(昭和49年10月16日受理)

ウレタン・フォームの圧縮モジュラスの温湿度依存性*

徳島大学教育学部 大村 寧

TEMPERATURE AND HUMIDITY DEPENDENCIES OF
COMPRESSIVE YOUNG'S MODULUS FOR POLYURETHANE FOAM

By Yasushi Omura

(Faculty of Education, Tokushima University, Minami-josanjima, Tokushima, Japan)

In the previous reports^{1),2)}, physical properties corresponding to sensory values of polyurethane foams were reported that compressive young's modulus is the important physical property on handling. As the modulus of elasticity of polymer is influenced by the change of the temperature, compressive young's modulus which is measured as the tangent of the initial part of stress-strain curves depends on the temperature. In this report, temperature dependency of compressive young's modulus for polyurethane foam is mainly investigated and humidity dependency is also discussed.

The results obtained are as follows:

- 1) Compressive young's modulus Y_z of foam in parallel to rising direction depends on the temperature following the equation $Y_z(t) = k \cdot Y_0(t)$, where k means $l_z/l_x + 2l_x \cdot (\rho/\rho_0)$ and is the constant, and $Y_0(t)$ is the temperature dependency on compressive young's modulus of solid elastomer of the samples.
- 2) Compressive young's modulus $Y_x(t)$ of foam in perpendicular to rising direction is able to be explained in the same way of $Y_z(t)$ mentioned in 1). And the fact above mentioned proves that the linear expansion of solid elastomer is isotropic.
- 3) Compressive young's modulus $Y_0(t)$ of solid elastomer is the entropy elasticity at $10 \sim 40^\circ\text{C}$, and depend on the temperature following the equation $Y_0(t) = K(273 + t)$, (K ; const.)
- 4) The humidity dependency of compressive young's modulus Y of foam is negsible in case of the static compression.

(Received October 16, 1974)

1. 緒 言

すでに、ウレタン・フォームの風合い「硬さ」および「腰」に対応する物理量について検討し、そのなかでとくに「硬さ」は、圧縮モジュラスの単独物理量で十分表現されることを報告した^{1),2)}。また、前報³⁾では、ウレタン・フォームの圧縮モジュラスについて、モデル解析を行い、理論的に圧縮モジュラスを示す式を誘導した。

一般に、高分子物質の力学的性質は、温度に依存する。とくに、高分子物質の応力-ひずみ特性は、温度に敏感であり、応力-ひずみ曲線からもとめられる圧縮モジュラスも大きく温度の影響をうけるものと考えられる。し

たがって、フォームを着用するという立場から、フォームの性能にあたる温度の影響を十分に把握しておくことは重要である。

一般のフォームについて、このような立場から検討された報告は、筆者の調べた限りでは、見あたらないようである。そこで、本報では主として、ウレタン・フォームの圧縮モジュラスの温度依存性について検討し、前報³⁾で導いたフォームの圧縮モジュラスを示す理論式の、温度が変化した際の適用などについて述べる。さらに、湿度の影響についても検討したので、併せて報告する。

なお、ここでは前報³⁾と同様、試料にはポリエーテル系ウレタン・フォームを使用し、圧縮に対する応力-ひずみ曲線が、線型性を示すとみなし得る微小変形下での範囲をあつかっている。また、温湿度についても、一般にウレタン・フォームを実用に供する場合を想定して、

*この報文を「ウレタン・フォームの風合いに関する研究(第4報)」[Studies on the handling of urethane foams (part 4)]とする。

温度 10~40℃ および湿度 30~90% RH の範囲で検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 試料

前報³⁾ で用いた試料 8 点 (G~N) のうち、セル・サイズおよび見かけ比重のとくに異なるもの H, I, J および M の 4 点を試料とした。各試料のセル・サイズおよび見かけ比重は、表 1 の通りであるが、表中 l_x および l_z は、それぞれ発泡方向に垂直および平行な方向のセル・サイズを示している。なお、試料は、すべてポリエーテル系のウレタン・フォームである。

Table 1 Details of samples

Sample	Size of cell (mm)		Apparent specific gravity ρ
	l_x^*	l_z^{**}	
H	0.53	0.88	0.026
I	0.50	0.80	0.030
J	0.76	1.23	0.022
M	0.87	1.46	0.018

* Size of cell in perpendicular to rising direction

** Size of cell in parallel to rising direction

2.2 実験方法

(1) 温湿度と試料の安定について

実験の際の環境については、温度および湿度をそれぞれ別個に変化させ得る環境試験室を用い、所定の温湿度に固定した環境状態を得て、実験を行った。

この場合、環境試験室内に放置された試料が、所定の温湿度になじんだかどうかについては、つぎのように確認した。すなわち、温度については、2つのサーミスター温度計を準備し、1つは感温部を試料の近傍に置き、他の1つは同じく感温部を、試料と同種のウレタン・フォームの中に埋没させ、両方の温度が一致したときをもって、平衡状態に達したと判断した。また、湿度については、電気湿度計を使って、その受感部を試料と同種のフォーム中に設けた穴部に挿入し、湿度が定常状態になる時点をもって、平衡を確認した。

(2) フォームの圧縮モジュラス (Y), compressive young's modulus of foam

5×5 cm² で厚さ 4 cm の試料に、8 cm ϕ の圧縮板をあてて圧縮した。圧縮速度は 40 mm/min で、得られた S-S 曲線の初期部分の平均的な接線の勾配を Y として採用した。なお、S-S 曲線は、TENSILON-UTM-II (東洋ポールドウィン製) を用い自記させたが、本機を環境試験室内にセットし、所定の温湿度のもとで圧縮実験を行った。

(3) 骨実体部の圧縮モジュラス (Y_0), compressive young's modulus of cell skeleton

発泡の際に、水を除いて発泡しないようにして得られる、ソリッドなウレタン・エラストマーについて測定した圧縮モジュラスをもって Y_0 とした。このような Y_0 をもって、セルの骨実体部の圧縮モジュラスに代替し得る事情については、前報³⁾ で述べた通りである。

ウレタン・エラストマーを 2×2 cm²×1 cm に裁断し、(2) と同様な方法で、所定の温湿度の際の Y_0 を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 温湿度の変化に対するフォームの安定について

本報のように、ウレタン・フォームの物性を温湿度の依存性として扱う場合、あたえられた所定の温湿度に対して、フォームが十分に安定したかどうかを確認することは、重要である。

ここでは、2.2 (1) に述べたような方法で、温湿度に対するフォームの安定性を確かめるわけであるが、このような操作を、その都度確認することは、きわめて煩雑である。そこで、もっとも温度および湿度差の大きい条件の場合について検討しておき、その条件の場合の処理に、他のすべての実験を合わせた。この扱いによって、単純でしかも十分その目的を達することができるものと考えた。

図 1 には、あらかじめ 20℃, 60% RH の恒温恒湿室内に 24 h 放置させた試料 (J) を、40℃, 90% RH の環境試験室内に移し変えた際の、試料の内部の温度と試料近

Fig. 1 Time-process of temperature differentials between the inside and surroundings of the foam, and a change on humidity of the air among cell skeletons of foam.

The data in this figure were recorded from the just time when the foam, which had been exposed sufficiently at 20℃, 60% RH, was removed to the condition at 40℃, 90% RH.

傍の温度との差の経時変化、および試料内部の湿度の同じく経時変化を示している。なお、試料には、圧縮試験に用いるのと同型同大のものを用いた。本図によれば、20℃、60% RHの状態から、本実験でもっとも温湿度のばげしい40℃、90% RHの室内に移されて、試料が平衡に達するのは、温度については2h、湿度が2.6hである。他の試料についてもほぼ同様である。したがって、多少の余裕を見込んで、環境試験室内に試料を3h以上保持しておけば、それぞれの所定の温湿度に対し試料は十分安定するものと考えられる。以降では、すべての実験について、この条件を採用することにした。

つぎに、ソリッドなウレタン・エラストマーについても、温度に対する安定について、上記フォームにおけると同様な実験を行なった。その結果、 $2 \times 2 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ cm}$ の大きさのものについて、20℃から40℃の状態にした際には、2.8hでほぼ平衡が得られるようである。したがって、これについても3h以上試料を所定の温度のもとに放置しておけば、十分であると判断した。なお、この物質は、ほとんど吸湿しないので、湿度に対する安定については検討はふき、温度の場合と同様3hの放置をするにとどめた。

3.2 圧縮モジュラス (Y) にあたえる温度の影響

(A) S-S曲線の変化

図2には、試料HおよびJについて、温度別のS-S曲線の、とくに初期部分を示している。本報で問題にする10~40℃の範囲では、温度が高くなるにつれて、S-S曲線の初期部分の勾配は大きくなり、圧縮モジュラス(Y)が増大することを示している。

Fig. 2 Compressive stress-strain curves of flexible polyurethane foams at various temperatures.

In this case, foams were compressed in parallel to rising direction.

(B) Y の理論式の適用

前報¹⁾では、ウレタン・フォームの圧縮モジュラス(Y)を示す式を理論的に誘導した。その内容は、つぎのようなものであった。すなわち、発泡方向に平行な方向のセル・サイズを l_z 、発泡方向に垂直な方向のセル・サイズを l_x 、フォームの見かけ比重を ρ 、および骨実体部の比重、圧縮モジュラスをそれぞれ ρ_0 、 Y_0 とした場合に、発泡方向に平行な方向の圧縮モジュラス(Y_z)は、

$$Y_z = \frac{l_z}{l_z + 2l_x} \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) \cdot Y_0 \quad (1)$$

で示された。

ここでは、温度が変化しても、その変化した状態で同じく(1)式が成立するものとして、議論することにする。

フォームがある温度変化をうけた場合、フォームを構成する骨組みのメンバーは、膨張あるいは収縮する。いま、フォームを構成する骨組みのメンバーの線膨張が等方性であるとすれば、(1)式のディメンジョンのない因子 $l_z/l_z + 2l_x$ および ρ/ρ_0 は、それぞれ温度変化に対して定値として扱える。この場合、 Y_z の温度による依存性は、 Y_0 の温度による依存性にのみ直接関係するので、 $k = l_z/l_z + 2l_x \cdot (\rho/\rho_0)$ とおけば、(1)式の関係は、(t ; 温度とする)

$$Y_z(t) = k \cdot Y_0(t) \quad (2)$$

となる。

(C) $Y_0(t)$ について

一般に、ゴムや分子量の高い線状高分子、架橋高分子からなるプラスチックなどは、ガラス転移点以上の温度では、ほとんどゴム弾性すなわちエントロピー弾性を示す。本実験で用いた試料のようなポリエーテル系のウレタン・エラストマーでは、ガラス転移点が-20~70℃

Fig. 3 Temperature dependence of compressive young's modulus Y_0 for polyurethane elastomers of sample H and J.

○—○ Solid elastomer of sample H
●—● Solid elastomer of sample J

の範囲にある⁴⁾ので、常温付近では、転移域の終端がエントロピー弾性域にあるかのいずれかであろう。

図3は、 $-5\sim 30^{\circ}\text{C}$ (60% RH)の範囲の各状態で測定した、試料HおよびJのソリッドなエラストマーについての $Y_0(t)$ の変化を示す。これによると、 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ の間に転移領域の終端があるようで、本報で扱う $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ では、エントロピー弾性を示す領域とみなし得る。これに関連して、ウレタン・エラストマーの振戻剛性率および撥弾性の温度依存性では、ほぼ $-10\sim 5^{\circ}\text{C}$ を境としてエネルギー弾性からエントロピー弾性に移行することがすでに知られている⁶⁾。この傾向は、本報図3とほぼ一致している。

さて、たとえばゴムのように網目構造をもつもののエントロピー弾性では、ヤング率 Y_0 は、次式に示されるように絶対温度に比例することが知られている^{6,7)}。

$$Y_0(t) = K(273 + t) \quad (3)$$

ここに、

$$K = 3nR \quad (4)$$

(R はガス定数、 n は単位体積 $[\text{cm}^3]$ 中のゴムに含まれている鎖のモル濃度である。)

ここでは、ウレタン・エラストマーについて、 $Y_0(t)$ に関する(3)式の測定値との適合性を検討する。この場合、(4)式中の n は、たとえばゴムの場合でも、ゴムの種類および製造法によって異なると言われている⁹⁾のできわめて複雑である。そこで本報では、標準状態 20°C 、60% RHの際の $Y_0(20)$ を知り、(3)式から求められる K を、以降の $Y_0(t)$ の計算に用いることにした。表2の一部に、前報³⁾の表2から $Y_0(t=20^{\circ}\text{C}$ の際のデータであるので、本報の $Y_0(20)$ に相当)を転記し、これを用いて(3)式から計算した K 値を示した。

図4は、ソリッドな各エラストマーについて、表2の K を用いて(3)式で示される Y_0-t 曲線と、 Y_0 の各 t における測定値を同一グラフ上にプロットし、この両者の適合性を示したものである。(3)式から計算される Y_0-t 曲線と測定値とはよい一致を示しているの、ソリッ

Fig. 4 Comparison between measured values and calculated values from eq. (4) regarding to compressive young's modulus Y_0 of polyurethane elastomers, following the changes of sample temperature.

— Calculated values
● Measured values

ドなウレタン・エラストマーの圧縮モジュラスの温度依存性は、本報で扱うような温度範囲では、十分(3)式が適用できるものと考えられる。

(D) $Y_z(t)$ および $Y_x(t)$ について

ここでは、まず、(3)式から計算される $Y_0(t)$ 値を(2)式に代入して得られる $Y_z(t)$ 値の、測定値との適合性を検討する。

図5は、各試料について、表2に示される K 値を用いて(3)式および(2)式から計算される $Y_z(t)$ の変化を実線で示し、 Y_z の各温度における測定値をプロットしたものである。なお、(2)式中の k については、前報³⁾表2の $l_z/l_x + 2l_x$ 値と ρ/ρ_0 値の積として得られるが、その詳細を表2に再記しておいた。本図をみる限り、計算値 $Y_z(t)$ は、測定値とよく一致していることがわかる。このことから、ウレタン・フォームの圧縮モジュラスの温度依存性は、表2に示される K を用いれば、(3)および(2)式から説明される。

つぎに、前報³⁾で述べたウレタン・フォームの圧縮モジュラスの直交異方性の、温度依存性について検討する。 z 方向(発泡方向)に垂直な x 方向の圧縮モジュラス Y_x についても、(2)式と同様に考えて、 $l_z/l_x + 2l_x \cdot (\rho/\rho_0) = k'$ とすれば、

$$Y_x(t) = k' \cdot Y_0(t) \quad (5)$$

Table 2 Calculated processes and values of the coefficients K in eq. (4) and k in eq. (2)

Sample	Y_0^* ($\times 10^2$, g/mm ²)	K^{**} (g/mm ² ·°C)	$l_z/l_x + 2l_x$	ρ/ρ_0 ($\times 10^{-2}$)	k ($\times 10^{-2}$)
H	4.3	1.47	0.454	2.297	1.043
I	4.4	1.50	0.444	2.655	1.179
J	4.2	1.43	0.447	1.940	0.867
M	4.2	1.43	0.456	1.593	0.726

* Values from Table 2 in the previous paper³⁾

** Calculated from eq. (4) with the values Y_0

*** $k = l_z/l_x + 2l_x \cdot (\rho/\rho_0)$

Fig. 5 Comparison between measured values and calculated values from eqs. (2) and (4) regarding to compressive young's modulus Y_z of foams, following the changes of sample temperature.

— Calculated values
● Measured values

The capital letters in the figure show the marks of samples.

Table 3 Measured values of compressive modulus $Y_x(t)$ and $Y_z(t)$, and the value of the ratio $Y_x(t)/Y_z(t)$. (Sample J)

Temp. (°C)	$Y_x(t)^*$ (g/mm²)	$Y_z(t)^{**}$ (g/mm²)	$Y_x(t)/Y_z(t)$
10	2.02	3.45	0.59
20	2.04	3.60	0.57
30	2.20	3.77	0.58
40	2.33	3.90	0.60

* Compressive modulus in perpendicular to rising direction

** Compressive modulus in parallel to rising direction

となる。

したがって、(2)、(5)式から、次式を得る。

$$\frac{Y_x(t)}{Y_z(t)} = \frac{k'}{k} = \frac{l_x}{l_z} \quad (6)$$

ここで、 k'/k は、温度に依存しない量であるので、温度の変化にかかわらず、 $Y_x(t)/Y_z(t)$ は一定である。

表3は、一例として試料Jについて、各種温度における、フォームの発泡方向の $Y_z(t)$ とこれに垂直な方向の $Y_x(t)$ との各測定値、および $Y_x(t)/Y_z(t)$ の値を示している。 $Y_x(t)/Y_z(t)$ 値は、温度にかかわらない定値をとり、しかも、前報⁹⁾表2中の $l_x/l_z=0.618$ とよく合致する。したがって、 $Y_x(t)$ についても、 $Y_z(t)$ で議論したことが、そのまま当てはまるものと考えられる。また、

このことは、フォームを構成する骨組みメンバーの線膨張が等方性であることを意味している。

3.3 圧縮モジュラス(Y)にあたる湿度の影響

ウレタン・フォームの圧縮モジュラス(Y)にあたる湿度の影響については、①骨実体部の吸湿にともなう物性変化、②フォームを構成する骨格間に保たれている空気塊が、フォームの圧縮にともなう弾性効果をもつ2点が問題になる。

測定によれば、ソリッドなウレタン・エラストマーは、20℃、90%RHの状態に12h放置しても、たかだか0.3%程度の吸湿性しか示さないで、④の効果はきわめて少ないものと考えられる。図6には、試料Jのソリッドなエラストマーについて、20℃および40℃における、湿度の圧縮モジュラス(Y_0)にあたる影響を示しているが、 Y_0 は湿度の影響をほとんど受けないことがわかる。

図7は、試料Jについて、図6の場合と同様な環境条件における、湿度と圧縮モジュラス(Y_z)との関係を示している。 Y_z も Y_0 と同様に湿度の影響を受けないので、図6での考察結果を併せ考えれば、このような静的圧縮では、②の効果も無視できるものと考えられる。

以上のことから、本報のような静的圧縮では、湿度が変化しても、フォームの圧縮モジュラスは、影響を受けないものと判断される。

Fig. 6 Humidity dependence of compressive young's modulus Y_0 for polyurethane elastomer of sample J.

Fig. 7 Humidity dependence of compressive young's modulus Y_z for flexible polyurethane foam (sample J).

4. 結 言

ウレタン・フォームの圧縮モジュラスの温湿度依存性について検討し、つぎの結果を得た。

(1) フォームの圧縮モジュラス $Y_x(t)$ は、 $Y_x(t) = k \cdot Y_0(t)$ の型で温度に依存する。ここに、 k は温度変化に拘らず定値として扱える因子で $k = l_z/l_x + 2l_x \cdot (\rho/\rho_0)$ を意味し、 $Y_0(t)$ はフォームを構成する骨格(ソリッドなエラストマー)の圧縮モジュラスの温度依存である。

(2) フォームの x 方向(発泡方向)に垂直な y 方向の圧縮モジュラス $Y_y(t)$ についても、(1)で述べた $Y_x(t)$ と同じ事情が成り立つ。このことは、フォームを構成する骨組みメンバーの線膨張が等方性であることを意味している。

(3) $Y_0(t)$ は、本報で問題にした10~40℃の温度範囲では、エントロピー弾性として扱うことができ、 $Y_0(t) = K \cdot (273+t)$ の型で温度に依存する。ここで、 $K = \text{const.}$ であるが、実用上は、任意の温度 t における $Y_0(t)$ 値を知れば、 K は求められる。

(4) フォームの圧縮モジュラス(Y)にあたる湿度の影響は、静的圧縮では、ほとんど無視し得る。

最後に、本報を作成するにあたり、終始ご助言、ご指導を賜った京都工芸繊維大学井上友一教授ならびに若山一夫教授に深謝致します。なお、本報の実験の一部は、岐阜大学教育学部在任中に行ったものである。

文 献

- 1) 大村, 若山, 井上; 織学誌, **25**, 248 (1969)
- 2) 大村, 若山, 井上; 織学誌, **26**, 23 (1970)
- 3) 大村; 織学誌, **31**, T111 (1975)
- 4) T. L. Smith, A. B. Magnusson; *J. Polymer Sci.* **42**, 391 (1960)
- 5) 坂田, 並河; 「ウレタンエラストマー多硫化ゴム」, 大成社, p.77, p.81 (1973)
- 6) 井本; 「概説レオロジー(上)」, 東京化学同人, p.15 (1969)
- 7) Lawrence E. Nielsen 著, 小野木訳; 「高分子の力学的性質」化学同人, p.109 (1965)

(昭和49年11月13日受理)

6 ナイロンおよびポリエチレンテレフタレートの 溶剤処理による再膨潤過程について

福井大学工学部	辻本石男・高橋利禎
セーレン株式会社	渡辺孝寛
ユニチカ株式会社	藤原久
大和紡績株式会社	水野恵二
ジェレンク株式会社	大坂英一郎

ON RESWELLING BEHAVIORS OF DRAWN NYLON-6 AND DRAWN POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) BY THE TREATMENT WITH SOLVENTS

By Ishio Tsujimoto, Toshisada Takahashi, Takahiro Watanabe,
Hisashi Fujiwara, Keiji Mizuno and Eiichiro Osaka

(Faculty of Engineering, Fukui University, Fukui, Japan)

Reswelling processes of drawn nylon-6 and poly(ethylene terephthalate) in tetrachloroethylene, water, and DMF were investigated. Starting specimen containing some voids was prepared by the heat treatment of drawn nylon-6 and drawn poly(ethylene terephthalate) in benzyl alcohol and DMF respectively. Structural change on swelling was studied by the small-angle X-ray scattering method. The following results were obtained.

1. Substantially tetrachloroethylene did not penetrate into the amorphous region of drawn nylon-6, while it could fill the voids. On the other hand, water could penetrate into both the amorphous region and voids.