

熱可塑性ポリウレタンエラストマーの劣化機構解析

1. はじめに

熱可塑性ポリウレタンエラストマー（以下、TPU）は、熱可塑性エラストマー特有の良好な生産性を持ち、かつ非常に優れた機械的強度や耐摩耗性、高い耐油性や耐熱性などを示すため、様々な油圧機器用パッキンとして使用されている。建設機械に使用される油圧シリンダ用パッキンとしても例外ではなく、建設機械に特徴的な高い作動圧力に伴う温度上昇や、外部から侵入した粉塵等による摩耗など、過酷な環境に耐える材料として好適に使用されてきた。近年、建設機械業界の変化は目まぐるしく、建機メーカーは大型化・小型化、環境対策など、様々なニーズに対応したラインアップを展開している。また、対象市場がグローバル化する中で、建設機械が稼働する気候などの外部環境も多様化してきた。そのため、油圧シリンダ用パッキンに求められる性能も、それに応じて多種多様となってきており、改良されている。

当社は、油圧ショベル用シリンダのメンテナンスキットとして、油圧シリンダ用パッキンを開発、販売している。当該シリンダ用パッキンの使用される環境は、前述の通り油圧ショベルが稼働する国や地域、また運用者のメンテナンスに対する理解度など、外的要因によって大きく異なるため、場合によっては過酷環境に伴うパッキンの早期劣化によって作動油が漏洩し、問題となるケースがある。よって、TPUの劣化機構を理解し、漏洩の発生を未然に防ぐことは非常に重要である。当社では、これまでTPUの劣化機構を明らかにしながら、過酷な環境下であっても市場で安心してお使いいただける製品の提供に努めてきた。

本報では、早期漏洩を未然に防ぎ、高い耐久性を持つTPUパッキンの開発、提供を行うために、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構の解析を行った結果を報告する。

2. TPUの基本原料と高次構造

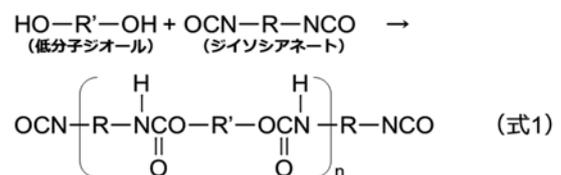
2-1) TPUの基本原料

TPUの基本原料は、主にポリオールとジイソシアネート、鎖延長剤と呼ばれる低分子ジオールの3つで構成されている。

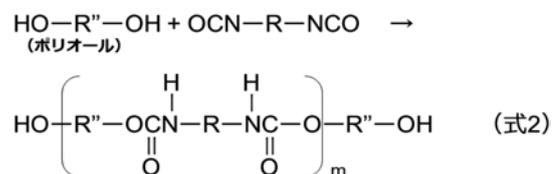


Figure1 油圧シリンダ用パッキンの製品断面

代表的なものをTable1に示した。ウレタン結合とは、OH基とNCO基が反応して生成する-NHCOO-基であり、これがジイソシアネートと低分子ジオールの間で生じると、式1のように、強い凝集力をもつハードセグメント(HS)を構成し、



ポリオールとジイソシアネートの間では式2のようなソフトセグメント(SS)を構成する。



更に式1のNCO基と式2のOH基が結合するため、TPUは1本の分子鎖中にHSとSSを両方有し、繰り返し連結したポ

リマーを形成する。また、原料の配合割合としては一般的にポリオール成分が最も多く、必然的に製品としてもポリオールの化学構造の影響を強く受けることになる。

Table1 TPUの代表的な原料

	名称	略称
ジイソシアネート	4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート	MDI
	o-トリジンジイソシアネート	TODI
	ヘキサメチレンジイソシアネート	HMDI
ポリオール	ポリエチレンアジバート	PEA
	ポリカプロラクトン	PCL
	ポリカーボネート	PC
低分子ジオール	エチレングリコール	EG
	1,4-ブタンジオール	BG
	1,6-ヘキサジオール	HG

2-2) TPUの高次構造

TPUの分子は前述の通り、1本の分子鎖中に結晶性、水素結合性のHSと、非晶質なSSが交互に結合しており、HSとSSの相溶性の程度や、HS-HS間、HS-SS間の水素結合による相互作用の程度により種々のマイクロ相分離が起こるとされている¹⁾。HS-HS間の相互作用がHS-SS間の相互作用より大きい場合にマイクロ相分離が起こるとされているが、ウレタン基や、イソシアネートと水分などの反応によって生じるウレア基の凝集エネルギーは他の官能基より著しく強く、SSとの分離が生じやすい。そして、このようにマイクロに相分離したセグメントは複雑な高次構造を形成し、TPUのポリマーは基本的に化学架橋を持たずとも、HSの結晶性により形成された物理架橋によって、その弾性体としての構造を維持することが出来る。また、このHSはガラス転移温度や融点以下では架橋点として働くが、その転移温度以上では軟化し、熱的に可逆な弾性体となる。この性質により、TPUは熱可塑性エラストマーとして、射出成型のような迅速な成形法を適用することが出来る。

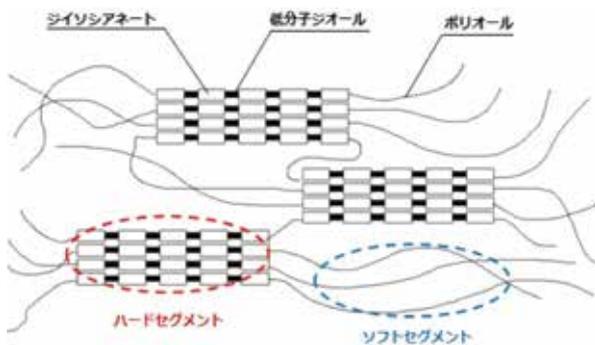


Figure2 TPUの高次構造の模式図

3. シリンダ用パッキンとしての劣化現象

油圧シリンダ用パッキンにかかわらず、パッキンの劣化度合いは組み込まれる機器の使用環境やメンテナンス状態によって大きく影響を受ける。油圧シヨベル用シリンダパッキンに使用されるTPUの場合、長時間の連続稼働による摺動熱や、作動油の管理不足による水分の混入が大きく劣化を促進し、早期漏れに至るケースがある。



Figure3 劣化した油圧シリンダ用パッキン (Uパッキン内径側)

Figure4に、油圧シヨベル用シリンダパッキンの使用状況を模擬した加熱暴露試験の結果を示した。暴露条件は、空気下、作動油下、及び劣化した作動油を想定した含水油下(作動油+1%水分)とし、加熱温度はシリンダの作動油温度として非常に過酷な120℃として、TPUの加熱暴露前後での引張強度の変化を測定した。また、暴露時間は72h、168h、336hとして行った。評価したTPUは、ポリオール成分に(a)ポリカーボネート系を用いたもの(以下、PC系TPU)と、(b)ポリカプロラクトン系を用いたもの(以下、PCL系TPU)を用いた。なお、PC系TPUとPCL系TPUはそれぞれポリオール成分種のみが異なり、他の成分はその種類、配合量ともに同一である。また、(b)PCL系TPUのグラフに示したND(168h、336h時点)は、過度の物性変化により引張強度が測定不可であったことを示したものである。

加熱暴露試験の結果から、まずTPU種間の差異として、全ての暴露条件において、PC系TPUの方がPCL系TPUよりも加熱暴露前後での引張強度の変化が小さかった。これは、PC系TPUの方がPCL系TPUよりも暴露環境や熱による影響を受けづらく、材料としての耐久性が高いことを意味する。当社の製品実績においても、耐熱タイプのPC系TPUであれば、一時的に120℃レベルの高温に晒される環境下においても、パッキンとして使用可能なことを確認している。

続いて、暴露条件の違いに着目してみると、両材料とも空

気下や作動油下と比較して、含水油下での引張強度の変化が非常に大きくなっていった。これは、作動油に含まれる水分が、他の暴露条件と比較して、物性変化に大きく作用したことを示している。

TPUは前章で述べてきたように複雑な構造を持ち、その劣化現象は、原料構成に起因する化学構造に加えて、HSとSSのマイクロ相分離により形成される高次構造にも強く影響を受けていると考えられる。よって、このTPUの複雑な劣化機構を解析するため、本暴露試験で得られた物性変化への各構造の影響を手掛かりにして、その後の分析を行うこととした。具体的には、化学構造の異なるPC系とPCL系との間に見られた差、そして含水油下とその他の暴露条件との間に見られた差を手掛かりに、その後の分析を行った。

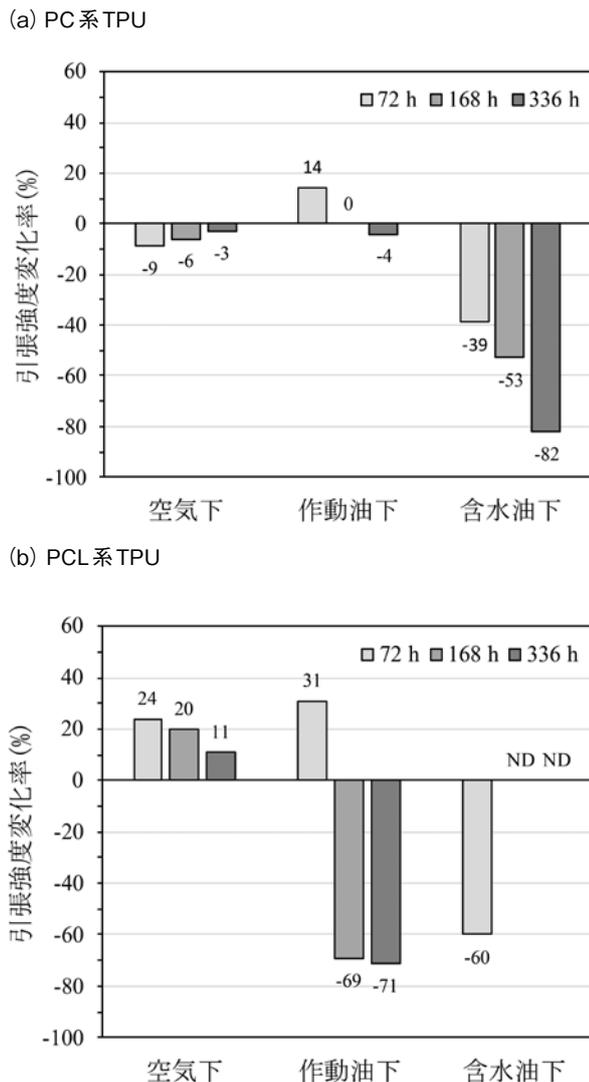


Figure4 加熱暴露試験による引張強度の変化
(a) PC系TPU、(b) PCL系TPU

4. 化学構造解析

4-1)ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)による解析

前章での加熱暴露試験でPC系TPU、PCL系TPUに見られた引張強度の低下から、分子鎖が切断された可能性が考えられた。そこで、加熱暴露試験で使用したPC系TPU、及びPCL系TPUのバージン品と、各条件での336 h加熱暴露品を用いてGPCによる分子量測定を行った。測定は、LiBrを0.1%添加したDMFを溶離液とし、各試料をDMFに完全に溶解させて行った。また、ポリオール測定では、溶離液をTHFとした。

Table2にGPCにより得られたポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)、数平均分子量(M_n)、分子量分布(M_w/M_n)をまとめた。また、Figure5(a)にPC系TPU、Figure5(b)にPCL系TPUの暴露条件による微分分子量分布曲線の比較を示した。Table2によると、PC系TPU、PCL系TPUともにバージン品と比較して、作動油下、及び含水油下での加熱品では、平均分子量 M_n 、 M_w がともに低下した。更にFigure5からも、両試料とも加熱後品のピークがバージン品よりも低分子量側にシフトしていることが確認出来た。また、ピークの低分子量側へのシフトは、PC系TPU、PCL系TPUともに空気下品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなっており、特に含水油下品で顕著であった。このことから、PC系TPU、PCL系TPUは120℃の熱とともに各条件で長期に暴露されたことで低分子量成分が増加しており、分子鎖の切断が生じていることが分かる。また、その傾向は特に含水油下で顕著であることから、含水油に含まれる水分による影響が大きいことが示唆された。PC系TPUとPCL系TPUの結果を比較すると、明らかにPC系TPUの方が低分子量成分の増加は抑えられており、分子鎖の切断が抑制されている。PC系TPUとPCL系TPUの違いは、ポリオール成分の化学構造であることから、この分子鎖切断の度合いの違いは、ポリオール成分に起因するSSの化学構造の違いが主原因と考えられる。

そこで、分子量低下の主原因がSSの分解であることを明確にするため、モデルハードセグメント(モデルHS)とポリオール

Table2 GPCによる平均分子量と分子量分布の測定結果

	PC系			PCL系		
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
バージン	1.13×10^5	2.94×10^5	2.59	1.28×10^5	2.77×10^5	2.16
作動油下	6.68×10^4	1.15×10^5	2.25	6.39×10^4	1.41×10^5	2.20
含水油下	2.02×10^4	4.50×10^4	2.21	5.01×10^3	7.91×10^3	1.57

暴露条件：120℃×336h

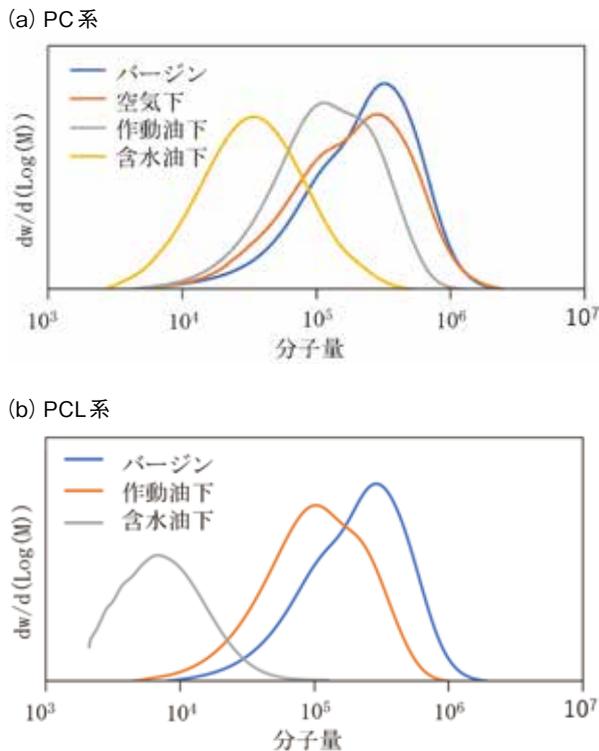


Figure5 加熱暴露前後での各TPUの分子量分布の変化
(a) PC系TPU、(b) PCL系TPU

原料(モデルSS)を用いて、作動油下、及び含水油下 120 °C で336 h加熱した後の分子量を測定した。なお、モデルHSは、ジイソシアネート(4当量)と低分子ジオール(5当量)を反応させることにより合成したものを使用した。モデルHSは核磁気共鳴分光法(¹H NMR)により、ジイソシアネートのNCO基がすべて反応し、モデルHSの両末端が低分子ジオールとなっていることを確認した。

Figure6 (a)のとおり、モデルHSは、作動油下、及び含水油下での加熱後も分子量が小さくなることはなく、分解していないことが分かった。GPC曲線では、加熱後に高分子側にピークシフトしているが、これは加熱によるウレタン交換反応によるものである(今回の加熱暴露条件でウレタン交換反応が起きることを別の実験で確認している)。一方、Figure6 (b)に示すPCL系ポリオールは、作動油下での加熱により分子量分布が広がっており、これはエステル交換反応に起因すると思われる。また、含水油下では、低分子側のピークが増加し、数平均分子量が加熱前の2580 g/molから1820 g/molに大きく低下していることから、加水分解による分子鎖の切断が起きている可能性が高いことが判明した。Figure6 (c)に示すPC系ポリオールではこのような傾向は明確に観察されなかった。具体的には、作動油下では分子量変化がほとんど見られず、含水油下でもごくわずかな低分子量化に留まった。

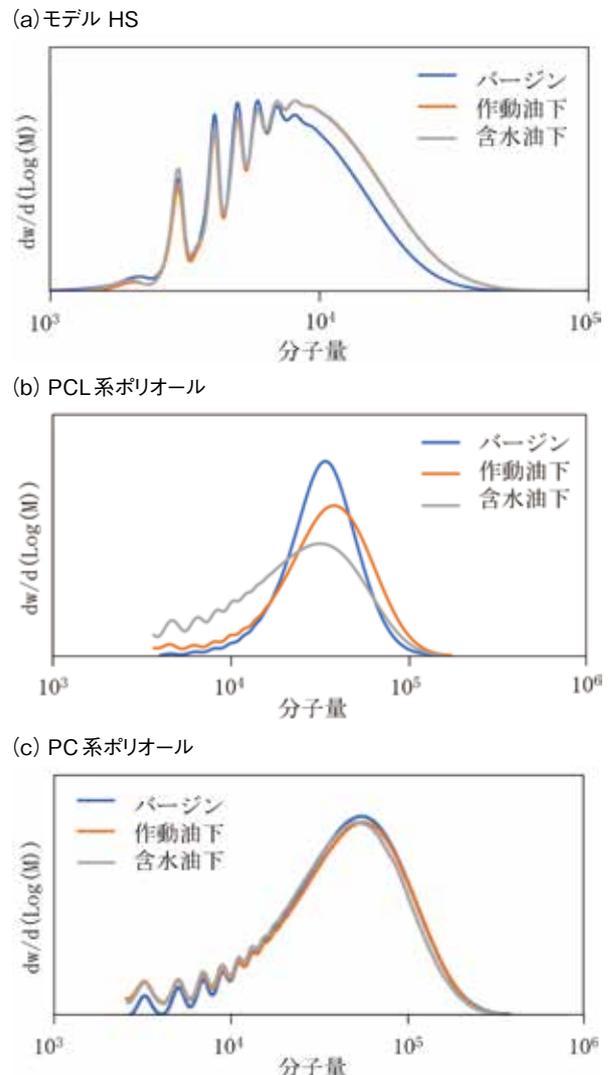


Figure6 加熱暴露前後でのモデルHSとSSの分子量分布の変化
(a)モデルHS、(b) PCL系ポリオール、(c) PC系ポリオール

以上の結果から、PCL系ポリオールとPC系ポリオールは、含水油下の加熱暴露による化学的安定性が大きく異なることが判明し、PCL系TPUと比較して、PC系TPUの低分子量化が明らかに抑えられていることは、SSの加水分解に対する化学的安定性によるものと考えられる。

4-2) 顕微FT-IRによる二次元相関解析

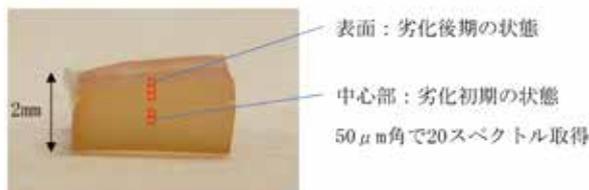
TPUのウレタン結合やウレア結合、カーボネート結合などはポリマー鎖間で水素結合し、マイクロ相分離構造と物性に影響を与えることが知られている。HSのウレタン基とSSのエステルまたはカーボネート結合由来のカルボニル基は、FT-IRにより1700 cm⁻¹から1750 cm⁻¹付近に吸収が観察され、水素結合の有無や強弱でピークシフトする。特に、前項で構造変化が見られた含水油下条件では水を含むことから、カルボニル基

の水素結合状態に変化があると考えられるため、FT-IRにより評価を行った。

まず、含水油下で70 h、136 h、336 h加熱したPC系TPUについて、FT-IR測定(ATR法)を行った。カルボニル基の吸収ピークは、暴露時間の違いによりわずかな差は見られたものの、明確な傾向がなく解析が困難であった。そこで、同一のサンプル内でも、表面から内部に劣化が進行する性質を利用して、顕微FT-IRにより劣化度の小さな中心部から劣化度の大きな表面へ連続的に測定したスペクトルを用い、二次元相関分光法によりスペクトルの微小な差を可視化する方法を検討した²⁾。これにより、劣化進行メカニズムの推察が出来ると期待される。

顕微FT-IR測定(ATR法)では、70 h暴露したサンプルの断面を切り出し、50 μm角の測定範囲ごとに中心から最表面に向かって連続的に測定を行った(Figure7(a))。測定したスペクトルのフィッティング結果と文献³⁾における帰属を踏まえ、それぞれ以下の吸収ピークと帰属した。低波数側から、HSの結晶構造内で水素結合したウレタンのカルボニル(1691 cm⁻¹)、HSの無秩序な構造内で水素結合したウレタンのカルボニル(1706 cm⁻¹)、HSと水素結合したカーボネートのカルボニル(1721 cm⁻¹)、フリーウレタンのカルボニル(1727 cm⁻¹)、SS間で相互作用したカーボネートのカルボニル(1738 cm⁻¹)、フリーカーボネートのカルボニル(1745 cm⁻¹)とした。各測定範囲の平均スペクトル(Figure7(b))は、目視では明確な差が見られなかった。

(a) 顕微FT-IR測定の模式図



(b) 測定した20スペクトル

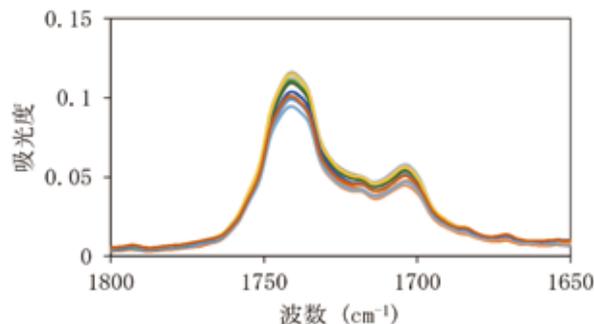
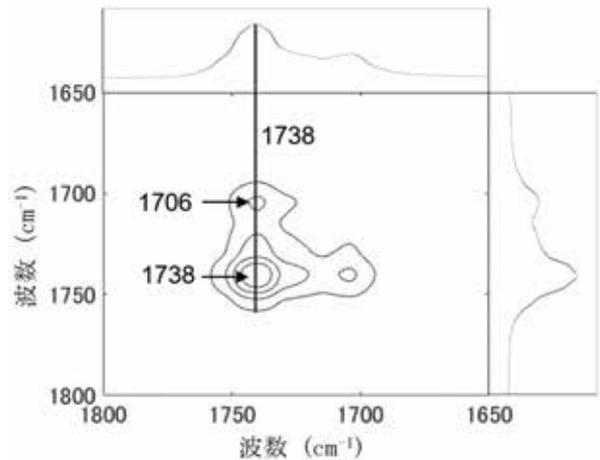


Figure7 顕微FT-IR測定(a)模式図と(b)測定したスペクトル

Figure7(b)に示したデータの二次元相関分光法により得られた同時相関スペクトルと異時相関スペクトルをFigure8に示す。同時相関スペクトルでは、対角線上に現れる自己相関ピークが大きいほど、外部からの摂動(今回は含水油下での加熱)に対する強度変化が大きいことを示す^{4,5)}。Figure8(a)では、1738 cm⁻¹の正の自己相関ピーク強度が強く現れていることから、含水油下での加熱により最表面ほどSS間の相互作用が弱くなっているものと考えられる。一方、1691 cm⁻¹から1727 cm⁻¹のウレタンのカルボニルに由来する自己相関ピークは相対的に強度が弱いことから、ウレタン基よりもカーボネート基の状態が大きく変化している。非対角線上に現れる交差相関ピーク(1706 cm⁻¹と1738 cm⁻¹の正の交差相関ピーク)は、加えた摂動に対して、よく似た変化をしていることを示す。従って、カーボネート基の状態変化の方が程度は大きいものの、ウレタンのカルボニル基の水素結合状態も変化していると考えられる。

(a) 同時相関スペクトル



(b) 異時相関スペクトル

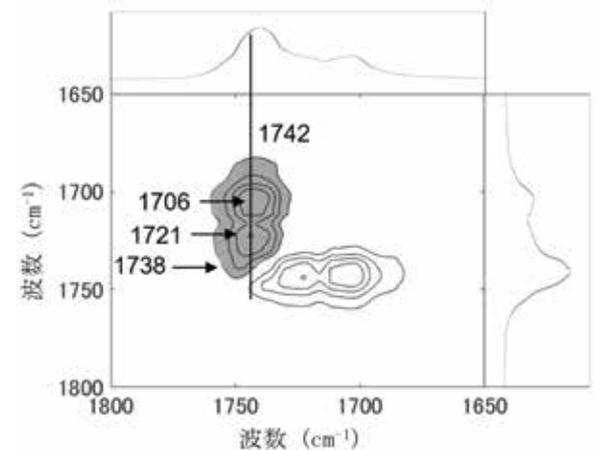


Figure8 二次元相関スペクトル

(a)同時相関、(b)異時相関

:白とグレーの等高線は、それぞれ正と負の相関を表す

Figure8 (b)の異時相関スペクトルでは、スペクトル強度間の位相差、すなわち変化のずれを表す。横軸の 1742 cm^{-1} と縦軸の 1706 cm^{-1} 、 1721 cm^{-1} 、 1738 cm^{-1} の交差相関ピークが現れている。交差相関ピークの強度と負の相関を示していることを考慮すると、 $1706\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1721\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1738\text{ cm}^{-1} \rightarrow 1742\text{ cm}^{-1}$ の順にスペクトル強度の変化が起きていることを示す。従って、各ピークの帰属より、HSの無秩序な構造内のウレタンの水素結合と、HSとカーボネートの水素結合が初めに減少し、続いて、SS間の相互作用の減少、更に、フリーカーボネートのカルボニルの加水分解が生じていると考えられる。

以上の結果は、含水油下でPC系TPUに侵入した水分子により起因するものと考えられ、前項で判明した分子量低下に至る前に、カーボネート基やウレタン基の相互作用が弱められ、TPUの状態が変化していると考えられる。また、この現象は、同じくHSと相互作用するエステル基をSSに有するPCL系TPUにも同様に生じると考えている。

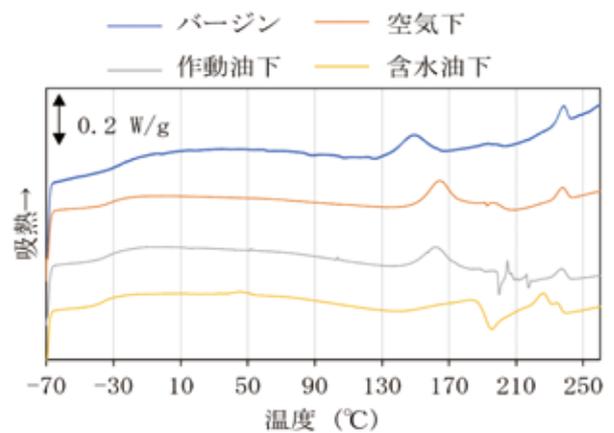
5. 高次構造（結晶構造）解析

5-1) 示差走査熱量測定 (DSC) による解析

ここまでの検討で、TPUの加熱暴露後の物性変化は、材料中に侵入した水分子により各相互作用が弱められ、かつSSの加水分解によって分子鎖が切断されることで生じる可能性が高いことが確認出来た。また、これらの変化が、HS自体や、マイクロ相分離によって形成された高次構造に影響を及ぼさないとは考えにくい。そこで次に、加熱暴露前後でのPC系TPU、及びPCL系TPUの結晶構造変化を分析するため、DSCによる測定を行った。

Figure9 (a)はPC系TPU、Figure9 (b)はPCL系TPUの各暴露条件によるDSC曲線の比較である。Figure9 (a)において、PC系TPUのバージン品では、結晶化したHSの融解に起因する T_m が $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ および $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークとして観測された。これに対し、暴露後ではそれぞれのピークは変化した。特に含水油下品では $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークが大きく高温側へシフトするように変化し、 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークはわずかに低温側へシフトした。また、含水油下品では、バージン品には観測されなかったSSの結晶融解に起因するピークが $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近にわずかに観測された。これは、PC系TPUのHSの結晶構造が熱や各条件の暴露によって変化し、特に含水油下では添加された水分の影響でその構造変化が大きくなったと推測される。また、含水油下品でのみ $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近にSS結晶融解ピークが観察されたことは、含水油中に添加された水分によりSSの加水分解が促進され、分子鎖の切断が進ん

(a) PC系TPU



(b) PCL系TPU

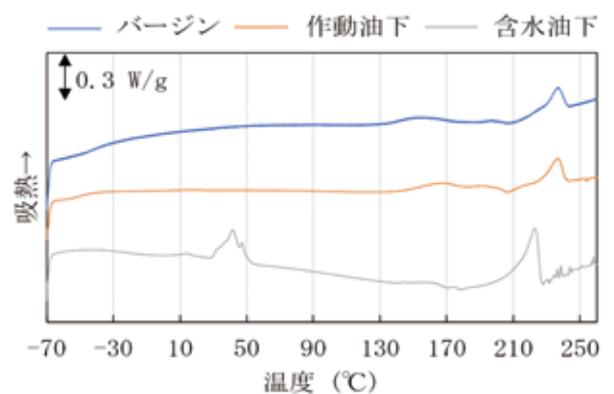


Figure9 加熱暴露前後での各TPUのDSC曲線
(a) PC系TPU、(b) PCL系TPU

だために、SSの運動性が向上し結晶化したと推測される。

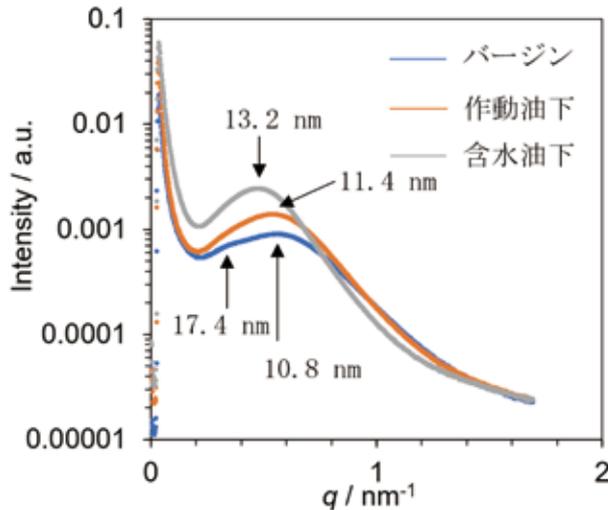
Figure9 (b)から、PCL系TPUのバージン品はPC系TPUとほぼ同様の温度帯に吸熱ピークが観測された。これに対し、暴露後品の、特に含水油下品では $130\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークがほぼ消失しており、 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークは低温側へシフトした。また、SSの結晶融解に起因する $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近のピークはバージン品には観測されなかったが、含水油下品では非常に顕著に観測された。これは、PCL系TPUはPC系TPUと比較して、SSの加水分解による分子鎖の切断が、特に含水油下ではよく生じたため、SSの運動性がより向上し、結晶構造変化がより顕著に生じたものと考えられる。

5-2) 小角X線散乱 (SAXS) による解析

HSドメインの結晶構造や相分離構造の変化についてより詳細に知るため、PC系TPUについてSAXS測定を行った。

Figure10(a)に示すSAXS測定では、暴露条件ごとに異なるプロファイルが得られた。ドメイン間距離 d は、 $d=2\pi/q$ か

(a) SAXSプロファイル



(b) $I(q)q^2$ vs q プロット

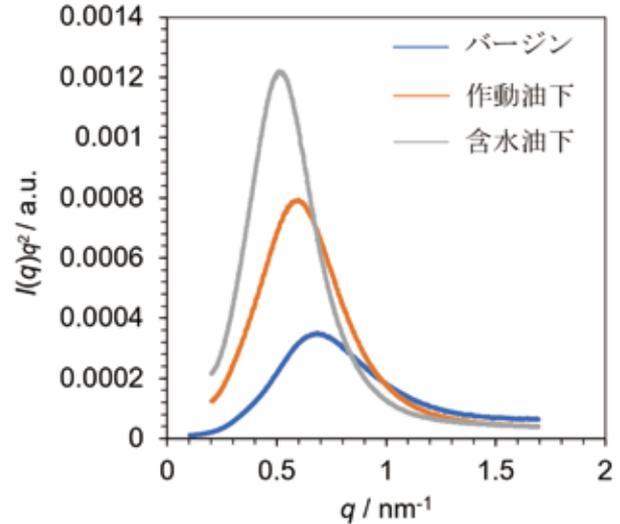


Figure10 加熱暴露前後でのPC系TPUの(a) SAXSプロファイル、(b) SAXSプロファイルから求めた $I(q)q^2$ vs q グラフ
：図中の数字はドメイン間隔を記載

つ、散乱ベクトル $q=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ より計算出来、バージン品では10.8 nmと17.4 nm、作動油下品では11.4 nm、含水油下品では13.2 nmであった。バージン品は、偏光顕微鏡観察により球晶が観察されたことから、球晶内部の結晶性のHSドメインのドメイン間距離が17.4 nm、球晶外のマトリクス内における結晶性のHSドメインのドメイン間距離が10.8 nmであると考えられる⁶⁾。作動油下品では、球晶が消失しており、それに対応して、SAXSプロファイルでも1つのピークのみが観察された。含水油下品は、球晶が観察されるものの、SAXSプロファイルは1つのピークのみ観察された。また、バージン品や作動油下品と比べると、含水油下品は大きくピークシフトしており、マイクロ凝集構造が変化していることが分かった。そこで、散乱強度から相分離の傾向を観察するため、散乱強度の積分値、インバリエント $Q(Q\propto\int_0^\infty I(q)q^2dq$ 、ここでは積分範囲を $0.2\leqq\leqq 1.7\text{ nm}^{-1}$ とした)を計算した。インバリエント Q はFigure10 (b)に示す曲線の面積に比例し、その面積は、バージン品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなった。ドメインの電子密度差が大きいほど散乱強度が大きくなることから、この順に相分離の傾向が強くなっていることが分かった。

6. TPUの劣化機構

以上のような解析から、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構は次のように考えられる。

TPUの劣化は、ポリマー鎖に含まれるHSやSS自体の化学構造と、それらがマイクロ相分離し物理架橋を形成した高次構

造の影響が複雑に絡み合って生じる。まず化学構造変化については、水分子と熱を主原因として、分子間相互作用の弱まりや加水分解によるポリマー分子の切断が生じることで発生する。このときの水分子は、メンテナンスが行き届かず劣化した作動油や、外気からの吸着などによってTPU内へ浸透、拡散される。TPUの基本骨格であるウレタン結合や、原料のポリオール成分に由来するカーボネート結合、エステル結合の間には、水素結合などの分子間相互作用が働くが、水分子が浸入することでこれが切断され、更にポリマー鎖中に侵入、拡散した水分子は、主にSSを加水分解し、ポリマー分子を切断することで、TPUを低分子量化すると考えられる。高次構造(結晶構造)の変化は、上記の加水分解による化学結合の切断により分子の運動性が向上し、相分離の進行や結晶の構造変化が起きることによって発生する。この際、HSのサイズは大きくなり、HSとSSの相分離は更に進行、HSの結晶構造自体も変化する。そして、このような化学構造、高次構造の変化は、ポリマー間のネットワークを切断し、応力伝達効率の低下を招き、物性の低下に繋がると考えられる。

なお、このような化学構造、高次構造の変化はただちにパッキンとしての機能不全を引き起こすものではないが、これが進行することで最終的に漏洩を引き起こし劣化に至ると考えられる。Figure11に、本章で述べた化学構造と高次構造の材料内部の変化を、模式図として示す。

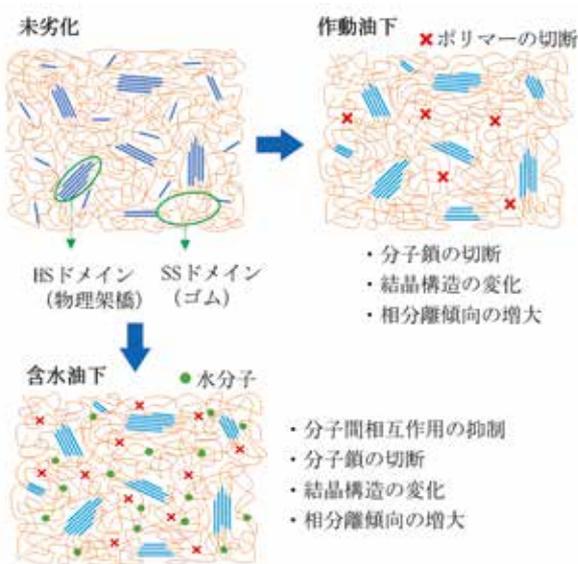


Figure11 TPUの劣化に至る構造変化の模式図

7. おわりに

本報では、油圧シリンダ用パッキン使用環境下でのTPU劣化機構の解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) パッキンの使用環境を模擬した加熱暴露試験により、PCL系TPUはPC系TPUと比較し、引張強度が大きく変化することが分かった。また、両材料とも空気下や作動油下と比較して、劣化した作動油を想定した含水油下での引張強度の変化が非常に大きくなっていった。
- (2) GPCでの測定により、含水油下での加熱においてPCL系TPUはPC系TPUと比較して大きく低分子量化することが分かった。また、モデルHSは、含水油下での加熱後も分子量が小さくなることはなかったが、モデルSSであるPCL系ポリオールは大きく低分子量化し、加水分解による分子鎖切断が生じている可能性が高いことが分かった。一方で、PC系ポリオールではこのような傾向は明確に観察されなかった。
- (3) PC系TPUの顕微FT-IRによる二次元相関解析から、含水油下での加熱によるHSのウレタン基とSSのカーボネート結合由来のカルボニル基の水素結合状態の変化を解析したところ、同時相関スペクトルの自己相関ピークよりSS間での相互作用が弱くなっていることが分かった。また、異時相関スペクトルの交差相関ピークから、初めにHSの無秩序な構造内のウレタンの水素結合と、HSとカーボネートの水素結合が減少し、続いて、SS間の相互作用の減少、更に、フリーカーボネートのカルボニルの加水分解が生じていると考えられた。この現象は、エ

ステル基をSSに有するPCL系TPUにも同様に生じると考えている。

- (4) DSC測定により、PC系TPU、及びPCL系TPUともに結晶化したHSの融解に起因する T_m のピークが観測された。これに対し、特に含水油下品ではこの吸熱ピークが大きく変化した。また、含水油下品のみにおいて、バージン品には観測されなかったSSの結晶融解ピークが観察され、その大きさはPCL系TPUの方が顕著であった。
- (5) PC系TPUのSAXS測定では、バージン品、作動油下品、含水油下品それぞれのドメイン間距離 d を求めることが出来た。また、そのピークシフトから、それぞれのミクロ凝集構造が変化していることが分かった。インヴァリant Q を計算すると、バージン品、作動油下品、含水油下品の順に大きくなることから、この順に相分離の傾向が強くなっていることが分かった。
- (6) 以上のような解析から、油圧シリンダ用パッキンの使用環境下でのTPUの劣化機構は、ポリマー鎖に含まれるHSやSS自体の化学構造と、それらがミクロ相分離物理架橋を形成した高次構造の影響が複雑に絡み合って生じることが分かった。化学構造変化については、水分子と熱を主要原因として、分子間相互作用の弱まりや加水分解によるポリマー分子の切断が生じる。高次構造の変化は、上記の化学結合の切断により分子の運動性が向上し、相分離の進行や結晶の構造変化が起きることで発生する。そして、このような化学構造、高次構造の変化は、ポリマー間のネットワークを切断し、応力伝達効率の低下を招くことで、物性の低下や、その後のパッキンとしての劣化に繋がると考えられる。

8. 参考文献

- 1) 古川睦久：日本ゴム協会誌, 83, 277 (2010)
- 2) S. Yamane, R. Watanabe, S. Ata, J. Mizukado, H. Shinzawa, *Vib. Spectrosc.*, 108, 103062 (2020)
- 3) A. Niemczyk, A. Piegat, Á. S. Olalla, M. Fray, *Eur. Polym. J.*, 93, 182 (2017)
- 4) 河辺雅義, 二村和典, 森田成昭, 尾崎幸洋, 日本接着学会誌, 47, 421 (2011)
- 5) 渡邊亮太, 新澤英之, *ぶんせき*, 1, 9 (2020)
- 6) Y. Yanagihara, A. Suenagam, H. Kondo, H. Saito, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 55, 1585 (2017)



西 亮輔
技術総合研究所



伊藤 祥太郎
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
有機材料診断グループ



山下 純一
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム



山根 祥吾
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価グループ



久光 健太
高機能樹脂・製品本部
素材・フィルムグループ
商品開発チーム



古賀 舞都
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
化学材料評価グループ
(現所属)
国立研究開発法人 / 農業・食品産業
技術総合研究機構 / 生物機能利用研究部門
絹糸昆虫高度利用研究領域 / 新素材開発グループ



上田 彰
H&S事業本部
商品開発部
エラストマー開発チーム



青柳 将
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
有機材料診断グループ
研究グループ長



水門 潤治
国立研究開発法人
産業技術総合研究所
機能化学研究部門
副研究部門長