ガラス繊維強化硬質ポリウレタンフォームの 熱および光劣化挙動†

森 本 清 武* 鈴 木 敏 夫** 四 十 宮 竜 徳***

Thermal and Photo-Degradation Behaviors of Glass-Fiber Reinforced Rigid Polyurethane Foam

by

Kiyotake MORIMOTO, Toshio SUZUKI

(Nisshin Spinning Co., Ltd., Nishiarai Laboratory, Tokyo)

and Ryutoku YOSOMIYA

(Department of Industrial Chemistry, Chiba Institute of Technology, Narashino)

Thermal and photo-degradation of glass fiber reinforced rigid polyurethane foams (FRU) with different glass fiber lengths and different expansion ratios of matrix (PUF) have been studied.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The reduction in flexural strength and flexural modulus by heat treatment was more remarkable for the samples containing shorter length glass-fiber.

(2) No significant difference was observed in activation energy of thermal degradation between FRU and PUF: about 12–21 kcal/mole for flexural modulus, and about 12–17 kcal/mole for flexural strength. With a few exceptions, the samples of higher apparent density tended to show slightly higher activation energy.

(3) The similar tendency was observed also for the decline in interlaminar shear strength by heat treatment. Probably the degradation of this type arises from both the reduction in shear modulus of matrix and that in bonding strength between fiber and matrix.

(4) The reduction in flexural properties by WOM exposure was nearly the same for FRU and PUF, but was slightly larger for the samples of higher apparent density.

(5) IR analysis proved a decrease of urethane linkage after WOM exposure.

(Received Mar. 17, 1983)

キー・ワード：強化ポリウレタンフォーム，熱劣化，耐候性，劣化エネルギー

1 緒 言

ガラス繊維で均一に補強された低発泡硬質ポリウレタンフォーム (FRU) は軽量構造材料として優れた特性を有する^{1,2)}。しかしながら実際に構造材料として利用する場合に必要な熱および光劣化に関する詳細な報告はほとんど見当たらない。一方マトリックスの硬質ポリウレタンフォーム (PUF) については、その熱および光劣化に関して比較的多くの研究がなされており^{3)~7)}、とくに光劣化に関しては芳香族系ポリイソシアネートを原料として用いる多くの PUF 成型品で実用上大きな問題となっているため関心も大きい。

本報ではプレス成型法により2次的に無配向ではあるが、ガラス繊維が全体に均一に分散したFRUを作成し、その熱および光による劣化が繊維-マトリックス間の接着性並びに曲げ特性に及ぼす影響について検討した。劣化試験にはガラス繊維長別にガラス繊維の体積含有率が一定でマトリックス (PUF) の発泡倍率のみ異なる一連の試料を用いた。

2 実 験

2・1 試料

2・1・1 FRU-L 内面積1000×1000 mm、深さ50 mm のスチール製凹型 (型温 40℃) に旭ファイバーグラス社製連続ガラス長繊維ストランドマット (CS M #8600-600) を一枚挿入し、このマット上に Table I に示すA液、B液およびC液の所定量をハンドミキサーにより混合して得た PUF 原液を全量添加し、凹型

† 原稿受理 昭和58年3月17日

* 正会員 日清紡績(株)西新井化成工場

東京都足立区西新井栄町

** 日清紡績(株)西新井化成工場 東京都足立区西新井栄町

*** 千葉工業大学 習志野市津田沼

Table I. Matrix (PUF) formulation.

Component	Composition	Parts by wt.
A	Polyoxypropylated-pentaerythritol (equiv. 140, HD-402; Sanyo Kasei Co., Ltd.)	100
	Triethylen diamine (catalyst) (DABCO; Air Products and Chemicals Inc.)	0.3
	Silicon surfactant (SH-193; Tore Silicon Co., Ltd.)	2.0
B	Polymethylene-polyphenylene-polyisocyanate (equiv. 140, crude MDI 44V-20; SBU Co., Ltd.)	103
C	Fron-11 (blowing agent) (Asahi Glass Co., Ltd.)	0~25
Isocyanate Index (NCO/OH)		1.03
Rate of foaming (at 20°C)	Cream time	100 sec.
	Rise time	200 sec.

にちょうどかん合する大きさの上型にて内容物を厚み 3 mm になるまで押圧し, その状態で 40°C の雰囲気中に保持した. 約 30 分後に試料を金型から取出した.

2・1・2 FRU-M A液, B液およびC液の混合時に富士ファイバークラス社製 13 mm 長のチョップドストランド (FES #13-0730) を所定量添加して均一に分散せしめ, マットは用いずに **2・1・1** 項と同様に成型した.

2・1・3 FRU-S 富士ファイバークラス社製 3 mm 長のチョップドストランド (FES #3-0730) を用い **2・1・2** 項と同様に成型した.

2・1・4 PUF ガラス繊維を全く用いず A液, B

液およびC液のみを混合して同様に成型した.

試料作製時の配合量および試料の密度, ガラス繊維含有率, マトリックスの発泡倍率, 常温曲げ特性を Table II にまとめて示した. ただし層間せん断強度測定用の試料のみ 200×200 mm の内面積の金型を用い, 厚み 15 mm に成型した. この試料のガラス繊維含有率は配合比から約 9 重量%とみなされた.

2・2 熱処理試験

試料を所定温度の恒温槽 (空気雰囲気) 中に所定時間放置して処理した.

2・3 ウェザオメータ暴露試験

150×50×3 mm に切断した試料を無負荷状態で型枠に固定し, 下記運転条件のウェザオメータ (WOM) 内に所定時間暴露した. 暴露試験にはスガ試験機 (株) 製 WEL-6X-HC 型, キセノンロングライフウェザオメータを使用した.

運転条件

雰囲気温度; 40°C, 光量; $0.17 \times 10^7 \text{ Joule/cm}^2 \cdot \text{hr}$
降雨条件; 18分シャワー, 120分周期

2・4 曲げ試験

JIS K-6911 の 3 点曲げ試験に準じて行った. 測定には島津オートグラフ DSS-2000 を用いた. 試験片の寸法は 75×25×3 mm, クロスヘッド速度は 5 mm/min., 曲げスパン長は 50 mm であった. WOM 暴露後の試験片については劣化側が曲げ試験の引張側になるように試験を行った.

2・5 層面せん断強度の測定

幅 25 mm, 厚さ 15 mm の試験片を用い, ショート

Table II. Formulations, properties and compositions of test samples.

Sample No.	Formulations			Properties of samples (at 25°C)			Compositions of samples					
	Amount applied*			Apparent density (g/cm³) obs.	Flexural properties		Glass fiber			Matrix		
	A+B (g)	C (g)	Fiber (g)		Modulus (kg/mm²) obs.	Strength (kg/mm²) obs.	Length (mm)	Vol. Cont. (%) calc.	Wt. Cont. (%) calc.	Apparent density (g/cm³) calc.	Expansion ratio, calc.	
FRU-L	L-1	3 200	80	600	1.35	603	16.0	Continuous	8.5	15.7	1.24	1.00
	L-2	2 900	160	↑	1.26	540	13.6	↑	↑	16.9	1.14	1.09
	L-3	2 200	200	↑	1.05	410	9.75	↑	↑	20.0	0.92	1.35
	L-4	1 600	250	↑	0.84	301	7.1	↑	↑	25.3	0.69	1.80
FRU-M	M-1	3 600	100	700	1.30	450	13.0	13	9.5	17.7	1.17	1.06
	M-2	2 900	200	↑	1.22	410	11.3	↑	↑	19.5	1.09	1.14
	M-3	2 200	230	↑	1.05	336	8.4	↑	↑	23.3	0.90	1.38
	M-4	1 600	250	↑	0.95	298	7.1	↑	↑	24.7	0.79	1.57
FRU-S	S-1	3 600	100	660	1.25	403	8.9	3	8.0	15.6	1.14	1.09
	S-2	2 900	200	↑	1.16	320	7.15	↑	↑	17.2	1.04	1.19
	S-3	2 200	230	↑	0.94	177	4.9	↑	↑	21.8	0.80	1.55
	S-4	1 600	250	↑	0.74	106	2.2	↑	↑	26.0	0.59	2.10
PUF	PUF-1	3 300	0	—	1.05	265	7.2	—	0	0	1.05	1.18
	PUF-2	2 700	50	—	0.85	163	4.6	—	↑	↑	0.85	1.46
	PUF-3	2 300	60	—	0.72	128	3.2	—	↑	↑	0.72	1.72
	PUF-4	1 600	70	—	0.53	70	1.8	—	↑	↑	0.53	2.34

* Including forming loss.

Fig. 1. Thermal-degradation behavior of flexural modulus at various temperatures for FRU and PUF.

Fig. 2. Thermal-degradation behavior of flexural strength at various temperatures for FRU and PUF.

ビーム法による3点曲げ試験により求めた。⁸⁾

2・6 赤外線吸収スペクトルの測定

試料の赤外線吸収スペクトルの測定には日本分光工業(株)製 AE-302 赤外分光光度計を用いた。試料は四十宮の方法により作成し、KBr 錠剤法により測定した。

3 結果と考察

3・1 熱処理による曲げ劣化とその活性化エネルギー

所定温度で熱処理した FRU および PUF の曲げ弾性率 E_b と曲げ強度 σ_b の熱処理による経時変化を求め、その例を Fig. 1, 2 に示した。 E_b および σ_b の熱劣化状況はほぼ同一の傾向を示した。ともに50℃, 1000時間の処理ではほとんど劣化は認められず、50～75℃では試料によって処理の初期に E_b および σ_b がむしろ向上する傾向すら認められた。このことは50～75℃でポリウレタンの架橋反応が進行することを意味しているものと思われる。しかしながら100℃以上の高温処理では初期から明らかな劣化が認められた。

Fig. 3 に熱処理500時間後の σ_b 保持率をその処理温度との関係で示した。Fig. 3 より σ_b の低下は PUF < FRU-L < FRU-M < FRU-S の順に大きくなることが認められる。すなわちガラス繊維長が短くなるにつれて低下率も大きく、しかもマトリックスである

Fig. 3. Retention of flexural strength under various temperature treatments after 500 hours for FRU and PUF.

PUF の低下率より大きいことから短繊維強化の場合にはガラス繊維とマトリックス間の接着力の低下が影響しているものと推定される。これに反して長繊維強化の場合には接着力の低下が極めて少ないものと思われる。

FRU および PUF の劣化は主として雰囲気温度の上昇に伴うマトリックスの酸化劣化現象と考えられる。一般に酸化により高分子鎖が切れたり新しい結合がで

きることにより物理的性質が変化することが知られている。この場合、反応速度論に基づいた寿命判定法の適用が提案されている。^{10,11)} すなわち反応物質の濃度を c 、反応速度定数を k とすると一般に n 次反応の場合は式(1)が成立する。

$$-\frac{dc}{dt} = -kc^n \quad (1)$$

ここで t は時間を示す。 σ_b のような物理量 P が濃度と同様に式(1)を満足すると仮定し、その反応次数を 1 とすれば劣化の結果をよく満たし、さらに k に関して式(2)が成立することが知られている。

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (2)$$

ここで A は定数、 E は反応の活性化エネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度を示す。ここで式(2)を式(1)に代入して式(1)の濃度 C を物理的特性値 P に置き換えて式(3)を得る。

$$\ln t = \ln \left[\frac{1}{A} \ln \frac{P_0}{P} \right] + \frac{E}{RT} \quad (3)$$

ここで P_0 は $t=0$ のときの P の値を示し、したがって P がある一定値 P_1 に劣化するまでの時間を t_e とすれば、

$$\ln t_e = A' + E/RT \quad (4)$$

となる。例えば Fig. 2 の σ_b を式(3)における物理的特性値 P とみなし、75°C、1 000 時間処理後の σ_{b1} に相当する各温度の劣化時間 t_e を求め、 $\ln t_e$ と $1/T$ をプロットすると Fig. 4 に示すような直線関係が得られ

Fig. 4. Temperature dependence of ageing time, t_e at the same extent of degradation.

る。

この直線のこう配より劣化の活性化エネルギー ΔE_{σ_a} の値を求めた。全く同様に求めた他の試料の値とともに Table III にまとめて示した。同様の手法により求めた曲げ弾性率 E_b の劣化の活性化エネルギー ΔE_{E_b} についても Table III に示した。 ΔE_{σ_a} 、 ΔE_{E_b} ともに FRU と PUF で大差はなくともに ΔE_{σ_a} が約 12~17 kcal/mole、 ΔE_{E_b} が約 12~21 kcal/mole の値が得られた。全般に見掛け密度の大きい試料程劣化の活性化エネルギーが大きくなる傾向が認められた。

Table III. Activation energies calculated from flexural strength and flexural modulus of thermal degradation.

Sample No.		ΔE_{σ_a} (kcal/mole)	ΔE_{E_b} (kcal/mole)
FRU-L	L-1	14.5	16.2
	L-2	15.6	15.8
	L-3	12.1	15.4
	L-4	13.1	13.7
FRU-M	M-1	16.6	13.9
	M-2	16.2	17.8
	M-3	17.0	21.2
	M-4	14.1	17.8
FRU-S	S-1	15.4	20.2
	S-2	16.2	14.5
	S-3	16.8	14.6
	S-4	13.3	12.5
PUF-1		15.2	10.1
PUF-2		15.2	10.9
PUF-3		12.5	11.9
PUF-4		13.9	15.0

3・2 熱処理による層間せん断強度の変化

見掛け密度が 0.65 g/cm³、ガラス繊維の体積含有率が約 9%である FRU-M (ガラス繊維長 13 mm) および FRU-S (ガラス繊維長 3 mm) について高温熱

Fig. 5. Thermal-degradation behavior of interlaminar shear strength at various temperatures for FRU.

処理と層間せん断強度 τ_b との関係求めた結果を Fig. 5 に示した. Fig. 5 より90℃以上の高温熱処理では初期から劣化がみられ, より高温程劣化の著しいことが認められる.

つぎに繊維強化複合材料の破壊機構として, まず樹脂部にクラックが入り, ついで繊維-マトリックス界面ではなく離が生じ, ここで繊維が切断されマトリックスより抜け出るものとすれば界面のはく離が進行しているときに繊維に加わる応力 σ_0 は界面の摩擦力を無視して式(5)で表すことができる.¹²⁾⁽¹³⁾

$$\sigma_0 = 2\tau/\alpha \quad (5)$$

$$\alpha = [2G_m(1-K)/E_f \cdot \ln(r_0/r_f)]^{1/2} \quad (6)$$

Fig. 6. Relation between interlaminar shear strength of FRU and square root of shear modulus of matrix.

ここで σ_0 は界面のはく離が進行しているときに繊維に加わる応力であり, G_m はマトリックスのせん断弾性率, K は表面のずれを表すパラメータ,¹⁴⁾ E_f は繊維の弾性率, $2r_0$ は繊維間距離, r_f は繊維半径, τ は界面のせん断強度を示す. 式(5)および式(6)より

$$\tau = \frac{1}{2} \sigma_0 [2G_m(1-K)/E_f \ln(r_0/r_f)]^{1/2} \quad (7)$$

ここで $E_f \cdot \ln(r_0/r_f)$ は熱処理に関係しない定数であり, また σ_0 も熱処理によって変わらないと仮定すると式(7)は比例定数 γ の導入により式(8)で表すことができる.

$$\tau = \gamma \sqrt{(1-K)} \sqrt{G_m} \quad (8)$$

ここで $G_m = E_m/2(1+\nu)$ なる関係を用いれば Fig. 1 に1例を示した PUF の熱処理による弾性率 E_b の劣化データより $\sqrt{G_m}$ の経時変化を求めることができる. このようにして求めた $\sqrt{G_m}$ と層間せん断強度 τ_b との関係を Fig. 6 および Table IV に示した. τ_b と $\sqrt{G_m}$ は FRU-M, FRU-S ともにほぼ直線関係にはあるが比例関係は示さなかった. これは高温処理時間とともに K 値が大きくなるためであると考えられた

Table IV. Calculations of $\sqrt{G_m}$ from E_m and observed values of τ_b .

Ageing time (hrs)	0	40	80	120
$E_m(\text{kg/mm}^2)$	60	52	46	44
$G_m = \frac{E_m}{2(1+\nu)}$ *	22.2	19.3	17.3	16.3
$\sqrt{G_m}$	4.71	4.39	4.13	4.04
τ_b FRU-M	0.85	0.52	0.40	0.33
(kg/mm ²) FRU-S	0.61	0.37	0.29	0.24
$\gamma\sqrt{(1-K)}$ FRU-M	0.180	0.118	0.097	0.082
FRU-S	0.130	0.084	0.070	0.059
K FRU-M	0	0.19	0.27	0.33
FRU-S	0	0.20	0.27	0.33

* $\nu=0.35$ (Poisson's ratio of PUF)

め熱処理前の K 値を0と仮定し式(8)より K 値の経時変化を求め Table IV に併せて示した. FRU-M, FRU-S ともに K 値はほとんど等しい経時変化を示し, 時間とともに大きくなることが認められた. このことはここでも熱処理によりガラス繊維とマトリックス間の接着力の低下を示しているものと思われる.

3・3 ウェザオメータ暴露後の曲げ特性の変化

ウェザオメータに所定時間暴露した試料 (FRU-M は除く) の曲げ弾性率 E_b および曲げ強度 σ_b の, それぞれ初期値に対する残存率を求めた結果を Fig. 7 に示した. 試料により暴露の初期に E_b および σ_b が一時的に向上する傾向が認められたが, これは 3・1 節で述べたと同様に暴露温度が40℃と高温であるためポリウレタンの架橋反応が進行するためではないかと推定される. しかしながら暴露1500時間では程度の差はあれ, すべての試料で E_b も σ_b も明らかに低下している. これらの傾向は渡辺¹⁵⁾によるガラス繊維強化不飽和ポリエステル¹⁵⁾の屋外暴露結果とよく一致している.

さらに Fig. 7 より全般的に σ_b より E_b の低下率の方が大きいことと無強化の PUF も含めておおむね見掛け密度の低い試料程 E_b と σ_b の低下率が小さい傾向も認められる. 後者の理由の一つとしてマトリックスの発泡倍率が高い程気孔率が増加し試料の表面層で光が散乱され, 試料内部へ達する光量が少なくなることが考えられる. すなわち表面層での劣化は激しいが光化が表面層のみに留まるため試料全体では見掛け密度の高い試料より劣化度が小さいと思われる. 実際に暴露後の試料の断面を観察した結果見掛け密度の低い試料では表面の黄変こそ顕著であったものの変色は内部には全くおよんでいなかった. これに反して見掛け密度の高い試料は表面の黄変はあまり目立たないものの内部までやや黄変していた. Fig. 7 より見掛け密度

Fig. 7. Retention of flexural strength and flexural modulus of FRU and PUF as a function of Weatherometer exposure time.

Fig. 8. Changes in infrared spectrum of PUF-4 by Weatherometer exposure in air.

と劣化度との相違は無強化の PUF により大きく認められ, FRU-LとFRU-Sではあまり認められないことが分る. したがってウェザオメータ暴露に対するガラス繊維の補強効果はマトリックスの見掛け密度の高い試料でより認められると言えよう.

3・4 ウェザオメータ暴露による赤外線吸収スペクトルの変化

ウェザオメータ暴露後の試料 (PUF-4) の劣化側表面の IR 吸収スペクトルを暴露前の試料と比較して

Fig.8 に示した. Fig.8 よりウェザオメータ暴露によりウレタン結合に基づく 3350 cm^{-1} , 1720 cm^{-1} , 1540 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} および 1015 cm^{-1} などの吸収が減少していることが認められる. また 815 cm^{-1} などの芳香族置換体に特有の吸収が顕著に減少していることは芳香族ポリイソシアネートが失われたり, あるいは分解されて別の置換体へ変換した可能性を示している.

一方, 1080 cm^{-1} や 1220 cm^{-1} などのエーテル結

合に基づく強い吸収にほとんど変化が認められないことからポリエーテル部はウェザオメータ暴露により、あまり影響を受けていないものと思われる。これらの結果は Shollenberger⁶⁾ らや Beachell¹⁶⁾ らのポリウレタンの光劣化における IR 吸収スペクトルの変化についての研究報告とも大体一致している。

4 結 言

ガラス繊維長およびマトリックス (PUF) の発泡倍率が異なる繊維強化複合材料 (FRU) の熱および光劣化特性を検討した結果、以下に示すような結論を得た。

(1) 熱処理による曲げ強度並びに曲げ弾性率の劣化傾向はガラス繊維長の小なる試料程著しいことが認められた。

(2) 熱劣化の活性化エネルギーを計算した結果、FRU および PUF で差はなく、曲げ弾性率に関して 12~21 kcal/mole、曲げ強度に関して 12~17 kcal/mole であった。例外もあるが全般的に見掛け密度の大きい試料程劣化の活性化エネルギーが大きい傾向を示した。

(3) 層間せん断強度の熱処理による劣化傾向も曲げ特性の劣化傾向とほぼ等しい傾向を示した。層間せん断強度の熱劣化はマトリックスのせん断弾性率の低下および繊維-マトリックス間の接着力の低下の両者に起因するものと推定された。

(4) ウェザオメータ暴露による試料の曲げ特性の低下は FRU および PUF とともにほぼ同様の傾向を示したが、見掛け密度の高い試料程低下率が大きかった。

(5) ウェザオメータ暴露後の試料の赤外線吸収スペクトルの変化から、暴露によりウレタン結合が減少することを確かめた。

終りに本研究を行うに当たり、終始有益な助言を賜りました京都大学工学部の中島章夫教授に深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) R. Kleinholz, *Kunststoffe*, **67**, 482 (1977).
- 2) F. Ogawa and T. Morimoto, *Int. Prog. Urethanes (USA)*, **2**, 85 (1980).
- 3) M. Remakrishanan, "Pyrolysis and Thermal Degradation of Rigid-Urethane Foams", (1975) University of Utah, Salt Lake City.
- 4) J. R. Ward and L. J. Decker, *Ind. Eng. Chem. Prod. Dev.*, **21**, 460 (1982).
- 5) H. C. Beachell and I. L. Chang, *Journal of Polymer Science: Part A-1*, **10**, 503 (1972).
- 6) C. S. Shollenberger and F. D. Stewart, *J. Elastoplastics*, **4**, 294, Oct. (1972).
- 7) N. S. Allen and J. F. McKellar, *Journal of Applied Polymer Science*, **20**, 1441 (1976).
- 8) A. W. Christiansen, J. Lilley and J. B. Shortall, *Fibre Science and Technology*, **7**, 1 (1974).
- 9) 四十宮竜徳, 野間夫之, 樹脂加工, **12**, 350 (1963).
- 10) 青木弘行, 吉田旺弘, 鈴木 邁, 材料, **21**, 309 (1972).
- 11) 島田潤一, 冠木公明, 工化, **70**, 543 (1967).
- 12) A. Takaku and R. G. C. Arridge, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **6**, 2038 (1973).
- 13) 竹島幹夫, 山木準一, 高分子論文集, **34**, 367 (1977).
- 14) J. Yamaki, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **9**, 115 (1976).
- 15) 渡辺武美, 高分子論文集, **39**, 1 (1982).
- 16) H. C. Beachell and C. P. Ngoc Son, *Journal of Applied Polymer Science*, **7**, 2217 (1963).