< 総説 >

(受理:平成16年3月1日)

ポリウレタンの劣化と安定化 Deterioration and Stabilization of Polyurethane

秋葉 光雄^{*}
Mitsuo AKIBA

1. はじめに

わが国における2001年のポリウレタン(PU)の分野別需要は軟質フォーム14.7万トン、硬質フォームが11万トン、エラストマー1.5万トン、塗料12.9万トン、接着剤5万トン、土木建築塗布6.7万トン、シーリング材2.8万トン、レザー・マイクロセルラー2.1万トン、繊維2.7万トンで、PUは工業材料、日用品、医用材料などに幅広く用いられている¹⁾。このように広範囲に使用されているPUの環境劣化についてはすでにいくつかの総説が報告されている²⁻⁶⁾。また、最近PL法などで注目を集めているポリウレタン製はき物(スキー靴、登山靴、紳士靴)の劣化についても総説が報告されている⁷⁻⁸⁾。

PUは自然環境下では亀裂の発生、着色、強伸度の低下などの物理的・化学的劣化が生ずる。PUの劣化を引き起こす主因子は光、熱、酸素、水分および微生物などがあり、実際にはこれらの各因子の複合作用により劣化が進行する。それゆえPUの劣化機構に関しては充分解明されていないが、それぞれの有力な劣化機構をまとめる^{と表1のようになる³⁾。}

PUの劣化には、劣化の因子、熱酸化劣化、加水分解、光酸化劣化、屋外暴露劣化、微生物劣化、生分解、生体内劣化などがあり、本稿ではこれらの劣化とその対策について项目的に述べる。

2. ポリウレタンの構造と劣化

PUはウレタン結合を含むポリマーの総称名であり、図1に示すような長鎖ポリオールを主成分とするソフト

セグメントとジイソシアネート鎖延長剤・架橋剤からなるハードセグメントで構成されている。

図2に示すようにソフトセグメントには、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリラクトン系、ポリカーボネート系、ポリオレフィン系ジオールが用いられている⁹⁾。ジイソシアネートには4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)あるいはトリレンジイソシアネート(TDI)に代表される芳香族、1,1'-メチレンビス(4-イ

秋葉 光雄

略歴: 工学博士, 理学博士

1947年 愛媛県に生れる(昭和22年6月20日生れ)

1971年 近畿大学理工学部応用化学科卒業

(財)化学品検査協会入社

1980年 筑波大学大学院博士課程修了

1983~84年 米国ペンシルバニア大学研究員

1991年 日本ゴム協会配合研究会主査

1992年 (財)化学品検査協会課長

1994年 (社)日本合成樹脂技術協会より文献賞授与

1995年 「熱可塑性エラストマー—最近の研究開発動向」刊行

1996年 日本ゴム協会誌編集委員

1997年 岡山理科大学非常勤講師

「ゴム・エラストマーのリサイクル」刊行

1998年 (財)化学品検査協会主管研究員

1999年 AR アキバリサーチを設立

「環境ホルモンとリサイクル」刊行

2000年 「ゴム・エラストマー配合設計マニュアル」,

「ゴム・エラストマーの加工助剤」, 「ゴム・エラストマー劣化と寿命予測」刊行

2001年 「医用ゴム・エラストマーの設計と応用」刊行

2003年 「ゴム材料の配合技術とナノコンポジット」,

「熱可塑性エラストマーのすべて」刊行

東京工業大学特別研究員

趣味: バレーボール

* アキバリサーチ

千葉県松戸市仲井町2-45-201 〒270-2242

AKIBA research

2-45-201 Nakai-cho, Matsudo 270-2242, Japan

表1 ポリウレタンの環境劣化とその対策

劣化の種類	劣化現象		対策 (添加剤)
	着色原因生成物(構造)	物性低下	
光(酸化)*1	(芳香族イソシアネート系) キノン-イミド構造 アゾ化合物	ウレタン結合の開裂 -N-C, -C-O エーテル系>エステル系 イソシアネート種類 炭素の種類 第3級>第2級>第1級	{紫外線吸収剤 酸化防止剤}
熱(酸化)*2	(芳香族イソシアネート系) カルボジイミド類 ポリシュールドウレタン		
加水分解(熱水)	ポリエーテル系→エステル結合切断 ポリエーテル系→ウレタン結合切断 他の劣化との複合系		カルボジイミド化合物
微生物分解	生物化学的分解 真菌類 (fungi)	エステル系>エーテル系	耐菌剤

*1 自動酸化型ラジカル反応, 光励起酸化反応

*2 自動酸化型ラジカル反応, 可逆反応

アロファネート(120°C) > ビュレット(150°C) > ウレタン(230°C) > 尿素(250°C) > ポリイソシアヌレート(270°C)

図1 セグメント化モデルの例

図2 ポリウレタンの構造と対応する劣化の種類

ソシアナートシクロヘキサン (H_{12} -MDI) による脂環族, ヘキサメチレンジイソシアナート (HDI) に代表される脂肪族ジイソシアナートがある。鎖延長剤・硬化剤には各種の低分子グリコール, ジアミンが用いられる。

劣化には化学的な要因と物理的な要因があり, 前者には①大気中の酸素・オゾンによる酸化劣化, ②紫外線による構造的な化学変化, ③水による加水分解, ④熱による構造的な化学変化がある。後者には①熱による機械的破壊, ②膨張, 収縮によるクリープ負荷などが挙げられる。

図2に含まれる化学構造と各部における劣化の種類を示す⁵⁾。ポリオール残基からなるソフトセグメントはその化学構造に対応した劣化を示し, 一般のゴム・エラストマーの劣化の知見が利用できる。一方, ハードセグメントにはウレタン結合やウレア結合が含まれ, ウレタン結合特有の加水分解などの劣化が生じる。同様なアロハナート, ビュレットなどの架橋点でも類似の劣化が起きる。

3. ポリウレタンの劣化

PU は他の高分子材料と同様、いろいろな環境に曝されて物理的・化学的作用を受け劣化する。劣化を起こす原因には前述のように熱、光、放射線、応力、微生物、水分、大気などがあり、それが自然環境化で複合的に作用し劣化を生ずる。次に PU の劣化について项目的に分類し、述べることにする。

3.1 劣化の因子

環境劣化は、酸素、オゾン、光、水、油、そして静的・動的条件下での引張り、圧縮、せん断など、化学的あるいは物理的な種々の因子の影響を受ける。おのおのの劣化に及ぼす影響は、モデル的に評価検討できるが、実際の使用環境では複数の要因が、並列的あるいは相乗的に作用して劣化する場合があり、材料寿命の推定は通常困難である。

劣化を反応別からながめると、PU の加水分解などに

酸素 (ラジカルの)

水素引き抜き (三重項酸素)

オゾン (イオンの)

イオンの付加反応

光 (活性化)

図3 劣化の因子

図4 ウレタン材料中へ油、溶剤、薬液が侵入することによる変化

見られる逐次反応と、酸素存在下での自動酸化などに見られる連鎖反応に分類され、メカニズム (機構) 的にはラジカル反応とイオン反応に分かれる。

PU の劣化においてもっとも重要な因子は、酸素による熱劣化、オゾン劣化、光劣化、および油などによる化学的環境劣化などである。酸素は図3に示すように、PU の水素をラジカルの引き抜き、劣化を開始させるが、オゾンはPU の二重結合にイオンの付加反応を起こし、劣化を開始させる。光は中の官能基を励起し、三重項酸素 (ラジカルの) または一重項酸素 (イオンの) によって劣化を開始させる。

一方、化学的環境劣化は、図4に示すように、油、溶剤などの環境剤の侵入により、膨潤、抽出が起こり、その後劣化が開始される。その他の劣化として、放射線劣化、機械的劣化、電気的劣化、微生物劣化、生体劣化などがある。

3.2 熱酸化劣化

PU の長期使用できる最高温度は一般に 80℃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が、これはPU 分子鎖がつくる凝集力の弱さと表2に示すようにPU に含まれる極性基の熱解離温度が比較的低いためである⁵⁾。

熱劣化によりPU に着色が見られるが、解離で生成するアミン、ジイソシアナートの黄変のほか、酸化によるカルボジイミドや凝ウレアエーテルなどが形成されるためと報告されている⁹⁾。

末端水酸基を有するポリブタジエンと4,4'-ジフェルニメタンジイソシアナートから作られたPU の熱劣化が報告されている¹⁰⁾。食塩を充てんまたは未充てんのPU は60℃、湿度50%では30日放置しても化学構造は変化しないが、同条件で80℃ではいずれのPU においても熱酸化が起こり、食塩充てんPU の方が劣化の程度が大きい。従って、PU の熱酸化劣化は60℃以上から徐々に

表2 ポリウレタンに含まれる極性基の熱安定性

極性基の名称	構造	熱分解温度 (°C)
Urethane	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	150~250
Urea	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	150~250
Allophanate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}-\text{C}-\text{O}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{N}- \end{array}$	120~180
Biuret	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}-\text{N}- \end{array}$	120~180
Isocyanurate	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{O}=\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{N}-\text{C}-\text{O} \end{array}$	>270
Carbodiimide	$-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$	>270
Uretidinedione	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{N}-\text{C}-\text{N}- \\ \backslash \quad / \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	120>170

起こることが推定されている。また、高温雰囲気（ほぼ105°C）において、PU中の残存アミンが劣化を促進し、軟化する報告がなされている¹¹⁾。すなわち、PUは未反応のアミンなどにより高温では劣化が促進される。

PUのモデルとして、 α 、 γ -ジフェニルエチルアロファネート（DPEA）などの熱劣化からの生成物の機構に関してPy-GC/FT-IRを用い図5に示す化合物を得た報告がなされている¹²⁾。また、古川らはPUの熱分解におけるソフトセグメントの影響について検討している¹³⁾。その結果、ポリエーテル系PUでは熱解離反応が、ポリエステル系PUでは脱炭酸反応が、炭化水素系では両反応により熱分解が主として進行することを報告している。

さらにP-フェニレンジイソシアネートから合成されたウレタンエラストマーの熱安定性¹⁴⁾、UV照射前後のPUの熱安定性¹⁵⁾なども報告されている。

最近、古川らは連続昇温FT-IRによるビウレット架橋ポリウレタンゴムの熱劣化を研究し、次の結論を得ている¹⁶⁾。

A. 280°Cまでに

1. ウレタン-ウレタン、ウレタン-ウレアの水素結合の切断に加えてポリマーグリコールのエーテル結合とウレタン結合のNHとの間の水素結合の切断。

1. Pyrolysis Temperature, 250-450°C

2. Pyrolysis Temperature, 450°C

図5 DPEAの熱劣化

2. 架橋点のビウレット結合の熱解離
3. 主鎖のウレタン, ウレア結合の熱解離

B. 340℃における熱分解

4. 主鎖のウレタン結合の脱炭酸反応による熱分解
5. 3, 4 より生じたポリマーグリコール部の熱分解

C. 380℃以上における熱分解

6. ポリマーグリコール部の急速な激しい熱分解等の段階を経て熱分解していく。

3.3 加水分解

PUは何年にもわたっても室温, 水中で使用する限り, 明確な物性の変化は見られない。しかし, 図6に示すように80℃では数週間から数ヶ月で, 物理的特性に影響が出てくる¹⁷⁾。加水分解はポリオールに依存し, カーボジミド保護エーテルPUに比較しエーテルPUの抵

図6 およそ87 Shore A 硬度における様々なTPUの引張強さに及ぼす80℃の水の中への浸水効果

- △: carbodiimide なしのエステル-TPU
- : carbodiimide ありのエステル-TPU
- ×: エステル-TPU (tetramethyleneoxide)
- : Propyleneglycol ether-carbonate-TPU

抗性は劣っている。水に対する抵抗が最も高かったのはエーテル-エステルPU, あるいは純粋なエーテルPUであった。硬度が増すとPUはハードセグメントの疎水性により加水分解的にはより安定となる。また, PUは酸および塩基に影響される。PUは室温において, 希酸および塩基によりゆっくりと侵食され, 高温においては強酸, 強塩基に耐性は見られない。

一般的にエーテル系PUがエステル系PUより加水分解されにくいことが報告されている¹⁸⁾。これは図7, 8に示すようにエーテル系PUのウレタン結合(単線)はエステル系PUのカルボキシル-エステル結合(二重線)より強いのである。エーテル結合(図8の二重線)は加水分解に対して極めて抵抗性が高く, 特別な強化条件でしか加水分解されない。このため通常のやり方ではエーテル系PUの加水分解における優位の反応は, ウレタン基の開裂である。また, バイエル社のデスマパン(エステル系PU)の温度による耐加水分解性を図9に示した。この図より65℃ではあまり加水分解は起こらないが, 温度の上昇とともに強度が低下し, 加水分解が促進される。

最近, エステル系PUのEstanes, ソフトセグメントがアジピン酸と1,4-ブタンジオールからなる54600, 54610とソフトセグメントがアジピン酸と1,6-ヘキサジオールからなる54650の70℃における加水分解が報告されている¹⁹⁾。7日間の加水分解は一次反応で, 図10に示すような劣化が起こり, 加水分解の順序は54650 > 54600 > 54610の順であった。

また, 特にエステル系PUはエーテル系PUより耐摩耗性, 力学特性に優れているため靴底, 合成皮革などに使用されることが多くスキー靴や紳士靴が使用3~4年で破壊する事故が比較的頻繁に生じているが, この原因の1つに加水分解があげられる。加水分解が引き金となり, エステラーゼ, リパーゼなどの活性な微生物代謝酵素(かび)によってエステル基が分解されることとなり,

図7 ポリエステルウレタンの加水分解

図8 ポリエーテルウレタンの加水分解

図9 デスモパンの温度による耐加水分解性
(バイエル社技術資料)

図10 加水分解時間による引張強さに及ぼす影響

Estane samples 1.5mm: (■) 54600; (●) 54610; (▲) 54650
Estane samples 0.3mm: (□) 54600; (○) 54610; (△) 54650

相乗的に劣化が速まる^{7,20)}。

一方、紳士靴底用の発泡PUを70, 80, 90℃および96%RHの雰囲気中に暴露し、促進劣化のシミュレーションを行った報告がある^{8,21)}。この結果として発泡エステル系PUは物理特性(引張強さなど)の低下が起きるが、発泡エーテル系PUはほとんど劣化が見られなかった。また、密度を一定にし、厚さ、硬さ、スキン状態(両面、片面スキン)を変えて作成した試験片による試験結果はエステル系、エーテル系ともに劣化に影響を及ぼさなかった。さらに、表3, 4に示すように60, 70, 80, 90℃および96%RHの雰囲気における活性化エネルギーをアレニウスの式²²⁾より求め寿命推定を行った。試料Ⅱ, Ⅲは発泡エステル系PUである。これらの結果より発泡エステル系PUの劣化の活性化エネルギーは約20kcal/molであり、50%物性低下の寿命は約5年であり、紳士靴の保証期間も5年くらいが妥当であると述べている。

その他PUの加水分解について、海水、海上、海面でのPUの劣化²³⁾、PUの老化に及ぼす水蒸気の影響²⁴⁾、水環境下におけるPUの劣化²⁵⁾、熱的性質と分子量に

表3 各引張強さ減少時の活性化エネルギー (kcal/mol)

試料	10%	20%	30%	40%	50%
Ⅱ	18.6	19.3	19.8	20.2	20.6
Ⅲ	19.4	20.3	21.0	21.5	22.6

表4 室温(25℃)における各引張強さ減少時の予測時間(年)

試料	10%	20%	30%	40%	50%
Ⅱ	1.16	1.69	2.42	3.28	4.67
Ⅲ	1.15	1.84	2.84	3.64	6.85

関するPUの水中加水分解の効果²⁶⁾、ポリエステル機械的性質と加水分解安定性²⁷⁾などの報告が見られる。

また、エステルポリウレタンおよびTPUの新しい液状カーボジミドハイドロリティック安定剤に関する報告もある²⁸⁾。

3.4 光酸化劣化

PUは光に暴露されると、劣化とともに黄変色を呈するが、この黄変色と機械的性質の間には相関はなかった²⁹⁾。最近、藤本ら³⁰⁾は分子量200, 400, 1000および2000のポリエチレングリコールとジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)との反応により4種類のPUフィルムを調製し、これに312nmの紫外線を照射した。これを全反射赤外吸収スペクトル分析、動的粘弾性測定および示差走査熱量測定を行いPUが光分解を起こし、

図11のような光分解メカニズムを報告している。これらの結果から、MDIをハードセグメントとするPUの光劣化には、ソフトセグメント鎖の長い場合にはGardette²⁹⁾によって指摘された光Fries転位機構の寄与が大きく、ソフトセグメント鎖の短い場合にはNorrish II型機構の寄与が大きいと考えている。

一方、ポリウレタン成分の大部分を占めるポリオール残基での光酸化劣化は、それぞれのポリマーの劣化機構を参考に考えることができる。たとえば、水酸基末端ポリブタジエンや水添ポリブタジエンを基材とするPUのソフトセグメント部分の劣化は、それぞれのジエン系エラストマーの劣化と同様に考えることができる³¹⁾。また、ポリエーテル鎖は、光(熱)により図12に示すように自動酸化し切断する⁵⁾。

その他、ブロックコポリ(エーテル・エステル)熱可塑性エラストマーの光酸化II(光黄変の原因)³²⁾、サリチル酸誘導体へのエネルギー移動によるPUの励起状態の失活およびPUの光安定性への応用³³⁾、MDIベースのPU/ウレアエラストマーの光劣化³⁴⁾、などの報告が見られる。

図 11 UV 照射 (波長 < 340nm) による PU の光劣化メカニズム

3.5 屋外暴露劣化

古川らはメチル側鎖基を有するポリエステルグリコールから合成されたポリ (エステルウレタン) エラストマーを 2 年間屋外暴露した³⁵⁾。使用されたポリエステルグリコールはポリ (β-メチル-δ-バレロラクトン) グリコール, ポリ (3-メチル・ペンタメチレンアジペート) グリコール, ポリ (ノナメチレン-Co-2-メチル・オクタメチレンカーボネート) グリコールが使用された。その結果, ポリ (オキシテトラメチレン) グリコール (PTMG) から合成された PU より優れた耐候性のポリエステル PU が確認されている。

3.6 微生物劣化

PU の微生物劣化による報告は古くよりなされている³⁶⁾。その結果 PU は他のプラスチックより微生物劣化が大きい。また, 近畿大保存菌と他地方の土壌からの分離菌により PE, PVC, PU の劣化試験を行った報告がなされている³⁷⁾。メチレンブルー法を用いた光学密度による測定では, 劣化度は PE=PVC<PU の順であった。また, プラスチック膜を紫外線照射後, 土壌に 2 または 4 ヶ月間埋めた後の劣化 (重量減少も PE=PVC<PU の順であった)。

1968 年 Darby ら³⁸⁾ は各種ジソシアネートと各種ジオールの組み合わせによる PU につき, 6 種類のカビの生育試験を行い, その生育性はジソシアネートの種類にはあまり依存しないがジオールの種類には大きく依存し, 一般に脂肪族ポリエステルをソフトセグメントする PU はポリエーテルをソフトセグメントとする PU よりもカビがよく生育することを認めた。すなわち, PU の微生物分解はソフトセグメントの分解によって進行するようであり, 脂肪族ポリエステルセグメントのエステル結合が, リパーゼ様酵素による微生物の攻撃を受けて加水分解するものと思われる。また, 井上³⁹⁾ は PU について, アルテルナリア菌・クラドスポリウム菌・トリコデルマ菌の細胞が作り出す酵素, たとえばエテラーゼやプロテアーゼの作用でエステル結合が切断され, 菌の栄養に利用されやすくなることを報告している。

最近, Coynebacterium という細菌によるエステル系 PU の生分解について報告がなされている⁴⁰⁾。その結果, 鉱物塩培地または酵母の抽出における接種で物性が減少し, 図 13 に示すように酵母の存在下 3 日間の接種で引張強さが減少している。

その他 PU の微生物劣化に関しては, Fungi 細菌による合成樹脂の劣化⁴¹⁾, プラスチック・ゴム材の微生物劣化⁴²⁾, PU フォームのブーツ甲材の生物分解のケーススタディ⁴³⁾, PU の生物劣化の機構⁴⁴⁾, 汎用高分子の微生物による分解⁴⁵⁾, 生物劣化におけるポリエステル

図13 イースト抽出物またはグルコースを添加した無機塩培地で培養した試験片の破断時における引張強さ；接触していないもの（●と▲），試験有機体を接種したもの（■と▼）

PUの化学的・物理的变化⁴⁶⁾，高分子の微生物親和性と生物分解性⁴⁷⁾，ゴム・プラスチックの微生物劣化⁴⁸⁾，高分子の微生物劣化⁴⁹⁾などの報告がみられる。

3.7 生分解

山下は表5に示した34種の汎用合成高分子の生分解性を検討し，エステル系PUは最も微生物による生分解性の高い素材であることを認めている^{50,51)}。一方，諸星ら⁵²⁾は市販軟質ポリウレタンフォームとこれにバイオボールを添加したポリウレタンフォームの生分解性について検討している。その結果，エーテル系試験体はエステル系試験体より難分解であった。しかし，TR（エーテル），JM，SG（エステル）試験体は分解条件が整えば12ヵ月後には40～60%の重量減少率を示し，天然高分子（ブナ材）と同程度の劣化を示した。バイオボール添加試験体では初期腐朽をのぞいて，その劣化はほぼポリウレタン素材の化学構造に由来し，添加によるポリウレタンフォーム全体への劣化波及効果はほとんど観察されなかった。また，彼は蔗糖蜜含有ポリウレタンフォームの生分解性を検討し，重量減少率はスギ材を凌駕し，ブナ材の中間に位置する劣化能を有すると報告している⁵³⁾。さらにFungiによるPUの生分解性についても報告がなされている⁵⁴⁾。

3.8 生体内劣化

生体内劣化には化学的劣化と物理的劣化があり，前者は主に加水分解と酸化によるもので，後者は構成成分の

表5 合成高分子の生分解性
(かび抵抗試験と雑犬皮下埋没試験)

合成高分子の種類	かび生育度	溶液粘度保持率%
1 ポリ-ε-カプロラクトン	IV	45
2 ポリブチレンアジペート	IV	—
3 ポリエステル系ポリウレタン	IV	—
4 ポリγ-メチル-L-グルタマート	—	30
5 PVC/エポキシ化大豆油	III	—
6 家庭用ポリエチレンラップ	II	—
7 ポリヘキサメチレンフマレート	II	—
8 ポリテトラメチレンスクシネート	I	—
9 ポリエーテルポリブチレンテレフタレート	—	75
10 ナイロン-6, -66, -12	I	85
11 ポリ塩化ビニル（無添加）	I	部分不溶化
12 ポリス酢酸ビニル	I	100
13 ポリススチレン	I	100
14 ポリ塩化ビニリデン	I	—
15 6の溶剤抽出ポリエチレン	I	—
16 ポリプロピレン	I	—
17 SBSブロック共重合体	I	—
18 ポリビバロラクトン	0	—
19 ポリイソブチレン	0	—
20 ポリ-4-メチルペンテン-1	0	—
21 ABS樹脂	0	—
22 SBR	0	—
23 クロロスルホン化PE	0	—
24 ポリエチルビニルエーテル	0	—
25 ポリホルネアクテヒド	0	—
26 ポリメタメタクリレート	0	100
27 ポリエチレンテレフタレート	0	100
28 ビスフェノールAポリカーボネート	0	100
29 酢酸（/酪酸）セルロース	0	不溶化
30 PVC/CO共重合体	—	不溶化
31 ポリアクリロニトリル	—	部分不溶化
32 部分メトキシメチル化ナイロン	—	強度低 100
33 ポリエーテルウレタンウレア	—	105
34 ポリテトラフルオロエチレン	—	100

かび生育度，寒天上のフィルムにかび懸濁液を噴霧し，21日培養，IV：試料面積60～100%覆う，III：30～60%，II：10～30%，I：10%以下，0：0（ASTM G21-70）。

溶液粘度保持率：犬皮下埋没一年試料／原試料×100。

溶出，生体成分の吸着，石灰沈着によるものである。PUはパパイン，キモトリプシン，ロイシンアミノペプターゼ，キサンチンオキシターゼなどの酵素による劣化（加水分解）が起きる⁵⁵⁾。また，エステル系PUはin vivoで加水分解しやすく，長期移植材料としては適さない。一方，エーテル系PUは加水分解に安定であるが，環境ストレスによる亀裂が形成されやすく，金属イオン等で酸化を受けやすい。

高原⁵⁶⁾はPU生医学材料の生体内劣化について，石灰化，酸化，加水分解，脂質の吸着などの実例をあげ詳しく説明している。さらに，彼はセグメント化PUの生体内劣化についても報告している⁵⁷⁾。

最近，PUの寿命温度予測⁵⁸⁾，肉厚PPDI系PUの熱

劣化挙動⁵⁹⁾についても報告がなされている。

4. ポリウレタンの安定化

PUの酸化防止剤や光安定剤には、特殊な化合物も一部検討されているが⁶⁰⁻⁶¹⁾、その基本的な構造はポリオレフィンに使用されるものと同様である。

すなわち、酸化防止剤としてはペルオキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)を捕捉する一次酸化防止剤であるヒンダードフェノール系酸化防止剤(AO)、過酸化物(ROOH)分解能力をもつ二次酸化防止剤であるりん系AO(ROOH を低温でも速やかに分解する)、及びイオウ系AO(ROOH を 100°C 以上で分解する)が使用される。

また、光安定剤としては、290~400nmの波長領域に大きな吸収を持ち、吸収した光エネルギーを分子内で熱エネルギーに変換し、もって高分子中の発色団が紫外線で励起されるのを防ぐ紫外線吸収剤(UVA)、及び光酸化劣化で生じる種々のラジカルを捕捉する作用などをもつヒンダードアミン系光安定剤(HALS)が使用される。図14に安定剤の種類と構造を示す。

4.1 酸化防止剤

フェノール系や、りん、硫黄系はそれぞれ単独で使用されることはなく、併用される。これらは通常ポリエーテル系PUに添加される場合が多い。

フェノール系としてはアデカスタブ AO-60 (Irganox-1010)の使用が一般的であるが、耐 NO_x 性が要求される場合にはアデカスタブ AO-80が有効である。その他、アデカスタブ AO-70 (Irganox-245)もPUとの相溶性に優れるのでシーリング材などに使用されている。

軟質や硬質PUフォームでは主発泡剤の水とジイソシアネートの反応が発熱反応であるため、フォームの内部温度が上昇して、内部が焼けて黄褐色に変色したり(これをスコーチと呼ぶ)、極端なケースでは発火を生ずる場合がある。特に軟質スラブフォームで問題になる。

スコーチに影響する因子としては、発泡剤の水の量、湿気、イソシアネート指数、顔料や金属イオンの存在、ポリオール中のエチレンオキサイド含量などがある。

これを防止するのに使用されるAOはスコーチ防止剤とも呼ばれ、従来はBHTとアミン系AOやフェノチアジンの併用が使用されていた。しかし発泡剤であるフロンの規制から発泡処方が水を主体にする方向になっており、これに伴いAOも再検討が必要である。

BHTは一部ではまだ使用されているが、揮発性、昇華性、フォームの着色性で難点があり、高分子量タイプのアデカスタブ AO-60等への代替が進んでいる。レスヒンダードタイプはイソシアネート基と反応する可能性があるため、スコーチ防止剤としては効果がない。

フェノール系単独ではスコーチ防止、特に変色防止効果は不十分であり、りん系AOが併用される。これの選定に当たっては粘度の低いタイプがポリオールへの溶解性が良くセル荒れが起こりにくいといわれる。また、アデカスタブ AO-60に対して各種AOを併用した場合のスコーチ防止効果はアデカスタブ PEP-11Cが最も優れている。その他、アデカスタブ PEP-4Cも効果がある。フェノチアジンもスコーチ防止剤として効果的であるが、これは光着色や NO_x 着色し易くコスト高のため、代替品が望まれている。

PU系熱可塑性エラストマー(TPU)は塩ビ代替として自動車分野などで伸びが期待されるもので、これの着色防止剤としては ROOH 分解速度がはやく、りん含有量の高いりん系AOが有効である。

しかしこれらは反面、加水分解を受け易く、加水分解で生成した酸物質がPUの物性低下をもたらす可能性もある。そこで着色防止効果と物性保持のバランスを考慮した選択を行う必要がある。アデカスタブ 260や2112等が好ましい。

さらに、ポリエーテル系TPVの 120°C オープン試験時の耐熱性に及ばずAOの効果は、高温時の ROOH 分解剤であるイオウ系AOのアデカスタブ AO-23が物性低下の防止に効果的である。

4.2 光安定剤

PUは以前は光酸化劣化を防止するのが最も難しい樹脂の一つと言われ、屋外用の場合は塗装されるのが一般的であった。しかしPUの組成改良や光安定化処方の進歩により、未塗装で屋外で使用される場合が近年増えている。光安定化を必要とする用途は、自動車内・外装、塗料、シーラント、TPU系靴底、スパンデックス繊維や床材など多岐にわたる。

PUの光劣化を防止するには次の二つの方法がある。

- (1) 化学構造的に耐光性の良いPUを使用する。
- (2) 光安定剤、酸化防止剤などの安定剤を添加する。

ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの脂肪族ジイソシアネートは芳香族ジイソシアネートに比べて光黄変しにくい、価格が高いのが欠点である。

芳香族ジイソシアネートのMDIは光酸化でキノノイド構造を取りやすく黄変する欠点があるが、経済性などの理由で広く使用されている。従って安定剤による光安定化は非常に重要である。

PUの光安定化にはUVAとHALSの併用が一般的であるが、酸化防止剤も相乗効果を示すので必ず併用される。

UVAは顔料を使わないか、その使用量が少ない場合

ADK STAB Phenolic antioxidants

Hindered types

ADK STAB
AO-20

ADK STAB
AO-50

ADK STAB
AO-60

Semi-hindered types

ADK STAB
AO-80

ADK STAB
AO-70

Less-hindered types

ADK STAB
AO-30

ADK STAB Phosphites

Powder type

ADK STAB
PEP-36

ADK STAB
HP-10

ADK STAB
2112

Liquid type

ADK STAB
260

ADK STAB
4C, 11C

ADK STAB Sulfur-containing Antioxidants

Powder type

ADK STAB
AO-412S

Liquid type

ADK STAB
AO-23

ADK STAB
AO-503

図 14 安定剤の種類と構造

に使用され、一般的にPUの物性低下防止に効果を示す。UVAとしてはベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系が汎用的であり、後者(例えばアデカスタブLA-32, アデカスタブLA-36など)の使用が多い。

その他、特殊なUVAとしてフォルムアミジン系がTPU(白色系スポーツシューズの底材料)や軟質PUフォームの光変色防止剤として使用されている。このUVAは300~330nmに強い吸収を持つ他、励起状態の消光能やラジカル捕捉能を兼ね備えた作用を持つと報告されている⁶²⁾。

一方、HALSは一般的に表面の光酸化劣化防止に効果を示すが、PUに使用する場合にはその選定に注意が必要である。二級HALSはアルキルタイプのジソシアネートと反応して沈殿を生じたりHALSの効果を低下させる。そこでアルキル型ジソシアネートを使用する場合は三級HALSが好ましい。また、ポリオールに溶解させて使用する場合が多いので液状HALSが好まれ、アデカスタブLA-62, LA-601やTinuvin-292, 765の使用が一般的である。二級HALSとしてはアデカスタブLA-77(Tinuvin 770)が普通用いられる。

PUシーラントには一液系と二液系がある。二液系で未塗装の場合にHALSが一般的に使用されている。ところが、一液系では塩基性の低い三級HALSでも硬化が促進されるので貯蔵安定性を悪くするためHALSは使用できなかった。しかし最近、この欠点が改良されたHALSの使用が可能な一液系PUシーラントが開発され三級HALSが使われはじめています。

一方、TDI系プレポリマー(UP-310)をポリアミン(MOCA)で硬化させた床材用PUの耐候性に及ぼす各種添加剤の効果は、HALSとしてはアデカスタブLA-62がTinuvin-765より明らかに優れた結果を示す。また、HALS/UVA系にAOを併用すると耐候性が更に向上する結果が得られる。

PU弾性繊維(スパンデックス)は水着、スポーツウェア等に高成長を示しているが、これの光安定剤としてアデカスタブLA-62などのHALSが使用されている。ところが染色時の酸処理や、使用時の塩素水や他の環境因子によってHALSの機能が低下する場合がある。

そこで旭電化(株)新規に開発した反応型の低塩基性HALSをPUの主鎖に組み込み、染色液(酢酸/酢酸ソーダの水溶液)中で100℃×1時間加熱処理した後、耐候性の評価を行い、耐揮散性や耐酸性が改良された結果として、添加型のLA-62に比べて大幅な耐候性の改良効果が得られることは報告している⁶¹⁾。

塗料分野ではメタクリル系反応型HALSを主鎖に導入して超耐候性を付与する技術はすでに実用化されてい

る⁶³⁾。上記の反応型HALSも薄物PUの耐候性改良に大きく寄与できるものと期待される。

最近、PUおよびTPU用液体カーボジミドが加水分解の新しい安定剤となる報告も見られる⁶⁴⁾。

5. おわりに

PUの環境劣化から生体内劣化について述べてきたが、PUの劣化は複雑で多岐にわたっているため、個々の劣化機構の詳細は文献を参照されたい。

PUは劣化しやすいポリマーでありながら、耐摩耗性、強い引張特性などを有しているため広範囲な用途に使用されている。今後ともさらに多岐多様な用途展開を図っていくためには、複雑化する環境劣化に対して、一段と高度な技術の対策が要求されることはまちがいない。また、今後、劣化についての広いデータの集積が必要であり、分析機器、分析技術の著しい進歩で、PUの劣化機構もさらに解明されることを望んで止まない。

参 考 文 献

- 1) 編集部, プラスチックス, 54(1), 122 (2003)
- 2) 黒田栄美, 第18回ゴム技術シンポジウムテキスト, P. 60, 日本ゴム協会 (1984)
- 3) 黒田栄美, 日ゴム協誌, 58(12), 789 (1985)
- 4) Gajewski V., Polyurethane 90, 506 (1990)
- 5) 古川睦久, 高分子加工, 45(10), 434 (1996)
- 6) 古川睦久, 第56回ゴム技術シンポジウムテキスト, P. 52, 日本ゴム協会 (1998)
- 7) 秋葉光雄, 山口幸一, 日ゴム協誌, 68(10), 692 (1995)
- 8) 秋葉光雄, 皮革科学, 42(2), 83 (1996)
- 9) Beachell H. C., Chang I. L., J. Polym. Sci., Part A-1, 10, 503 (1972)
- 10) Trong M. D., Chir W. Y., Hsieh K. H., J. Appl. Polym. Sci., 43(12), 2193 (1991)
- 11) 奥本忠興, 水野恒, 渡辺健市, 日ゴム協誌, 68(4), 224 (1995); 豊田合成技報, 37(1), 14 (1995)
- 12) Yoshitake N., Furukawa M., J. Anal. Appl. Pyrolysis, 33, 269 (1995)
- 13) 吉武紀道, 和田求, 古川睦久, 日ゴム協誌, 71(1), 21 (1998)
- 14) Xiao H. x. et al., J. Elastomers Plast., 26(3), 237 (1994)
- 15) Bajsic E. et al., J. Appl. Polym. Sci., 79(5), 864 (2001)
- 16) 吉武紀道, 古川睦久; 有明工業高等専門学校, 37, 135 (2001)
- 17) Legge N. R., Holdem G., Schroeder H. E., Thermoplastic Elastomers, a Comprehensive review, Hanser-Verlog, P. 34 (1987)
- 18) Schollenberger C. S., Sqewert D. S., J. Elastoplastics, 3, 28 (1971)
- 19) Pegoretti A., Kolarik J., Penati A., Angew Makromol Chem., 220, 49 (1994)
- 20) 大武義人, 金属, 66(4), 46 (1996)
- 21) 日本靴工業会, 日本皮革産業連合会, 発泡ウレタン靴底の経時劣化試験方法 (1995)
- 22) Hannover O. L., Kautsch Gummi Kunstst, 35(8), 651 (1982)
- 23) 尾形昭夫, 第18回ゴム技術シンポジウムテキスト, P. 131, 日本ゴム協会 (1984)
- 24) DeCandia F., Russo R., J. Therm. Anal., 30(6), 1326 (1986)

- 25) 今井庸二, 渡辺真理子, 門磨義則, 東京医科大学医用器材研究所報告, 23, 41 (1989)
- 26) Pegorett A, Penati A, Kolarik J, Calorim Anal. Them., 24, 347 (1993)
- 27) Pegorett A, Kolarik J, Angew Makromol. Chem., 220, 49 (1994)
- 28) RayMcAfee E., Rubber World, 221(2), 32 (1999)
- 29) Gardette J. L., Lemaire J., Rev. Gen. Caoutch Plas., 60 (635), 77 (1983)
- 30) 藤本悦子, 中村邦雄, 高分子論文集, 51(9), 612 (1994)
- 31) 秋葉光雄, 林茂吉, ポリマーダイジェスト, 50(2), 17 (1998)
- 32) Tabankla M. H, Gardette J. L., Polym. Degradation Stab., 19(2), 113 (1987)
- 33) Stumpe, J, Schwettick K, Polym. Degradation Stab., 17(2), 103 (1987)
- 34) Hoyle C. E, Shan H., Report, AD-A267308, 51 (1993)
- 35) Furukawa M., Wakiyama K., Polym. Degradation Stab., 65(1), 15 (1999)
- 36) 山村史郎, バルカーレビュー, 11(10), 1 (1967)
- 37) 河野又四, 寺下隆夫, 木村有左, 浜田良三, 近畿大学環境科学研究所研究報告, 18, 125 (1990)
- 38) Darby R. T., Kaplan A. M., Appl. Microbiol., 16, 900 (1968)
- 39) 井上真由美, ポリマーダイジェスト, 46(4), 84 (1994)
- 40) Kay M. J., McCabe R. W, Morton L. H. G., Int. Bio-deterior Biodegrad, 31(3), 209 (1993)
- 41) Awao T., Komagata K., Ybshimura I., J. Ferment Technol., 49(3), 188 (1971)
- 42) 山野勝次, 防せい管理, 28(8), 250 (1984)
- 43) Webstar R. M., J. Am. Leather Chem. Assoc., 80(6), 172 (1985)
- 44) Wales D. S., Sagar B. F., Biodeterior 7, 351 (1988)
- 45) 富田耕右, 日ゴム協誌, 64(8), 463 (1991)
- 46) Kay M. J., McCabe R. W, Morton L. H. G., Int. Bio-deterior Biodegrad, 31(3), 209 (1993)
- 47) 川端成彬, 日ゴム協誌, 66(2), 80 (1993)
- 48) 秋葉光雄; 防錆管理, 44(7), 265 (2000)
- 49) 秋葉光雄; ポリマーダイジェスト, 53(9), 17 (2001)
- 50) 山下岩男, 生分解プラスチック, 64(1), 16 (1991)
- 51) 山下岩男, 日ゴム協誌, 63(1), 16 (1991)
- 52) 諸星紀幸, 森本みや子, Hong C-C, 大橋隆, 松本洋幸, 高分子論文集, 50(10), 731 (1993)
- 53) 諸星紀幸, 広瀬重雄, 畠山兵衛, 波嘉敷唯章, 照屋輝一, 繊維学会誌, 51(3), 143 (1995)
- 54) Kermanshahi. R. K., Sadeghi M., Iran J. Polym. Sci. Technol., 6(4), 267 (1994)
- 55) 秋葉光雄, 朝倉順一, ポリマーダイジェスト, 48(10), 65 (1996)
- 56) 高原淳, 高分子加工, 38(8), 374 (1989)
- 57) 高原淳, 人工臓器, 25(6), 862 (1996)
- 58) 吉武紀道, 古川睦久, マテリアルライフ学会研究発表会, 12th, 105 (2001)
- 59) 笠崎敏明, 古川睦久, 日ゴム協誌, 75(11), 476 (2002)
- 60) Osawa Z. et al, Polym. Sci. Technol., 26, 49 (1984)
- 61) 吉川和美, ポリウレタン用酸化防止剤, 光安定剤とその具体的処方技術, ISS産業科学システムズ (2003)
- 62) Pan J. Q. et al, Polym. Deg. Stab., 37, 195 (1992)
- 63) 吉川和美, 工業塗装, 47, July (1998)
- 64) Ray E, Rubber World, 221(2), 32 (1999)

日本接着学会誌論文投稿について

当学会ではかねてより皆様の御研究の成果による学術論文を広く御紹介申し上げております。つきましては、最近の接着に関する科学と技術普及の為多数の論文御投稿をお願い申し上げます。当学会では多数の海外の著名な接着研究者に対して学会誌を寄贈致しております。また Chemical Abstract にも抄録されておりますので、本誌に掲載されれば、海外からの反響を期待できます。

1) 切 なし, 随時

2) 投稿規定及び原稿用紙(1冊500円送料別)はハガキにてお申し出頂ければ折り返し御送付申し上げます。なお投稿規定は日本接着学会誌 Vol. 40 No. 1 にも掲載されております。