

合成ゴムの新しい劣化解析手法の試み
—SBR,EPDMのウェザリングの表面、断面、バルク解析—

大石不二夫・西本右子・永井靖隆・永田浩之

1.緒言

これまで屋外で用いられてきたゴムの多くは、光を吸収するカーボンブラックを含む黒色配合のため、耐候性に優れているといわれ、耐候性に関する研究はあまり重要視されなかった。そのため、引張強度、伸び、硬度などの実用物性の評価に主眼がおかれてきた。近年、用途の多様化に伴い着色製品用の明色配合の要求が強まってきたが、カーボンブラックを使用できないため、耐候性が問題となってきた。そのため、実用物性の評価にとどまらず、ウェザリング現象を分子レベルで解明するための本格的な劣化解析の要求が高まってきた。しかし、合成ゴムは、架橋ポリマーであるため溶媒にはほとんど溶解せず、試験片調製も困難であるため、既存の分析機器による解析が限られている。さらに、通常10種類以上の充てん剤を含むことから、劣化の解明が困難となっている。これらのことを背景に、最近、大石らにより合成ゴムのウェザリングに関して共同研究が実施されている¹⁾。本研究は、それを発展させたものである。

本研究では、合成ゴムの複雑なウェザリング現象を表面、断面、バルクと多面的に解析することによって、合成ゴムのウェザリングの解析を深度化することを目標とした。その第一段階として、モデルサンプルとして、合成ゴムの中から使用頻度が最も高い、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)を選び、公式の屋外暴露場である銚子、宮古島で標準的な条件で屋外暴露を行った試料を用い、相関光音響分光法(相関PAS法)による表面解析法、SAICASを用いた断面解析法(SAICAS法)、熱機械分析(TMA)や熱重量分析とFT-IRを組み合わせたバルク解析法を試みた。第二段階として、これらの新しい手法と既存の手法(ビデオマイクロスコープ、FT-IR、顕微FT-IR、膨潤網目密度)を補完的に用いて、分子構造との関連性等を検討した。第三段階としてエチレン-プロピレン-ジエンゴム(EPDM)のウェザリングの解析への適用を試み、新しい解析法の有用性を確かめた。

2.実験方法

2.1試料

明色配合で成形したSBRを銚子・宮古島において、標準条件で暴露した。加えて、安定剤として紫外線吸収剤添加・酸化防止剤添加・無添加の明色配合で成形したEPDMの試料を宮古島において標準条件で暴露した。

2.2新しい解析手法

(1) 表面解析法として、試料の色や形状による制限が少ない相関光音響分光法(相関PAS法)。

(2) 断面解析法として、塗膜の接着強度、せん断強度の新しい測定装置(SAICAS)を応用して、試料の厚さ方向の力学物性を追跡するSAICAS法。

(3) バルク解析法として、(3-1)粘弾性特性の温度依存性が測定でき、圧縮、引張り、曲げ等の各種測定モードで測定できる熱機械分析(TMA)。(3-2)熱分解過程の初期の重量減少に着目し、TGとFT-IRを組み合わせた評価。

2.3補完的解析法 ビデオマイクロスコープ、FT-IR、顕微FT-IR、膨潤網目密度測定。

3.結果と考察

3.1 SBRのウェザリングの解析への新しい解析手法の試み

◇相関光音響法（相関PAS法）を用いた表面解析法

表面近傍の変化を鋭敏にとらえる手法であることを利用して劣化試料の解析を試みた。その結果、最大ピークが現れるまでの時間 (τ_0), 最大ピークが半減するまでの時間である緩和時間 (τ_r) が共に暴露試料では増加した。このことから、架橋密度が増加し、熱が拡散しやすくなっていると考えた。

◇SAICASを用いた断面解析法

最近、当研究室でプラスチックの劣化解析へ応用し、有効性が確かめられている²⁾。しかし、ゴムへの適用が困難であった。そこでダイヤモンド刃を用い、試験片を刃幅より細くし、定荷重測定に改良するなどの工夫により、ゴム試料の測定が可能となった。暴露試料では、深さ約30 μm までは、切削抵抗と深さの関係は直線だが、それ以降の深さでは、ジグザグ状を呈し、未暴露との明らかな差異がみられた。そこで深さ30 μm までの比切削抵抗（切削抵抗/深さ/切削幅）を用いた解析を行った。比切削抵抗の結果をFig.1に示す。この結果は、刃で試料を切削していることから、切削深さの弾性率が影響すると推察した。

◇熱機械分析（TMA）による粘弾性特性

表面観察の結果、表面にき裂が生じていた。表面が損傷した試料では、引張り方向の測定は困難である。圧縮方向の振動荷重を用いたTMA測定を試みた。その結果、弾性率は暴露に伴い単調に増加していた（Fig.2）。弾性率の増加は、主鎖の架橋と切断が繰り返されることにより、架橋が多くなったためと推察する。

◇熱重量分析とFT-IRを組み合わせた評価

今回用いた試料では、従来劣化の指標として用いられている50%重量減少温度では明瞭な差が見られないが、分解温度以前の初期の重量減少に着目し、検討を行った結果、FT-IRにより6ヶ月暴露試料では架橋反応が起き、18ヶ月暴露試料では、低分子化合物が生成していることが推測された。また、熱分解過程の初期の重量減少の小沢法による速度論解析や発生ガス分析により、銑子と宮古島の暴露地の劣化生成物の差が推測された。分子量分布等により裏付けることは、試料の特性上行うことはできなかった。

3.2 新しい解析手法と既存の解析手法を用いてのSBRの分子構造との関連性の検討

◇相関光音響分光法（相関PAS法）による表面解析法

相関PAS法の変化が、架橋度と関係があると考え、架橋度を変えた試料を測定したが、

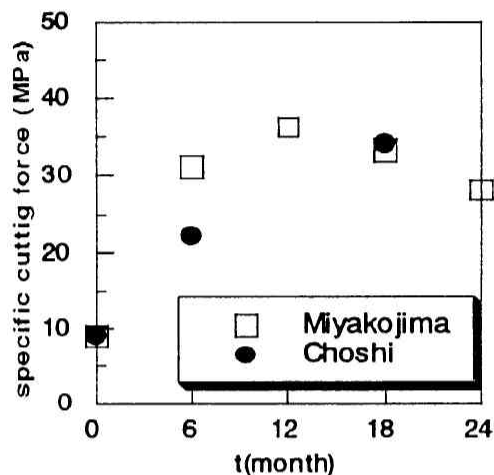


Fig.1 Changes in specific cutting force with outdoor exposure period.

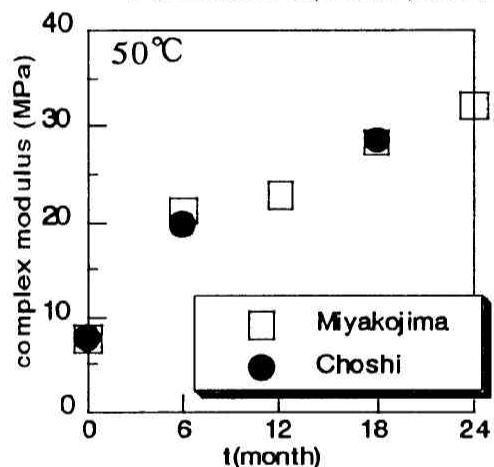


Fig.2 Changes in complex modulus with outdoor exposure period.

架橋度を変えられる幅が狭いため、変化が見られなかった。しかし、表面のき裂は架橋タイプのき裂であることから、ごく表面の架橋度の変化を反映していることが示唆された。

◇SAICASを用いた断面解析法

弾性率が影響すると考えられたことから、網目密度測定との比較を行ったが、相関は得られなかった。劣化の進行に伴い、深さ約30 μm を境に比切削抵抗が変化していることから、他の分析手法による測定結果も深さ約30 μm で変化しているものと考え、表面から約30 μm まで削りだし、FT-IR測定を行い1720 cm^{-1} 付近のC=Oの変化との比較を行った。その結果をFig.3に示す。比切削抵抗と赤外吸収強度比がほぼ一致していることから、比切削抵抗は、酸化劣化を反映していることが示唆された。深さ30 μm 付近で深さ方向の劣化に変化が生じていることを確認するために、顕微FT-IRにより深さ方向の測定を行った(Fig.4)。その結果、宮古島暴露試料では、12ヶ月暴露境に深さ25-50 μm 以降1720 cm^{-1} 付近のC=Oの吸収強度比が減少していることから、SAICASを用いた断面解析法により求めた比切削抵抗は、酸化劣化を反映していることが明らかとなった。

◇熱機械分析(TMA)による粘弾性特性

弾性率の増加は、主鎖の架橋と切断が繰り返されるにより、架橋が多くなったためと考え、網目密度との相関をとった。その結果をFig.5に示す。銚子暴露試料、宮古島暴露試料共に直線関係になっていることが分かった。このことから弾性率の増加した原因は架橋密度の増加と分かった。このことは同時に求めた損失エネルギーの結果からいえ、線形領域のゴムの弾性理論も満足する。

3.3 新しい解析手法を適用したEPDMのウェザリング解析

◇相関光音響法(相関PAS法)による表面解析

酸化防止剤を添加試料は、暴露6ヶ月試料の τ_r がOriginal試料に近いスペクトルの形状をしていることから、安定剤の効果が示された。暴露18ヶ月以降、安定剤添加試料と無添加試料ではスペクトルの差がないことから、暴露18ヶ月以降は安定剤の効果がほとんどないことが明らかとなった。

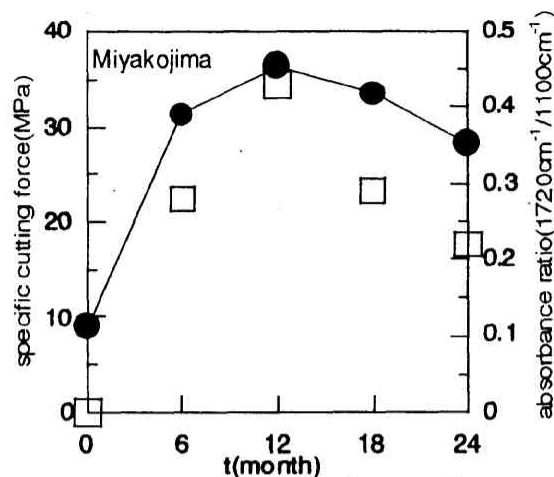


Fig.3 Changes in specific cutting force and absorbance ratio (DR) with outdoor exposure period.

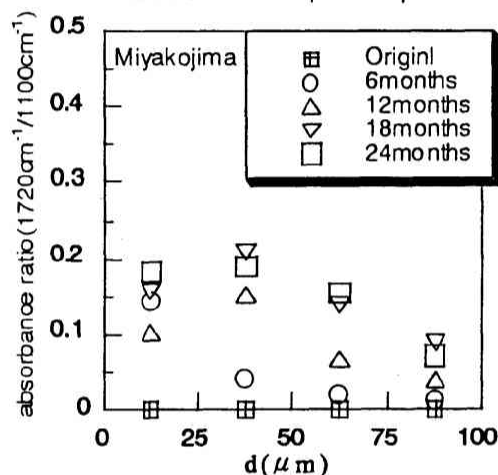


Fig.4 Changes in absorbance ratio with depth range.

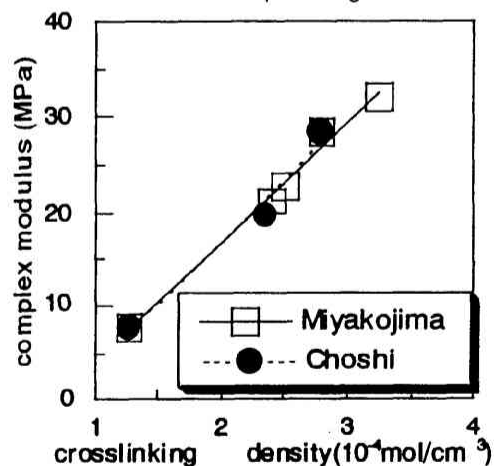


Fig.5 Relationships between complex modulus and crosslinking density

◇SAICASを応用した断面解析法

安定剤の有無に関わらず、劣化深さは75-100 μm 程度であり、劣化は連続的に内部に進行していることが明らかとなった。このことは、顕微FT-IR測定結果からも裏付けられた。

◇熱機械分析（TMA）を用いたバルク解析法

弾性率が暴露期間と共に単調に増加していたことから、架橋密度は暴露期間と共に単調に増加していることが分かった。安定剤を添加した試料では、暴露6ヶ月試料では、無添加試料に比べ弾性率の増加は少ないことから、暴露初期では安定剤の効果により、劣化が遅れていることが明らかとなった。暴露12ヶ月以降は安定剤の効果はないと分かった。

全ての測定で暴露12ヶ月を境に、安定剤添加試料と無添加試料の測定結果が変わらないことから、暴露12ヶ月を境に安定剤の効果がなくなることが明らかとなった。

4.結論

合成ゴムのウェザリングの新しい解析手法の試みとして、第一段階、第二段階、第三段階と研究を進めた結果以下のことが明らかとなった。

（1）相関光音響分光法（相関PAS法）による表面解析法

τ_f の変化が架橋度の変化と明瞭な相関は得られなかったが、表面観察により架橋型のき裂がみられたことより、劣化による架橋、切断が影響していることを示唆した。また、表面が劣化により変状しFT-IR（ATR）等で測定できない試料についても、表面近傍の測定が可能である。

（2）SAICASを用いた断面解析法

測定条件の工夫により合成ゴム試料の測定が可能となり、切削力から求める「比切削抵抗」を劣化解析の新しい指標として用いることができる。

（3）熱分析を用いたバルク解析法

（3-1）表面がき裂等により変状し、引張り方向の測定が困難となった試料に対して、圧縮方向の振動荷重を用い、試料形状をプローブ径と同じにする等の工夫により、測定を可能にした。また複素弾性率の変化は、網目密度と相関づけられ、ゴム弾性理論を満足する結果が得られた。

（3-2）TGの初期の重量減少に着目し、FT-IR, TG/IR, 小沢法による速度論解析等を行った結果、暴露期間に対応した分子の架橋と切断が示唆された。また暴露地の劣化生成物の差異が推察された。

以上、本研究により、相関光音響法（相関PAS法）による表面解析法、SAICASを用いた断面解析法、熱機械分析（TMA）による粘弾性特性やTGとFT-IRを組み合わせた評価によるバルク解析法を、新しい劣化解析手法として提案できた。これらの解析法を中心に、既存の解析法を補完的に用いることで、合成ゴムのウェザリングの解析が深度化できる。

文献

- 1) 日本ゴム協会「環境劣化研究分科会」編, エラストマーの耐候（光）性, 武蔵野クリエイト（1994）
- 2) 斉藤弘康、大石不二夫、永井靖隆、武井尊也, 高分子学会 高分子の崩壊と安定化研究討論会講演要旨集, p.3（1994）

口頭発表

1. 合成ゴムのウェザリングによる特性評価－熱分析の応用－ 高分子学会春の年次大会 1995年5月
2. 合成ゴムの劣化解析手法の試み 高分子学会 高分子の崩壊と安定化討論会 1995年12月
3. 合成ゴムの劣化解析手法の試み 高分子学会 修士・博士論文発表会 1996年3月（予定）