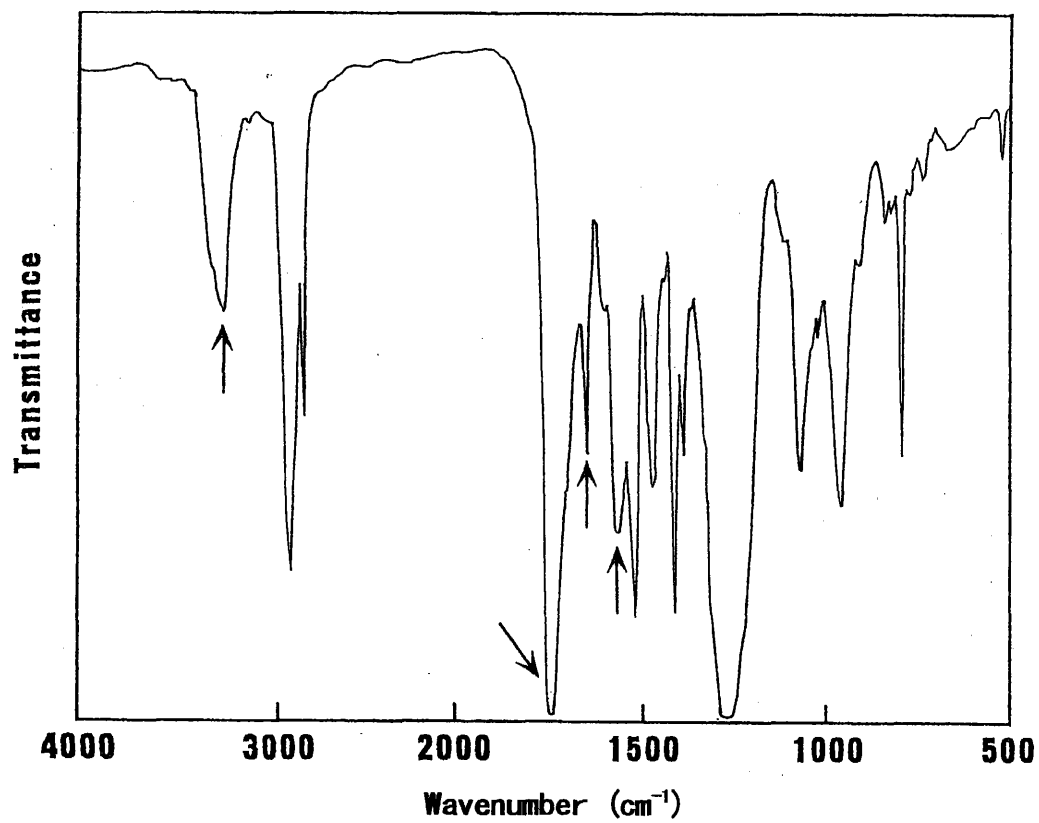


Fig.30 FT-IR spectrum of TCDAM-PPDI-PHC polyurethane.

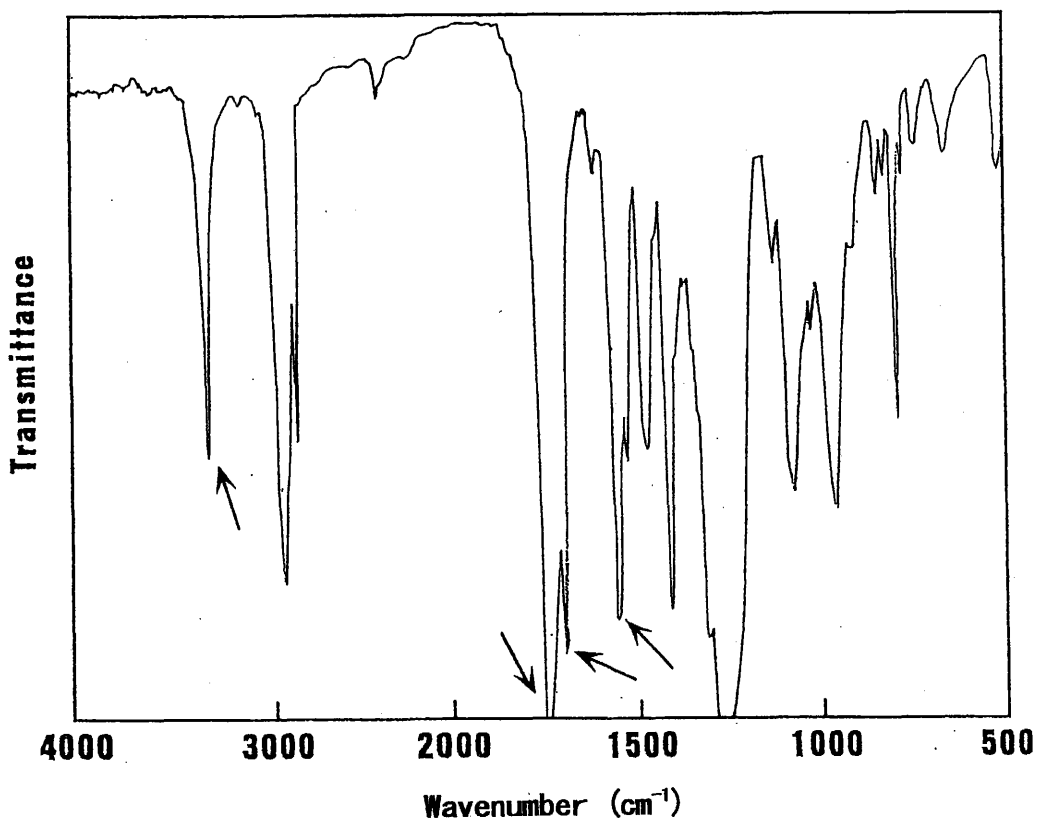


Fig.31 FT-IR spectrum of BD-PPDI-PHC polyurethane.

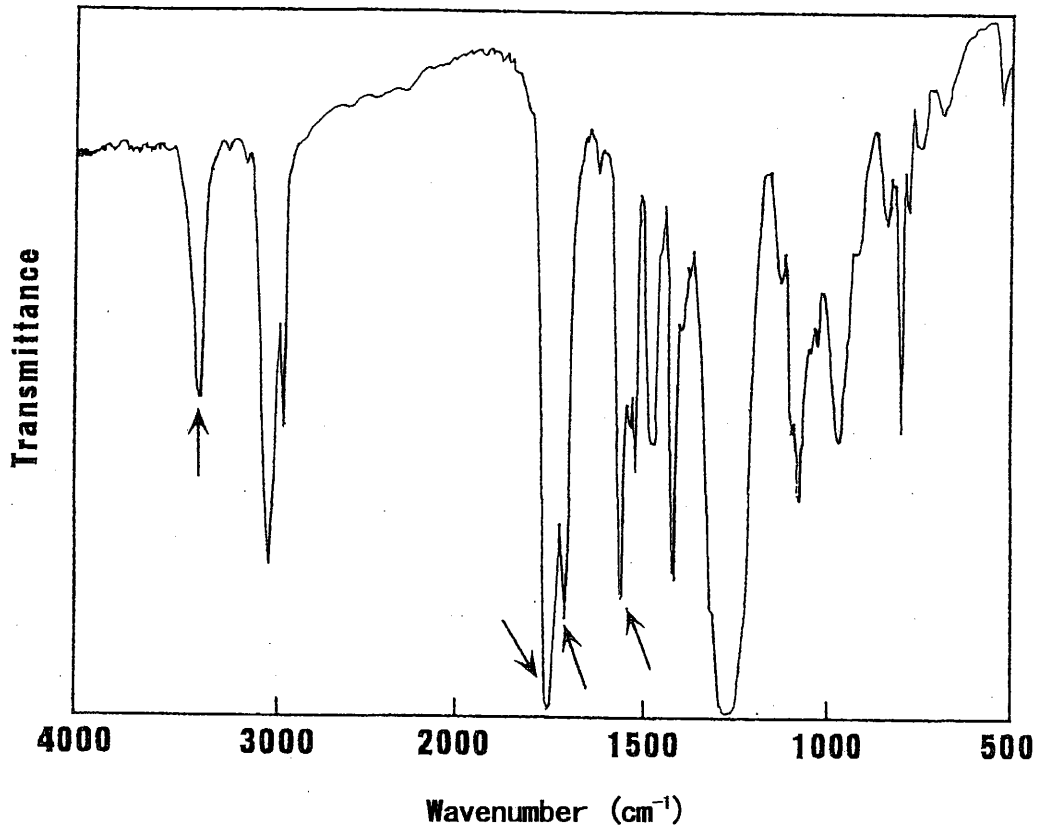


Fig.32 FT-IR spectrum of HQEE-PPDI-PHC polyurethane.

BD-C で 1743 cm^{-1} に観察される $\nu\text{ C=O free}$ は、BD1 で 1740 cm^{-1} と、BD3、BD5 で 1736 cm^{-1} と、低波数側へシフトしたが、 1702 cm^{-1} の $\nu\text{ C=O bond}$ の吸収は BD1 ではわずかに 1700 cm^{-1} に低波数側に BD3 では 1705 cm^{-1} と高波数側へシフトした。HQEE系においては、BD系と同様な傾向を示し、HQEE-C で 1743 cm^{-1} に観察される $\nu\text{ C=O free}$ は、HQEE1 で 1742 cm^{-1} と、HQEE3 で 1740 cm^{-1} 、HQEE5 で 1739 cm^{-1} と、低波数側へシフトしたが、 1702 cm^{-1} の $\nu\text{ C=O bond}$ の HQEE3 では 1708 cm^{-1} と高波数側へシフトした。

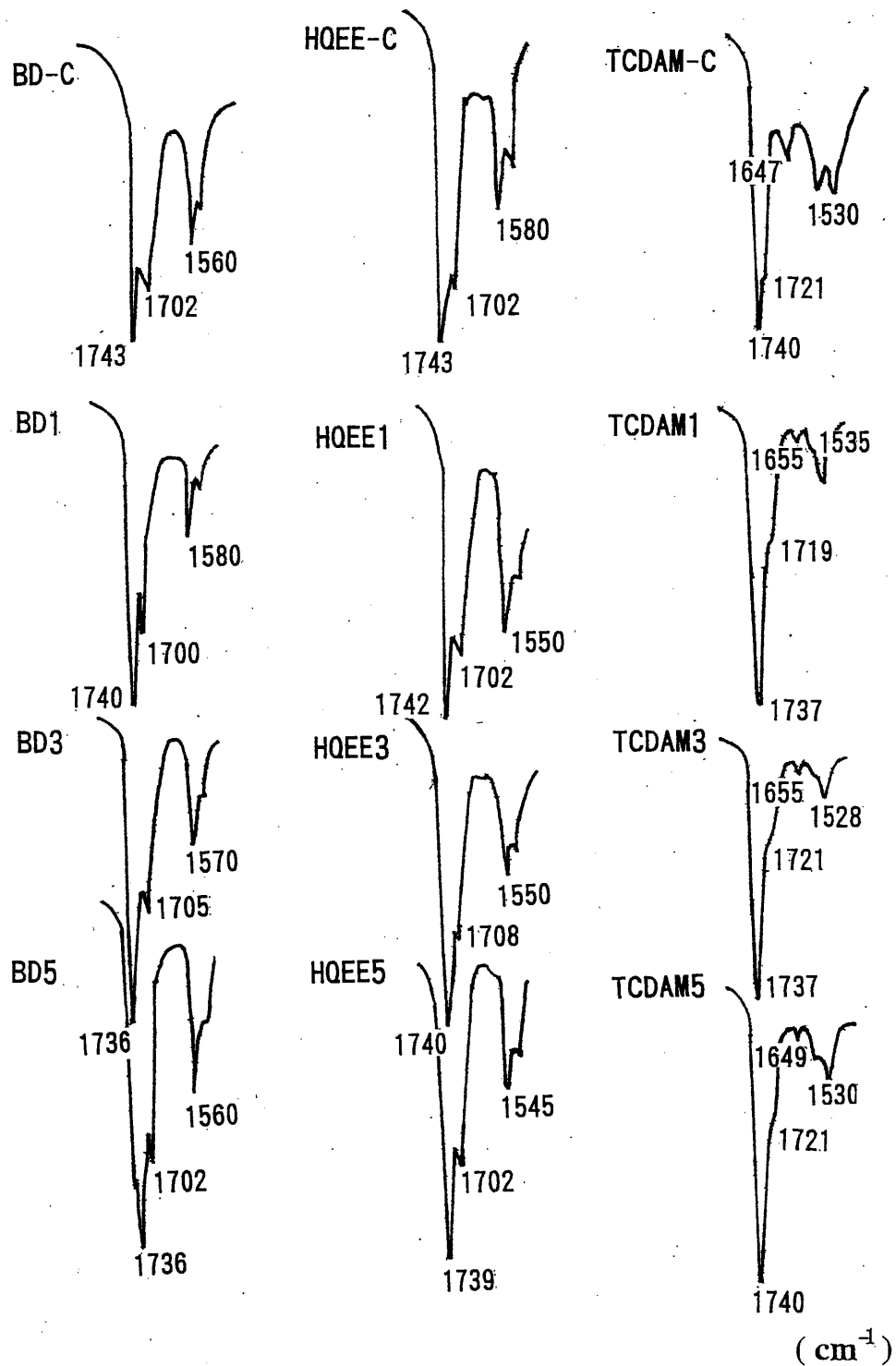


Fig.33 Depth dependence of FT-IR spectra of BD-,HQEE-,and TCDAM-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C during 2 months.

3. 3. 5 熱的性質

TCDAM系、BD系、HQEE系のDSCサーモグラムを Fig. 34, 35, 36 に示す。また、Table 17 に各系試料のDSCサーモグラムから得られらソフトセグメントのガラス転移温度 (T_g s) および融点 (T_m s) とハードセグメントの融点 (T_{mh}) を示す。

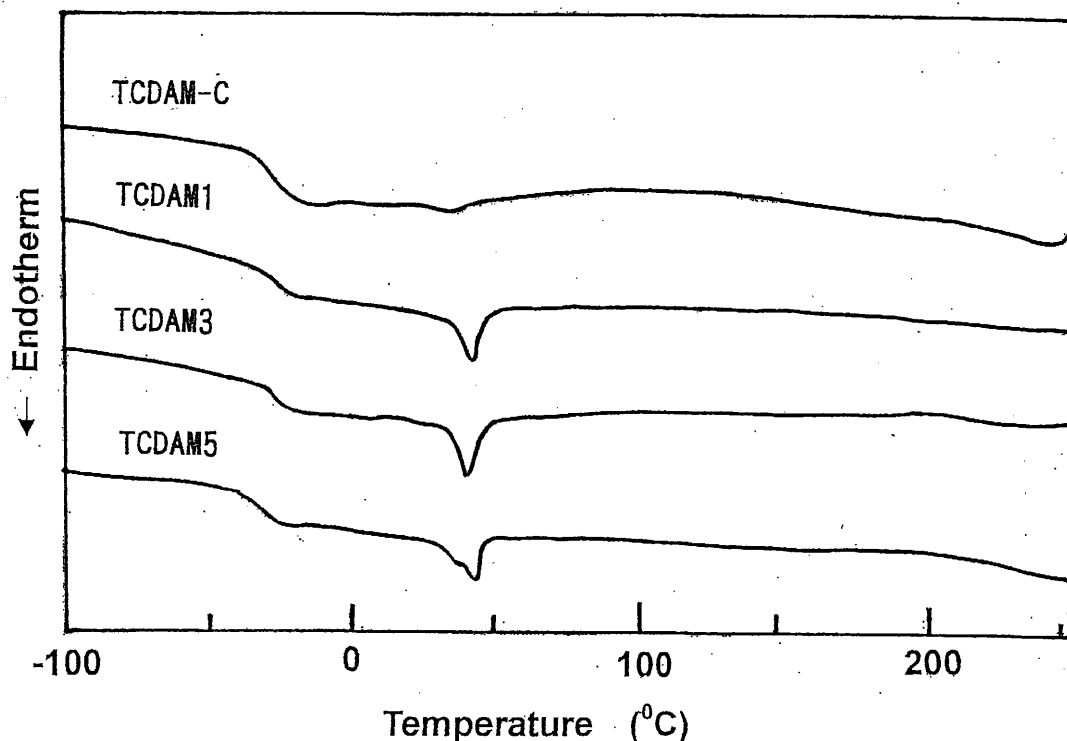


Fig.34 DSC thermograms of TCDAM-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

TCDAM系において T_g s は、TCDAM1 と TCDAM3 のそれは未劣化試料の -29.9°C より 4.1°C 、 1.4°C 上昇した、中心層 (TCDAM5) では、逆に 1.0°C 降下し、転移幅は狭くなった。 T_m s は未劣化試料には見られないが、 150°C 熱劣化後試料では表面層から中心層に向かって、 41.2°C から 42.3°C と中心層ほど高くなり、そのピーク強度は減少した。しかし、未劣化試料で 242.5°C にあるハードセグメントの融解ピークは、熱劣化後は測定範囲内では観察されなかった。

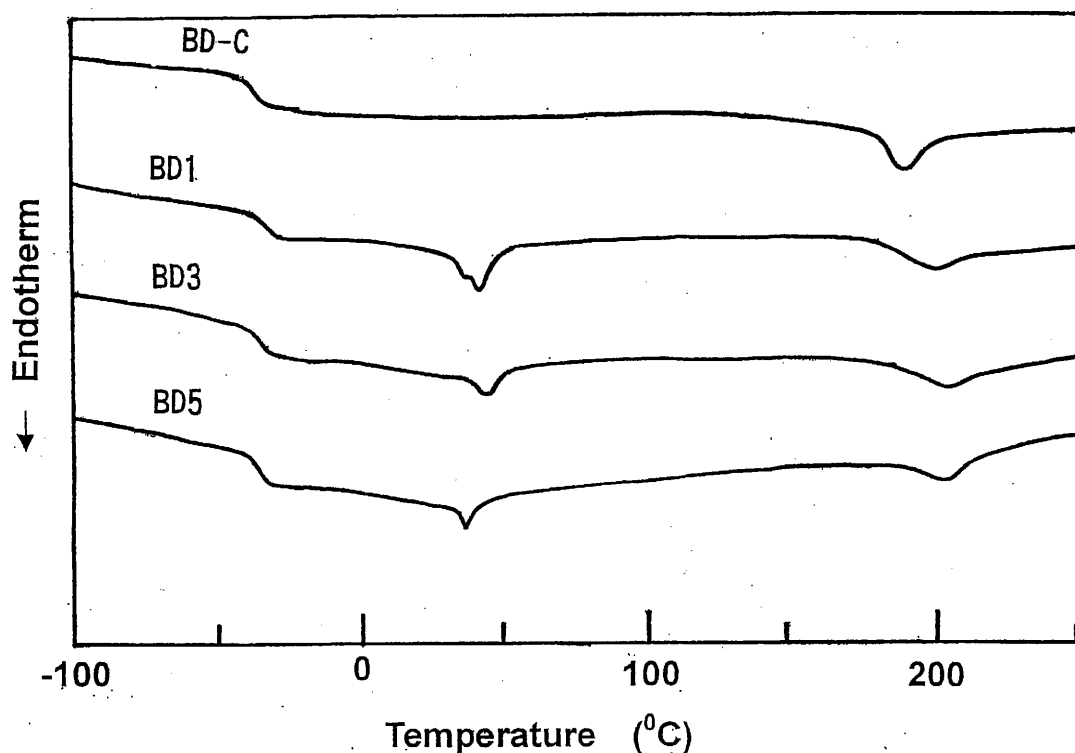


Fig.35 DSC thermograms of BD-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

BD系において、 T_g s は、表面層から中心層になるにつれて -34.4°C から -36.5°C と低下したが、未劣化試料の T_g sと比較するとBD1とBD3の T_g sは高い温度を示した。ガラス転移の温度幅は、未劣化試料よりも表面層で著しく広くなり、BD3およびBD5で狭くなった。また、ソフトセグメントの融解に起因する $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 付近の吸熱ピークは、未劣化試料には見られないが、熱劣化後のBD1で、 35.3°C と 40.5°C に、BD3およびBD5で 43°C 付近に観察され、その温度は中心層ほど高くなる傾向であった。また、ハードセグメントの融点(T_m)はBD1で 179.6°C であるが、熱劣化後には、未劣化試料より上昇しBD1で 200.3°C 、BD3で 200.4°C と上昇し、BD5で 198.7°C と位置依存性を示した。

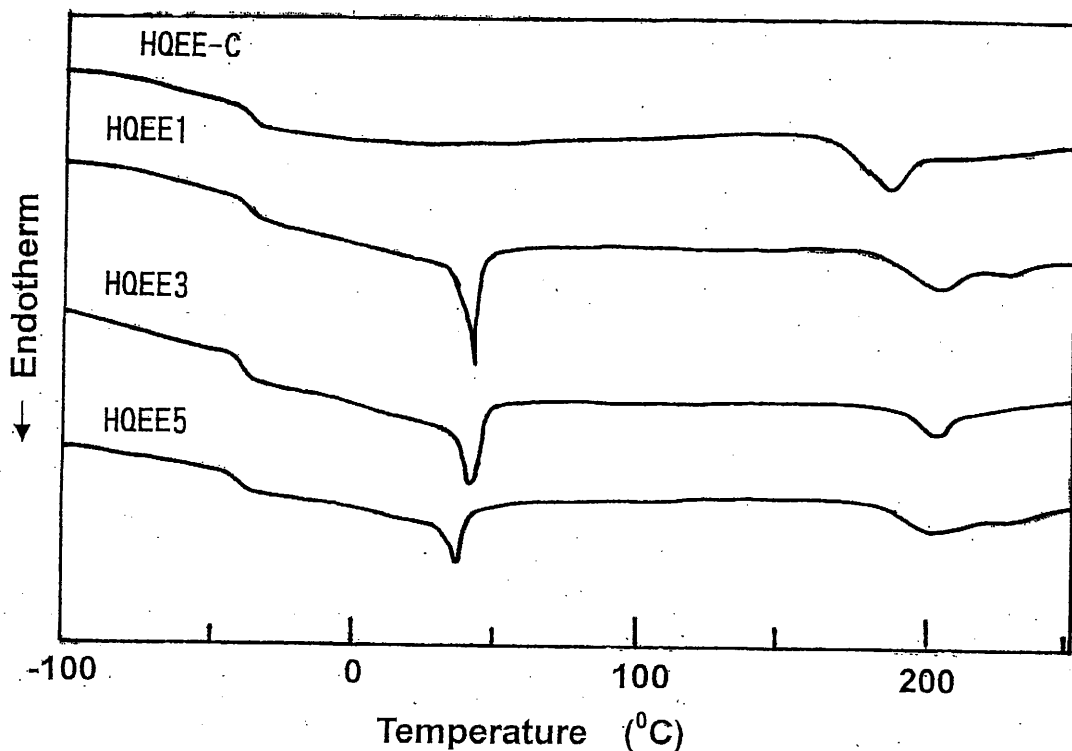


Fig.36 DSC thermograms of HQEE-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

HQEE系でも T_{gs} はBD系と同じ傾向を示し、未劣化試料で -35.4°C であるが、熱劣化後、表面層である HQEE1 で -34.8°C 、HQEE3 で -34.7°C とわずかに上昇し、HQEE5 で -36.0°C と低下した。劣化後のガラス転移幅は未劣化試料よりも $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 狭くなった。 T_{ms} は未劣化試料には見られないが、HQEE1 で 40.7°C 、HQEE3 で 41.0°C 、HQEE5 で 36.9°C に現れ、中心層ほど低くなり、そのピーク強度は減少した。また、 T_{mh} は未劣化試料で 191.5°C であるが、 150°C で2ヶ月処理することによりは表面層、中心層とも $204\sim 205^{\circ}\text{C}$ と $226\sim 230^{\circ}\text{C}$ となった。

Table 17 Thermal properties of thermal aged PPDI-PHC polyurethanes.

Sample No.	Tgs ¹⁾ (°C)	ΔTgs ¹⁾ (°C)	Tms ²⁾ (°C)	Tmh ³⁾ (°C)
BD-C	-36.3	11.1	----	179.6
BD1	-34.4	20.3	35.3 40.5	200.3
BD3	-35.7	07.0	43.8	200.4
BD5	-36.5	07.2	42.8	198.7
HQEEC	-35.4	11.7	----	191.5
HQEE1	-34.8	08.3	40.7	205.0 228.4
HQEE3	-34.7	06.4	41.0	203.7 226.0
HQEE5	-36.0	09.0	36.9	205.0 230.1
TCDAM-C	-29.9	17.8	-----	242.4
TCDAM1	-25.8	11.0	41.2	-----
TCDAM3	-28.5	09.7	40.4	-----
TCDAM5	-30.9	09.8	42.3	-----

1) Tgs: Glass transition temperature; ΔTgs: Temperature range of glass transition

2) Tms: Melting point of soft segment

3)Tmh: Melting point of hard segment

3. 3. 6 広角X線回折

各系の広角X線回折を Fig. 37 に示す。TCDAM系では、アモルファスピークのみの未劣化試料と異なり、熱劣化により、 $2\theta = 19$ 、 22° 付近に2本のピークが観察され、ピークの半値幅はあまり変化しなかった。BD系では $2\theta = 20^\circ$ にアモルファスピークに加えて、 19 、 20 、 23° に—(BD—PPDI)—n—セグメントの結晶に基づく3本の小さなピーク^{22, 23)}を持つ未劣化試料に加えて、劣化後はそのピーク強度が強くなった。ピークの形状は表面層より中心層の方が鋭くなった。HQEE系では、鋭いアモルファスピークのみの未劣化試料と異なり、劣化後には、このピークに重なって $2\theta = 17$ 、 19 、 20 、および 22° 付近に4本のピークが出現し、ピークの半値幅は表面層より中心層の方が狭くなった。

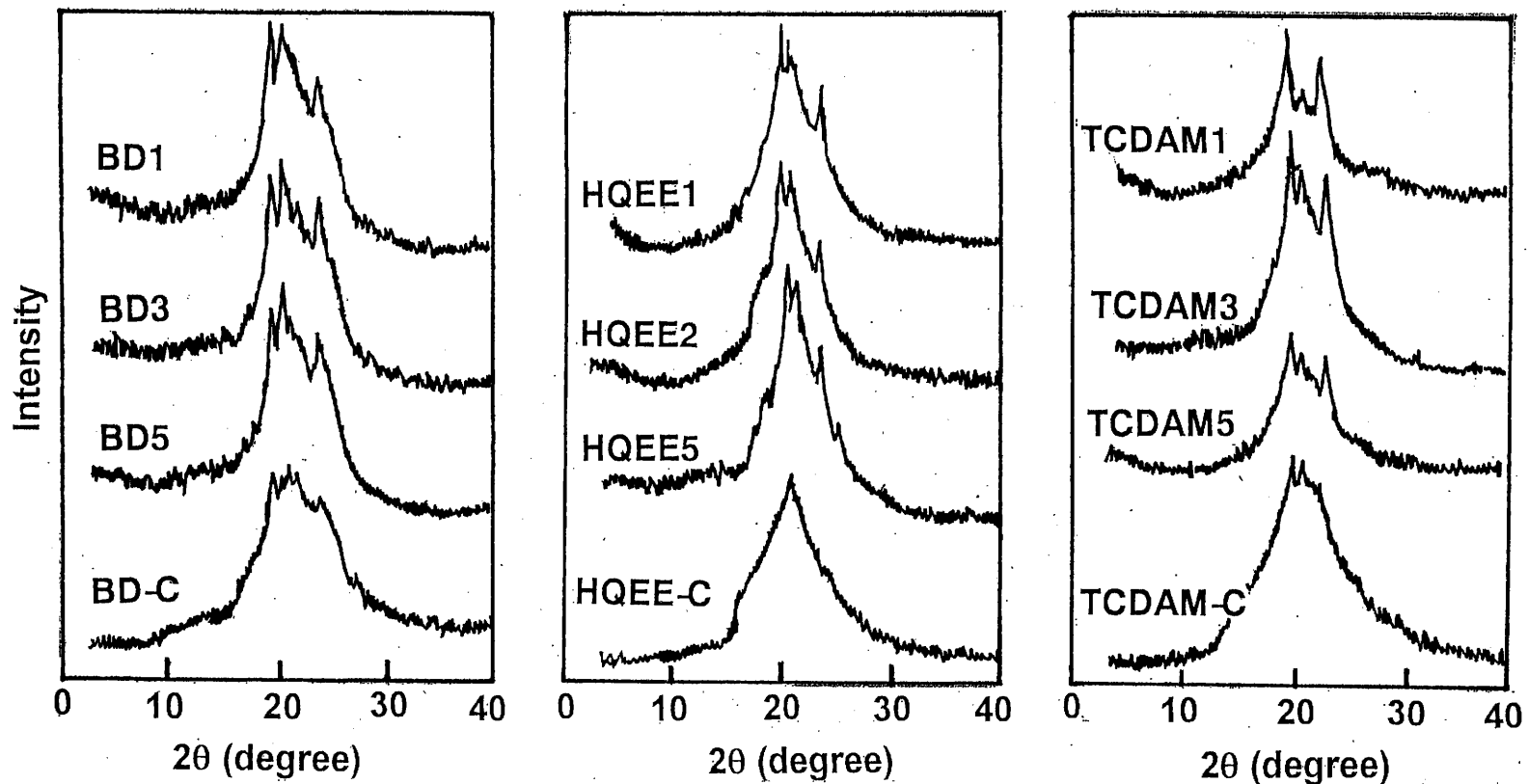


Fig.37 Wide angle X-ray profiles of BD-,HQEE-,and TCDAM-PPDI-PHC polyurethane aged at 150°C for 2 months.

3. 4 考察

150°C、2ヶ月静置することにより劣化したBD系試料の表面層では、ゲル分率、硬度、ゴム状域の貯蔵弾性率が低下し、膨潤度は未劣化試料と同一であり、密度が増加している。これらの結果は、アロファナート架橋点の切断を示唆し、とりわけ密度の増加はアロファナート架橋点の切断により分子鎖が動き易くなり、分子鎖の凝集が進行したとすると理解できる。また、位置依存性を眺めると、表面層の密度、膨潤度、およびゲル分率が中心層に近い他の2層より小さく、硬度は大きい。これら結果は表面層でのアロファナート基の切断が内部より多く起きてハードセグメントの凝集が進行したため、ハードセグメントの貧溶媒であるベンゼン中での膨潤度を減少させたと考える。これらの結果はFT-IRスペクトルにおける ν C=O freeと ν C=O bondの吸収位置の低波数側へのシフト、Table 17からわかるように熱劣化後のT_{gs}の表面層から中心層になるにつれての低温側へのシフトとその転移幅の減少、ソフトセグメントの結晶融解ピークの出現とその温度が内部ほど高いこと、ハードセグメントドメインのT_{mh}の未劣化試料での179.6°Cから熱劣化後の表面層で200.3°Cと上昇し、中心層で198.7°Cへのわずかな降下及びFig 34に示したWAXSプロフィールにおける α -(PPDI-BD) α -セグメントの結晶ピークの出現から裏付けられる。すなわち、BD系ポリウレタンを熱劣化すると、試料表面層ではアロファナート結合の切断が多く生じるとともに、分子鎖の易動度が増しWAXSプロフィールに見られるようなハードセグメントの微結晶化が進むが、架橋点等の切断の影響を受けてミクロ相混合が進行したと考えられる。しかし、中心層ではアニーリングの状態となり、アロファナートの可逆的切断およびソフトセグメントとハードセグメントのミクロ相分離が起こっていると考えられる。

HQEE系においても、BD系と同様に劣化後、未劣化試料よりゲル分率、硬度、およびゴム状域の貯蔵弾性率は低下し、膨潤度はほぼ同等であり、いずれの性質も表面層と中心層との差があまり見

られない。密度は、BD系と異なり劣化後僅かに未劣化試料より減少し、その位置依存性が僅かに見られ、中心層になるにしたがい値は上昇する。また、 T_{gs} はBD系の位置依存性と同じ傾向を示し、熱劣化により、表面層では -34.8°C と僅かに上昇するが中心層で -36.0°C と低下し、ソフトセグメントドメインの T_{mh} はBD系と同様に未劣化試料には見られないが、劣化後現れ、その温度は中心層ほど低くなり、そのピーク温度は減少する。劣化後の T_{mh} は未劣化試料より上昇し $204\sim 205^{\circ}\text{C}$ と $226\sim 230^{\circ}\text{C}$ に2本のピークを示した。さらに、HQEE系のWAXSプロファイルからわかるように熱劣化後には $-(PPDI-HQEE)$ nドメインに基づく4本のピークが出現し、そのピークの半値幅は表面層より中心層の方が狭くなった。これらのことより、HQEE系ポリウレタンの熱劣化において、アロハナート架橋点の切断とミクロ相分離の進行がBD系と同様に生じるが、その程度は耐熱性を持つハードセグメントのために表面層と中心層での相違が少ないと考える。

ポリウレタンウレアであるTCDAM系ではBD系やHQEE系と位置依存性において異なり、劣化後、密度、ゲル分率、膨潤度、および硬度は中心層の方が著しく高いことから、TCDAM系では表面層でアロファナートあるいはビウレット結合の切断が生じ、ゲル分率は未劣化試料より減少し、架橋点の切断に伴うミクロ相分離が進行したと考えられる。中心層ではアロファナート、ビウレット結合の切断組み替えが生じ、ミクロ相分離が進行するものの表面層より抑制されたと考えられる。これらの考察は、ウレア基に基づく $\nu_{C=O}$ bondの高波数側へのシフト、 T_{gs} の変化、ソフトセグメントの融解挙動、WAXSのプロファイルにより裏付けられる。

3. 5 結語

本研究では、PPDI-PC系PUEにおいて、ポリウレタンの円柱状試料を汎用の使用温度より高い 150°C に2ヶ月間熱劣化させ

ることにより、試料の表面から内部に至る熱劣化挙動の相違を検討した。その結果、以下に示す結論を得た。

- (1) 試料表面では、アロファナート（あるいはビウレット）の切断が生じるとともに、僅かにミクロ相混合が進行する。
- (2) 試料内部では、アニーリングの状態となり、アロファナート（あるいはビウレット）の可逆的切断とソフトセグメントとハードセグメントのミクロ相分離が起こる。
- (3) その程度は、使用するハードセグメント（鎖延長剤）の剛直性に依存することが示唆される。
- (4) 厚みのあるポリウレタンエラストマーでは、表面層と中心層では熱劣化挙動が異なることをポリウレタンの分子設計に考慮することが必要であると示唆される。

第3章の参考文献

- 1) 古川睦久.: 第56回ゴム技術シムposium エラストマー製品の寿命と信頼性, ポリウレタンの劣化と解析(1998)
- 2) Schellnberger, C.S., Stewart, F.D. : *In Advances Urethane Science and Technology*, 4, 68(1975)
- 3) Gardette, J.L., Lemaire, J. : *Polym. Degrad. Stab*, 6,135(1984)
- 4) Gerlock, J.L., Mielewski, D.F. : *Polym. Degrad. Stab*, 28,241(1989)
- 5) Kandil, S.H., El-Kholy, A. : *Polym. Degrad. Stab*, 22,349(1988)
- 6) Sawan, S., Muni, K. : *Soc.Plast.Eng.Annu.Tech.Conf*, 48,465(1988)
- 7) 大沢善治郎.: 日本ゴム協会誌, 52,218(1979)
- 8) 大武義人.: 金属, 66(4), 46(1996)
- 9) Beachell, H.C., Chang, I.L. : *J.Polym. Sci, Part A-1*,10,503(1972)
- 10) Xiao,H.X., Yang,S., Kresta,J.E., Frisch,K.C., Higley,D.P. : *J.Elastomers Plast*, 26(3),237(1994)
- 11) Frisch, K.C., Handlin, D.L.Jr., Masse, M.A., Sendijarevic, A., Sendijarevic, V. : *Brit.UK Pat.GB2336847*(1999)
- 12) Kiyotsukuri, T., Nagata, M., Okada, H., Miura, D., Tsutsumi, N. : *Macromol. Chem.Phys*, 195(5),1979,(1994)
- 13) Singh, A. : *Adv.Urethane Sci.Thechnol*, 13,112(1996)
- 14) Mihara, T., Koide, N. : *Polymer. J*, 29(2),134(1997)
- 15) 柴田篤史, 古川睦久.: 高分子論文集, 52(9),567(1995)
- 16) Ishida, M., Yoshinaga, K., Horii, F. : *Macromolecules*, 29(27),8824(1996)
- 17) 笠崎敏明, 杉野毅, 巽大二郎.: 特開平 3-220224(1991)
- 18) 笠崎敏明, 安荘康博, 杉野毅.: 特開平 8-170235(1996)
- 19) 笠崎敏明, 安荘康博, 森田利宏.: 特開平 8-187798(1996)
- 20) 上田恭久, 前沢慎, 笠崎敏明, 河原伸一郎.: 特開平 10-

87780(1998)

- 2 1) 笠崎敏明, 鈴木信, 横山伸幸, 中根聡司, 寺脇利之.:
特開平 10-311376(1998)
- 2 2) Kazmierczak, M.E., Fornes, R.E. : *J.Polym.Sci, Polym.Phys*,
27,2173(1989)
- 2 3) Kazmierczak, M.E., Fornes, R.E. : *J.Polym.Sci, Polym.Phys*,
27,2189(1989)