Note

Evaluation of Thermal Endurance Characteristics of Hard Polyurethane Foams by Dynamic Compression Modulus

Hiromasa ADACHI and Teruo HASEGAWA

*Nagoya Municipal Industrial Research Institute,
3-4-41, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya 456-0058, Japan*

For evaluation of thermal endurance in foamed plastics, temperature and time characteristics of compression dynamic modulus of four hard polyurethane foams were investigated by the dynamic viscoelastic measurements. Compression dynamic modulus of each polyurethane foams lessened gradually with time, probably due to a decrease of inner pressure of closed-cell, which influenced stiffness of foam skeletons. Logarithm of time t , at which the compression dynamic modulus came to be 50% of its initial value at the beginning of the dynamic measurement has been found to be a linear function of reciprocal of the absolute temperature T^{-1} . Thermal endurance characteristics can be evaluated from the linear relations between $\log t$ and T^{-1} .

Key Words: Polyurethane foam / Plastic foam / Dynamic modulus / Viscoelastic measurement / Thermal endurance characteristics

硬質ポリウレタンフォームにおける動的圧縮弾性率による耐熱性の評価

足立 廣正, 長谷川 照夫

(原稿受理: 2003年9月3日)

1. 緒 言

硬質ポリウレタンフォーム^{1,2)}は高強度で断熱性に優れているため船舶, 車両, 冷凍・冷蔵庫倉庫などに使われているが, 最近では自動車の補強材^{3,4)}や宇宙構造物の構造部材⁵⁾への適用にみられるように構造材として用いられることが多くなった。硬質ポリウレタンフォームを構造材として使用する場合に弾性率は重要な物性値であるが, 十分検討されていないのが現状である。著者ら⁶⁾は硬質ポリウレタンフォームについて, 動的粘弾性パラメータの一つである動的弾性率はかさ密度, 強度と良好な正の相関関係にあり, 動的弾性率が品質管理における評価指標として有効であることを明らかにしてきた。次に, 気泡破壊前後の硬質ポリウレタンフォームの動的弾性率と静的弾性率とを比較して, 気泡破壊前において動的弾性率は静的弾性率より大きいことが気泡破壊後において座屈による非線形現象のため動的弾性率は静的弾性率より小さくなることがわかった。⁷⁾また, スケルトン(骨格)の曲げを考慮した二次元モデルに有限要素法を適用して動的圧縮弾性率, 静的圧縮弾性率を推定できること, 周波数温度換算則が成立することを明らかにした。⁸⁾

高分子材料において動的粘弾性測定器によって求められる動的粘弾性パラメータである動的弾性率, 損失弾性率, 損失正接は吸音性, 制振性, 衝撃吸収性, ころがり摩擦特性と

密接な関係があるといわれており⁹⁾, 損失正接を含めた線形粘弾性と疲労, 破壊挙動と結びつける研究^{10,11)}もなされている。邸ら^{12,13)}は高分子材料の高次構造と動的粘弾性パラメータである動的弾性率, 損失正接により疲労破壊の進行する過程を解析することにより耐久性に関する疲労破壊の評価を行った。また, 石坂ら¹⁴⁾は一方向炭素繊維/エポキシ複合材料の吸湿挙動を動的粘弾性パラメータで評価した。大西¹⁵⁾は自動車用ゴム部品であるパワーステアリングホースと自動変速機用オイルクーラーホースの熱による劣化について検討し, 前者は内層ゴムの伸び, 後者は補強系の強度が耐久時間とともに低下し相関があることを明らかにした後, 各温度について限界値まで低下する時間を算出し, その時間の対数と絶対温度の逆数の線図である温度寿命線図を作成して, 寿命予測を行った。著者ら¹⁶⁾はビーズ法ポリスチレンフォームにおける動的弾性率の時間特性について時間特性が変化する温度領域の動的弾性率が10, 20%低下する時間を算出し, その時間の常用対数と絶対温度の逆数とは正の直線関係にあることを明らかにした。本研究では硬質ポリウレタンフォームの動的弾性率の時間特性を明らかにしてビーズ法ポリスチレンフォームの場合と同様に動的弾性率による耐熱性の評価方法について検討した。

2. 実 験

ポリウレタンフォームの製造では, ポリオールとイソシア

ナートとの反応によりポリウレタンを生成させると同時に、イソシアナートと水との反応で発生した炭酸ガスを利用してフォームとする。4種類の試料の物性をTable Iに示す。測定した硬質ポリウレタンフォームはイノアックコーポレーション(株)製“フォームライト”で、4種類の試料は発泡剤の量を変えることにより物性値が異なったものである。引張強さはJISA9511-1995にあるように、(株)島津製作所製オートグラフにより試験速度20mm/minで試験片を引張り、荷重-伸び線図より切断に至るまでの最大荷重を試験片の元の断面積で割ったものである。圧縮強さはJISK7220-1995にあるように、(株)島津製作所製オートグラフにより試験速度10mm/minで試験片を圧縮し、荷重-圧縮線図より降伏に至るまでの最大荷重を試験片の元の断面積で割ったものである。空孔率は、フォーム密度と固体部分のウレタン密度より求めた。

$$v = 1 - \rho_0 / \rho \quad (1)$$

ここで ρ_0 はフォーム密度、 ρ はウレタン密度を表わす。

粘弾性測定器(株)レオロジ社製DVE-V4)により複素弾性率の実数部である動的弾性率 E' を求めたが、測定条件は周波数10Hz、振動振幅30 μ m、静的ひずみ5%以内である。縦13mm、横13mm、厚さ10mmの四角柱の試料に対して圧縮用の治具を使用し、下の円盤状の治具上に試料を置いてから上の円盤状の治具を下げて測定した。以下において圧縮モードと表現する。

3. 結果と考察

Fig.1にフォーム試料の圧縮モードにおける動的弾性率の時間特性を示す。なお、周波数は10Hz、振動振幅は30 μ m、温度は240~290 $^{\circ}$ C、サンプリング時間間隔は1minである。240 $^{\circ}$ CにおいてSample 2, 3の時間依存性はほとんどないが、温度が高くなるほど動的弾性率の時間に対する低下率は大きくなり、特にSample 1, 4のフォーム試料において240~260 $^{\circ}$ Cにおける低下率が大きい。Sample 1, 4のフォーム試料において240~260 $^{\circ}$ Cでは10min以内に動的弾性率の時間に対する低下率が大きく変わり、小さくなる。290 $^{\circ}$ Cにおけるすべてのフォーム試料において測定開始から25min以内で測定不能になった後徐々に収縮していき、最後は体積が1/3以下まで収縮して黒く変色する。フォームの気泡構造は気泡を支える固体部分のスケルトン(骨格)と気泡を包み込む薄い膜から成っていて、当フォーム試料のような硬質ポリウレタンフォームは気泡の薄膜が閉じている独立気泡である。圧縮荷重を受けたときの抵抗をスケルトンの変形に対する抵抗と気泡部の圧縮に対する抵抗とに分けた場合、静的ひずみおよび動的ひずみ振幅も小さいので気泡自体の圧縮に対する抵抗は考慮する必要はなく、独立気泡の内圧の影響を受けたスケルトンの変形に対する抵抗を考慮する必要がある。時間につれて一部の気泡の薄膜が破れて気泡の内圧が下がり、スケルトンの変形に対する抵抗が小さくなるため動的弾性率が徐々に小さくなると考えられる。空孔率の大きいSample 1と空孔率の小さいSample 4の時間特性が比較的良好に似ていることから空孔率の大小のみがスケルトンの変形に対する抵抗の変化に関係しているとはいえない。

Fig.1におけるフォーム試料の動的弾性率の時間特性にお

いて測定開始時間から動的弾性率が10, 20, 50%低下する時間を t_{min} とし、大西¹³⁾が行った寿命予測と同様にその時間の対数と絶対温度の逆数との関係である温度寿命線図を作成した。Fig.2は t の常用対数 $\log t$ と絶対温度(T)の逆数との関係である。なお、240 $^{\circ}$ CにおけるSample 2の動的弾性率が10%低下する値、Sample 2, 3の動的弾性率が20%低下する値、Sample 3

Table I Physical properties of samples.

Sample code	Foam density (kg/m ³)	Tensile strength (MPa)	Compression strength (MPa)	Porosity
1	50	0.71	0.42	0.958
2	60	0.76	0.54	0.950
3	80	1.04	0.70	0.933
4	90	1.26	0.92	0.925

Fig.1 Dependence of the dynamic modulus on time. Vibration amplitude 30 μ m, frequency 10Hz. (○), 240 $^{\circ}$ C, (●), 250 $^{\circ}$ C, (Δ), 260 $^{\circ}$ C, (▲), 270 $^{\circ}$ C, (□), 280 $^{\circ}$ C, (■), 290 $^{\circ}$ C.

Fig.2 Dependence of the $\log t$ on $1/T$. t is the time from the start time of measurement till the time at which dynamic modulus become to be 0.9(○) or 0.8(●) or 0.5(Δ) times of its initial value.

の動的弾性率が50%低下する値に測定終了時間の180min経過しても達しなかったため図には明示していない。すべてのフォームにおいて動的弾性率が50%低下する時間を $t_{\min}$ とした場合で $\log t$ と絶対温度の逆数とは次式のような直線関係にあり、相関係数が0.92以上あった。

$$\text{Log } t = A/T - B \quad (2)$$

$$A = 5440 \sim 12500, \quad B = 8.64 \sim 21.2$$

また、Sample 2のフォーム試料においては動的弾性率が10、20%低下する場合およびSample 3のフォーム試料においては動的弾性率が20%低下する場合にも $\log t$ と絶対温度の逆数とは50%低下時と同様な直線関係にあり、相関係数が0.99以上あった。Fig.2より使用条件に合った耐久時間を設定して温度を求めることにより耐熱温度とすることができる。時間を10²minとした時の温度を耐熱温度とすれば、Sample 2の場合における耐熱温度は(2)式より動的弾性率が10%低下する場合において252°C、動的弾性率が20%低下する場合において254°C、動的弾性率が50%低下する場合において258°Cとなり、動的弾性率が20%低下する場合と50%低下する場合とは大きな差がないので動的弾性率が50%低下する場合における温度を耐熱温度としても差し支えないと考えられる。他のフォーム試料において動的弾性率が50%低下する場合の耐熱温度はSample 1が247°C、Sample 3が263°C、Sample 4が238°Cとなり、Sample 3の耐熱温度がもっとも高い。

4. 結 論

硬質ポリウレタンフォームにおいて粘弾性測定器により圧縮モードで動的弾性率の温度、時間特性を明らかにして、耐熱性の評価方法に関する検討を行った。フォーム試料の動的弾性率の時間特性から独立気泡の内圧の影響をうけたスケルトンの変形に対する抵抗の変化により動的弾性率は時間とともに徐々に小さくなり、温度が高くなるほど動的弾性率の時間に対する低下率は大きくなる。さらに、フォーム試料における動的弾性率の時間特性から、動的弾性率が50%低下する時間を t とした $\log t$ と絶対温度の逆数は直線関係にあることがわかった。フォーム試料において $\log t$ と絶対温度の逆

数との関係式より耐久時間を設定して動的弾性率が50%低下する場合における温度を求めることにより耐熱性の評価ができる。

謝辞 本研究を進めるに当たり、フォーム試料の提供をしていただいたイノアックコーポレーション株式会社に謝意を表します。

REFERENCES

- 1) Kurita S, Tagatani M, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **55**, 159 (1982).
- 2) Shimizu T, Koshiro S, Yamada Y, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **69**, 420 (1996).
- 3) Nakazato K, Fukudome H, Iwao A, *Jidosha Gijutsu*, **49**, 6, 39 (1995).
- 4) Miyamoto M, *Nihon Setchaku Gakkaishi*, **35**, 280 (1999).
- 5) Hatta H, Udagawa A, Higuchi K, Yokota R, Sugibayashi T, *Zairyo*, **48**, 49 (1999).
- 6) Adachi H, Hasegawa T, *Kobunshi Ronbunshu*, **57**, 552 (2000).
- 7) Adachi H, Hasegawa T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **29**, 95 (2001).
- 8) Adachi H, Hasegawa T, *Nihon Fukugozairyo Gakkaishi*, **27**, 201 (2001).
- 9) “*Kouza Reoroji*”, ed. Nihonreorojigakkai, Koubunshikankoukai, Kyoto (1996), pp.111-119.
- 10) Furukawa H, Higashiyama K, Yamamoto T, *Jidosha Gijutsu*, **49**, 6, 24 (1995).
- 11) Jinen E, Suzuki M, Nakamura S, *Kobunshi Kagaku*, **28**, 659 (1971).
- 12) Qiu J, Kawagoe M, Mizuno W, Morita M, *Kobunshi Ronbunshu*, **56**, 255 (2000).
- 13) Qiu J, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu A*, **68**, 266 (2002).
- 14) Ishisaka A, Kawagoe M, Miyano Y, *Nihon Kikai Gakkai Ronbunshu A*, **68**, 611 (2002).
- 15) Ohnishi T, *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 268 (2002).
- 16) Adachi H, Hasegawa T, *Nihon Reoroji Gakkaishi*, **31**, 109 (2003).