

# 種々のゴム材料劣化状況における広域分光分析とデータベース化に関する研究

谷田 幸宏\*<sup>1</sup>

倉橋 直也\*<sup>2</sup>

渡部 宏典\*<sup>3</sup>

藤河 佑衣\*<sup>4</sup>

## 【要 旨】

本研究では幅広い分野で使用されているゴム材料（NBR, CR, IIR, EPT）について、劣化が予想される試験（高温油浸漬、紫外線照射、高温保管、低温保管）を行い、ゴム材料の劣化状態を把握することを試みた。その結果、ゴムの構造に関わらず高温油浸漬が弾性率へ大きく影響を与えることが分かった。また、一部の劣化条件において赤外波長領域でスペクトル変化が捉えられた一方で、ゴム材料の劣化状態をテラヘルツ領域のスペクトルでは確認できなかった。

## 1 はじめに

我々の生活の中でゴム材料は様々な場面で使用され、家庭で使われている輪ゴムから自動車用のタイヤまで、その用途や機能は多岐にわたっている。その中でも産業機械や自動車で使用されているようなゴムは重要な機能を担っていることが多く、各々の使用環境下での柔軟性・耐久性が求められ、これに伴って日々改質のための研究開発が行われている。その結果、多種多様なゴム製品が広く利用されることに繋がっているが、各使用環境における経年劣化は産業的な課題となっている。<sup>1, 2)</sup>

ゴムは熱・水・光のほか、電気的あるいは機械的な要因が関与した複雑なメカニズムによって劣化するため、<sup>3, 4)</sup> 直接の劣化原因を特定することは難しく、経過使用時間とともに原因特定はより複雑になっていく。また、製造・改質時に使用される添加剤の影響等によりゴムの分析自体が

困難なケースもあり、劣化状態を把握することは容易ではない。このような状況のなか、ゴムを分析する手段として核磁気共鳴分析、赤外分光分析等が主流となって行われているが<sup>5)</sup>、劣化状態を把握するには至っていない。

そこで、本研究では実環境において想定される劣化促進試験を実施し、当センターの所有する分析装置を用いてゴムの劣化が物性に与える影響について検討するとともに、従来にない広い波長領域で分光分析した結果からゴムの劣化状態を把握することを試みた。

## 2 実験方法

### 2. 1 供試材及び試験片

代表的に使用されているゴム材料で、改質が容易とされるジエン系ゴムからニトリルゴム（NBR）及びクロロプレンゴム（CR）、改質が困難とされる非ジエン系ゴムからブチルゴム（IIR）及びエチレンプロピレンゴム（EPT）を選定した（表1）。<sup>6)</sup> ゴムはそれぞれシート状で用意し、型で打ち抜いて試験片を作成した。なお、打ち抜く際は同一方向に打ち抜いて作成した。

\* 1 基盤技術課 主任

\* 2 基盤技術課 主任研究員

\* 3 基盤技術課 副主査

\* 4 応用技術課 技師

## 2. 2 劣化促進試験

劣化促進試験は、高温油浸漬（100℃）、紫外線照射（キセノンランプ）、高温（100℃）保管、低温（-25℃）保管の4種類を実施した。

また、各種劣化促進試験において、120、480、960、1200 時間経過した試験片をそれぞれ3本ずつ取り出し、2.3 節及び2.4 節で後述する測定を行った。具体的な各種劣化促進試験方法を以下に示す。

### 2. 2. 1 高温（100℃）油浸漬試験

高温油による劣化試験は、オイルバス（アズワン(株)製 EO-200RD）内をシリコン油で満たし、100℃に保温した中に試験片を浸漬させ、試験を進めた。

### 2. 2. 2 紫外線（キセノンランプ）照射試験

紫外線による劣化試験は、耐候性試験機（岩崎電気製キセノンウェザーメータ XER-W75）を用いて試験を進めた。試験片はテープで両端を固定し、照度 180W/m<sup>2</sup>、槽内温度及び湿度は 63℃50% RH に設定した。

### 2. 2. 3 低温保管試験

低温による劣化試験は、-25℃に設定した冷凍庫内に試験片を静置し、試験を進めた。

### 2. 2. 4 高温保管試験

高温による劣化試験は、100℃に設定した温風乾燥機内に試験片を静置し、試験を進めた。

## 2. 3 ゴム材料の劣化測定

### 2. 3. 1 破断強度の測定

各種劣化試験による弾性率への影響を評価するため、引張試験を行った。試験は、万能材料試験機（インストロン製 68TM-30E2F2 型）を使用し、引張速度 100 mm/min で実施した。結果は試験片3本の弾性率を算出し、平均値及び標準偏差を使用した。

### 2. 3. 2 酸化開始温度

初期の酸化劣化を定量的に評価するため酸化開始温度を測定した。酸化開始温度は示差熱・熱量測定装置（島津製作所製 DTG-60H）を用いた。一定温度までの昇温速度は 10℃/min、流量 50mL/min の窒素雰囲気下で行った。

表 1 実験に使用した主なゴム材料とその主な用途

種類	ニトリルゴム	クロロプレンゴム	ブチルゴム	エチレンプロピレンゴム
略称	NBR	CR	IIR	EPT
構造	$\left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2 \right]_n \left[ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \right]_m$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_m \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array} \right)_n$ Isobutylene Isoprene	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{))}_n\text{-}$
分類	ジエン系ゴム		非ジエン系ゴム	
特徴	○反応性が高く加硫等による改質が容易 ○主鎖中の2重結合に由来して安定性が低い		○改質がやや難しい ○安定性が高く耐候性・耐熱性に一般に優れる	
出荷量 (t)	37,243	119,511	98,030	155,903
主な用途	オイルシール ホース ガスカート	自動車用伝動ベルト ブーツ ホース	自動車用タイヤのインナーライナー チューブ類	電線 ケーブル被覆材 自動車用部品

## 2. 4 分光測定

### 2. 4. 1 テラヘルツ分光測定

テラヘルツ分光測定には、テラヘルツ分光・イメージング解析システム（アドバンテスト製 TAS7500TS）を用いた。分光配置は全反射測定（ATR）モードとし、測定条件は周波数分解能 3.8GHz、積算数は 8,192 回とした。

### 2. 4. 2 赤外分光測定

赤外分光には、フーリエ変換赤外分光光度計（島津製作所製 IRPrestige-21）を用いた。測定方法はゲルマニウムプリズムを用いた全反射測定法（ATR 法）とし、測定条件は分解能  $4\text{cm}^{-1}$ 、積算数は 40 回とした。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 弾性率への影響

劣化促進試験時間と弾性率の関係を図 1～4 に示す。まず、ゴムの種類に関わらず高温油浸漬が弾性率へ影響していることが確認できた。次に、ジエン系ゴム（NBR、CR）では紫外線照射・高温保管・高温油浸漬の順で弾性率が高くなるが、非ジエン系ゴム（IIR、EPT）では紫外線照射による弾性率への影響が少ないことが確認できる。また、構造に関わらず、低温保管による弾性率への影響はほとんど見られなかった。

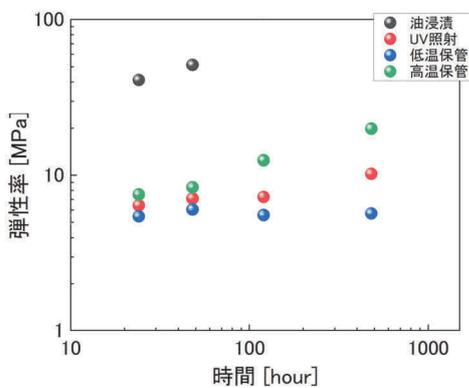


図 1 劣化操作が弾性率に及ぼす影響（CR）

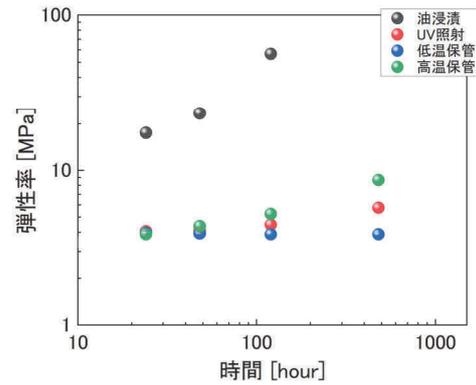


図 2 劣化操作が弾性率に及ぼす影響（NBR）

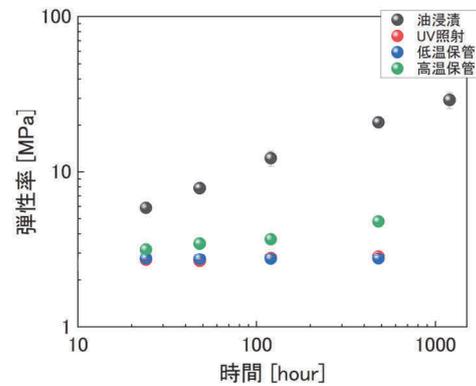


図 3 劣化操作が弾性率に及ぼす影響（IIR）

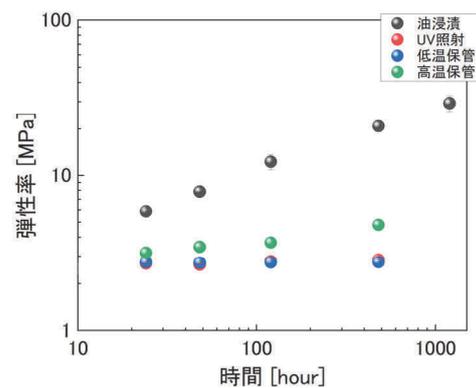


図 4 劣化操作が弾性率に及ぼす影響（EPT）

### 3. 2 酸化開始温度への影響

NBR の劣化促進試験時間と酸化開始温度の関係の結果を図5に示す。高温浸漬、高温保管、紫外線照射、低温保管の順で酸化開始温度の低下する傾向が認められた。酸化開始温度と弾性率の結果が同様であったことから高温油浸漬による劣化促進試験の劣化度が最も影響が大きいことが確認された。

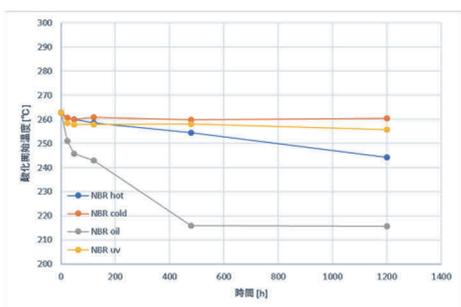


図5 劣化操作が酸化開始温度に及ぼす影響

### 3. 3 高温油浸漬の赤外分光への影響

高温油浸漬させた NBR、IIR の赤外分光測定の結果を図6、図7に示す。1725  $\text{cm}^{-1}$  近傍にカルボニル基 (-C(=O)-) に由来する吸収ピークが存在するが、そのピーク強度が経過時間とともに、減少していることが分かる。また、NBR 及び IIR はその構造にカルボニル基を含まないにも関わらず、変化が起きていることから、ゴムに添加された可塑剤が浸漬油中に脱離したと考えられる。

そこで、浸漬前後における浸漬油の赤外分光測定を行ったところ、カルボニル基に由来するピークが生じていることが判明した(図8)。このことから、高温油中ではゴムの分子構造に関わらず、可塑剤の脱離現象がゴムの弾性率に影響を与えていると考えられる。

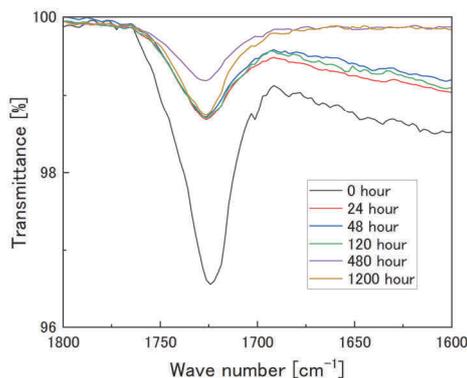


図6 高温油浸漬 (NBR)

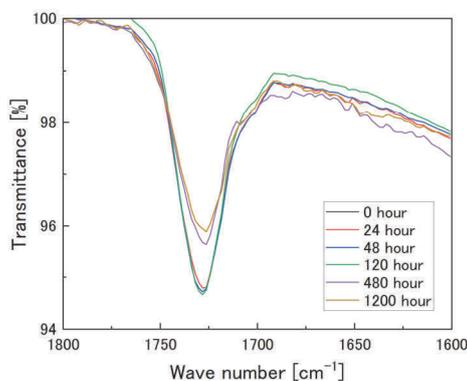


図7 高温油浸漬 (IIR)

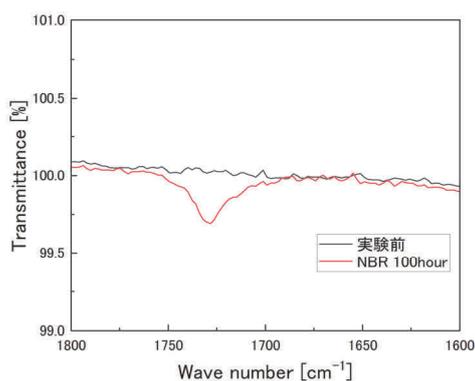


図8 浸漬前後における浸漬油の赤外分光測定

### 3. 4 高温保管の赤外分光への影響

高温保管した NBR、IIR の赤外分光測定の結果を図9、図10に示す。両者において、カルボニ

ル基の吸収ピークが時間経過とともに増加していることから、高温空気との接触により主鎖の開裂と酸化が生じたものと考えられる。そのため、構造としての柔軟性が失われたことで弾性率の増加が生じたものと考えられる。ただし、非ジエン系の方が弾性率の増加度合いはジエン系のものに比べて小さく、これは双方の構造的な安定性の相違に由来するものと思われる。

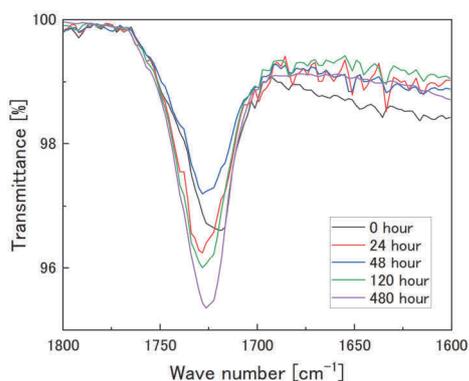


図9 赤外分光 (高温保管-NBR)

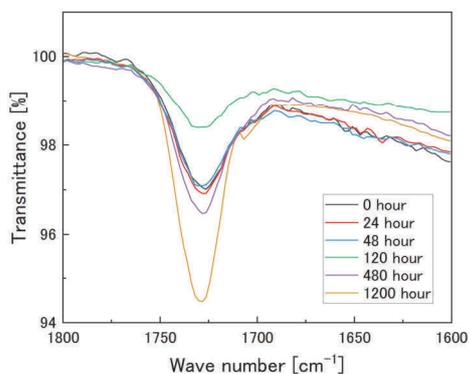


図10 赤外分光 (高温保管-IIR)

### 3. 5 テラヘルツ分光への影響

高温油浸漬したNBR、IIRと高温保管したNBR、IIRのテラヘルツ分光測定結果、特定周波数(1THz、2THz、3THz、4THz)における時間経過による透過率の変化を表2に一覧で示す。これらの結果からは劣化時間に伴うテラヘルツ長領域での

顕著なスペクトル変化は見られなかった。元々ゴム自体が結晶構造を持たず、劣化試験による構造変化が起こりにくいため、テラヘルツ波では変化を捉えることが難しいと考えられる。

## 4 まとめ

- ① 劣化要素により劣化の度合いは異なり、本研究で実施した条件の下ではジエン系及び非ジエン系に関わらず油分への接触が最も大きく影響する。
- ② 油分による劣化は添加剤の脱離に起因するものであることが分かり、ジエン系及び非ジエン系といった構造による相違は小さい。
- ③ 高温での酸化環境下では主鎖の開裂と酸化が進展することでゴムの柔軟性が低下する。ただし、構造的安定性の高い非ジエン系についてはその影響がジエン系のものよりも小さくなる。
- ④ 本研究での条件においてはゴム材料の劣化状態はテラヘルツ領域のスペクトルに反映されなかった。

## (参考文献)

- 1) 隠塚 裕之, 日本ゴム協会誌, vol. 90, no. 12, 2017, 545-549
- 2) 倉増 一, 日本ゴム協会誌, vol. 67, no. 11, 1994, 100-108
- 3) 仲山 和海, 日本ゴム協会誌 vol. 88, no. 6, 2015, 221-226
- 4) 斉藤 孝臣, 日本ゴム協会誌, vol. 68, no. 5, 1995, 284-296
- 5) 仲山 和海, 日本画像学会誌 vol. 56, no. 1, 2017, 42-50
- 6) 古川 淳二, 有機合成化学, vol. 35, no. 2, 1977, 109-115

表2 劣化操作がテラヘルツ分光測定に与える影響

劣化条件	分光測定 (周波数-透過率)	特定周波数 (劣化時間-透過率)
高温油浸漬 NBR		
高温油浸漬 IIR		
高温保管 NBR		
高温保管 IIR		