

学 位 論 文 の 要 旨

エラストマーに要求される耐候性及び難燃性の評価と劣化メカニズムの解明
(Evaluations of Weathering and Flame Resistances Required for Elastomers and Clarification of Degradation Mechanism)

氏 名 狩野 真貴子 印

エラストマーとは、「elastic (弾性のある)」と「polymer (重合体)」を合わせた造語であり、熱可塑性エラストマーや架橋ゴムを指す。熱可塑性エラストマーは、架橋せずともゴム弾性を有する材料として知られている。また、架橋ゴムは極めて小さな力で変形できるだけでなく、数百%ものひずみを付与した場合でも外力を除くと直ちに元の状態に戻るという優れたエントロピー弾性を有している。これらエラストマー材料は、タイヤやケーブル被覆材など屋外に暴露される用途にも広く用いられており、経年劣化に対する耐久性(耐候性)や燃焼に対する耐久性(難燃性)も求められる。これらの性能向上にあたり、工業的には無機フィラー等を添加することで改良する方法が採られている。しかしながら、実使用環境下での暴露、あるいは、燃焼におけるエラストマー材料の劣化メカニズムについては、試験条件設定の複雑さなどに起因して、明確な因果関係が把握できていない現状にある。

本研究では、ゴム材料・製品が実際に使用される環境を想定した促進耐候性試験でゴムを暴露することで、複数因子による天候劣化に対する相乗効果を考察し、そのメカニズムを解明することとした。また、凝集構造を形成することで知られるフィラーの分散化技術を開発し、熱可塑性エラストマーに配合することで材料の難燃性向上とそのメカニズムを明らかにすることとした。

第1章では、エラストマー材料の天候劣化や燃焼に関するこれまでの研究報告をもとに、実使用される環境を想定した耐久性試験を行うことの必要性ならびに、これらの過程におけるエラストマー材料の劣化挙動を解明することの重要性について明示した。

第2章では、純ゴム配合スチレンブタジエンゴム(SBR)に対して、光照射のみを行う条件(光照射のみ)と光照射に加えて水噴霧を間欠的に繰り返す条件(光照射+水噴霧サイクル)の2つの条件下においてキセノンランプを用いた促進耐候性試験を行い、各条件下におけるゴムの天候劣化挙動を比較した。その結果、暴露表面において、「光照射のみ」では見られなかったクレーズが「光照射+水噴霧サイクル」で明瞭に確認された。水噴霧

サイクルに伴う試料の温度変化を追跡したところ、水噴霧時に試料温度が低下し、その後光照射のみになると温度が上昇するという温度変化を繰り返していることがわかった。この温度変化によって、試料は伸縮するが、硬化した暴露表面はこの変化に追従できず、結果としてクレーズが発生したことを明らかにした。

第3章では、耐候性を高めるためにカーボンブラック（CB）配合したSBRを対象として、促進耐候性試験における水噴霧サイクルの影響を検討した。その結果、水噴霧サイクルによって光劣化に特徴的なクレーズが微細化するとともに、ブタジエン成分の消失が促進されることで試料が著しく硬化することがわかった。さらに、このような劣化は暴露面にとどまらず、深さ方向へも進行し、結果として破断応力や破断ひずみの著しい低下につながっていることが示された。

第4章では、SBRの実使用下における天候劣化を再現するため、ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った。その結果、低ひずみ条件では、ゴムに添加したCBの相分離状態を反映して、線状亀裂が発生し、この亀裂が印加ひずみによって拡大して垂直方向に広がったクレーズ状亀裂を一部で生じていた。これらクレーズ状亀裂は、高ひずみ条件では垂直方向に伝ばして帯状亀裂が試料全体に形成されていた。更にひずみを大きくすると、亀裂が試料内部にまで達し、断面方向にも深い亀裂が確認された。一方、促進耐候性試験後にひずみを印加した場合、帯状亀裂は観察されたが、その他の亀裂形状は観察されなかった。これらの結果から、「低ひずみ状態におけるCBの相分離」と「高ひずみ状態における内部への劣化浸食」が、ひずみ印加状態でのSBRの天候劣化メカニズムの特徴であることが示された。

第5章では、オゾン水処理による多層カーボンナノチューブ（MWCNT）の表面改質を試み、表面改質MWCNTをエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）に配合することでEVAの難燃性を改善することを試みた。表面改質によりEVA中でのMWCNTの分散性が改善され、未処理MWCNT配合と比較して機械特性や難燃性が向上した。これは、EVAと表面改質MWCNTの相互作用によってEVA自身の熱安定性が向上したことに加え、MWCNTが炭化残渣の骨格となり、気相から固相内部への伝熱やポリマー分解ガスの拡散を妨げられたためと考えられる。

第6章では、本研究を総括し、実使用を想定したエラストマー材料の耐候性評価や難燃化技術が重要であると結論づけた。

学 位 論 文 の 要 旨

エラストマーに要求される耐候性及び難燃性の評価と劣化メカニズムの解明

(Evaluations of Weathering and Flame Resistances Required for Elastomers and Clarification of Degradation Mechanism)

氏 名 狩野 真貴子 印

The purpose of this study is to reveal the synergistic effects of multiple factors on accelerated weathering tests for elastomer assuming the practical usage and the corresponding degradation mechanism. In addition, the dispersion technique for a filler within a thermoplastic elastomer was developed, and its flame retardant characteristics and decomposition mechanism were clarified.

In Chapter 1, the necessity of durability tests assuming the practical usage and the importance of clarifying the degradation behavior of elastomer materials in the process were discussed.

In Chapter 2, accelerated weathering tests were performed on styrene-butadiene-rubber (SBR) under two conditions: only photo irradiation and water spray cycle with photo irradiation. Surface crazing was confirmed under the latter condition, where the sample temperature decreases on water spray and increases when it quits. Such periodic temperature change caused the sample to expand and contract; however, the surface deformation could not follow this dimensional change, resulting in crazing propagation.

In Chapter 3, these accelerated weathering tests was examined for SBR containing carbon black (CB), which is added to improve weather resistance. The obtained craze was more refined than the pure SBR in Chapter 2. Furthermore, the degradation progresses in the depth direction, resulting in a significant decrease in breaking stress and strain.

In Chapter 4, the accelerated weathering tests under various pre-strains were conducted for SBR containing CB. The isotropic narrower cracks appear under low strain condition, reflecting the phase separation of CB. With increasing applied strain, the wider crazes develop perpendicular toward the strained direction. Under high strain condition, deeper cracks penetrate along the thickness direction. In contrast, the post-strain applied after the weathering test gave only the narrower cracks. These results

suggest that the phase separation of CB retained even under low strain and internal degradation accelerated under high strain are characteristics of the weathering tests under pre-strained conditions.

In Chapter 5, the surface modification of multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) by ozone water for blending with ethylene-vinylacetate copolymer (EVA) and the flame retardant of the obtained composite were attempted. The surface modification of MWCNT develops its dispersibility within EVA, improving the flame retardant of the composite. The interaction between EVA and surface-modified MWCNT increases the thermal stability of EVA because MWCNT causes the framework of char, which hinders the heat transfer into the inside of the composite and the diffusion of decomposed gas.

In Chapter 6, the weather resistance evaluation and flame retardant technology for elastomer materials assuming practical usage in this study are summarized.