

長岡技術科学大学大学院 工学研究科
博士後期課程 博士論文

ゴム製品の使用環境を想定した
ジエン系加硫ゴムのオゾン劣化に関する研究

2017年 材料工学専攻
筆者：岩瀬 由佳
指導教官：河原 成元

—目次—

頁

第1章 緒論

1.1 本研究の背景	1
1.2 環境中に存在するオゾンの発生原因	2
1.3 ゴム材料のオゾン劣化	8
1.4 オゾン劣化防止剤	12
1.5 ゴム製品のオゾン劣化トラブル	15
1.6 オゾン劣化への温湿度の影響に関する知見と問題点	
1.6.1 温度の影響	17
1.6.2 湿度の影響	17
1.7 本研究の目的	18
第1章の参考文献	21

第2章 低温下におけるワックス添加加硫ゴムのオゾン劣化メカニズムの解明

2.1 緒言	26
2.2 実験	
2.2.1 試料	30
2.2.2 ワックス皮膜の形成及びオゾン暴露	32
2.2.3 ゴム及びワックスの熱収縮率測定	32
2.2.4 ワックス単体の DMA 測定及び3点曲げ試験	33
2.3 結果と考察	
2.3.1 橋梁用ゴム支承に用いられる NR のオゾン劣化挙動	34
2.3.2 ワックス添加加硫イソプレンゴムのオゾン劣化挙動	35
2.3.3 ワックス皮膜の観察と定量	37
2.3.4 ゴム及びワックスの熱収縮率とオゾン劣化の関係	41
2.3.5 低温下におけるワックス皮膜の柔軟性	43
2.4 第2章の要約	48
2.5 付録	

2.5.1	−30℃におけるゴムの耐オゾン性とワックス皮膜厚さの関係	49
2.5.2	実環境の気温変化をトレースしたオゾン暴露試験によるゴムの劣化挙動	50
	第2章の参考文献	52

第3章 加硫ゴム表面にブリード・固着化させたワックスのオゾン遮断効果

3.1	緒言	54
3.2	実験	
3.2.1	試料の調製と FTIR (フーリエ変換赤外分光測定) によるゴムのオゾン劣化の確認	56
3.2.2	オゾン暴露	57
3.2.3	SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) による分子量, DSC (示差走査熱量測定) による結晶化度, 密度測定	57
3.2.4	DMA (動的粘弾性測定) による貯蔵弾性率, 損失正接, ガラス転移点測定	57
3.2.5	SEM (走査電子顕微鏡) 及び LM (レーザ顕微鏡) によるワックス皮膜の観察	58
3.3	結果と考察	
3.3.1	ワックスの物理的性状	59
3.3.2	加硫ゴムのゴム弾性及びオゾン劣化の温度依存性	60
3.3.3	ブリードにより形成した SW 皮膜のオゾン遮断効果	62
3.3.4	ブリードにより形成した PW 及び McW 皮膜のオゾン遮断効果	66
3.4	第3章の要約	71
	第3章の参考文献	72

第4章 加硫ゴムに添加したアミン系老化防止剤のオゾン劣化防止効果

4.1	緒言	74
4.2	実験	

4.2.1	試料の調製	75
4.2.2	加硫ゴムの DMA (動的粘弾性) 測定	76
4.2.3	オゾン暴露	76
4.2.4	FTIR (フーリエ変換赤外分光測定) 及び白色綿棒によるゴム表面析出物の確認	76
4.3	結果と考察	
4.3.1	加硫ゴムのゴム弾性の温度依存性, 及びブランクゴムのオゾン劣化挙動	78
4.3.2	ワックスを含まない 6PPD 添加ゴムの静的条件におけるオゾン劣化挙動	80
4.3.3	静的条件における 6PPD 析出形態とオゾン劣化防止効果の関係	82
4.3.4	静的条件におけるワックス及び 6PPD 併用時のオゾン劣化防止効果	86
4.3.5	動的条件における 6PPD 添加ゴムのオゾン劣化挙動	88
4.4	第 4 章の要約	93
	第 4 章の参考文献	94

第 5 章 高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化機構の解明

5.1	緒言	96
5.2	実験	
5.2.1	試料の調製	98
5.2.2	オゾン暴露	98
5.2.3	FTIR (フーリエ変換赤外分光測定) 及び白色綿棒による黒粉析出量の評価	98
5.2.4	SEM (走査電子顕微鏡) 及び SPM (走査型プローブ顕微鏡) によるゴム表面及び切断面の観察	99
5.2.5	TG (熱重量) 測定による組成分析, 及び SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) による分子量測定	100
5.2.6	オゾン水暴露	101
5.3	結果と考察	

5.3.1	湿度コントロール下でオゾン暴露した加硫ゴムのオゾン劣化挙動	102
5.3.2	オゾン劣化層の形態観察及び組成分析	105
5.3.3	純ゴム配合ゴムを用いた，高湿度オゾン暴露によるゴム自体の劣化挙動の確認	108
5.3.4	オゾン水暴露による CB 配合加硫ゴムのオゾン劣化挙動	111
5.4	第 5 章の要約	115
	第 5 章の参考文献	116

第 6 章 加硫ゴム中のカーボンブラックが高湿度環境でのオゾン劣化層形成に与える影響

6.1	緒言	119
6.2	実験	
6.2.1	試料の調製	121
6.2.2	オゾン暴露	122
6.2.3	加硫ゴム及び CB 単体の水分吸着量，及び CB 表面の親水性評価	122
6.2.4	XPS (X 線光電子分光) 法による CB 表面分析	123
6.3	結果と考察	
6.3.1	高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化挙動と，CB の水分吸着量の関係	124
6.3.2	高湿度オゾン暴露による CB 表面官能基の変化	127
6.4	第 6 章の要約	132
	第 6 章の参考文献	133

第 7 章 結論

研究業績

1.	論文リスト	141
2.	学会発表 (口頭発表)	141
3.	招待講演・シンポジウム講師等	142

4. その他142

謝辞144

第1章 緒論

1.1 本研究の背景

ゴムやプラスチックなどの高分子材料は、無機材料と比較して軽量、柔軟性、易成形加工性、安価といった特性を有し、豊かで利便性の高い生活を育む上で無くてはならない、身近な生活領域や産業界の基幹材料である。特にゴムは数百%の引張ひずみを与えても破断せず、ひずみエネルギーの解放と同時に元の形状に戻り、他の材料には無いユニークなエントロピー弾性を示す。その一方で、ゴムはあらゆる環境因子により他材料に見られない速度で経年劣化する欠点を有している。中でもオゾンは加硫ゴム特有の主鎖中の二重結合を直接攻撃し、極めて短時間でゴム表面にクラックを発生・成長させ製品トラブルを誘引、最悪の場合、死亡事故を引き起こす劣化因子であることが知られている¹⁻⁵⁾。オゾンクラック発生を防止するため、特に主鎖に二重結合を有するジエン系ゴム中には必然的にオゾン劣化防止剤が添加され耐オゾン性の向上が図られると同時に、ISO 1431 “Rubber, vulcanized or thermoplastic - Resistance to ozone cracking” 準拠の耐オゾン性評価試験が実施され、安全が証明された製品のみが市場へと流通している。しかしながら、製品使用中にゴムにオゾンクラックが発生するトラブルは後を絶たない。オゾンクラックが発生した製品の使用環境を調査すると、低温環境や高温高湿度環境など、ISO 1431 推奨のオゾン暴露条件、温度 40°C、湿度 65%RH 未満とかけ離れた環境で使用されていたことが判明、温湿度がオゾン劣化挙動に著しく影響を与えたと予想された。

ゴムのオゾン劣化に関する研究は 1940 年から 1960 年代にかけて精力的に実施され、ゴムのオゾン劣化挙動や劣化機構、劣化対策について多数報告されてきたが⁶⁻¹⁶⁾、いずれの報告も ISO 1431 準拠の温度 40°C、湿度 65%RH 未満の低湿度環境下で実施されたものがほとんどであり、特に低温下や高湿度下におけるゴムのオゾン劣化メカニズムは明らかにされていない。

本研究では、製品使用環境下で生じるゴムのオゾン劣化トラブルを防止し長寿命化を実現するため、研究対象としてゴム分子主鎖に二重結合を多数有するイソプレンゴムを選定し、ISO 1431 のオゾン暴露条件から逸脱する低温下及び高湿度下で生じるゴムのオゾン劣化メカニズムを解明することを目的としている。

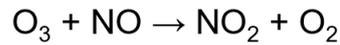
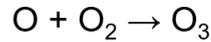
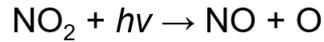
本章では、研究背景として、ゴム材料を取り巻く近年の環境中のオゾン濃度状況と、最近報告された、ゴム材料のオゾン劣化が原因とされる市場での製品トラブルについて示す。

1.2 環境中に存在するオゾンの発生原因

オゾンは 3 個の酸素原子で構成される独特な刺激臭を有する無色のガス状物質である。大気中に存在するオゾンの多くは、地上 20~50 km に存在する酸素への太陽光の作用や放電現象により発生すると考えられており¹⁷⁾、高所ほどオゾン濃度が増加し、成層圏ではオゾン濃度約 2 ppm のオゾン層として存在、地上に降り注ぐ波長 175~240 nm の紫外線を吸収することで生態系を保護する役割を担う¹⁸⁾。対して、地表付近に存在するオゾンは、成層圏から降下した自然起源のオゾンと^{19,20)}、自動車排気ガスや工場などから排出される窒素酸化物に太陽の紫外線が作用することで発生する人為起源のオゾンの双方に由来すると考えられている²¹⁾。

自然起源として地表付近で発生するオゾン、及び大気との反応式を Figure 1-1 に示す。清浄な大気下では、二酸化窒素のオゾン分解により生じた発生期の酸素が大気中の酸素と反応しオゾンへと変化するが、同時に発生した一酸化窒素とオゾンが再び反応し酸素と二酸化窒素が生成するため、オゾン濃度は大きくは増加しない。しかし、高濃度の窒素酸化物や炭化水素が存在する大気汚染下では、大気中に存在する有機物等の光酸化反応により生じたパーオキシラジカル ROO・が酸素と反応してオゾンを生成するため、オゾン濃度が増加すると考えられている。紫外線の作用により生成したオゾンやパーオキシアセチルナイトレート、過酸化物などの酸化性物質はオキシダントと称されるが、オキシダントの 80%以上はオゾンであり²²⁾、オゾン濃度はオキシダント濃度とよく一致する²³⁾。そのため、交通量の多い幹線道路沿いではオゾン濃度が上昇しやすく、モータリゼーションに伴い光化学スモッグの発生が深刻であった 1953 年から 1957 年のロサンゼルスでは、オゾン濃度 115 pphm と数時間で人体に影響を及ぼす極めて高い値が記録された¹⁷⁾。

(a) Normal condition



(b) Air pollution condition

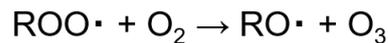
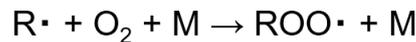
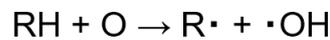
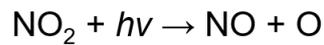


Figure 1-1 Reaction of ozone with atmosphere near the surface of the earth.

日本国内では、“光化学オキシダントは1時間値が0.06 ppm以下となるよう努める”との排出規制²⁴⁾が告示されて以降、Figure 1-2のとおり二酸化窒素や非メタン炭化水素(NMHC)の発生は減少した²⁵⁾。地球規模においても、クロロフルオロカーボン類の排出により1970年半ばから進行したオゾン層破壊は、2015年10月にオゾンホールが過去最大となったが、2016年9月には南極上空のオゾンホールが縮小傾向にあることが初めて確認された²⁶⁾。地球環境問題は沈静化したかのように思われたが、最近、光化学オキシダントに関する問題が再びクローズアップされている。例えば日本では、国内の窒素酸化物濃度が減少しているにもかかわらず、Figure 1-3のように全国で平均オゾン濃度が上昇している²⁷⁾。特に都市部のオゾン濃度はFigure 1-4のとおり上昇の一途をたどり^{25,28)}、都市から遠く離れた隠岐などの離島や山岳でも環境基準を超える値が観測されたとの報告がある^{29,30)}。また、従来の傾向と異なり、オゾン濃度の増加は年間を通して九州地域にのみ多く、一方で春期は全国的に多く³⁰⁾、この原因はアジア大陸からの大気汚染物質が偏西風に乗り日本上空へ運ばれたことが原因と考えられている³¹⁻³³⁾。将来の地上オゾン濃度はFigure 1-5に示すように、東アジア地域の経済発展に伴

い中国を中心に増加すると推測されており³⁴⁾、オゾン問題は世界規模の課題として再び大きく取りざたされている。

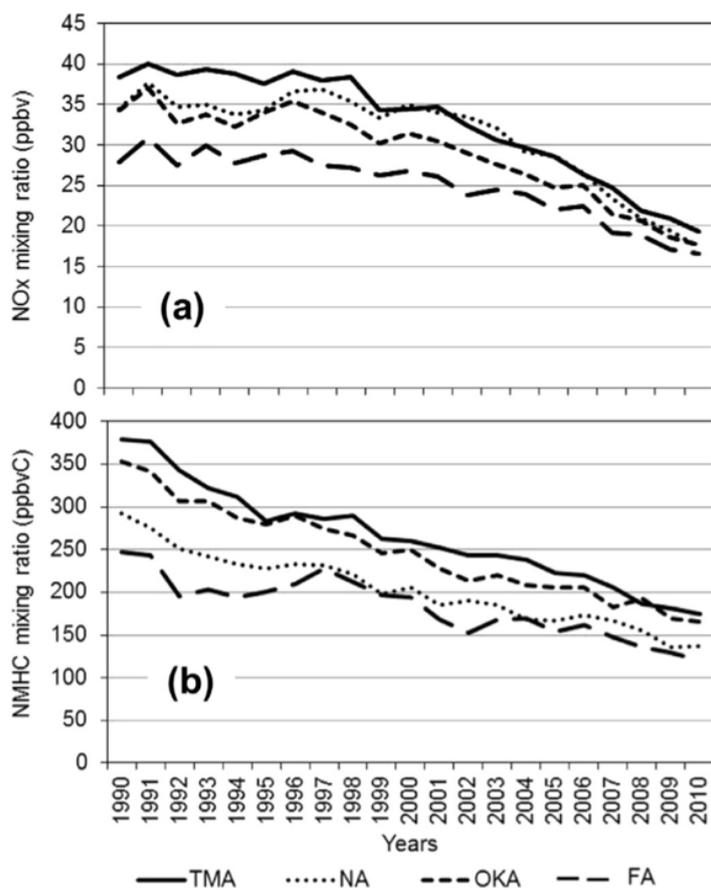


Figure 1-2 Annual average mixing ratios of (a) NO_x and (b) NMHC in each area for 1990-2010 (TMA: Tokyo, NA: Nagoya, OKA: Osaka, FA: Fukuoka)²⁵⁾.

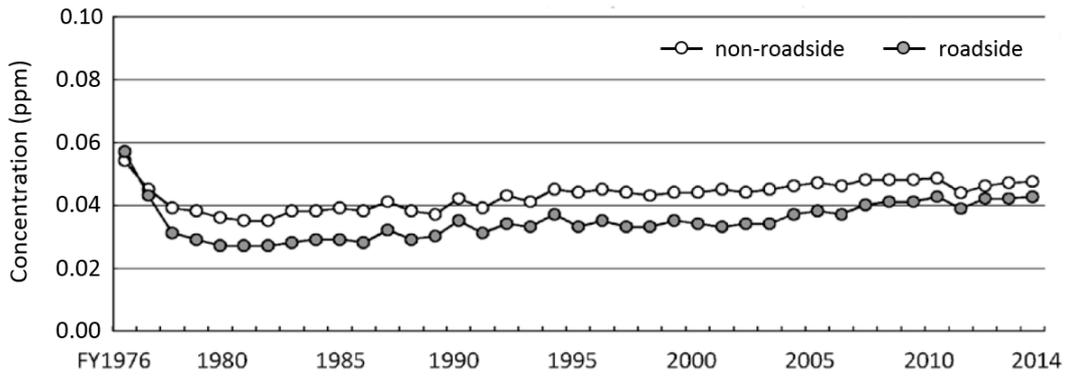


Figure 1-3 Variation of annual average concentration of O_x in Japan ²⁷⁾.

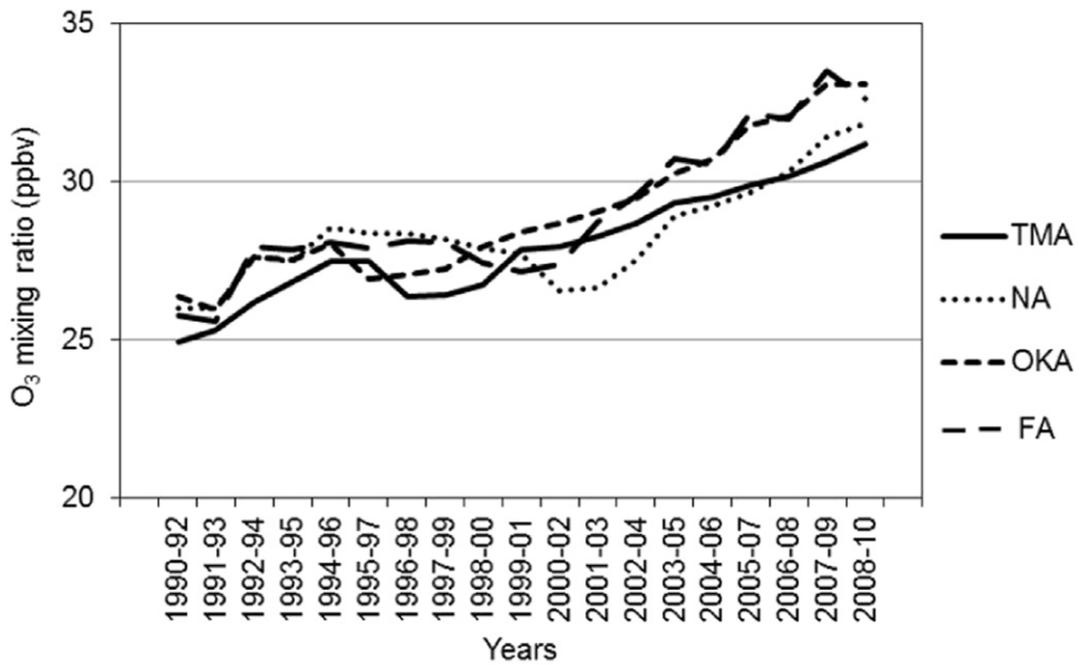


Figure 1-4 3-year moving averaged trend of 1 hour averaged mixing ratio of O₃ in the daytime (5:00-20:00) in each area (TMA: Tokyo, NA: Nagoya, OKA: Osaka, FA: Fukuoka)

²⁵⁾.

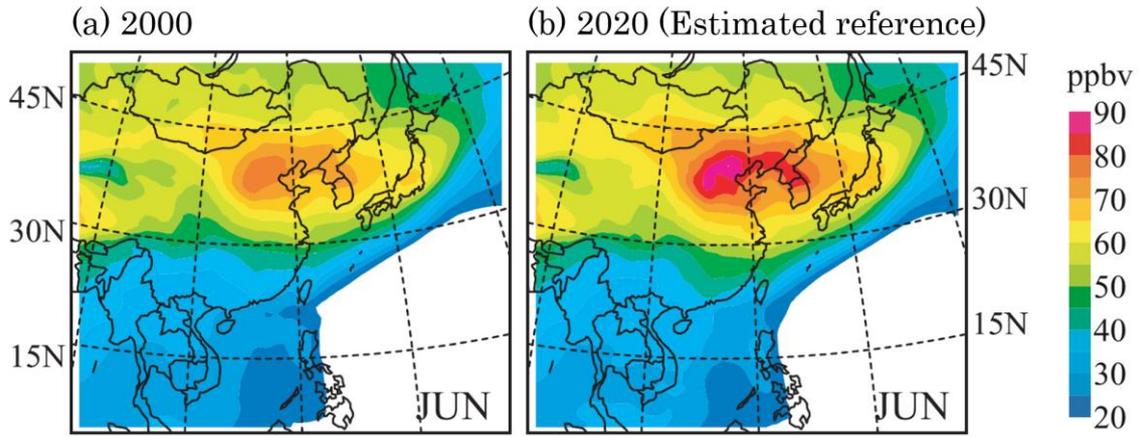


Figure 1-5 Spatial distributions of surface O_3 concentration (below 2 km) for monthly averages for June ³⁴.

一定濃度以上では猛毒であるオゾンだが^{35,36)}、非常に強い酸化力による高い脱臭、除菌、漂白効果が期待できる一方、時間の経過に伴い自己分解が進行し無毒の酸素へと変化することから、様々な工業用途に活用されている³⁷⁻⁴⁰⁾。国際オゾン協会 (International Ozone Association) が開示する、オゾンの主な用途について Table 1-1 に示すが、8%程度の高濃度では、半導体のシリコンウエハー洗浄やフォトレジスト除去、200 ppm 程度の中濃度では、病院や医薬品製造施設での殺菌や脱臭、数 ppm 程度の低濃度では、食品・畜産業、建物内の空気や水の殺菌・脱臭などが挙げられ⁴¹⁾、オゾンは我々の身近な生活の中で幅広く活用されている。

Table 1-1 Industrial application of ozone⁴⁰⁾

•Activated Sludge	•Food – USR – Fresh Cut Salad	•Plastic Extruders
•Agri-Food Web Task Force Update	•Food Preservation	•Pools and Spas
•Agriculture	•Food Processing – Meat Packing	•Pre-Oxidation
•Air Treatment	•Food Storage	•Pretreatment
•Aquaculture	•Grain Treatment	•Protein Fractionation
•Aquariums	•Green Houses	•Pulp and Paper
•Aquascapes	•Groundwater Remediation	•Restoration
•Ballast Water	•Haloacetic Acid Reduction (THAA5)	•Room Air
•Beverage	•Ice	•Scrubber Treatment
•Biotechnology	•Indoor Air Treatment	•Seafood
•BOD Reduction	•Kaolin Mining	•Semiconductor Production
•Bottled Water	•Laundry	•Shellfish Depuration
•Breweries	•Lift Station	•Soil Remediation
•Chemical Processing	•Livestock Lagoons	•Soil Treatment
•Clean in Place (CIP)	•Medical	•Suspended Soils Reduction
•COD Reduction	•Microflocculation	•Taste and Odor
•Cold Storage	•Mining – Gold	•THAA5 Reduction
•Color Reduction	•Mold	•TOC Reduction
•Cooling Towers	•Municipal	•Trihalomethane (THM) Reduction
•Cosmetics	•Municipal Case Study – DBP's	•Turbidity Reduction
•Dental	•Municipal, Small	•Ultrapure Water
•Disinfection Byproducts Reduction	•NOX Reduction	•USP Purified Water
•Drinking Water	•Nurseries	•VOC Reduction
•Electronics	•Odor Control	•Waste Water Treatment
•Dental	•Organic Reduction	•Water Damage Restoration
•Fire Restoration	•Oxidation	•Water Features
•Fish Farming	•Ozone Safety Article	•Water Reuse/Recycle
•Flotation	•Pathogen Reduction	•Water Treatment
•Flocculation	•Pharmaceutical	•Waterparks
•Flood Restoration	•Plastic Etching	•Winery

1.3 ゴム材料のオゾン劣化

代表的な汎用ゴムの分子構造を Figure 1-6 に示す。ゴムは分子主鎖に炭素二重結合を含むジエン系ゴムと含まない非ジエン系ゴムに大別され、汎用ジエン系ゴムとして天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレン-ブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR) が挙げられる。これらは高弾性、高強度、耐摩耗性といった優れた物性を示す反面、ゴム主鎖の炭素二重結合が反応性に富むため耐候性が低い。特にオゾン劣化は、オゾンがゴム表面の炭素二重結合に直接作用することで、ひずみの付与されたゴム表面に大きなクラックが発生することが知られており、ジエン系ゴムに対するオゾンの反応性は、非ジエン系ゴムであるエチレンプロピレンゴム (EPM, EPDM) と比較して NR が 7.3×10^6 倍、SBR が 1.0×10^6 倍、CR が 7.0×10^4 倍と圧倒的に高い⁴²⁾。

ジエン系ゴムのオゾン劣化機構に関する研究は 1940 年から 1960 年代にかけて精力的に実施され、分子連鎖切断説^{6,7)}や表面層形成論⁸⁻¹⁰⁾など複数の反応機構が提唱されたが、現在は Criegee により提唱された反応経路が広く受け入れられている¹¹⁾。Criegee 機構は Figure 1-7 に示すとおり、オゾンがゴム分子主鎖の炭素二重結合に付加反応することで開始されモルオゾニドを形成、モルオゾニドは不安定な構造であるため速やかにカルボニル化合物とカルボニルオキシドのフラグメントへと変化、カルボニルオキシドは共存するカルボニル化合物やカルボニルオキシドと反応しオゾニド、重合体 (ホモポリマー)、多量体 (ポリオキサン) をそれぞれ形成する。これらの反応はゴム表面でのみ進行しゴムにクラックが発生、クラックを起点にゴムの破断が生じ、製品性能の著しい低下や重大な事故を引き起こす¹⁴⁾。2005 年に発生した松下電器産業(株)製石油温風暖房機からの一酸化炭素漏洩による中毒事故も、Figure 1-8 のように NBR 製給気ホース (二次エアホース) にオゾン劣化等による孔が生じたことで不完全燃焼状態となり、発生した一酸化炭素が逆流することで死亡事故へと繋がった⁵⁾。また、オゾンクラックは応力負荷が大きな部位に集中的に発生するため、発生初期は極微小なクラックであっても、製品使用時間の経過と共にクラックが引き裂かれるようにゴムが破断することから、製品トラブルの防止にはわずかなクラック発生も見逃してはならない。

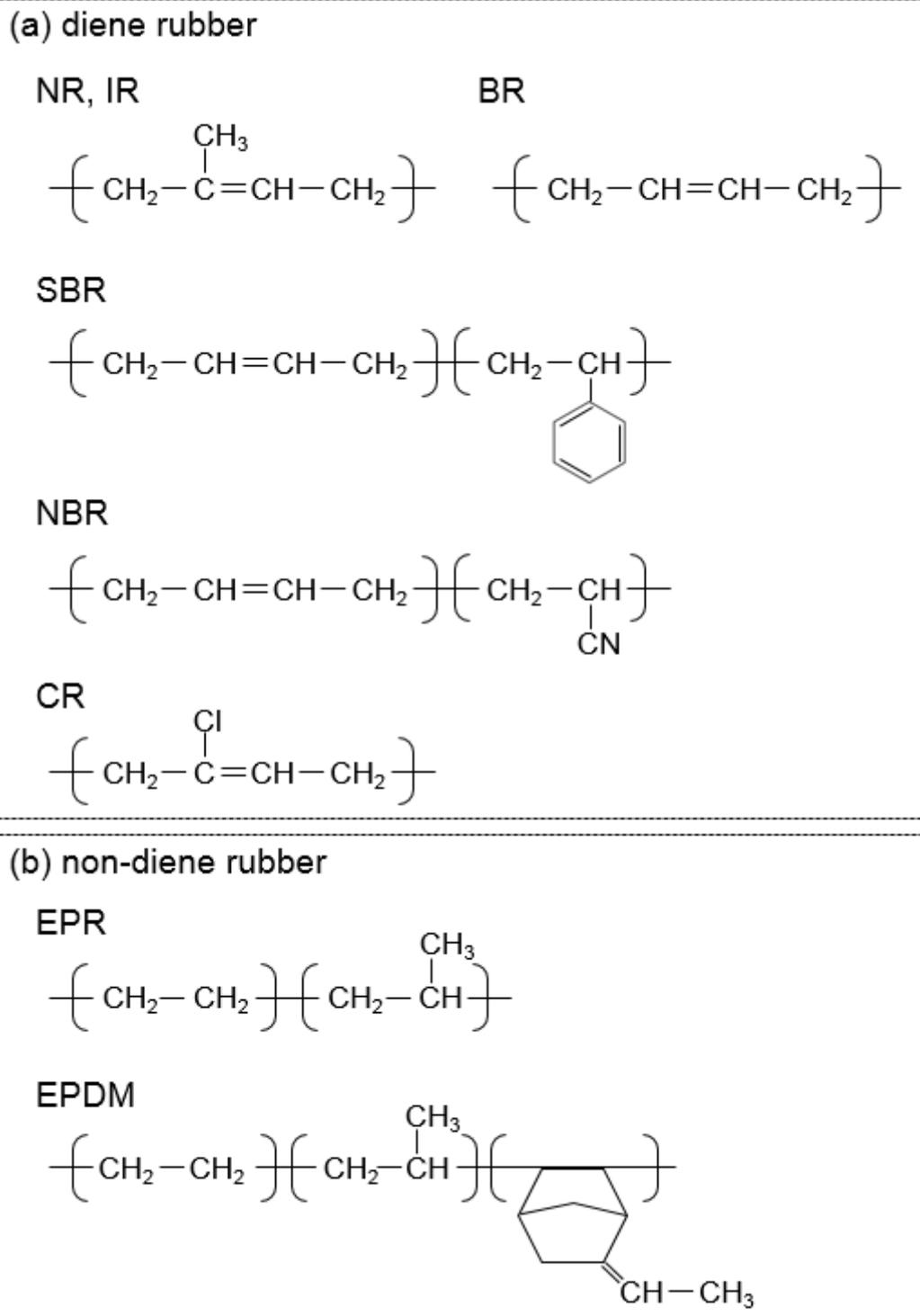


Figure 1-6 Chemical structures of diene rubbers and non-diene rubbers.

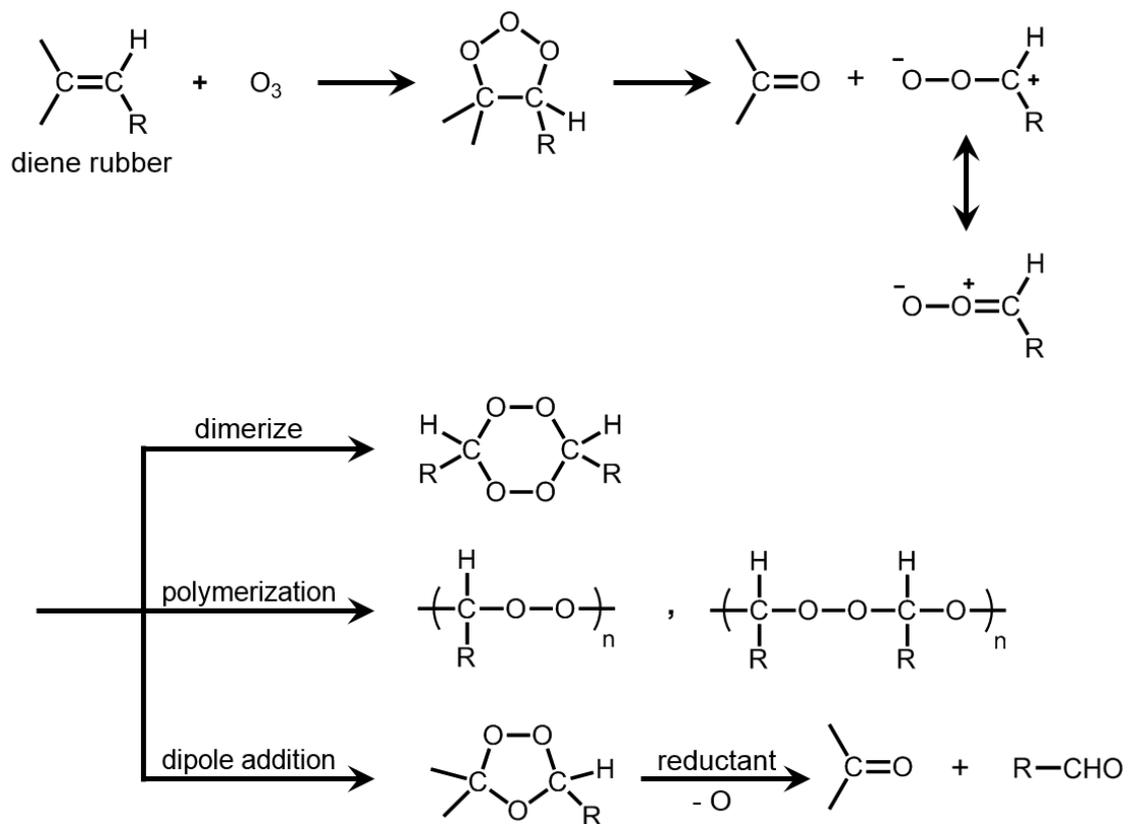


Figure 1-7 Reactions of ozone with diene rubber proposed by Criegee ¹¹⁾.



Figure 1-8 Crack propagation of the hose made of NBR used in the oil heater ⁵⁾.

1.4 オゾン劣化防止剤

ゴムのオゾンクラック発生を防止するには、ゴム分子主鎖に炭素二重結合を含まない非ジエン系ゴムの選定が望ましい。しかし、ゴムは分子構造により特有の物性を有しており、例えば引張強さや引裂強さ、耐摩耗性など強い機械的強度が要求される大型自動車用タイヤにはNR、オイルシールやオイルホース、コンベアベルトには耐油性の高いNBRが最適であるため、非ジエン系ゴムへの代替は難しい。橋梁用ゴム支承においても、従来は比較的耐オゾン性の高いジエン系ゴムとしてCRが用いられていたが、近年は高剛性や高引裂強度といった製品性能の向上が重視されNRが主流である。そのため、ゴム製品に用いられるジエン系ゴムには、耐オゾン性獲得のため必然的にオゾン劣化防止剤の添加による対策が施されている。

オゾン劣化防止剤は、ワックスとオゾン捕捉型老化防止剤に大別される。ワックスは、直鎖状または分岐状パラフィンを主成分する高純度のパラフィンワックスと、分岐状パラフィンを主成分とし直鎖状パラフィン、環状パラフィンなどの副成分を多数含むマイクロクリスタリンワックスに分類される¹²⁾。ゴム中に添加されたワックスはゴム特有の分子鎖のミクロブラウン運動、温度が高ければマクロブラウン運動により徐々にゴム表面に移行（ブルーム）して耐候性保護膜（ワックス皮膜）を形成し、オゾンとゴムの接触を物理的に遮断することで高いオゾン劣化防止機能を永続的に発現する。パラフィンワックスは蠟状固体としてゴム表面に速やかにブルームしオゾン遮断効果を発揮するが、ワックス結晶が大きく成長するため変形に脆く効果が消失しやすい¹³⁾。そのため、添加剤メーカーにて厳密に精選したパラフィンワックスを特殊処理し、変形に対する脆弱性を改良した特殊ワックスが工業的に多用されている¹⁴⁾。一方、マイクロクリスタリンワックスは緻密な微細結晶を形成するため粘度や柔軟性が高く変形にも良好であるが、ブルーム速度が非常に遅くオゾン遮断効果を発揮するまでに長時間を要する¹⁵⁾。いずれのワックス皮膜もオゾン遮断効果を発揮するが、ワックスと分子構造が類似するポリエチレンは他のポリマーと比較して気体透過性が高い⁴³⁾ことから、オゾンの一部はワックス皮膜を透過すると考えられるため、ブルームにより形成したワックス皮膜が厚いほど高いオゾン遮断効果を発揮する。

ワックスのオゾン劣化防止効果は静的条件で極めて高いが、ワックス皮膜は変形に脆弱であり動的条件下で失効する。そのため、動的条件下で用いられるゴムには、アミン系やフェノール系などのオゾン捕捉型老化防止剤が有効である。代表的な老化防止剤として

N-phenyl-*N*'-isopropyl-*p*-phenylenediamine (IPPD), Tributylthiourea (TBTU), Cyclohexen-3-ylidenemethyl-benzylether (AFD), Octylated diphenylamine (ODPA)の化学構造を Figure 1-9 に, NR とオゾンの反応速度定数を 1 としたときの, 各老化防止剤のオゾンとの反応性を Figure 1-10 に示す⁴²⁾. IPPD や *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N*'-phenyl-*p*-phenylenediamine (6PPD) に代表される *N*-alkyl-*N*'-allyl-*p*-phenylenediamine 系の老化防止剤はオゾンとの反応性が極めて高く, 自動車タイヤをはじめ, あらゆるゴム製品に添加されている. 6PPD は酸化防止剤としても広く用いられているが, オゾンと反応するときは Figure 1-11 に示すように, アルキル基やアミノ基でオゾンを効率よく捕捉することが可能である¹⁶⁾.

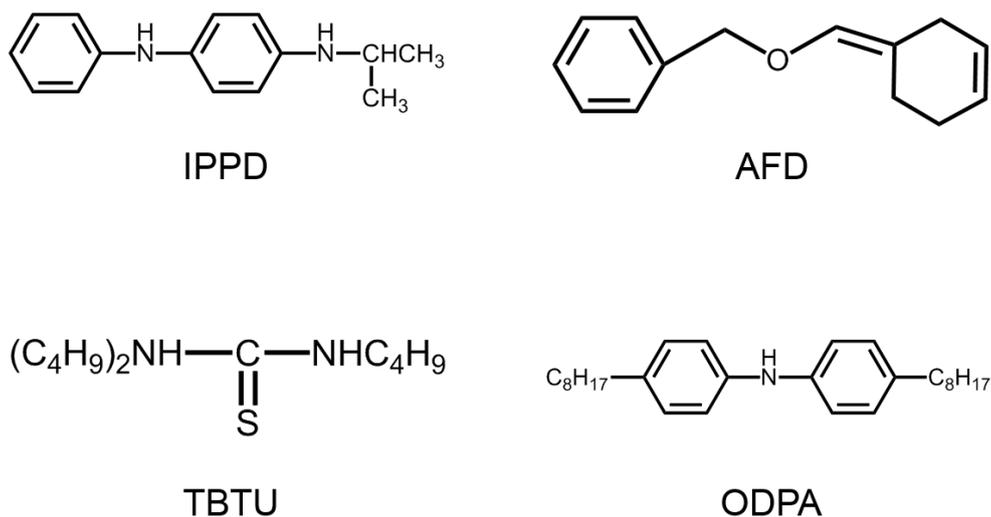


Figure 1-9 Chemical structures of amine type antiozonants.

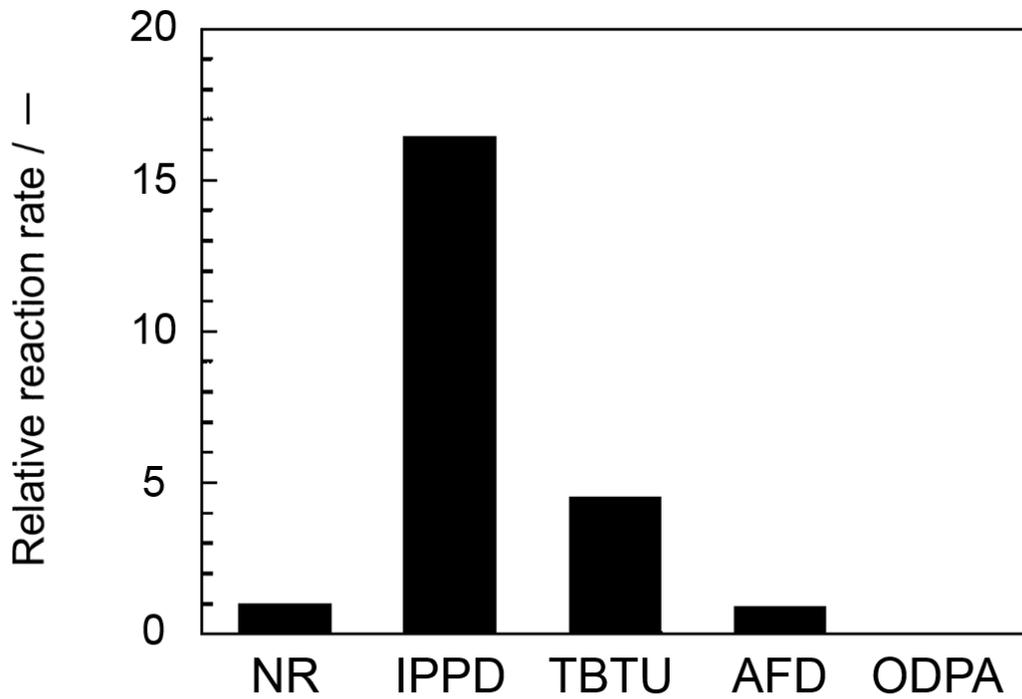


Figure 1-10 Relative reaction rate of ozone with amine type antiozonants, in which the reaction rate of ozone with NR was estimated at $1 \cdot 10^{-42}$.

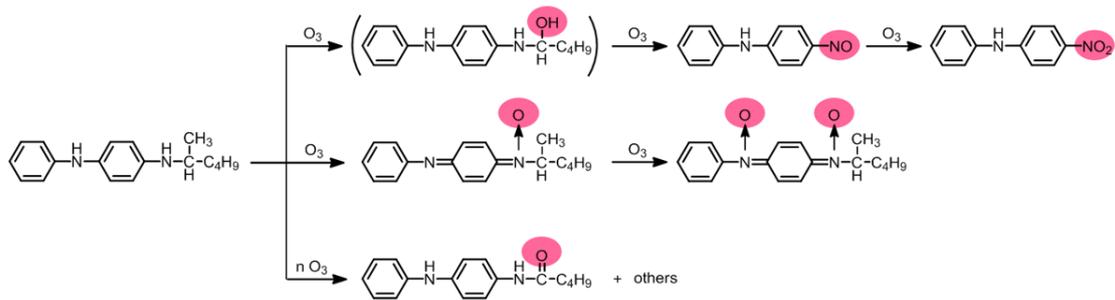


Figure 1-11 Reactions of ozone with 6PPD as an antiozonant proposed by Lattimer ¹⁶⁾.

1.5 ゴム製品のオゾン劣化トラブル

ゴム製品のオゾン劣化トラブルを未然に防ぐため、国際標準化機構（International Organization for Standardization, ISO）は国際規格として ISO 1431 “Rubber, vulcanized or thermoplastic - Resistance to ozone cracking” を制定している。また、日本工業規格（Japanese Industrial Standard, JIS）は世界貿易機構/貿易の技術的障害に関する協定（World Trade organization / Technical Barriers to Trade, WTO/TBT）に従い、ISO に整合させる形で JIS K 6259 “加硫ゴム及び熱可塑性ゴム－耐オゾン性の求め方” を制定している。ISO 1431 推奨のオゾン暴露条件を Table 1-2 に示す。ゴム材料は 20%引張伸長下で、温度 40℃、湿度 65%RH 未満、オゾン濃度 50 pphm の環境中で 72 時間暴露され、ゴム表面のクラック発生状態を Table 1-3 の基準に従い外観観察により評価し、各製品の基準を合格した製品のみが市場で流通する。

ところが、ISO 1431 準拠のオゾン暴露試験を合格したゴムであるにもかかわらず、製品使用中にゴムがオゾン劣化しクラックが発生するトラブルは近年も複数報告されている。トラブルが発生した製品の使用環境現場を調査すると、ISO 1431 準拠のオゾン暴露条件である温度 40℃、湿度 65%RH 未満からかけ離れた環境下で使用されていたことが判明した。例えば、国内寒冷地に設置された NR 製橋梁用ゴム支承は、設置一年以内の冬季にのみオゾンクラックが発生した。クラックの発生したゴム支承の設置現場は、冬季の気温が -30℃に達することが報告されており、ゴムが低温下にさらされた時にクラックが発生したことが確認されている⁴⁴⁾。また、コンテナ輸送船のハッチカバーに用いられる NR/EPDM 製ガasketは、赤道付近通過時にオゾンクラックが発生した。赤道通過時のコンテナ内は約 70℃、80%RH に達することから⁴⁵⁻⁴⁷⁾、高温高湿度環境下でゴムのオゾン劣化が著しく進行したと予想された。このようにゴム製品のオゾン劣化トラブルは熱帯や亜熱帯、中東の砂漠といった地域で発生することが多く、ゴムのオゾン劣化挙動は製品使用現場の温湿度の影響を受けやすいと考えられる。

Table 1-2 Recommended condition of ozone exposure test according to ISO 1431.

Ozone concentration	50±5 pphm
Temperature	40±2°C
Relative humidity	Less than 65 % at the test temperature
Elongation	A strain of 0.2 (Static strain testing)
Crack observation	Visual observation

Table 1-3 Assessment of ozone crack according to JIS K 6259.

Number of cracks	Size and depth of cracks
A : few	1: Cracks confirmable through a 10 × magnifying lens, although invisible to naked eyes.
B : many	2: Cracks recognizable with naked eyes.
C : numerous	3: Deep cracks of relatively large sizes, less than 1 mm.
—	4: Deep and large cracks, 1 mm – less than 3 mm.
—	5: Cracks larger than 3 mm or those which are about to cause breakage of the sheet.

1.6 オゾン劣化への温湿度の影響に関する知見と問題点

1.6.1 温度の影響

ゴムのオゾン劣化挙動に与える温度の影響について、Thelamon-Meynard は、NR 及び SBR を温度 20°C、40°C、50°C、オゾン濃度 50 pphm にて暴露し、室温より高温下ではゴム表面のクラック発生時間は温度の影響をほとんど受けないことを明らかにしている⁴⁸⁾。一方で、Braden らは NR、SBR などのジエン系ゴムを、温度 2°C から 80°C の一定条件、オゾン濃度 0.2 から 2.5 mg/L で暴露し、ゴム種により劣化挙動は様々であるが、オゾン暴露温度によりゴム表面に発生するクラックの状態が大きく変化することを明らかにした³⁾。このように、オゾンクラック発生時間と温度の関係はゴム種や配合により変化し明確ではないが、一般的にジエン系ゴムはガラス転移点以上であればオゾンクラックが発生し、室温より低温になるにつれてクラック数は少なく成長も遅くなると考えられている^{49,50)}。そのため、ゴム材料の耐オゾン性評価のほとんどは温度 40°C の促進オゾン暴露にて実施される。

しかし、1.5 節で記した NR 製橋梁用ゴム支承は、高温となる夏季に異状が認められないにもかかわらず、-30°C に達する冬季にのみオゾンクラックが発生しており、従来からの定説と真逆の現象を示した。低温下でのみ NR にクラックが発生する原因は明確にされておらず、また、先述のとおり低温下ではゴムのオゾン劣化の進行が遅くなるため、これまでほとんど注目されておらず、特に氷点下におけるゴムのオゾン劣化挙動に関する研究報告は皆無である。

橋梁用ゴム支承については同様のトラブルを防止するため、2012 年に JIS K 6411 “道路橋免震用ゴム支承に用いる積層ゴム—試験方法”で -30°C の低温オゾン暴露試験が追加、2015 年には “橋梁構造物設計施工要領 [I 共通編] 首都高速道路株式会社編” で -10°C の低温オゾン暴露試験が追加され、オゾン暴露濃度も 50 pphm から 200 pphm へと引き上げられた。今後、橋梁用ゴム支承以外のゴム製品についても低温下での耐オゾン性能が要求される可能性は極めて高く、ゴムの低温オゾン劣化挙動及び低温オゾン劣化メカニズムを明らかにする必要がある。

1.6.2 湿度の影響

ゴムは低湿度下と比較して高湿度下でオゾン劣化が著しく促進するとの報告が多数存在する⁵¹⁻⁵⁸⁾。Aoyagi らは、BR を温度 40°C、湿度 10%RH 又は 80%RH、オゾン濃

度 50 ppm で暴露し、80%RH では 10%RH と比較してオゾン劣化が促進すると報告した⁵²⁾。また、Tu らは高温架橋したシリコンゴムをオゾン濃度 300 ppm で暴露し、オゾン暴露時の湿度が高いほどゴム表面に発生するボイドの数が増加すると報告した⁵³⁾。高湿度下では低湿度下で検討された一般的なオゾン劣化機構として知られる Criegee 機構と異なる劣化反応が生じると予想されるが、既往研究はゴムの劣化現象に焦点を当てているものがほとんどであり、劣化機構については未だ明らかにされていない。実環境中の空気には必ず水蒸気が含まれるため、ゴムとオゾンの反応における空気中の水分子の作用について解明する必要がある。

1.7 本研究の目的

本研究では、ゴム製品が実際に使用され得る環境条件であるが、ISO 1431 のオゾン暴露推奨条件、すなわち温度 40°C、湿度 65%RH 未満から逸脱する温湿度として -30°C 近傍の低温環境及び 80%RH 近傍の高湿度環境に着目し、試料はジエン系ゴムのモデルとしてイソプレンゴムを選択し、低温下及び高湿度下で生じるそれぞれのオゾン劣化メカニズムを解明することを目的とした。低温下は第 2 章から第 4 章、高湿度下は第 5 章及び第 6 章に記述した。

第 2 章では、特殊精選ワックス (SW) を添加したイソプレンゴムのオゾン暴露試験において、40°C で異状が認められず -30°C でオゾンクラックの発生が認められ定説と異なる結果を示したことから、SW 添加イソプレンゴムを 23°C 又は 40°C で熱処理することでゴム表面に形成されるワックス皮膜の厚さを変化させた試料を作製し、温度 -30°C 又は 40°C で静的オゾン暴露したときの皮膜のオゾン遮断効果について検討した。評価のための分析項目は、マイクロスコップ及び走査電子顕微鏡 (SEM) によるゴム及びワックス皮膜の外観観察、重量測定によるゴム表面に析出したワックスの定量、熱機械的分析装置 (TMA) によるゴム及びワックスの熱収縮性の測定、動的粘弾性試験 (DMA) 及び 3 点曲げ試験によるワックスの柔軟性測定を実施、低温下で生じる SW 添加ゴムのオゾン劣化メカニズムについて考察した。

第 3 章では、第 2 章においてゴム表面に厚く形成した SW ワックス皮膜が、-30°C 下に暴露されることでひび割れが発生しオゾン遮断効果が消失したことを受け、低温下におけるゴムの耐オゾン性をワックス添加により向上させることを目的とし、SW に加え分子量や分子構造の異なるパラフィンワックス及びマイクロクリスタリンワックス

をそれぞれ添加したイソプレンゴムを作製，温度 23℃，40℃，各ワックス融点で熱処理することで厚さの異なるワックス皮膜をゴム表面に形成後，温度-30℃又は 40℃で静的オゾン暴露を実施した．評価のための分析項目は，フーリエ変換赤外分光測定 (FTIR) によるゴム表面の分子構造測定，マイクロ스코プ，走査電子顕微鏡 (SEM)，レーザー顕微鏡 (LM) によるゴム及びワックス皮膜の外観観察，サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) によるワックスの分子量測定，示差走査熱量測定 (DSC) によるワックスの結晶化度の測定，及び動的粘弾性測定 (DMA) による融点又はガラス転移点の測定を実施することで，各ワックスのオゾン劣化防止効果の温度依存性について考察した．

第 4 章では，ワックスを添加せず，代わりにアミン系老化防止剤 6PPD を添加したイソプレンゴムを作製し，静的条件又は動的条件でそれぞれ温度-30℃，40℃，55℃のオゾン暴露を実施した．評価のための分析項目は，フーリエ変換赤外分光測定 (FTIR) によるゴム表面の分子構造測定，マイクロ스코プ及び走査電子顕微鏡 (SEM) によるゴム表面の外観観察，白色綿棒の摩擦試験によるゴム表面に析出した 6PPD 量の比較，デジタル画像相関法 (DIC) によるゴムのひずみ分布測定を実施し，各オゾン暴露条件下での 6PPD のオゾン劣化防止効果について考察した．

第 5 章では，湿度がゴムのオゾン劣化に与える影響について検討するため，オゾン劣化防止剤を含まない加硫ゴムとしてカーボンブラック (CB) 配合イソプレンゴム，及び CB を含まない純ゴム配合イソプレンゴムを作製し，温度 40℃，湿度 20%RH から 90%RH の一定条件，オゾン濃度 50 pphm，静的条件にて暴露した．評価のための分析項目は，マイクロ스코プ及び走査電子顕微鏡 (SEM) によるゴム表面及び切断面の観察，白色綿棒の摩擦試験によるゴム表面の黒粉付着評価，フーリエ変換赤外分光測定 (FTIR) によるゴム表面の分子構造測定，走査型プローブ顕微鏡 (SPM) によるオゾン劣化層の位相及び凝着力測定，熱重量測定 (TG) によるゴム表面近傍のゴム量，CB 量，灰分の定量，サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) による未加硫ゴムの分子量測定，及び室温下におけるゴムのオゾン水暴露処理を実施し，高湿度環境で生じるゴムのオゾン劣化機構について考察した．

第 6 章では，粒子径の異なる 2 種類の CB を配合したオゾン劣化防止剤を含まない加硫イソプレンゴムを作製し，温度 40℃，湿度 20%RH 又は 80%RH，オゾン濃度 50 pphm，静的条件にて暴露した．評価のための分析項目は，マイクロ스코プ及び走査

電子顕微鏡 (SEM) によるゴム表面及び切断面の観察, 白色綿棒の摩擦試験によるゴム表面の黒粉付着評価, 重量測定によるゴム及び CB 単体の水分吸着量測定, X 線光電子分光法 (XPS) による CB 表面官能基の測定, イオン交換水中に CB 単体を添加し攪拌後静置することによる CB 表面の親水性の比較を実施し, 高湿度オゾン暴露時のゴムのオゾン劣化挙動に与える CB の影響について考察した.

第 7 章では, 第 2 章から第 6 章の研究成果を総括し, 論を結んだ.

第1章の参考文献

- 1) Crabtree J, Kemp AR: Accelerated ozone weathering test for rubber. *Industrial and Engineering Chemistry*, vol.18, pp.769-774, 1946
- 2) Ambelang JC, Kline RH, Lorenz OM, Parks CR, Wadelin C, Shelton JR: Antioxidants and antiozonants for general purpose elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.36, pp.1497-1541, 1963
- 3) Braden M, Gent AN: The attack of ozone on stretched rubber vulcanizates. I. The rate of cut growth. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.3, pp.90-99, 1960
- 4) 村上謙吉: ゴム工業便覧(第4版) 日本ゴム協会編, 丸善出版, 東京, pp.118, 1994
- 5) 松下電器産業株式会社製 FF 式石油温風暖房機 事故の原因究明等に関する調査報告書について, 経済産業省 News Release, 平成 18 年 7 月 4 日
- 6) Newton RG: Mechanism of Exposure-Cracking of Rubbers. With a Review of the Influence of Ozone. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.18, pp.504-556, 1945
- 7) Smith DM: Ozone Cracking a Cinematographic Study. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.27, pp.175-191, 1954
- 8) Kearsley EPW: Standardization of Ozone Testing. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.4, pp.13-23, 1931
- 9) Kendall FH, Mann J: Reaction of ozone with natural hevea and acrylonitrile - butadiene rubbers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol.19, pp.503-518, 1956
- 10) Tucker H: The reaction of ozone with rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.32, pp.269-277, 1959
- 11) Criegee R: Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, vol.14, pp.745-752, 1975
- 12) 日本精錬株式会社 製品ガイド, pp.3-4, 2014
- 13) 時川邦夫: オゾン亀裂とワックスブルーミング. *日本ゴム協会誌*, vol.31, pp.122-127, 1958
- 14) NOC 技術ノート No.13 : 日光亀裂防止剤サンノックについて(1). 日本ゴム協会

- 誌, vol.35, pp.59, 1962
- 15) Best LL, Moaks RCW: Wax Blooming and Exposure Cracking. Rubber Chemistry and Technology, vol.24, pp.1017-1038, 1951
 - 16) Lattimer RP, Hooser ER, Layer RW, Rhee CK: Mechanisms of Ozonation of *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N'*-Phenyl-*p*-Phenylenediamine. Rubber Chemistry and Technology, vol.56, pp.431-439, 1983
 - 17) 安藤満 : フロンによる成層圏オゾン破壊の健康リスク評価. 日本衛生学雑誌, vol.45, pp.947-953, 1990
 - 18) Hammond AL, Maugh TH: Stratospheric pollution: multiple threats to earth's ozone. Science, vol.186, pp.335-338, 1974
 - 19) Singh HB, Ludwig FL, Johnson WB: Tropospheric ozone: concentrations and variabilities in clean remote atmospheres. Atmospheric Environment (1967), vol.12, pp.2185-2196, 1978
 - 20) Singh HB, Viezee W, Johnson WB, Ludwig FL: The impact of stratospheric ozone on tropospheric air quality. Journal of the air pollution control association, vol.30, pp.1009-1017, 1980
 - 21) 土井妙子: 筑波における大気中のオゾンとベリリウム-7の濃度変化. 天気, vol.40, pp.827-834, 1993
 - 22) 大武義人 : ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 東京, pp.184, 2005
 - 23) 沖玄憲 : オキシダント自動測定器の精度に関する研究. 京都府衛生公害研究所年報, vol.25, pp.64-71, 1980
 - 24) 公害対策基本法 (昭和 42 年法律第 132 号) 第 9 条環告 25, 48.5.8 告示
 - 25) Akimoto H, Mori Y, Sasaki K, Nakanishi H, Ohizumi T, Itano Y: Analysis of monitoring data of ground-level ozone in Japan for long-term trend during 1990-2010: Causes of temporal and spatial variation. Atmospheric Environment, vol.102, pp.302-310, 2015
 - 26) Solomon S, Ivy DJ, Kinnison D, Mills MJ, Neely RR, Schmidt A: Emergence of healing in the Antarctic ozone layer. Science, vol.353, pp.269-274, 2016
 - 27) Akimoto H: Overview of Policy Actions and Observational Data for PM2.5 and

- O₃ in Japan: A Study of Urban Air Quality Improvement in Asia. JICA-RI Working Paper No.137, pp.1-19, 2017
- 28) 大原利眞, 坂田智之: 光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析. 大気環境学会誌, vol.38, pp.47-54, 2003
- 29) 増え続ける対流圏オゾンの脅威 酸性雨研究センター編: 酸性雨研究センター, pp.1-26, 2006
- 30) 大原利眞: 光化学スモッグはなぜ増加しているか? -原因物質の排出動向-. 地球環境研究総合推進費一般公開シンポジウム配布資料, 2008
- 31) Pochanart P, Wang Z, Akimoto H: Boundary layer ozone transport from eastern China to Southern Japan: Pollution episodes observed during monsoon onset in 2004. Asian Journal of Atmospheric Environment, vol.9, pp.48-56, 2015
- 32) 桐山悠祐, 速水洋, 板橋秀一, 嶋寺光, 三浦和彦, 中塚誠次, 森川多津子: 関東地方における NO_x および VOC 排出削減のオゾン濃度に与える影響. 大気環境学会誌, vol.50, pp.8-15, 2015
- 33) 大原利眞: なぜ, 日本の山岳や島嶼でオゾン濃度が上昇しているのか? 特集 2 広域大気汚染の生態系影響. 日本生態学会誌, vol.61, pp.77-81, 2011
- 34) Yamaji K, Ohara T, Uno I, Kurokawa JI, Pochanart P, Akimoto H: Future prediction of surface ozone over east Asia using Models - 3 Community Multiscale Air Quality Modeling System and Regional Emission Inventory in Asia. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, vol.113, D08306 pp.1-15, 2008
- 35) Menzel DB: Ozone: an overview of its toxicity in man and animals. Journal of Toxicology and Environmental Health, vol.13, pp.183-204, 1984
- 36) Lippmann M: Health effects of ozone a critical review. Japca, vol.39, pp.672-695, 1989
- 37) Takada T: Ozone detection by In₂O₃ thin film gas sensor. Chemical Sensor Technology, vol.2, pp.59-70, 1989
- 38) 宗宮功, 山田春美: 水中有機物のオゾン処理による反応生成物について. 衛生化学, vol.33, pp.365-384, 1987

- 39) 田中敬一：果実の収穫後生理と冷温高湿貯蔵. 日本食品保蔵科学会誌, vol.26, pp.167-172, 2000
- 40) International Ozone Association, <http://www.ioa-pag.org/applications/> (2018年2月22日, 最終確認)
- 41) 安藤昌儀, 茂里康：創薬と開発 蛍光量子ドットを用いたオゾンガスセンシング技術の開発. ぶんせき, vol.3, pp.112-116, 2017
- 42) Ruzumovskii SD, Zaikov GE: Ozone and Its Reaction with Organic compounds. Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands, pp.99, pp.112, pp.303, pp.359, pp.366, 1984
- 43) 猪狩恭一郎：ガスバリアフィルム. 繊維機械学会誌, vol.55, pp.476-482, 2002
- 44) 杉本博之, 溝江実, 山本吉久, 池永雅良：天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究. 土木学会論文集, vol.693, pp.73-86, 2001
- 45) Tabata S, Iida K, Chiba T, Wakue T, Iwasaki Y, Mondori A, Satta S, Tasaki T, Hattori H, Ibe A: Possibility of Aflatoxin Production during Container Shipping of Food Imports. ChemoBio Integrated Management, vol.6, pp.15-24, 2010
- 46) 近藤美樹：海上コンテナ内温度と簡易防熱の検討ーフィールド試験に基づく簡易施工法の開発ー. モノハコビ・テクノ・フォーラム, 東京, pp.11, 2011
- 47) Schieder U: Humidity management in cargo transport. The International Union of Marine Insurance (IUMI) Annual Conference, Genoa, pp.48, 2016
- 48) Thelamon-Meynard C: 耐オゾン性の試験. ゴム, vol.13, pp.286-293, 1966
- 49) 高野良孝：加硫ゴムのオゾン劣化概論. 日本ゴム協会誌, vol.40, pp.248-260, 1967
- 50) Hartmann A, Glander F: The effect of ozone on neoprene vulcanizates and the influence of some protective agents and fillers. Rubber Chemistry and Technology, vol.29, pp.166-175, 1956
- 51) Tucker H: ASTM Special Technical Publication No. 229. Philadelphia: West Conshohocken, pp.30, 1958
- 52) Aoyagi Y, Fukasawa K, Kikuchi H: The influence of humidity on ozonolysis of polybutadiene. ACS Rubber Division Meeting, Cincinnati, Paper#25, 2012

- 53) Tu YP, Tong YL, Wang Q, Li M: Influence of humidity on ozone aging performance of HTV silicon rubber. *Gaodianya Jishu/High Voltage Engineering*, vol.37, pp.841-847, 2011
- 54) Andrady AL, Hamid HS, Torikai A: Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol.2, pp.68-72, 2003
- 55) Kempermann Th: Effect of atmospheric humidity on ozone aging. *Gummi Asbest Kunstst*, vol.27, pp.88-90, 1974
- 56) Gallimore PJ, Achakulwisut P, Pope FD, Davies JF, Spring DR, Kalberer M: Importance of relative humidity in the oxidative ageing of organic aerosols: case study of the ozonolysis of maleic acid aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol.11, pp.12181-12195, 2011
- 57) Bi M, Ji Y, Jiang T, Chen X, Wang Y: Study on the effects of long term corona and humidity exposure of silicone rubber. *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Chengdu, pp.1-4, 2016
- 58) Moreno VM, Gorur RS: Effect of long-term corona on non-ceramic outdoor insulator housing materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol.8, pp.117-128, 2001

第2章 低温下におけるワックス添加加硫ゴムのオゾン劣化メカニズムの解明

2.1 緒言

静的条件で使用されるジエン系ゴムにはオゾン劣化防止のため十分量のワックスが添加されており、Figure 2-1 のように除々にゴム表面に移行（ブルーム）することで耐候性保護膜（ワックス皮膜）を形成、ゴムとオゾンの接触を物理的に遮断することで、室温近傍において高いオゾン劣化防止効果を永続的に発揮する¹⁻³⁾。ところが、国内寒冷地である北海道地方や東北地方の橋梁に設置された NR 製橋梁用ゴム支承において、ワックス添加による十分なオゾン劣化対策が施され、40℃オゾン暴露試験を合格したゴムであるにもかかわらず、一冬経過したゴム支承側面にオゾンクラックが発生するトラブルが報告された⁴⁾。北海道北部や内陸部の冬季の気温は-30℃に達し、耐オゾン性評価時の温度 40℃と大きな差異があるものの、オゾン劣化は典型的な化学反応であるため低温下では劣化速度は遅くなるはずである⁵⁻⁷⁾。そこで、事前検討としてジエン系ゴムのオゾン劣化速度の温度依存性を検討するため、NR、IR、BR、SBR、NBR、CR 計 6 種類のゴムの Table 2-1 の JIS 標準配合にてオープンロールで混練りし、プレス加硫にて 2 mm^t シートに成形後、20%伸張したゴムの温度 40℃、23℃、0℃、-30℃の 4 水準、オゾン濃度 50 pphm でそれぞれ 48 時間暴露した。ゴム表面のマイクロスコープ像を Figure 2-2 に示すが、全てのゴムは 40℃で多数のクラックが発生し、低温になるほどオゾンクラック数が減少、-30℃では BR、SBR、NBR、CR にクラックの発生は認められなかった。ゴム支承において、40℃で異状が認められないゴムが-30℃の低温下でのみオゾン劣化が生じる現象は、従来からの定説に反することが明らかであるため、ゴム中に添加されたオゾン劣化防止剤が低温下で何らかの原因により効果を発揮できなかったものと予想された。

本章では、オゾンクラックが低温下でのみ発生するメカニズムを解明するため、オゾン劣化防止剤ワックスの低温特性とゴム表面に形成したワックス皮膜の形成状態に着目し、低温下におけるワックス添加加硫イソプレンゴムの耐オゾン性との関係について検討した。

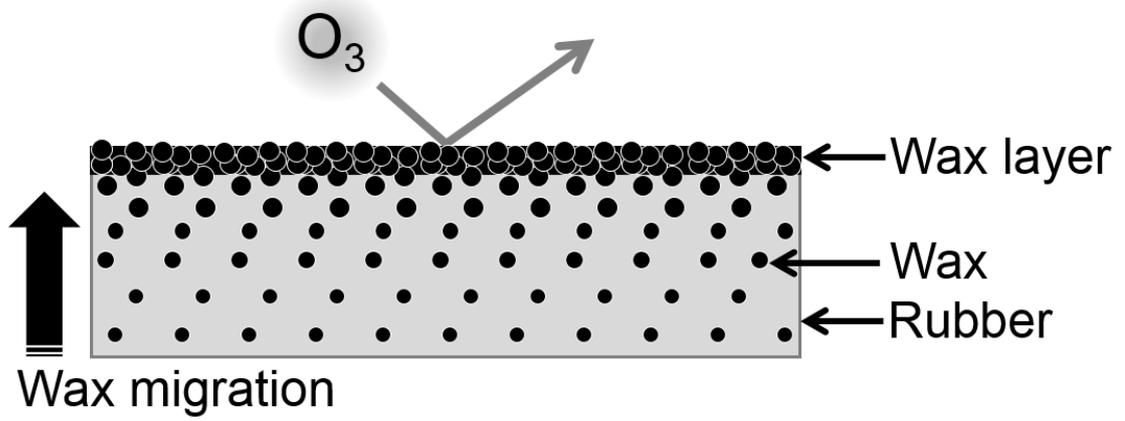


Figure 2-1 Schematically illustration of the effect of the wax as an antiozonant.

Table 2-1 Compound formulation (Unit: phr)

Ingredients	NR	IR	BR	SBR	NBR	CR
NR ^{*1}	100	—	—	—	—	—
IR ^{*2}	—	100	—	—	—	—
BR ^{*3}	—	—	100	—	—	—
SBR ^{*4}	—	—	—	100	—	—
NBR ^{*5}	—	—	—	—	100	—
CR ^{*6}	—	—	—	—	—	100
ZnO	5	5	3	3	3	5
Stearic acid	2	2	2	1	1	0.5
CB (IRB ^{*7})	35	35	60	50	40	25
Sulfur	2.25	2.25	1.5	1.75	1.5	—
Accelerator (TBBS ^{*8})	0.70	0.70	0.9	1.0	0.7	—
Process oil ^{*9}	—	—	15	—	—	—
MgO	—	—	—	—	—	4

*1 : RSS#1

*2 : IR2200 (JSR Corp.)

*3 : BR01 (JSR Corp.)

*4 : 1723 (JSR Corp.)

*5 : N230S (JSR Corp.)

*6 : Showa Denko Chloroprene GW (Showa Denko K. K.)

*7 : Industry Reference Black (IRB#5, Columbian Chemicals Co.)

*8 : *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

*9 : ASTM103

Temperature of ozone exposure	NR	IR	BR
40°C	 Crack	 Crack	 Crack
23°C	 Crack	 Crack	 Crack
0°C	 Crack	 Crack	 Crack
-30°C	 Crack	 Crack	 Crack
Temperature of ozone exposure	SBR	NBR	CR
40°C	 Crack	 Crack	 Crack
23°C	 Crack	 Crack	 Crack
0°C	 Crack	 Crack	 Crack
-30°C	 Crack	 Crack	 Crack

Figure 2-2 Digital microscope images for the vulcanized rubbers exposed with 50 pphm ozone (20 magnifications).

2.2 実験

2.2.1 試料

橋梁用ゴム支承のオゾン劣化挙動の検討には、実際のゴム支承に用いられる NR 2 mm^tシートを用いた。NR シートの組成は ISO 9924-1 “Rubber and rubber products - Determination of the composition of vulcanizates and uncured compounds by thermogravimetry - Part 1: Butadiene, ethylene-propylene copolymer and terpolymer, isobutene-isoprene, isoprene and styrene-butadiene rubber” 準拠の熱重量測定により、NR が 62.1 wt%，CB が 21.9 wt%，灰分が 4.3 wt%であることを確認した。

低温下における加硫ゴムのオゾン劣化メカニズムの検討には、ジエン系ゴムのモデルとしてイソプレンゴムを用いた。ゴムは JSR(株)製のイソプレンゴム IR2200，オゾン劣化防止剤ワックスは工業的に汎用される大内新興化学工業(株)製のサンノック（混合ワックス，重量平均分子量 Mw 910，数平均分子量 Mn 870，融点 73.2 °C，いずれも実測値）を用いた。Table 2-2 の配合にてワックス以外の試薬をオープンロールで混練り後，ワックスが完全に溶解する温度 80°C でワックスを 0.0，0.5，1.0，2.0，4.0 phr とそれぞれ添加し，160°C×8 分間のプレス加硫にて 1 mm^tまたは 2 mm^tシートに成形した。動的粘弾性（DMA）測定の tan δ ピークにより決定したゴムのガラス転移点は -52°C であり，-30°C から 40°C の範囲で十分なゴム弾性を有することを確認した（Figure 2-3）。

Table 2-2 Compound formulation of isoprene rubber (Unit: phr)

Ingredients	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
IR *1	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2
CB (IRB *2)	35	35	35	35	35
Sulfur	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
Accelerator (TBBS *3)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Antiozonant (wax*4)	0.0	0.5	1.0	2.0	4.0

*1 : IR2200 (JSR Corp.)

*2 : Industry Reference Black (IRB#5, Columbian Chemicals Co.)

*3 : *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

*4 : SANNOC (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

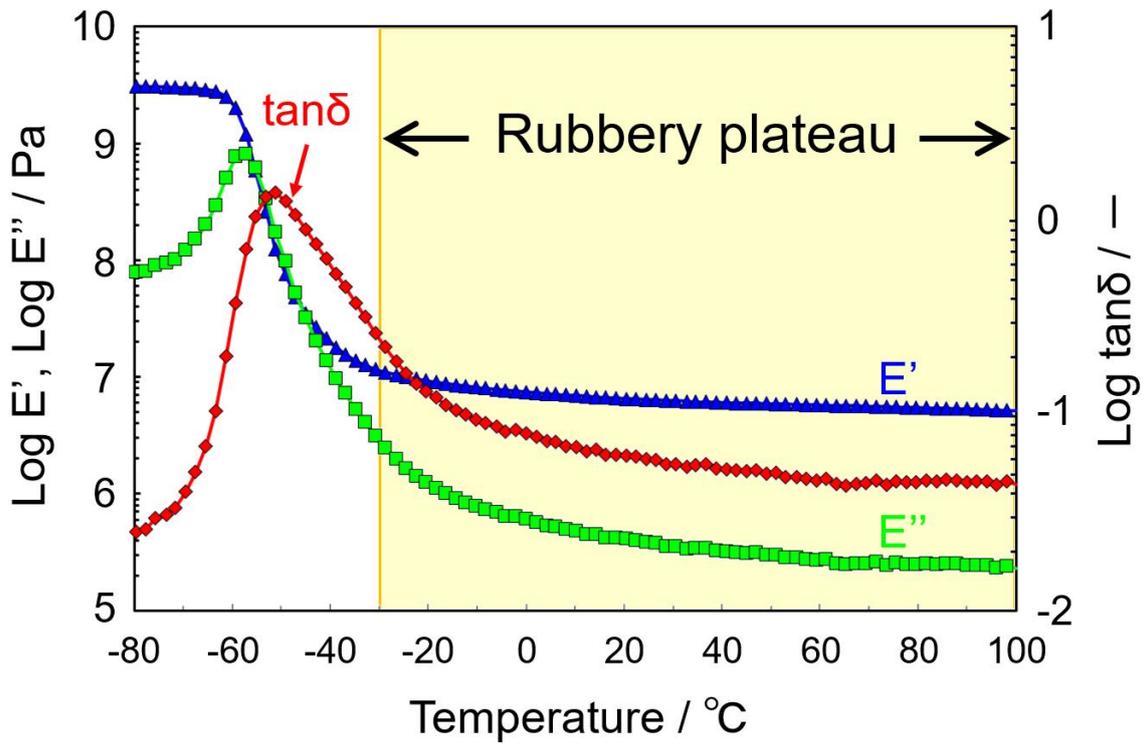


Figure 2-3 Temperature dependence of storage modulus E' , loss modulus E'' and loss tangent $\tan\delta$ measured by DMA for the vulcanized isoprene rubber with 4.0 phr wax.

2.2.2 ワックス皮膜の形成及びオゾン暴露

ゴム試験片は JIS K 6251“加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方”のダンベル状 1 号形を用い、試験片の標線間距離 40 mm に対し伸張 20%を付与した。ワックスのブルーム速度は、加硫ゴムに対するワックスの溶解度及び拡散速度の温度係数、すなわち加硫ゴムの暴露温度に著しく影響される^{8,9)}。そこで、ゴムを 23°C又は 40°Cの大気雰囲気下でそれぞれ 72 時間熱処理後、23°Cで 24 時間静置することによりワックス皮膜をゴム表面に再現良く形成させた。ゴム表面に析出したワックス量は、薄い金属板でワックス皮膜を物理的に擦り取ったときの、ゴムの重量減少から算出した。オゾン暴露条件は、試験片の伸長 20%を維持したまま、オゾン発生器(荏原実業(株)製 OZSD-0008D)、小型低温恒温器(エスベック(株)製 MC-711T)、オゾンモニター(荏原実業(株)製 EG-700E III)で構成されるオゾン暴露試験機を用い、温度−30°C、−15°C、0°C、10°C、23°C、40°Cの 6 水準、オゾン濃度 50 pphm の静的条件にて 24 時間暴露した。なお、熱処理及びオゾン暴露は外部からの光が遮断された状態で実施した。オゾン暴露後のゴム表面は、(株)キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHS-2000 (×20)、又は日本電子(株)製走査電子顕微鏡 (SEM) JSM-5610LV (×500, ×1500) にて観察した。

2.2.3 ゴム及びワックスの熱収縮率測定

ゴム及びワックスの熱収縮率は熱機械的分析装置 (TMA) にて、メトラー社製 TMA/SDTA841e を用い、試験片形状 5 mm×5 mm×1 mm^t、荷重 50 mN、温度 23°Cから−30°C、降温速度 5°C/min における厚さ方向の寸法変化を測定、23°Cの試験片厚さを基準とし、式 (1) により算出した。

$$\text{収縮率 (\%)} = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

m_0 : 23°C時の試験片厚さ (mm)

m_1 : 各測定温度における試験片厚さ (mm)

2.2.4 ワックス単体の DMA 測定及び 3 点曲げ試験

DMA 温度分散測定はアントンパール社製の応力制御型回転式レオメータ MCR702, 板状固体ねじり測定システム SRF ジグを用い, ワックスの溶融・固化にて短冊状に成形した 20 mm×5 mm×1 mm^tの試験片を, クランプ間距離 10 mm, 周波数 6.28 rad/sec, 振幅角 0.005%, 降温速度 2°C/min にて 40°C から -40°C における複素せん断弾性率 G^* の温度依存性を測定した.

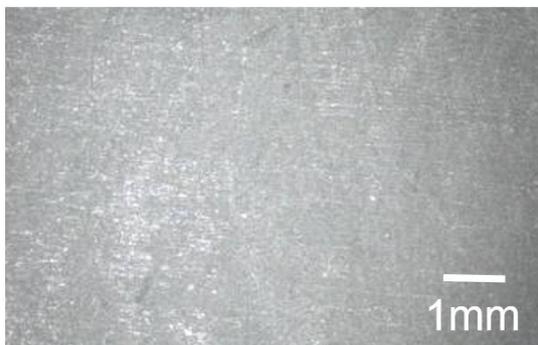
3 点曲げ試験は, ティー・エイ・インスツルメント社製の動的粘弾性測定装置 RSAIII を静的モードで用い, ワックスの溶融・固化にて短冊状に成形した 40 mm×10 mm×1 mm^t 又は 40 mm×10 mm×3 mm^t の試験片を, 支点間距離 25 mm, 曲げ速度 1 mm/min, 温度 -30°C, 0°C, 23°C, 40°C にてそれぞれ測定した.

2.3 結果と考察

2.3.1 橋梁用ゴム支承に用いられる NR のオゾン劣化挙動

Figure 2-4 に、NR を 40°C で 72 時間熱処理し 23°C で静置した後、40°C 又は -30°C で 24 時間オゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像を示す。40°C オゾン暴露では異状は認められないが、-30°C オゾン暴露ではゴム表面に複数のオゾンクラックが発生し、橋梁用ゴム支承において寒冷地の冬季にのみオゾンクラックが発生するトラブル⁴⁾が再現された。40°C オゾン暴露にてゴムに異状が認められないことから、ゴム表面には耐候性保護膜として十分機能するワックス皮膜が形成していると考えられる。それにもかかわらず、-30°C オゾン暴露にてオゾンクラックが発生したということは、ゴムが -30°C に暴露された際、ワックス皮膜が何らかの原因で損傷し、保護膜として十分な機能を発揮しなかったものと推察された。そこで、試料としてワックス添加加硫イソプレンゴムを用い、ワックス添加量、ワックス皮膜形成温度、オゾン暴露温度がゴムの耐オゾン性に与える影響についてそれぞれ検討した。

(a) Ozone exposure at 40 °C



(b) Ozone exposure at -30 °C

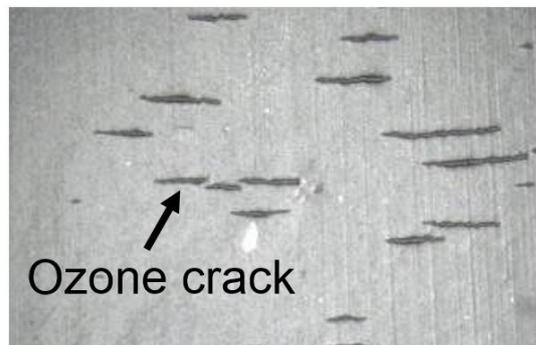


Figure 2-4 Digital microscope images of the NR sheet for the actual rubber bearing, exposed with ozone at (a) 40 °C and (b) -30 °C (20 magnifications).

2.3.2 ワックス添加加硫イソプレンゴムのオゾン劣化挙動

Figure 2-5 に、ワックスを 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 phr 添加した加硫イソプレンゴムを 23°C または 40°C で 72 時間熱処理し、23°C で静置した後、-30°C 又は 40°C で 24 時間オゾン暴露したゴムの表面のマイクروسコープ像を示す。40°C オゾン暴露ではワックス皮膜形成温度に依らず、ワックス添加量の増加に従い耐オゾン性が向上した。ワックス皮膜形成温度 23°C、オゾン暴露温度 -30°C においても同様の結果を示した。従来からの耐オゾン性獲得に対する考え方では、ワックス添加量が増加するほどワックス皮膜は厚く形成されオゾン遮断効果を獲得しやすいため、上記は予想どおりの結果である。ところが、ワックス皮膜形成温度 40°C、オゾン暴露温度 -30°C のとき、ワックス添加量が 0.5 phr 又は 1.0 phr と少量のゴムにはクラックが発生しないにもかかわらず、ワックス添加量が 2.0 phr 又は 4.0 phr と増加するに従いクラックが多数発生、橋梁用ゴム支承に用いられる NR のオゾン劣化挙動と同じ結果を示した。本現象は再現性も十分に確認されたことから、ワックス皮膜形成時の温度が -30°C でのゴムのオゾン劣化挙動に影響を与えたと予想された。

Bloom treatment	23°C		40°C	
Ozone exposure	-30°C	40°C	-30°C	40°C
No.1 Wax 0.0 phr				
No.2 Wax 0.5 phr				
No.3 Wax 1.0 phr				
No.4 Wax 2.0 phr				
No.5 Wax 4.0 phr				

Figure 2-5 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber exposed with 50 ppm ozone after bloom treatment (20 magnifications) .

2.3.3 ワックス皮膜の観察と定量

Figure 2-6 に、ワックスを 0.0, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 phr 添加した加硫イソプレンゴムを 23°C 又は 40°C で 72 時間熱処理後、23°C で静置したときの、ワックス皮膜形成温度とブルーム量の関係を示す。ブルーム量とゴムの耐オゾン性の関係を明確にするため、Figure 2-5 のワックス皮膜形成温度 40°C、オゾン暴露温度 -30°C におけるゴム表面のマイクロスコープ像を併示した。ブルーム量は皮膜形成温度 23°C と比較して 40°C で増加し、ゴム中のワックス添加量が増すごとにブルーム量も著しく増大した。本研究で用いたワックスの融点は 73.2°C であるが、ワックスは融点より 20°C から 30°C 低い環境温度でブルーム量及びブルーム速度が最大になると報告されており¹⁰、本現象とよく一致した。ブルーム量と -30°C でのゴムの耐オゾン性を比較すると、ブルーム量が多いゴムほどクラックが多数発生し、ゴムの耐オゾン性の低下が認められた。

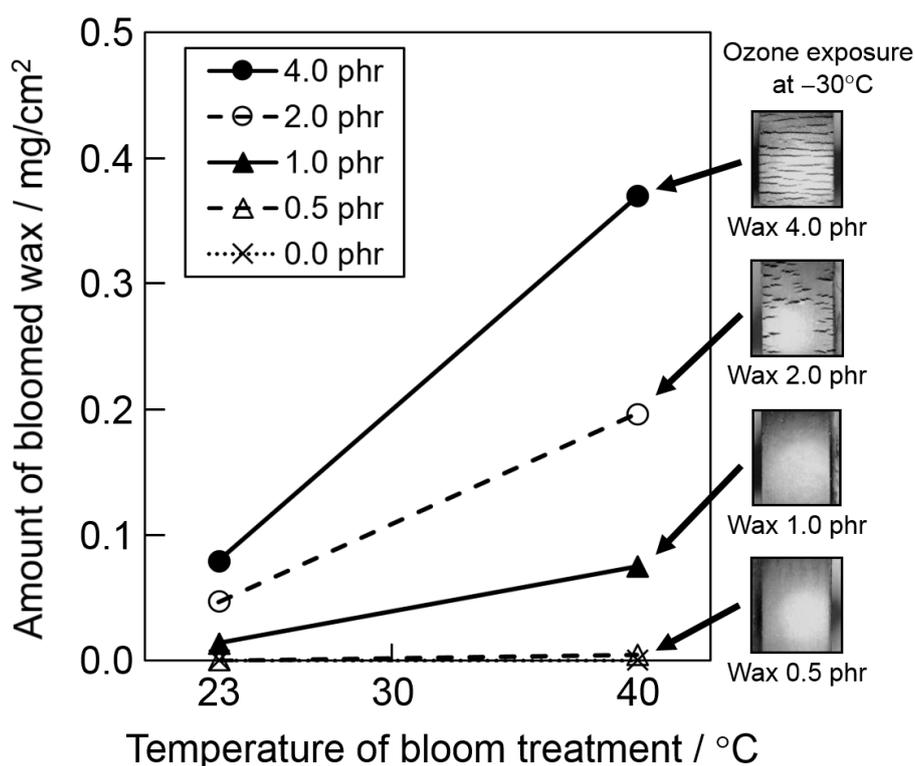


Figure 2-6 The amount of bloomed wax for the vulcanized isoprene rubber measured by gravimetric method, in conjunction with digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber exposed with 50 pphm ozone at -30 °C after bloom treatment at 40 °C (20 magnifications) .

Figure 2-7 に、ワックス 2.0 phr 添加イソプレンゴムを 23°C 又は 40°C で 72 時間熱処理後、23°C で静置したゴム切断面の SEM 像を示す。ゴム表面の位置を明確に示すため、ワックス未添加イソプレンゴムの SEM 像を併示した。ワックス 2.0 phr 添加ゴムに認められる中央の白色部分がワックス皮膜、下側の黒色部分がゴム層である。23°C 加熱時の皮膜厚さは 2.0 μm 、40°C 加熱時の皮膜厚さは 4.9 μm であり、高温下ほどゴム表面に厚いワックス皮膜が形成した。

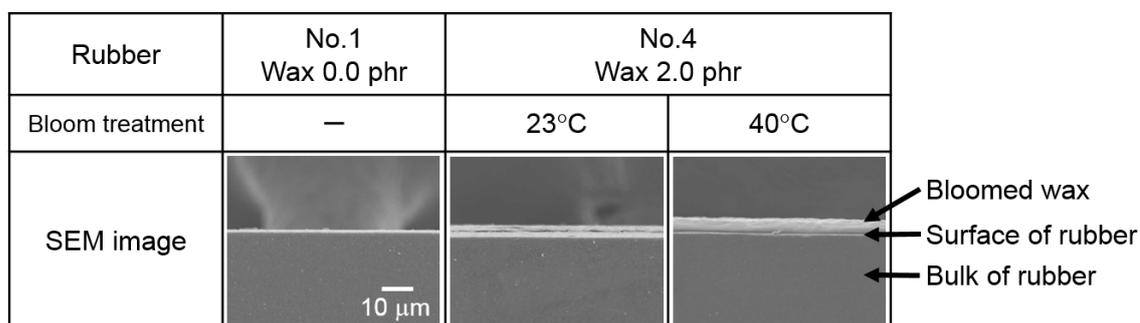


Figure 2-7 SEM images for cross section of the vulcanized isoprene rubber with 2.0 phr wax after bloom treatment, in conjunction with SEM image for the vulcanized isoprene rubber without wax.

ワックス皮膜はゴム表面に厚く形成されるほど、40°C で高いオゾン遮断効果を発揮しゴムに高い耐オゾン性を付与したが、-30°C では何らかの原因で厚い皮膜に損傷が生じオゾン遮断効果が消失したと考えられたため、ワックス皮膜の形態観察を実施した。

Figure 2-8 に、ワックスを 0.0, 0.5, 4.0 phr 添加したイソプレンゴムをそれぞれ 40°C で 72 時間熱処理し、23°C で静置した後、40°C 又は -30°C の大気雰囲気下で再度熱処理したゴム表面の SEM 像を示す。ワックス添加量が 0.0 phr 又は 0.5 phr と少量のとき、-30°C 熱処理にて変化は認められず平滑なゴム表面を維持したが、ワックス添加量が 4.0 phr と多量のとき、すなわちワックス皮膜が厚く形成されたゴム表面には、-30°C 熱処理により複数の凹凸の発生が認められた。光の当たる具合で白色に見える部分はワックス皮膜が割れているように見受けられたため、SEM にて拡大観察の結果、皮膜に多数の起伏やひび割れの発生が認められた (Figure 2-9)。

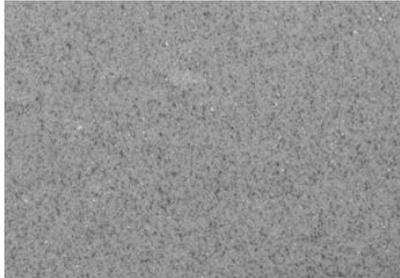
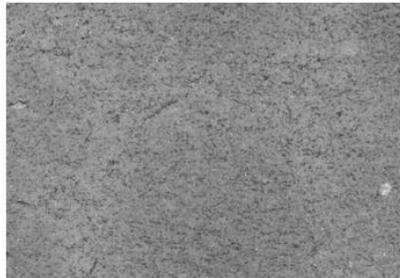
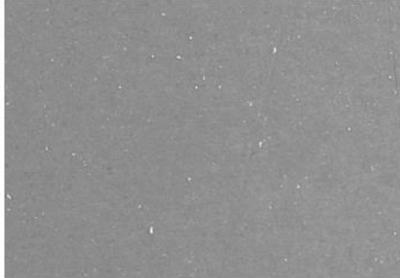
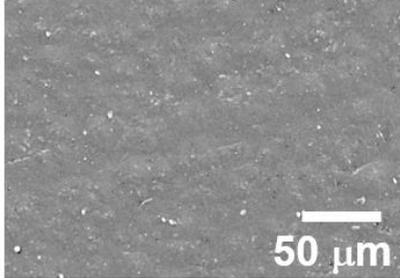
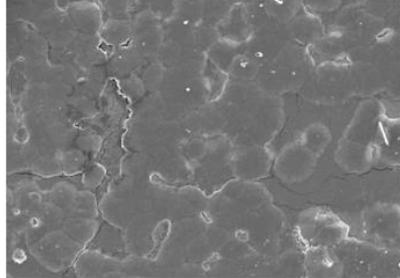
Temperature conditions	(a) Heated at 40°C after bloom treatment at 40°C	(b) Cooled at -30°C after bloom treatment at 40°C
No.1 Wax 0.0 phr		
No.2 Wax 0.5 phr		
No.5 Wax 4.0 phr		

Figure 2-8 The surface morphology for the vulcanized isoprene rubber with 0.0, 0.5 and 4.0 phr wax, observed by SEM (500 magnifications).

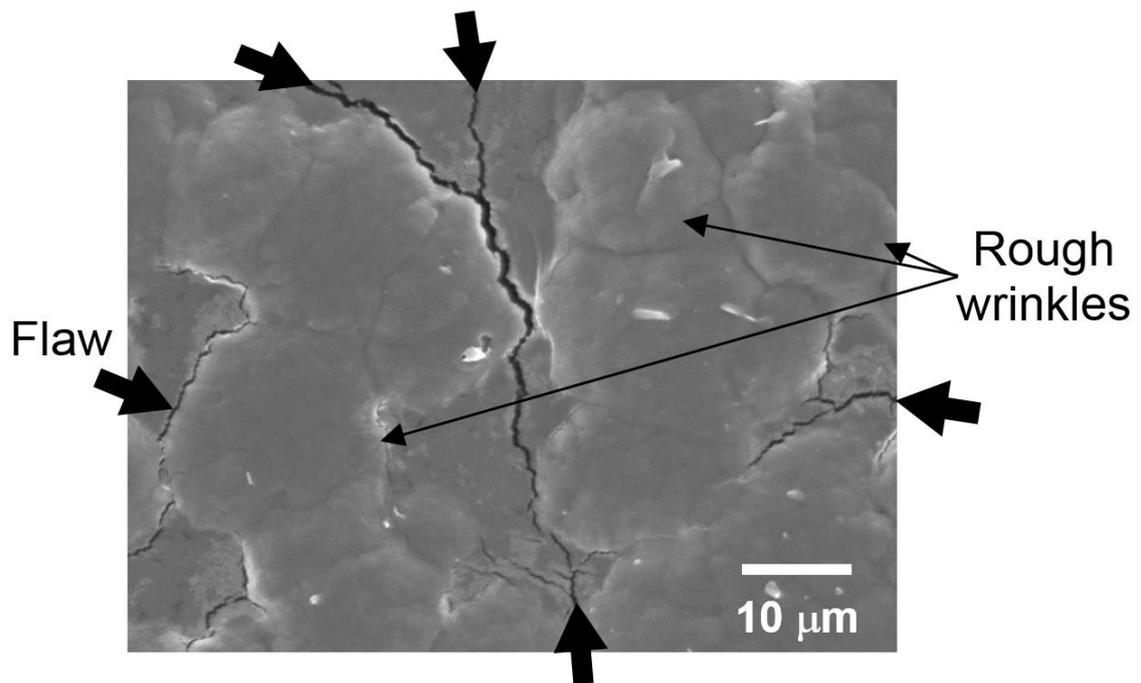


Figure 2-9 The magnified SEM image of the vulcanized isoprene rubber with 4.0 phr wax cooled at -30 °C after bloom treatment at 40 °C (1500 magnifications).

2.3.4 ゴム及びワックスの熱収縮率とオゾン劣化の関係

ゴム表面に厚く形成したワックス皮膜に -30°C で起伏やひび割れが発生する原因として、ゴム及びワックスの熱収縮性の違いに着目した。有機材料であるゴム及びワックスはいずれも低温下に暴露されることで収縮するため、収縮率の違いにより低温下で固化状態となり柔軟性を消失したワックス皮膜に起伏やひび割れが発生したと予想した。そこで、 23°C を基準としたときの降温過程におけるゴム及びワックスの熱収縮率をTMAにて測定し、Figure 2-10に示す収縮率と温度の関係を得た。ゴムとワックスの収縮率は 23°C から 8°C の範囲で一致したが、 8°C 以下では差異が生じ、その差は低温になるほど拡大した。

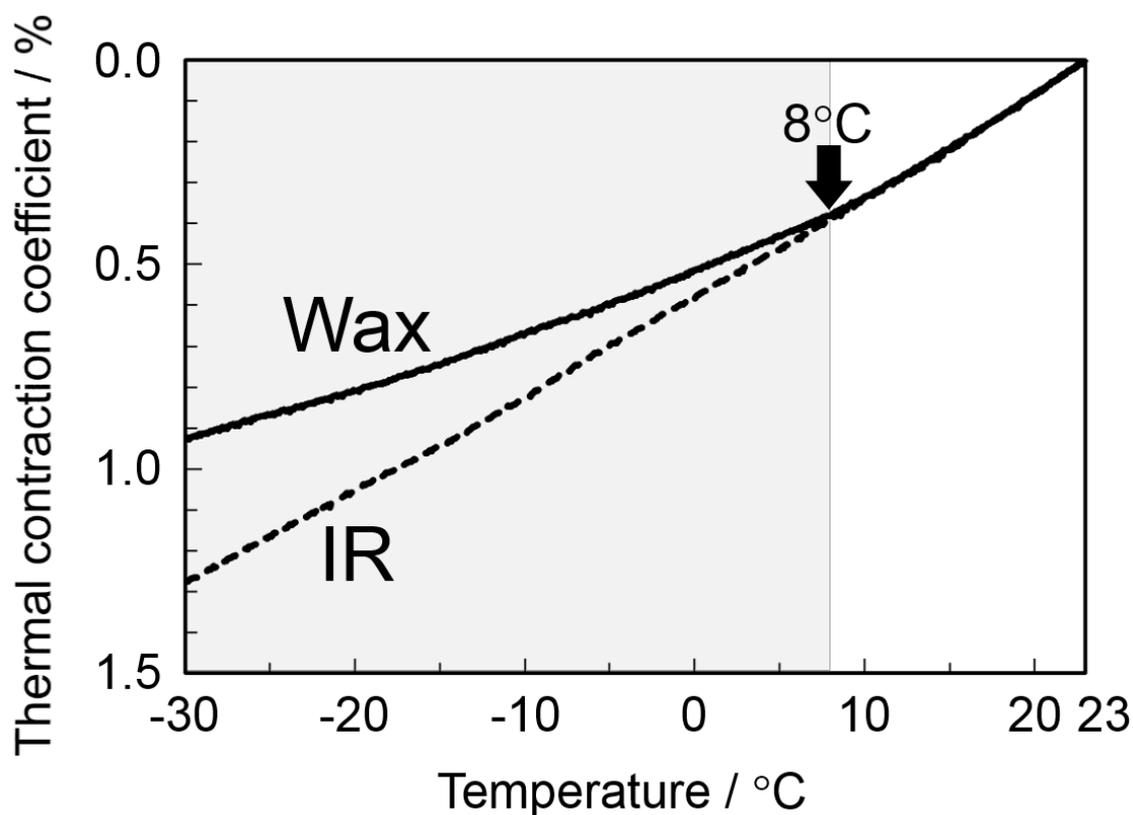


Figure 2-10 Temperature dependence of thermal contraction coefficient of vulcanized isoprene rubber and wax measured by TMA.

ゴム及びワックスの熱収縮率と、ゴムのオゾン劣化との関係を裏付けるため、ワックス 4.0 phr 添加イソプレンゴムを 40°C で 72 時間熱処理し、23°C で静置した後、-15°C、0°C、10°C、23°C の 4 水準にてそれぞれ 24 時間オゾン暴露した。Figure 2-11 にゴム表面のデジタル顕微鏡像を示す。ゴムとワックスの収縮率が一致する 10°C 及び 23°C ではクラックの発生は認められないが、ゴムとワックスの収縮率に差異が生じる -15°C 及び 0°C ではゴム表面にオゾンクラックの発生が認められた。-30°C で厚いワックス皮膜に生じる起伏やひび割れは、ゴムとワックスの熱収縮率の差異により引き起こされたことが明らかとなった。

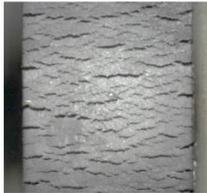
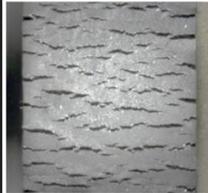
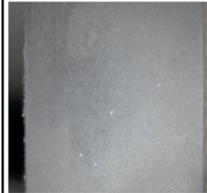
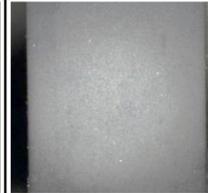
	-15°C	0°C	10°C	23°C
Ozone exposure	Thermal contraction coefficient of isoprene rubber was distinguished from that of wax.		Thermal contraction coefficient of isoprene rubber was similar to that of wax.	
Digital microscope images				

Figure 2-11 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber with 4.0 phr wax, exposed with 50 pphm ozone at -15, 0, 10 and 23 °C after bloom treatment at 40 °C (20 magnifications).

2.3.5 低温下におけるワックス皮膜の柔軟性

低温下ではワックスの柔軟性が低下し、ゴム表面に形成したワックス皮膜のひび割れの発生を助長したと予想されたため、ワックスの柔軟性と温度の関係について検討した。Figure 2-12 に、DMA により測定したワックス単体の複素せん断弾性率の温度依存性のグラフを示す。-40°Cから 40°Cの範囲において、弾性率は低温になるほど上昇した。ワックスは低温で硬化することが明らかであり、低温になるほどワックスの分子運動性が失われ、次第に固化状態に近づいたためと考えられる。本研究で用いたワックスは 10°Cより高温で比較的分子運動性が高く、柔軟性を保つことが確認され、Figure 2-11 にてオゾン暴露温度 10°C以上ではオゾンクラックが発生しなかったこととも一致した。

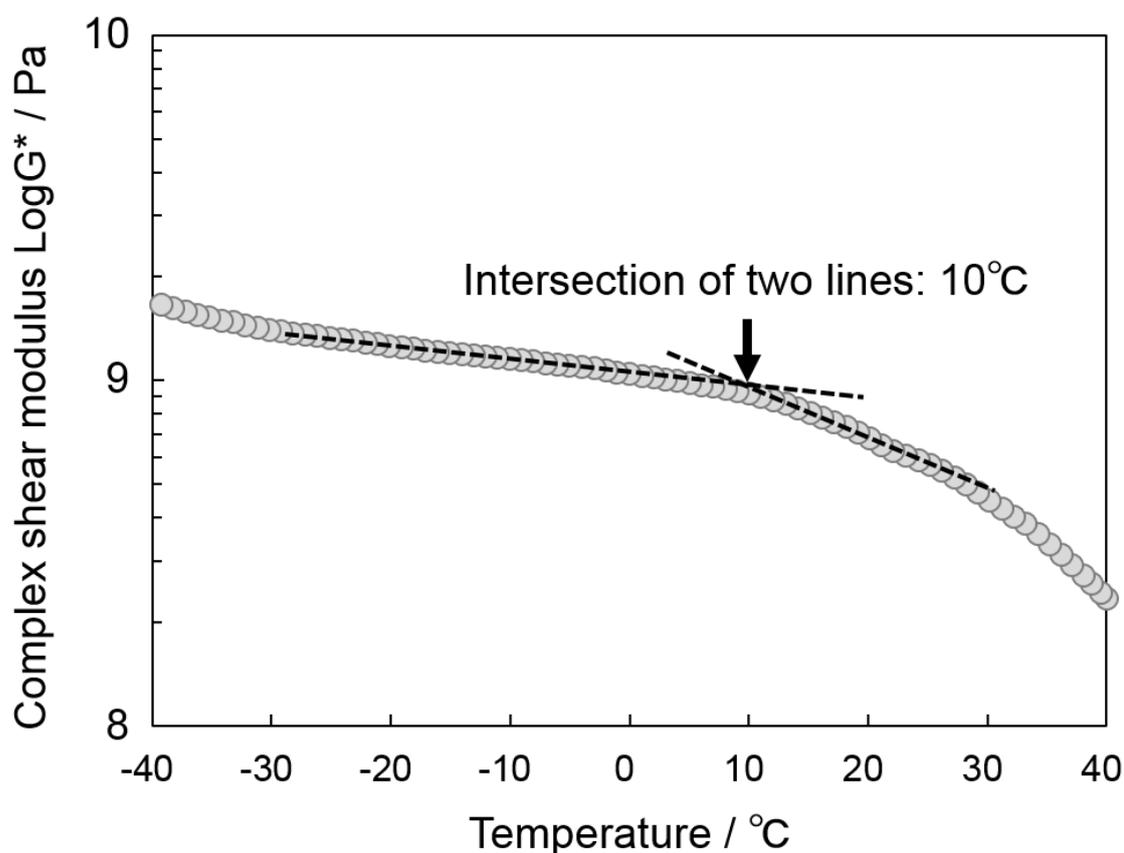


Figure 2-12 Temperature dependence of the complex shear modulus for the wax.

また、ワックス皮膜の厚さと温度を変化させた 3 点曲げ試験により、ワックスが破壊する際の靱性を評価した。Figure 2-13 に荷重-たわみ曲線を示すが、温度を -30°C 、 0°C 、 23°C 、 40°C と変化させたとき、ワックスは低温下ほど僅かなたわみで高荷重が発生し破壊に至った。これは前述のとおり、ワックスが低温になるほど分子運動性を失い固化状態に近づくことで柔軟性を失い、僅かな変形で破壊しやすい状態に変化したことに因ると考えられる。また、ワックス試験片の厚さを 1 mm 又は 3 mm と変化させたとき、 -30°C 、 0°C 、 23°C 、 40°C 全ての温度条件下において厚い試験片ほど僅かなたわみで高荷重が発生し破壊に至った。3 点曲げ試験において、曲げひずみは式 (2) で表される。

$$\varepsilon = \frac{6sh}{L^2} \quad \dots(2)$$

ε : 曲げひずみ (無次元数)

s : たわみ (mm)

h : 試験片の厚さ (mm)

L : 支点間距離 (mm)

たわみと支点間距離が一定のとき、試験片の支点間中央における外周表面上の微小要素の長さの呼び変化率である曲げひずみは、試験片の厚さに比例する。これは、同じたわみが生じた場合、ワックスが厚いほど曲げひずみは大きくなり、変形時の曲率半径 R は小さくなるため外表面の引張変形が生じやすい、すなわちワックス皮膜は厚いほどに破壊しやすい傾向を示す。

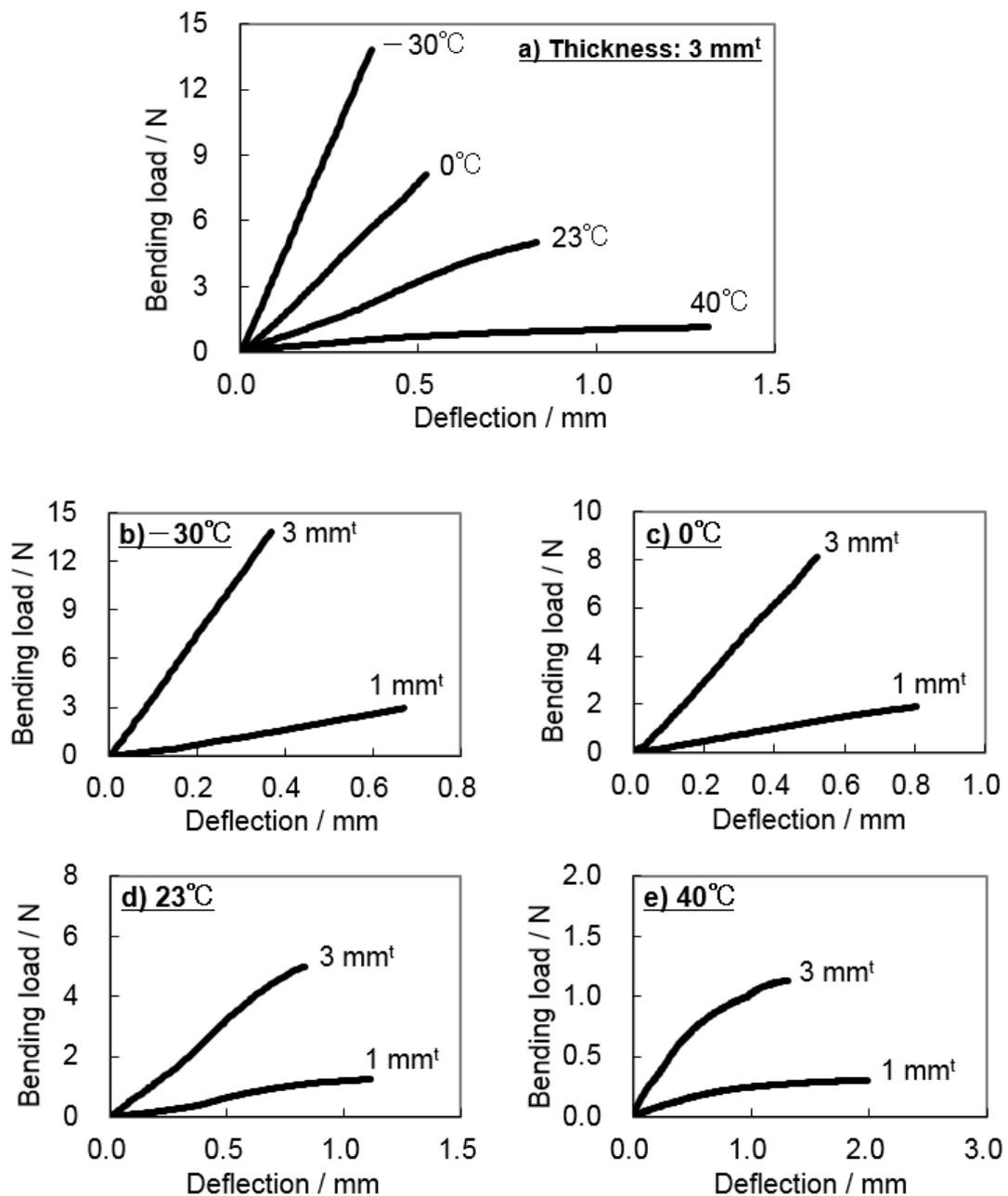
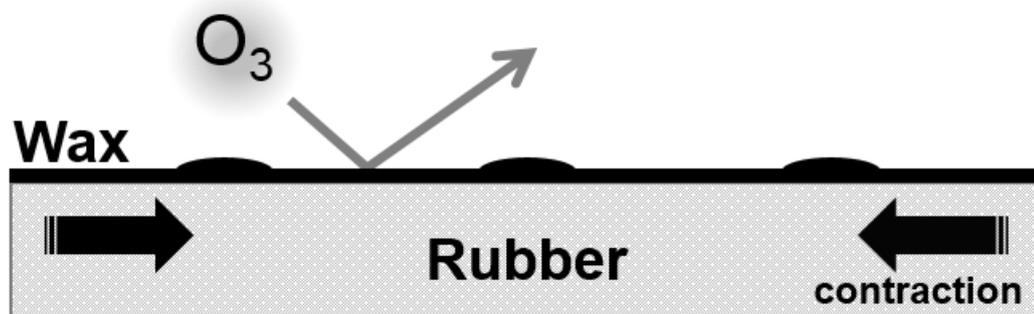


Figure 2-13 Load-deflection curves measured by the 3-point bend test. a) Temperature dependence of the wax of 3 mm^t. b, c, d, e) Thickness dependence of the wax at -30, 0, 23 and 40 °C.

類似現象として、ラッカーやペンキ等の塗料は乾燥硬化過程で生じる寸法変化により収縮応力や引張応力が発生し、塗膜割れが生じる¹¹⁾。一般的に塗膜が厚いほど塗膜表面にかかるひずみが大きく、また塗膜が強固であるほど高荷重が発生するため、塗膜の内部応力が塗膜強度を上回り塗膜割れが生じやすい^{11,12)}。ゴム表面に形成した厚いワックス皮膜も同様に、低温下でワックスが硬化すると同時に、ゴムとワックスの収縮率の差異により寸法変化が発生、内部応力が皮膜の強度を上回ることによって皮膜に欠損が生じたと考えられる。

以上の結果より導いた、ワックス添加加硫ゴムにおける低温オゾン劣化メカニズムを Figure 2-14 に示す。ゴム表面に形成したワックス皮膜が薄い場合、低温下でゴムとワックスの収縮率に差異が生じていてもワックスはまだ若干の柔軟性を保つため、皮膜は損傷しにくい。一方、ワックス皮膜が厚い場合、低温下でゴムとワックスの熱収縮率の差異が引き起こす微小な寸法変化が皮膜の外表面に大きなひずみを与えることで皮膜に起伏が発生する。起伏部分に発生する内部応力がワックス皮膜の強度を上回ったときに皮膜が破壊するが、低温下でワックスは固化状態となり硬化し柔軟性を失うため、皮膜には容易にはく離やひび割れが発生し、ワックス欠損部分からオゾンが侵入しゴムに作用することでゴムのオゾン劣化が進行することが明らかとなった。

a) Thin wax layer



b) Thick wax layer

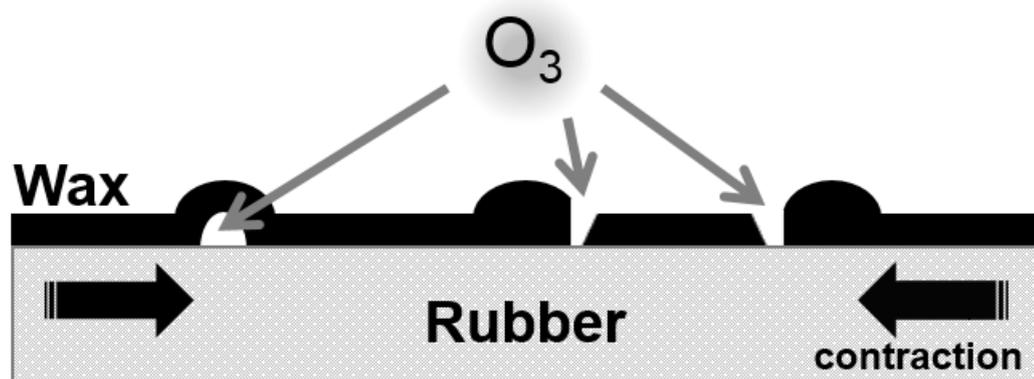


Figure 2-14 Ozone degradation mechanism of a vulcanized rubber with a wax at low temperature.

2.4 第2章の要約

第2章では、ゴムのオゾンクラックが低温下でのみ発生するメカニズムを解明するため、融点 73.2°Cの汎用ワックスをゴム表面にブルームさせた加硫イソプレンゴムを作製し、40°C又は-30°Cでオゾン暴露したときのワックス皮膜の形成状態とゴムの耐オゾン性の関係について検討した。ワックス皮膜をゴム表面に厚く形成したゴムは40°Cオゾン暴露では異状が認められないが、-30°Cオゾン暴露によりゴム表面にクラックが発生し、ワックス皮膜にも多数の起伏やひび割れが確認された。ゴム及びワックスのTMA測定の結果、それぞれの熱収縮率は室温近傍で一致したが、-30°Cに近づくほど差異が拡大したことから、ゴム・ワックス間の熱収縮率の差異がワックス皮膜に起伏やひび割れを引き起こした原因であると予想した。ゴム及びワックスの熱収縮率と、ゴムの耐オゾン性の関係を裏付けるため、ゴム表面に厚いワックス皮膜を形成したゴムを-15°C、0°C、10°C、23°Cでそれぞれオゾン暴露した結果、ゴムとワックスの収縮率が一致する10°C及び23°Cではゴムに異状は認められず、ゴムとワックスの収縮率に差異が生じる-15°C及び0°Cではオゾンクラックの発生が多数認められた。以上より、ワックス添加加硫ゴムは-30°Cに暴露されることでゴムとワックスの熱収縮率に差異が生じ、低温下で固化状態となり柔軟性を消失したワックス皮膜に起伏やひび割れが発生、ワックス欠損部分からオゾンが侵入しゴムに作用することでゴムのオゾン劣化が進行する、低温オゾン劣化メカニズムを明らかにした。

2.5 付録

2.5.1 -30°Cにおけるゴムの耐オゾン性とワックス皮膜厚さの関係

本研究では、ゴム表面のワックス皮膜の厚さを、ゴム中へのワックス添加量及び皮膜形成温度を変えることで変化させた。しかし実際は、製品使用中に生じるゴム分子のマクロブラウン運動・ミクロブラウン運動によりワックスが徐々にゴム表面へと移行するため、製品の使用経過に伴いワックス皮膜は次第に厚くなる。ワックス添加量が少量であっても、製品が長期使用されればゴム表面に厚いワックス皮膜が形成される可能性があることから、実際の製品使用環境に近づけるためワックス添加量は少量とし、ワックス皮膜形成時間を変化させたときの-30°Cにおけるゴムのオゾン劣化挙動について検討した。

試料はワックス 1.0 phr 添加加硫イソプレンゴムとし、20%伸長を付与後、ワックス皮膜形成温度 40°Cの処理時間を変えることで皮膜厚さ 0.3, 1.1, 1.7, 2.3 μm のゴムを作製した。Figure 2-15 に、-30°Cで 24 時間オゾン暴露したゴム表面のマイクロSCOPE像を示すが、皮膜が 0.3 μm 又は 1.1 μm と薄いゴムに異状は認められず、皮膜が 1.7 μm 又は 2.3 μm と厚く形成されたゴムにのみオゾンクラックが発生した。低温下でゴムとワックスの熱収縮率の差異により生じるワックス皮膜の欠損は、ゴム表面のワックス皮膜の厚さに依存し、ワックス添加量が少量のゴムであっても、長期間の使用によりゴム表面に厚いワックス皮膜が形成され、その後、低温下に暴露されることでゴムにオゾンクラックが発生する可能性があることが明らかとなった。

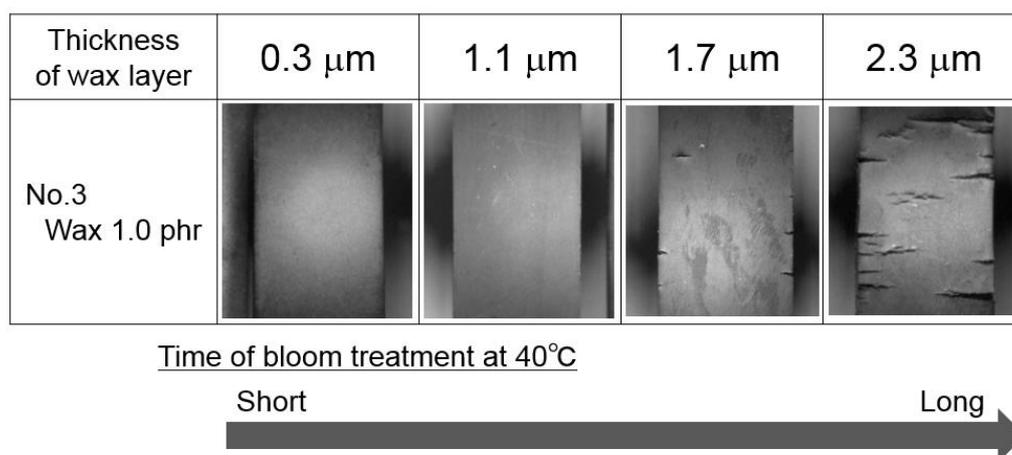


Figure 2-15 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber exposed with 50 ppm ozone after bloom treatment at 40 °C (20 magnifications).

2.5.2 実環境の気温変化をトレースしたオゾン暴露試験によるゴムの劣化挙動

本研究では -30°C オゾン暴露を実施する際、 23°C で温度調節したゴムを -30°C のオゾン槽に投入したため、ゴムには短時間で急激な温度変化が与えられた。製品使用現場において、例えば屋外で使用されるゴム製品は一日の気温変化に伴い緩やかな温度変化は生じるが、急激な温度変化は生じにくい。そこで、ゴムの温度変化が緩やかであっても、低温下でゴムとワックスの熱収縮率の差異によりワックス皮膜に欠損が生じるか否かについて検討した。

試料はワックス 4.0 phr 添加加硫イソプレンゴムとし、20%伸長した後、 40°C で72時間熱処理することでゴム表面に厚いワックス皮膜を形成させた。オゾン暴露時の温度は、気象庁ホームページより埼玉県久喜市の2014年1月から3月において最低気温 -7°C を観測した2月5日前後の気温¹³⁾をトレースしたFigure 2-16の温度プログラムにて、オゾン濃度 50 pphm、合計 56 時間のオゾン暴露を実施した。

Figure 2-17 に、オゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像を示す。ゴム表面にオゾンクラックの発生が認められ、緩やかな温度変化であってもワックス皮膜が損傷することが明らかとなった。関東近郊の冬季における気温変化であっても、ゴム表面に厚いワックス皮膜を形成したゴムがひとたび低温に暴露されれば、オゾンクラックが発生する可能性があることが示された。

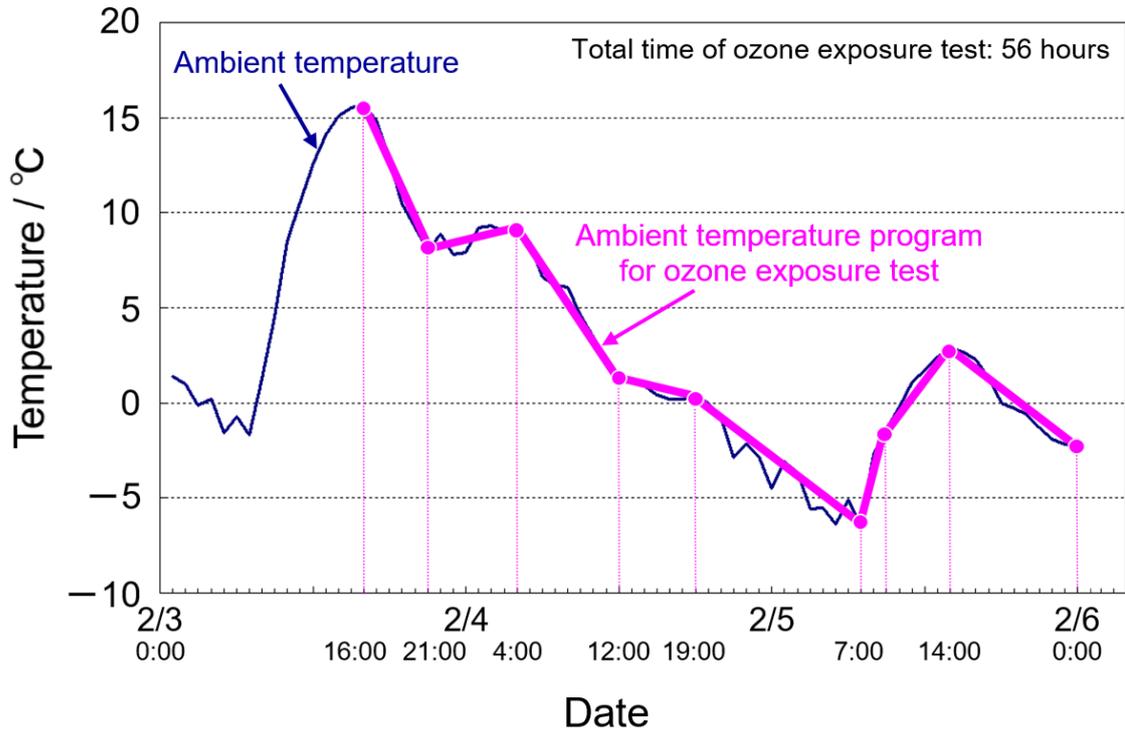


Figure 2-16 The ambient temperature curve and the ambient temperature program for ozone exposure test.

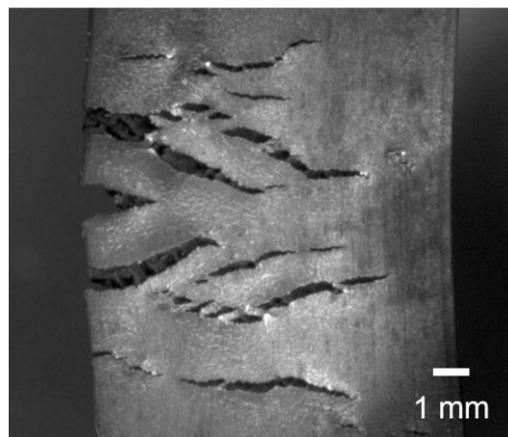


Figure 2-17 Digital microscope image for the vulcanized isoprene rubber exposed with 50 ppm ozone according to the ambient temperature program, after bloom treatment at 40°C (20 magnifications) .

第2章の参考文献

- 1) Agrawal SL, Mandot S, Bandyopadhyay S, Mukhopadhyay R, Deuri AS: The effect of waxes on rubber vulcanisates. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, vol.21, pp.139-153, 2005
- 2) Ignatz-Hoover F, To BH, Datta RN, De Hoog AJ, Huntink NM, Talma AG: Chemical additives migration in rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.76, pp.747-768, 2003
- 3) Dimauro PJ, Paris HL, Fath MA: Wax protection. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.52, pp.973-984, 1979
- 4) 杉本博之, 溝江実, 山本吉久, 池永雅良: 天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究. *土木学会論文集*, vol.693, pp.73-86, 2001
- 5) 高野良孝: 加硫ゴムのオゾン劣化概論. *日本ゴム協会誌*, vol.40, pp.248-260, 1967
- 6) Hartmann A, Glander F: The effect of ozone on neoprene vulcanizates and the influence of some protective agents and fillers. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.29, pp.166-176, 1956
- 7) Braden M, Gent AN: The mechanics of ozone cracking. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.35, pp.200-209, 1962
- 8) 占部誠亮, 坂口文雄: ポリマーの友, vol.3, pp.184-189, 1966
- 9) Torregrosa-Coque R, Álvarez-García S, Martín-Martínez JM: Effect of temperature on the extent of migration of low molecular weight moieties to rubber surface. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol.31, pp.20-28, 2011
- 10) Mavrina RM, Angert LG, Anisimov IG, Melikhova AV: Temperature dependence of the kinetics of the migration of the protective waxes in vulcanizates. *Soviet Rubber Technol*, vol.31, pp.18-20, 1972
- 11) 川村二郎: 木材塗装における塗膜割れ. *色材協会誌*, vol.55, pp.488-498, 1982
- 12) 西山逸雄, 高橋健造: 「表面-界面切削法」による塗膜物性の定量的測定法. *色材協会誌*, vol.62, pp.744-748, 1989
- 13) 気象庁, http://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php?prec_no=43&block_no=0359&year=2014&month=1&day=1&view= (2018年2月22日, 最終

確認)

第 3 章 加硫ゴム表面にブリード・固着化させたワックスのオゾン遮断効果

3.1 緒言

加硫ゴムに添加されたワックスはゴム表面に移行（ブルーム）して耐候性保護膜（ワックス皮膜）を形成し、オゾンとゴムの接触を物理的に遮断することで高いオゾン劣化防止機能を永続的に発揮する^{1,2)}。それにもかかわらず、製品使用中にゴム部品にオゾンクラックが発生するトラブルは後を絶たない。一因として、国内のオゾン濃度が地球環境悪化に伴い年々上昇傾向にあることが挙げられ³⁻¹⁰⁾、これまでと同じオゾン劣化対策では対応できないケースも生じている¹¹⁾。対策例として、ゴム支承のオゾン暴露試験規格である JIS K 6411 : 2012 “道路橋免震用ゴム支承に用いる積層ゴム—試験方法” 及び “橋梁構造物設計施工要領[I 共通編]首都高速道路株式会社編, 2015” では、従来のオゾン暴露温度 40℃に低温条件 -10℃又は -30℃が追加され、首都高速道路規格ではオゾン暴露濃度も 50 pphm から 200 pphm に引き上げられた。このように、ゴム材料の耐オゾン性に対するユーザーからの要求は年々厳しくなっており、従来よりもオゾン遮断効果が高く、製品の使用環境温度下で確実に効果を発揮するワックス皮膜の形成が必要不可欠である。

オゾン劣化防止用ワックスは第 1.4 節に記したとおり、パラフィンワックス（以下 PW）とマイクロクリスタリンワックス（以下 McW）に大別される¹²⁾。PW は蠟状固体としてゴム表面に速やかにブルームしオゾン遮断効果を発揮するが、結晶が大きく成長するため変形に脆く効果が消失しやすい¹²⁾。そのため、添加剤メーカーにて変形に対する脆弱性を改良した PW である特殊ワックス（以下 SW）が工業的に多用されている¹³⁾。一方、McW は緻密な微細結晶を形成するため粘度や柔軟性が高く変形にも良好であるが、ブルーム速度が非常に遅くオゾン遮断効果を発揮するまでに長時間を要する¹⁴⁾。いずれのワックス皮膜もオゾン遮断効果を示すが、ワックスと分子構造が類似するポリエチレンは他のポリマーと比較して気体透過性が高い¹⁵⁾ことから、オゾンの一部はワックス皮膜を透過すると考えられており、実際、第 2.3.2 項に記したとおりワックス皮膜が厚いほど 40℃でのオゾン遮断効果は高い。しかし、第 2 章における SW 添加イソプレンゴムを用いた先行研究において、0℃から -30℃近傍の低温下では厚いワックス皮膜を形成したゴムほど、ゴムとワックスの熱収縮率の差異により生じる僅かなストレ

スでワックス皮膜に欠損が生じやすく、欠損部分からオゾンが侵入しゴムに作用することでオゾン劣化が進行することを明らかにした。氷点下で使用するゴムに厚いワックス皮膜の形成が得策でないことは明白だが、オゾン劣化の進行は低温下でやや遅くなるため¹⁶⁾近年までほとんど注目されておらず、氷点下でのワックスの効果についての報告は皆無である。0℃から10℃近傍では比較的分子量ワックスの有効性が複数報告されているが^{17,18)}、これらのワックスは40℃近傍でオゾン遮断効果が著しく低下し¹⁸⁾二律背反の関係にある。

−30℃から40℃の範囲でゴムが耐オゾン性を獲得するには、−30℃で柔軟性を保ちつつ、40℃でオゾンを十分に遮断する薄いワックス皮膜の形成が好適である。ブルームにより形成した薄いワックス皮膜のオゾン遮断効果が低い原因として、蠟状固体ワックスがゴム表面に移行した際、ゴム−ワックス間やワックス−ワックス間に生じる僅かな空隙からオゾンが侵入する可能性がある。オゾン遮断にはゴム表面全体をワックスで完全にコーティングすることが重要であり、この解決手段としてワックス添加加硫ゴムをワックス融点で熱処理し、ゴム表面全体に液体ワックスを滲出（ブリード）させ、ゴムを冷却しブリードしたワックスをゴム表面に固着化させることで理想的なワックス皮膜を形成できると考えた。

本章では、屋外など温度変化が大きく生じる環境下で使用されるゴムの耐オゾン性をワックス添加にて向上させることを目的とし、試料はワックス添加加硫イソプレンゴム、添加ワックスはSW, PW, McWをそれぞれ用い、ゴム表面にブリード・固着化させたワックス皮膜の−30℃から40℃におけるオゾン遮断効果について検討した。

3.2 実験

3.2.1 試料の調製と FTIR (フーリエ変換赤外分光測定) によるゴムのオゾン劣化の確認

ゴムは JSR(株)製のイソプレンゴム IR2200, ワックスは大内新興化学工業(株)製の精選特殊ワックス 1 種類 (サンノック, 以下 SW), 日本精蠟(株)製のパラフィンワックス 4 種類 (PW-155, PW-135, PW-115, EMW-0001, 以下 PW1, PW2, PW3, PW4), マイクロクリスタリンワックス 1 種類 (Hi-mic-1070, 以下 McW) を用いた. PW1, PW2, PW3 はそれぞれ分子量が異なる直鎖状パラフィン, PW4 は分岐状パラフィン, McW は分岐状パラフィンと環状パラフィンが主成分である. 加硫ゴムの作製は, Table 3-1 の配合にてワックス以外の試薬をオープンロールで混練り後, 全てのワックスが完全に溶解する温度 80°C でワックスを添加し, 160°C × 8 分間のプレス加硫にて 2 mm^t シートに成形した. FTIR はバイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FTS-6000, Ge プリズムを用い, 全反射 (ATR) 法にて測定した.

Table 3-1 Compound formulation (Unit: phr)

Ingredients	No.1	No.2	No.3	No.4
IR *1	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2
CB (IRB *2)	35	35	35	35
Sulfur	2.25	2.25	2.25	2.25
Accelerator (TBBS *3)	0.70	0.70	0.70	0.70
Antiozonant (Wax)	0	1	2	4

*1 : IR2200 (JSR Corp.)

*2 : Industry Reference Black (IRB#5, Columbian Chemicals Co.)

*3 : *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

3.2.2 オゾン暴露

ゴム試験片は JIS K 6251 “加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方” のダンベル状 1 号形を用い、試験片の標線間距離 40 mm に対して伸長 20% を付与し、23℃、40℃、各ワックス融点温度の大気雰囲気下でそれぞれ 72 時間熱処理後、23℃に 24 時間静置することでワックス皮膜をゴム表面に再現良く形成させた。オゾン暴露は、試験片の伸長 20% を維持した状態で、オゾン濃度 50 pphm、温度 -30℃、15℃、30℃、40℃ の 4 水準にてそれぞれ 24 時間又は 168 時間実施した。オゾン暴露したゴムは第 1.5 節 Table 1-3 の基準に従いオゾンクラックを評価すると同時に、(株)キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHS-2000 (×20) で外観を記録した。

3.2.3 SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) による分子量, DSC (示差走査熱量測定) による結晶化度, 密度測定

SEC 測定はワックス濃度 0.2% (w/v) のテトラヒドロフラン (THF) 溶液を調製し、カラムは昭和電気(株)製 Shodex GPC KF-802.5+Shodex GPC KF-801, 溶離液は THF を用い、温度 40℃、流速 1 mL/min における示差屈折率を測定、標準ポリスチレンの検量線からワックス分子量を算出した。標準ポリスチレンの Mark-Houwink パラメータは $K = 1.76 \times 10^4$, $\alpha = 0.68$ を用いた¹⁹⁾。DSC はメトラー社製 STARe システム DSC823 を用い、測定温度範囲 -40℃から 100℃、昇温降温速度 10℃/min とし、2nd Run における融解のピークトップ温度をワックス融点と決定した。ワックスの結晶化度は、完全結晶ポリエチレンの融解熱量 281.07 J/g²⁰⁾と比較し、式(1)により算出した。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \frac{\text{ワックスの融解熱量}}{\text{完全結晶ポリエチレンの融解熱量}} \times 100 \quad \dots(1)$$

密度測定は(株)東洋精機製作所製 DENSIMETER-H を用い、溶融・固化させたワックス単体を 23℃の水中置換法にて測定した。

3.2.4 DMA (動的粘弾性測定) による貯蔵弾性率, 損失正接, ガラス転移点測定

液体ワックスの温度分散測定はティー・エイ・インスツルメント社製の歪制御型回転式レオメータ ARES-G2, ステンレス製パラレルプレートφ8 mm ジグを用い、100℃

で溶融させたワックス単体をプレート間距離 1.0 mm, 周波数 6.28 rad/sec, 振幅角 0.05%, 降温速度 1°C/min にて 100°C から 40°C まで測定した。固体ワックスにはトーションレクタングュラージグを用い, ワックス単体の溶融・固化にて短冊状に成形した 25 mm × 10 mm × 2 mm^t の試験片を, クランプ間距離 15 mm, 周波数 6.28 rad/sec, 振幅角 0.05%, 昇温速度 2°C/min にて, -40°C から 50°C におけるせん断貯蔵弾性率 G' 及び損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性を測定した。

ゴムの温度分散測定はティー・エイ・インストルメント社製の動的粘弾性測定装置 RSAIII, 引張ジグを用い, 試験片形状 50 mm × 2 mm × 2 mm^t, クランプ間距離 20 mm, 周波数 1 Hz, ひずみ振幅 0.1%, 昇温速度 2°C/min にて, -80°C から 100°C における動的貯蔵弾性率 E' 及び $\tan \delta$ の温度依存性を測定, $\tan \delta$ のピークトップ温度をガラス転移点とした。

3.2.5 SEM (走査電子顕微鏡) 及び LM (レーザ顕微鏡) によるワックス皮膜の観察

SEM は日本電子(株)製 JSM-5610LV (×500) を用い, ワックス皮膜を形成したゴム表面近傍の切断面を観察, LM は(株)キーエンス製 VK-X260 (×1500) を用い, ゴム表面の観察と同時に段差計測を実施, 最大高さと最小高さの差から最大高さ粗さ R_z を算出した。

3.3 結果と考察

3.3.1 ワックスの物理的性状

Table 3-2 に、各ワックスの重量平均分子量 M_w 、数平均分子量 M_n 、融点、23°C時の密度の測定結果を示す。McW の DSC 曲線は複数成分の融解が重なったブロードピークとなりピークトップの決定が不可能であったため、DMA 測定による複素粘度の上昇開始点を融点とした。SW は全ての物性値が PW1 と酷似していることから、SW の主成分は比較的高分子量の直鎖状パラフィンと考えられる。直鎖状 PW は主成分の分子量が $PW1 > PW2 > PW3$ の順に低く、分子量に相関して融点、密度も低い。一方、分岐状 PW4 は分子量が同等の直鎖状 PW2 と比較して融点、密度いずれも分岐の影響で低い。McW の物性値は他のワックスと比較しいずれも高いが、複数成分の平均値であることから SW、PW との単純比較は難しい。

Table 3-2 Physical property of wax as antiozonant

Wax type / Physical property	SW	PW1	PW2	PW3	PW4	McW
Molecular structure	—*1	normal	normal	normal	iso	iso / cyclo
Molecular weight, M_w	910	900	690	610	740	1190
Molecular weight, M_n	880	880	680	600	720	1100
Melting point*2 / °C	73.2	71.8	61.5	51.7	50.8	74.6
Density at 23°C / kg/m ³	924	924	909	896	890	926

SW : Paraffin wax, SUNNOC (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

PW1, 2, 3 : Normal paraffin wax, PW-155, PW-135, PW-115 (Nippon Seiro Co., Ltd.)

PW4 : Isoparaffin wax, EMW-0001 (Nippon Seiro Co., Ltd.)

McW : Microcrystalline wax, Hi-mic-1070 (Nippon Seiro Co., Ltd.)

*1 : Selected speciality wax for rubber

*2 : SW and PW were measured by DSC and McW was measured by DMA.

3.3.2 加硫ゴムのゴム弾性及びオゾン劣化の温度依存性

Figure 3-1 に、DMA によるワックス未添加ゴム、SW 4 phr 添加ゴム、McW 4 phr 添加ゴムの温度分散測定結果を示す。いずれのゴムも E' 、 $\tan \delta$ の温度依存性に大きな差異はない。PW 添加ゴムも同様の傾向を示し、ゴムのガラス転移点は全て $-52 \pm 1^\circ\text{C}$ の範囲内であった。本研究で用いたゴムは -30°C から 40°C の範囲内で十分なゴム弾性を有することが確認された。

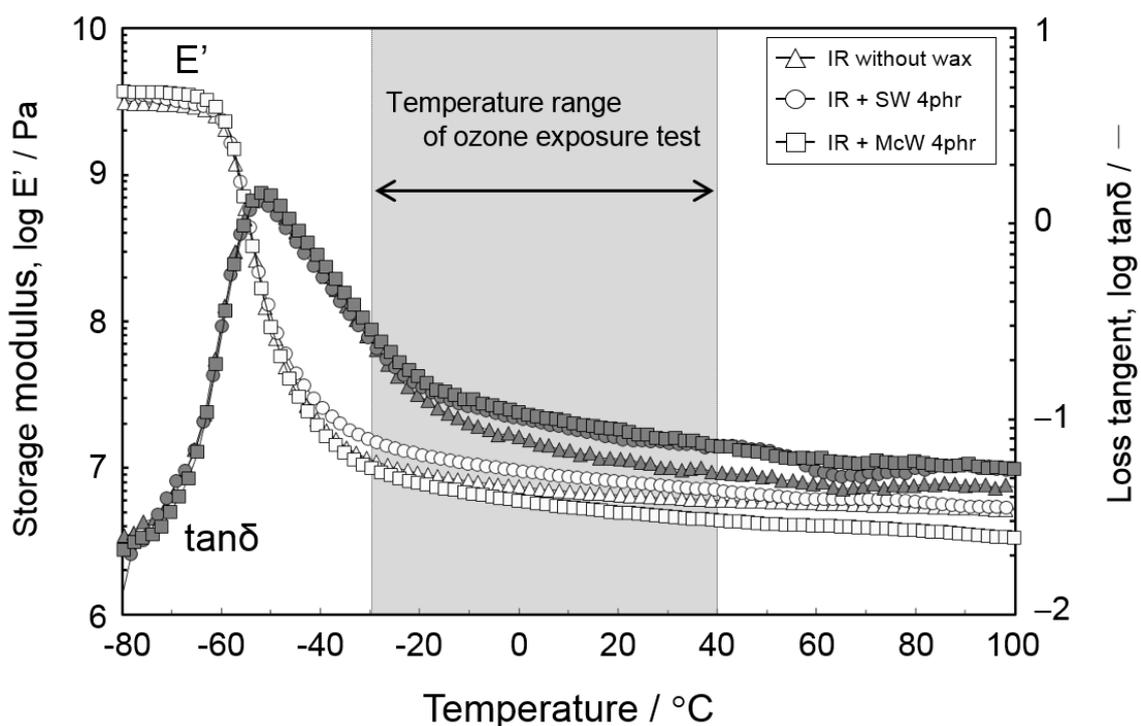


Figure 3-1 Temperature dependence of storage modulus E' and loss tangent $\tan \delta$ measured by DMA for the vulcanized isoprene rubber without wax, with 4 phr SW and with 4 phr McW.

Figure 3-2 に、 -30°C 又は 40°C で 24 時間オゾン暴露したワックス未添加ゴム表面の外観と FTIR スペクトルを示す。 -30°C 、 40°C いずれもオゾンクラックが認められ、ジエン系ゴムのオゾン劣化指標であり特徴的な 3400 cm^{-1} 近傍のヒドロキシ基が顕著に出現した²⁾。ワックス未添加ゴムは、オゾン暴露温度に依らず 24 時間以内にオゾンクラックの発生が確認されたため、ワックスのオゾン遮断効果はゴム表面のクラックの有無にて判断することとした。

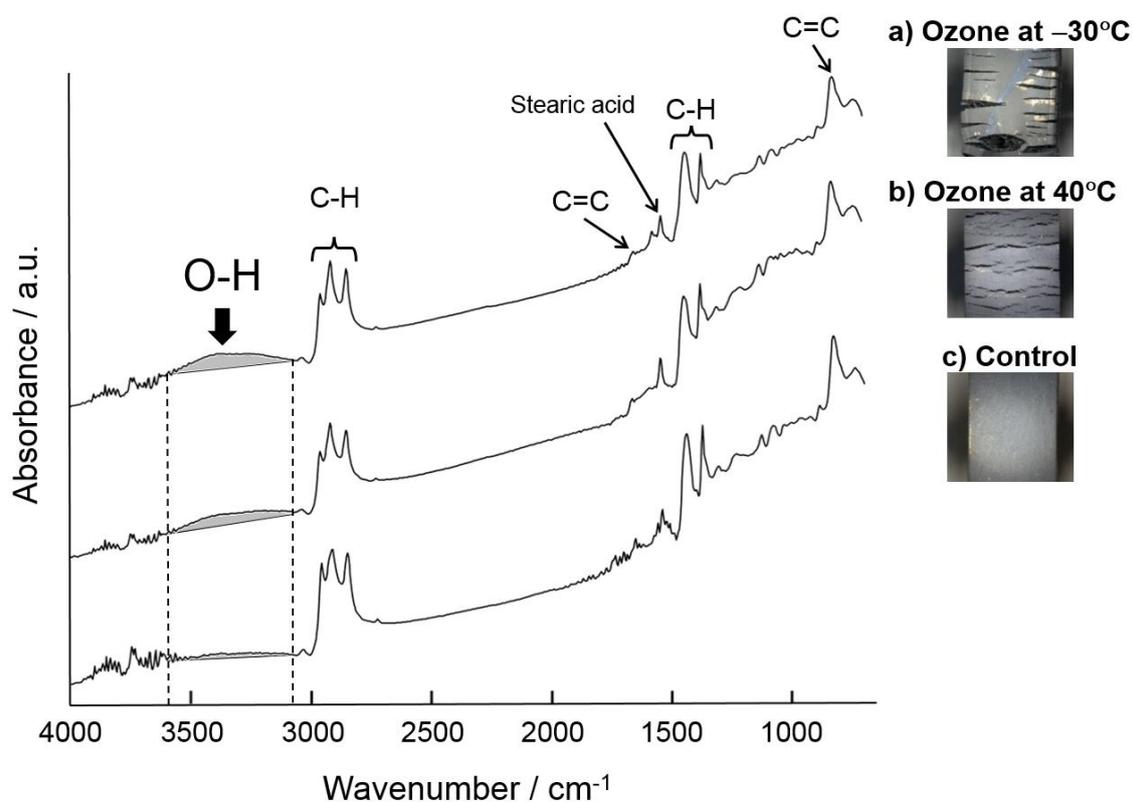


Figure 3-2 ATR-FTIR spectra as characterization and digital microscope images of 20 magnifications for the vulcanized isoprene rubber without wax (a) exposed to ozone at -30°C , (b) exposed to ozone at 40°C for 24 hours and (c) control: untreated.

3.3.3 ブリードにより形成した SW 皮膜のオゾン遮断効果

Figure 3-3 に、SW 添加ゴムを SW 融点 73.2°C で 72 時間熱処理し、23°C で静置した後、-30°C 又は 40°C で 24 時間オゾン暴露したゴム表面の外観を示す。比較として、ゴムを 23°C 又は 40°C で 72 時間熱処理し、ブルームによりワックス皮膜を形成させたときのオゾン暴露結果（第 2.3.2 項 Figure 2-5）を併示した。73.2°C で熱処理したゴムは全ての条件でクラックが認められず、少量のワックス添加でも高い耐オゾン性と十分な再現性を有した。

Heating treatment	Bleeding		Blooming			
	73.2°C		23°C		40°C	
Ozone exposure	-30°C	40°C	-30°C	40°C	-30°C	40°C
SW, 1 phr						
	—	—	A-4	A-5	—	A-5
SW, 2 phr						
	—	—	A-4	A-4	B-4	—
SW, 4 phr						
	—	—	—	—	B-5	—

—: No cracks within 24 hours

Table 3-3 Crack propagation of the vulcanized isoprene rubber with SW by ozone exposure test (20 magnifications).

Figure 3-4 に、SW 4 phr 添加ゴム切断面の表面近傍の SEM 像を示す。73.2°C で 72 時間熱処理したゴム表面のワックス皮膜は厚さ約 1.0 μm であり、23°C 時の 2.0 μm 、40°C 時の 4.9 μm よりも薄く形成されていた。

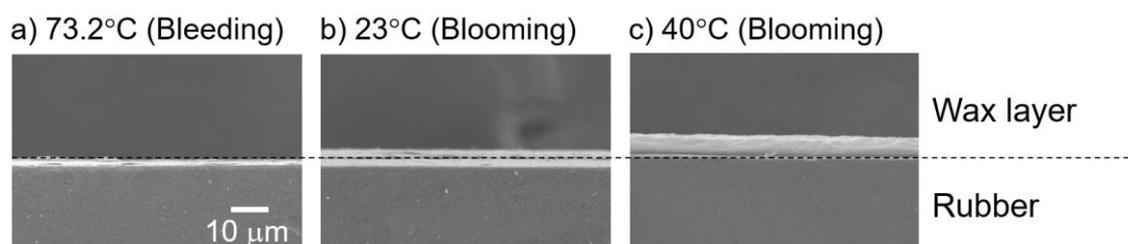


Figure 3-4 SEM images of cross section of the vulcanized isoprene rubber with 4 phr SW after heating treatment at (a) 73.2°C, (b) 23°C and (c) 40°C for 72 hours (500 magnifications).

Figure 3-5 に、SW 4 phr 添加ゴムに形成したワックス皮膜表面のうち凸部を白、凹部を黒で色別した LM 像を、Figure 3-6 に LM 像から算出したワックス皮膜の最大高さ粗さ R_z を示し、比較として未処理ゴム表面の結果を併示した。73.2°C で形成したワックス皮膜は未処理ゴムと同等の平滑面を示したが、40°C で形成したワックス皮膜は結晶が局所的に重なり合い凹凸の差異が大きい。ゴムと添加剤の相溶性の指標である溶解度パラメーター (SP 値) は、イソプレンゴムが $8.2 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 、パラフィンワックスが $8.3 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ と近似しており²²⁾高い相溶性を示すが、融点近傍で軟化・液状化したワックスは固体時と比較してゴムとの相溶性が高まるため²³⁾、分散性がさらに向上する。また、液状ワックスは低粘度で流動性が高いため、ゴム表面への滲出量が少量にもかかわらず均一に薄く広がりゴム全体を隙間なくコーティングすることで、耐オゾン性を劇的に改善したと考えられる。

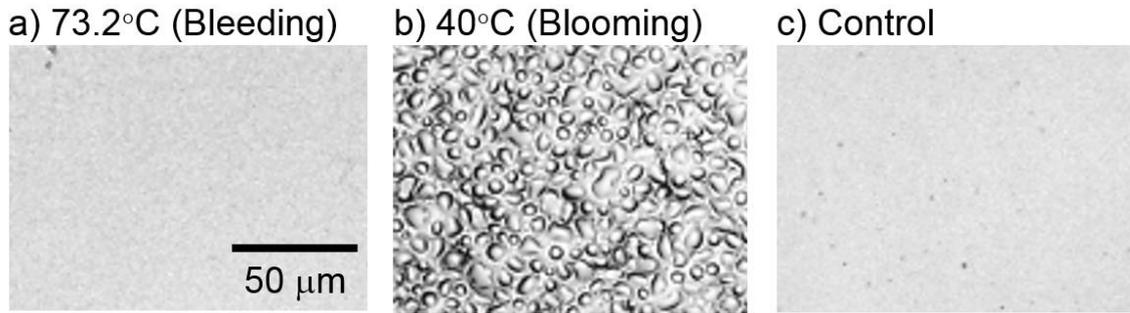


Figure 3-5 Asperity images of 1500 magnifications observed by LM for the surface on the vulcanized isoprene rubber with 4 phr SW after heating treatment for 72 hours at (a) 73.2°C, (b) 40°C and (c) control: untreated. (White: High position, Black: Low position)

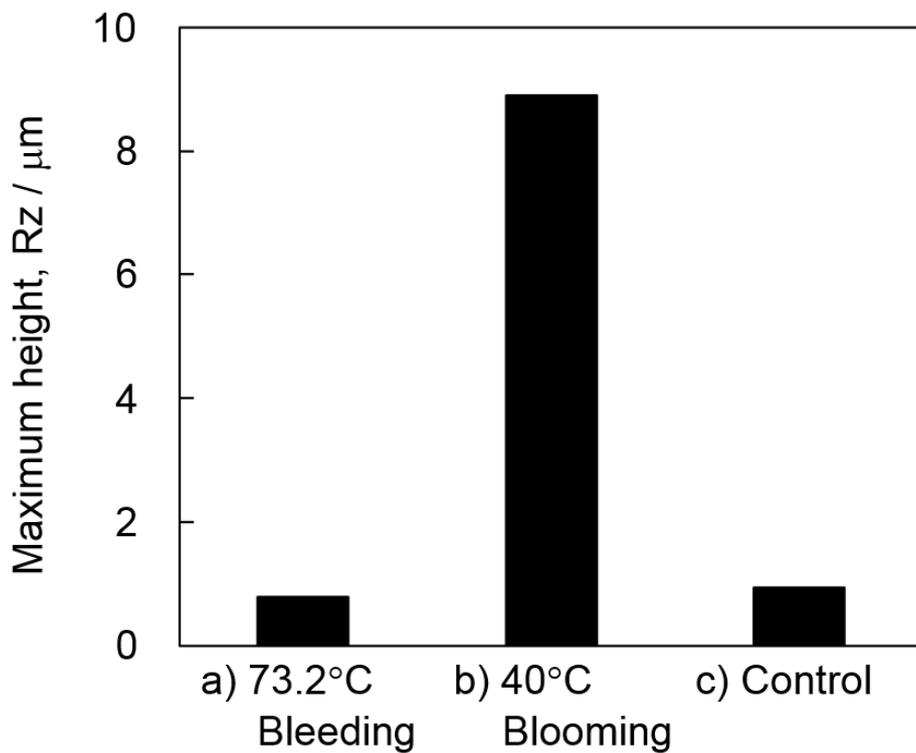


Figure 3-6 Maximum height of the vulcanized rubber with 4 phr SW after heating treatment for 72 hours at (a) 73.2°C, (b) 40°C and (c) control: untreated. Maximum height subtracted the minimum height from the maximum height on the asperity.

ブリード又はブルームにより形成したワックス皮膜の形成状態を Figure 3-7 に図示した。ワックスを蠟状固体としてゴム表面にブルームさせた場合、固体ワックスはゴム表面や周囲のワックス形状に応じて柔軟に変形できず、ワックス結晶が大きく成長する部分と少量の部分が不均一に存在する層を形成、ゴム-ワックス間やワックス-ワックス間に生じた僅かな空隙からオゾンが侵入する可能性が高い。そのため、ゴムに十分な耐オゾン性を付与するにはワックス添加量を増やすなど、ワックス皮膜を厚く形成させオゾン遮断効果の低い部分を補う工夫が必要である。一方、ゴムをワックス融点で熱処理した場合、ゴム中の固体ワックスは液体へと変化するが、液体ワックスはゴムとの相溶性が高まると同時に粘性が低下し流動性が増すため、滲出量が少量にもかかわらずゴム表面の凹凸に沿ってムラなく均一に広がり、ゴム全体をワックス液膜で完全に覆う。ゴムの冷却によりワックスは液膜形状を維持したままゴム表面に固着化し、ゴム-ワックス間やワックス-ワックス間に空隙のない厚さ約 1 μm のワックス皮膜でゴム全体を完全にコーティングする。薄く平滑なワックス皮膜は、低温下でゴムとワックスの熱収縮率に差異が生じても欠損せず、 -30°C から 40°C の範囲で高いオゾン遮断効果を発揮する。

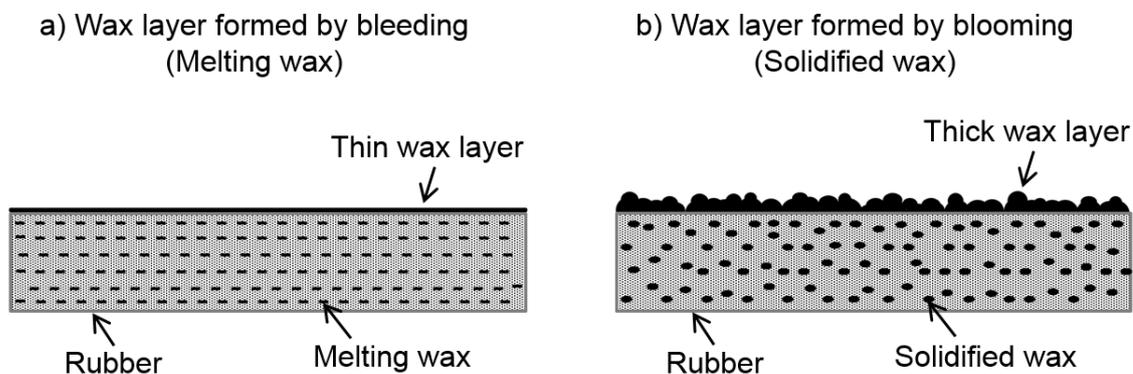


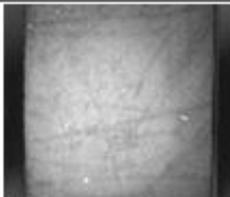
Figure 3-7 Schematic illustrations of layer formation due to blooming or bleeding of wax.

ブリード現象を利用したワックス皮膜の形成は、ゴムの耐オゾン性を獲得する上で極めて合理的であることが明らかとなった。なお、本手法は一般的に塩素原子の電子吸引性によりワックスがブルームしにくい極性ゴム、クロロプレンゴムのワックス皮膜形成を劇的に促進しイソプレンゴムと同様の結果を示したことから、あらゆるゴム種に適用可能と考えられる。

3.3.4 ブリードにより形成した PW 及び McW 皮膜のオゾン遮断効果

薄いワックス皮膜がゴムに十分な耐オゾン性を付与するには、ゴムの使用環境温度下で高いオゾン遮断効果を発揮するワックスの選択が必要不可欠である。そこで、オゾン劣化対策として汎用される PW 及び McW 計 5 種類のワックスを用い、ワックスの分子量や分子構造がオゾン遮断効果に与える影響について検討した。

Figure 3-8 に、ワックス 4 phr 添加ゴムを各ワックス融点で熱処理しブリードによるワックス皮膜を形成後、 -30°C 又は 40°C で 24 時間オゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像を示す。分子量及び融点が高い PW1, McW 添加ゴムは -30°C , 40°C いずれもクラックは発生せず、分子量及び融点が高い PW2, PW3, PW4 添加ゴムは 40°C のみゴム表面全体に微小クラックの発生が認められた。 -30°C では全てのゴムにオゾンクラックが認められないことから、いずれのゴム表面も薄いワックス皮膜で完全にコーティングされていると考えられる。また、オゾンクラック発生の原因がワックス皮膜の欠損である場合、クラックはワックス欠損部分からのみ発生し、欠損部分を起点に大きく成長する。それ故、 40°C で PW2, PW3, PW4 添加ゴムに生じたクラックの原因はワックス欠損ではなく、ワックス自体のオゾン遮断効果が低いためと判断できる。

Ozone exposure	-30°C	40°C
PW1		
	-	-
PW2		
	-	C-3
PW3		
	-	C-3
PW4		
	-	C-3
McW		
	-	-

- : No cracks within 24 hours

Figure 3-8 Crack propagation of the vulcanized isoprene rubber with 4 phr PW or 4 phr McW by ozone exposure test (20 magnifications). The wax layer was formed by bleeding.

Table 3-4 に、DSC 吸熱曲線の積分値より得られた各 PW の結晶化度を示す。分子量の高い直鎖状 PW1, PW2 の結晶化度は 65% と高く、分子量の低い直鎖状 PW3 は 47%、分岐状 PW4 は 44% と低い値を示した。ポリマーの結晶部は、非晶部より高い分子間結合と抑制された分子運動のため低気体透過性を示すことから¹⁵⁾、PW3, PW4 のオゾン遮断効果は PW1, PW2 より低いと考えられる。しかし、PW1, PW2 は等しい結晶化度でも 40°C でのオゾン遮断効果が大きく異なる (Figure 3-8) ため、40°C 近傍の結晶状態が異なると予想された。

Table 3-4 Crystallinities of PW estimated by DSC

Wax	PW1	PW2	PW3	PW4
Heat of fusion / J/g	183.6	183.6	133.1	122.4
Crystallinity / %	65	65	47	44

Figure 3-9 に、DMA 測定による PW, McW のせん断貯蔵弾性率 G' 及び損失正接 $\tan \delta$ の温度依存性のグラフを示す。PW1 の G' は 40°C で 197 MPa、 $\tan \delta$ は 0.294 であるが、PW2 は 37°C を境に急激に軟化し、 G' は 40°C で 58 MPa に低下、 $\tan \delta$ は 0.553 まで上昇した。PW2 は、PW1 と比較して 40°C で分子運動性が増大し液体としての挙動に近づくため、強固なワックス皮膜を維持できずオゾン遮断効果が失効したと考えられる。PW3, PW4 も 40°C で G' が低く $\tan \delta$ が高いことから、PW2 と同様 40°C での高い分子運動性によりオゾン遮断効果が失効したと理解できる。一方、McW の G' は -40°C から 50°C の範囲で温度上昇に伴い徐々に低下したが、 $\tan \delta$ は 40°C で 0.266 と低く、PW1 と似た挙動を示した。緻密な微細結晶を形成する McW は PW より柔軟性が高いため G' は低い値を示すが、分子量、融点は高いため 40°C で PW2, PW3, PW4 のように急激な液化現象を呈することなく、オゾン遮断効果を発揮したといえる。

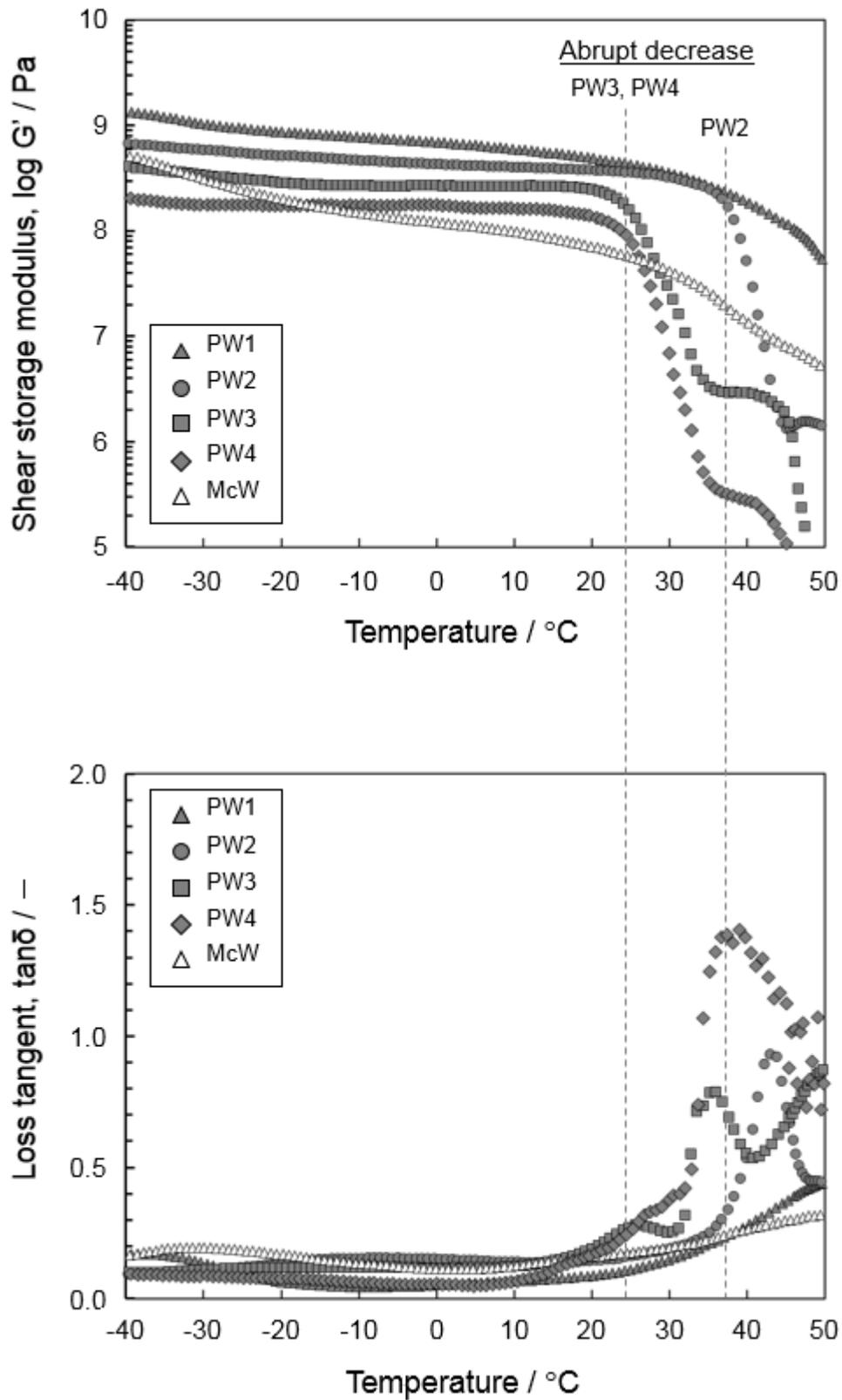


Figure 3-9 Temperature dependence of shear storage modulus G' and loss tangent $\tan \delta$ for PW and McW measured by DMA.

ワックスのオゾン遮断効果の消失が高温下における分子運動性の増加に起因するのであれば、23°C近傍で G' が急激に低下し $\tan \delta$ が上昇する PW3, PW4 は 30°C近傍でもオゾン遮断効果を示さないと勘案された。そこで、PW, McW それぞれ 4 phr 添加したゴム表面にブリードによるワックス皮膜を形成させ、-30°C, 15°C, 30°C, 40°C でそれぞれ 168 時間オゾン暴露し、24 時間毎にクラック観察した結果を Table 3-5 に示した。-30°C, 15°Cでは全てのゴムにクラックは認められず、30°Cでは PW3, PW4 添加ゴムに、40°Cでは PW2, PW3, PW4 添加ゴムにクラック発生が認められた。クラック発生温度は PW2, PW3, PW4 の G' が急激に低下し $\tan \delta$ が上昇する温度と一致し、ワックスの分子運動性とオゾン遮断効果に相関が認められた。

Table 3-5 Time (hours) to first cracks by ozone exposure test for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr PW or 4 phr McW

Wax	Temperature of ozone exposure			
	-30°C	15°C	30°C	40°C
PW1	—	—	—	—
PW2	—	—	—	24
PW3	—	—	72	24
PW4	—	—	72	24
McW	—	—	—	—

—: No cracks within 168 hours

20°Cより低温下では、ワックスは分子量に依らず分子運動が抑制され PW, McW いずれも強固なワックス皮膜を形成しオゾン遮断効果を発揮したが、20°Cより高温下では低分子量成分や分岐構造を多数有する低融点ワックスから順に、温度上昇に伴う分子運動性の活発化により強固なワックス皮膜を形成できずオゾン遮断効果が消失した。ワックスの G' の急激な低下と $\tan \delta$ の上昇は、融点より約 25°C低い温度から開始したことから、ワックスは融点よりおおよそ 30°C以上低い温度、すなわちワックスがガラス状態のとき、高いオゾン遮断効果を発現する。それ故、ゴムの高オゾン耐性獲得には、実使用環境温度より融点が 30°C以上高いワックスの添加が有効と考えられる。

3.4 第3章の要約

第3章では、オゾン劣化防止剤として SW, PW, McW をそれぞれ添加した加硫イソプレンゴムを用い、ワックス融点にてゴムを熱処理しワックスをゴム表面にブリードさせた後、室温で静置しゴム表面に固着化させたワックスの -30°C 又は 40°C におけるオゾン遮断効果について検討した。ワックス融点で熱処理したゴムは、ワックスの種類や添加量に依らず、 -30°C , 40°C の両温度下で耐オゾン性が劇的に向上した。ゴムの耐オゾン性が向上した理由は、ワックス融点での熱処理により液体へと変化したゴム中のワックスが、ゴム表面にわずかにブリードし凹凸に沿って隙間なく均一な液膜を形成、ゴムの冷却によりワックスは液膜形状を維持したままゴム表面に固着化し、厚さ約 $1\ \mu\text{m}$ のワックス皮膜でゴム全体を完全にコーティングしたためであった。ブリードにより形成したワックス皮膜のオゾン遮断効果とワックスの分子運動性は密接な相関性を示し、ワックス融点より低温域、すなわちワックスがガラス状態のとき、分子量や分岐構造に依らず強固なワックス皮膜を形成し高いオゾン遮断効果を発揮した。一方、ワックス融点より高温域ではワックスの分子運動の活発化により強固なワックス皮膜を形成できず、オゾン遮断効果を消失した。ゴムの高オゾン耐性獲得には、実使用環境温度より融点がおおよそ 30°C 以上高いワックスを選択し、ゴム表面にブリードによるワックス皮膜を形成させることが有効であることを明らかにした。

第3章の参考文献

- 1) 太智重光：老化防止剤によるゴム加硫物の耐オゾン性の向上. 日本ゴム協会誌, vol.87, pp.284-291, 2014
- 2) 安藤慎二, 深町真治：配合剤の基礎から最新技術 - 2 老化防止剤. 日本ゴム協会誌, vol.82, pp.45-49, 2009
- 3) 大原利眞, 坂田智之：光化学オキシダントの全国的な経年変動に関する解析. 大気環境学会誌, vol.38, pp.47-54, 2003
- 4) 増え続ける対流圏オゾンの脅威 酸性雨研究センター編：酸性雨研究センター, pp.1-26, 2006
- 5) 大原利眞：光化学スモッグはなぜ増加しているか？－原因物質の排出動向－. 地球環境研究総合推進費一般公開シンポジウム配布資料, 2008
- 6) 大原利眞：なぜ、日本の山岳や島嶼でオゾン濃度が上昇しているのか？ 特集 2 広域大気汚染の生態系影響. 日本生態学会誌, vol.61, pp.77-81, 2011
- 7) Akimoto H, Mori Y, Sasaki K, Nakanishi H, Ohizumi T, Itano Y: Analysis of monitoring data of ground-level ozone in Japan for long-term trend during 1990-2010: Causes of temporal and spatial variation. Atmospheric Environment, vol.102, pp.302-310, 2015
- 8) Pochanart P, Wang Z, Akimoto H: Boundary layer ozone transport from eastern China to Southern Japan: Pollution episodes observed during monsoon onset in 2004. Asian Journal of Atmospheric Environment, vol.9, pp.48-56, 2015
- 9) 桐山悠祐, 速水洋, 板橋秀一, 嶋寺光, 三浦和彦, 中塚誠次, 森川多津子：関東地方における NO_x および VOC 排出削減のオゾン濃度に与える影響. 大気環境学会誌, vol.50, pp.8-15, 2015
- 10) Akimoto H: Overview of policy actions and observational data for PM_{2.5} and O₃ in Japan: A study of urban air quality improvement in Asia. JICA-RI Working Paper No.137, pp.1-19, 2017
- 11) 杉本博之, 溝江実, 山本吉久, 池永雅良：天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究. 土木学会論文集, vol.693, pp.73-86, 2001
- 12) 時川邦夫：オゾン亀裂とワックスブルーミング. 日本ゴム協会誌, vol.31,

- pp.122-127, 1958
- 13) NOC 技術ノート No.13 : 日光亀裂防止剤サンノックについて(1). 日本ゴム協会誌, vol.35, pp.59, 1962
 - 14) Best LL, Moaks RCW: Wax blooming and exposure cracking. Rubber Chemistry and Technology, vol.24, pp.1017-1038, 1951
 - 15) 猪狩恭一郎 : ガスバリアーフィルム. 繊維機械学会誌, vol.55, pp.476-482, 2002
 - 16) 占部誠亮, 坂口文雄 : ポリマーの友, vol.3, pp.184-189, 1966
 - 17) NOC 技術ノート No.227 : オゾン劣化防止剤サンノック, サンノック N, サンノック B について (12) . 日本ゴム協会誌, vol.52, pp.724-725, 1979
 - 18) Pysklo L, Glijer T, Parys T: Antiozonant effect of paraffin waxes based on their hydrocarbon characteristics. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, vol.51, pp.797-802, 1998
 - 19) Ambler MR: Universal calibration in GPC: A new approach for the calculation of molecular weights. Journal of Polymer Science Part A-1, vol.11, pp.191-201, 1973
 - 20) 新版 高分子分析ハンドブック 日本分析化学会高分子分析研究懇談会編, 紀伊国屋書店, 東京, pp.599, 1995
 - 21) 大武義人 : ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 東京, pp.184, 2005
 - 22) 宝永嘉男 : 加工助剤 (滑剤) . 日本ゴム協会誌, vol.79, pp.323-329, 2006
 - 23) Mavrina RM, Angert LG, Anisimov IG, Melikhova AV: Temperature dependence of the kinetics of the migration of the protective waxes in vulcanizates. Soviet Rubber Technol, vol.31, pp.18-20, 1972

第 4 章 加硫ゴムに添加したアミン系老化防止剤のオゾン劣化防止効果

4.1 緒言

静的条件で使用されるジエン系ゴムの耐オゾン性向上にはオゾン遮断効果を有するワックスの添加が有効であるが¹⁻³⁾、ワックス皮膜は変形に脆弱であり動的条件下では失効する⁴⁾。また第 2 章において、静的条件であっても低温下ではゴム表面に厚く形成したワックス皮膜の柔軟性が低下し、温度変化により生じるゴム・ワックス間のわずかな熱収縮率の違いによりワックス皮膜が欠損し、オゾン遮断効果を失うことを明らかにした。そのため、動的条件は元より、低温かつ静的条件で用いられるゴムにはワックス以外のオゾン劣化防止剤の添加が必要不可欠である。特に *N*-phenyl-*N*'-isopropyl-*p*-phenylenediamine (IPPD) や *N*-(1,3-Dimethylbutyl)-*N*'-phenyl-*p*-phenylenediamine (6PPD) に代表される *N*-alkyl-*N*'-allyl-*p*-phenylenediamine 系、通称アミン系老化防止剤は第 1.4 節 Figure 1-10 のとおりオゾンとの反応性が極めて高く⁵⁾、その上廉価であることから多種多様な汎用ゴム製品に活用されている⁶⁾。しかし、ゴムの耐オゾン性向上に対するアミン系老化防止剤の添加効果は、室温より高温かつ静的条件にて実施された報告がほとんどであり⁷⁻¹³⁾、動的条件下での報告は少なく^{14,15)}、氷点下に至っては添加効果に関する報告は皆無である。

本章では、ゴムに添加したアミン系老化防止剤のオゾン劣化防止効果に対する温度依存性を明らかにすることを目的とし、試料はアミン系老化防止剤 6PPD を添加したワックス未添加のイソプレンゴムを用い、オゾン暴露温度 -30°C から 55°C 、静的条件及び動的条件におけるゴム表面への 6PPD 析出挙動とオゾン劣化防止効果の関係について検討した。また、静的条件については 6PPD とワックスの併用効果についても検討した。

4.2 実験

4.2.1 試料の調製

ゴムは JSR 株製のイソプレンゴム IR2200, オゾン劣化防止剤としてアミン系老化防止剤は大内新興化学工業株製のノクラック 6C (以下 6PPD, 暗紫色結晶, DSC 測定により決定した融点 53.5°C), ワックスは日本精蠟株製の直鎖状パラフィンワックス PW-155 (DSC 測定により決定した融点 71.8°C) を用いた. Table 4-1 の配合にてオゾン劣化防止剤以外の試薬をオープンロールで混練り後, ロール温度 80°C にてオゾン劣化防止剤が総量 4 phr となるよう 6PPD 又はワックスを添加し, CB 配合は 160°C × 8 分間, CB を含まない純ゴム配合は 160°C × 12 分間のプレス加硫にて 2 mm^t シートに成形した. CB 配合ブランクゴムは黒色, 純ゴム配合ブランクゴムは乳白色を呈した.

Table 4-1 Compound formulation (Unit: phr)

Ingredients	CB compound			Pure gum compound	
	Blank	6PPD	6PPD+Wax	Blank	6PPD
IR *1	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5
Stearic acid	2	2	2	2	2
CB (IRB *2)	35	35	35	—	—
Sulfur	2.25	2.25	2.25	2.25	2.25
Accelerator (TBBS *3)	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70
Antiozonant (6PPD *4)	—	4	2	—	4
Antiozonant (Wax *5)	—	—	2	—	—

*1 : IR2200 (JSR Corp.)

*2 : Industry Reference Black (IRB#5, Columbian Chemicals Co.)

*3 : *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

*4 : NOCRAC 6C (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

*5 : Normal paraffin wax, PW-155 (Nippon Seiro Co., Ltd.)

4.2.2 加硫ゴムのDMA（動的粘弾性）測定

DMAはティー・エイ・インスツルメント社製の動的粘弾性測定装置RSAIII，引張ジグを用い，試験片形状50 mm×2 mm×2 mm^t，クランプ間距離20 mm，周波数1 Hz，ひずみ振幅0.1%，昇温速度2°C/minにて，-80°Cから100°Cにおける動的貯蔵弾性率E'及び損失正接tan δの温度依存性を測定，tan δのピークトップ温度をガラス転移点とした。

4.2.3 オゾン暴露

ゴム試験片はJIS K 6251“加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方”のダンベル状1号形を用いた。静的オゾン暴露は，標線間距離40 mmに対し伸張20%を付与した試験片を23°Cで72時間静置した後，伸張20%を維持した状態でオゾン濃度50 pphm，温度-30°C，40°C，55°Cの3水準にてそれぞれ48時間実施した。動的オゾン暴露は，試験片の標線間距離40 mmに対し動的ひずみ10%又は20%，周波数0.5 Hzの繰り返し引張伸張を付与する動的装置（株米倉製作所製 オゾン試験機用屈曲装置）に取り付け，オゾン濃度50 pphm，温度-30°C，40°C，55°Cの3水準にてそれぞれ48時間実施した。オゾン暴露したゴム表面は株キーエンス製デジタルマイクロスコープVHS-2000（×20，×1500），又は日本電子株製走査電子顕微鏡（SEM）JSM-5610LV（×1000，×5000）にて外観を観察した。

4.2.4 FTIR（フーリエ変換赤外分光測定）及び白色綿棒によるゴム表面析出物の確認

FTIRによるゴム表面析出物の分子構造の確認には，バイオ・ラッドラボラトリーズ社製FTS-6000，Geプリズムを用い，全反射（ATR）法にて測定した。

ゴム表面に析出した6PPD量は，日本水道協会規格JWWAB120“水道用ソフトシール仕切弁—付属書B：弁体ゴムの耐塩素性試験”の黒粉析出量評価方法を改良し，6PPDの良溶媒であるアセトン（室温下におけるアセトンへの6PPD溶解度：66.46 g/100 mL¹⁶⁾）を含ませた綿径4.6 mmの市販白色綿棒先端でFigure 4-1のようにゴム表面の同一部位5 mmを3回擦り取り，付着した黒色物質の濃淡を目視評価した。

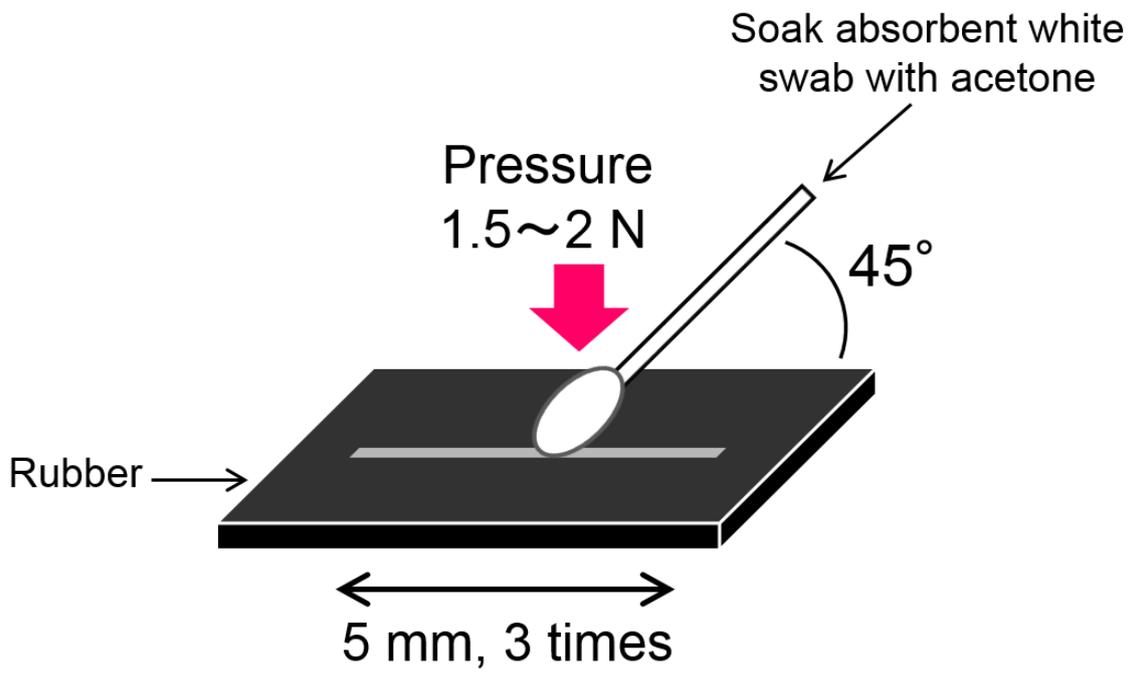


Figure 4-1 Assessment method of the amount of bloomed or bled 6PPD.

4.3 結果と考察

4.3.1 加硫ゴムのゴム弾性の温度依存性, 及びブランクゴムのオゾン劣化挙動

Figure 4-2 に, オゾン劣化防止剤未添加の CB 配合加硫ゴム (ブランクゴム), 6PPD のみ 4 phr 添加した CB 配合加硫ゴム, 6PPD のみ 4 phr 添加した純ゴム配合加硫ゴムの DMA 温度分散測定結果を示す. 作製した全てのゴムは, $\tan \delta$ ピークから算出したガラス転移点 $-52 \pm 1^\circ\text{C}$ であり, -30°C から 55°C の範囲で十分なゴム弾性を有した.

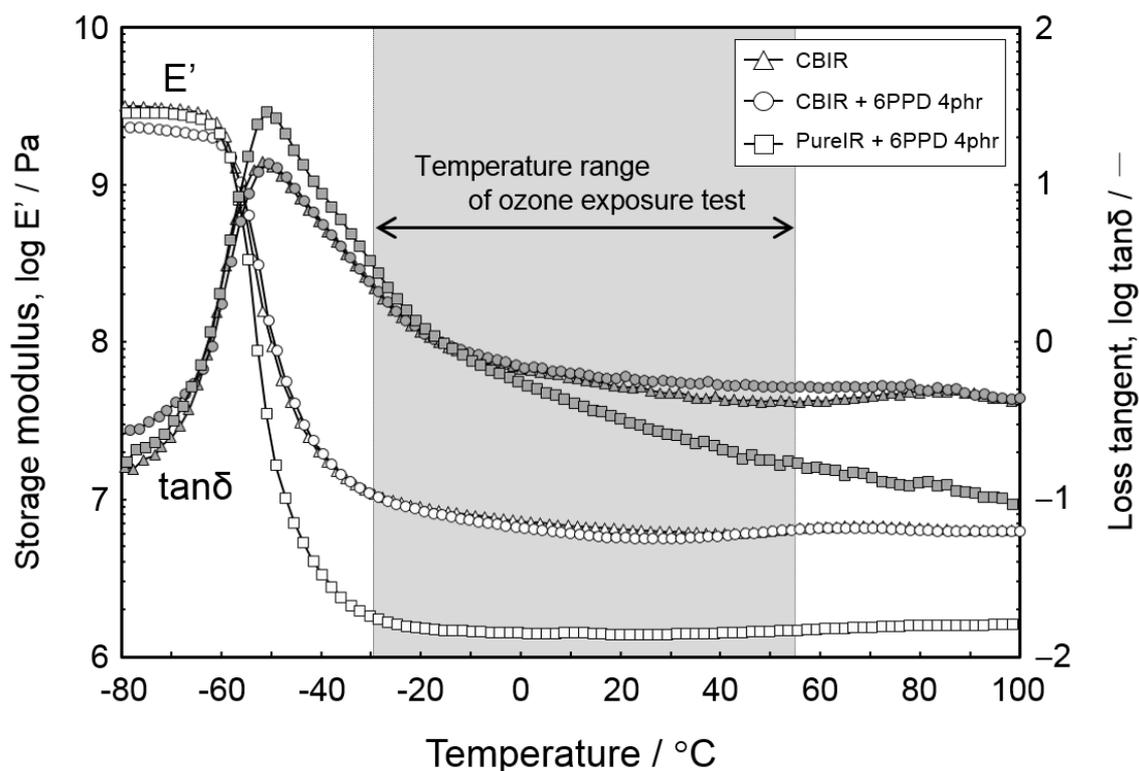


Figure 4-2 Temperature dependence of storage modulus E' , loss modulus E'' and loss tangent $\tan \delta$ measured by DMA for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD.

静的ひずみ 20%，動的ひずみ 10%又は 20%の引張伸張を付与したブランクゴムを，温度−30℃，40℃，55℃の 3 水準にてそれぞれオゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像を Figure 4-3 に示す．全てのひずみ条件，温度条件でオゾンクラックの発生が認められたことから，以降，6PPD のオゾン劣化防止効果はゴム表面のクラックの有無にて判断した．

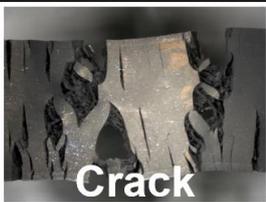
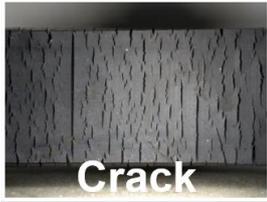
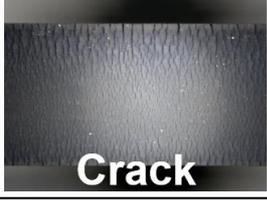
Ozone exposure / Test mode	−30℃	40℃	55℃
<u>Static mode</u> Strain at 20%	 Crack	 Crack	 Crack
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 10%	 Crack	 Crack	 Crack
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 20%	 Crack	 Crack	 Crack

Figure 4-3 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber without antiozonant as control, exposed with 50 pphm ozone at -30, 40 and 55 °C (20 magnifications).

4.3.2 ワックスを含まない 6PPD 添加ゴムの静的条件におけるオゾン劣化挙動

ワックスを含まない 6PPD 添加 CB 配合加硫ゴムを、静的ひずみ 20%, 温度 -30°C , 40°C , 55°C の 3 水準にてそれぞれ 48 時間オゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像, 及びオゾン暴露後のゴム表面を擦り取った白色綿棒のマイクロスコープ像を Figure 4-4 に示す. -30°C 及び 55°C ではクラックの発生は認められず, 40°C でのみゴム表面全体に多数のオゾンクラックの発生が認められた. 一方, ゴム表面を擦り取った白色綿棒は, 全ての暴露温度で黒色物質による汚染が確認され, 高温下ほど黒色は濃化した. ゴム表面の黒色析出物を同定するため, Figure 4-5 に示す FTIR スペクトルを取得し, 比較として 6PPD 単体, ブランクゴム表面のスペクトルを併示した. 黒色析出物の指紋領域は 6PPD 単体のスペクトルと概ね一致したことから, 主成分は第 1.4 節 Figure 1-11 ¹⁷⁾ に示す 6PPD 酸化物と判断できる. 黒色析出物のスペクトルは, 6PPD 単体の N-H 由来である 3400 cm^{-1} 近傍, 1612 cm^{-1} , 806 cm^{-1} のピークが消失し, 枝分かれ C-H 由来の 2956 cm^{-1} は存在することから, *N*²-(hexan-2-yl)-*N*²-phenylcyclohexa-2,5-diene-1,4-diimine が多量に生成している. また, N-O 由来の 1495 cm^{-1} , -C-NO₂ 由来の 1312 cm^{-1} のピークが検出されたことから, 4-nitro-*N*-phenylaniline が少量生成した可能性がある. 一方, 1760 cm^{-1} 近傍の C=O や, 1550 cm^{-1} 近傍の -CO-NH に由来するピークは認められないことから, *N*-(4-phenylamino)phenyl)pentanamide はほとんど生成されないと考えられる.

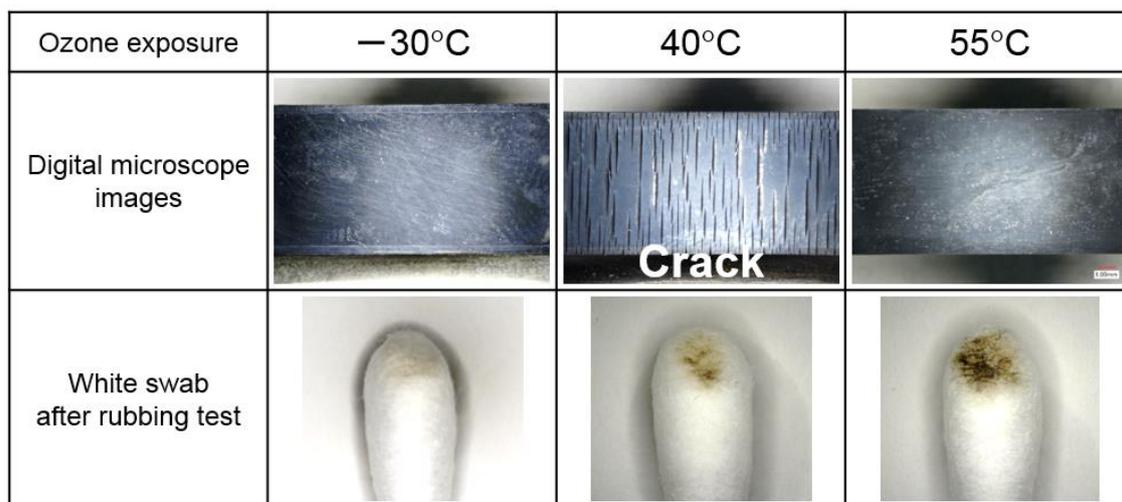


Figure 4-4 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, exposed with 50 pphm ozone at -30 , 40 and 55°C at a strain of 20 % under static condition (20 magnifications).

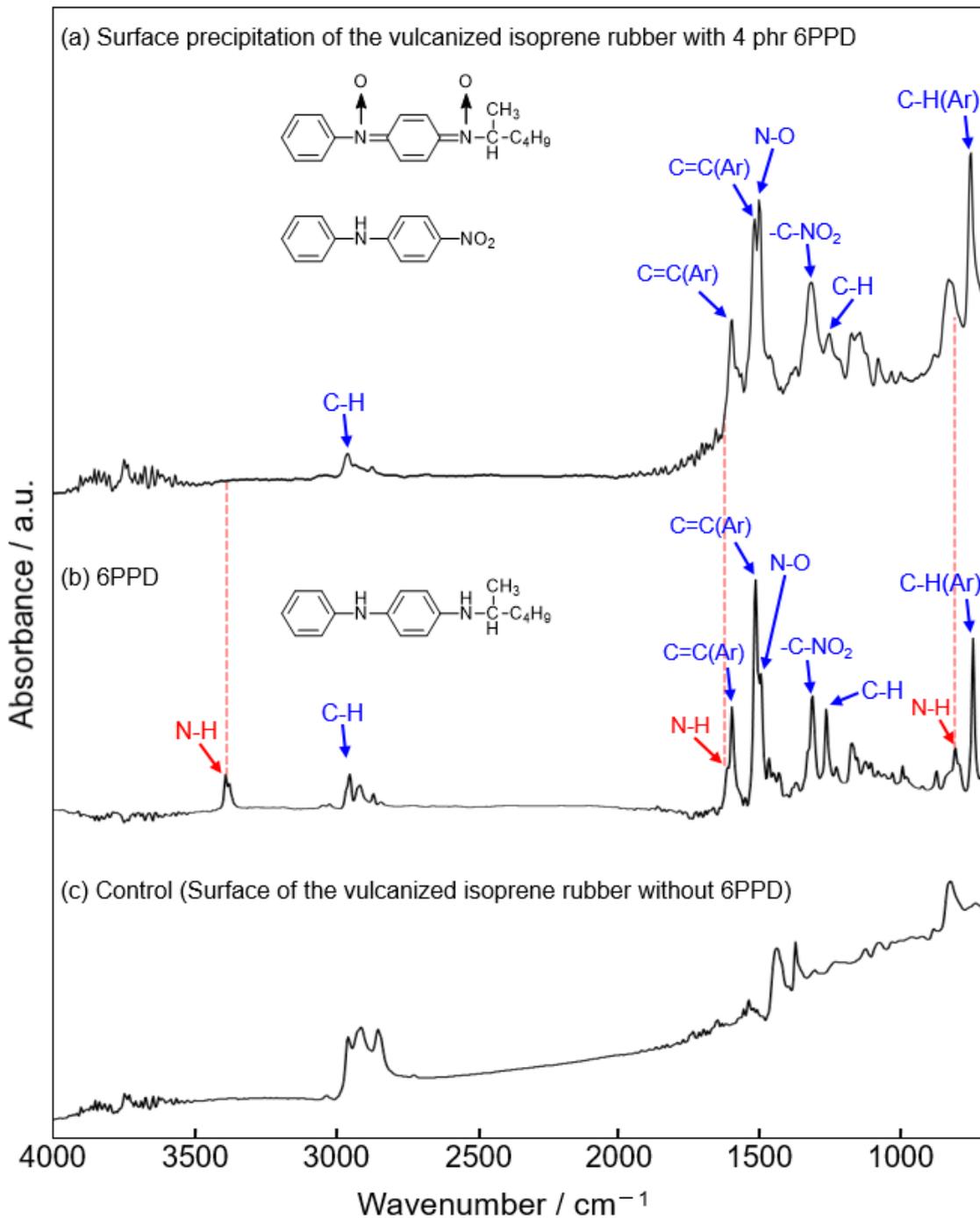


Figure 4-5 ATR-FTIR spectra as characterization for (a) the surface precipitation of the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, (b) 6PPD itself and (c) control: surface of the vulcanized isoprene rubber without 6PPD.

6PPD はゴム表面に析出することでオゾンとゴムとの直接接触を防止するため¹⁸⁾、6PPD 析出量が多いほどゴム表面全体が隙間なく覆われ、ゴムの耐オゾン性が向上すると予想された。しかし、Figure 4-4 において 6PPD 析出量が最も少ない -30°C でゴムの耐オゾン性が認められたにもかかわらず、析出量が多い 40°C ではオゾンクラックが多数発生、析出量が最も多い 55°C でゴムは再びゴムの耐オゾン性を示し、6PPD 析出量とオゾン劣化防止効果に相関が認められない。そのため、静的条件における 6PPD のオゾン劣化防止効果は、析出量よりもゴム表面への析出形態が影響すると推察された。

4.3.3 静的条件における 6PPD 析出形態とオゾン劣化防止効果の関係

ゴム表面に析出した黒色の 6PPD をより明瞭に観察するため、ゴムは乳白色の純ゴム配合を用い、温度 -30°C 、 40°C 、 55°C の空気下でそれぞれ 0 時間、1 時間、8 時間、24 時間熱処理したゴム表面、及びブランクゴム表面のマイクロスコープ像を Figure 4-6 に示す。 -30°C では 6PPD 微小結晶がゴム表面全体を覆うように速やかに析出し、24 時間後も同様の析出形態を維持した。しかし、 40°C で 1 時間処理したゴム表面は未処理とほぼ同等の外観を示し、8 時間後、24 時間後と経過するにつれ、大きく成長した 6PPD が局所的に析出した。一方、 55°C で処理したゴムは速やかに赤褐色へと変色したが、6PPD の析出は 24 時間後も認められなかった。6PPD は融点が 53.5°C であり 55°C では液体となるため、ゴム表面にブリードしオゾン捕捉能を有する液膜を形成したことで、ゴムの耐オゾン性を向上させたと予想された。

55°C での 6PPD 析出形態を確認するため、ワックスを含まない 6PPD 添加 CB 配合加硫ゴムを 20%伸張し、同一試験片を (a) 55°C オゾン暴露、(b) 23°C の空気下で伸張開放、(c) ゴム表面をアセトンで拭き取り 6PPD を除去、の順に処理した各ゴム表面の SEM 像を Figure 4-7 に示す。 55°C でオゾン暴露したゴムを伸張 20%を維持した状態で観察すると、平滑な面を示した (a)。このゴムの伸張を 23°C 下で開放すると、表面全体に多数のひび割れが発生 (b-1)、倍率 $\times 5000$ による拡大観察の結果、厚さ約 380 nm の皮膜がゴム全体をコーティングしていたことが判明した (b-2)。ゴム表面をアセトンを含ませた白色綿布で拭き取ると皮膜は黒褐色を呈し、ゴム自体にクラックの発生は認められなかった (c)。以上より、 55°C では液状化した 6PPD がブリードし、ゴム全体を 6PPD 液膜で完全にコーティングしたことでゴムの耐オゾン性を劇的に向上させたことが明らかとなった。ワックスはオゾンを物理的に遮断する効果のみ有するため、

ワックスが軟化する温度では分子運動の活発化によりオゾンがワックス皮膜を容易に透過し、十分なオゾン遮断効果を発揮できない（第 3.3.4 項 Figure 3-9 及び Table 3-5）。しかし、6PPD はそれ自体がオゾン捕捉能を有するため、液状化しても十分なオゾン劣化防止効果を発揮したと考えられる。

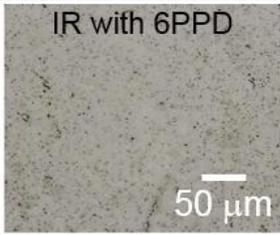
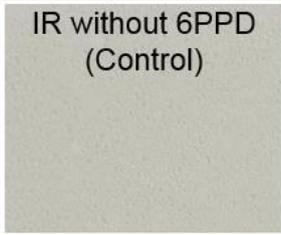
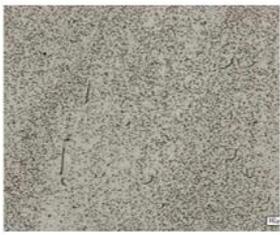
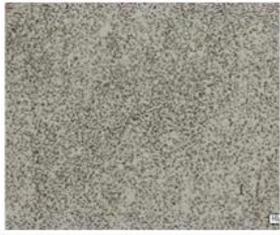
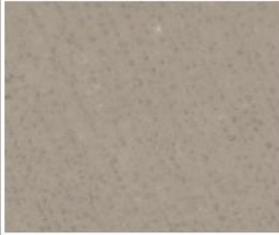
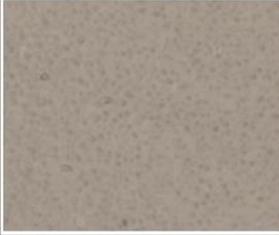
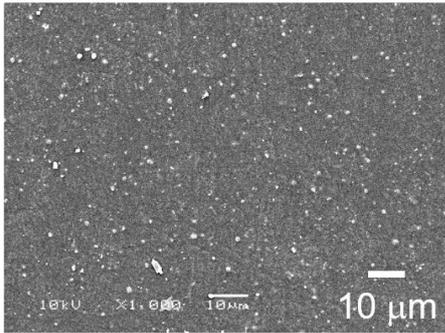
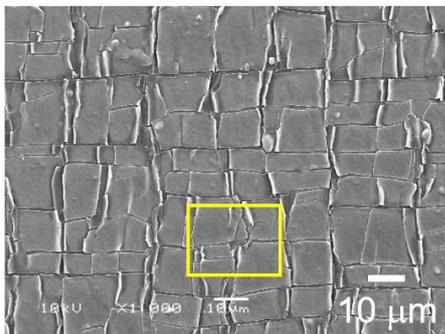
Temperature Exposure time	-30°C	40°C	55°C
0 hour			
1 hour			
8 hours			
24 hours			

Figure 4-6 Surface morphology for the vulcanized pure gum compound with 4 phr 6PPD, heated at -30, 40 and 55 °C in the presence of air under static condition, in conjunction with control: the vulcanized pure gum compound without 6PPD (1500 magnifications).

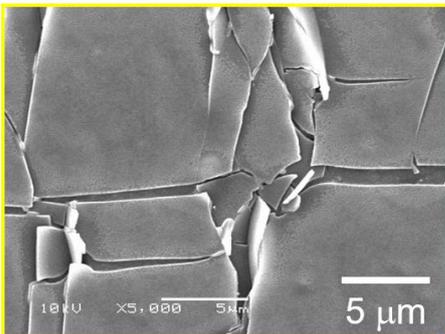


(a) After ozone exposure test at 55°C (1000 magnifications).

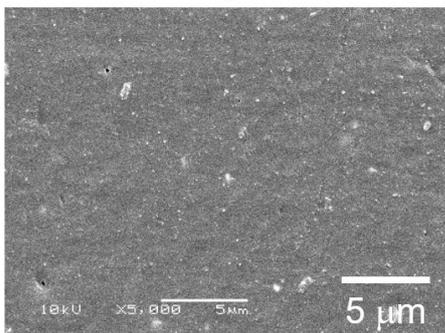
Strain at 20 % for the vulcanized isoprene rubber was maintained.



(b)-1 After release of strain at 20 % in air at 23°C (1000 magnifications).



(b)-2 Magnified image of picture (b)-1 (5000 magnifications).



(c) After wipe of bleed 6PPD on surface of the vulcanized isoprene rubber (5000 magnifications).

Figure 4-7 Surface morphology for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, exposed with 50 ppbm ozone at 55 °C at a strain of 20 % under static condition.

以上の結果から、静的条件下における 6PPD 析出挙動とオゾン劣化防止効果の関係について考察した結果を Figure 4-8 に示す。6PPD 析出挙動は、加硫ゴムに対する 6PPD の溶解度及び拡散速度の温度係数、すなわち加硫ゴムがオゾンに暴露されている時の周辺温度が著しく影響する^{19,20)}。-30℃では 6PPD は固体状であり、低温下ほどゴムへの溶解度が低下するため、-30℃暴露と同時に 6PPD は急速に過飽和状態となり、析出量としては少量であるが微小な固体状 6PPD がゴム表面全体を速やかに覆うことで高いオゾン劣化防止効果を発揮する。40℃では固体状 6PPD とゴムとの相溶性がやや高まるため、ゴム表面への 6PPD 析出速度は緩やかとなり、大きく成長しながら局所的に析出することで 6PPD が密集する部分と疎の部分が存在、結果として斑状になるため、6PPD が疎の部分からオゾンがゴムに作用しオゾン劣化が進行する。55℃では 6PPD が液体として存在するためゴム表面に均一にブリードし、オゾン補足能を有する液膜でゴム全体を完全にコーティングするため高いオゾン劣化防止効果を発揮する。静的条件では、オゾン暴露時の 6PPD 析出形態がゴムの耐オゾン性を決定付けることが明らかとなった。

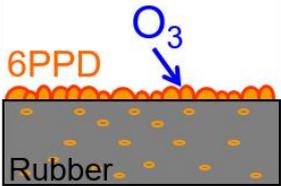
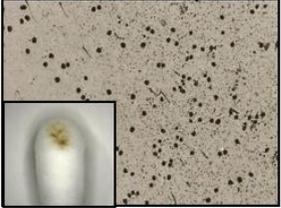
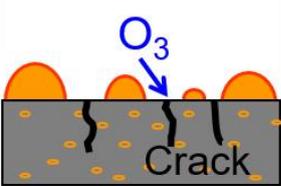
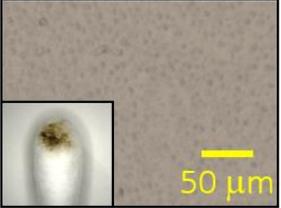
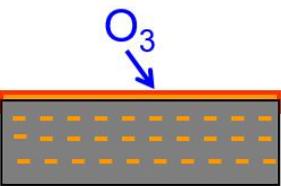
Ozone exposure	-30°C	40°C	55°C
Phase of 6PPD	Solid	Solid	Liquid
Solubility of 6PPD in rubber	Low	Middle	High
Migration speed of 6PPD to the surface of rubber	Fast, Blooming	Slow, Blooming	Fast, Bleeding
Schematic illustration of state of 6PPD	 <p>Surface of rubber was mostly covered with fine 6PPD.</p> 	 <p>Surface of rubber was locally covered with large 6PPD.</p> 	 <p>Surface of rubber was completely covered with fluid 6PPD.</p> 
Ozone resistivity of rubber	High	Low	High

Figure 4-8 Relationship between ozone resistance of the vulcanized isoprene rubber with 6PPD and surface morphology of 6PPD on the rubber.

4.3.4 静的条件におけるワックス及び6PPD併用時のオゾン劣化防止効果

第3章で記したとおり、ワックスは室温近傍でオゾン遮断効果が極めて高いが、氷点下やワックス融点近傍では効果が半減し、6PPDのオゾン遮断効果の温度依存性と二律背反の関係を示す。そこで、ワックスと6PPDの併用により-30°Cから55°Cの範囲でゴムの耐オゾン性を獲得できると考えた。オゾン劣化防止剤の総量が4 phrとなるよう、ワックス及び6PPDを各2 phrずつ添加したCB配合加硫ゴムに静的ひずみ20%を付与し、23°C、40°C、ワックス融点71.3°Cでそれぞれ72時間熱処理し23°Cで静置した後、-30°C、40°C、55°Cの3水準で24時間オゾン暴露したゴム表面のマイ

クロスコープ像を Figure 4-9 に示す. 全てのゴムにオゾンクラックの発生は認められず, -30°C から 55°C の範囲でゴムの耐オゾン性が確認された. ワックスと 6PPD の併用は, 広い温度範囲におけるゴムの耐オゾン性獲得に極めて効果的な手法であることが明らかとなった.

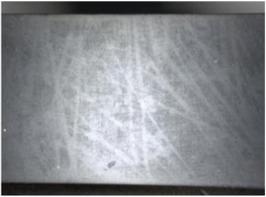
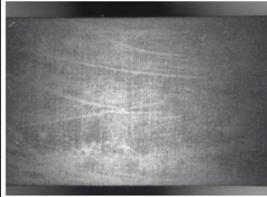
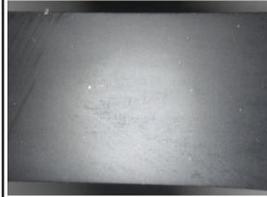
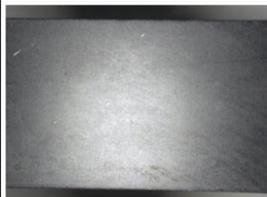
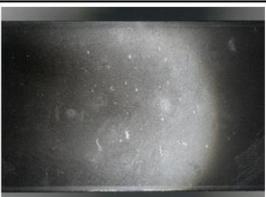
Heating treatment Ozone exposure	Blooming		Bleeding
	23 °C	40 °C	71.8 °C
-30°C			
40°C			
55°C			

Figure 4-9 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber with 2 phr wax and 2 phr 6PPD, exposed with 50 pphm ozone at -30 , 40 and 55°C after heating treatment at 23 , 40 and 71.8°C (20 magnifications).

4.3.5 動的条件下における 6PPD 添加ゴムのオゾン劣化挙動

ワックスを含まない 6PPD 添加 CB 配合加硫ゴムを、温度 -30°C 、 40°C 、 55°C の 3 水準、動的ひずみ 10%又は 20%にてそれぞれオゾン暴露したゴム表面のマイクロスコブ像を Figure 4-10 に示し、比較として静的ひずみ 20%にてオゾン暴露した結果 (Figure 4-4) を併示した。 -30°C では、動的ひずみ 10%及び 20%いずれもオゾンクラックが発生したが、 40°C 及び 55°C ではオゾンクラックは発生せず、静的条件と異なる結果を示した。各ゴム表面を擦り取った白色綿棒のマイクロスコブ像を Figure 4-11 に示すが、動的条件下での 6PPD 析出量は -30°C で僅かであるのに対し、 40°C 及び 55°C では著しく増加した。 55°C で 6PPD のオゾン劣化防止効果が高いのは、静的条件と同様、オゾン捕捉能を有する液体状 6PPD がゴム表面全体を完全にコーティングし、動的変形時にも液膜が容易に追従したためと考えられる。しかし、 -30°C 及び 40°C では、動的条件下と静的条件下でオゾン劣化防止効果が逆転したことから、固体状 6PPD の析出形態が異なると予想された。

6PPD 析出形態を確認するため、ワックスを含まない 6PPD 添加 CB 配合加硫ゴムを温度 -30°C 又は 40°C 、動的ひずみ 10%にてそれぞれオゾン暴露したゴム表面のマイクロスコブ像を Figure 4-12 に示し、比較として未処理ブランクゴム表面を併示した。 40°C 動的条件下では多量の固体状 6PPD が析出し、ゴム表面全体を完全に覆う皮膜を形成、皮膜にはゴムの繰り返し引張伸張により生じたものと考えられる凹凸が多数認められた。 -30°C 動的条件下では 6PPD 析出量が極僅かであり、繰り返し引張伸張に追従できるだけの 6PPD が析出しておらず、ゴム表面には引張伸張時に露出したゴム部分からオゾンが接触し、劣化が進行したと考えられる微小なオゾンクラックが多数認められた。動的条件下でゴムの耐オゾン性を獲得するには、繰り返し引張伸張により露出するゴム表面を完全に覆うことのできる十分量の 6PPD が析出する必要があることが明らかとなった。

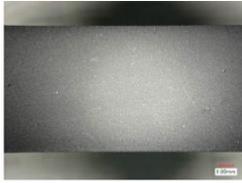
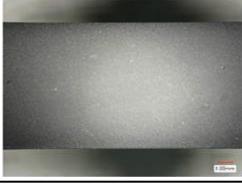
Ozone exposure / Test mode	-30°C	40°C	55°C
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 10%	 Crack		
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 20%	 Crack		
<u>Static mode</u> Strain at 20%		 Crack	

Figure 4-10 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, exposed with 50 pphm ozone at -30, 40 and 55 °C (20 magnifications).

Ozone exposure / Test mode	-30°C	40°C	55°C
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 10%			
<u>Dynamic mode</u> Strain between 0 and 20%			
<u>Static mode</u> Strain at 20%			

Figure 4-11 Digital microscope images for the white swab after rubbing test of the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, exposed with 50 pphm ozone at -30, 40 and 55 °C (20 magnifications).

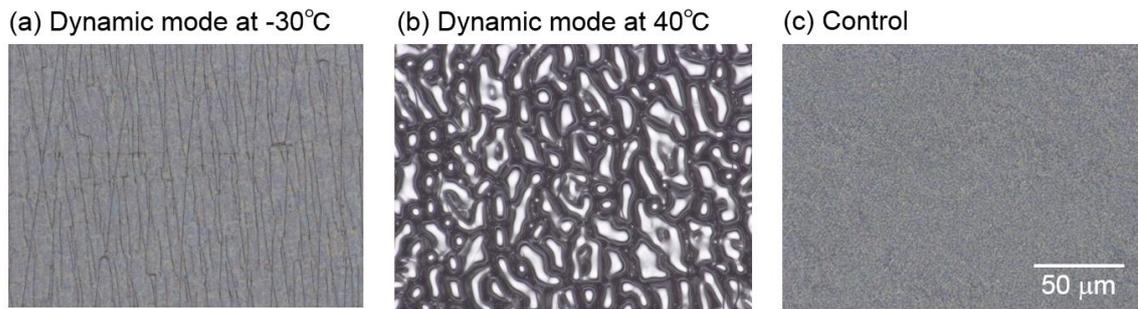


Figure 4-12 Digital microscope images for the vulcanized isoprene rubber with 4 phr 6PPD, exposed with 50 ppm ozone at -30 and 40 °C for strain between 0 and 10% under dynamic mode, in conjunction with control: untreated (1500 magnifications).

40°Cにおける6PPD析出量は、静的条件と比較して動的条件下で著しく増加しており、ゴムの繰り返し引張変形が6PPD析出を促進したと言えるが、-30°Cではひずみ条件に依らず析出量が僅かであった。6PPDの析出はゴム分子のミクロブラウン運動・マクロブラウン運動により促されることから²¹⁾、ゴムの分子運動性に着目し、6PPD析出量と温度、動的ひずみの関係について以下のように考察した。Figure 4-2のDMA測定において、6PPD添加CB配合加硫ゴムのE'は-30°Cから40°Cの温度範囲でゴム状プラトー領域を示し、-30°C及び40°Cいずれも十分なゴム弾性を有する。一方、tan δは-30°Cで0.245、40°Cで0.053と1オーダー異なることから、-30°Cではゴムの分子運動がやや制限されているのに対し、40°Cではミクロブラウン運動の増加により分子凝集が解け、分子鎖の流動性が増加しゴムの内部粘度が低下することによりtan δが低下したと考えられる²²⁾。フィラーを含む加硫ゴムは、藤本らにより提案されたFigure 4-13に示す不均質モデルのように、自由に熱運動できるゴム分子鎖相(A相)と、架橋密度が高く分子運動が拘束された相(B相)、フィラーとの相互作用でゴム分子が密になり準ガラス状態に近い状態の相(C相)の三相で構成され²³⁾、これら三相は明確に分離されておらず連続的に分布したものであると考えられている²⁴⁾。ゴム分子鎖は高温になるほど運動性が増加するが、主にA相の運動が活発化する。ゴムに外部からの引張伸張が付与されたとき、B相及びC相は分子間相互作用が大きいいためゴム分子はフィラー近傍から離脱せず、最も運動性が高いA相がFigure 4-14のように優先的に変形し、分子空間の減少とともにゴム分子間の凝集力が高まる²⁴⁾。伸張の回復過程では、A相の

分子鎖が緩和すると同時にゴム分子間の凝集が解かれることでエントロピー弾性が増加し、分子運動が活発化する²⁵⁾。すなわち、動的変形による 6PPD 析出量の増加は、伸張の回復過程における A 相の分子運動の活発化により促進され、本研究で設定した動的ひずみ 20%以下の場合、ひずみ量が大きいほど析出量が増大することが明らかとなった。ただし、ミクロブラウン運動が抑制される低温下では動的変形を付与しても 6PPD 析出量は非常に少なく、オゾン劣化防止効果が低いことが明らかとなった。

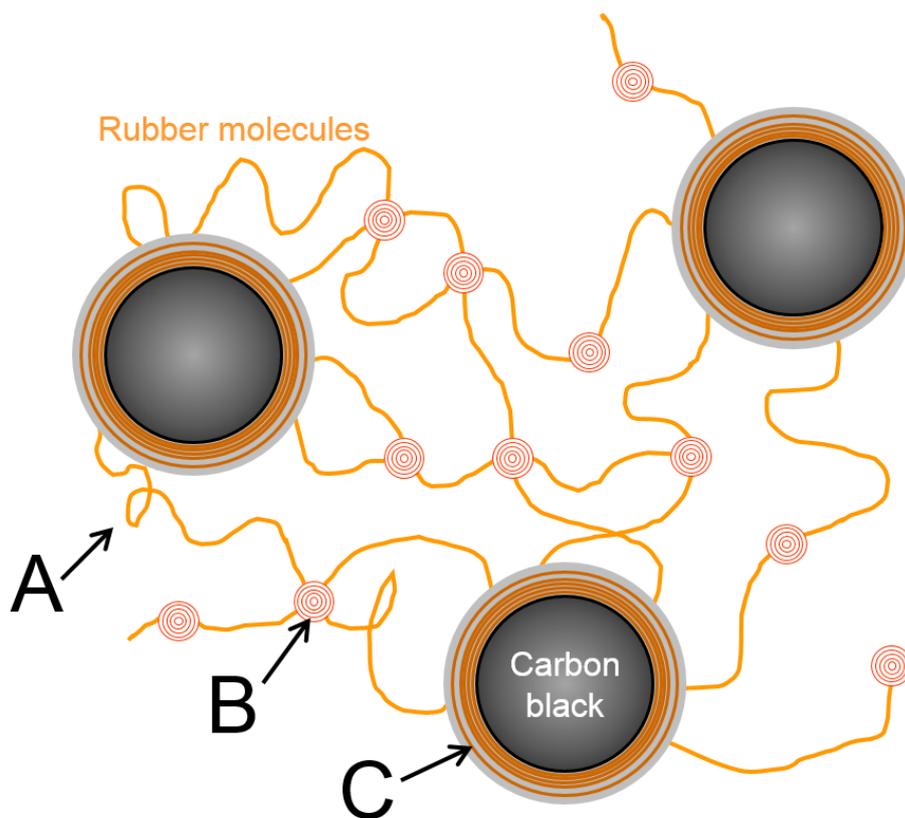
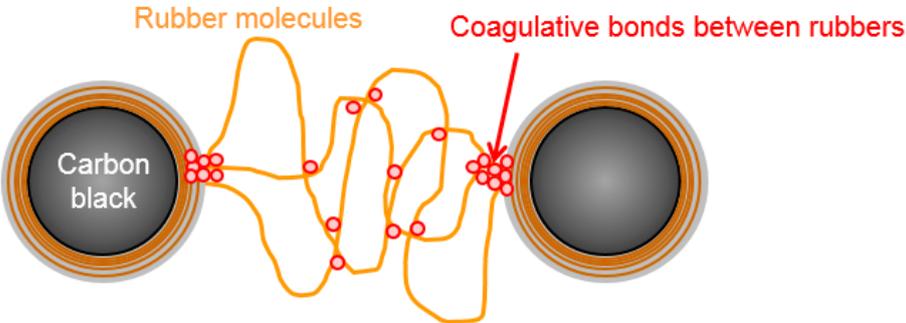
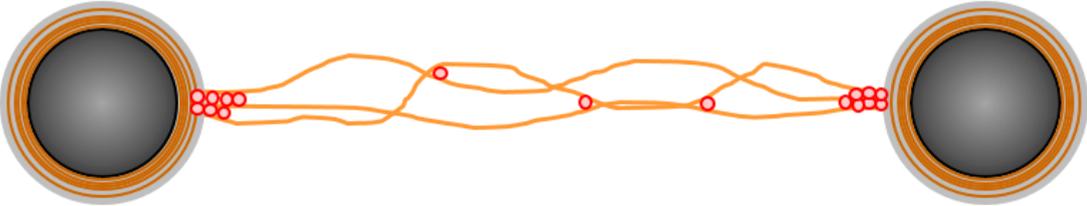


Figure 4-13 Heterogeneous model of rubber containing CB²³⁾.

(a) Ordinary state



(b) Extension



(c) Recovery of extension

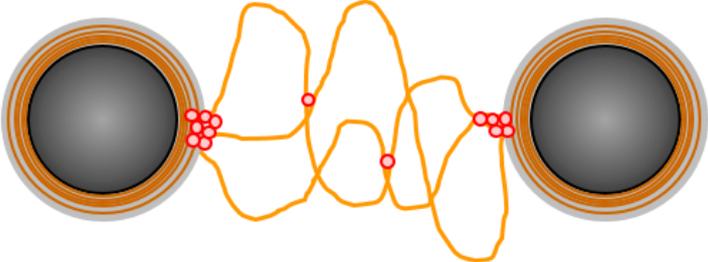


Figure 4-14 Changes of coagulative bonds between rubber molecules of CB filled vulcanized rubbers in process of repeat extensions ²⁴.

4.4 第4章の要約

第4章では、アミン系老化防止剤として融点 53.5℃の 6PPD を添加した加硫イソプレングムを用い、温度 -30℃、40℃、55℃における静的条件及び動的条件下でのオゾン劣化防止効果についてそれぞれ検討した。静的条件ではオゾン暴露温度が高くなるにつれて 6PPD 析出量は増加したが、ゴムの耐オゾン性は -30℃及び 55℃で高く、40℃ではオゾンクラックが発生し、6PPD 析出量とゴムの耐オゾン性に相関が認められなかった。ゴム表面に析出した 6PPD の形態観察の結果、-30℃では微小な固体状 6PPD がゴム表面全体を速やかに覆うことで高いオゾン劣化防止効果を発揮したが、40℃では大きく成長した固体状 6PPD が局所的に析出し斑状となり、6PPD が疎の部分からゴムのオゾン劣化が進行、55℃では液体状 6PPD がブリードし、オゾン補足能を有する液膜でゴム全体を完全にコーティングすることで高い耐オゾン性を示した。静的条件では、オゾン暴露温度による 6PPD の析出形態の違いが、ゴムの耐オゾン性を決定付けることを明らかにした。また、6PPD とワックスはオゾン劣化防止効果を発揮する温度が異なるため、併用することで幅広い温度範囲でゴムの耐オゾン性を獲得できることを明らかにした。一方、動的条件下でのゴムの耐オゾン性は 40℃及び 55℃で高いが、-30℃ではオゾンクラックが発生し、-30℃及び 40℃で静的条件と異なる結果を示した。ゴム表面の形態観察の結果、40℃では繰り返し引張伸張にて露出するゴム表面を完全に覆うことのできる十分量の 6PPD の析出が認められたが、-30℃での析出量は僅かであった。動的条件下では、ゴムに付与した伸張の回復過程において、フィラーや架橋による運動制限を受けないゴム分子鎖の運動性が活発化することで 6PPD の析出が促進したと考えられるが、マイクロブラウン運動が制限される低温下では、動的ひずみを付与してもゴム全体を完全に覆うだけの 6PPD は析出しなかった。ゴムのオゾン劣化防止効果の獲得には、6PPD をゴム表面全体に満遍なく析出させることが重要であり、6PPD 析出形態はゴムの分子運動性、すなわちゴムのオゾン暴露温度に著しく影響を受けることを明らかにした。

第4章の参考文献

- 1) Agrawal SL, Mandot S, Bandyopadhyay S, Mukhopadhyay R, Deuri AS: The effect of waxes on rubber vulcanisates. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, vol.21, pp.139-153, 2005
- 2) Ignatz-Hoover F, To BH, Datta RN, De Hoog AJ, Huntink NM, Talma AG: Chemical additives migration in rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.76, pp.747-768, 2003
- 3) Dimauro PJ, Paris HL, Fath MA: Wax protection. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.52, pp.973-984, 1979
- 4) 時川邦夫：オゾン亀裂とワックスブルーミング。日本ゴム協会誌, vol.31, pp.122-127, 1958
- 5) Ruzumovskii SD, Zaikov GE: Ozone and its reaction with organic compounds. Elsevier Science Publishers B. V., Netherlands, pp.99, pp.112, pp.303, pp.359, pp.366, 1984
- 6) Miller DE, Dessent RW, Kuczkowski JA: Long-term antiozonant protection of sidewalls. *Rubber World*, vol.193, pp.31-48, 1985
- 7) Freakley PK, Bhala MJ: Effect of a coating material on antiozonant blooming in natural rubber compounds. *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, vol.53, pp.224-227, 2000
- 8) Cataldo F: A study on the reaction between *N*-substituted *p*-phenylenediamines and ozone: Experimental results and theoretical aspects in relation to their antiozonant activity. *European Polymer Journal*, vol.38, pp.885-893, 2002
- 9) Datta RN, Huntink NM, Datta S, Talma AG: Rubber vulcanizates degradation and stabilization. *Rubber Chemistry and Technology*, vol.80, pp.436-480, 2007
- 10) 安藤慎二, 深町真治：配合剤の基礎から最新技術－2 老化防止剤。日本ゴム協会誌, vol.82, pp.45-49, 2009
- 11) 高野良孝, 久留宮弘幸：ゴムのオゾン劣化の評価。高分子, vol.12, pp.240-251, 1963
- 12) NOC 技術ノート No.258：ノクラック 6C について(1)。日本ゴム協会誌, vol.55, pp.403, 1982

- 13) NOC 技術ノート No.4 : ノクラック 810-NA について. 日本ゴム協会誌, vol.34, pp.299, 1961
- 14) Lorenz O, Parks CR: Mechanism of antiozonant action. II. Effect of antiozonants on the ozonization of 2,6-dimethyl-2,6-octadiene and 2-butene. Rubber Chemistry and Technology, vol.36, pp.201-218, 1963
- 15) Lederer DA, Fath MA: Effects of wax and substituted *p*-phenylenediamine antiozonants in rubber. Rubber Chemistry and Technology, vol.54, pp.415-426, 1981
- 16) NOC 技術ノート No.552 : 老化防止剤の溶解度 (1) アミン系老化防止剤. 日本ゴム協会誌, vol.79, pp.283, 2006
- 17) Lattimer RP, Hooser ER, Layer RW, Rhee CK: Mechanisms of ozonation of *N*-(1,3-dimethylbutyl)-*N*'-phenyl-*p*-phenylenediamine. Rubber Chemistry and Technology, vol.56, pp.431-439, 1983
- 18) 太智重光 : ゴム薬品活用ハンドブック, ゴムタイムス, 東京, pp.160-161, 2015
- 19) 占部誠亮, 坂口文雄 : ポリマーの友, vol.3, pp.184-189, 1966
- 20) Torregrosa-Coque R, Álvarez-García S, Martín-Martínez JM: Effect of temperature on the extent of migration of low molecular weight moieties to rubber surface. International Journal of Adhesion and Adhesives, vol.31, pp.20-28, 2011
- 21) 大武義人 : ゴムの劣化メカニズムと寿命 (特に長寿命化を目指すために). 化学工学, vol.79, pp.362-366, 2015
- 22) 芥川恵造, 毛利浩 : タイヤの摩擦と粘弾性. 日本ゴム協会誌, vol.70, pp.204-210, 1997
- 23) 藤本邦彦 : ゴムの振動疲労. 高分子, vol.12, pp.232-239, 1963
- 24) 藤本邦彦, 吉村信哉, 猪俣亥一 : 充てん剤配合ゴムの繰返し変形による物理結合変化. 材料, vol.14, pp.338-342, 1965
- 25) 藤本邦彦, 猪俣亥一 : 充てん剤系加硫ゴムの伸張による分子配向. 材料, vol.15, pp.383-388, 1966

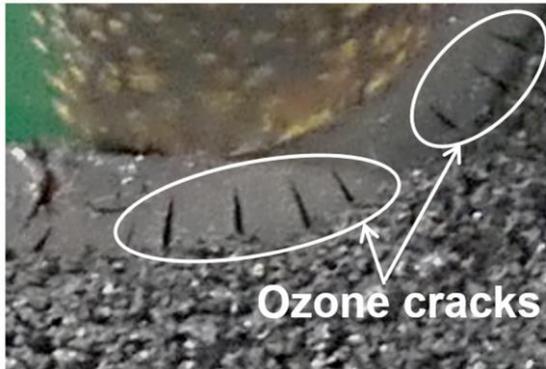
第5章 高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化機構の解明

5.1 緒言

ゴム製品は ISO 1431 に準じ、温度 40°C、湿度 65%RH 未満にて耐オゾン性が評価され、規格をクリアした製品のみが市場で流通するが、製品使用現場にてゴムのオゾン劣化が発生しトラブルを誘引したケースは近年も複数報告されている。オゾン劣化トラブルの多くは、耐オゾン性評価時のオゾン暴露条件から逸脱する高温多湿地域で発生しており、例えば貨物船のハッチカバーに使用されている NR/EPDM 製ガスケットは、赤道通過時にコンテナ内部が温度 70°C、湿度 80%RH に達する¹⁻³⁾環境下でオゾンクラックが発生した。このガスケットを 80°C×20%RH の高温低湿度条件、又は 40°C×80%RH の高湿度条件でオゾン暴露すると、Figure 5-1 のとおり高湿度条件でのみ発泡ゴムのライニング部分に多数のオゾンクラックが発生しトラブルが再現されたため、高湿度環境がゴムのオゾン劣化を著しく促進させたと判断できる。第 1.6.2 項に記したとおり、高湿度環境では BR やシリコンゴムなど複数のゴム種においてオゾン劣化が促進すると報告されている⁴⁻¹¹⁾。熱帯・亜熱帯地域のみならず、日本国内でも自動車車内のエンジンルームやトランクルームは 38°C×95%RH、ダッシュボードは 66°C×80%RH に達する^{12,13)}など、身近な生活領域において高湿度となり得るゴム製品使用現場は多数存在するため、ゴムのオゾン劣化に与える湿度の影響を明らかにすることは製品トラブルを防止する上で非常に重要である。しかし、既往研究はゴムのオゾン劣化現象について湿度を考慮せず多数論じているが、高湿度環境に存在する空気中の水分子がゴムのオゾン劣化反応をどのように促進させるかについては十分に解明されていない。

本章では、高湿度雰囲気における加硫ゴムのオゾン劣化機構を明らかにすることを目的とし、試料はジエン系ゴムのモデルとしてオゾン劣化防止剤未添加の加硫イソプレングムを用い、温度 40°C、湿度 20%RH から 90%RH の一定条件にて静的オゾン暴露したときの加硫ゴムのオゾン劣化挙動と、オゾン暴露時の湿度の関係について検討し、ゴムの一般的なオゾン劣化機構として広く受け入れられている Criegee 機構¹⁴⁾との違いについて考察した。

(a) Ozone at 40 °C under 80%RH



(b) Ozone at 80 °C under 20%RH

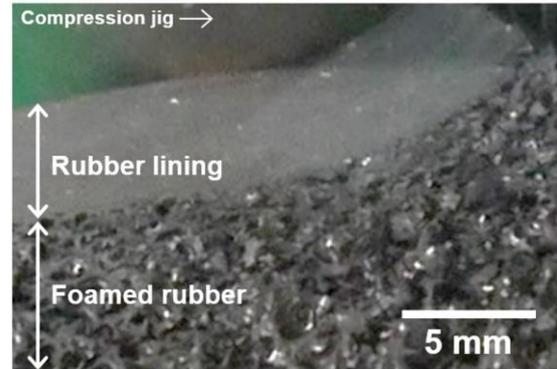


Figure 5-1 Digital microscope images for the NR/EPDM gasket after ozone exposure test.

5.2 実験

5.2.1 試料の調製

ゴムは JSR 株製のイソプレンゴム IR2200 を用い、老化防止剤を含まない Table 5-1 の配合にてオープンロールで混練り後、CB 配合は 160℃×8 分間、CB 未添加の純ゴム配合は 160℃×12 分間のプレス加硫にて 2 mm^t シートに成形した。

Table 5-1 Compound formulation (Unit: phr)

Ingredients	CB filled compound	Pure gum compound
IR ^{*1}	100	100
ZnO	5	5
Stearic acid	2	2
CB (IRB ^{*2})	35	—
Sulfur	2.25	2.25
Accelerator, TBBS ^{*3}	0.70	0.70

5.2.2 オゾン暴露

ゴム試験片は JIS K 6251 “加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方” のダンベル状 1 号形を用い、試験片の標線間距離 40 mm に対して伸長 20% を付与し 23℃ で 72 時間静置後、オゾン濃度 50 pphm、温度 40℃、湿度 20, 35, 50, 60, 70, 80, 90%RH にてそれぞれ 48 時間の静的オゾン暴露を実施、このときゴム表面及び試験槽内に結露水が発生していないことを確認した。暴露後のゴム表面及び切断面は、(株)キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHS-2000 (×20, ×100) にて観察した。

5.2.3 FTIR (フーリエ変換赤外分光測定) 及び白色綿棒による黒粉析出量の評価

ゴム表面の分子構造は FTIR にて、バイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FTS-6000, Ge プリズムを用い、全反射 (ATR) 法で測定した。

ゴム表面の黒粉析出量は、日本水道協会規格 JWWA B120 “水道用ソフトシール仕切弁—付属書 B: 弁体ゴムの耐塩素性試験” の黒粉析出量評価方法に準じ、綿径 4.6 mm

の乾燥した市販白色綿棒先端で Figure 5-2 のようにゴム表面の異なる部位 3 か所を 5 mm ずつ擦り取り、付着した黒粉の濃淡にて評価した。

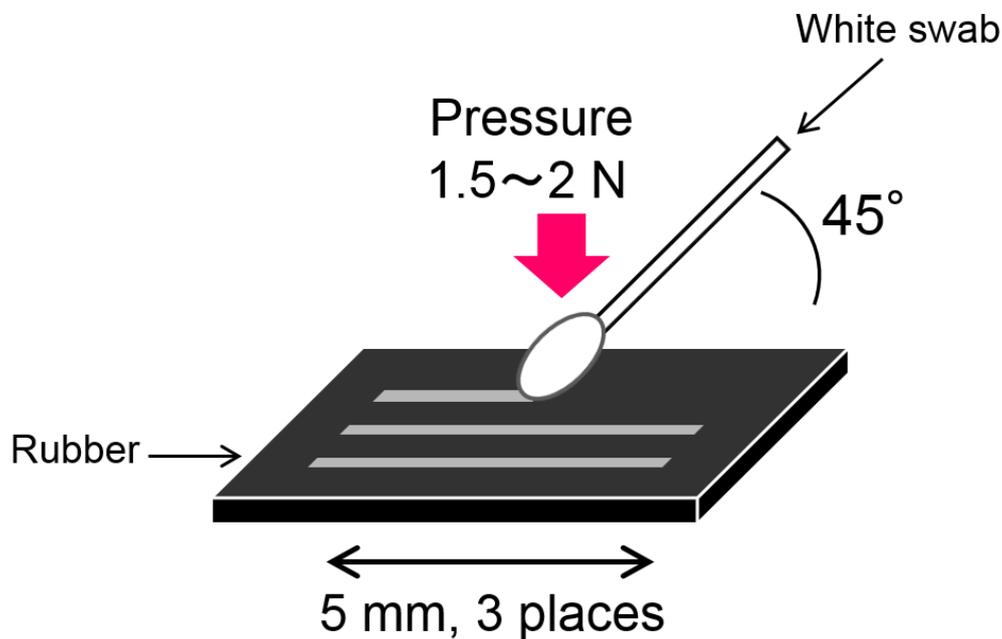


Figure 5-2 Assessment method of the amount of black powder on the vulcanized isoprene rubber.

5.2.4 SEM（走査電子顕微鏡）及びSPM（走査型プローブ顕微鏡）によるゴム表面及び切断面の観察

ゴム表面のSEM観察には、日本電子(株)製JSM-5610LV(×1000)を用いた。ゴム切断面のSEM観察はFIB-SEM(集束イオンビーム-走査電子顕微鏡)にて、(株)日立ハイテクサイエンス製のSMI-3050SE(×9000)を用い、ゴム表面近傍のFIB切削面を観察した。ゴム表面近傍のSPM観察はアサイラム・テクノロジー社製MFP-3D-SA-J+SRC2コントローラー、カンチレバーはオリンパス(株)製シリコンチップAC240TS-C3(探針高さ14 μm, 先端半径7 nm, ばね定数1.08 N/m)を用い、ダイナミックモードによる位相測定、及び引き離し速度400 nm/secのフォースディスタンスカーブ測定による凝着力測定を実施した。

5.2.5 TG (熱重量) 測定による組成分析, 及び SEC (サイズ排除クロマトグラフィー) による分子量測定

ゴム表面近傍の組成分析は TG にて, メトラー社製 TGA/DSC1 を用い, 表面から深さ 10 μm の範囲を切り出した CB 配合加硫ゴム約 5 mg を Table 5-2 の温度プログラムにて測定したときの加熱減量からゴム, CB, 灰分量をそれぞれ算出した.

ゴムの分子量測定は SEC にて実施, 加硫ゴムは溶剤に不溶のため純ゴム配合未加硫ゴムを試料とした. PET フィルム上に 200 μm^t の未加硫ゴムシートを作製し, 片面のみオゾン濃度 50 ppm, 温度 40°C, 湿度 20%RH 又は 80%RH にてそれぞれ 120 時間静的オゾン暴露した. 暴露ゴムは全てテトラヒドロフラン (THF) に溶解し, フィルター濾過することで 2 mg/mL 溶液を調製, カラムは昭和電工(株)製 Shodex GPC KF806M+Shodex GPC KF806M, 溶離液は THF を用い, 温度 40°C, 流速 1 mL/min における示差屈折率を測定, 標準ポリスチレンの検量線から分子量を算出した. 標準ポリスチレンの Mark-Houwink パラメータは $K = 1.76 \times 10^4$, $\alpha = 0.68$ を用いた¹⁵⁾.

Table 5-2 Temperature program for TG analysis

Stage	Temperature	Heating or cooling rate	Holding time	Surrounding condition
1	30°C → 550°C	30 °C/min	—	N ₂
2	550°C	—	10 min	N ₂
3	550°C → 300°C	50 °C/min	—	N ₂
4	300°C	—	5 min	Air
5	300°C → 650°C	20 °C/min	—	Air
6	650°C	—	15 min	Air

5.2.6 オゾン水暴露

オゾン水は Figure 5-3 に示すとおり、純度 99.9% 以上の高純度酸素ガスを流速 0.5 L/min でオゾン発生器 (株 恵南電機製 LABO-ozone-250) に供給し、発生したオゾン を 23°C のイオン交換水 1.0 L 中にバブリングしながら攪拌することで調製、オゾン濃度は diethyl-*p*-phenylenediamine 法 (DPD 法) にて確認した。試料は CB 配合加硫ゴム、試験片形状は 50 mm × 20 mm × 2 mm^t とし、試験片 5 枚を温度 23°C、オゾン濃度 250 ± 20 ppm の水中で 2 時間暴露後、ガラスビーカーに分取したオゾン水を 120°C のホットプレート上で乾固させ、残留物を確認した。

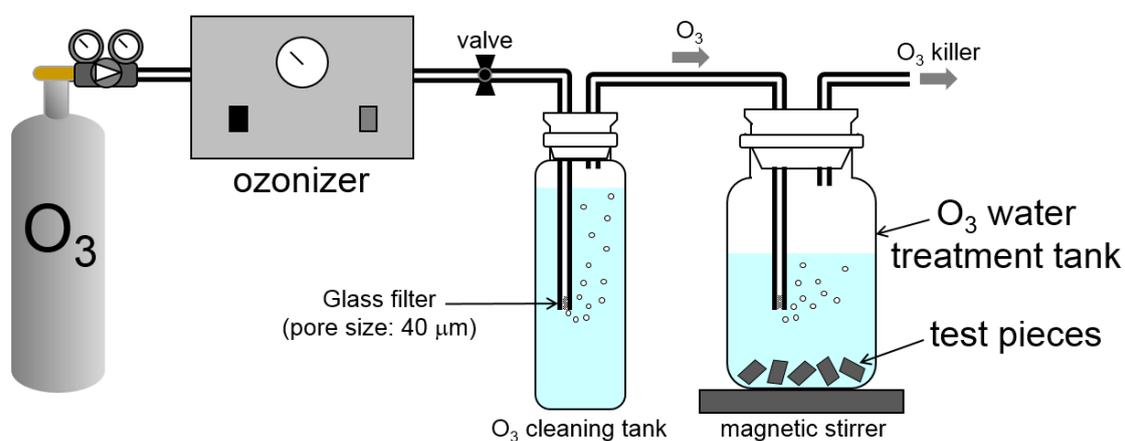


Figure 5-3 Schematic illustration of the experimental setup for ozone water treatment.

5.3 結果と考察

5.3.1 湿度コントロール下でオゾン暴露した加硫ゴムのオゾン劣化挙動

CB 配合加硫ゴムを 20%伸張し、温度 40℃、湿度 20, 35, 50, 60, 70, 80, 90% RH でそれぞれ 48 時間オゾン暴露したゴム表面のマイクロスコープ像、及びオゾン暴露後のゴム表面を擦り取った白色綿棒のマイクロスコープ像を Figure 5-4 に示し、比較として同試料を 80%RH 空気暴露した結果を併示した。20%RH オゾン暴露したゴム表面には大きなオゾンクラックが発生したが、クラックサイズは高湿度条件になるほど小さくなり、50%RH 以上では 10 倍ルーペによるクラックの観察が困難であるほど微小なクラックへと変化した。これらのゴム表面を白色綿棒で擦り取ると、50%RH 以上の高湿度条件では黒粉が付着し、黒粉析出量は湿度上昇に伴い増加した。黒粉は 80%RH 空気暴露したゴム表面には認められないことから、黒粉の発生は 50%RH 以上の高湿度とオゾンが共存する環境下で生じる現象であることが明らかとなった。

オゾンクラックのゴム内部への成長に対する、オゾン暴露時の湿度の影響について検討した。20%RH 又は 80%RH でオゾン暴露した CB 配合加硫ゴム表面及び切断面、並びにゴム表面を擦り取った白色綿棒のマイクロスコープ像を Figure 5-5 に示す。20%RH では 2 mm から 3 mm 程度の大きなオゾンクラックがゴム表面から 0.4 mm の深部まで成長したが、80%RH では微小クラックがゴム表面にのみ無数に発生したと同時に、黒粉の析出が認められた。高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化機構は、低湿度環境で生じる Criegee 機構¹⁴⁾と異なることが予想された。

オゾン暴露した CB 配合加硫ゴム表面の分子構造を ATR-FTIR にて測定した。Figure 5-6 に (a) 80%RH 空気暴露、(b) 20%RH オゾン暴露、(c) 80%RH オゾン暴露、(d) 未処理ゴムの FTIR スペクトルを示す。80%RH オゾン暴露したゴム表面は、 3400 cm^{-1} 近傍のヒドロキシ基のピーク強度、及びアスタリスクで示したステアリン酸亜鉛と帰属できる $2919, 2848, 1539\text{ cm}^{-1}$ のピーク強度が増大した。これらのピークは 20%RH オゾン暴露したゴム表面にも検出されたが、吸収スペクトルはいずれも低い。80%RH オゾン暴露したゴム表面の分子構造は 20%RH オゾン暴露時と異なり、ヒドロキシ基が生成すると共にゴム内部に存在するステアリン酸亜鉛が多量に析出したことが明らかとなった。

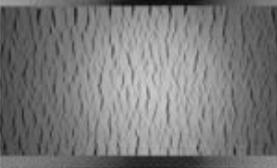
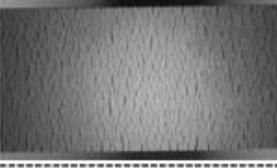
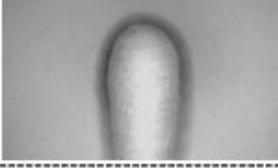
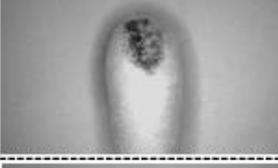
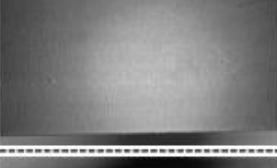
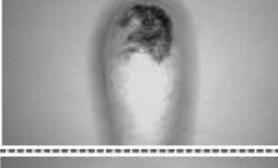
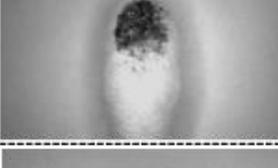
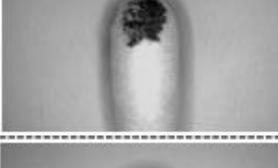
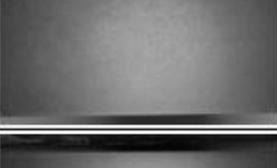
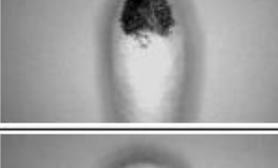
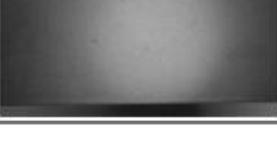
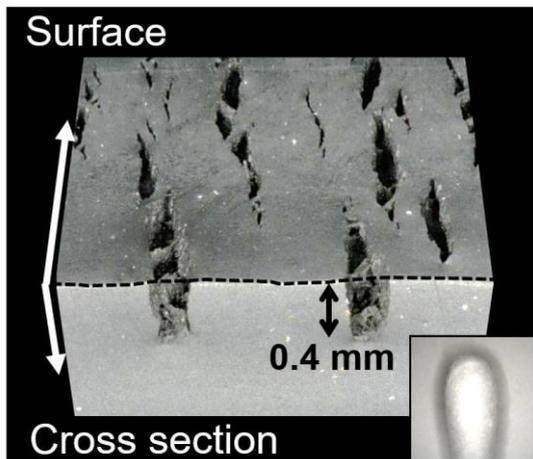
Humidity of ozone exposure	Surface of the CB filled IR vulcanizate	White swab after rubbing test
20%RH		
35%RH		
50%RH		
60%RH		
70%RH		
80%RH		
90%RH		
Blank test (Air at 80%RH)		

Figure 5-4 Digital microscope images for surfaces of the CB filled IR (isoprene rubber) vulcanizates, and white swabs after rubbing test (20 magnifications).

(a) Ozone at 20%RH



(b) Ozone at 80%RH

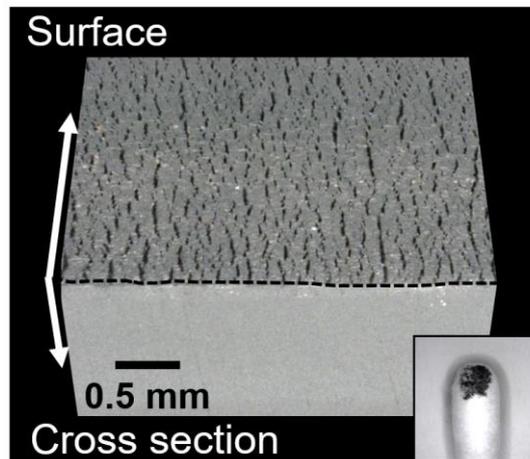


Figure 5-5 Digital microscope images for the surface and the cross section of the CB filled IR vulcanizates exposed with ozone at 20%RH and 80%RH (100 magnifications), together with white swabs after the rubbing test (20 magnifications).

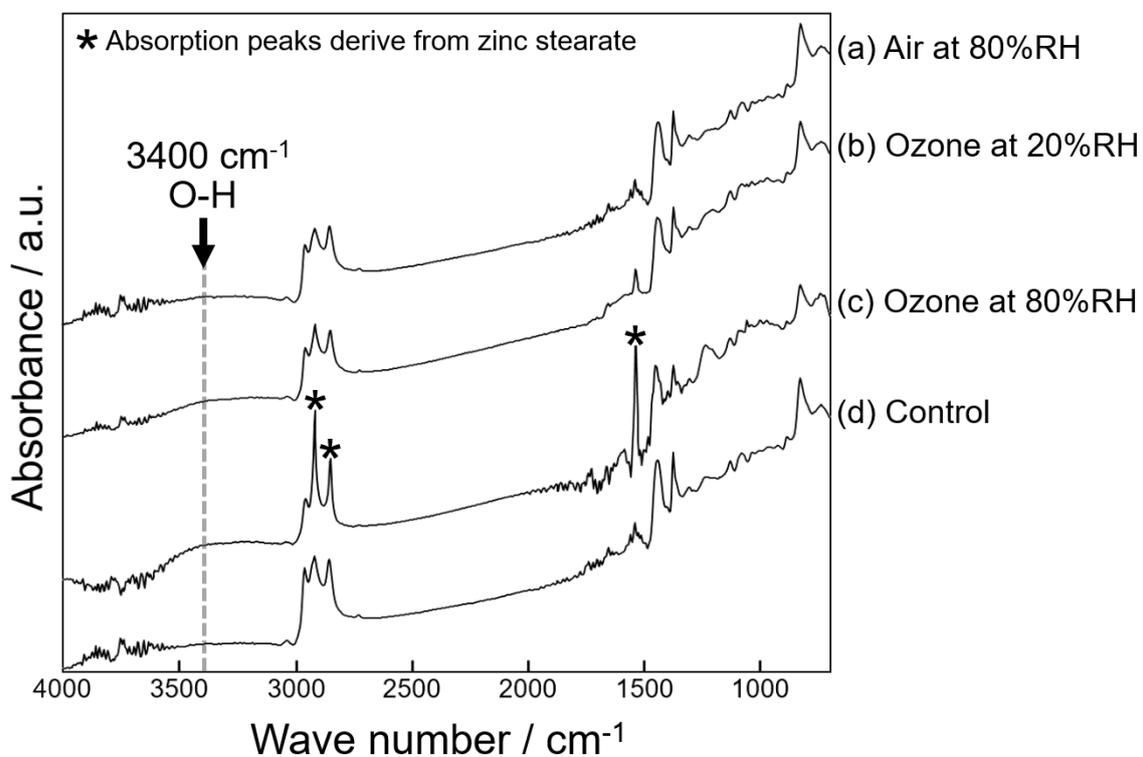


Figure 5-6 ATR-FTIR spectra for the CB filled IR vulcanizates, exposed with (a) air at 80%RH, (b) ozone at 20%RH and (c) ozone at 80%RH in conjunction with (d) control.

5.3.2 オゾン劣化層の形態観察及び組成分析

CB 配合加硫ゴム表面に形成したオゾン劣化層の状態を FIB-SEM にて観察した。Figure 5-7 に、(a) 20%RH オゾン暴露、(b) 80%RH オゾン暴露、(c) 未処理ゴム表面近傍における FIB 切断面の SEM 像を示す。20%RH オゾン暴露したゴムは未処理ゴムと同等の平滑な面を示したことから、オゾン劣化層はゴムの極表面でのみ形成されたと考えられる。しかし、80%RH オゾン暴露したゴムは、ゴム内部とは外観が異なる粗密な劣化層がゴム表面から深さ 15 μm にかけて形成していたため、80%RH オゾン暴露したゴムを用い、オゾン劣化層と劣化が進行していないゴム層の境界部分を SPM にて測定した。Figure 5-8 に (a) ダイナミックモードで測定した位相像、及び (b) フォースディスタンスカーブ測定から算出した凝着力を示す。上部が劣化層、下部がゴム層であるが、劣化層の位相及び凝着力はいずれもゴム層より低い値を示し、劣化層ではゴム量が減少したと推察された。

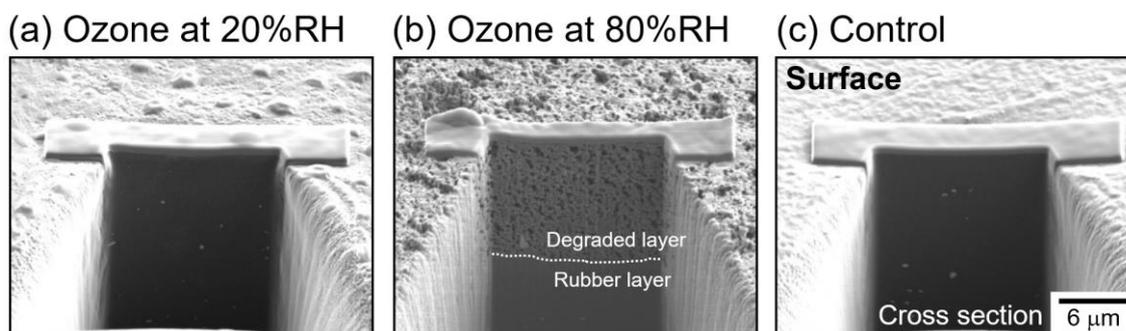


Figure 5-7 SEM images for the CB filled IR vulcanizates exposed with ozone at (a) 20%RH and (b) 80%RH in conjunction with (c) control observed by FIB-SEM.

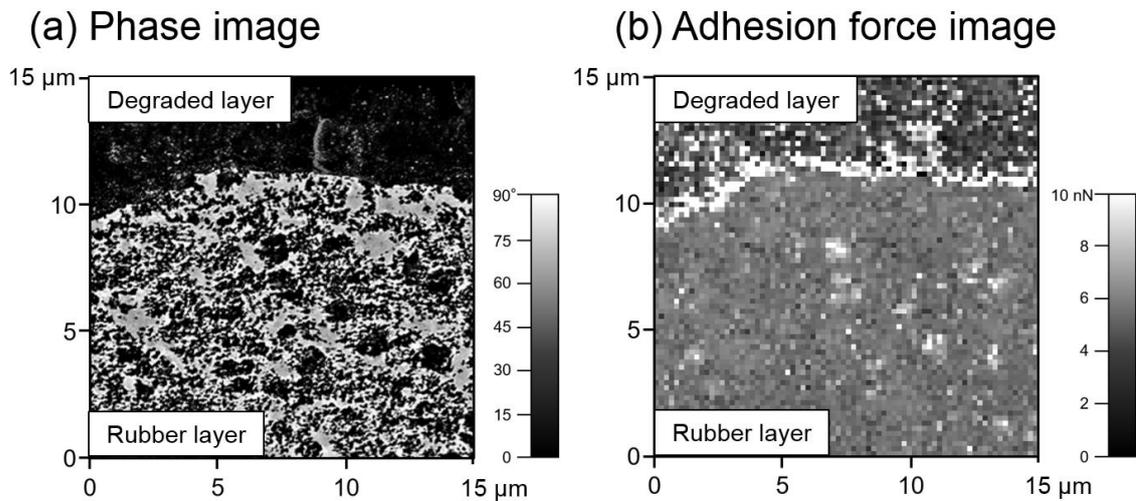


Figure 5-8 (a) The phase image by dynamic mode and (b) the adhesion force image by force-distance curve measurement for the CB filled IR vulcanizate exposed with ozone at 80%RH.

オゾン劣化層の組成を確認するため、湿度 20, 35, 50, 60, 70, 80, 90%RH にてそれぞれオゾン暴露した CB 配合加硫ゴムを表面から深さ 10 μm の範囲で切り出し、TG 分析に供した。オゾン暴露時の湿度と、加熱減量から算出したゴム量、CB 量、灰分量の関係を Figure 5-9 に示す。湿度が高くなるほどゴム量は減少し、一方で CB 量及び灰分は相反して増加傾向を示した。オゾン暴露前後で CB 及び灰分の絶対量は変化しないと考えられるため、ゴム量の減少により見かけの CB 量及び灰分量が増加したと考えられる。すなわち、高湿度環境においてオゾンは CB 配合加硫ゴム表面近傍のゴム自体を分解することで、オゾンによる分解が生じない CB を主成分とする劣化層を形成したものと予想した。

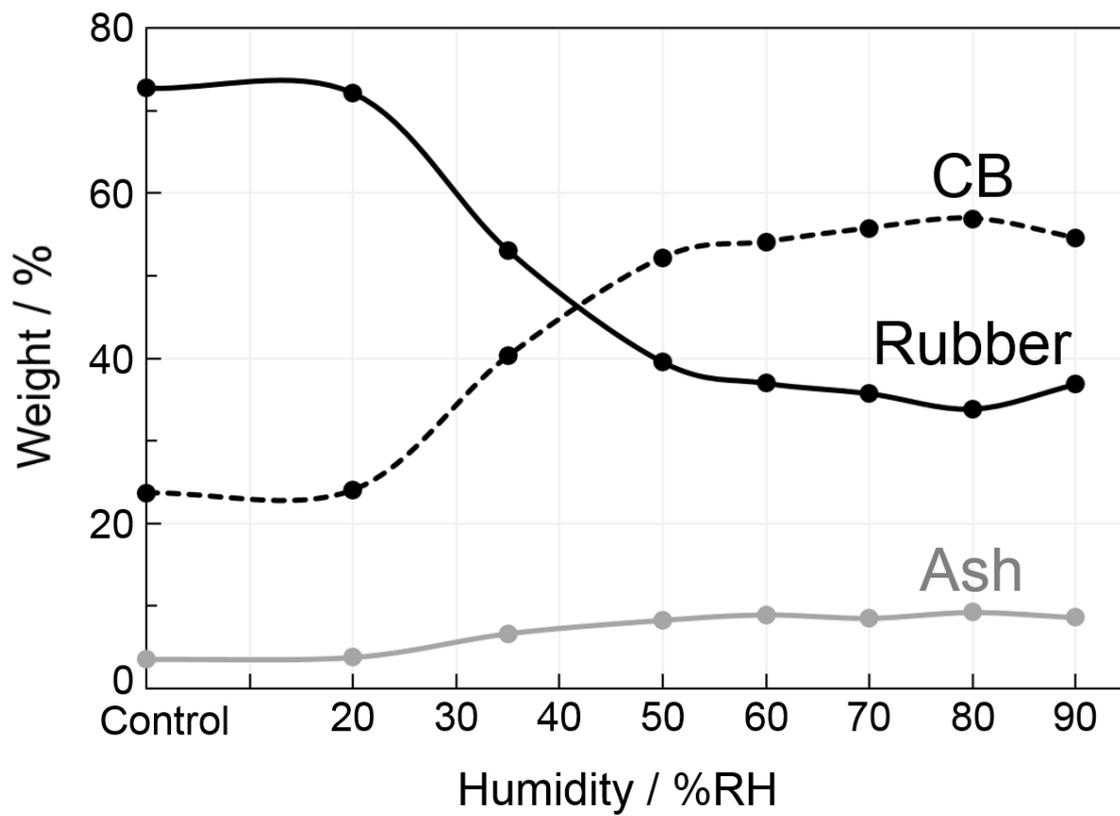
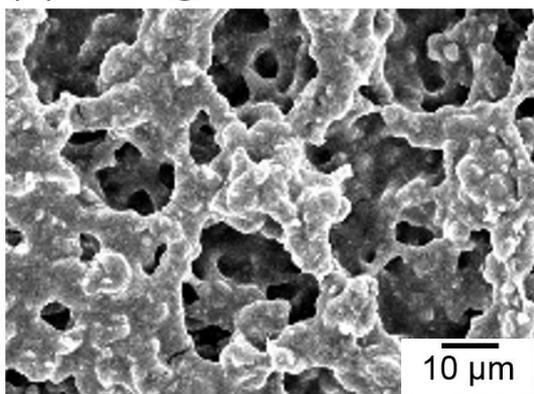


Figure 5-9 The amount of rubber, CB and ash near the surface, ranging from the surface to 10 μm in depth, for the CB filled IR vulcanizates exposed with ozone at 20, 35, 50, 60, 70, 80 and 90%RH, respectively, measured by TG.

5.3.3 純ゴム配合ゴムを用いた、高湿度オゾン暴露によるゴム自体の劣化挙動の確認

高湿度環境におけるゴム自体のオゾン劣化挙動を確認するため、試料はCB未添加の純ゴム配合加硫ゴムを用い、80%RH オゾン暴露時のゴム表面をSEMで観察した。Figure 5-10に(a)純ゴム配合加硫ゴム、及び(b)CB配合加硫ゴム表面のSEM像を示す。純ゴム配合では大きなボイドが多数認められたが、CB配合ではやや空隙が認められるものの、純ゴム配合と比較して密な劣化層の形成が確認された。純ゴム配合加硫ゴムの結果より、高湿度オゾン暴露時は表面近傍のゴム量が減少することが明らかである。CB配合加硫ゴムでは、純ゴム配合加硫ゴムと同様に表面近傍のゴム量は減少するが、オゾンと反応しないCBは元の場所に残存することで、CBを主体とする劣化層をゴム表面に形成したと考えられる。

(a) Pure gum vulcanizate



(b) CB filled IR vulcanizate

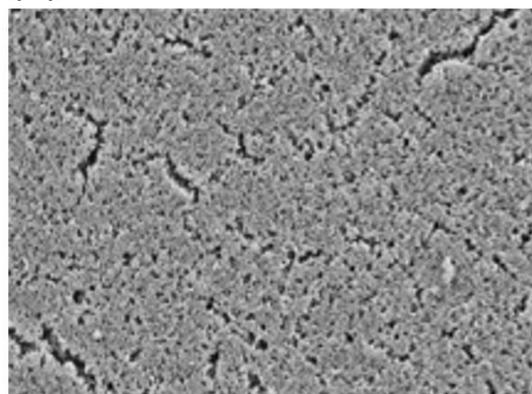


Figure 5-10 SEM images for (a) the pure gum vulcanizate and (b) the CB filled IR vulcanizate exposed with ozone at 80%RH (1000 magnifications).

高湿度オゾン暴露によるゴム自体の分子構造変化を確認するため、オゾン暴露した純ゴム配合加硫ゴム表面を FTIR にて測定した。Figure 5-11 に、(a) 20%RH オゾン暴露、(b) 80%RH オゾン暴露、(c) 未処理ゴムの FTIR スペクトルを示す。20%RH 又は 80%RH でオゾン暴露したゴム表面は、未処理ゴムと比較していずれも 837 cm^{-1} の炭素二重結合のピーク強度が低下し、 1732 cm^{-1} のカルボニル基のピーク強度が増加した。また、 3400 cm^{-1} 近傍のヒドロキシル基のピーク強度は 80%RH オゾン暴露時のみ増加した。ゴム自体のオゾン劣化挙動は、オゾン暴露時の湿度条件により異なることが示された。

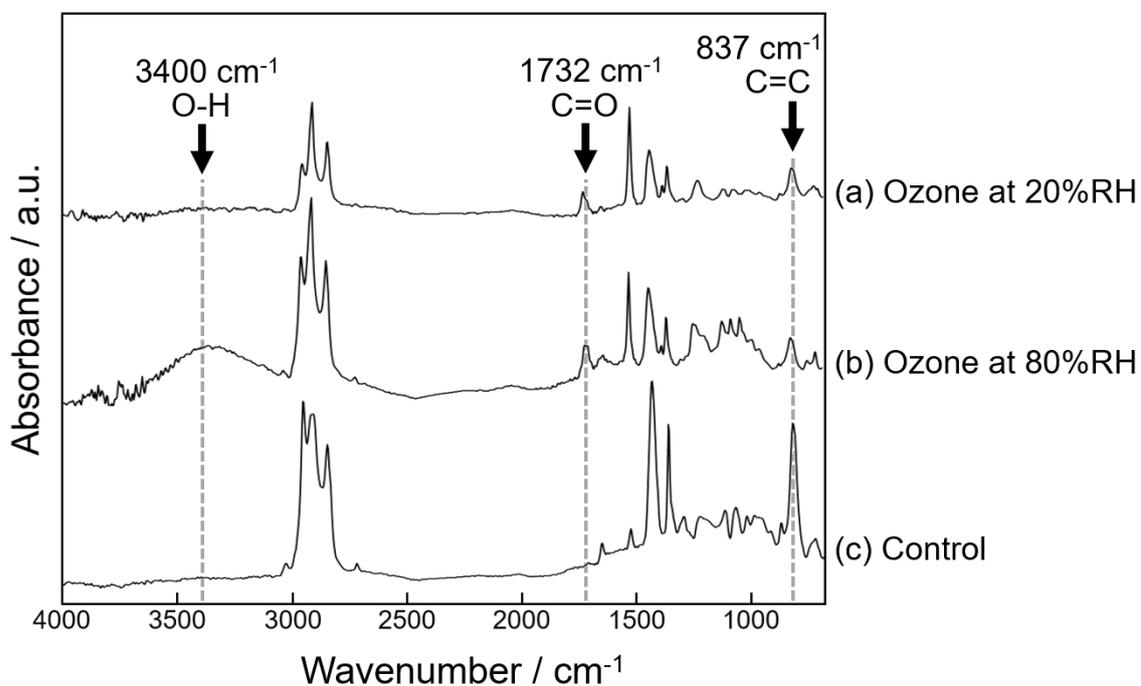


Figure 5-11 FTIR spectra for the pure gum vulcanizates exposed with (a) ozone at 20%RH and (b) ozone at 80%RH in conjunction with (c) control.

高湿度オゾン暴露によりゴム自体が分解していることを確認するため、純ゴム配合未加硫ゴムの分子量を SEC にて測定した。Figure 5-12 に、(a) 20%RH オゾン暴露、(b) 80%RH オゾン暴露、(c) 未処理ゴムの分子量分布曲線を示す。20%RH オゾン暴露したゴムは数平均分子量 Mn 1.8×10^5 g/mol, 多分散度 Mw/Mn 3.5 であり、未処理ゴムの Mn 1.9×10^5 g/mol, Mw/Mn 3.3 とほぼ同じ値を示した。しかし、80%RH オゾン暴露したゴムは Mn 1.3×10^5 g/mol と低分子側へシフトし、 Mw/Mn は 4.3 と大きくなり分子量分布が広がることが確認された。高湿度環境において、オゾンはゴム分子を低分子化させることが明らかとなった。

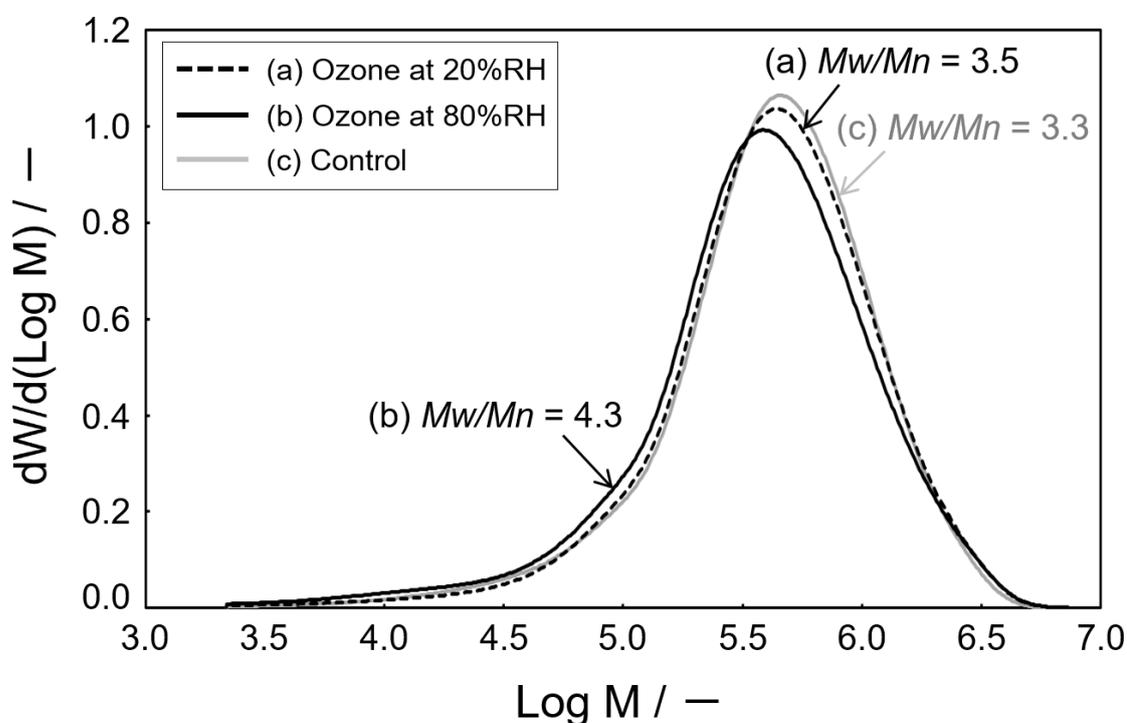


Figure 5-12 Molecular weight and molecular weight distribution for the pure gum unvulcanizates, exposed with (a) ozone at 20%RH and (b) ozone at 80%RH in conjunction with (c) control.

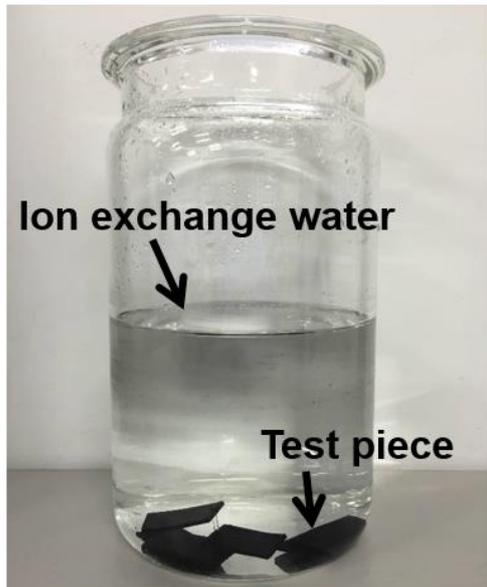
5.3.4 オゾン水暴露による CB 配合加硫ゴムのオゾン劣化挙動

50%RH 以上の高湿度環境でオゾン暴露した CB 配合加硫ゴムは、表面にヒドロキシ基が生成すると同時にゴム自体が分解・低分子化することで、表面近傍に存在する CB や灰分が黒粉としてゴム表面に露出し、CB を主成分とする粗密なオゾン劣化層をゴム表面から 15 μm の内部にかけて形成することが明らかとなった。高湿度環境で生じる加硫ゴムのオゾン劣化機構は、低湿度環境で生じる Criegee 機構¹⁴⁾、すなわち架橋反応の進行によりオゾニド層が形成する反応と異なる反応が生じており、空気中に多数存在する水分子が、ゴムとオゾンの反応に何らかの影響を与えたものと推察した。

ゴムのオゾン劣化における水分子の影響として、CB 配合加硫 EPDM のオゾン水劣化が挙げられる。EPDM をオゾン水暴露すると、多量の CB が黒粉としてゴム表面に析出する¹⁶⁻¹⁸⁾。この劣化挙動は、オゾンが水中で自己分解反応を生じ、空気中のオゾンより高い酸化力を有する複数種類の活性酸素種を生成¹⁹⁻²⁵⁾、特にヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) は標準酸化還元電位が 2.81 V と非常に高く^{19,26-28)}、飽和脂肪族炭化水素に対して速やかに反応するため、EPDM 主鎖の飽和炭素結合を酸化分解反応により切断し低分子化させたことに起因する²⁹⁾。このオゾン水劣化機構と同様、50%RH 以上の高湿度環境ではオゾンの一部が空気中の水分子と反応し、オゾン水としてゴムに作用することでゴムの分解・低分子化を引き起こしたものと予想した。

そこで、CB 配合加硫イソプレンゴムをオゾン水暴露したときの劣化挙動を確認した。Figure 5-13 に、(a) イオン交換水 2 時間暴露後、(b) オゾン水 2 時間暴露後、(c) 2 時間暴露後のオゾン水を一部乾固したときの残留物の写真を示す。イオン交換水暴露後は、暴露前と比較して水及びゴムに変化は認められなかったが、オゾン水暴露後は水が黒く変色、オゾン水を乾固すると CB 由来の黒粉が残存し、高湿度オゾン暴露時と同様の劣化挙動を示すことが確認された。高湿度環境では、空気中に多数存在する水分子とオゾンの一部が反応することでオゾン水としてゴム表面に作用し、オゾン水劣化機構を引き起こすことが明らかとなった。

(a) Ion exchange water



(b) Ozone water



(c) After evaporating the ozone water

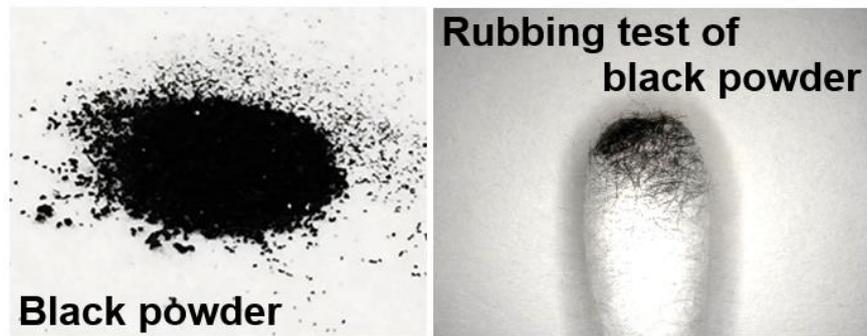


Figure 5-13 Degradation behavior of the CB filled IR vulcanizate immersed into ozone water and ion exchanged water.

50%RH 以上の高湿度環境におけるイソプレンゴムのオゾン劣化は、Figure 5-14 に示す以下の 2 つの反応機構にて進行すると考えられる。

- 1) 空気中のオゾンとゴムとの反応によりオゾニド層を形成する一般的なオゾン劣化反応 (Criegee 機構¹⁴⁾)
- 2) オゾン水とゴムの炭素二重結合との反応により hydroperoxy hemiacetal を形成するゴムの分子切断反応³⁰⁾

ヒドロキシラジカルは EPDM のオゾン水劣化機構と同様、イソプレンゴム分子主鎖の飽和炭素結合を直接攻撃し切断する可能性もあるが、不飽和炭素結合のほうが高い反応性を有するため、上記の 2 つの反応機構が優先的に進行すると考えられる。50%RH 以上の高湿度環境では、空気中で生じる一般的なオゾン劣化機構とオゾン水劣化機構が同時に進行することで、イソプレンゴムのオゾン劣化が引き起こされることが明らかとなった。

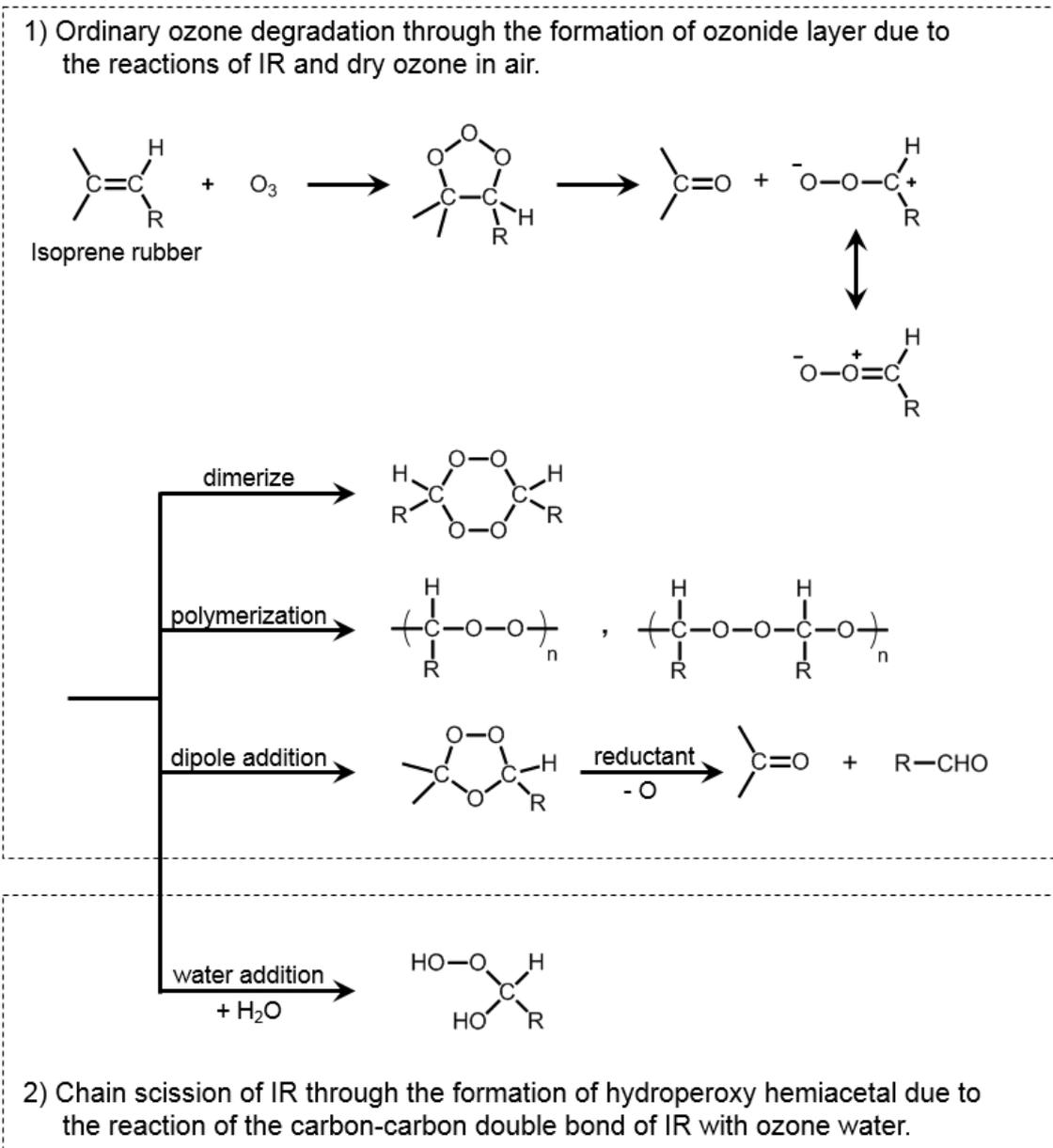


Figure 5-14 Plausible reactions of ozone with IR under high humidity condition of more than 50%RH.

5.4 第5章の要約

第5章では、高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化機構を明らかにするため、オゾン劣化防止剤未添加のCB配合加硫イソプレンゴムを作製し、温度40℃、湿度20%RHから90%RHの範囲の一定条件で静的オゾン暴露したときの、加硫ゴムのオゾン劣化挙動とオゾン暴露時の湿度の関係について検討した。50%RH以上の高湿度環境でオゾン暴露したゴム表面には微小なオゾンクラックの発生と同時に黒粉の生成が認められ、50%RH未満の低湿度環境でオゾン暴露したゴムと異なる劣化挙動を示した。80%RHオゾン暴露したゴム表面近傍をFIB-SEMで観察すると、CBを主成分とする粗密なオゾン劣化層が表面から15 μmの内部まで形成しており、高湿度環境では低湿度環境で生じるオゾン劣化と異なる反応機構が生じていると予想した。そこで、CBを含まない純ゴム配合ゴムを用い、ゴム自体のオゾン劣化挙動について検討した結果、表面近傍のゴムは80%RHオゾン暴露により分解・低分子化し、オゾン水暴露時と同じ劣化挙動を示すことが確認された。すなわち、高湿度環境では空気中に多数存在する水分子とオゾンの一部が反応し、オゾンの自己分解反応により生成するヒドロキシラジカル等、強い酸化力を有する活性酸素種がゴムの酸化分解反応を引き起こしたと考えられる。50%RH以上の高湿度環境では、通常のオゾン劣化機構であるCriegee機構とオゾン水劣化機構が同時に進行することを明らかにした。

第5章の参考文献

- 1) Tabata S, Iida K, Chiba T, Wakue T, Iwasaki Y, Mondori A, Satta S, Tasaki T, Hattori H, Ibe A: Possibility of aflatoxin production during container shipping of food imports. *ChemoBio Integrated Management*, vol.6, pp.15-24, 2010
- 2) 近藤美樹：海上コンテナ内温度と簡易防熱の検討－フィールド試験に基づく簡易施工法の開発－. *ものはこびテクノフォーラム*, 東京, pp.11, 2011
- 3) Schieder U: Humidity management in cargo transport, *The International Union of Marine Insurance (IUMI) Annual Conference*, Genoa, pp.48, 2016
- 4) Tucker H: ASTM special technical publication No.229. Philadelphia: West Conshohocken, pp.30, 1958
- 5) Aoyagi Y, Fukasawa K, Kikuchi H: The influence of humidity on ozonolysis of polybutadiene. *ACS Rubber Division Meeting*, Cincinnati, Paper#25, 2012
- 6) Tu YP, Tong YL, Wang Q, Li M: Influence of humidity on ozone aging performance of HTV silicon rubber. *Gaodianya Jishu/High Voltage Engineering*, vol.37, pp.841-847, 2011
- 7) Andrady AL, Hamid HS, Torikai A: Effects of climate change and UV-B on materials. *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol.2, pp.68-72, 2003
- 8) Kempermann Th: Effect of atmospheric humidity on ozone aging. *Gummi Asbest Kunstst*, vol.27, pp.88-90, 1974
- 9) Gallimore PJ, Achakulwisut P, Pope FD, Davies JF, Spring DR, Kalberer M: Importance of relative humidity in the oxidative ageing of organic aerosols: case study of the ozonolysis of maleic acid aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol.11, pp.12181-12195, 2011
- 10) Bi M, Ji Y, Jiang T, Chen X, Wang Y: Study on the effects of long term corona and humidity exposure of silicone rubber. *IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application*, Chengdu, pp.1-4, 2016
- 11) Moreno VM, Gorur RS: Effect of long-term corona on non-ceramic outdoor insulator housing materials. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, vol.8, pp.117-128, 2001
- 12) 泉重郎：車載機器の複合環境試験－概要及び試験の考え方－. *ESPEC 技術情報*,

- vol.9, pp.5-11, 1997
- 13) 西千機：自動車エレクトロニクスと信頼性. 電子材料, vol.5, pp.32-41, 1979
 - 14) Criegee R: Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, vol.14, pp.745-752, 1975
 - 15) Ambler MR: Universal calibration in GPC: A new approach for the calculation of molecular weights. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol.11, pp.191-201, 1973
 - 16) 三輪怜史, 近藤寛朗, 隠塚裕之, 大武義人：オゾン水及びオゾン/塩素共存水による EPDM の劣化. *日本ゴム協会誌*, vol.81, pp.14-18, 2008
 - 17) 大武義人：ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 東京, pp.207-211, 2007
 - 18) Miwa S, Kikuchi T, Ohtake Y, Tanaka K: Surface degradation of poly (ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer by ozone in water. *Polymer Degradation and Stability*, vol.96, pp.1503-1507, 2011
 - 19) Staehelin J, Hoigne J: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, vol.16, pp.676-681, 1982
 - 20) Buehler RE, Staehelin J, Hoigné J: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO_2)/hydroperoxide (O_2^-) and HO_3/O_3^- as intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, vol.88, pp.2560-2564, 1984
 - 21) Staehelin J, Buehler RE, Hoigné J: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO_4) as chain intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, vol.88, pp.5999-6004, 1984
 - 22) Staehelin J, Hoigne J: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology*, vol.19, pp.1206-1213, 1985
 - 23) Miwa S, Ohtake Y, Kawahara S: Characterization of ozone-degraded composite of crosslinked polydimethylsiloxane with silica in water. *Polymer Degradation and Stability*, vol.128, pp.193-199, 2016
 - 24) Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G: Kinetics and mechanism of ozone

- decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, vol.24, pp.2962-2966, 1985
- 25) Ku Y, Su WJ, Shen YS: Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.35, pp.3369-3374, 1996
- 26) Gottaschalk C, Libra JA, Saupe A: *Ozonation of water and waste water*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp.18, 2010
- 27) Haag WR, Yao CD: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, vol.26, pp.1005-1013, 1992
- 28) 宗宮功：オゾンハンドブック日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編，サンヨー書房，横浜，pp.98, 2004
- 29) Crabtree J, Kemp AR: Accelerated ozone weathering test for rubber. *Industrial and Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol.18, pp.769-774, 1946
- 30) 高野良孝：加硫ゴムのオゾン劣化概論．日本ゴム協会誌，vol.40, pp.248-260, 1967

第 6 章 加硫ゴム中のカーボンブラックが高湿度環境でのオゾン劣化層形成に与える影響

6.1 緒言

加硫ゴムのオゾン劣化は、低湿度環境では Criegee 機構¹⁾にて進行し、ゴム表面には劣化層として厚さ約 100 オングストローム又はイソプレン分子の 20 倍程度のオゾンニド層が形成される²⁾。しかし筆者は第 5 章において、50%RH 以上の高湿度環境では空气中に多数存在する水分子とオゾンの一部が反応しオゾン水としてゴム表面に作用することで、Criegee 機構とオゾン水劣化機構が同時に進行することを明らかにした。その際、ゴム分子はオゾン水中に生成したヒドロキシラジカル等の高い酸化力を有する活性酸素種³⁻⁹⁾により分解・低分子化され、ゴム表面にはカーボンブラック (CB) を主成分とするオゾン劣化層が表面から約 15 μm のゴム内部まで形成されることを見出した。この結果は、Aoyagi らにより報告された、10%RH 又は 80%RH でオゾン暴露した CB 配合加硫 BR 切断面のイメージング FTIR 測定において、オゾン劣化の指標であるカルボニル基の生成が 10%RH ではゴムの極表面でのみ進行したが、80%RH では表面から約 17 μm のゴム内部まで進行したとの報告とよく一致する¹⁰⁾。しかし、高湿度オゾン暴露によりゴムのオゾン劣化がゴム内部まで進行する原因については明らかにされていない。

高湿度オゾン暴露による劣化層のゴム内部への進行は、空气中に存在するオゾン水が引き起こしたものと予想されたため、水分吸着性が高く、ゴム中に多量に添加されている CB に着目した。本来 CB は疎水性であるが、表面には多くの官能基が修飾しており、特に酸素含有官能基であるカルボキシ基、ヒドロキシ基、キノン基、ラクトン基は水分吸着量を増加させるため親水基とも呼ばれている^{11,12)}。そこで予備実験として、第 5 章で用いたオゾン劣化防止剤未添加の CB 配合加硫イソプレンゴム及び CB を含まない純ゴム配合イソプレンゴムの 80%RH オゾン暴露し、ゴム表面及び切断面を SEM ($\times 1000$) で観察した。Figure 6-1 に SEM 像を示すが、CB 配合ゴムはオゾン劣化が表面から約 18 μm のゴム内部まで進行したのに対し、純ゴム配合ゴムに形成された劣化層は約 7 μm であり、ゴム中の CB がオゾン劣化のゴム内部への進行を促進させたことが判明した。CB は製造方法や粒子径、粒子の硬さにより分類されているが¹³⁾、粒子径が小さく比表面積が大きい CB、すなわちゴムに対して補強性の高い CB ほど官能基の修

飾数が多く水分吸着性が高いため¹⁴⁾、より多くのオゾン水を吸着しゴムのオゾン劣化を促進させる可能性があると予想した。

本章では、高湿度オゾン暴露した加硫ゴムのオゾン劣化層の形成がゴム内部まで進行するメカニズムを解明することを目的とし、試料は粒子径の異なる2種類のCBをそれぞれ添加したオゾン劣化防止剤未添加のCB配合加硫ゴムを用い、温度40℃、湿度20%RH又は80%RHの一定条件にて静的オゾン暴露したときのオゾン劣化層の形成状態と、CBの水分吸着性の関係について検討した。

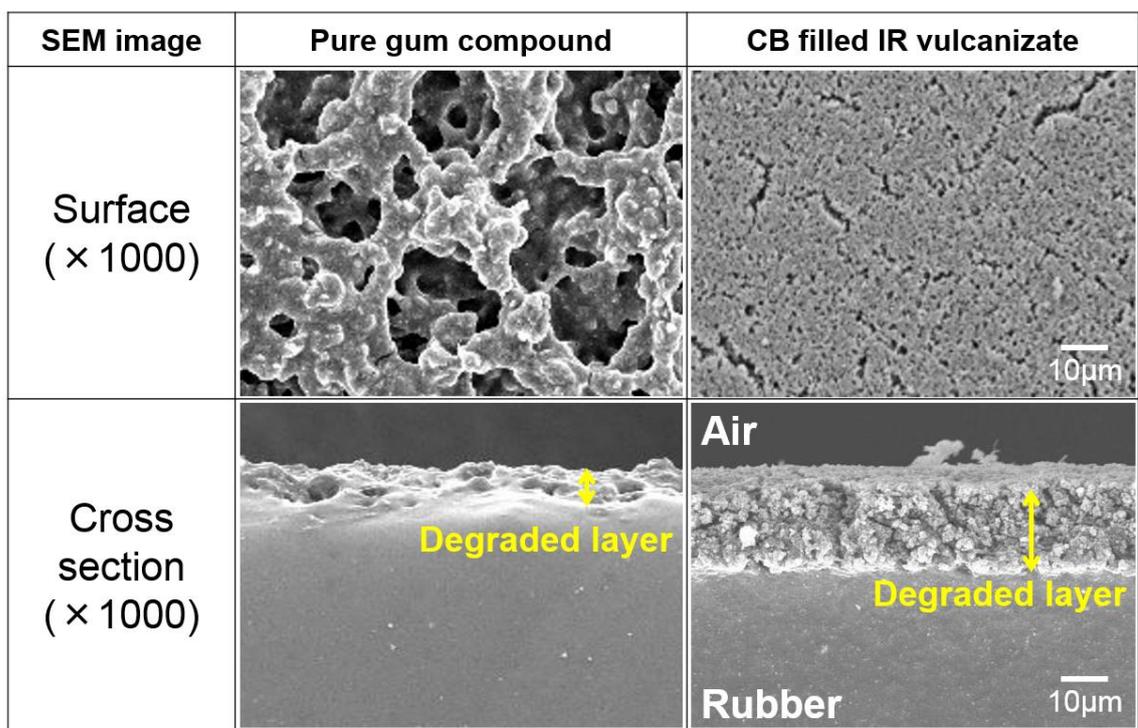


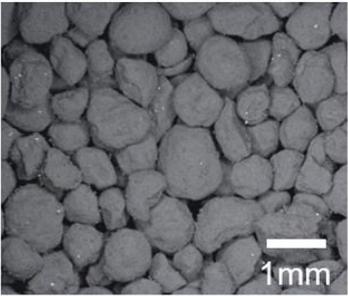
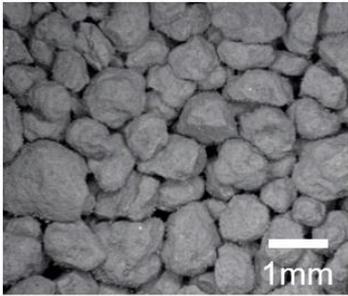
Figure 6-1 Digital microscope images for the surface and SEM images for the cross section of the vulcanized isoprene rubber exposed with ozone at 80%RH (1000 magnifications).

6.2 実験

6.2.1 試料の調製

ゴムは JSR 株製のイソプレンゴム IR2200, CB は工業的に最も使用量の多い¹⁵⁾粒子径 28~36 μm の HAF カーボン (High Abrasion Furnace, 旭カーボン株製 旭#70), 及び比較として粒子径が 180~200 μm の FT カーボン (Fine Thermal, 旭カーボン株製 アサヒサーマル) の 2 種類, いずれも造粒タイプを用いた. 各 CB の物理的特性を Table 6-1 に示す. いずれの CB も造粒タイプを用いた. ゴムは老化防止剤を含まない Table 6-2 の配合にてオープンロールで混練り後, 160°C×8 分間のプレス加硫にて HAF カーボン配合ゴム及び FT カーボン配合ゴムをそれぞれ 2 mm^t 又は 200 μm^t シートに成形した.

Table 6-1 Particle properties of Carbon Black (Pellet type)

Type of CB	HAF *1	FT *2
Visual observation		
Average particle size (nm)	28 - 36 Small	180 - 200 Big
Surface area (m ² /g)	77 Large	24 Narrow
Iodine adsorption number (mg/g)	81	28
DBP *3 absorption number (mL/100g)	104	29
Volatile content (%)	0.7	0.2

*1 : High Abrasion Furnace (Asahi#70, Asahi Carbon Co., Ltd.)

*2 : Fine Thermal (Asahi thermal, Asahi Carbon Co., Ltd.)

*3 : Dibutyl phthalate

Table 6-2 Compound formulation (Unit: phr)

Ingredients	HAF compound	FT compound
IR *1	100	100
ZnO	5	5
Stearic acid	2	2
CB (HAF)	35	—
CB (FT)	—	35
Sulfur	2.25	2.25
Accelerator, TBBS *2	0.70	0.70

*1 : IR2200 (JSR Corp.)

*2 : *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide (Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)

6.2.2 オゾン暴露

ゴム試験片は JIS K 6251 “加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方” のダンベル状 1 号形を用い、試験片の標線間距離 40 mm に対して伸長 20% を付与し 23°C で 72 時間静置後、オゾン濃度 50 pphm、温度 40°C、湿度 20%RH 又は 80%RH にてそれぞれ 48 時間の静的オゾン暴露を実施、このときゴム表面及び試験槽内に結露水が発生していないことを確認した。暴露後のゴム表面及び切断面は(株)キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHS-2000 (×20, ×100)、又は日本電子(株)製 SEM (走査電子顕微鏡) JSM-5610LV (×1000) にて観察した。

6.2.3 加硫ゴム及び CB 単体の水分吸着量、及び CB 表面の親水性評価

水分吸着量の測定には、40°C で 24 時間真空乾燥処理した加硫ゴム、及び造粒タイプの HAF カーボン又は FT カーボン単体を用いた。加硫ゴムは 50 mm×20 mm×200 μm^t の短冊状試験片、CB 単体は φ70 mm アルミニウム製カップの底面に CB 3.00 g を隙間なく均一に敷き詰めたものを 1 試験片とし、温度 40°C、湿度 20%RH 又は 80%RH、オゾン濃度 0 pphm 又は 50 pphm の計 4 水準にて 24 時間暴露を実施、暴露前後の試料重量を感量 0.1 mg の精密天秤で測定し、式 (1) により算出した重量増加率を水分吸着量とした。

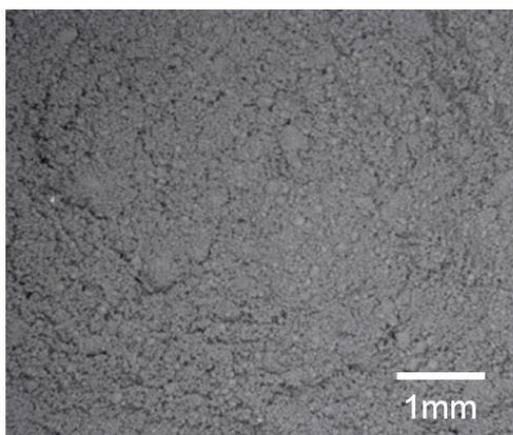
$$\text{重量増加率 (\%)} = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \quad \dots (1)$$

m_0 : 真空乾燥処理したオゾン暴露前の試験片重量 (g)

m_1 : オゾン暴露直後の試験片重量 (g)

CB 表面の親水性評価には FT カーボンを用い、Table 6-1 の造粒タイプは水中に分散させることが困難であったため、Figure 6-2 に示す粉末タイプを供した。温度 40°C、湿度 80%RH、オゾン濃度 0 pphm 又は 50 pphm にてそれぞれ 24 時間暴露した FT カーボン 30 mg をイオン交換水中で攪拌し、5 分間静置したときの分散状態を観察した。

(a) Powder type



(b) Pellet type



Figure 6-2 Digital microscope images for FT carbon black.

6.2.4 XPS (X線光電子分光) 法による CB 表面分析

CB 表面に修飾する官能基の測定は XPS にて、Kratos Analytical 製 AXIS Nova を用い、X 線源は Al K α 線 (1486.6 eV)、電圧 15 kV、電流 10 mA、放出角度 45° にてナロースキャン分析を実施、エネルギーシフトは中性炭素の束縛エネルギーを 284.7eV で補正した。得られた C1s スペクトルに対してピークフィッティングを実施し、各ピークの積分強度から官能基の構成割合を算出した。

6.3 結果と考察

6.3.1 高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化挙動と、CBの水分吸着量の関係

HAF カーボン又は FT カーボン配合ゴムを 20%伸張し、温度 40℃、湿度 20%RH 又は 80%RH にてそれぞれ 48 時間オゾン暴露したゴム表面及び切断面のマイクロスコープ像 (×100) 及び SEM 像 (×1000) を Figure 6-3 に示す。100 倍観察では、いずれのゴムも極表面に微小なオゾンクラックが発生し、劣化状態に差異は認められない。しかし、1000 倍でゴム切断面を観察すると、HAF カーボン配合ゴムはオゾン劣化層が表面から約 15 μm の深部まで形成したが、FT カーボン配合ゴムのオゾン劣化層は約 6.5 μm と薄い。高湿度環境では、ゴムに配合した CB のグレードがゴムのオゾン劣化層の形成に影響を与えることが明らかとなった。

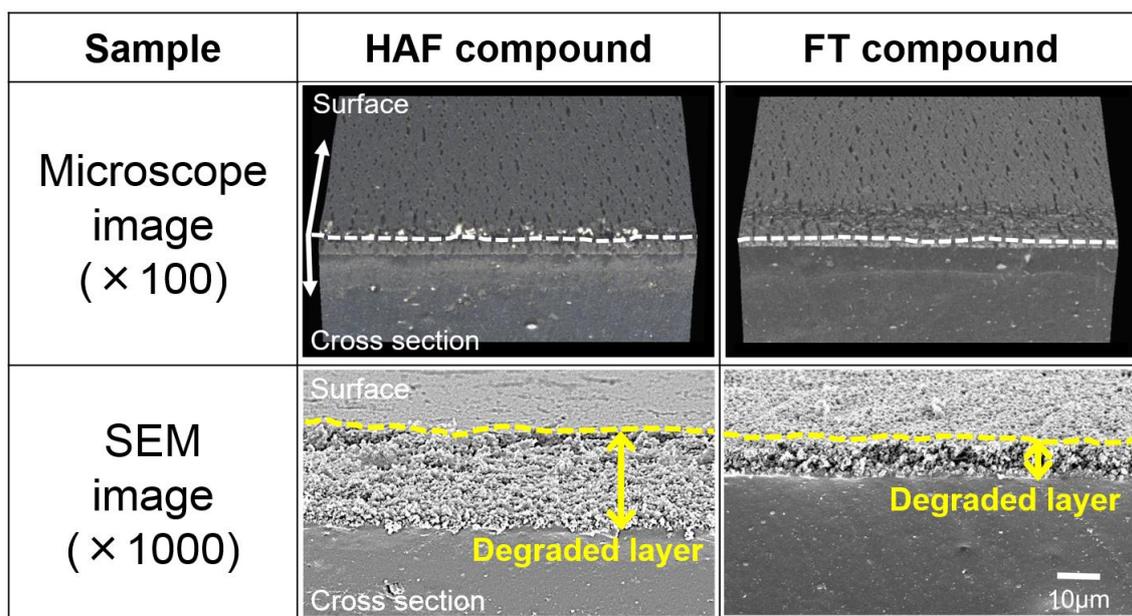


Figure 6-3 Digital microscope images (100 magnifications) and SEM images (1000 magnifications) for the surface and the cross section of the vulcanized isoprene rubber containing HAF carbon black or FT carbon black exposed with ozone at 80%RH.

HAF カーボンは FT カーボンと比較して粒子径が小さく比表面積が大きいいため、空气中に存在するオゾン水をより多く吸着する。そこで、実際に CB 単体の水分吸着量の違いを比較した。HAF カーボン又は FT カーボン単体を温度 40℃、湿度 20%RH 又は 80%RH、オゾン濃度 0 pphm 又は 50 pphm の 4 水準にて 24 時間暴露したときの水分吸着量を Figure 6-4 に示す。全ての条件で FT カーボンよりも HAF カーボンのほうが多くの水分を吸着し、定説どおりの結果を示した。HAF カーボン配合ゴムは 80%RH オゾン暴露時により多くのオゾン水を吸着することで、ゴム分子の分解・低分子化をゴム内部まで進行させたものと予想した。

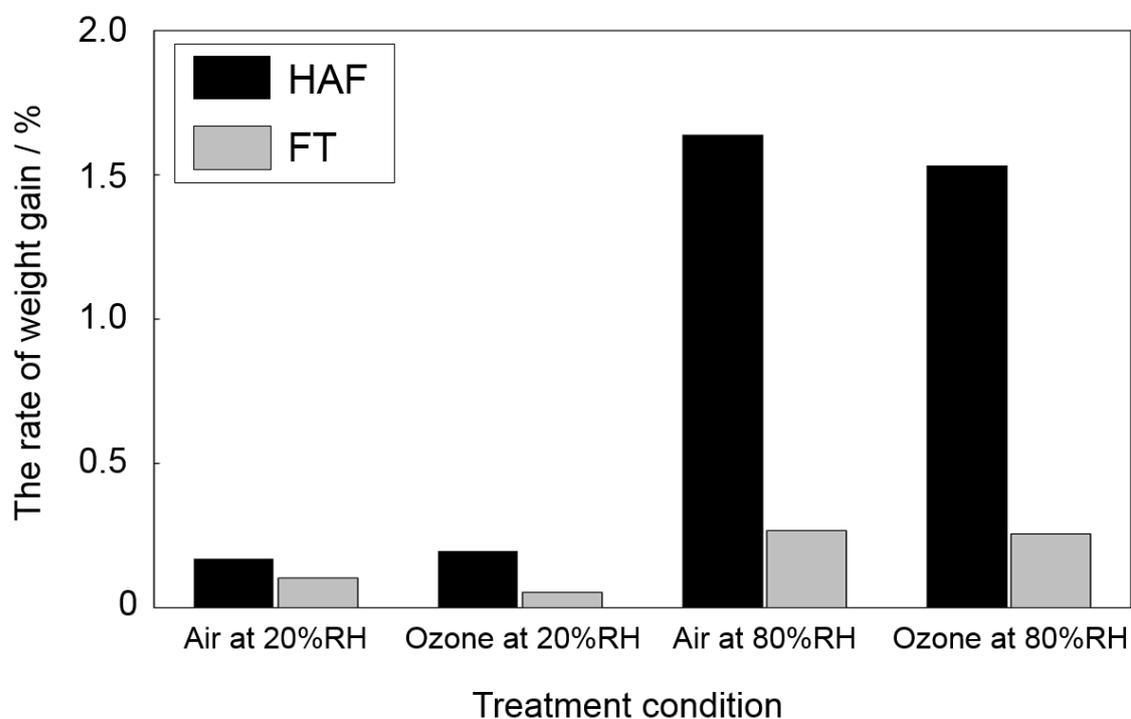


Figure 6-4 The amount of adsorbed water on the surface of the HAF carbon black and FT carbon black measured by gravimetric method.

次に、HAF カーボン又は FT カーボン配合ゴムの水分吸着量を測定した。未伸張の短冊状ゴムを温度 40°C、湿度 20%RH 又は 80%RH、オゾン濃度 0 ppm 又は 50 ppm の 4 水準にて 24 時間暴露したときの水分吸着量を Figure 6-5 に示す。(a) 20%RH 空気暴露、(b) 20%RH オゾン暴露、(c) 80%RH 空気暴露、(d) 80%RH オゾン暴露したゴム試料の結果を示すが、CB 単体の結果と同様、FT カーボンと比較して HAF カーボン配合ゴムのほうが多くの水分を吸着し、湿度上昇に伴い水分吸着量は増大した。一方、CB 単体と異なり、CB 配合ゴムは 80%RH オゾン暴露により水分吸着量が著しく増大した。この原因は、80%RH オゾン暴露によりゴム分子の分解・低分子化が生じたことでゴム表面近傍の CB が露出し、空気中のオゾン水と接触する CB の表面積が増加したことで、より多くのオゾン水を吸着したためと考えられる。また、HAF カーボンは FT カーボンと比較して水分吸着性が高いため、より多くのオゾン水を吸着することで CB 周辺のゴム分子の分解・低分子化を促進させたと考えられる。高湿度オゾン暴露時は、加硫ゴムに配合した CB の粒子径が小さいほどオゾン水を吸着しやすく、ゴム内部へのオゾン劣化層の形成速度を促進させることが明らかとなった。

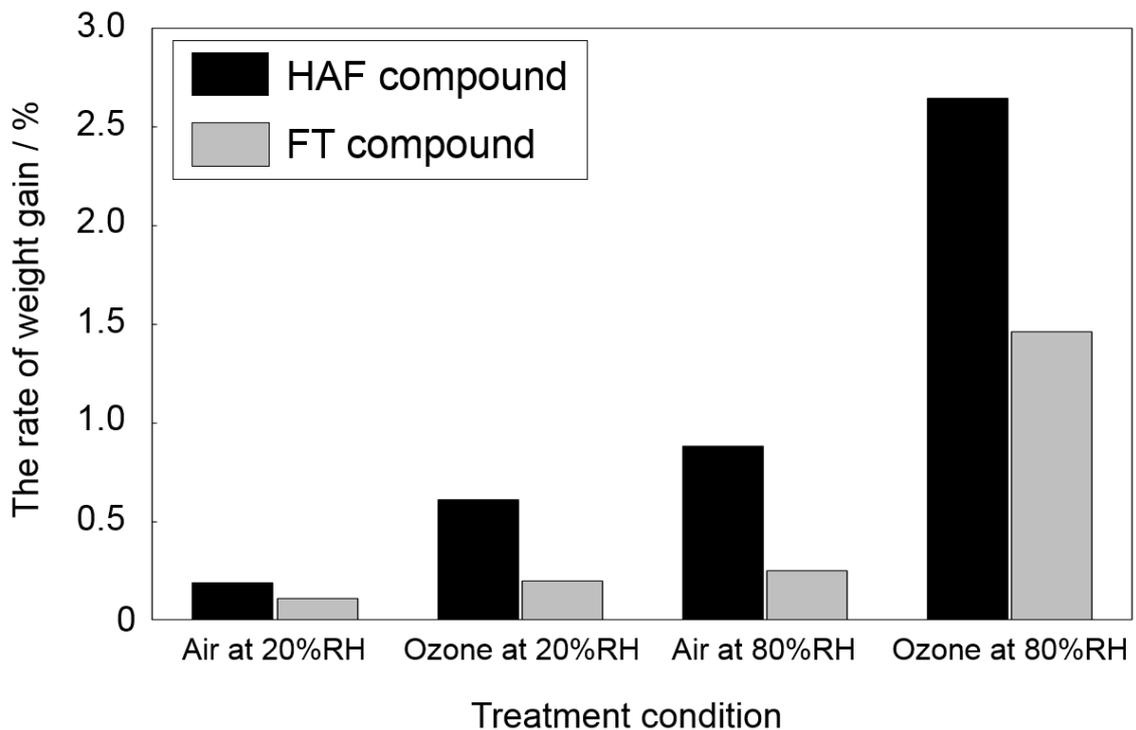


Figure 6-5 The amount of adsorbed water on the surface of the vulcanized isoprene rubber containing HAF carbon black or FT carbon black measured by gravimetric method.

6.3.2 高湿度オゾン暴露によるCB表面官能基の変化

CBの水分吸着量は粒子径及び比表面積に依存するが、CB表面に修飾された酸素含有官能基も水分吸着量を増加させる^{11,12)}。また、オゾン水は活性酸素種を含み、中でもヒドロキシラジカルは標準酸化還元電位が2.81 Vであり非常に強い酸化力を有するため^{3,16-21)}、材料表面の改質処理に利用されるケースがある²²⁻²⁵⁾。例えば狩野らは、多層カーボンナノチューブ (Multi wall carbon nano tube, MWCNT) のオゾン水暴露によりMWCNT表面にヒドロキシ基が修飾し、親水性が向上することでエチレン-酢酸ビニル共重合樹脂 (EVA) への分散性が向上することを明らかにした²⁵⁾。高湿度オゾン暴露時も、空気中のオゾン水がCB表面に親水性官能基を修飾し、親水性を向上させる可能性があると考えた。

高湿度オゾン暴露によるCB表面の親水性の変化を評価するため、試料はFTカーボン粉末タイプ単体を用い、温度40℃、湿度80%RH、オゾン濃度0pphm又は50pphmにて24時間オゾン暴露したFTカーボン単体の、イオン交換水での分散状態をFigure

6-6 に示す. 80%RH 空気暴露した FT カーボンの大半は水中に浮遊したが, 80%RH オゾン暴露した FT カーボンは水中に分散し, 懸濁状態を呈した. FT カーボンは 80%RH オゾン暴露により親水性が向上したことが明らかであり, FT カーボンの表面官能基に何らかの変化が生じたと予想された.

(a) Air at 80%RH

(b) Ozone at 80%RH

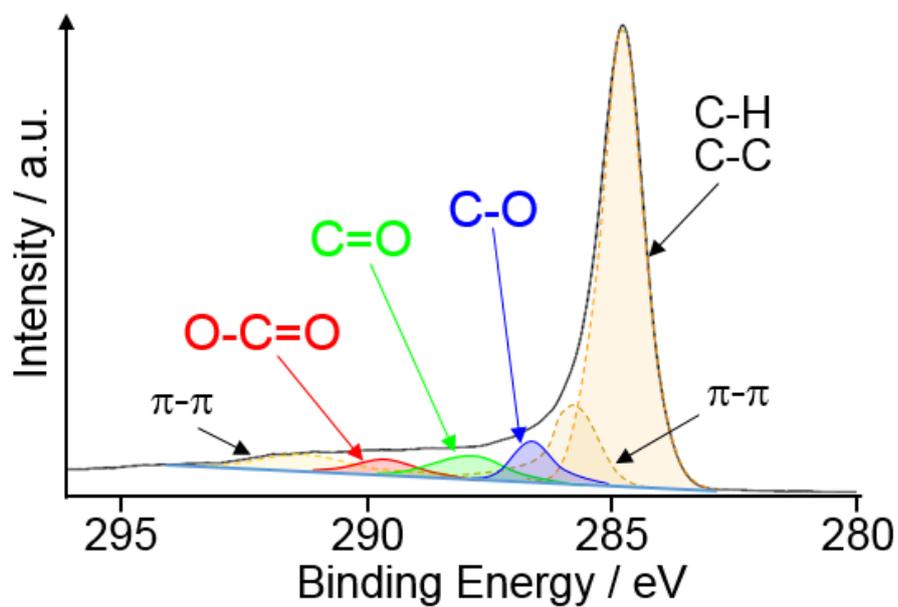


Figure 6-6 The photo images of powder type FT carbon black exposed with (a) air at 80%RH or (b) ozone at 80%RH in ion exchanged water.

FT カーボン単体を 80%RH 空気暴露又は 80%RH オゾン暴露したときの表面官能基を XPS で分析した。Figure 6-7 に、FT カーボンの C1s ナローズキャンスペクトルをピークフィッティング処理した結果を示す。80%RH 空気暴露と比較し、80%RH オゾン暴露では C-O, C=O, O-C=O の結合状態に対応した成分の増加が認められ、CB 表面への酸素含有官能基の修飾が確認された。HAF カーボンも同様の傾向を示した。HAF カーボン及び FT カーボン単体の XPS 分析結果から算出した酸素含有官能基と、酸素を含まない官能基 C-H, C-C, $\pi-\pi$ の構成割合を Table 6-3 に示す。HAF カーボン、FT カーボンいずれも 80%RH 空気暴露と比較して、80%RH オゾン暴露によりケトンやエステルなど親水基の割合が約 2 倍に増加した。80%RH オゾン暴露した CB 表面には酸素含有官能基が修飾し、CB 表面の親水性が向上することが明らかとなった。

以上の結果より導いた、高湿度オゾン暴露により CB 配合加硫ゴムのオゾン劣化層がゴム内部まで進行するメカニズムを以下に示す。第 5 章にて明らかにしたとおり、高湿度環境では空気中に多数存在する水分子とオゾンの一部が反応し、高い酸化力を有するオゾン水としてゴムに作用することでゴム分子を切断・低分子化し、ゴム表面近傍の CB を表面に露出させる。露出した CB 表面にオゾン水が吸着し酸素含有官能基が修飾することで親水性が向上、CB とオゾン水の親和性を向上させる。CB に吸着したオゾン水は周辺のゴム分子を分解・低分子化させることで、ゴム内部に存在する CB を新たに露出させる。これらの反応が繰り返し生じることでゴム分子の分解がゴム内部まで進行し、ゴム表面に厚いオゾン劣化層を形成する。また、オゾン劣化層の形成速度はゴムに配合した CB の水分吸着量と相関があり、粒子径が小さく比表面積が大きい CB、すなわちゴムに対する補強性の高い CB ほど多くのオゾン水を吸着し、ゴムのオゾン劣化速度を促進させることが明らかとなった。

a) Air at 80%RH



b) Ozone at 80%RH

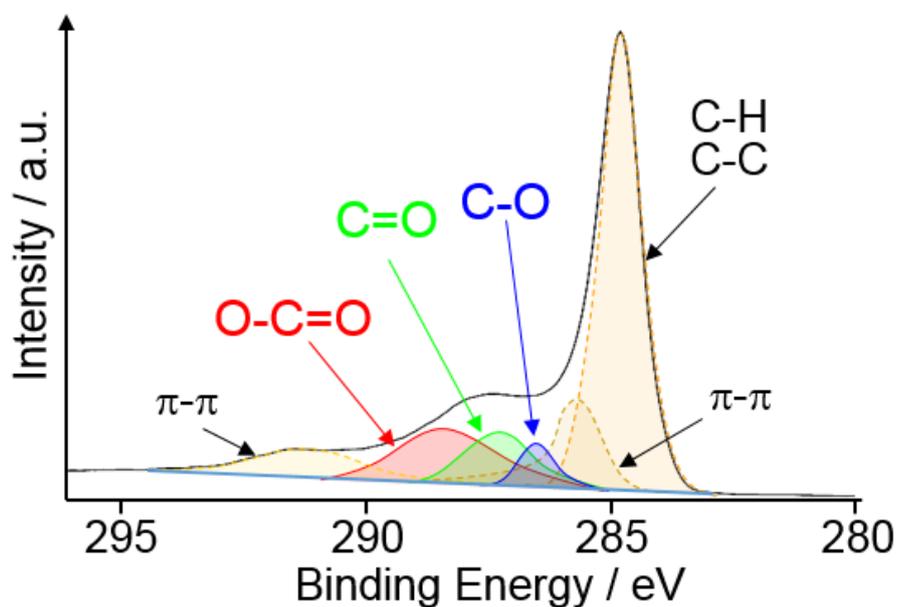


Figure 6-7 XPS narrow spectra of C1s peak from the vulcanized isoprene rubber containing FT carbon black exposed with (a) air at 80%RH or (b) ozone at 80%RH.

Table 6-3 Chemical components of calculated from XPS narrow spectra of C1s peak for HAF carbon black and FT carbon black

Sample	Treatment condition	Chemical components (%)	
		Oxygen groups (C-O, C=O, O-C=O)	Carbon groups (C-H, C-C, π - π)
HAF	Air at 80%RH	21	79
	Ozone at 80%RH	43	57
FT	Air at 80%RH	14	86
	Ozone at 80%RH	29	71

6.4 第6章の要約

第6章では、粒子径 28-36 nm の HAF カーボン又は粒子径 180-200 nm の FT カーボンをそれぞれ添加した加硫イソプレンゴムを用い、高湿度環境でオゾン劣化層の形成がゴム内部まで進行するメカニズムについて検討した。温度 40°C，湿度 80%RH にてオゾン暴露した CB 配合ゴム表面のオゾン劣化層は，FT カーボンと比較して HAF カーボン配合時により深部まで形成された。CB 配合ゴムの水分吸着量は HAF カーボン配合時のほうが多く，また高湿度とオゾンが共存するときに著しく増加し，ゴムのオゾン劣化層形成速度と水分吸着量に相関が認められた。さらに，CB は 80%RH オゾン暴露により酸素含有官能基が修飾し，CB 表面の親水性が向上した。以上の結果より，高湿度環境では空気中の水分子とオゾンの一部との反応により生成したオゾン水がゴム分子を切断・低分子化することでゴム表面近傍の CB が露出，露出した CB はオゾン水と作用し酸素含有官能基が修飾，親水性が向上した CB は，より多くのオゾン水を吸着することで周辺のゴム分子の分解・低分子化を促進させ，オゾン劣化層をゴム内部まで進行させるオゾン劣化層形成メカニズムを明らかにした。また，粒子径が小さく比表面積が大きい CB ほど多くのオゾン水を吸着するため，ゴムのオゾン劣化層形成速度が促進することを明らかにした。

第6章の参考文献

- 1) Criegee R: Mechanism of ozonolysis. *Angewandte Chemie International Edition*, vol.14, pp.745-752, 1975
- 2) Gilbert JH: Degradation and cracking of elastomers by ozone. *Proceedings of the 4th Rubber Technology Conference, London*, pp.696, 1963
- 3) Staehelin J, Hoigne J: Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Technology*, vol.16, pp.676-681, 1982
- 4) Buehler RE, Staehelin J, Hoigné J: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO_2)/hydroperoxide (O_2^-) and HO_3/O_3^- as intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, vol.88, pp.2560-2564, 1984
- 5) Staehelin J, Buehler RE, Hoigné J: Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. Hydroxyl and hydrogen tetroxide (HO_4) as chain intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, vol.88, pp.5999-6004, 1984
- 6) Staehelin J, Hoigne J: Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science and Technology*, vol.19, pp.1206-1213, 1985
- 7) Miwa S, Ohtake Y, Kawahara S: Characterization of ozone-degraded composite of crosslinked polydimethylsiloxane with silica in water. *Polymer Degradation and Stability*, vol.128, pp.193-199, 2016
- 8) Tomiyasu H, Fukutomi H, Gordon G: Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*, vol.24, pp.2962-2966, 1985
- 9) Ku Y, Su WJ, Shen YS: Decomposition kinetics of ozone in aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol.35, pp.3369-3374, 1996
- 10) Aoyagi Y, Fukasawa K, Kikuchi H: The influence of humidity on ozonolysis of polybutadiene. *ACS Rubber Division Meeting, Cincinnati, Paper#25*, 2012
- 11) カーボンブラック便覧<第三版>カーボンブラック協会編, 日本印刷, 東京, pp.119, 1995
- 12) カーボンブラック便覧<第三版>カーボンブラック協会編, 日本印刷, 東京,

- pp.10, 1995
- 13) カーボンブラック 高度化ニーズ 技術力で対応 化学工業日報編, 化学工業日報, 化学工業日報社, 東京, pp.6-7, 2013年5月30日
 - 14) Dannenberg EM, Opie Jr WH: A study of the moisture adsorption properties of carbon blacks. *Rubber World*, vol.137, pp.847-855, 1958
 - 15) カーボンブラックのマテリアルとしての安全性 カーボンブラック協会編, カーボンブラック協会, 東京, pp.6, 2013
 - 16) Gottaschalk C, Libra JA, Saupe A: *Ozonation of water and waste water*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, pp.18, 2010
 - 17) Haag WR, Yao CD: Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science and Technology*, vol.26, pp.1005-1013, 1992
 - 18) 宗宮功: オゾンハンドブック日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編, サンユー書房, 横浜, pp.98, 2004
 - 19) 三輪怜史, 近藤寛朗, 隠塚裕之, 大武義人: オゾン水及びオゾン/塩素共存水による EPDM の劣化. *日本ゴム協会誌*, vol.81, pp.14-18, 2008
 - 20) 大武義人: ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工業新聞社, 東京, pp.207-211, 2007
 - 21) Miwa S, Kikuchi T, Ohtake Y, Tanaka K: Surface degradation of poly (ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer by ozone in water. *Polymer Degradation and Stability*, vol.96, pp.1503-1507, 2011
 - 22) 小林靖之, 池田慎吾, 藤原裕: オゾン水によるポリエチレンナフタレートフィルムの表面改質と誘導体化法による官能基同定. *表面技術*, vol.63, pp.779-780, 2012
 - 23) 田代雄彦, 梅田泰, 本間英夫: ファインバブル低濃度オゾン水処理による絶縁樹脂への表面改質. *表面技術*, vol.66, pp.195-200, 2015
 - 24) 別所毅: 自動車におけるプラスチックめっきの動向. *表面技術*, vol.59, pp.305-305, 2008
 - 25) 狩野真貴子, 近藤寛朗, 大武義人: 表面改質 MWCNT 配合による EVA ナノコンポジットの難燃性向上に関する研究. *プラスチック成形加工学会誌*, vol.27,

pp.195-200, 2015

第7章 結論

本研究では、ISO 1431 推奨のオゾン暴露（温度 40℃，湿度 65%RH 未満）による耐オゾン性評価のみでは、低温環境や高湿度環境など暴露条件から逸脱する環境で発生するオゾン劣化挙動を見逃すリスクがあることを示し、製品使用現場の温湿度を十分考慮したオゾン暴露試験の必要性を提案することで、ゴムの予期せぬオゾン劣化トラブルを防止することを目的とした。ジエン系ゴムのモデルとしてイソプレンゴムを選択し、オゾン劣化挙動について検討した結果、低温環境及び高湿度環境ではそれぞれゴムのオゾン劣化挙動として広く知られる定説を覆す挙動や、これまで想定されていなかったオゾン劣化機構が生じることを明らかにした。以下に、各章で得られた結論を述べる。

第1章では、緒論として本研究の背景及び目的について述べた。加硫ゴムのオゾン劣化機構やオゾン劣化対策については1940年代から1960年代にかけて精力的に実施され、ゴムのオゾン劣化に関する研究は終焉したとも言われるが、ゴム製品使用中のオゾン劣化トラブルは最近も多数発生しており、特に気温が-30℃に達する寒冷地域や80%RH以上の高湿度環境下など、ISO 1431のオゾン暴露条件から逸脱する環境下で多く発生していることが判明した。加硫ゴムのオゾン劣化に与える温湿度の影響を明確にし、オゾン劣化挙動及びオゾン劣化メカニズムを解明することの重要性について明示した。

第2章では“低温下におけるワックス添加加硫ゴムのオゾン劣化メカニズムの解明”と題し、国内寒冷地に設置された橋梁用ゴム支承に夏季に異状が認められないにもかかわらず、冬季にのみオゾンクラックが発生する原因について検討した。

オゾン劣化防止剤未添加の加硫ゴムはオゾン暴露温度が高いほど劣化が進行したが、オゾン劣化防止剤ワックスを添加したゴムは、耐候性保護膜として40℃で十分機能するワックス皮膜をゴム表面に形成させたにもかかわらず、-30℃オゾン暴露によりゴムにオゾンクラックが発生、“ゴムのオゾン劣化の進行は低温下で抑制される”との定説を覆す現象が生じることを見出した。ゴム表面のSEM観察の結果、ワックス皮膜は-30℃空気暴露により多数のひび割れが発生することが判明し、皮膜のひび割れは低温下で生じるゴムとワックスの熱収縮率の差異により引き起こされることをTMA測定にて

明らかにした。また、ワックス皮膜は厚く形成されるほど容易に破損し、一方で薄い皮膜は比較的柔軟性が高く低温下でもオゾン劣化防止効果を維持したことから、ワックスの柔軟性が低下する低温環境では“厚いワックス皮膜を形成したゴムほど耐オゾン性が高い”との定説が覆された。以上より、厚いワックス皮膜を形成したゴムは -30°C オゾン暴露によりゴムとワックスの熱収縮率に差異が生じ、低温下で固化状態に近い状態となり柔軟性を消失したワックス皮膜にひび割れが発生、ワックス欠損部分からオゾンが侵入しゴムに作用することでゴムのオゾン劣化が進行する、低温オゾン劣化メカニズムを明らかにした。また、低温オゾン劣化メカニズムは関東地域の冬季でも発生することを、実環境の気温変動をプログラムしたオゾン暴露試験により確認した。

第3章では“加硫ゴム表面にブリード・固着させたワックスのオゾン遮断効果”と題し、 -30°C から 40°C の幅広い温度範囲において加硫ゴムの耐オゾン性をワックス添加により向上させることを目的とし、ワックスをブリード・固着させることで形成したワックス皮膜の静的条件におけるオゾン遮断効果について検討した。

ワックス融点での加熱により液状化したゴム中のワックスは、ゴム表面にわずかにブリードし凹凸に沿って隙間なく均一な液膜を形成、ゴムの冷却によりワックスは液膜形状を維持したままゴム表面に固着化し、厚さ約 $1\mu\text{m}$ のワックス皮膜でゴム全体を完全にコーティングすることにより、従来のワックスブルーム法と比較しゴムの耐オゾン性が劇的に向上することを見出した。ブリードにより形成したワックス皮膜のオゾン遮断効果とワックスの分子運動性は密接な相関性を示し、ワックス融点より低温域、すなわちワックスがガラス状態のとき、分子量や分岐構造に依らず強固な皮膜を形成し高いオゾン遮断効果を示すことを確認した。一方、ワックス融点より高温域では分子運動が活発化するため、皮膜の気体透過性が高まりオゾン遮断効果が失われた。ゴムに高い耐オゾン性を付与するには、ゴムの使用環境温度より融点がおおよそ 30°C 以上高いワックスを選択し、ゴム表面にブリードによるワックス皮膜を形成させる方法が有効であることを明らかにした。

第4章では“加硫ゴムに添加したアミン系老化防止剤のオゾン劣化防止効果”と題し、ワックスのオゾン遮断効果が失われる可能性がある低温環境及び動的条件でのゴムの耐オゾン性を汎用アミン系老化防止剤 6PPD で補完することを目的とし、6PPD 自

体のオゾン劣化防止効果を確認するため 6PPD のみを添加したワックス未添加の加硫ゴムを用い、オゾン暴露温度 -30°C 、 40°C 、 55°C の 3 水準、静的条件及び動的条件それぞれの 6PPD 析出挙動とオゾン劣化防止効果の関係について検討した。

静的条件では、6PPD 析出量はオゾン暴露温度の上昇に伴い増加したが、ゴムの耐オゾン性は -30°C 及び 55°C で高く、 40°C ではオゾンクラックが発生し、6PPD 析出量とゴムの耐オゾン性に相関が認められないことが判明した。ゴム表面の外観観察の結果、 -30°C ではゴムと 6PPD の相溶性が低下することで急激に過飽和状態となり、微小な固体状 6PPD がゴム全体を速やかに覆うことで高いオゾン劣化防止効果を発揮したが、 40°C では大きく成長した固体状 6PPD が局所的に析出し斑状になることで 6PPD が疎の部分からゴムのオゾン劣化が進行、 55°C では液状化 6PPD がブリードし、オゾン補正能を有する液膜でゴム全体を完全にコーティングすることで高い耐オゾン性を示すことを見出した。ワックスと 6PPD のオゾン劣化防止効果の温度依存性は二律背反の関係を示したことから、ワックスと 6PPD の併用は、静的条件において -30°C から 55°C の温度範囲におけるゴムの耐オゾン性獲得に極めて効果的な手法であることを明らかにした。

一方、動的条件ではオゾン暴露温度が高いほど 6PPD 析出量は増加し、ゴムの耐オゾン性も向上、静的条件と異なる傾向を示した。動的条件では、ゴムの繰り返し引張伸張により新たに露出したゴム面が 6PPD で完全に覆われる必要があるが、ゴム自体のミクロブラウン運動が活発化する高温下ではゴムに付与した伸張の回復過程においてゴム分子鎖の運動性が高まり、6PPD の析出を著しく促進させたことで十分量の 6PPD がゴム表面をコーティングすることを明らかにした。

ゴムの耐オゾン性獲得には 6PPD をゴム表面全体に隙間なく析出させることが重要であり、析出形態はゴムの分子運動性と 6PPD 析出挙動、すなわちオゾン暴露温度の影響を著しく受けることを明らかにした。

第 5 章では“高湿度環境における加硫ゴムのオゾン劣化機構の解明”と題し、コンテナ輸送船のハッチカバーに用いられる NR/EPDM ガスケットが高湿度環境でのみオゾン劣化したトラブルを元に、加硫ゴムのオゾン劣化の進行が高湿度環境で促進される原因について検討した。

オゾン劣化防止剤未添加の加硫ゴムを温度 40℃、湿度 20%RH から 90%RH の一定条件にて静的オゾン暴露した結果、50%RH 以上の高湿度環境でオゾン暴露したゴム表面には目視による確認が困難であるほど微小なオゾンクラックと共に黒粉が発生し、ゴム表面から約 15 μm のゴム内部にかけて CB を主成分とする粗密なオゾン劣化層を形成、50%RH 未満の低湿度環境で生じる一般的なオゾン劣化機構として知られる Criegee 機構と異なる反応が生じることが確認された。高湿度環境で形成したオゾン劣化層はゴムが分解・低分子化したことで形成され、この劣化挙動はゴムのオゾン水劣化挙動と類似していることが判明した。50%RH 以上の高湿度環境では、Criegee 機構と同時にオゾン水劣化機構が生じることで、ゴムのオゾン劣化が著しく促進することを明らかにした。

第 6 章では“加硫ゴム中のカーボンブラックが高湿度環境でのオゾン劣化層形成に与える影響”と題し、高湿度オゾン暴露によりゴムの劣化が内部まで進行するメカニズムを解明することを目的とし、フィラーとして粒子径 28-36 nm の HAF カーボン又は 180-200 nm の FT カーボンをそれぞれ配合したオゾン劣化防止剤未添加の加硫ゴムを用い、温度 40℃、湿度 20%RH 又は 80%RH の一定条件にて静的オゾン暴露したときのオゾン劣化層形成状態と、CB の水分吸着性の関係について検討した。

80%RH オゾン暴露によりゴム表面に形成した劣化層は、水分吸着性が高い HAF カーボン配合ゴムのほうがより内部まで形成し、劣化層形成速度が促進することが判明した。また湿度 80%RH において、CB 配合ゴムの水分吸着量は空気暴露時と比較してオゾン共存下で著しく増加し、さらに 80%RH オゾン暴露した CB 表面には酸素含有官能基が修飾し、親水性の向上が認められた。高湿度環境では、オゾン暴露によりゴム表面に露出した CB にオゾン水が作用し酸素含有官能基が修飾、親水性の向上により多くのオゾン水が吸着し、CB 周辺のゴム分子の分解・低分子化をゴム内部まで進行させる、オゾン劣化層形成メカニズムを明らかにした。

以上、筆者は、加硫ゴムのオゾン劣化挙動が温湿度条件により影響されることを明らかにし、低温環境で生じるワックス添加加硫ゴムのオゾン劣化メカニズム、及び高湿度環境で生じる加硫ゴムのオゾン劣化機構をそれぞれ解明した。また、ゴム中に添加したワックス及び 6PPD の添加効果とゴム表面析出挙動の関係について明瞭に示し、複数

種類存在するワックスから最適な種類を選択する際の指針を提示すると共に、ワックスがオゾン遮断効果を発揮できない温度領域は、6PPDの同時添加で補完できることを示した。加硫ゴムのオゾン劣化トラブルを防止し製品の長寿命化を実現するには、製品の使用環境や用途を考慮した配合設計及びオゾン暴露評価を実施する必要があることを明らかにした。

本研究により、ISO 1431 推奨の温度 40°C、湿度 65%RH 未満でのオゾン暴露試験では、試験条件から逸脱する環境で使用されるゴム製品の耐オゾン性を十分に評価できず、また、ゴムのオゾン劣化は 50%RH を境に変化するため、65%RH 未満で実施したとしても、湿度条件によりオゾンクラックの入り方が大きく変化することを示した。さらに、現行のオゾン劣化評価方法であるクラックの目視確認のみでは、高湿度環境でのオゾン劣化によるゴム分子の分解・低分子化の程度や、黒粉発生量を評価することができない。これらの懸念事項について、ISO/TC45 国内審議委員会においてもオゾン劣化評価方法を見直す必要があると判断する状況にあり、2018 年度から“ゴム製品の新たなオゾン劣化試験法に関する国際標準開発”のテーマにてワーキングチームを設け、物理的手法のみならず化学的手法による劣化評価も視野に入れ、新規オゾン劣化試験規格の策定に取り組む予定である。加えて、ISO/TC45 国際会議では現在、オゾン暴露試験によりゴムに発生するクラックの数やサイズに、国家間や試験機間でばらつきが生じることが問題視されており、2016 年の国際会議にて ad-hoc Committee が設けられ、これから原因を検討していく予定となっている。本研究で得られた、湿度条件がオゾンクラックの数やサイズに影響を与えるとの知見は、この問題を解決する糸口の一つになる可能性がある。

製品は“技術開発－品質設計－ものづくり－規格試験－品質実績確認”のサイクルにより品質が保障されるが、本研究の成果は品質設計や規格試験に直接関わるものであり、ゴム製品の長期に渡る品質維持に貢献できるものとする。

研究業績

1. 論文リスト

- 1) 岩瀬由佳, 進藤徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元: 老化防止剤ワックスが低温下における加硫ゴムのオゾン劣化に与える影響. 日本ゴム協会誌, vol.89, pp.317-322, 2016
- 2) Yuka Iwase, Toru Shindo, Hiroaki Kondo, Yoshito Ohtake and Seiichi Kawahara : Ozone degradation of vulcanized isoprene rubber as a function of humidity. Polymer Degradation and Stability, vol.142, No.8, pp.209-216, 2017
- 3) 岩瀬由佳, 進藤徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元: 加硫ゴム表面にブリード・固着化させたワックスのオゾン遮断効果. 日本ゴム協会誌, vol.90, pp.463-469, 2017
- 4) Yuka Iwase, Toru Shindo, Hiroaki Kondo, Yoshito Ohtake and Seiichi Kawahara : Ozone-resistivity of isoprene rubber mixed with a wax as an antiozonant at below freezing. Kautschuk und Gummi Kunststoffe, vol.70, 2017 に掲載予定

2. 学会発表 (口頭発表)

- 1) 岩瀬由佳, 進藤徹, 大武義人, 河原成元: 低温下におけるジエン系加硫ゴムのオゾン劣化メカニズムと対策に関する研究. 日本ゴム協会研究発表講演会講演要旨集, pp.27, 2015
- 2) 岩瀬由佳, 進藤徹, 大武義人, 河原成元: ゴム支承におけるワックスのブルーム挙動と低温環境下におけるオゾン劣化の関係. 第 23 回プラスチック成形加工学会秋季大会講演要旨集, pp.43-44, 2015
- 3) 岩瀬由佳, 進藤徹, 大武義人, 河原成元: 湿度コントロール下における加硫ゴムのオゾン劣化挙動. 第 27 回エラストマー討論会講演要旨集, pp.9-10, 2015
- 4) 岩瀬由佳, 進藤徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元: 湿度コントロール下における加硫ゴムのオゾン劣化挙動 (2) . 日本ゴム協会研究発表講演会講演要旨集, pp.17, 2016
- 5) 岩瀬由佳, 進藤徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元: 橋梁用ゴム支承に用いられ

るワックスの低温特性とオゾン劣化への影響. 土木学会年次学術講演会講演概要集, vol.71, No.V-166, 2016

- 6) Yuka Iwase, Toru shindo, Hiroaki Kondo, Yoshito Ohtake, Seiichi Kawahara :
Low ozone-resistivity of IR mixed with a wax as an antiozonant at below freezing. The International Rubber Conference 2016, pp.99, 2016
- 7) Yuka Iwase, Toru shindo, Hiroaki Kondo, Yoshito Ohtake, Seiichi Kawahara :
Ozone degradation of vulcanized isoprene rubber as a function of humidity. Kautschuk-Herbst-Kolloquium The 12th Fall Rubber Colloquium, pp.31, 2016
- 8) 岩瀬由佳, 進藤徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元 : アミン系老化防止剤の析出挙動が加硫ゴムの耐オゾン性に与える影響. 日本ゴム協会研究発表講演会講演要旨集, pp.6, 2017

3. 招待講演・シンポジウム講師等

- 1) 岩瀬由佳 : ワックスのブルーム挙動と低温環境下におけるオゾン劣化の関係. ISO/TC45 物理試験法分科会, 東京, 2015年9月24日
- 2) 岩瀬由佳 : 低温下における加硫ゴムのオゾン劣化トラブルと対策. 秋期ゴム技術講習会テキスト, 大阪, 2016年10月7日
- 3) 岩瀬由佳 : 寒冷地域や多湿地域における加硫ゴムのオゾン劣化挙動. 日本ガスケット工業会技術研修会, 東京, 2016年11月4日
- 4) 岩瀬由佳 : オゾン劣化に関する研究報告. ISO/TC45 SC2 物理・化学試験法合同分科会, 東京, 2017年4月24日
- 5) 岩瀬由佳 : 寒冷地域における加硫ゴムのオゾン劣化挙動. 積雪寒冷地におけるゴム支承の極限性能に関する共同研究報告会およびゴムのオゾン劣化に関する講演, 札幌, 2017年10月13日
- 6) 岩瀬由佳 : 低温下におけるワックス添加加硫ゴムのオゾン劣化機構の解明. 第26回ポリマー材料フォーラム, 大阪, 2017年11月16日

4. その他

- 1) 日本ゴム協会 2015年年次大会 若手優秀発表賞 受賞
- 2) 日本ゴム協会 2016年年次大会 若手優秀発表賞 受賞

- 3) 日本ゴム協会 2017 年年次大会 若手優秀発表賞 受賞
- 4) 日本ゴム協会 第 65 回優秀論文賞 受賞

謝辞

本論文は、長岡技術科学大学大学院 工学研究科 材料工学専攻 河原成元教授の懇切丁寧なご指導の下、作成したものであり、終始御懇厚なるご指導、ご鞭撻を賜りましたことについて、心より感謝申し上げます。

本研究を纏めるにあたり、多大なご助言を賜りました長岡技術科学大学 工学部 物質材料工学専攻 竹中克彦教授、前川博史教授、今久保達郎教授に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、大学院への入学、学会への参加等、十分な機会を与えていただきました一般財団法人化学物質評価研究機構 細川幹夫理事長に深く感謝申し上げます。

大学院入学に際しご尽力頂き、本研究の遂行にあたり懇切丁寧かつ手厚いご指導を頂きました長岡技術科学大学客員教授、一般財団法人化学物質評価研究機構顧問 大武義人先生に心より感謝申し上げます。

本研究の遂行にあたり、老化防止剤に関する貴重なご意見をいただきました太智重光様に深く感謝申し上げます。

本研究の遂行にご協力いただきました、一般財団法人化学物質評価研究機構 高分子技術部の皆様に感謝申し上げます。

長岡技術科学大学大学院 工学研究科
材料工学専攻
岩瀬 由佳