

論文内容の要旨

氏名 岩瀬 由佳

ゴム材料は、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が、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。オゾンクラックの発生を防止するため、特に主鎖に二重結合を多数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℃、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、いずれの報告も ISO 1431 準拠の温度 40℃、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、製品使用中に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。

第 1 章では、近年、環境をとりまくオゾン濃度が上昇傾向にあること、及びゴム製品のオゾン劣化トラブルの実例を示し、本研究を推進する意義および目的について明示した。

第 2 章では、ワックス添加加硫ゴムが 40℃でオゾン劣化しないにもかかわらず -30℃でオゾンクラックが発生し、“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。この原因について検討した結果、厚いワックス皮膜を形成したゴムは -30℃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。

第 3 章では、-30℃から 40℃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・固着化させることで形

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。その結果、ワックス融点で加熱したゴム表面にブリードしたワックスはゴム表面に隙間なく均一な液膜を形成、ゴムを冷却することで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、ワックス皮膜がゴム全体を完全にコーティングすることで、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。また、ワックス皮膜の分子運動性とオゾン遮断効果には密接な相関があることを明らかにし、ゴムの使用環境温度よりワックス融点がおおよそ 30℃以上高いものが有効との選択指針を明示した。

第 4 章では、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 で補完するため、6PPD 自体のオゾン劣化防止効果を確認することを目的とし、6PPD のみ添加したワックス未添加加硫ゴムの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。その結果、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、6PPD の析出形態はゴムの分子運動性、すなわち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 5 章では、加硫ゴムのオゾン劣化が高湿度環境で促進する原因を明らかにするため、オゾン劣化防止剤未添加の加硫ゴムを用い、温度 40℃一定、湿度制御下での静的オゾン暴露試験を実施した。その結果、湿度 50%RH 以上の高湿度環境ではゴム表面にカーボンブラック (CB) 由来の黒粉が発生し、通常のオゾン劣化と異なる挙動が生じることを見出した。この原因について、高湿度環境下では、通常のオゾン劣化機構として広く知られる Criegee 機構と同時にオゾン水劣化機構が生じることでゴム自体が分解・低分子化し、オゾン劣化を著しく促進させることを明らかにした。

第 6 章では、高湿度オゾン暴露したゴム表面に CB を主体とするオゾン劣化層の形成がゴム内部まで進行する原因を検討するにあたり、CB の水分吸着性に着目した。その結果、高湿度環境では、ゴムのオゾン分解により表面に露出した CB 表面にオゾン水が作用することで親水基が修飾し、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、ゴムのオゾン劣化をゴム内部まで進行させることを明らかにした。

第 7 章では本研究を総括し、ゴムのオゾン劣化トラブル防止と長寿命化の実現には、ゴム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の実施が必要不可欠であると結論づけた。