

群馬大学 大学院理工学府

博士後期課程 博士論文

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

物質・生命理工学領域 分子科学部門

筆者：狩野 真貴子

指導教員：上原 宏樹

目次

第 1 章 緒論	6
1.1 エラストマーに求められる性能	7
1.2 エラストマーの劣化	7
1.3 酸素が劣化に与える影響	8
1.4 太陽の光エネルギーと結合解離エネルギー	10
1.5 ジエン系ゴムの光劣化機構	11
1.6 耐候性試験	14
1.7 促進耐候性試験の現状と問題点	16
1.7.1 熱の影響	16
1.7.2 水分の影響	17
1.7.3 ひずみの影響	18
1.8 酸素がエラストマーの燃焼に与える影響	19
1.9 エラストマーの難燃化	21
1.10 難燃性評価	21
1.11 本研究の目的	22
第 1 章の参考文献	24
第 2 章 促進耐候性試験における水噴霧がスチレンブタジエンゴムの劣化に与える影響	29
2.1 緒言	30
2.2 実験	31
2.2.1 試料	31

2.2.2 促進耐候性試験	32
2.2.3 測定	33
2.3 結果	34
2.3.1 暴露面の化学構造変化	34
2.3.2 暴露面の硬度変化	39
2.3.3 暴露面の形態観察	40
2.4 考察	46
2.4.1 促進耐候性試験時における試料の温度変化と寸法変化	47
2.4.2 水噴霧による暴露面のクレーズ発生メカニズム	49
2.5 第2章の要約	52
第2章の参考文献	53

第3章 実用配合を想定したカーボンブラック配合スチレンブタジエンゴムの劣化

に与える水噴霧の影響	56
3.1 緒言	57
3.2 実験	58
3.2.1 試料	58
3.2.2 促進耐候性試験	58
3.2.3 測定	59
3.3 結果と考察	61
3.3.1 暴露面の形態観察及び黒粉析出評価	61
3.3.2 劣化層の組成分析	65
3.3.3 劣化の深さ依存性評価	67
3.3.4 硬度測定による暴露面の物性評価	70

3.3.5	バルク物性評価	71
3.4	第3章の要約	75
	第3章の参考文献	77
第4章	スチレンブタジエンゴムの耐候性に与えるひずみ印加の影響	79
4.1	緒言	80
4.2	実験	81
4.2.1	試料	81
4.2.2	ひずみ印加	81
4.2.3	促進耐候性試験	82
4.2.4	測定	82
4.3	結果と考察	83
4.3.1	ひずみ印加状態で耐候性試験を行った試料の形態観察	83
4.3.2	耐候性試験後のひずみ印加の効果	90
4.3.3	耐候性試験時のひずみ印加が機械物性に与える影響	92
4.3.4	ひずみ印加による SBR の構造変化	97
4.3.5	ひずみ印加状態での耐候性試験における亀裂発生メカニズム	100
4.4	第4章の要約	103
	第4章の参考文献	104
第5章	表面改質 MWCNT 配合による EVA ナノコンポジットの難燃化	107
5.1	緒言	108
5.2	実験	109
5.2.1	MWCNT の表面改質	109

5.2.2 EVA ナノコンポジットの作製	110
5.2.3 測定	111
5.3 結果と考察	112
5.3.1 表面改質 MWCNT のキャラクタリゼーション	112
5.3.2 EVA ナノコンポジット中の表面改質 MWCNT の分散性評価	115
5.3.3 表面改質 MWCNT による EVA ナノコンポジットの機械物性評価	118
5.3.4 表面改質 MWCNT 配合 EVA ナノコンポジットの難燃性評価	119
5.3.5 燃焼試験後に得られる炭化残渣の評価	122
5.3.6 表面改質 MWCNT 配合 EVA ナノコンポジットの難燃化メカニズム	125
5.4 第 5 章の要約	126
第 5 章の参考文献	127
第 6 章 結論	131
謝辞	136

第 1 章

緒論

1.1 エラストマーに求められる性能

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、狭義では熱可塑性エラストマーのことを指し、広義では架橋ゴムも含まれる¹⁾。熱可塑性エラストマーとして知られるエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) やスチレン-ブタジエーン-スチレン共重合体 (SBS) 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させることが可能なだけでなく、破断に到達するまでの伸びが極めて大きい。そして、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った優れたエントロピー弾性を有している²⁾。そのため、これら熱可塑性エラストマーやゴムは、柔軟性が求められるタイヤや手袋、クッション材といった用途に広く用いられており、現代社会を支えるのに不可欠な材料であると言える。

一方、金属やガラスなどの無機材料と比較して、特に屋外暴露下においては、早い速度で経年劣化することが欠点として挙げられ、これを克服する努力が長年にわたって行われてきた^{3,4)}。また、エラストマー材料は、タイヤや各種ホースなどとして自動車部品に多用されることから、経年劣化に対する耐久性 (耐候性) だけでなく、燃焼に対する耐久性 (難燃性) も求められる。このような性能向上にあたり、工業的には無機フィラー等を添加することで改質する方法が広く用いられている。しかしながら、これら実使用環境下での暴露、あるいは、燃焼状態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ない現状にある。

1.2 エラストマーの劣化

ゴム用語辞典において「劣化」とは、「ゴムその他のポリマー材料の特性が低下する不可逆的な変化、これは、熱・光・紫外線・酸素・水・オゾンなど多くの原因によって

起こる。劣化の程度は種々の物理的あるいは化学的尺度で判定する」と定義されている

5). このようなゴム材料の劣化は、加工や保管、あるいは使用といったいずれの過程においても生じている可能性がある。このような劣化の度合いが、用途に応じて定められた基準を下まわった時点で、材料・製品の実用上の寿命に到達することとなる。

ここで、実用環境下におけるゴム材料の劣化因子を Figure 1-1 に示す^{6,7)}。熱や光などの化学的因子、外部及び内部からの応力といった物理的因子など様々であり、実際のゴムの劣化は、これらの因子が独立に影響しているというよりは、組み合わせられることで進行していると考えられる。

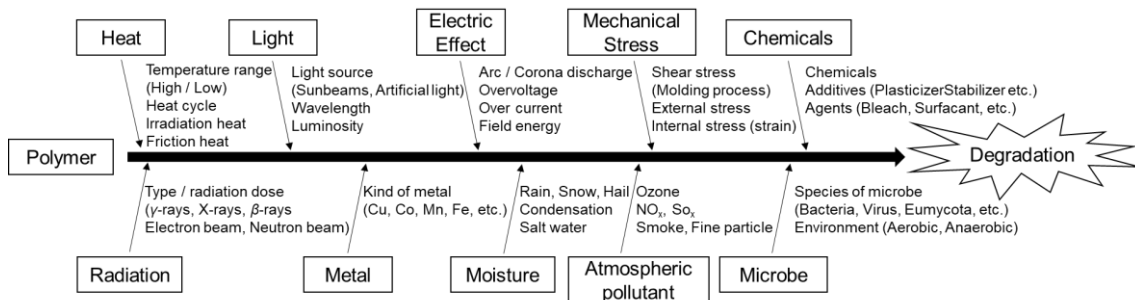


Figure 1-1. Degradation factors of polymer^{6,7)}.

1.3 酸素が劣化に与える影響

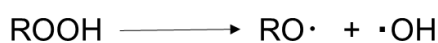
これらの要因によるゴム材料の劣化においては、酸素の存在の有無が非常に大きく影響することが知られている。Scheme 1-1 に酸素存在下におけるゴムの劣化機構を示す⁸⁻¹⁰⁾。熱、光、応力など、Figure 1-1 に示された様々な因子により、ゴム中から水素が引き抜かれてラジカルが生成することによって始まる。このラジカルを反応開始点として、酸素が結合してペルオキシラジカル ($\text{ROO}\cdot$) が生成する。これが再度、ゴム (RH) と反応し、以降、連鎖的にラジカル反応が進行するため、この反応は「自動酸化反応」と称される。この自動酸化反応の開始段階である水素の引抜について、ゴム中の各結合種類における水素の解離エネルギーを Figure 1-2 に示す^{11, 12)}。ここで、二重結合を有

するジエン系ゴムでは、二重結合に隣接する α 位の水素が優先的に引き抜かれる。一方、C-H の結合様式では、一級<二級<三級の順に水素が引き抜かれやすくなる。以上の自動酸化反応メカニズムは、劣化因子が Figure 1-1 のいずれの場合であっても、ほぼ同じである。

Chain initiation



Chain Propagation



Chain termination



Scheme 1-1. Reaction mechanism for autoxidation of rubber⁸⁻¹⁰.

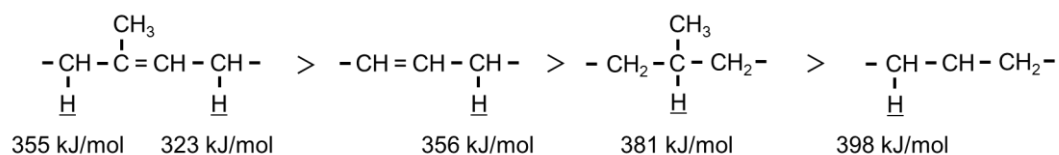


Figure 1-2. Bond dissociation energies of C-H bonds^{11, 12}.

1.4 太陽の光エネルギーと結合解離エネルギー

上述のように、ゴムの劣化は、酸素存在下でラジカルが発生し、これが連続することで進行する。このラジカル発生を起こさせる因子の一つに、光照射がある。光は電磁波の一種であり、波長が短く高エネルギーのγ線から波長が長く低エネルギーのマイクロ波までである。そのうち、太陽光は紫外線から赤外線までを放出するが、電子が遷移し光化学反応を起こす光は主として紫外線から可視光の領域であり、光エネルギー及び波長は Table 1-1 に示す通りである。このうち、紫外線は、波長によって UV-A (315~400 nm)、UV-B (280~315 nm) および UV-C (100~280 nm) の3つに分類されている。UV-C はオゾン層に吸収されるため、通常は 290 nm よりも長波長側の紫外線が地球上に到達する⁷⁾。ここで、ゴム材料を含む高分子材料は、一般に無色であり、顔料や酸化防止剤等の添加がない限り、400 nm 以上の可視光はほとんど吸収しない¹³⁾。したがって、高分子材料の光劣化に関与するのは、290~400 nm の紫外線領域ということになる。Table 1-2 に化学結合の結合解離エネルギーを示すが、地上に到達する紫外線エネルギー (301~398 kJ·mol⁻¹) は、種々の結合解離エネルギーを上回る¹⁴⁾。つまり、太陽光は、化学結合を解離するための十分なエネルギーを有している。したがって、自然光の照射によって、ゴム材料が劣化する。また、UV-B は一部しか大気圏を通過できないはずであるが、地球温暖化ガスの排出増加によるオゾン層の破壊に起因して、地表に届く UV-B は増加傾向にある¹⁵⁻¹⁷⁾。近年、これに伴うゴム材料の光劣化の加速が新たな問題として認識されつつあり、この意味でも、ゴム材料の劣化メカニズムを解明することに社会的意義がある。

Table 1-1 Solar energy and wavelength from the sun.

Type	Energy / eV (kJ·mol ⁻¹)	Wavelength / nm
Ultraviolet	UV-C	12.4 (1,197)
	UV-B	6.2 (598)
		4.0 (398)
		3.1 (301)
Visible light	Violet	2.5 (239)
	Blue	2.1 (201)
	Green	
	Yellow	1.8 (172)
	Orange	1.6 (146)
	Red	

Table 1-2 Bond dissociation energies.

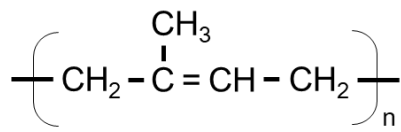
Bond dissociation energy / kJ/mol			
CH ₃ - H	427	CH ₃ - CH ₃	352
CH ₃ CH ₂ - H	410	CH ₃ CH ₂ - CH ₃	343
(CH ₃) ₂ CH - H	393	(CH ₃) ₂ CH - CH ₃	314
(CH ₃) ₃ C - H	377	(CH ₃) ₃ C - CH ₃	310
C ₆ H ₅ CH ₂ - H	327	C ₆ H ₅ CH ₂ - CH ₃	264
CH ₂ = CH - H	435	CH ₂ = CH - CH ₃	456
CH≡C - H	507	CH≡C - CH ₃	460
C ₆ H ₅ - H	435	C ₆ H ₅ - CH ₃	373
CH ₃ CO - H	356	CH ₃ CO - CH ₃	301

1.5 ジエン系ゴムの光劣化機構

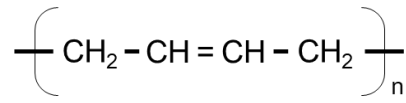
ゴム材料は、様々な化学構造で構成されており、劣化によって生成する分解物も異なる。Figure 1-4 に示す天然ゴム (NR)、イソプレンゴム (IR)、ブタジエンゴム (BR)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロプレンゴム (CR) などは、主鎖に炭素二重結合を有するジエン系ゴムである。これらジ

エン系ゴムは、自動車用タイヤやホース、橋梁用ゴム支承など様々な用途で使用されるが、化学的な反応性に富んでいるため耐候性に乏しいと言われている。Scheme 1-2 に、BR の光による酸化劣化機構を示す¹⁸⁻²⁰。SBR や NBR においても、これと同様に炭素二重結合を有するブタジエン成分が優先的に劣化する。前述したように、光照射によってブタジエンの α 位の水素が引き抜かれることでラジカルが発生し、空気中の酸素分子と反応することで、ヒドロペルオキシラジカル (II) を生成する。さらに、ヒドロペルオキシラジカルは別のブタジエン分子から水素を引抜き、ヒドロペルオキシド基 (III) を生成するが、このヒドロペルオキシド基もまた光によって分解し、アルコキシラジカル (IV) やラジカル (V) を生じる。アルコキシラジカルは、3つの反応を通じて、エーテル結合、ヒドロキシ基、カルボニル基、ホルミル基を生成する。一方、ラジカル (V) は、分子鎖が切断するとカルボキシ基となる。

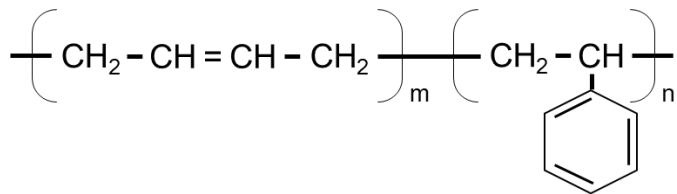
水素引抜反応によって架橋が進行する NR に対して、SBR や BR は水素引抜反応よりも二重結合への付加反応によって架橋が生じるため、橋かけ効率は高くなる。特に、SBR の橋かけ効率は 12.5 と高く、NR (橋かけ効率 1.0) の 10 倍以上にもなるため、ポリブタジエンが生成するラジカルは生成するとすぐにこの橋かけ反応 (Scheme 1-3) に消費される^{21, 22}。このような分子鎖切断や架橋は、いずれのジエン系ゴムにおいてもみられる反応であるが、分子鎖切断が優先的に起こる場合には軟化劣化を示し、架橋が優先される場合には硬化劣化を示す。



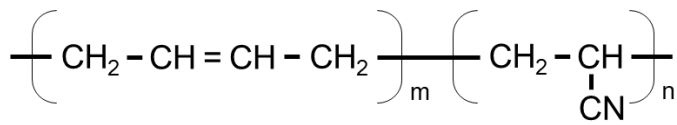
NR



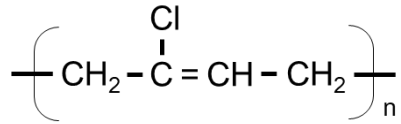
BR



SBR

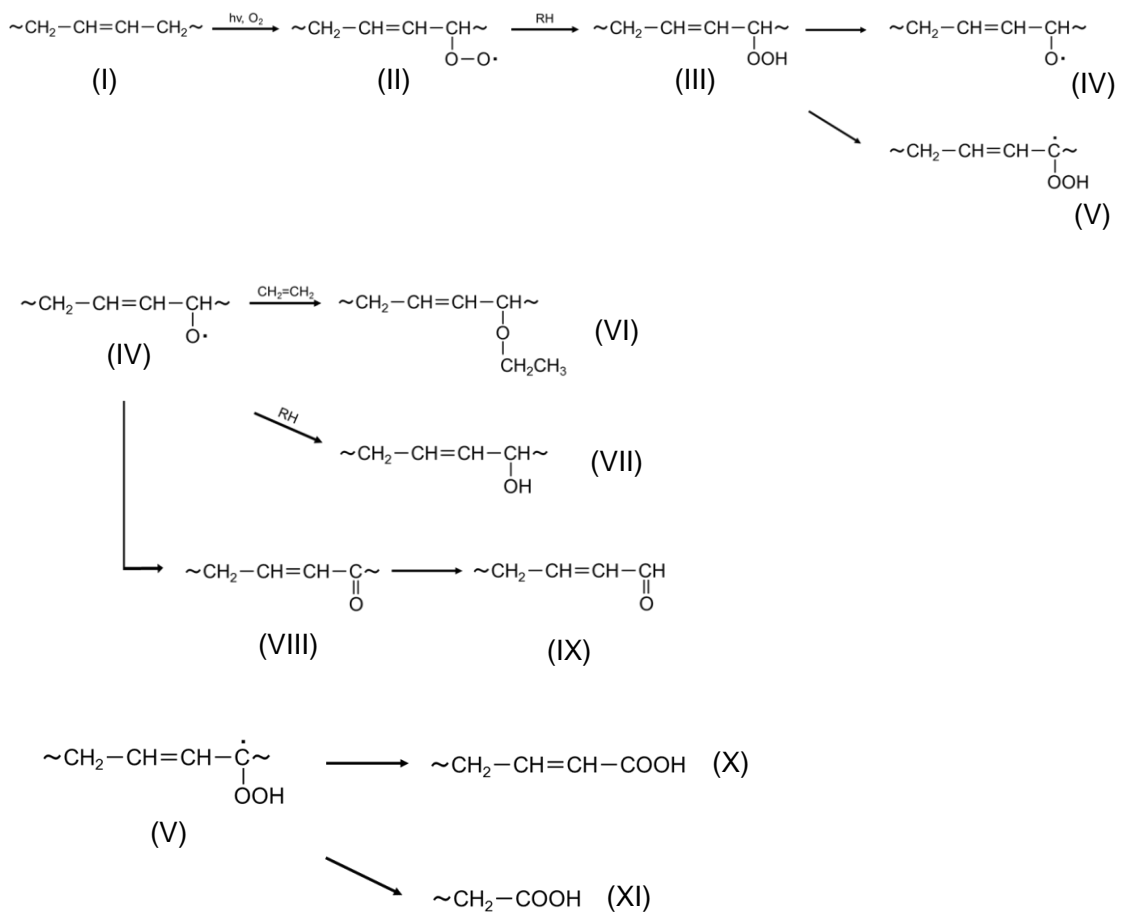


NBR

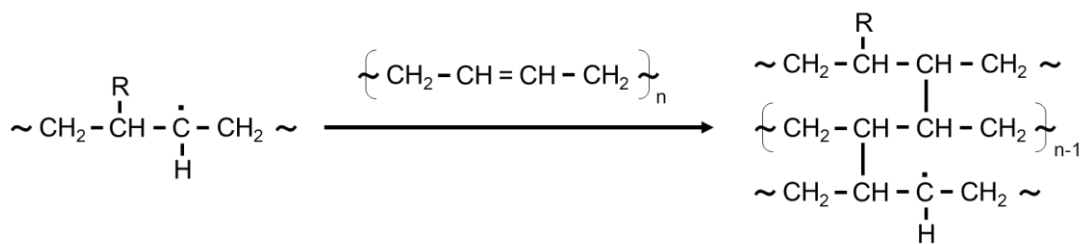


CR

Figure 1-3. Chemical structures of various diene rubbers.



Scheme 1-2. Reactions of photo-oxidation for BR¹⁸⁻²⁰.



Scheme 1-3. Cross-linking reaction for polybutadiene segment^{21, 22}.

1.6 耐候性試験

前述したように、自然光中の紫外線は、ゴム材料の分子鎖から水素を引き抜いてラジ

カルを発生させ、これが空気中の酸素と結びつくことでラジカル発生の連鎖反応が進行し、結果としてゴム材料に分子鎖を切断したり架橋させたりする。これが、ゴム劣化の原因である。したがって、ゴム材料の耐久性評価には、自然光照射を想定した耐候性試験が広く行われている。この耐候性試験では、実使用環境を想定した光、熱、水（雨）を劣化因子としている。そのため、本研究ではこれらの因子による複合劣化を「天候劣化」と称することとする。

耐候性試験は、屋外暴露試験と促進耐候性試験に大別される。屋外暴露試験は、屋外に試料を暴露し、天候劣化の評価を行う試験であることから、現実には即した耐候性評価が行える利点がある。一方で、実施する場所や開始時期によってその結果が大きく異なる、試験期間が長期間にわたるといった問題点が挙げられる。これに対して、促進耐候性試験は人工光源を採用し、試料の天候劣化を迅速に評価することができる手法であり、製品開発や寿命評価に用いられている。

促進耐候性試験に用いられる光源には、紫外線カーボンアーク、サンシャインカーボンアーク、キセノンアークランプ、メタルハライドランプ等がある。中でも、太陽光に近似した分光分布を有するキセノンアークランプを使用した促進耐候性試験機は、ランプに装着するフィルタの組み合わせによって屋外光のみならず窓ガラス越しの太陽光をシミュレーション可能である。また、分光分布を変化させることなく高いエネルギーを照射することができることから、試験時間の短縮にもつながる。

ここで、日本における太陽光の平均 1 年間の放射露光量を $4,500 \text{ MJ/m}^2$ とすると、紫外・可視・赤外の波長毎の放射露光量は、Table 1-3 に示す通りとなる²³⁾。また、地上に到達する紫外線の波長領域である $300\sim 400 \text{ nm}$ における各光源の放射照度から、1 年間の放射露光量に対応する時間を算出すると、Table 1-4 となる²⁴⁾。多くの工業規格においてもこの値が採用されているが、光以外の雨や温度など他の因子は考慮されていないため、実使用を想定したゴム材料の劣化評価には不十分である。そのため、放射

照度，試験温度（ブラックパネル温度（BPT）），湿度，水噴霧サイクルなどの条件を目的の使用環境に合わせた上で促進耐候性試験を行うことが望ましい^{25, 26)}。

Table 1-3 Composition percentages and radiant exposure energy of each wavelength range of natural light.

Wavelength / nm	Composition ratio / %	Radiant exposure / W·m ²
300 - 400	6.8	306
400 - 700	44.6	2,007
700 - 3,000	48.6	2,187
Total	100.0	4,500

Table 1-4 Irradiance energy of each light source and corresponding time required for the radiant exposure energy of natural light for 1 year.

Light source	Irradiance / W·m ⁻² (300 – 400nm)	Exposure time / h
Open-flame carbon-arc	78.5	1,083
Xenon-arc lamp	60.0	1,417
Super xenon-arc lamp	180.0	472
Metal halide lamp	1500.0	57

1.7 促進耐候性試験の現状と問題点

1.7.1 熱の影響

屋外で使用されるゴム材料は太陽光に曝されるだけでなく、使用される環境によって温度も大きく異なる。夏の自動車外装及び内装は高温に曝され、時には 100℃以上にもなるが、温室効果ガス（CO₂，メタン，N₂O など）による地球温暖化の影響を受け、今後も気温が上昇し続けることが予想される²⁷⁾。このことから、材料の耐候性評価において気温つまりは熱の影響を考慮する必要があると考える。促進耐候性試験における温度制御は最も高温に曝される黒色板の温度を基準とすることが一般的であり、ブラックパネル温度（BPT）がその代表として知られている。JIS においても標準温度は BPT63 ℃と規定されているが、高温で使用される環境を想定して 83 ℃や 89 ℃も規定されてい

る^{23,28)}。光と熱による劣化機構は類似しており、Scheme 1-1 に示した通り自動酸化反応により進行する。また、熱は反応速度を上昇させるため、光を起点とした自動酸化反応にも影響を及ぼすものと考えられる。小池らは、種々の高分子シート及びフィルムを用いてブラックパネル温度 (BPT) 63 °C及び 52 °C下で促進耐候性試験を実施し、試料温度の上昇が天候劣化に大きな影響を与えることを報告している²⁹⁾。また、飯塚らは、光と熱の相乗効果がポリプロピレン (PP) の劣化について検討した結果、促進耐候性試験における BPT が 63 °Cの場合と比較して 83 °Cの場合の方が酸化劣化は著しく進行し、引張降伏時伸びなどの機械物性が低下することを明らかにしている³⁰⁾。

1.7.2 水分の影響

前述の通り、促進耐候性試験を行う上で、光照射の負荷条件は非常に重要である。これ以外にも、水分は、降雨に限らず、結露や湿度、冬季では雪や霜など、様々な状態での影響を考慮する必要がある。ここで、Figure 1-4 に世界各国の年平均降水量を示す³¹⁾。日本の降水量は 1,718 mm と非常に多く、世界平均 (年間 807 mm) と比較して 2 倍以上にもなる。また、日本の湿度は年間通して 50%以上、梅雨期にあたる 7 月では 90%にもなる。そのため、我が国での使用を想定して材料の耐候性評価を行う場合、水分は欠かせない因子であるといえる。飯塚らは、PP を用いて促進耐候性試験を行い、雨を想定した水噴霧が PP の天候劣化に与える影響について検討し、水噴霧が酸化劣化の進行を助長させるだけでなく、衝撃強度などの機械物性も低下させることを明らかにしている³²⁾。また、松田らは、種々の高分子材料を用いて湿度 22%、54%、93%下で促進耐候性試験を行い、高湿度ほど酸化劣化が進行し、それに伴った引張強度や破断伸びが低下することを示している³³⁾。これまで、高分子材料の促進耐候性試験における水分の影響は、主に耐久消費財として利用されるプラスチックを対象試料として検討されており、ゴムに関する研究報告は皆無である。しかし、ゴムの光劣化によって生じるヒドロ

キシ基やカルボニル基 (Scheme 1-2) は親水性であり、水分が存在する場合にはゴム表面とその近傍に水分が吸着することが知られている^{34,35)}。PPの劣化が光と水によって相乗的に進行することを考えると、ゴム材料の促進耐候性試験において、水の影響を検討し、その劣化挙動や劣化メカニズムを明らかにする必要がある。

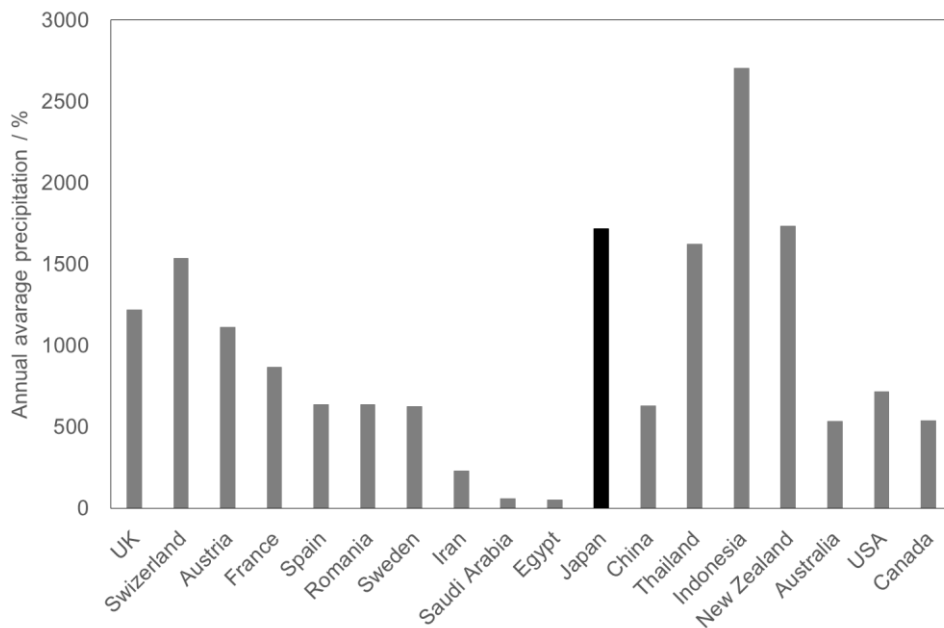


Figure 1-4. Annual average precipitation in each country³¹⁾.

1.7.3 ひずみの影響

ISO や JIS などの工業規格に規定されている加硫ゴムの耐候性評価方法においては、照射条件は詳細に規定されている一方で、試験用サンプルの取り付け条件は「ひずみを与えない状態で実施する。ただし、ひずみを与えて試験する場合には、JIS K 6259 による」と記載されており、原則、無ひずみで試験されることが多い²⁸⁾。しかし、ゴム材料が実際に製品として使用される場合、自動車用タイヤや水道用ホースなどのように内部に空気や水が充填されたり、橋梁用ゴムやパッキンなどのように圧縮された状態で使用されることが多い。つまり、ゴムには様々な様式でひずみが印加され、その状態を保

持したまま使用される。ゴムの劣化に与えるひずみの影響に関する検討は、耐オゾン性試験で多く報告されている^{36, 37)}。オゾン暴露によって発生するオゾンクラックとも呼ばれる亀裂は、ゴムの破断し、製品の性能低下や重大事故を引き起こすこともある。Newton は、NR や BR など種々の高分子材料に 0~100 %のひずみを印加した状態でオゾン暴露を行った結果、印加するひずみ量によって発生するオゾンクラックの程度が異なることを示している³⁸⁾。このことからゴムの実際に使用される環境を想定し、様々なひずみを印加した状態で劣化評価を行うことが非常に重要であり、これは促進耐侯性評価においても同様であると考えられる。

1.8 酸素がエラストマーの燃焼に与える影響

燃焼とは、可燃物が光や熱の発生を伴いながら酸素と反応する酸化反応を意味する。Figure 1-5 及び Figure 1-6 にエラストマー材料の燃焼反応機構³⁹⁾及び燃焼サイクルのモデル図⁴⁰⁾を示す。エラストマー材料に接近した火源が周囲の酸素を消費し、同時に材料表面に輻射熱を伝える。これが、材料内部へと伝熱し、熱分解を起こす。さらに、熱分解によって発生する分解ガスが内部に拡散後、気相中に拡散し、これが燃料となって燃焼場が形成される。このようなサイクルが維持されることによって、材料は燃焼し続ける。つまり、エラストマー材料の燃焼において酸素は必要不可欠であるだけでなく、燃焼を促進させる助燃剤にもなり得る。

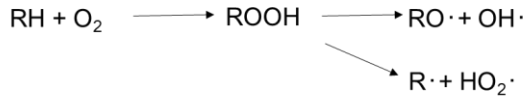
Thermal decomposition



Chain reaction



Ignition



Radical transfer



Stable combustion



Termination reaction



Figure 1-5. Reaction mechanism for combustion of elastomer³⁹).

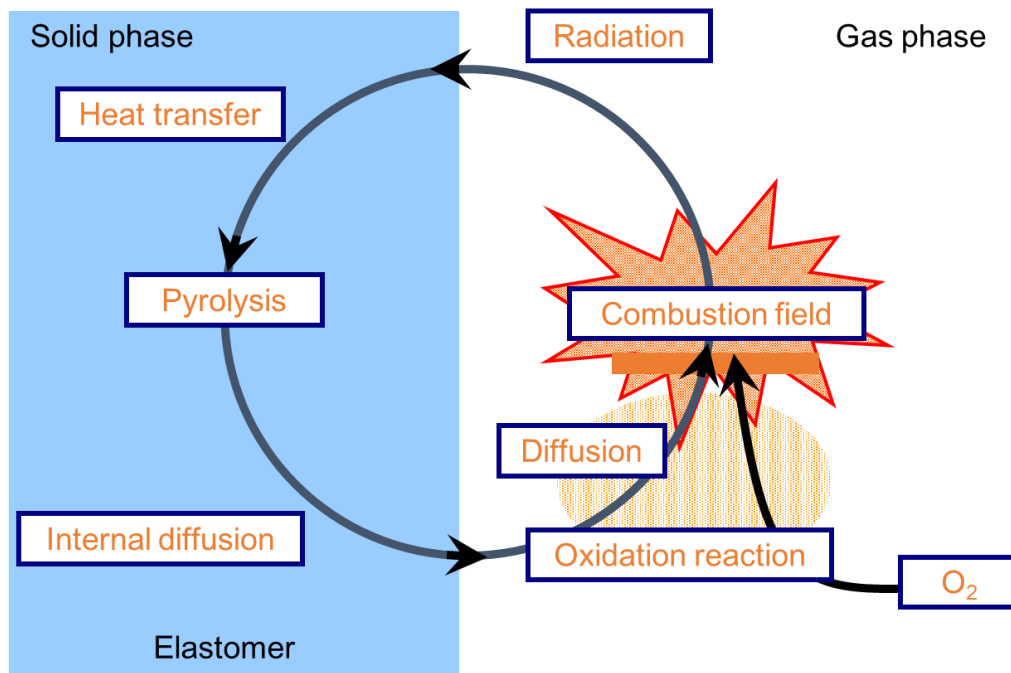


Figure 1-6. Combustion model for elastomer⁴⁰).

1.9 エラストマーの難燃化

エラストマー材料の燃焼を抑制するためには、難燃剤が用いられる。難燃剤には、ハロゲン系、リン系、無機系、窒素系、シリコン系など様々な種類がある。その中でも、無機系難燃剤は、燃焼時に有毒ガスを発生せず、煙の発生量も少ないため、安全性の高い難燃剤として注目されている^{41, 42)}。しかし、無機系難燃剤が難燃効果を十分に発現するためには多量に配合する必要があるため、エラストマー材料の機械物性を低下させることが懸念されている⁴³⁾。そのため、無機系難燃剤とフィラーを併用することでこの問題を解決する試みが検討されており、フィラーによって機械強度を保持するだけでなく、無機系難燃剤との相乗効果による更なる難燃化が期待されている⁴⁴⁻⁵²⁾。フィラーには、カーボンブラック (CB) やカーボンナノチューブ (CNT) が用いられるが、特に CNT は少量の添加で補強効果を発現することが知られており、材料の軽量化にもつながることが期待されている。しかし、これらフィラーは凝集構造を形成するため、十分な効果を発揮するためには、エラストマー材料中でいかに均一分散させるかが重要となる。以上のことから、分散性を向上させた CNT をエラストマーに添加し、機械的強度と難燃性の両方を兼ね備えた新規材料の開発が期待される。

1.10 難燃性評価

前述したように、自動車部品や建築材料に使用されるゴムや熱可塑性エラストマーにとって、難燃性は耐候性と並んで重要な評価項目である。そのため、各種工業製品に関する難燃化の法規制が実施されており、様々な工業規格が規定されている。その代表に、自動車内装部品に使用される材料を対象とした FMVSS 302 や建築材料などで使用されるプラスチックを対象とした UL-94 がある^{53, 54)}。しかし、従来の評価装置は小さなバーナーのガス炎を試料に接触させることによって着火させるため、輻射熱によって着火する実際の着火挙動とは大きく異なる。また、着火性や燃焼状態はオペレーターが目

視判断によるため、主観的要素の強い評価方法といえる。そのため、火災に対して材料がいかなる挙動を示すかという対火災特性の評価には有効ではない。一方、近年開発されたコーンカロリメータは、燃焼過程とともに変化する発熱量を定量的に測定できるだけでなく、試料表面に輻射熱を与えるコーンヒータと呼ばれる熱源を搭載しているため、実際の火災を想定した燃焼挙動を総合的にとらえることができる⁵⁵⁾。そのため、材料固有の発熱量の測定から難燃化を付与した材料開発まで幅広い応用が可能である。これらの理由から、コーンカロリメータによる燃焼試験方法は、新防火材料認定試験方法として建築基準法にも採用されている。

1.11 本研究の目的

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条件でゴムを暴露することで、複数因子によるゴムの天候劣化に対する相乗効果を考察し、ゴムの天候劣化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その難燃化メカニズムを明らかにすることとした。

第2章では、光照射に加えて雨を想定した水噴霧を組み込んだサイクルで促進耐候性試験を行い、光照射のみで暴露した場合とのスチレンブタジエンゴム（SBR）の劣化挙動を比較した。このとき、SBR自体の劣化挙動を把握するため、添加剤の配合を最低限に抑えた純ゴム配合試料を用いた。各暴露条件における天候劣化のメカニズムを解明するため、水噴霧サイクルの有無による促進耐候性試験前後での表面層の化学構造変化、硬度変化および形態変化を比較した。

第3章では、光と水が天候劣化にもたらす相乗効果について、ゴム製品に補強材として一般的に配合されるカーボンブラック（CB）を添加した実用配合試料を用いてその劣化挙動を考察した。促進耐候性試験における水噴霧サイクルの有無によるCB配合

SBR の劣化挙動を明らかにするため、暴露表面の形態変化や組成変化を比較した。さらに、ゴム内部への劣化進展挙動について評価するため、深さ方向への化学構造変化を解析した。

第 4 章では、ゴムにひずみを印加した状態で促進耐候性試験を行うことで自動車用タイヤや水道用ゴムホースなど常にひずみが増えられた状態で使用されるゴム製品を想定した天候劣化評価を行った。このとき、ひずみ量の違いによる劣化の差異を比較するため、印加するひずみ量を複数設定した。さらに、促進耐候性試験時のひずみ印加の有効性を確認するため、促進耐候性後にひずみを印加した場合の劣化挙動と比較した。

第 5 章では、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の凝集性を改善するため、オゾン水処理による表面改質を試みた。また、EVA 中における表面改質 MWCNT の分散性を評価することを目的とし、体積抵抗率測定や動的粘弾性測定を行った。さらに、EVA における表面改質 MWCNT の難燃化メカニズムを解明するため、EVA の熱安定性評価及び燃焼性評価を行った。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章の研究成果を総括し、論を結んだ。

第1章の参考文献

- 1) 桃園聡: エラストマーにおける凝着現象と境界摩擦, トライボロジスト, 58 (2013) 734.
- 2) 麴谷信三: ゴムの架橋とは, 日本ゴム協会誌, 56 (1983) 666.
- 3) I. Moriyama.: Improvement of durability for acrylic rubbers, Nippon Gomu Kyokaishi, 82 (2009) 258.
- 4) M. Ito.: Rubbers and plastics in railway field, Nippon Gomu Kyokaishi, 90 (2017) 444.
- 5) ゴム用語辞典 第3版, 日本ゴム協会編, 丸善出版, 東京 (2013) 124.
- 6) K. Nakayama: Quantitative analytical method for degradation of cross-linked rubber. Nippon Gomu Kyokaishi, vol.88, pp221-226, 2015
- 7) 大澤善次郎: 高分子劣化・長寿命化ハンドブック, 丸善出版, 東京 (2011) 2.
- 8) 高分子材料の劣化, 電気学会有機材料専門委員会編, コロナ社, 東京 (1958) 144.
- 9) 村上謙吉: 環境劣化因子と劣化のメカニズム, 日本ゴム協会誌, 58 (1985) 754.
- 10) 斉藤孝臣: 各種ゴムの劣化機構, 日本ゴム協会誌, 68 (1995) 284.
- 11) 秋葉光雄, 林茂吉: ゴム・エラストマーの劣化と寿命予測, ラバーダイジェスト社, 東京 (2001) 8.
- 12) 日本ゴム協会編集委員: ゴムの劣化を理解して防止する (その1), 日本ゴム協会誌, 77 (2004) 109.
- 13) 本間精一: プラスチックの実用強さと耐久性, プラスチックス, 55 (2004) 85.
- 14) 右田俊彦: ラジカル反応, 培風館, 東京 (2001) 4.
- 15) 田口哲: オゾンホール拡大による紫外線増加と海洋生態系, 大気汚染学会誌, 28 (1993) A87.
- 16) 近藤矩朗: 成層圏オゾン層破壊による紫外線増加の植物への影響, 大気汚染学会

誌, 29 (1994) A102.

17) K. Omasa.; N. Kondo.: Destruction of stratospheric ozone and its effects, J. Illum. Engng. Inst. Jpn. 77 (1993) 146.

18) 井出文雄：特性別にわかる実用高分子材料，工業調査会，東京（2008）275.

19) S.W. Beavan.; D. Phillips.: Mechanistic studies on the photo-oxidation of commercial poly(butadiene), Eur. Polym. J., 10 (1974) 593.

20) M. Piton.; A. Rivaton.: Photooxidation of polybutadiene at long wavelengths ($\lambda > 300\text{nm}$), Polym. Degrad. Stab., 53 (1996) 343.

21) B. M. E. van der Hoff.: Reactions between peroxide and polydiolefins, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 2 (1963) 273.

22) 山下晋三：加硫と物性，日本ゴム協会誌，40（1967）881.

23) JIS D 0205-1987 “Test Method of Weatherability for Automotibe Parts”

24) CIE 85-1989 “Solar Spectral Irradiance (1st Edition)”

25) T. Aikawa.: Accelerated weathering test methods, Nippon Gomu Kyokaishi, 83 (2010) 11.

26) 飯塚智則，大武義人：高分子材料の測定 分析技術と評価 4 耐候性試験，プラスチック，61（2010）51.

27) S. Iizuka.: An overview of researches on global warming, JAWE, 40 (2015) 375.

28) JIS K 6266-2007 “Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of resistance to weathering”

29) M. Koike.; K. Tanaka.: Weatherability of elastomeric roofing membranes: Part 6 estimation of light and heat effect on rubber and plastic sheets and films, Trans. Architectural. Inst. Jpn, 289 (1980) 1.

30) T. Iizuka.; Y. Ohtake.; K. Tanaka.: A synergistic effect of light and heat on

degradation for polypropylene, 66 (2017) 238.

31) <https://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/hakusho/h20/data/html/js004090.html>

(2021年1月28日, 最終確認)

32) T. Iizuka.; Y. Ohtake.; K. Tanaka.: A effect of moisture on photo-degradation for polypropylene, *Zairyo*, 65 (2016) 812.

33) T. Matsuda.; F. Kurihara.: The effect of humidity on ultraviolet oxidation of plastic films, *Kobunshi Kagaku*, 22 (1965) 429.

34) Y. Ohtake.: Water degradation phenomenon of rubber and plastic molded products, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 90 (2017) 523.

35) 大武義人：腐食と劣化(6)合成樹脂(ゴム・プラスチック)の劣化評価・分析手法, 80 (2006) 69.

36) D. C. Edwards.; E. B. Storey.: Ozone resistance of butyl vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, 28 (1955) 1096.

37) D. J. Buckley., S. B. Robison.: Ozone attack on rubber vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, 32 (1959) 257.

38) R. G. Newton.: Mechanism of exposure-cracking of rubbers, *Rubber Chem. Technol.*, (1945) 504.

39) 西沢仁：高分子の難燃化技術, シーエムシー出版, 東京 (2002) 120.

40) 武田邦彦：高分子科学最近の進歩, *高分子*, 49 (2000) 242.

41) 広瀬徹：水酸化マグネシウムの技術動向, *日本ゴム協会誌*, 75 (2002) 327.

42) 小田達明：ユニークな難燃機構を有する水和金属化合物系難燃剤, *マテリアルライフ学会誌*, 15 (2003) 52.

43) 西沢仁：ポリマーの難燃化, 大成社, 東京 (1987) 69.

- 44) G. Beyer.: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, *Fire. Mater.*, 26 (2002) 291.
- 45) L. Bokobza.: Multiwall carbon nanotube elastic composite: A review, *Polym*, 48 (2007) 4907.
- 46) 熊谷隆秀, 鈴木渉, 山田英介, 野口徹, 飯生悟史, 遠藤守信 : 各種多層カーボンナノチューブ/ポリスチレン-block-ポリブタジエン-block-ポリスチレン複合物の諸物性, *日本ゴム協会誌*, 83 (2010) 258.
- 47) L. Wang.; P. K. Jiang.: Thermal and flame retardant properties of ethylene-vinyl acetate copolymer/modified multiwalled carbon nanotube composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119 (2011) 2974.
- 48) S. Peeterbroeck.; F. Laoutid.; J. Taulemesse.; F. Monteverde.; J. Lopez-Cuesta.; J. B. Nagy.; M. Alexandre.; P. Dubois.: Mechanical properties and flame-retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene ciated carbon nanotube nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2787.
- 49) P. Patel.; A. A. Stec.; T. R. Hull.; M. Naffakh.; A. M. Diez-Pascual.; G. Ellis.; N. Safronava.; R. E. Lyon.: Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites, *Polym. Degrad. Stab.*, 97 (2012) 2492.
- 50) Md A. Bhuiyan.; R. V. Pucha.; M. Karevan.; K. Kalaitzidou.: Tensile modulus of carbon nanotube/polypropylene composites – A computational study based on experimental characterization, *Comput. Mater. Sci.*, 50 (2011) 2347.
- 51) F. Gao.; G. Beyer.; Q. Yuan.: A mechanistic study of fire retardancy of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate copolymers and their cray composites, *polym. Degrad. Stab.*, 89 (2005) 559.
- 52) T. D. Hapuarachchi.; T. Peijs.: Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite

nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, Composite: Part A, (2010) 954.

53) FMVSS 302-1998 “Flammability of interior materials”

54) UL94-2013 “Standard for tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances”

55) 西沢仁，武田邦彦：難燃材料活用便覧，テクノネット社，東京（2002）157.

第 2 章

促進耐候性試験における水噴霧が スチレンブタジエンゴムの劣化に与える影響

2.1 緒言

加硫ゴムの特徴は、架橋構造に起因して、柔軟性や伸縮性など、他の汎用性高分子にはない性質を有する点にある。このため、タイヤ材などの自動車用途や窓枠材などの建築用途に広く用いられている。一方、加硫ゴムの欠点は、長期間の使用に伴って劣化することにある。特に、屋外に暴露された場合、光照射によって主鎖の切断反応や主鎖間の再架橋反応が起こることが知られている¹⁻⁷⁾。これらの分子鎖レベルでの化学変化は、軟化や硬化など物理変化を引き起こす⁸⁻¹⁰⁾とともに、亀裂や剥離といったマクロレベルでの形態変化など、様々な現象が関連して進行していることが報告されている¹¹⁻¹⁵⁾。

屋外暴露に伴う材料の経年劣化を再現するために耐候性試験が広く行われている。特に、近年、温暖化や都市化にともなうヒートアイランド現象により、各種の材料がこれまでにない温度環境下にさらされるようになるとともに、オゾン層の破壊により太陽光の中でもエネルギーの高いUV-B光(280~315 nm)が増加しており、耐候性試験の必要性がますます高まっている^{16,17)}。従来、合成ゴムの耐候性試験については、主に光と熱の影響が議論されてきた。しかしながら、我が国の降雨量は年間1,718 mmと、世界平均(年間807 mm)の2倍以上もあり¹⁸⁾、我が国での使用を想定して合成ゴムの耐候性を評価する場合、水は欠かせない因子であるといえる。

1章で示した通り、プラスチックを対象とした促進耐候性試験における水噴霧や湿度の影響については検討されている一方、ゴムに関する研究報告は皆無である^{19,20)}。しかし、ゴムの光劣化によって生じるヒドロキシ基やカルボニル基等の官能基は親水性であり、ゴム表面やその近傍に水分を吸着するため、本来疎水性であることから水による劣化は考えにくいゴムであっても思わぬ劣化を生じる可能性がある。

そこで、本章では、合成ゴムの中でも最も需要の大きいスチレンブタジエンゴム(SBR)を対象として、キセノンランプを用いた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)下において促進耐候性試験を行った。得られた結果を、光

照射のみを行う条件（光照射のみ）と比較することで、水が耐候性に及ぼす効果について考察した。

2.2 実験

2.2.1 試料

原料ゴムは、乳化重合 SBR である日本ゼオン(株)製 Nipol®1500 を用いた。モノマー共重合比は、ブタジエン：スチレン＝76.5：23.5 である。配合比は、JIS K 6383「合成ゴム－SBR－試験方法」に従い、Table 2-1 のように調製した。SBR にステアリン酸（日油(株)製ビーズステアリン酸つばき）及び酸化亜鉛（堺化学工業(株)製 2 種）を添加し、密閉型混練機を用いて 50℃で混練後、架橋剤である硫黄（細井化学工業(株)製 HK200-5）及び加硫促進剤（*N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide, TBBS）を添加し、6 インチオープンロールにて 50 °C で再度混練した。この混練ゴムに正弦波ねじり振動を与えたときのトルク変化を(株)上島製作所製加硫度試験機（FDR）VR3110 により測定した。この時の測定温度は、汎用性ゴムにおける一般的な加硫温度である 160 °C とした。JIS K 6300-2「未加硫ゴム－物理特性－第 2 部：振動式加硫試験機による加硫特性の求め方」では、加硫が 90 % まで進行する時間 ($t_c(90)$) が最適加硫点と規定されており、今回 $t_c(90)=25.93$ 分であった。そこで加硫時間 30 分であれば十分に加硫が進行すると考え、最適加硫条件を 160 °C × 30 分と決定した。この最適加硫条件で厚み 1 mm になるようにプレス成形し、シート状試料を得た。

Table 2-1 Blending composition of various additives with 100.00-phr SBR content for the sample prepared in this study.

Ingredients	Amount / phr
Stearic acid	1.00
Zinc oxide	3.00
Sulfur	1.75
Accelerator (TBBS)	1.00

2.2.2 促進耐候性試験

促進耐候性試験には、スガ試験機(株)製スーパーキセノンランプ式耐候性試験機 SX2D-75 を用いた。光源のキセノンランプは、太陽光におおよそ近似した波長分布を有する。光照射条件としては、JIS K 6266「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—耐候性の求め方」に規定された条件 (Table 2-2) を採用した。インナーフィルタは石英、アウターフィルタはデイライトフィルタ#295 を使用することで、295 nm 以下の短波長をカットし、屋外暴露を再現した。暴露時間は、25 時間、50 時間、100 時間とした。

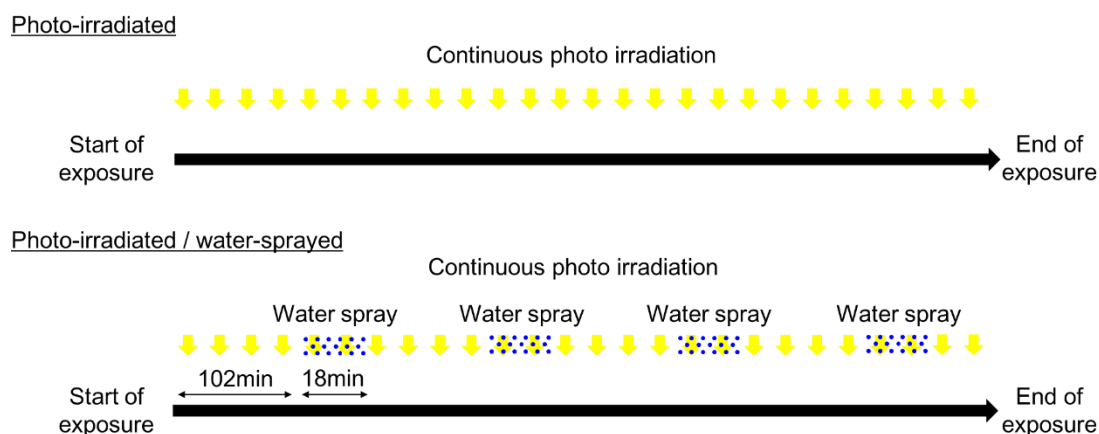
この光照射のみを行う条件 (光照射のみ) 以外に、光照射に加えて水噴霧を間欠的に繰り返す条件 (光照射+水噴霧サイクル) で促進耐候性試験を行った (Table 2-2)。後者では、光照射 102 分後に光照射と水噴霧を合わせて 18 分間暴露する条件を 1 サイクルとし、各暴露時間に到達するまでこのサイクルを繰り返した (Figure 2-1)。尚、水噴霧サイクルの条件は、光照射条件と同様に JIS K 6266 に規定された条件を採用した。噴霧に用いた水は、当該規格の水質基準を満たす活性炭フィルタや逆浸透膜を通したイオン交換水であり、水圧は 0.1 MPa、水量は約 480 mL・min⁻¹ とした。総暴露時間は、「光照射のみ」の条件と同様、25 時間、50 時間、100 時間とした。

暴露後のゴム試料は、JIS K 6250「ゴム—物理試験方法通則」に規定の標準状態 (23 ±2 °C, 50 ±5 %RH) の雰囲気下で 24 時間以上の状態調節後、後述の各評価に供した。

Table 2-2 Weathering test parameters for photo-irradiated and photo-irradiated/water-sprayed conditions performed in this study.

Condition		Photo-Irradiated	Photo-Irradiated/Water-Sprayed
Photo-Irradiation	Black panel temperature	63°C	63°C
	Irradiance (300 to 400nm)	180W·m ⁻²	180W·m ⁻²
Water spray	Cycle	—	102min Dry 18min Water spray
Total exposure time		25h, 50h, 100h	25h, 50h, 100h

Figure 2-1. Exposure images for accelerated weathering tests.



2.2.3 測定

水素炎イオン化検出器付ガスクロマトグラフ (GC/FID 7890A, Agilent Technologies Japan, Ltd.) により暴露近傍 (暴露面 \sim 12.5 μ m) のゴム成分の組成分析を行った。このとき、熱分解装置 (パイロライザー) は、日本分析工業(株)製 JPS-700 を用いた。カラムは 60 °Cから 280 °Cまで 15 °C \cdot min⁻¹で昇温し、水素炎中で燃焼することにより発生するイオンから成分を検出した。得られたクロマトグラムを用いて、ブタジエン成分とスチレン成分の各ピーク高さの和を 100 %とし、ピーク高さの占める割合から組成

比を算出した。

ゴム表面の化学構造は、全反射測定法赤外分光分析（バイオ・ラッドラボラトリーズ社製 FT-IR, FTS-600/UMA-500）により評価した。このとき、分解能は 8.0 cm^{-1} 、スキャン回数は 256 回である。また、内部反射エレメント（プリズム）はゲルマニウムを用い、入射角は 30° とした。

ゴム表面の物性として、高分子計器(株)製マイクロゴム硬度計 (MD-1) F360A にて暴露面近傍の硬度を測定した。さらに、スガ試験機(株)製グロスメーターGC-1 により光沢度を測定した。

表面モルフォロジーは、顕微鏡観察にて評価した。まず、日本電子(株)製走査電子顕微鏡 (SEM) JSM-5610LV にて倍率 1,000 倍、加速電圧 10 kV で観察した。また、オックスフォード・インスツルメンツ製 走査プローブ顕微鏡 (SPM) MFP-3D-SA-J にて、3D 形状を観察した。タッピングモード (AC モード) で $50 \mu\text{m}$ 四方をスキャンエリアとした。カンチレバーは、ばね定数 $26 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ で先端半径 7 nm の OMCL-AC160TS (オリンパス製) を用いた。得られた形状像から断面プロファイルを切り出し、算術平均粗さ (R_a) も求めた。

最後に、メトラー社製熱機械分析装置 (TMA) TMA/STD841e を用い、未処理試料について、混練のロール方向、ロール方向に垂直な方向、厚み方向の 3 方向の熱膨張率を求めた。測定条件は、温度範囲 $20 \text{ }^\circ\text{C}\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、昇温速度 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ である。また、各暴露時間後の「光照射+水噴霧サイクル」の試料を用いて同条件で混練のロール方向の熱膨張率も求めた。

2.3 結果

2.3.1 暴露面の化学構造変化

まず、促進耐候性試験における分子鎖レベルでの SBR の天候劣化挙動を把握するた

め、暴露時間 100 時間後の暴露面の化学構造を GC/FID により解析した。はじめに、暴露面近傍のブタジエン成分とスチレン成分の組成比を確認するため、試料の暴露面～深さ 12.5 μm のサンプルを採取し、ゴム成分の定性・定量分析を行った (Table 2-3)。「光照射のみ」と「光照射+水噴霧サイクル」ともに、未処理と比較してブタジエン成分の相対量が減少しているが、その相対比に差は確認されなかった。

Table 2-3 Composition ratio of butadiene and styrene contents estimated from GC/FID analysis for pristine, photo-irradiated, and photo-irradiated/water-sprayed samples. The total exposure time for both weathering tests was 100 h.

Sample	Butadiene / %	Styrene / %
Pristine	77.1	22.9
Photo-Irradiated	72.6	27.4
Photo-Irradiated/Water-Sprayed	73.3	26.7

次に、暴露面の化学構造変化を解析するため、暴露面を ATR-FTIR にて分析した (Figure 2-2)。未処理 (C) ではブタジエン成分の存在を示す 910 cm^{-1} 及び 966 cm^{-1} の吸収ピークが明瞭に検出されたが、100 時間暴露後の「光照射のみ」(A) と「光照射+水噴霧サイクル」(B) ではほぼ完全に消失しており、GC/FID によるスチレン成分とブタジエン成分の組成比 (Table 2-3) と同様、水噴霧サイクルの有無による差異を確認することは難しかった。そこで、劣化によって生じるカルボニル基 (C=O) 由来の 1720 cm^{-1} のピーク及びヒドロキシ基 (OH) 由来の 3400 cm^{-1} のピーク強度変化に着目した。これらピークと劣化の影響を受けにくいとされる 756 cm^{-1} のフェニル基由来のピーク強度を用いて、Formula 2-1 より劣化度を算出し、「光照射のみ」と「光照射+水噴霧サイクル」とで比較を行った。Figure 2-3 は、C=O 基に着目した劣化度の経時変化を示している。いずれの暴露条件においても、50 時間暴露までは劣化が進行しているが、その度合いは、「光照射+水噴霧サイクル」の方が大きい。また、100 時間暴露におい

ては、「光照射のみ」は 50 時間暴露と違いはなく、飽和状態を示しているのに対し、「光照射＋水噴霧サイクル」は初期の 25 時間暴露から 100 時間暴露まで直線的に増加していることがわかる。さらに、100 時間暴露における「光照射＋水噴霧サイクル」の劣化度は「光照射のみ」の 1.6 倍であった。カルボニル基は、ブタジエン成分の劣化過程における β 開裂によって生成されることが知られており³⁾、水噴霧サイクルによってこの β 開裂が促進されたため、カルボニル基の生成量が増加したものと考えられる。OH 基から見積もった劣化度 (Figure 2-4) についても同様の傾向であり、いずれの暴露時間においても、50 時間暴露までは劣化が進行しているが、「光照射のみ」では C=O 基と同様に飽和状態であるのに対し、「光照射＋水噴霧サイクル」では傾きが大きくなり、劣化が加速的に進行していることがわかる。100 時間暴露における「光照射＋水噴霧サイクル」の劣化度は「光照射のみ」の 2.4 倍であり、水噴霧が水素引抜反応を助長させたことにより劣化生成物である OH 基の生成量が増大したと考えられる。ATR-FTIR は各試料につき異なる 5 か所で測定を行い、再現性の良い結果を得ている。Table 2-3 に示したように GC/FID によるスチレン成分とブタジエン成分の組成比では「光照射のみ」と「光照射＋水噴霧サイクル」の間で明瞭な差が確認できなかったが、ATR-FTIR では劣化生成物を定量的に評価することで、水噴霧サイクルが SBR の化学構造変化に与える影響を確認するのに有効であることが明確となった。以上のことから、水噴霧サイクルの有無に関わらず劣化生成物は生じているが、「光照射＋水噴霧サイクル」では暴露面の分子鎖の酸化劣化をより促進することが示された。

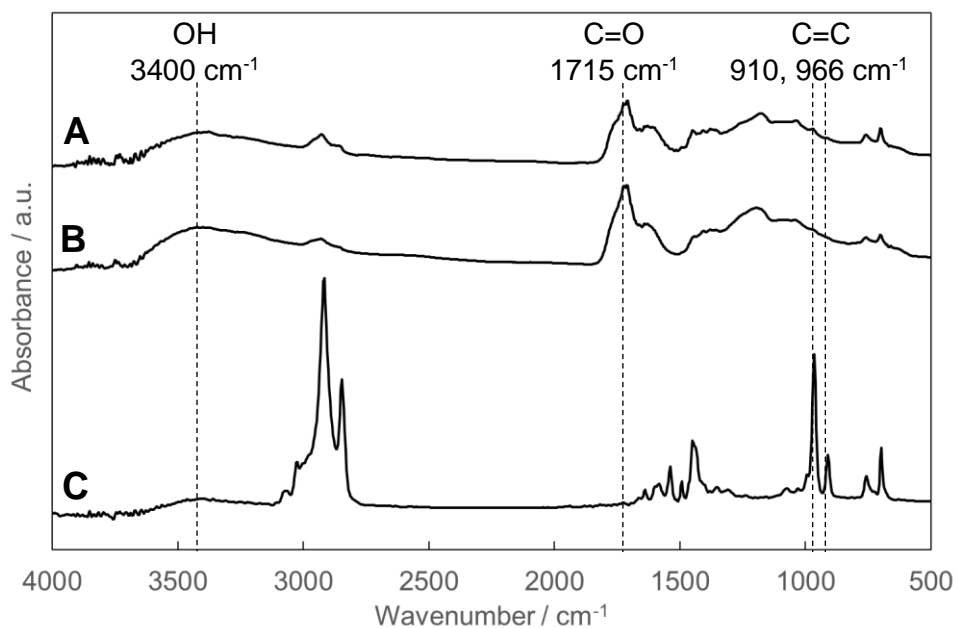


Figure 2-2. ATR-FTIR spectra for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) samples. The total exposure time for both weathering tests was 100 h. For comparison, data for pristine (C) was also included.

$$\text{Degradation degree} = \frac{\text{Peak intensity for C=O (1720cm}^{-1}\text{)/OH (3400cm}^{-1}\text{) group}}{\text{Peak intensity for Phenyl group (756cm}^{-1}\text{)}}$$

Formula 2-1. Calculation formula for degradation degree.

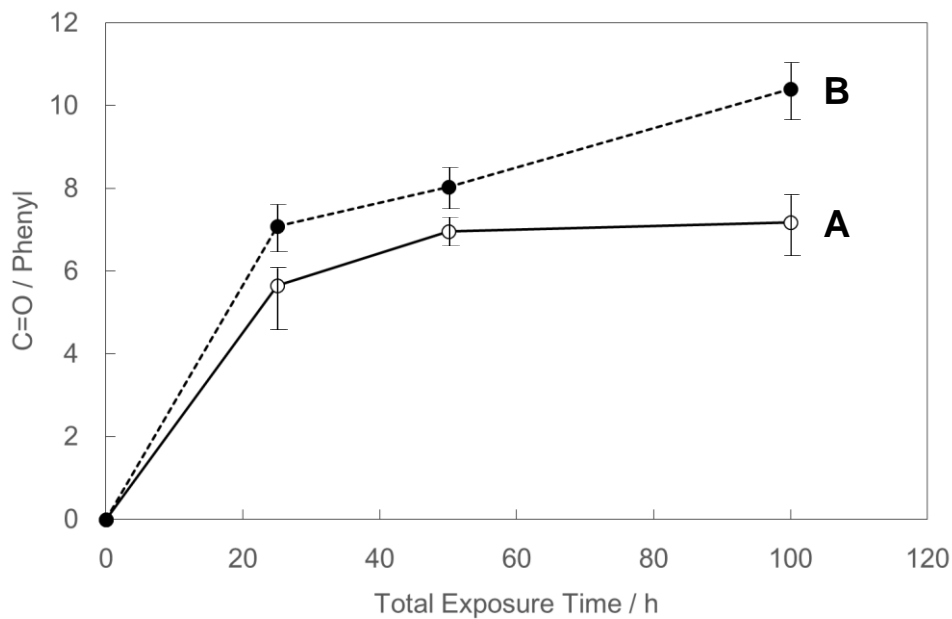


Figure 2-3. Intensity ratio of C=O peak to phenyl peak for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions as a function of total exposure time.

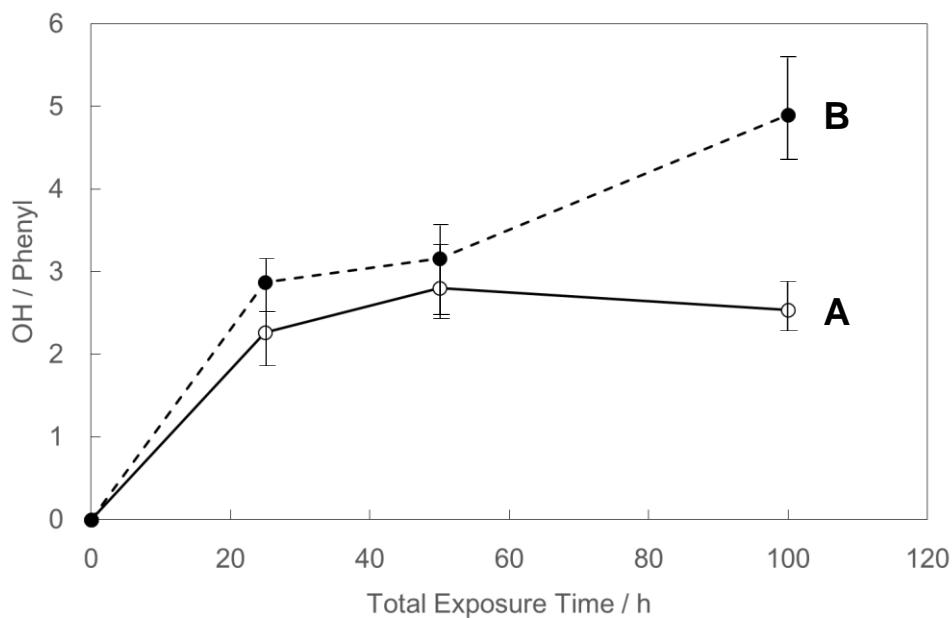


Figure 2-4. Intensity ratio of OH peak to phenyl peak for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions as a function of total exposure time.

2.3.2 暴露面の硬度変化

SBR においては、スチレン成分が硬い成分、ブタジエン成分が軟らかい成分である。Table 2-3 や Figure 2-2 の結果から促進耐候性試験によってブタジエン成分が減少し、スチレン成分が相対的に増加していることが明らかとなったため、試料の硬度が上昇することが予想された。そこで、暴露面の硬度を測定し、得られた結果を Figure 2-5 に示した。水噴霧サイクルの有無に関わらず促進耐候性試験後のゴムは未暴露と比較して硬度が増加しているが、「光照射のみ」(A) と「光照射+水噴霧サイクル」(B) とで硬さの差はほとんどない。これらの結果は、Table 2-3 において水噴霧サイクルの有無に関わらずスチレン成分とブタジエン成分の組成比が同じであったことや Figure 2-2 において両条件ともにブタジエン由来のピークが消失していたことと相関関係にある。いずれの暴露条件においても初期の 25 時間暴露で硬度が大きく変化し、以降 50 時間暴露と 100 時間暴露では穏やかな硬化である。以上の結果から、水噴霧サイクルの効果は、硬度の差から確認することは難しいことがわかった。この結果は、GC/FID によるスチレン成分とブタジエン成分の組成比 (Table 2-3) と同様であり、「光照射+水噴霧サイクル」の特異性を評価するには、ATR-FTIR によって化学構造の変化 (Figure 2-3, 2-4) を追う分析法が有効であることが示された。

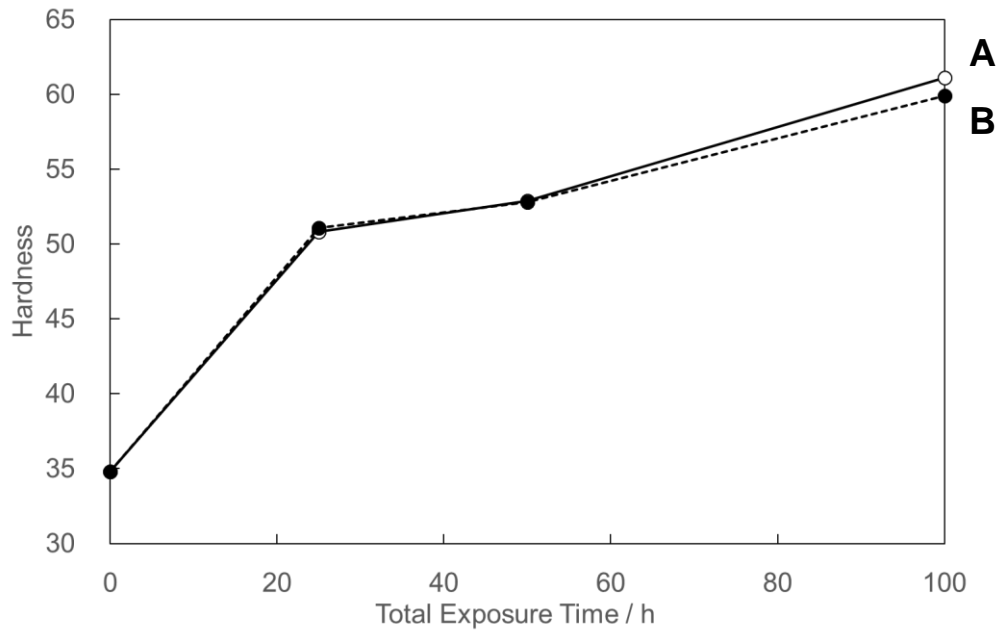


Figure 2-5. Surface hardness for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions as a function of total exposure time.

2.3.3 暴露面の形態観察

次に、マクロレベルで劣化評価を行った。プレス成形によって得られたゴム試料の表面は平滑であるが、劣化によって表面形状が変化する可能性がある。そこで、表面平滑性の指標となる光沢度測定を暴露面に対して行い、Figure 2-6 に結果を示す。「光照射のみ」(A) では暴露時間に関わらず未処理とほぼ同じ光沢度を示した。一方、「光照射＋水噴霧サイクル」(B) では 50 時間暴露で急激に低下し、100 時間暴露では光沢度保持率がわずか 2% 未満であった。これは、劣化由来の表面荒れによって光の乱反射が起こったものと推察される。その凹凸サイズは、可視光の波長レベル (数百 nm オーダー) であると推察される。

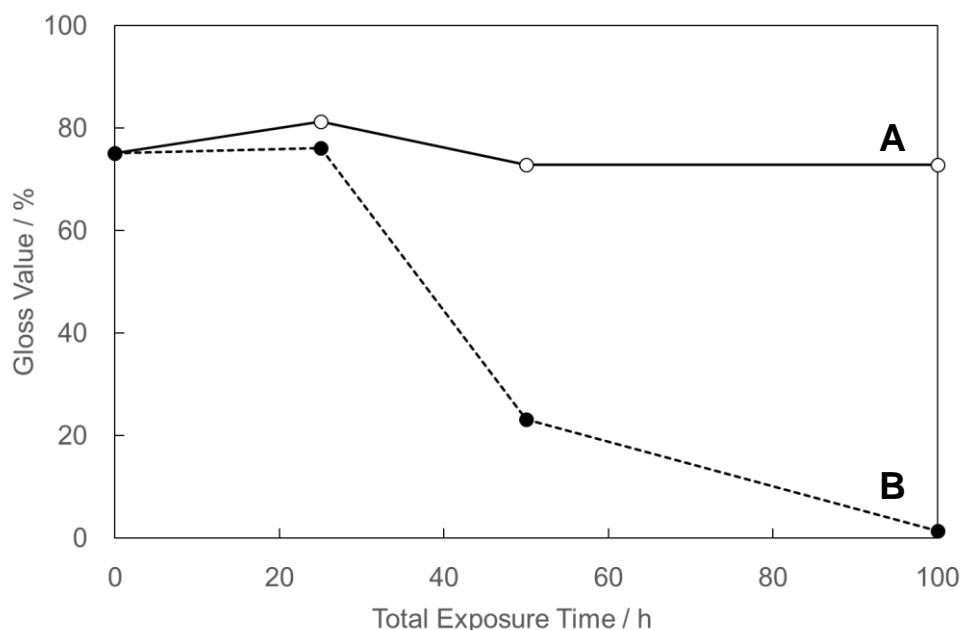


Figure 2-6. Gloss value for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions as a function of total exposure time.

そこで、暴露面の形状を観察するために暴露面の SEM 観察を行い、結果を Figure 2-7 に示した。経時変化を追うため、促進耐候性試験を行っていない未暴露 (A) の結果も併記している。「光照射のみ」においては、25 時間暴露 (B)、50 時間暴露 (C) そして暴露時間が最も長い 100 時間暴露 (D) のいずれにおいても未暴露 (A) と同様の表面形状であることがわかる。しかし、「光照射+水噴霧サイクル」では、初期の 25 時間暴露 (E) において、矢印に示すような複数のボイドが確認され、未暴露 (A) とは異なる表面形状に変化した。また、50 時間暴露 (F) ではクレーズと呼ばれるランダムで微細なひび割れを生じている。さらに、100 時間暴露 (G) においては発生したクレーズが明瞭化し、サイズも増大している。これらの表面形状の変化は概ね光沢度の結果と相関しており、「光照射のみ」では暴露時間に関わらず表面形状に変化がないため、高い光沢度を保持したものと考えられる。一方、「光照射+水噴霧サイクル」では、暴露初期で発生したボイドは光沢度に影響を与えないほどの形状変化であるが、50 時間暴露以降では表面形状の変化が激しく、光沢度も急激に低下したものと考えられる。このよ

うな「光照射+水噴霧サイクル」における暴露時間の経過に伴うクレーズの進展は、暴露面の平面方向のみならず、暴露表面から深さ方向にも広がっていると考えられる。そこで、深さ分解能の高いSPMを用いて暴露面の形態観察を行い、結果をFigure 2-8に示した。先ほどのSEM像と同様に、促進耐候性試験を行っていない未暴露(A)の観察結果も併記している。「光照射のみ」における25時間暴露(B)、50時間暴露(C)及び100時間暴露(D)では、光沢度(Figure 2-6)やSEM(Figure 2-7)で得られた結果と同様、大きな形状変化は確認されなかった。また、「光照射+水噴霧サイクル」における25時間暴露(E)においても、特に深さ方向への大きな形状変化は確認されていない。これに対して、SEM観察では暴露表面にボイドが観察されていた(Figure 2-7(E))。これは、このボイドが暴露表面のごく近傍にしか存在していないためであると推察される。しかし、暴露時間の経過に伴い深さ方向への形状も変化し、50時間暴露(F)では明らかに深さ方向へクレーズが進展していることが明らかである。さらに、100時間暴露(G)では山と谷の構造がはっきりと確認できるまでにクレーズが成長している。

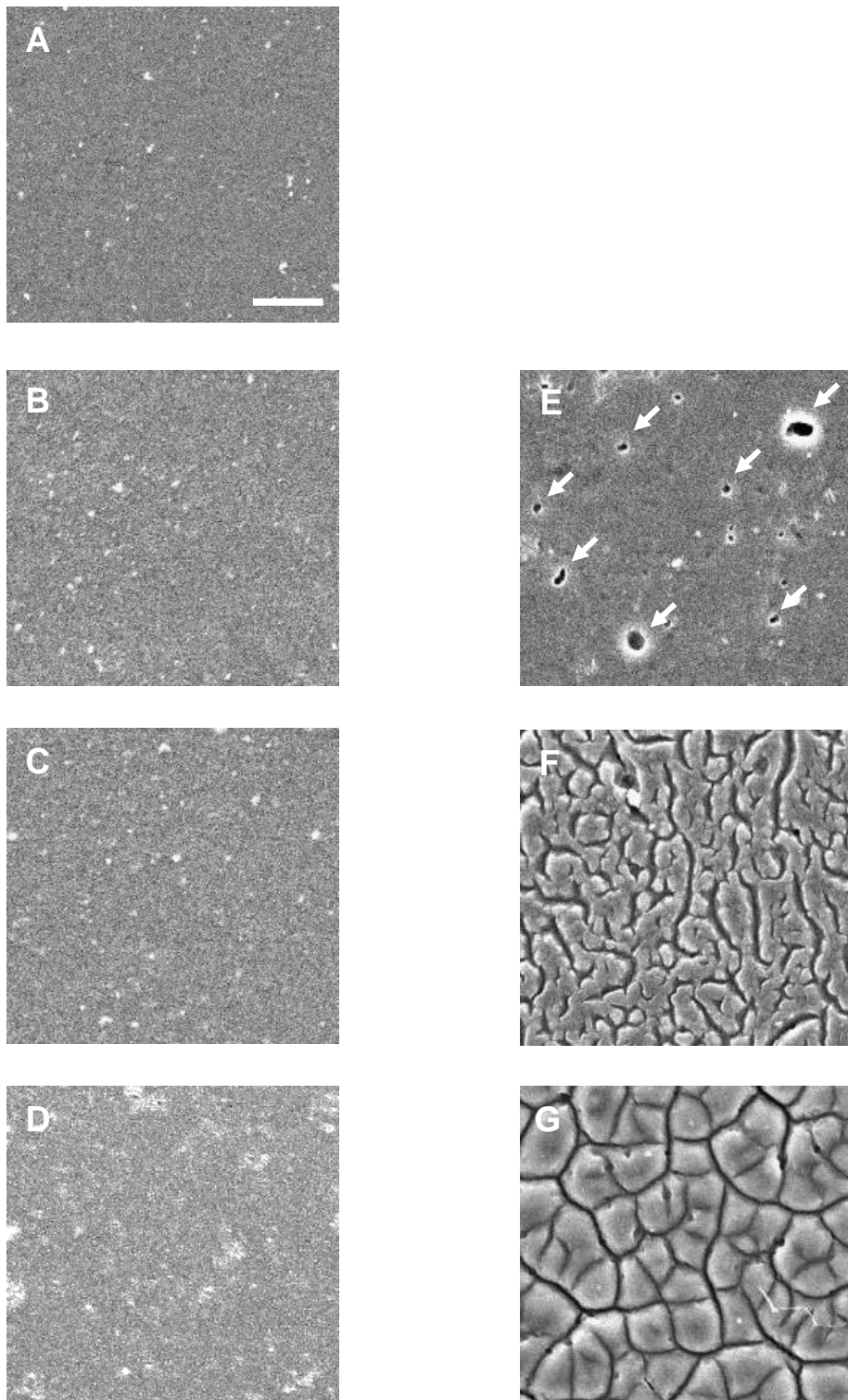


Figure 2-7. SEM images of pristine (A) and 25h-photo-irradiated (B), 50h-photo-irradiated (C), 100h-photo-irradiated (D), 25h-photo-irradiated/water-sprayed (E), 50h-photo-irradiated/water-sprayed (F), and 100h-photo-irradiated/water-sprayed (G) conditions. Scale bar, 10 μm .

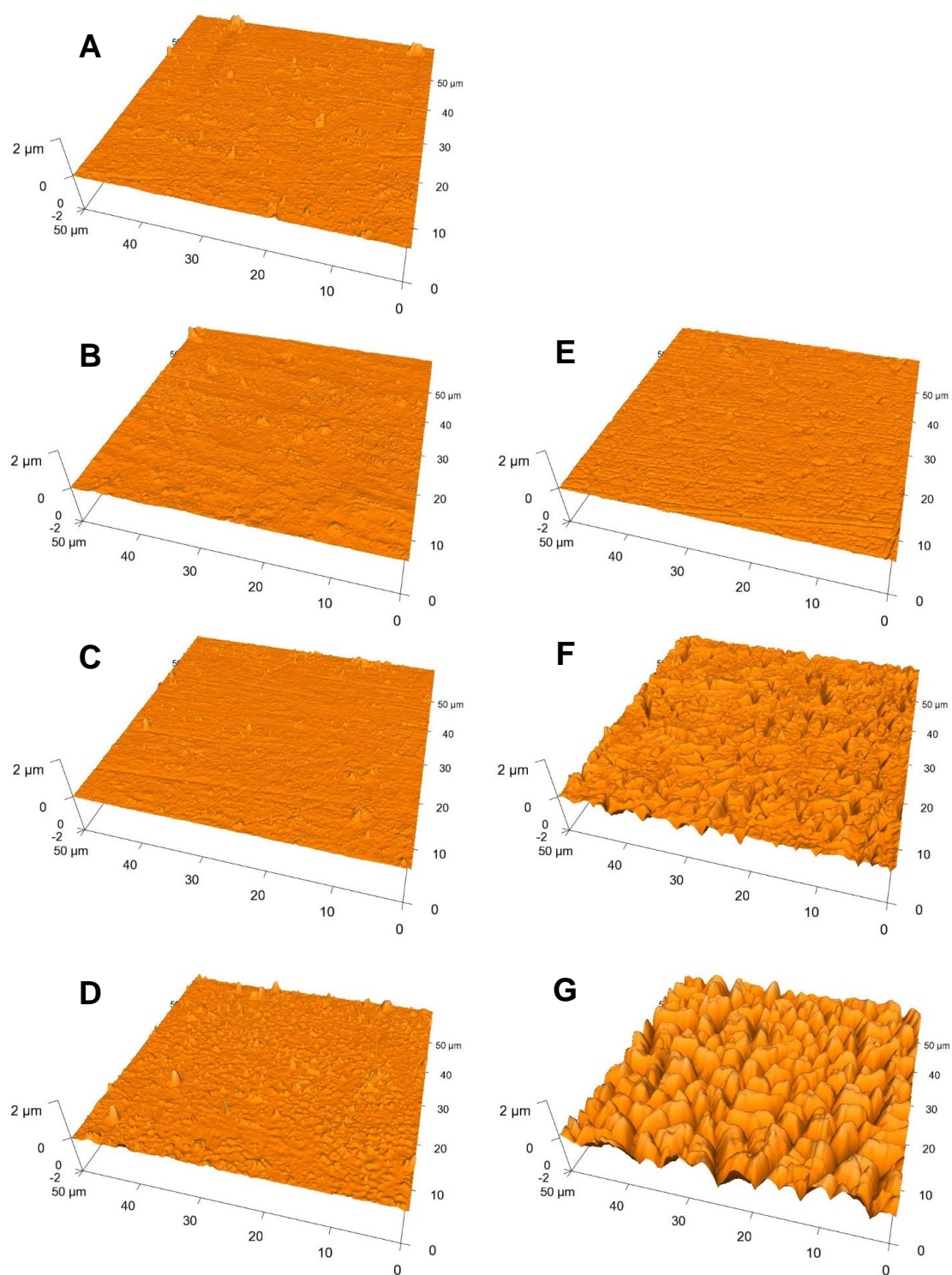


Figure 2-8. SPM 3D images of pristine (A) and 25h-photo-irradiated (B), 50h-photo-irradiated (C), 100h-photo-irradiated (D), 25h-photo-irradiated/water-sprayed (E), 50h-photo-irradiated/water-sprayed (F), and 100h-photo-irradiated/water-sprayed (G) conditions.

そこで、暴露時間の経過に伴うクレーズの深さや形状の変化を比較するため、Figure 2-7 から断面プロファイルを切り出し、表面凹凸を比較した (Figure 2-9). 「光照射のみ」では、未暴露 (A) と同様な平滑な断面プロファイルが、25 時間暴露 (B), 50 時間暴露 (C) 並びに 100 時間暴露 (D) でも確認できる. また、「光照射+水噴霧サイクル」における 25 時間暴露 (E) でも凹凸の少ない滑らかな表面形状を示していることがわかる. 一方、50 時間暴露 (F) では高低差の大きな凹凸が生じているが、場所によっては比較的平滑な形状を保持している箇所が共存している. さらに暴露時間の長い 100 時間暴露 (G) では、凹凸の高低差が増大しているだけでなく、平滑な領域が完全に消失している. この結果は、SEM 観察 (Figure 2-7) で認められた 50 時間暴露 (Figure 2-7(F)) と 100 時間暴露 (Figure 2-7(G)) のクレーズの見え方の違いをよく反映している.

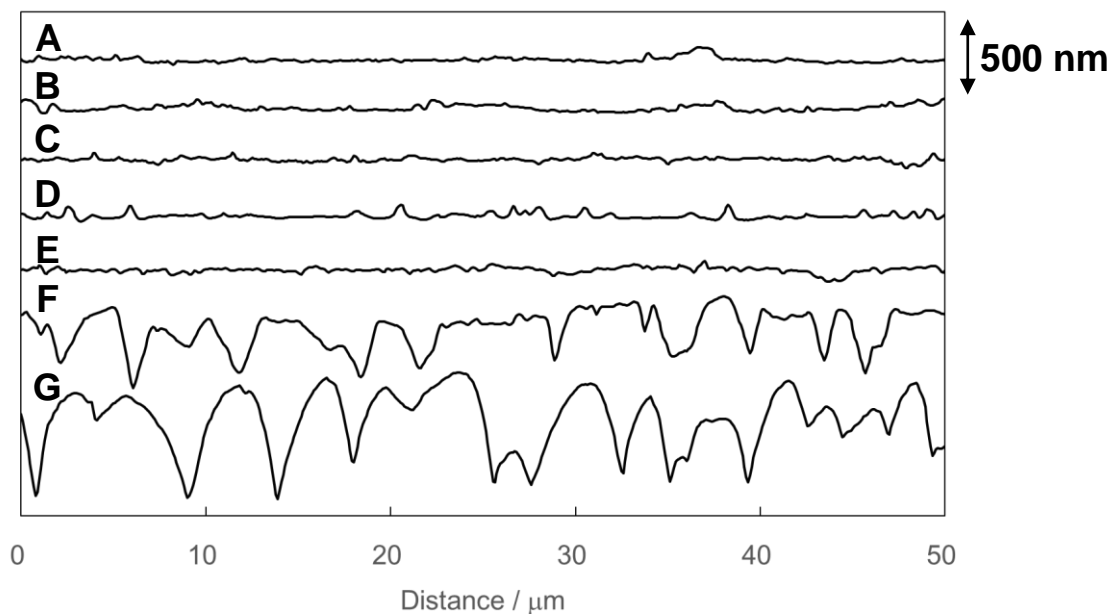


Figure 2-9. Cross-sectional profiles extracted from the series of SPM 3D images depicted in Figure 2-7. Panels A to G are the same as in Figure 2-7. Every profile was periodically downward-shifted from A to G.

これら「光照射+水噴霧サイクル」で形成されたクレーズの深さを定量的に評価するため、Figure 2-9 の断面プロファイルから算術平均粗さ (R_a) を算出し、暴露時間に対してプロットした図が Figure 2-10 である。「光照射のみ」では、暴露時間に関わらず、低い値 ($R_a=17\sim 33$ nm) を保持している。一方、「光照射+水噴霧サイクル」においては、50 時間暴露で R_a が急激に増加している。100 時間暴露では、未処理の $R_a=17$ nm よりも 14 倍大きい $R_a=237$ nm を示し、暴露面が激しく荒れていることがわかる。この値は、光沢度から想定される可視光の波長レベル (数百 nm) と一致しており、「光照射+水噴霧サイクル」においては表面形状に劣化の特徴があることが定量的に確認できた。

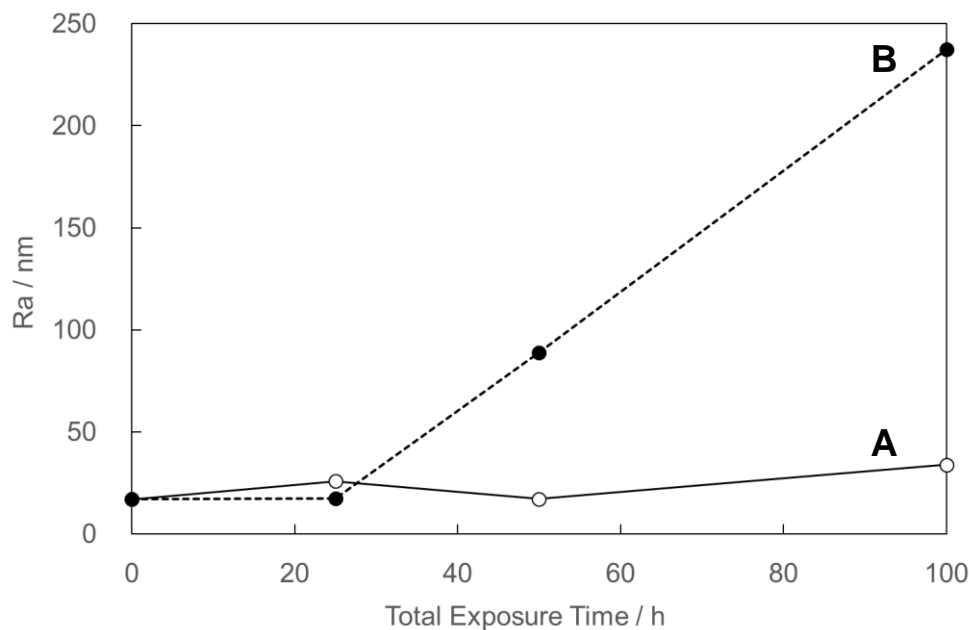


Figure 2-10. Arithmetical mean roughness (R_a) for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions as a function of total exposure time.

2.4 考察

本研究では、「光照射のみ」では発生しなかったクレーズが「光照射+水噴霧サイク

ル」で発生した。このようにゴムに亀裂が入る原因に、振動や摩擦などの外的な力が加わることによる形状変化がある^{21, 22)}。本研究ではゴム試料にひずみ負荷などの物理的な形状変化は与えていないが、「光照射+水噴霧サイクル」では間欠な水噴霧により温度変化が生じ、膨張あるいは収縮が起こっている可能性がある。

2.4.1 促進耐候性試験時における試料の温度変化と寸法変化

そこで、促進耐候性試験時におけるゴム試料の暴露面の温度測定を行った。光照射のみの時の温度は 48.3 °C、光照射+水噴霧の時には 29.8 °Cで、温度差が約 20 °Cあった。つまり、「光照射のみ」ではゴム試料の温度は一定であるが、「光照射+水噴霧サイクル」では水噴霧サイクルによって試料に温度変化を与えていることがわかる。特に、光照射のみの時から水噴霧のサイクルに移行する際にはその温度変化は急激となる。

一般的に、加硫ゴムは熱（温度変化）による線膨張係数が大きいいため、このような温度変化によって、試料形状（サイズ）がその都度変化すると考えられる。そこで、TMAによる熱膨張率測定を行い、その結果を Figure 2-11 に示した。平均線膨張係数は、ロール圧延方向（A）で 2.79×10^{-4} /K、ロール圧延方向に垂直な方向（B）で 2.64×10^{-4} /K、厚さ方向（C）で 2.75×10^{-4} /K であり、いずれの方向においても水噴霧のサイクルによって寸法が約 0.5 %変化していることがわかった。このため、「光照射+水噴霧サイクル」では、3方向で水噴霧による降温によって試料が収縮し、その後、水噴霧が停止すると光照射に伴う昇温によって膨張することが予想される。このような収縮と膨張のサイクルを繰り返すことにより、クレーズが暴露面から内部にまで成長すると予想される。

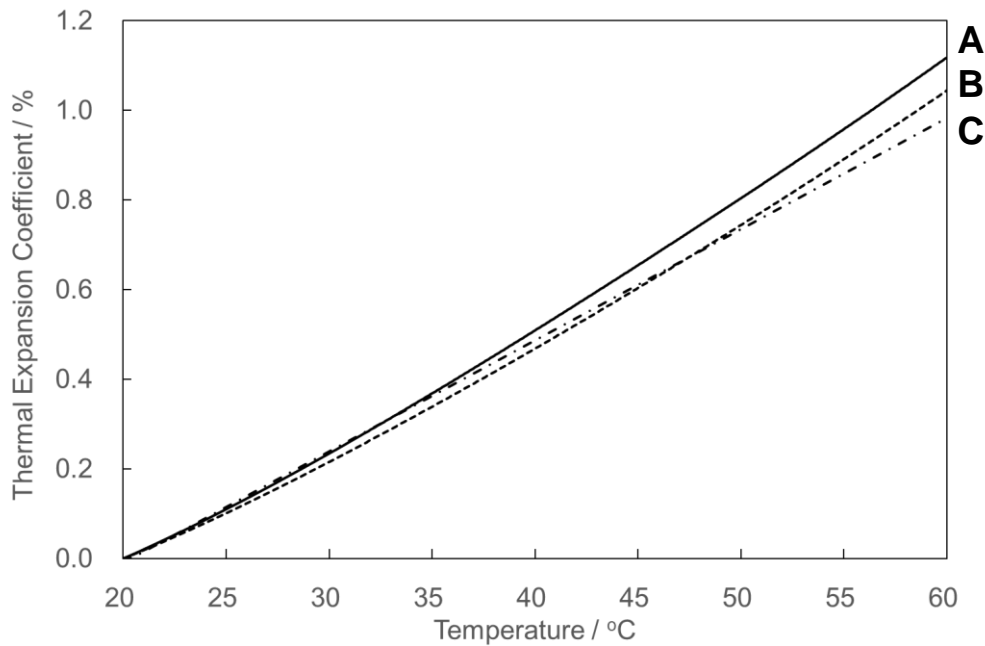


Figure 2-11. Temperature dependence of the thermal expansion coefficient measured along roll-processing direction (A), perpendicular to roll-processing direction (B), and along thickness direction (C) for pristine sample.

また、「光照射+水噴霧サイクル」における各暴露時間の熱膨張率測定を行い、Figure 2-12 に示した。尚、未暴露試料を用いて測定した際、測定方向による線膨張係数の違いは確認されなかったため、ロール圧延方向でのみ測定を実施した。25 時間暴露 (B) では、線膨張係数が $1.49 \times 10^{-4} / \text{K}$ まで低下していた。これは、硬化した暴露面によって、柔軟性を保持した内部の収縮・膨張が制限されるためである。一方、50 時間暴露 (C) では $2.83 \times 10^{-4} / \text{K}$ まで再び増大しており、これは光照射のみのステップに移行した際、クレーズ部分が広がり内部の柔軟なゴム成分が露出することで暴露面の伸縮性を取り戻したためであると考えられる。しかしながら、100 時間暴露 (D) では再び線膨張係数は低下し、 $0.88 \times 10^{-4} / \text{K}$ であった。このような線膨張係数の周期的な増減は、表面の劣化とそれに付随するクレーズ進展に起因する。劣化によってゴム表面が硬化するため線膨張係数は低下するが、劣化した部分はクレーズが進展するため、線膨張係数を未処理ほどに戻す。クレーズを発生した領域は再び劣化し、硬化する。このように表面の硬

化とクレーズ進展は互いに影響し合う。

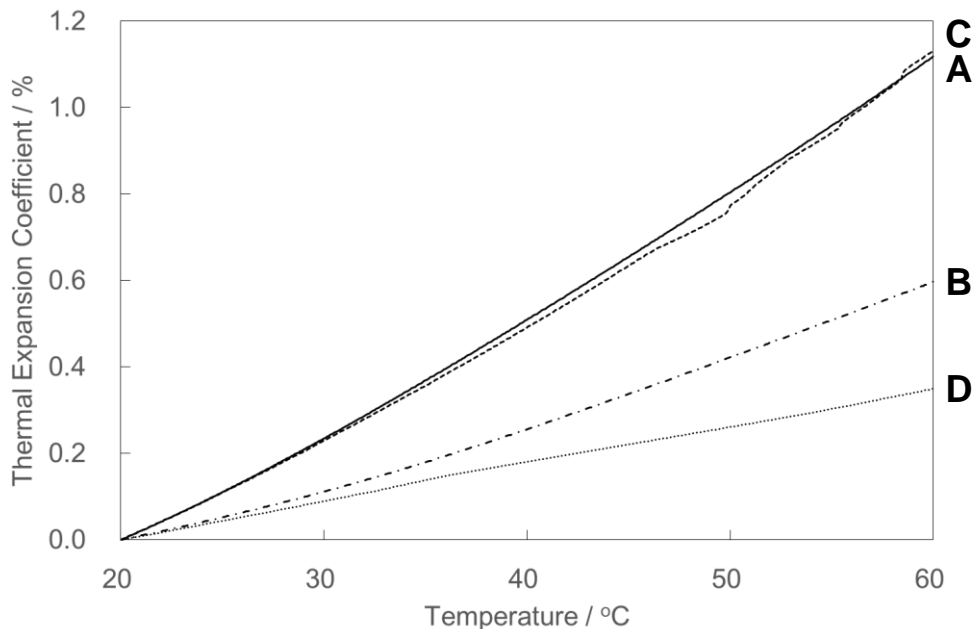


Figure 2-12. Temperature dependence of the thermal expansion coefficient measured along roll-processing direction for pristine (A), 25h-photo-irradiated/water-sprayed (B), 50h-photo-irradiated/water-sprayed (C) and 100h-photo-irradiated/water-sprayed (D) conditions. The data in (A) is same as Figure 2-10 (A).

2.4.2 水噴霧による暴露面のクレーズ発生メカニズム

これまで示した結果をもとに、「光照射のみ」と「光照射+水噴霧サイクル」で起こる構造変化の違いを比較し、モデル図を Figure 2-13 に示した。まず、「光照射のみ」では、初期段階で光照射によりゴム試料表面のブタジエン成分が消失することで表面層の硬化が進行する (I→II)。その後も劣化生成物の増加が確認されたことから劣化は進行するが、暴露面近傍にとどまる (III)。これは、暴露面に形成された硬化層によって劣化に関与する光の透過や酸素の拡散が内部まで到達できないためである。

一方、「光照射+水噴霧サイクル」では、初期段階で光照射によりゴム試料表面のブタジエン成分が消失することで表面の硬化が進行する点は、「光照射のみ」と同じであ

る (I→II) が、光照射に加えて水が噴霧されることでゴム試料全体の温度が低下し、収縮が起こる。しかし、硬化したゴム表面はこの収縮現象に追従できず、表面構造が破壊され、これによって凹凸が形成される (III)。その後、水噴霧が停止し再び光照射のみになると、ゴム試料の温度が上昇するため膨張するが、破壊された暴露面の構造は元の平滑な形状に回復できず、結果としてクレーズが発生する (IV)。水噴霧サイクルによって繰り返される膨張と収縮は、クレーズを内部に進展させる。また、光照射による硬化と水噴霧による温度変化由来のクレーズ進展は繰り返され、それに対応して周期的に線膨張係数が変化した。

「光照射+水噴霧サイクル」におけるクレーズ発生メカニズムは、陶器における貫入現象と非常に似ている。陶器は釉薬と素地の2成分からなるが、これら2成分の収縮率の違いによって貫入と呼ばれる細かいひび割れを生じる²³⁾。本研究においては、光劣化によって表面と内部とで硬さが異なる成分が存在し、水噴霧による温度変化によってこの異なる成分間で水噴霧による温度変化由来の収縮・膨張挙動が異なるため、クレーズを生じた。

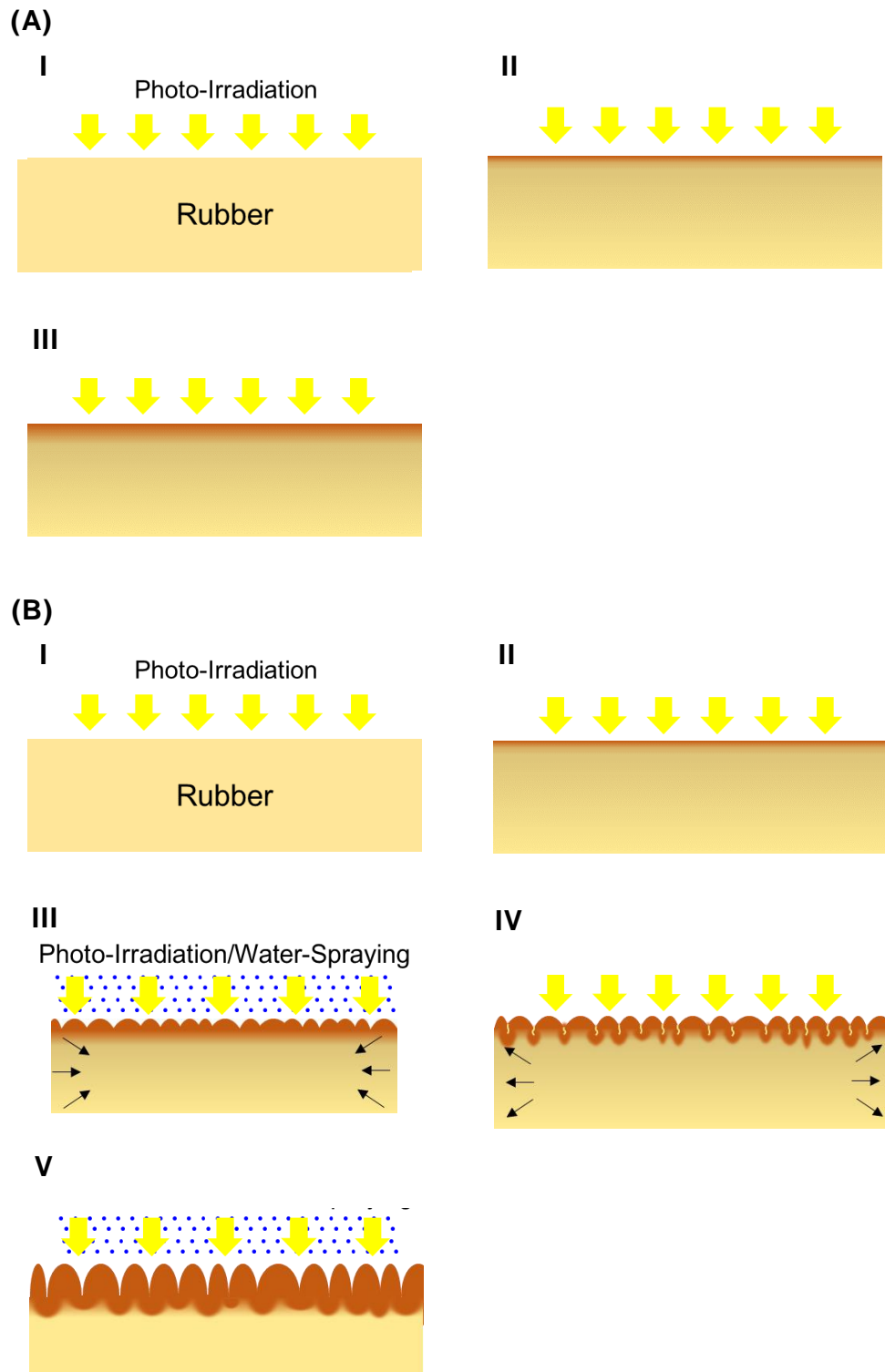


Figure 2-13. Composition of degradation under photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) conditions. Brown denotes the chemically degraded layer. Explanations for step I to V are included in the text.

2.5 第2章の要約

ゴム材料の屋外使用環境を想定して、促進耐候性試験時の水噴霧サイクルが SBR の天候劣化に与える影響について検討した。SBR の表面は、水噴霧の有無に関係なく、光照射によってブタジエン成分が減少し、硬度が増加した。一方、暴露面のクレーズは、「光照射+水噴霧サイクル」でのみ確認された。この原因は、水噴霧サイクルによって暴露表面の温度が上下するのに合わせて試料の寸法変化が起こることにあると考えられる。試料内部は、温度変化に合わせて伸縮できるのに対して、硬化した暴露面は伸縮できないため、クレーズが発生すると考えられる。以上の結果より、屋外暴露においては、雨がゴムの天候劣化を促進する因子となりうることが明らかとなった。

第2章の参考文献

- 1) S. W. Beavan.; D. Phillips.: Mechanistic studies on the photo-oxidation of commercial poly(butadiene), *Eur. Polym. J.*, 10 (1974) 593.
- 2) M. A. De Paoli.: The chemical effects of photo-oxidation on butadiene rubber, *Eur. Polym. J.*, 19 (1983) 761.
- 3) E. Fujimoto.; K. Nakamura.: The mechanism of photodegradation of 1,2-polybutadiene measured by FT-IR-ATR and DMA, *Koubunshi Ronbunshu*, 50 (1993) 571.
- 4) M. Piton.; A. Rivaton.: Photooxidation of polybutadiene at long wavelength ($\lambda > 300\text{nm}$), *Polym. Degrad. Stab.*, 53 (1996) 343.
- 5) S. Commereuc.; L. Gonon.; V. Verney.: Photoaging of polycytenamer influence of the initial microstructure, *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, 6 (2000) 75.
- 6) L. Gonon.; S. Commereuc.; V. Verney.: Styrene-isoprene-styrene photooxidation: FT-IR, calorimetric and viscoelastic study, *J. Polym. Anal. Charact.*, 6 (2000) 75.
- 7) Q. Zhao.; X. Li.; J. Gao.: Aging of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment, *Polym. Degrad. Stab.*, 92 (2007) 1841.
- 8) J. M. Buist.: *Aging and weathering of rubber*, W. Heffer and Son, England, (1956).
- 9) N. Mifune.; Y. Nagai.; K. Nishimoto.; S. Ishimaru.: Study on change of material properties and dynamic properties of styrene-butadiene rubber (SBR) vulcanizates by degradation, *Kobunshi Ronbunshu*, 48 (1991) 437.
- 10) S. Otomo.; Y. Nishimoto., F. Ohishi.; H. Nagata.; K. Ohkubo.; K. Mitsuhashi.: Photostabilization of EPDM sulfur vulcanizate with white filler, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 69 (1996) 841.

- 11) N. Mifune.; K. Nishimoto.; Y. Nagai.; K. Takemoto.: Study on surface crazing morphometry and accelerated degraded styrene-butadiene rubber (SBR) vulcanizates, *Kobunshi Ronbunshu*, 49 (1992) 51.
- 12) K. Nishimoto.; Y. Nagai.; T. Akiyama.; N. Mifune.: Surface crazing morphology and fractal of degraded styrene-butadiene rubber (SBR) vulcanizate, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 66 (1993) 545.
- 13) Y. Nishimoto.; H. Nagata.; Y. Nagai.; F. Ohishi.: Proposal of new analytical methods of weathering elastomers and application to outdoor-exposed styrene-butadiene rubber, *Kobunshi Ronbunshu*, 54 (1997) 119.
- 14) Y. Ito.; A. Yazawa.; K. Satoh.; H. Gu.; Y. Kutsuna.; Y. Yamamoto.: Study on environmental deterioration of rubber material for bridge bearings, *Doboku Gakkai Ronbunshu*, 794 (2005) 253.
- 15) N. Z. Noriman.; H. Ismail.: Effect of epoxidized natural rubber on thermal properties, fatigue life, and natural weathering test of styrene butadiene rubber/recycled acrylonitrile-butadiene rubber (SBR/NBRr) blends, *Appl. Polym. Sci*, 123 (2012) 779.
- 16) A. Kondoh.; K. Tanaka.; Y. Tachikawa.: Analysis on urban heat island by airborne multispectral scanner, *Chigaku Zasshi*, 106 (1997) 377.
- 17) K. Omasa.; N. Kondo.: Destruction of stratospheric ozone and its effects, *J. Illum. Eng. Inst. Jpn*, 87 (1993) 146.
- 18) <http://www.mlit.go.jp/hakusyo/mlit/hakusho/h20/data/html/js004090.html>
(2021年1月28日, 最終確認)
- 19) T. Iizuka.; Y. Ohtake.; K. Tanaka.: A effect of moisture on photo-degradation for polypropylene, *Zairyo*, 64 (2016) 812.

20) T. Matsuda.; F. Kurihara.: The effect of humidity on ultraviolet oxidation of plastic films, *Kobunshi Kagaku*, 22 (1965) 429.

21) K. S. Park.; T. W. Kim.; H. Y. Joeng.; S. N. Kim.: Consideration of the fractional force on the crack surface and its implications for durability of tires, *J. Mech. Sci. Technol*, 20 (2006) 2159.

22) A. Oek.; S. Oezuepek.; E. B. Becker.: Crack simulation in pneumatic tyres using the finite element method, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E*, 211 (2007) 157.

23) L. Yan.; H. Sun.; L. Li.; X. Feng.: The relationship between the use of Zijin clay and glaze crackles for Chinese celadon with black body, *Ceram. Int*, 46 (2020) 7025.

第3章

実用配合を想定したカーボンブラック配合スチレンブタジエンゴムの劣化に与える水噴霧の影響

3.1 緒言

多くのゴム製品には、補強材としてフィラーが多量に添加されていることが多く、カーボンブラック (CB) ^{1, 2)} やシリカ ^{3, 4)} がその代表として知られている。このうち、特に、CB は自身が光 (紫外線) を吸収するため、配合するだけでゴムに光劣化防止効果を付与する。また、CB の表面には、カルボキシル基、ラクトン基、フェノール性水酸基、カルボニル基等の酸素含有官能基が存在している ⁵⁻⁷⁾。そのため、疎水性である CB は、これら官能基によって水分を吸着し親水性を示すことがある ^{8, 9)}。岩瀬らは、CB 配合イソプレンゴムを用いて湿度 20 % 及び 80 % でオゾン暴露を行った結果、湿度 80 % 時で暴露した方が、ゴム内部まで劣化が進行することを明らかにしている ¹⁰⁾。つまり、CB をゴムに配合するという事は、耐候性試験におけるゴムの光劣化を防止する一方で、ゴムが有する耐水性の低下を招く可能性が懸念される。

ここで、第 2 章では、純ゴム配合 SBR の促進耐候性試験において、雨を想定した水噴霧サイクルを光照射と組み合わせた条件で暴露すると、暴露表面にクレーズを形成することが明らかとなった。このクレーズは、光照射のみでは確認できず、光照射 + 水噴霧サイクルの条件で暴露した場合にみられる特徴的な劣化現象であった。光照射 + 水噴霧サイクルの条件で暴露した試料は、水噴霧とその揮発によって暴露表面の温度が上下するのに合わせて寸法が変化する。本来であれば、エントロピー弾性を有する試料はこの変形に耐えることができるが、ブタジエン成分の消失した暴露面近傍は硬化するためこのような変形に耐えられない。このような暴露面と試料内部の伸縮性の違いからクレーズを生じたことが明らかとなった ¹¹⁾。このとき、ゴムの劣化挙動を把握するため、試料には成形及び加硫に最低限必要な添加剤のみを配合した純ゴム配合試料を用いたが、ゴム製品を想定した促進耐候性試験を行うためには CB 配合試料を用いることが望ましい。その場合、CB の光劣化防止効果を考慮すべきであり、純ゴム配合試料と比較して劣化しにくくなるため促進耐候性試験時間を長くする必要がある。また、ゴムが自動

車や建築材料に使用されていることを考慮すると、年単位での使用を想定した試験時間を設定すべきである。そこで、本章では、CB 配合 SBR を用いて、長期使用を想定した促進耐候性試験を行い、水噴霧サイクルが試料の天候劣化に及ぼす影響について考察した。

3.2 実験

3.2.1 試料

原料ゴムは、2.2.1 同様、乳化重合 SBR である日本ゼオン(株)製 Nipol®1500 を用いた。配合比は、JIS K 6383「合成ゴム-SBR-試験方法」に従い、Table 3-1 のように調製した。加硫系以外の試薬を 6 インチオープンロールにて 50 °C で混練し、未加硫ゴムを作製した。次に、(株)上島製作所製加硫度試験機 VR3110 により得られた加硫曲線から、最適加硫条件を 160 °C × 30 分とした。この最適加硫条件で厚み 1 mm になるようにプレス成形し、シート状試料を得た。

Table 3-1. Compounding formulation.

Ingredients	Amount / phr
SBR	100.00
Stearic acid	1.00
Zinc oxide	3.00
Carbon black (HAF * 1)	50.0
Sulfur	1.75
Accelerator (TBBS * 2)	1.00

*1 High Abrasion Furnace

*2 *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide

3.2.2 促進耐候性試験

促進耐候性試験の条件を Table 3-2 に示す。ブラックパネル温度 (BPT)、放射照度並びに水噴霧条件は第 2 章と同様であり、暴露時間のみが異なる。自動車用タイヤなど

に使用される CB 配合ゴムの使用年数を想定して、500 時間（1 年間使用）、1500 時間（3 年間使用）並びに 3000 時間（6 年間使用）とした^{12, 13}。

Table 3-2. Weathering test parameters for photo-irradiated and photo-irradiated/water-sprayed conditions performed in this study.

Condition		Photo-Irradiated	Photo-Irradiated/Water-Sprayed
Photo-Irradiation	Black panel temperature	63°C	63°C
	Irradiance (300 to 400nm)	180W・m ⁻²	180W・m ⁻²
Water spray	Cycle	—	102min Dry 18min Water spray
Total exposure time		500h, 1500h, 3000h	500h, 1500h, 3000h

3.2.3 測定

表面モルフォロジーは、日本電子(株)製走査電子顕微鏡 (SEM) JSM-5610LV にて観察倍率 1,000 倍、加速電圧 10 kV で観察した。次に、日本水道協会が規定する JWWA B120「水道用ソフトシール仕切弁一付属書 B：弁体ゴムの耐塩素性試験」の黒粉析出量評価方法に従い、Figure 3-1 に示すように市販の白色綿棒の先端でゴム表面の異なる 3 か所を 20 mm ずつ擦り取った。綿棒の先端に付着した黒粉は、キーエンス社製デジタルマイクロスコープ VHX-2000 を用いて観察した。

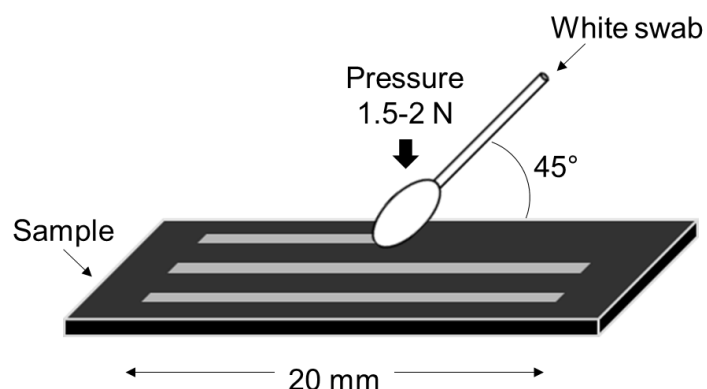


Figure 3-1. Assessment method for evaluation of the amount of released CB powder on the exposed sample surface.

暴露面の組成分析は、メトラー・トレド社製熱重量一示差走査熱量計 TGA/DSC1 を用いて行った。Table 3-3 に示す温度プログラムにて 1～2 段階目でゴム成分を分解し、5～6 段階目で CB 量を燃焼させ、残存した成分を灰分量として算出した。また、熱分解ガスクロマトグラフに (PyGC) により、暴露面に含まれるゴム成分の定性・定量分析を行った。GC はアジレントテクノロジー社製 7890A を用い、カラムは J&W 社製 DB-1 (長さ 60 m, 内径 0.32 mm, 膜厚 5 μm) を用いた。パイロライザーは、日本分析工業(株)製 JPS-700 を用い、熱分解条件は 590 °C×5 sec とした。得られたクロマトグラムにおけるブタジエンとスチレンの各成分のピーク高さの和を 100% とし、各成分のピーク高さの占める割合を組成比として求めた。

Table 3-3 Temperature program for TG analysis.

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

深さ方向への劣化評価を行うため、赤外分光分析 (FT-IR) による化学構造解析を行った。ゴム試料の裏面から暴露面に向かって垂直にカミソリ刃で切削することで断面を切り出し、測定に供した。測定にはサーモフィッシャーサイエンティフィック社製 FT-IR Nicolet iN10 を用い、測定方法は顕微全反射測定 (ATR) イメージング法とした。

ゴム表面の物性評価として、高分子計器(株)製マイクロゴム硬度計 (MD-1) F360A により暴露面近傍の硬度測定を行った。また、ゴムのバルク物性を評価するため、引張試験を実施した。試験片形状は JIS K 6251 規定のダンベル状 3 号形をとり、(株)島津製作所製精密万能試験機オートグラフ AG-Xplus 10kN を用いて、試験温度 23 °C、試験

速度 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ とした。ガラス転移温度 (T_g) は、メトラー・トレド社製示差走査熱量計 (DSC) 823^oにより窒素雰囲気のもと、 $-120 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲で測定した。さらに、トルエンを溶媒として平衡膨潤体積分率を求め、修正 Flory-Rehner の式¹⁴⁾により架橋密度を算出した。膨潤条件は $30 \text{ }^\circ\text{C} \times 72$ 時間とし、溶媒は 24 時間ごとに交換した。

3.3 結果と考察

3.3.1 暴露面の形態観察及び黒粉析出評価

水噴霧サイクルによる試料温度の変化が暴露面のクレーズ発生の原因であることが第 2 章において明らかとなった。本研究で用いた試料でも同様の温度変化が起こることから、水噴霧サイクルの有無により、暴露面の形状が変化することが予想された。そこで、SEM により暴露面の観察を行った結果を Figure 3-2 に示す。「光照射のみ」において、無配向のひび割れ (クレーズ) が生じている。暴露時間の経過に伴い、クレーズの幅が広がり、明瞭化していることがわかる (Figure 3-2 (A), (B))。また、暴露時間の最も長い 3000 時間暴露では、新たなクレーズが形成されていることが窺える (Figure 3-2 (C))。第 2 章において「光照射のみ」の条件で暴露した純ゴム配合 SBR では暴露時間に関わらず平滑な表面形状を保持していたのに対し、CB を配合することで「光照射のみ」の条件においてもクレーズを形成することが明らかになった。このことから、CB が光と酸素による光劣化に特徴的なクレーズの形成を誘発することが示唆される。また、500 時間暴露における水噴霧サイクルの有無で比較すると、「光照射のみ」と比べて「光照射+水噴霧サイクル」の方がクレーズは微細であることがわかる。「光照射+水噴霧サイクル」では、第 2 章で示した通り、水噴霧サイクルによって試料温度が上下するのに合わせて試料の寸法変化が起こるため、クレーズが微細化したものと考えられる。また、「光照射+水噴霧サイクル」における暴露時間の変化をみると、500 時間

暴露と比較して 1500 時間暴露ではクレーズが連結することでそのサイズが大きくなっていた。さらに、3000 時間暴露では、クレーズ以外の領域も荒れた表面であり、試料外観は目視でわかるほど光沢度が低下していた。また、1500 時間暴露以降において「光照射のみ」の方が「光照射+水噴霧サイクル」よりもクレーズの幅が広いことから、光劣化によるクレーズよりも水噴霧サイクルによる試料の膨張・収縮を起因とするクレーズの方が優先的に表面形状に影響を与えるものと考えられる。第 2 章で示した純ゴム配合 SBR の場合、水噴霧サイクルによるクレーズの形成過程を経時的に追うことができた。一方、CB 配合 SBR では長期暴露が可能となったことで、光照射のみによるクレーズ形状を確認できただけでなく、光照射に起因するクレーズと水噴霧サイクルに起因するクレーズの形状を比較することができた。

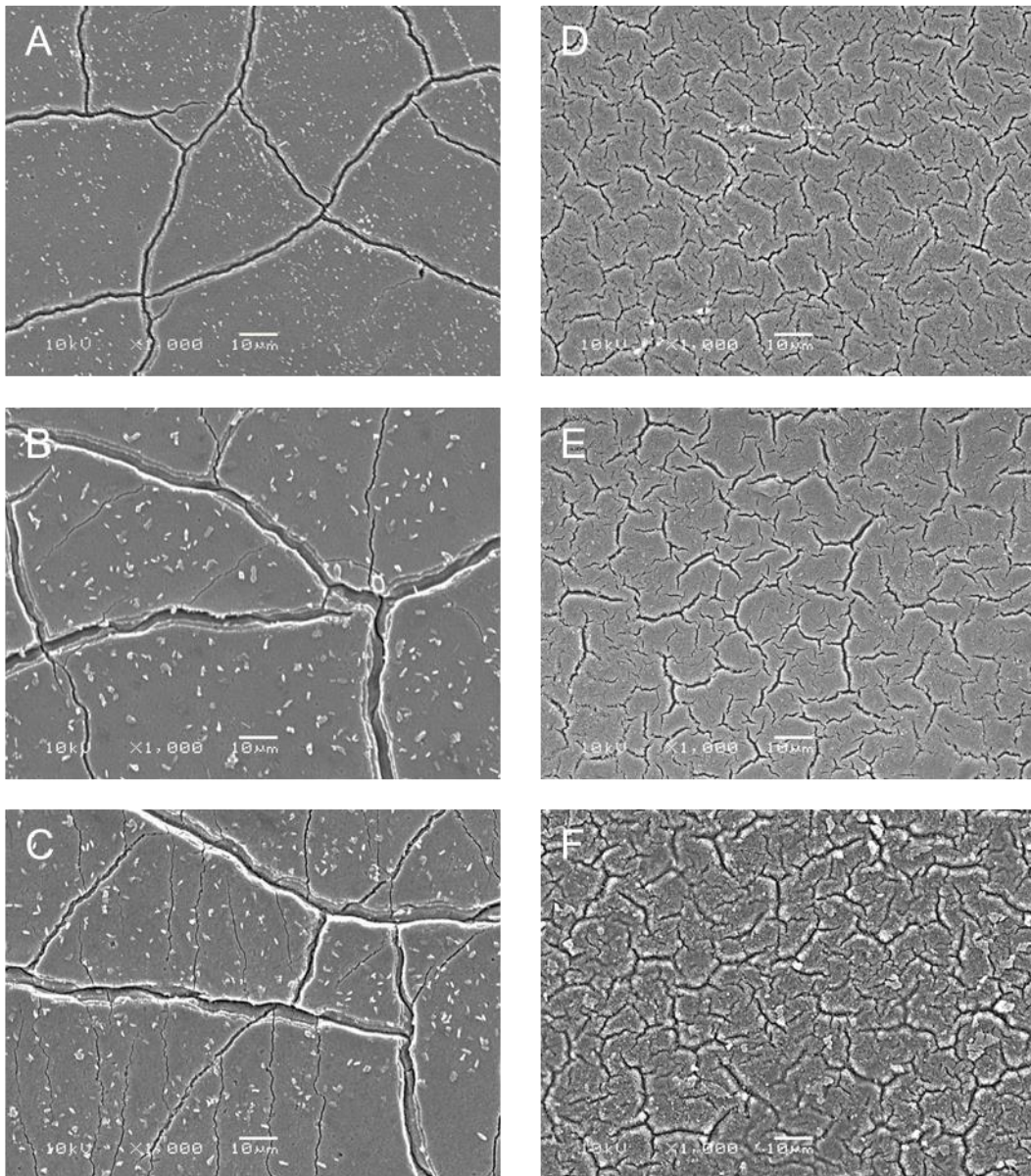


Figure 3-2. Comparison of SEM images for the photo-irradiated (left) and photo-irradiated/water-sprayed surfaces (right). The exposure times were varied from 500 h (A, D), 1500 h (B, E), and 3000 h (C, F).

ゴムは耐水性に優れているが、水分子の存在が他の劣化因子と相乗的にゴムを劣化させ、その結果、ゴム表面には黒粉を発生することが知られている^{10,15,16)}。黒粉現象は、CB配合ゴムに特徴的な劣化現象であり、純ゴム配合や白色フィラー配合では生じない。そこで、本章で促進劣化試験を行ったゴム表面についても、黒粉析出評価を行った。暴露面を白色綿棒でこすった後の先端をマイクロスコープで観察した結果を、Figure 3-3に示す。水噴霧サイクルの有無に関わらず、1500時間暴露までは黒粉の析出はほとんどみられなかった。しかし、3000時間暴露において「光照射のみ」ではわずかであった黒粉の析出が、「光照射+水噴霧サイクル」では顕著である。これは、水噴霧サイクルによって暴露面が脆弱化し、わずかな力で削り取られたと考えられる。そこで、水噴霧サイクルの有無による違いから暴露面の形状及び強度に差が確認された3000時間暴露後の試料を用いて、以降の劣化評価を行うこととした。

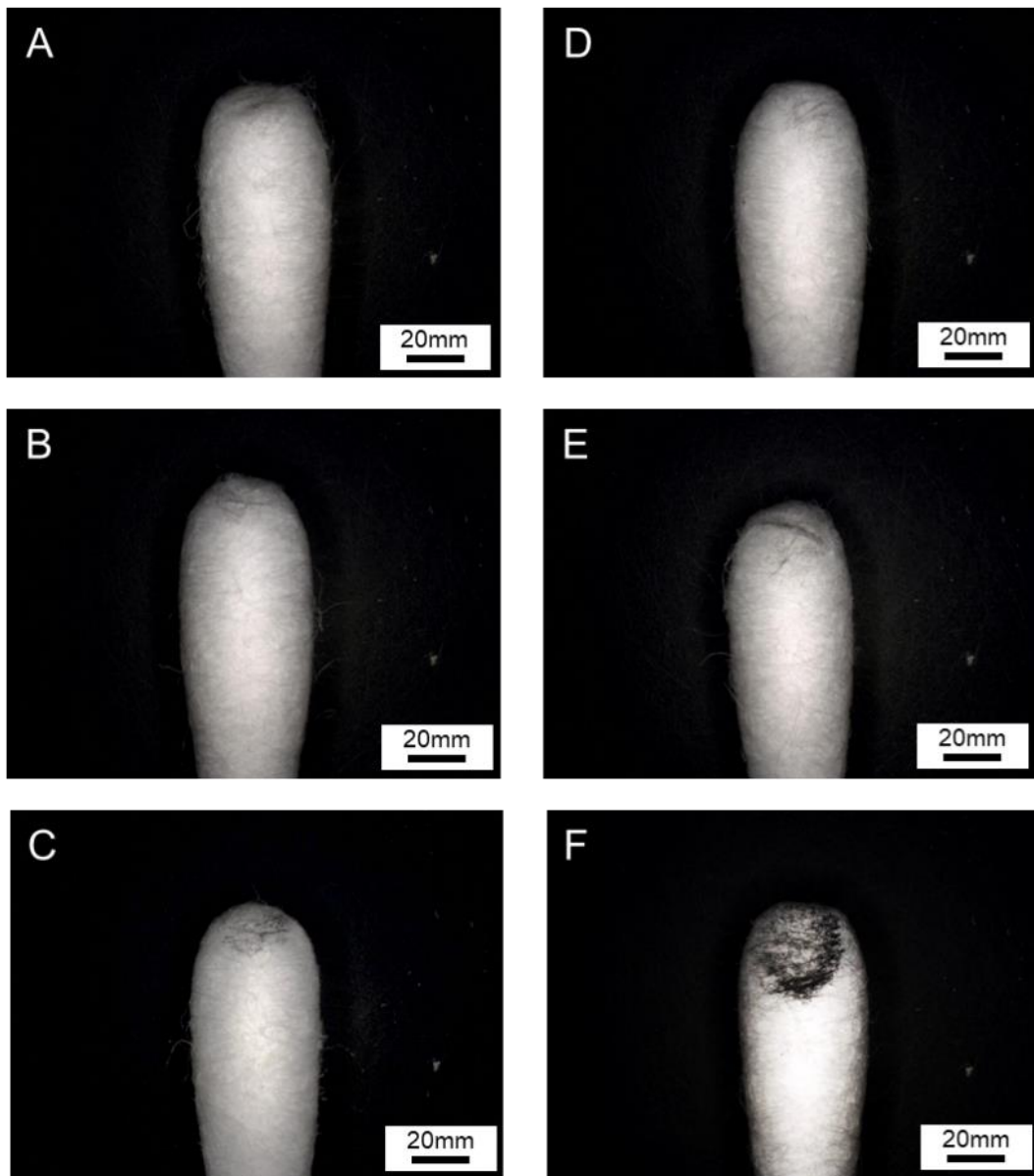


Figure 3-3. Comparison of microscope images of white swabs after rubbing test for the photo-irradiated (left) and photo-irradiated/water-sprayed (right). The exposure times were varied from 500 h (A, D), 1500 h (B, E), and 3000 h (C, F).

3.3.2 劣化層の組成分析

析出した黒粉の成分を確認するため、暴露面近傍から試料を削り取り、TGによる組成分析を行った。Table 3-4に、3000時間暴露後の試料のゴム量、CB量並びに灰分量を示す。比較として併記した未暴露試料のゴム量は65.4%、CB量は32.2%、灰分量

は 2.3 %であった。「光照射のみ」では、ゴム量が 64.0 %に減少しており、これは低分子量化によって一部のゴム成分が揮発したためであると考えられる。また、光照射によって劣化するゴム、特にブタジエン成分もゴム量として算出されるため、実際には構造が変化したブタジエン成分や劣化の影響を受けにくいスチレン成分が試料表面に残存し、見かけ上、ゴム量の減少がわずかであった可能性も考えられる。一方、「光照射+水噴霧サイクル」では、ゴム量が 55.4 %に減少し、CB 量及び灰分量はそれぞれ 41.5 %及び 3.1 %に増加している。黒粉析出評価 (Figure 3-3) において黒粉の析出が確認されたことを考えると、ゴム中で 100 nm~数 μm の凝集構造を形成する CB や平均粒子径 750 nm の酸化亜鉛と比較して、光劣化によって低分子量化したゴム成分は水噴霧の影響を大きく受けるため、優先的に洗い流されたものと推察される。以上のことから、「光照射+水噴霧サイクル」では、暴露面近傍のゴム自体が分解されることで水噴霧によって劣化したゴム成分が洗い流され、CB 含有量が多い劣化層を形成し、黒粉が析出したものと考えられる。

Table 3-4 Composition of fraction percentages of rubber, CB and ash estimated from TG analysis for pristine, photo-irradiated, and photo-irradiated/water-sprayed samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

Sample	Rubber / %	CB / %	Ash / %
Pristine	65.4	32.2	2.3
Photo-Irradiated	64.0	32.3	3.8
Photo-Irradiated /Water-Sprayed	55.4	41.5	3.1

TG 測定の結果から暴露面のゴム組成が変化していることが予想されたため、暴露面近傍のゴム成分を PyGC により分析した (Table 3-5)。「光照射のみ」におけるブタジエン成分の減少率は 2 %ほどであるのに対し、「光照射+水噴霧サイクル」では約 70 %であった。SBR の光による酸化劣化は、不飽和結合を有するブタジエン成分で優先的

に起こることが知られており、今回も定説通りの結果を示している¹⁷⁾。「光照射のみ」と比較して「光照射+水噴霧サイクル」の方が、ブタジエン成分の減少が著しいことは明らかであるが、「光照射+水噴霧サイクル」においては表面層が硬化していたためカミソリでサンプリングすることが容易であった一方で、「光照射のみ」では、ゴム弾性を保持していたためサンプリングの際に劣化していない内部のゴム領域も採取されている可能性がある。つまり、劣化が表面から内部に進行し、深さ依存性がある場合、PyGCによって組成変化を評価することは最適な手法ではないと考えられる。

Table 3-5 Composition of the ratios of styrene and butadiene contents estimated from PyGC analysis for pristine, photo-irradiated, and photo-irradiated/water-sprayed samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

Sample	Butadiene / %	Styrene / %
Pristine	76.1	23.9
Photo-Irradiated	74.0	26.0
Photo-Irradiated/Water-Sprayed	23.6	76.4

3.3.3 劣化の深さ依存性評価

FT-IR は劣化によって消失もしくは生成する化学構造を確認するために非常に有効な分析手法であり、試料の断面を切り出して暴露面から深さ方向に化学構造を追うことで、劣化の深さ依存性を定量的に評価することが可能である。今回は、劣化の分布を可視化することが可能な ATR イメージング法を採用し、暴露面から深さ方向への構造解析を行うことで劣化評価を行った。Figure 3-4 には、「光照射のみ」と「光照射+水噴霧サイクル」の暴露条件で促進耐候性試験を行った試料を 3 つの領域（暴露面近傍・中間部・深部）に分類した際のそれぞれ代表的な IR スペクトルを示している。今回の測定では、劣化によって消失するブタジエン由来の 962 cm^{-1} のピークに着目した。このピークは、暴露面近傍においては水噴霧サイクルの有無に関わらず完全に消失している

ことがわかる。ところが、中間部においては両暴露条件でピーク強度が異なり、「光照射のみ」よりも「光照射+水噴霧サイクル」の方が小さいことが明らかである。さらに深い領域である深部では、再び両暴露条件に違いは見られず、ピーク強度が大きい。つまり、深部ではブタジエン成分が存在していることを意味している。このブタジエン由来のピークと劣化の影響を受けにくいとされるスチレン由来の 694 cm^{-1} のピークから、Formula 3-1 による劣化度を算出し、グラデーション図を作成した。「光照射のみ」では、ブタジエン成分の消失は暴露面近傍 $250\text{ }\mu\text{m}$ にとどまっているが、「光照射+水噴霧サイクル」では、中心部の深さ $450\text{ }\mu\text{m}$ にまで到達している。つまり、水噴霧サイクルによりブタジエン成分が洗い流され、光劣化が暴露面だけでなく内部にまで進行していることを意味している。また、PyGC ではゴムの組成変化について水噴霧サイクルの有無による違いが認められなかったが、FT-IR によって深さ方向に化学構造を追うことでその違いを定量的に評価可能であることも示された。

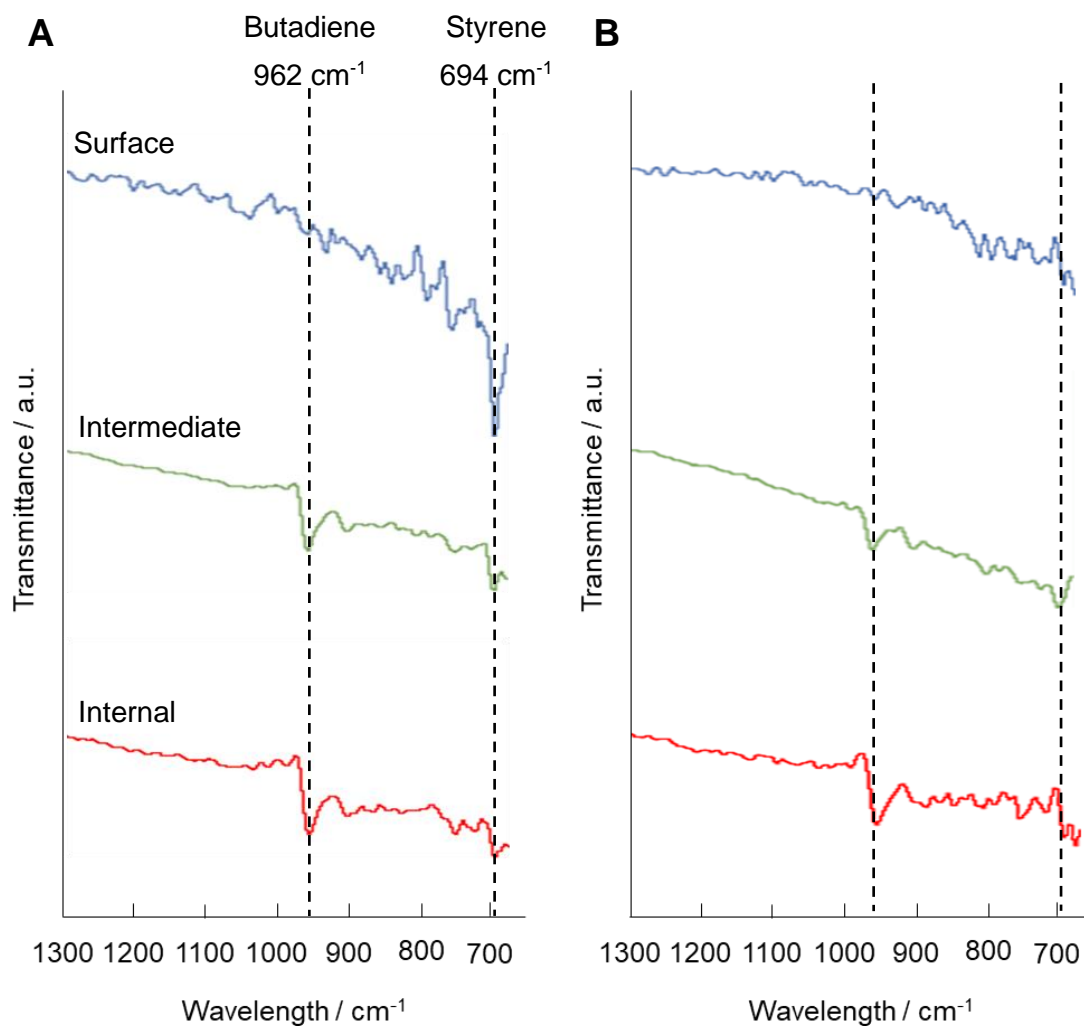


Figure 3-4. Comparison of ATR-FTIR spectra measured for surface (blue), intermediate (green) and internal regions (red) of photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

$$\text{Degradation degree} = \frac{\text{Peak intensity for C=C (962cm}^{-1}\text{)}}{\text{Peak intensity for Phenyl (694cm}^{-1}\text{)}}$$

Formula 3-1. Calculation formula for degradation degree.

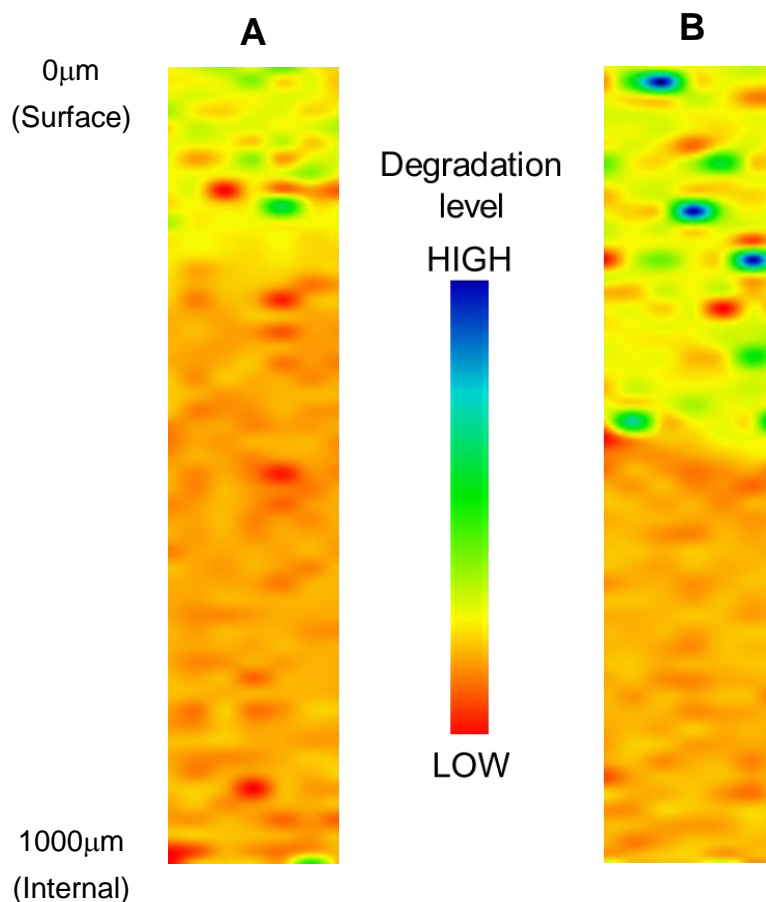


Figure 3-5. ATR-FTIR imaging analysis for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

3.3.4 硬度測定による暴露面の物性評価

「光照射＋水噴霧サイクル」においてブタジエン成分の減少が著しかったことから、水噴霧サイクルの有無によって暴露面の硬さにも違いがあることが予想された。そこで、MD-1により暴露面近傍の硬度測定を行い、その結果を Table 3-6 に示した。水噴霧サイクルの有無に関わらず、促進耐候性試験後のゴムは未処理と比較して硬化しているが、「光照射のみ」よりも「光照射＋水噴霧サイクル」の方が硬化は著しい。測定に使用した MD-1 の押針深さが 500 μm であり、Figure 3-5 に示した FI-IR の結果と合わせて考えると、「光照射＋水噴霧サイクル」ではブタジエン成分が消失した劣化のみを評価

できたのに対し、「光照射のみ」ではブタジエン成分が残存している領域の硬さの影響を受けたものと考えられる。

Table 3-6 Surface hardness evaluated from MD-1 for pristine, photo-irradiated, and photo-irradiated/water-sprayed samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

Sample	Hardness
Pristine	69.1
Photo-Irradiated	79.7
Photo-Irradiated /Water-Sprayed	84.4

3.3.5 バルク物性評価

これまで示した水噴霧サイクルの有無による劣化挙動の違いは、ゴム製品の重要な指標となる機械的特性にも大きく影響するものと考えられる。そこで引張試験を実施し、得られた応力／ひずみ曲線を Figure 3-6 に示した。未暴露試料では、曲線の傾きが 2 段階で変化していることがわかる。1 段階目はエントロピー弾性に由来する弾性変形領域であり、2 段階目は塑性変形領域である。また、「光照射のみ」の曲線においても未処理同様、2 段階の傾き変化が存在している。これは、促進耐候性試験後においてもブタジエン成分の消失は表面近傍にとどまっているためであり、試料がエントロピー弾性を保持していることを意味している。一方、「光照射＋水噴霧サイクル」では直線的な傾きであり、この傾きは未処理及び「光照射のみ」の曲線における 2 段階目の傾きと類似している。「光照射＋水噴霧サイクル」では、試料中心部までブタジエン成分が消失していたことから硬い成分であるスチレン成分が相対的に多く存在しているため、エントロピー弾性に由来する領域の傾きが消失したものと考えられる。さらに、得られた曲線の初期の傾きから算出した弾性率、破断時の応力及び伸びを Table 3-7 にまとめた。未

暴露と比較して「光照射のみ」では、弾性率が上昇しており、これは促進耐候性試験によって暴露面が硬化したことに起因する。「光照射+水噴霧サイクル」では、弾性率の上昇傾向が「光照射のみ」よりも大きく、「光照射のみ」よりも硬化が著しかったためである。また、「光照射のみ」における破断強度は 24.8 MPa とわずかな低下であったが、「光照射+水噴霧サイクル」では 78 %も低下し、6.39 MPa であった。弾性率の結果を踏まえると、硬化によって破断応力も上昇すると考えられるが、微細なひび割れや CB 成分の割合が多い黒粉成分が暴露面に生じたため、わずかな荷重で破断に至ったものと考えられる。破断伸びについては、「光照射のみ」でも未処理と比較して 40 %程度低下しているが、「光照射+水噴霧サイクル」では、その倍以上にもなる 85 %も低下していた。伸びの変化に大きく寄与するのは柔らかいゴム成分であるブタジエン成分であり、「光照射+水噴霧サイクル」では、このブタジエン成分が内部まで消失していたため、著しい伸びの低下を招いたと考えられる。この結果は、エントロピー弾性による曲線の傾きが消失していたこととも一致する。

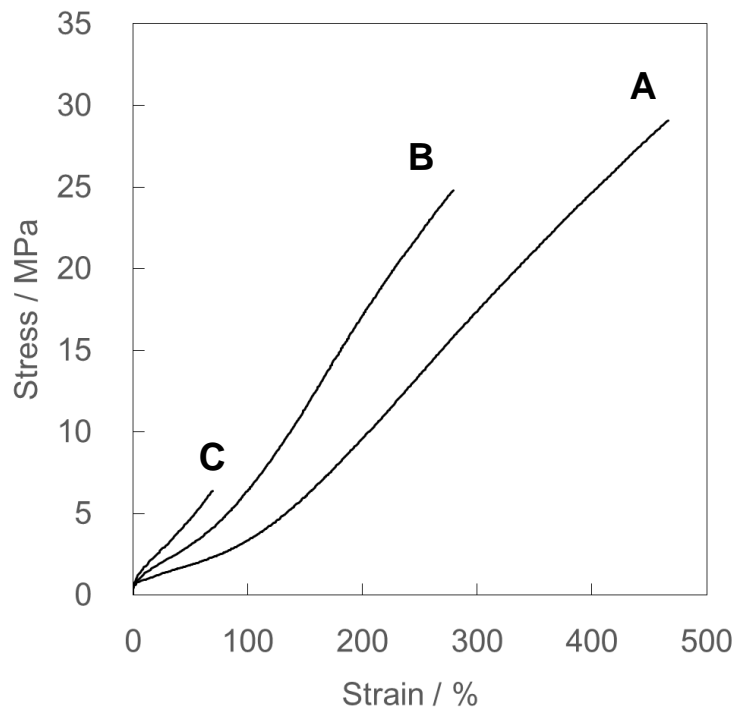


Figure 3-6. Stress-strain curves for pristine (A), photo-irradiated (B), and photo-irradiated/water-sprayed (C) samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

Table 3-7 Tensile modulus evaluated from the initial slope, breaking strength and breaking elongation from the stress-strain curves depicted in Figure 3-6.

Sample	Tensile modulus / MPa	Breaking strength / MPa	Breaking elongation / %
Pristine	3.13	29.1	470
Photo-Irradiated	9.46	24.8	280
Photo-Irradiated /Water-Sprayed	11.57	6.4	70

水噴霧サイクルの有無による機械物性の違いが確認されたことから、架橋密度も変化することが予想された。そこで膨潤法により架橋密度を測定し、Table 3-8 に結果を示す。「光照射のみ」では、架橋密度の上昇がわずかであり、これは劣化が暴露面近傍にとどまっているためである。一方、「光照射+水噴霧サイクル」では、さらには中心部

にまで到達したブタジエン成分の消失と関連した急激な架橋密度の上昇が認められ、再架橋反応による高分子量化の進行を示唆している。

Table 3-8 Crosslinking density for pristine, photo-irradiated, and photo-irradiated/water-sprayed samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h.

Sample	Crosslinking density / $\times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$
Pristine	2.64
Photo-Irradiated	3.83
Photo-Irradiated /Water-Sprayed	10.9

酸化劣化によるゴム分子鎖の切断・再結合や架橋点の切断・再架橋は分子運動性にも影響を及ぼすため、結果としてガラス転移温度も変化することが知られている^{18,19)}。そこで、DSCにより T_g を測定し、Figure 3-7 に示した。「光照射のみ」における T_g は、 $-47.76 \text{ }^\circ\text{C}$ と未暴露試料 ($T_g = -48.5 \text{ }^\circ\text{C}$) とほとんど変化していなかったのに対し、「光照射+水噴霧サイクル」では $-40.7 \text{ }^\circ\text{C}$ と約 $8 \text{ }^\circ\text{C}$ も上昇していた。このことは、Table 3-5 に示した硬さ変化や Table 3-7 に示した架橋密度の変化と関連しており、硬化によって分子運動性が拘束されたため T_g が低下したものと考えられる。一方、Figure 3-7 における T_g ジャンプ（基線の差）に着目すると、「光照射のみ」ではわずかな低下であるのに対し、「光照射+水噴霧サイクル」では著しく低下し、ほぼ直線であった。FT-IR の結果劣化が暴露面近傍にとどまった「光照射のみ」では基線ジャンプの変化に与える影響は極めて小さく、「光照射+水噴霧サイクル」では中心部までブタジエン成分が消失しているため基線ジャンプにも大きく影響したものと考えられる。

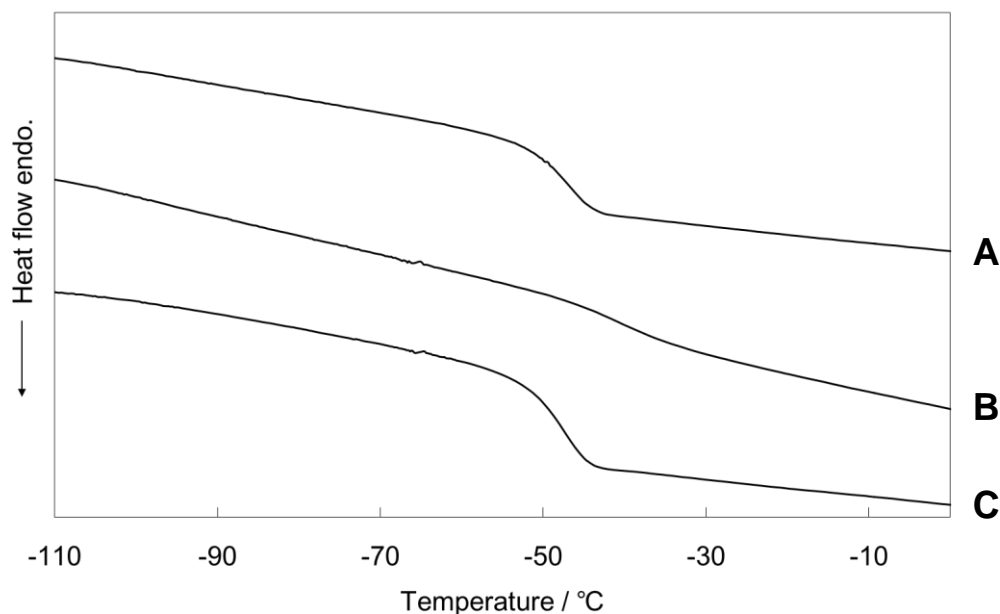


Figure 3-7. DSC curves for photo-irradiated (A) and photo-irradiated/water-sprayed (B) samples. The total exposure time for both weathering tests was 3000 h. For comparison, data for pristine (C) was also included.

3.4 第3章の要約

促進耐候性試験時に雨を想定した水噴霧が CB 配合 SBR の劣化に与える影響について検討した。CB の有する光劣化防止効果により、実使用で 6 年分に相当する長時間の促進耐候性試験が可能となり、ブタジエン成分が洗い流される現象を確認することができた。これは「光照射のみ」では生じない現象であり、光照射に水噴霧サイクルを組み込んだ条件で促進耐候性試験を行った場合に見られる特徴的な挙動である。この現象によって「光照射+水噴霧サイクル」では、水分吸着性を有する CB が露出することで内部にまで水が拡散し、劣化が進行することが示された。これらは、硬度や架橋密度の著しい増大を招き、破断応力や破断伸びの著しい低下へとつながった。以上の結果は、第 2 章で示した純ゴム配合 SBR では確認できない劣化挙動であり、CB 配合 SBR の劣化の特徴といえる。その結果、水噴霧サイクルにより暴露面のクレーズは細かくなり、相対的に CB 量の多い脆弱化した劣化層を形成することで黒粉が析出した。劣化が促進さ

れるのはブタジエン成分であり，これ伴って硬化劣化を示した．また，水分吸着性を有する CB が露出することで，暴露面から内部にまで水が拡散し，ブタジエン成分が消失したことが FT-IR より示唆された．このような水噴霧サイクルによる劣化の進行は，破断応力や破断伸びの著しい低下を招いた．以上の結果より，光劣化防止効果を有する CB を配合した SBR においても，雨を想定した水噴霧がゴムの天候劣化を促進させる因子となることが明らかとなった．

第 3 章の参考文献

- 1) Xu Li.; Ziran Li.; Yuanming Xia.: Test and calculation of the carbon black reinforcement effect on the hyper-elastic properties of tire rubbers, *Rubber. Chem. Technol.*, 88 (2015) 98.
- 2) Irene S. Yurovska.; Michael D. Morris.; Theo Al.: Carbon black for racing and motorcycle tire treads. performance model development, *Rubber. Chem. Technol.*, 84 (2011) 493.
- 3) S.Maghami.; W. K. Dierkes.; J. W. M. Noordermeer.: Functionalized SBRs in silica-reinforced tire tread compounds: evidence for interactions between silica and zinc oxide, *Rubber. Chem. Technol.*, 89 (2016) 559.
- 4) J. Jin.; J. W. M. Noordermeer.; W. K. Dierkes.; A. Blume.: The origin of marching modulus of silica-filled tire tread compounds, *Rubber. Chem. Technol.*, 93 (2019) 378.
- 5) Jules V. Hallum.; Harry V. Drushel.: The organic nature of carbon black surfaces, *Rubber. Chem. Technol.*, 31 (1958) 941.
- 6) C. W. Sweitzer.; K. A. Burgess.; F. Lyon.: The chemistry of carbon black in rubber reinforcement, *Rubber. Chem. Technol.*, 34 (1961) 709.
- 7) D. S. Villars.: Studies on carbon black. II. Grignard analysis, *J. Am. Chem. Soc.*, 70 (1948) 3655.
- 8) 水鳥正路, 河添邦太朗, 福田義民 : カーボンブラックによる水分の吸着, *工業化学雑誌*, 9 (1963) 1271.
- 9) 山田準吉, 鈴木祝寿, 近藤博 : カーボンブラックの表面官能基の研究, *炭素*, 44 (1966) 20.
- 10) 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 2016 年年次大会要旨集 (2016)
pp.17.

11) M. Kano.; Y. Ohtake.; T. Yamanobe.; H. Uehara.: Effect of water spray on degradation of styrene-butadiene-rubber during accelerated weathering tests, Polym. Degrad. Stab., 182 (2020).

(<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109379>)

12) JIS D 0205-1987 “Test Method of Weatherability for Automotive Parts”

13) CIE 85-1989 “Solar Spectral Irradiance (1st Edition)”

14) ゴム試験法 (新版), 日本ゴム協会編, 丸善出版, 東京 (1980) pp.211.

15) H. Kikkawa.; T. Nakamura.; K. Hyakutake.; T. Kobayashi.; S. Ueda.; R. Miyagawa.; Y. Ohtake.: The degradation mechanism of EPDM packing by chlorine in city water (II), Nippon Gomu Kyokaishi, 76 (2003) 9

16) M. Yamada.; Y. Sugioka.; H. Shin.; R. Amano.; Y. Ohtake.: Dissolution behavior in tap water of antioxidant contained in EPDM and evaluation of the rubber degradation, Nippon Gomu Kyokaishi, 81 (2008) 44.

17) 秋葉光雄, 林茂吉: ゴム・エラストマーの劣化と寿命予測, ラバーダイジェスト社, 東京 (2001) 64.

18) Y. Mitsuhashi.; J. Hatakeyama.; Y. Ohtake.; M. Furukawa.: The degradation mechanism of NBR invaded by chlorine in tap water, Nippon Gomu Kyokaishi, 77 (2004) 301.

19) Y. Mitsuhashi.; J. Hatakeyama.; Y. Ohtake.; M. Furukawa.: The degradation mechanism NBR invaded by high concentration chlorine water, Nippon Gomu Kyokaishi, 78 (2005) 98.

第 4 章

スチレンブタジエンゴムの耐候性に与えるひずみ印加の影響

4.1 緒言

ゴム・プラスチックなどの高分子材料は、屋外の過酷な環境に曝され、経年劣化を引き起こすが、多くの場合、光照射、オゾン暴露、水分など、複数の因子が関係していることが知られている¹⁻³⁾。一方、製品開発や設計における劣化評価は、劣化因子ごとに独立の評価がされる^{4,5)}。これに対して、スチレンブタジエンゴム（SBR）を対象試料として実験室光源を用いた促進耐候性試験を行い、天候劣化の因子の一つである光に加えて雨を想定した水噴霧を行うサイクルを組み込むことで、光照射のみの暴露とは劣化挙動が異なることを前章までで見出した。このことは、屋外使用を想定したゴムの天候劣化挙動を把握するためには、複数の劣化因子の相乗効果を考慮する必要があることを意味している。

ここで、第2章において、水噴霧サイクルを組み込んだ条件下で促進耐候性試験を行った試料の表面にクレーズが発生することを報告している⁶⁾。また、第3章において、サイクル水噴霧の有無によりクレーズ形状が異なることを示した。これらのクレーズが、水噴霧サイクルの温度変化によるゴムの膨張・収縮運動、つまりはひずみ変化に起因して発現することが明らかとなっている。このことは、ゴムの天候劣化メカニズムにおいて、ひずみ印加も重要な因子となり得ることを意味している。

ゴム材料は、分子鎖間に形成された架橋構造に起因してエン트로ピー弾性を示す点に材料としての有用性がある。したがって、タイヤやゴムホースなど内部に空気や水が充填されて常にひずみが付与された状態で使用されることが多い。しかしながら、ISOやJISに規定される加硫ゴムに対する耐候性評価方法においては、放射照度や温度、水噴霧サイクルなどの照射条件が詳細に規定されている一方で、試験用サンプルの取り付け条件は「試験は、試験片にひずみを与えない状態で実施する。ただし、ひずみを与えて試験する場合には、JIS K 6259による。」と記載されており、原則、無ひずみで試験されることが多い。耐候性に関するこれまでの報告においても、無ひずみで評価されてい

る⁷⁻⁹⁾。これまで示されたように、ひずみの影響によってゴム材料の天候劣化が促進されることを考えると、これまでのゴムの耐候性試験は必ずしも実使用を反映しているとは言えないことになる。

そこで、本章では、実使用環境を想定し、様々なひずみを印加したゴム試料に対して促進耐候性試験を行い、形態変化や物性変化を比較した。また、促進耐候性試験を行った後に、ひずみを印加した試料についても検討を行った。これら得られた結果から、ゴム試料の天候劣化メカニズムに与えるひずみ印加の効果を考察した。

4.2 実験

4.2.1 試料

試料は、第3章の3.2.1節で作製した試料と同一配合とした (Table 4-1)。作製した厚さ1 mmの加硫ゴムシートから、JIS K 6251「加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—引張特性の求め方」に規定されたダンベル状3号形を用いて、引張試験用試料を抜き出した。一方、その他の観察・評価には、10 mm×150 mmに打抜いた短冊状試験片を用いた。

Table 4-1 Compounding formulation.

Ingredients	Amount / phr
SBR	100.00
Stearic acid	1.00
Zinc oxide	3.00
Carbon black (HAF ^{*1})	50.0
Sulfur	1.75
Accelerator (TBBS ^{*2})	1.00

^{*1} High Abrasion Furnace

^{*2} *N*-(*tert*-Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide

4.2.2 ひずみ印加

ゴムが弾性挙動を示す有効なひずみ範囲は100%程度までであり、100%応力は架橋

ゴムの弾性率の尺度として用いられている^{10,11)}。そのため、ゴムの主たる用途であるタイヤの性能評価において検討されるひずみは、最大でも100%となっている¹²⁻¹⁴⁾。そこで、本研究で試料に印加するひずみは、20%、40%及び80%とした。ダンベル状3号形及び短冊状試験片に打ち抜き加工を行った試料に対し、オゾン暴露試験に用いられる伸長治具を用いて上記のひずみを印加した状態で次の促進耐候性試験に供した。

4.2.3 促進耐候性試験

促進耐候性試験には、これまで同様、スガ試験機(株)製スーパーキセノンランプ式耐候性試験機 X2D-75 を用いた。第3章までの結果を考慮し、暴露条件は光照射に一定時間の水噴霧を組み込んだサイクルとすることで屋外を想定した。ブラックパネル温度63℃、放射照度180 W/m² (波長範囲300~400 nm) とした。フィルタの組み合わせは、インナーフィルタに石英、アウターフィルタにデイライトフィルタ#295 を使用することで295 nm以下の短波長を除去した。サイクル条件は、光照射102分後に光照射と水噴霧を組み合わせる18分間暴露する120分を1サイクルとした。各暴露時間(150時間、300時間及び500時間)に到達するまでこのサイクルを繰り返した。

また、ひずみをかけず(0%)に促進耐候性試験を行った試料に対して、暴露後にひずみを20%、40%及び80%印加した試料も準備した。

4.2.4 測定

促進耐候性試験後の試料暴露面の形態観察は、日本電子(株)製走査電子顕微鏡(SEM) JSM-IT500HR/LA を用いて、観察倍率1,000倍、加速電圧10 kVで行った。このとき、伸長治具に試料を固定したままSEM試料台に載せることで、ひずみ印加状態での観察を行った。得られたSEM像から画像処理ソフトウェアImage-Jを用いて高速フーリエ変換(fast Fourier transform, FFT)を行い、得られたFFT像からプロファイルを

切り出し、亀裂周期を解析した。また、ひずみ 0 %で促進耐候性試験を行った試料を用いて、ひずみを 20 %、40 %及び 80 %印加した試料についても、同様の方法で試料暴露面の形態観察を行った。さらに、ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った試料及び促進耐候性試験を行ってからひずみを印加した試料の両方について、ひずみ解放後に試料断面を切り出し、SEM 観察を行った。

次に、促進耐候性試験時に印加したひずみが物性に与える影響を評価するため、(株)島津製作所製精密万能試験機オートグラフ AGS-X 1 kN を用いて、試験温度 23 °C、試験速度 500 mm・min⁻¹ で、促進耐候性試験後の試料に対して引張試験を行った。

セイコーインスツル(株)製走査プローブ顕微鏡 (SPM) E-Sweep を用いて、促進耐候性試験を行う前の未暴露試料の表面観察を行った。この際、試料に所定のひずみ (20 %、40 %及び 80 %) を印加した状態で SPM 試料台に接着剤で固定し、観察した。観察は、タッピングモードで 3 µm 四方をスキャンエリアとした。カンチレバーは、ばね定数 15 N・m⁻¹、先端半径 10 nm の SI-DF20 ((株)日立ハイテクサイエンス製) を用いた。

4.3 結果と考察

4.3.1 ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った試料の形態観察

Figure 4-1 に、ひずみを印加した状態で促進耐候性試験を行った試料について、印加ひずみを維持したまま観察した暴露面の SEM 像を示した。また、これら SEM 像から得られた FFT 像を各像の右上に示す。ひずみ 0 %においては、線状の亀裂を形成しているのがわかる。促進耐候性試験時間が長くなるにしたがい、この線状亀裂はより明瞭になっており、亀裂が深くなっていることをうかがわせる。これに対して、ひずみを 20 %印加した状態で促進耐候性試験を行った試料では、このような線状の亀裂に加えて、ひずみ印加方向 (横方向) に垂直方向 (縦方向) に広がったクレーズ状の亀裂が不均一に分布している。このクレーズ状亀裂の程度に関しては、促進耐候性試験時間への

依存性は認められなかった。印加ひずみ 40 %になると、クレーズ状の亀裂が縦方向に伝ばして形成された帯状亀裂が試料表面に一様に広がっていることがわかる。さらに、印加ひずみ 80 %では、幅数 10 μm にも及ぶ大きな巨視的亀裂が発生し、試料内部まで破壊が進んでいることがわかる。また、残存する帯状の亀裂の幅は、印加ひずみ 40 % に比べると狭くなっており、一部の帯状亀裂で巨視的破壊が起こることで、それ以外の帯状亀裂が収縮したと考えられる。

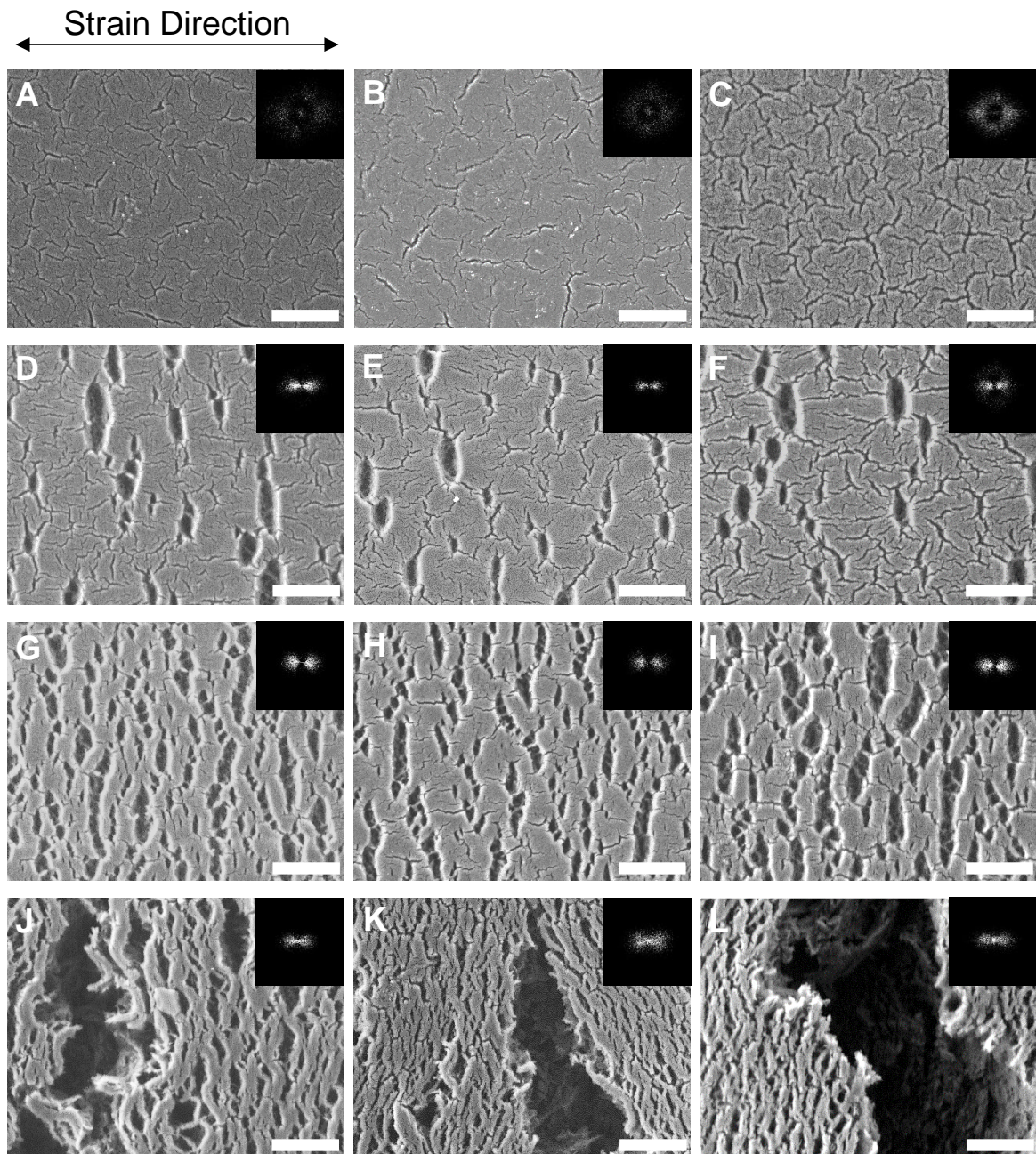


Figure 4-1. SEM images for exposed surfaces observed after accelerated weathering tests with no-strain and pre-strains. Pre-strains of 20 % (D, E and F), 40 % (G, H and I) and 80 % (J, K and L) were horizontally applied before accelerated weathering tests and maintained for these SEM observations. The exposure times were varied at 150 h (left), 300 h (center) and 500 h (right). For comparison, data for no strain (0 % strain) were also included in A, B and C. Scale bar, 10 μ m. Corresponding FFT image is attached in each inset figure (upper right of each image).

ここで、FFT 像を比較すると、ひずみを印加していない状態（印加ひずみ 0%）で促進耐候性試験を行った試料ではリング状の像が得られており、等方的に亀裂が広がっていることを示している。促進耐候性試験時間の経過に伴って、このリング像が明瞭化しており、これは SEM 像で線状亀裂が明瞭に観察されたことと一致している。これに対して、印加ひずみ 20%及び 40%では、印加したひずみ方向と垂直方向に広がったクレーズ状亀裂や帯状亀裂を反映して、横方向にスポット像が出現している。一方、印加ひずみ 80%になると、スポット像が不明瞭になっている。これは、ひずみ 80%を印加した状態での亀裂の主構造が内部まで侵食した巨視的亀裂に転移するためである。これら FFT 像について、横方向にプロファイルを切り出し、得られた曲線のピーク位置から算出した長周期を亀裂周期とし、Table 4-2 にまとめた。尚、印加ひずみ 80%では明瞭なピークが観察できなかった。印加ひずみ 0%では、促進耐候性試験時間にかかわらず、約 2 μm の値が得られている。これは線状亀裂の周期である。一方、印加ひずみ 20%の横方向のピークとして現れるのはクレーズ状亀裂の周期であり、促進耐候性試験によってばらつきがあるものの、16.4~19.9 μm であり、線状亀裂よりも周期が長いといえる。印加ひずみが 40%の場合は帯状亀裂の周期に対応しており、7.5~9.4 μm とクレーズ状亀裂よりも小さい。これは、クレーズ状亀裂が縦方向に伝ばすることで、より多くの亀裂が発生し、亀裂領域が大きくなるため、亀裂周期が狭まったものと考えられる。以上の結果から、試料表面に形成される亀裂形状は、促進耐候性試験時間よりも、印加ひずみの効果が支配的であるといえる。

Table 4-2 Long period values calculated from the peak positions on the profiles extracted from FFT images depicted in Figure 4-1.

Exposure time / h	Original Strain 0 %	Pre-strain 20 %	Pre-strain 40 %	Pre-strain 80 %
150	1.7 μm	16.4 μm	7.5 μm	—*
300	1.8 μm	18.0 μm	8.4 μm	—*
500	2.3 μm	19.9 μm	9.4 μm	—*

*No clear peak was recognized by FFT profiles.

これら異なる形状の亀裂が、試料内部のどこまで浸食しているかを確かめるため、これら試料の断面 SEM 観察を行った (Figure 4-2)。尚、試料断面の切り出しは、ひずみを解放した状態で行った。また、SEM 観察においてもひずみは再印加していない。したがって、Figure 4-2 上側の試料表面の形態は、Figure 4-1 の形態からひずみを解放したものに相当する。まず、印加ひずみ 0%においては、促進耐候性試験時間にかかわらず、試料断面に亀裂は認められない。このことは、Figure 4-1 で観察された線状亀裂は暴露面近傍にとどまっていることを意味している。一方、クレーズ状亀裂が観察された印加ひずみ 20%においては、促進耐候性試験 300 時間及び 500 時間の場合、深さ数 μm の明瞭な亀裂が観察された。これに対して、150 時間では明瞭な亀裂は観察されていないが、上側の試料表面には波状の凹凸が観察されている。ここで、促進耐候性試験前のひずみ 0%の試料長を基準とし、ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った試料のひずみ解放後の試料長から、試料の残留ひずみを算出した値を Table 4-3 に示す。印加ひずみ 20%における残留ひずみは、促進耐候性試験 150 時間の場合 1.1%であるのに対し、300 時間で 6.5%、500 時間で 5.9%と残留ひずみの増加が確認された。つまり、促進耐候性試験 150 時間の場合、印加したひずみを解放すると促進耐候性試験前のひずみ 0%の試料長まで戻りやすく、Figure 4-1 で観察されていたクレーズ状亀裂がひずみ解放によって閉じてしまい、Figure 4-2 では明瞭に観察されないものと考えられる。一方、300 時間及び 500 時間の場合、印加したひずみを解放しても残留ひずみが大きい

ため、促進耐候性試験前のひずみ 0%の試料長に戻りにくく、深さ方向に明瞭な亀裂が確認されたと推察される。印加ひずみ 40%になると、いずれの促進耐候性試験時間でも帯状亀裂が試料表面及び断面の観察で確認されている。印加ひずみを解放した後の試料の残留ひずみは、促進耐候性試験 150 時間で 9.9%、300 時間で 11.3%、500 時間で 11.9%となり、印加ひずみ 20%の試料よりも増加していた。促進耐候性試験によって試料表面は硬化するが、亀裂部分はその亀裂によって露出した内部も硬化するため、ひずみ解放後も戻りにくくなり、残留ひずみを生じる。つまり、残留ひずみは亀裂の形状や分布が大きく影響するものと考えられる。Figure 4-1 において、印加ひずみ 20%で観察されたクレーズ状亀裂が不均一に分布していたのに対し、印加ひずみ 40%では帯状亀裂が試料表面に一様に分布していたことから、印加ひずみ 20%に比べて 40%の試料の方が残留ひずみは大きくなったものと推察される。このように、印加ひずみ 40%の場合、促進耐候性試験 150 時間でも印加ひずみ解放後の試料にはひずみが残存するため、促進耐候性試験時間にかかわらず深さ方向の亀裂が明瞭に確認されたと推察される。ここで、帯状亀裂の深さは、印加ひずみ 20%におけるクレーズ状亀裂と大きく変わっていない。ただし、500 時間の断面では、深さ 50 μm まで樹状に延びる内部亀裂も一部観察されている。印加ひずみ 80%では、この樹状の内部亀裂が 150 時間でも発生しているが、その到達深さは 20 μm 程度と浅い。促進耐候性試験時間が長くなると、この樹状の内部亀裂の到達深さも徐々に深くなり、500 時間では 100 μm に達している。このように、試料の奥深くまで亀裂が形成されると、試料表面のみならず内部も光照射や水噴霧に暴露されることになり、結果として試料全体の劣化が促進されると予想される。

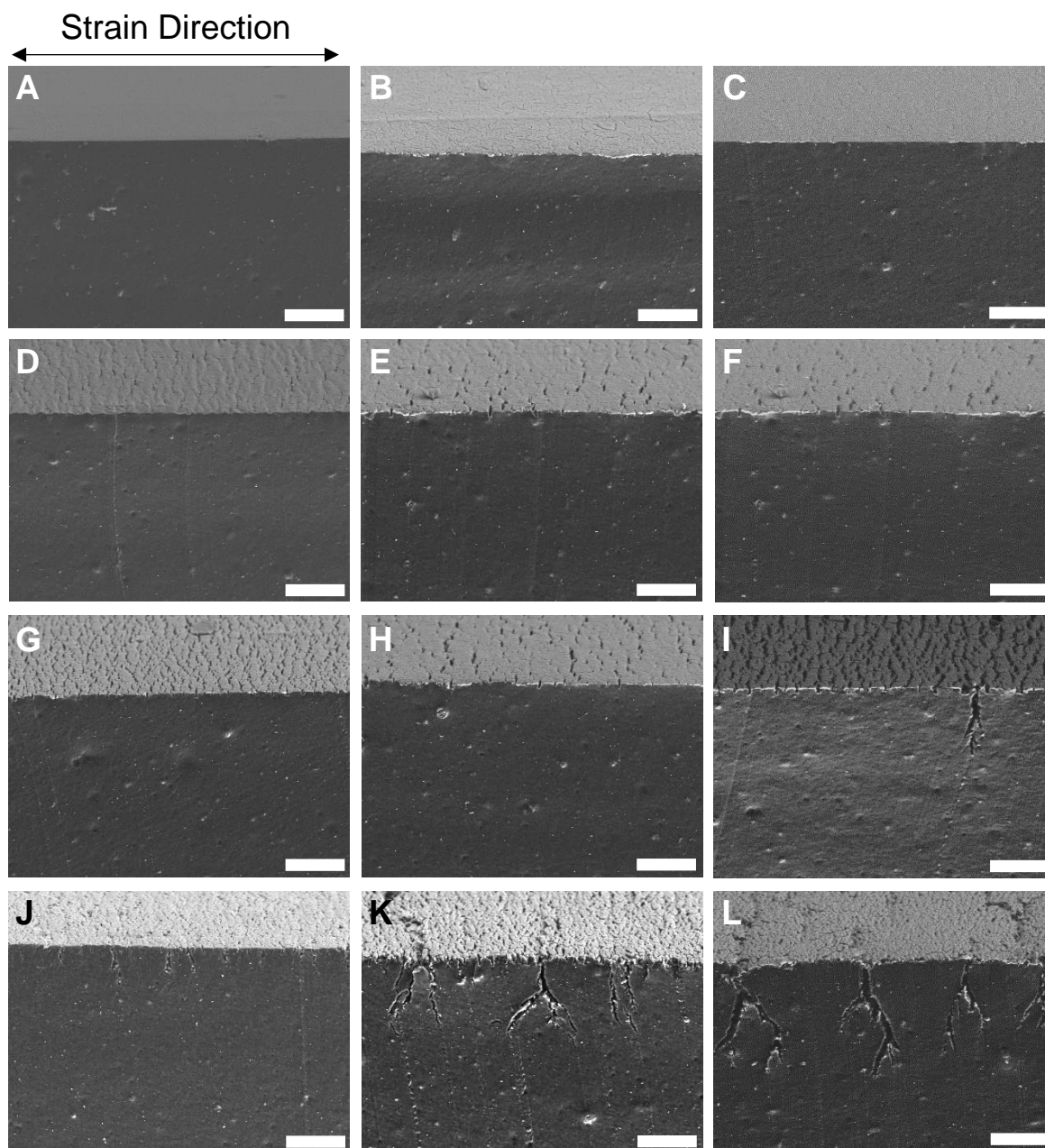


Figure 4-2. SEM images of the cross-sections for the samples depicted in Figure 1 after releasing the pre-strains. Pre-strained direction was horizontal. Scale bar, 50 μm .

Table 4-3 Residual strain recorded when each applied pre-strain was released after accelerated weathering test. Accelerated weathering tests were performed with pre-strained conditions.

Exposure time / h	Pre-strain 20 %	Pre-strain 40 %	Pre-strain 80 %
150	1.1 %	9.9 %	9.9 %
300	6.5 %	11.3 %	13.5 %
500	5.9 %	11.9 %	17.0 %

4.3.2 促進耐候性試験後のひずみ印加の効果

以上のことから、促進耐候性試験時のひずみ印加量によって、線状亀裂からクレーズ状亀裂や帯状亀裂、さらに内部亀裂へと進展することが示唆された。そこで、ひずみ印加のみの影響を考察するため、ひずみを印加しない状態（ひずみ 0 %）で促進耐候性試験を行った後にひずみを印加した状態で SEM 観察を行った (Figure 4-3)。いずれの促進耐候性試験時間、ひずみ量においても、ひずみ印加方向に対して垂直方向に広がった亀裂が均一に分布している様子が観察され、印加ひずみが大きくなるほど亀裂の幅は増大している。

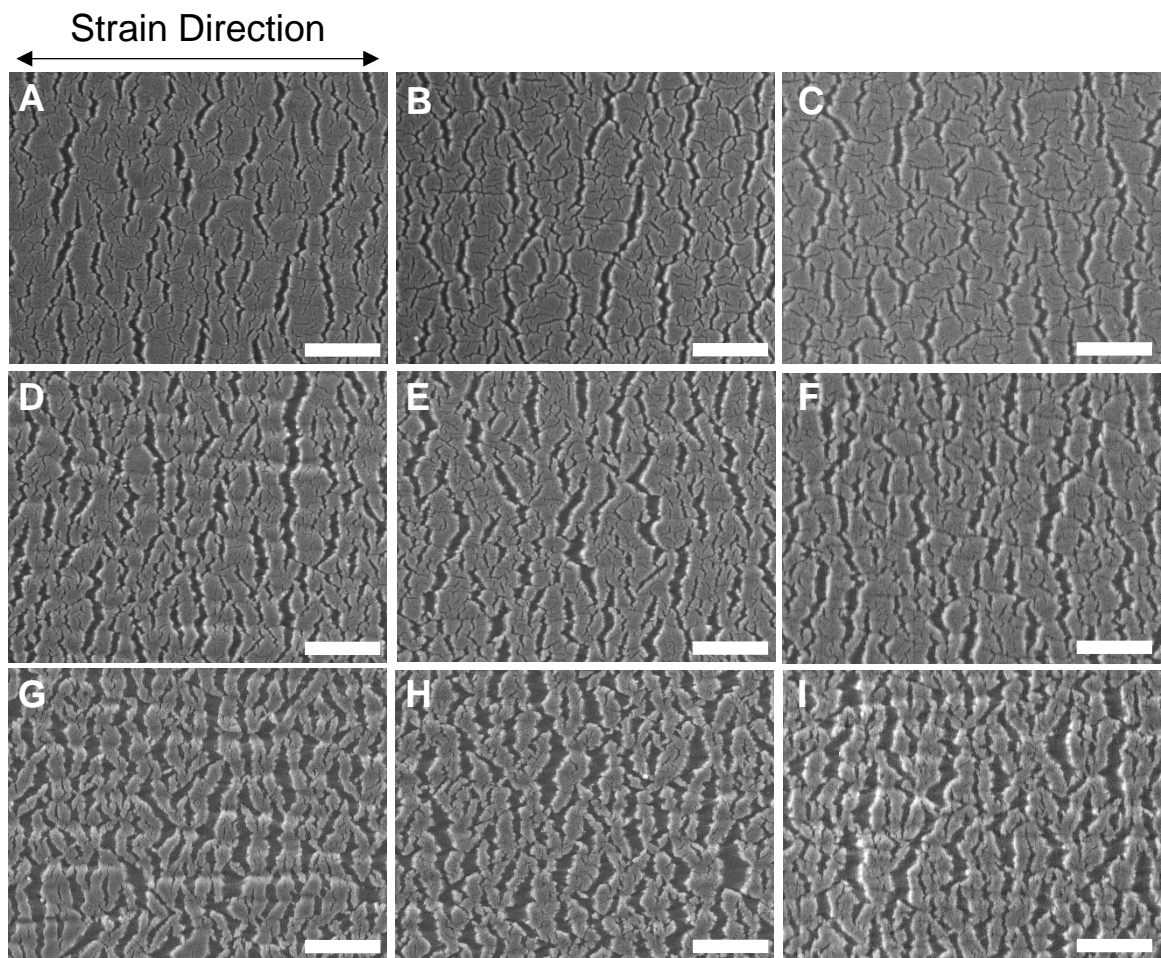


Figure 4-3. SEM images for exposed surfaces observed when accelerated weathering tests were performed with 0 % strain, followed by being post-strained at 20 % (A, B and C), 40 % (D, E and F) and 80 % (G, H and I). The exposure times were 150 h (left), 300 h (center) and 500 h (right). These post-strains were horizontally applied after accelerated weathering tests and even maintained for these SEM observations. Scale bar, 10 μ m.

次に、促進耐候性試験後にひずみを印加した試料に対してひずみを解放し、断面観察を行った結果を Figure 4-4 に示す。ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った試料の断面 (Figure 4-2) とは異なり、促進耐候性試験後にひずみを印加した試料では、そのひずみ量に関係なく深さ方向の亀裂は確認されなかった。これらのことから、促進耐候性試験で発生した線状亀裂に後からひずみを印加した場合、帯状亀裂は再現できるもの

の、内部亀裂までは至らず、これがひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った際に起こる劣化現象の特徴であるといえる。これは、促進耐候性試験時に帯状亀裂が発生し、光や水がこの亀裂を介して試料内部まで浸透することにより、内部に新たな亀裂が発現し、より内部への浸食が進行したためであると推察した。

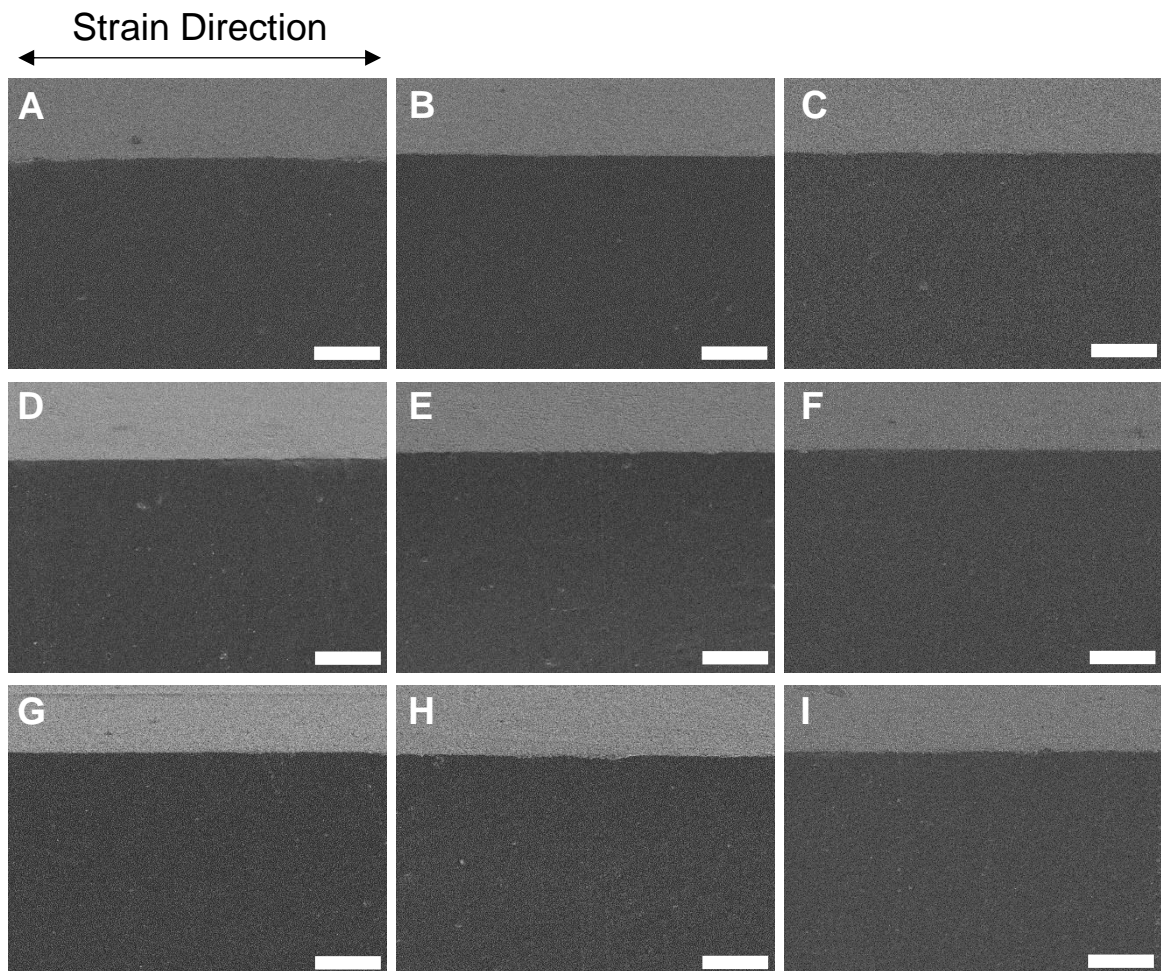


Figure 4-4. SEM images of the cross-sections for the samples depicted in Figure 3 after releasing the applied post-strains. Post-strained direction was horizontal. Scale bar, 50 μm .

4.3.3 耐候性試験時のひずみ印加が機械物性に与える影響

ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った試料の暴露面において形成された線状亀

裂、クレーズ状亀裂、帯状亀裂、内部亀裂といった様々な形態の亀裂は、促進耐候性試験後の機械物性にも影響を及ぼすと考えられる。そこで、促進耐候性試験後の試料を用いて引張試験を室温で行った。尚、引張試験に際して、ひずみを一度解放しているため、引張試験開始時の試料形態は Figure 4-2 に相当する。まず、得られた一連の応力／ひずみ曲線を Figure 4-5 にまとめた。この曲線の初期の傾きから弾性率を求め、促進耐候性試験時間に対してプロットした (Figure 4-6)。促進耐候性試験後の印加ひずみ 0 % の試料では弾性率が上昇しており、これは促進耐候性試験によって暴露面が硬化したためである。一方、ひずみを印加した状態で促進耐候性試験を行うと、その印加ひずみが大きくなるとともに弾性率は小さくなっている。これは、Figure 4-1 及び Figure 4-2 から明らかなように、印加ひずみが大きくなるにつれて線状亀裂からクレーズ状亀裂、帯状亀裂、さらには内部亀裂へと亀裂が顕著化していることに起因している。一方、どの印加ひずみにおいても、引張ひずみ 80 % 以下での曲線はほとんど重なっており、耐候性試験時間の影響は限定的であることが見て取れる。これは、促進耐候性試験後にひずみを印加した状態での試料形態を観察した Figure 4-3 において、促進耐候性試験時間による違いが観察されなかったことと一致している。しかしながら、引張ひずみ 100 % 以上の高ひずみ領域においては、どの印加ひずみでも促進耐候性試験時間の経過に伴って曲線の傾きが増大している。これは、長時間の促進耐候性試験によって形成された亀裂を通して、試料内部でも SBR の架橋反応が起こり、硬化したためであると考えられる。これらの結果は、Figure 4-2 の断面観察と Table 4-3 の残留ひずみの結果において、促進耐候性試験の時間経過に伴って、特に印加ひずみ 40 % 以上でひずみ解放後の残留ひずみが大きく、かつ内部亀裂が顕在化していたことと一致する。これに起因して、破断時の応力（破断強度）及びひずみ（破断伸び）も促進耐候性試験時間の経過に伴って低下しているが、その変化は印加ひずみによって異なっている。

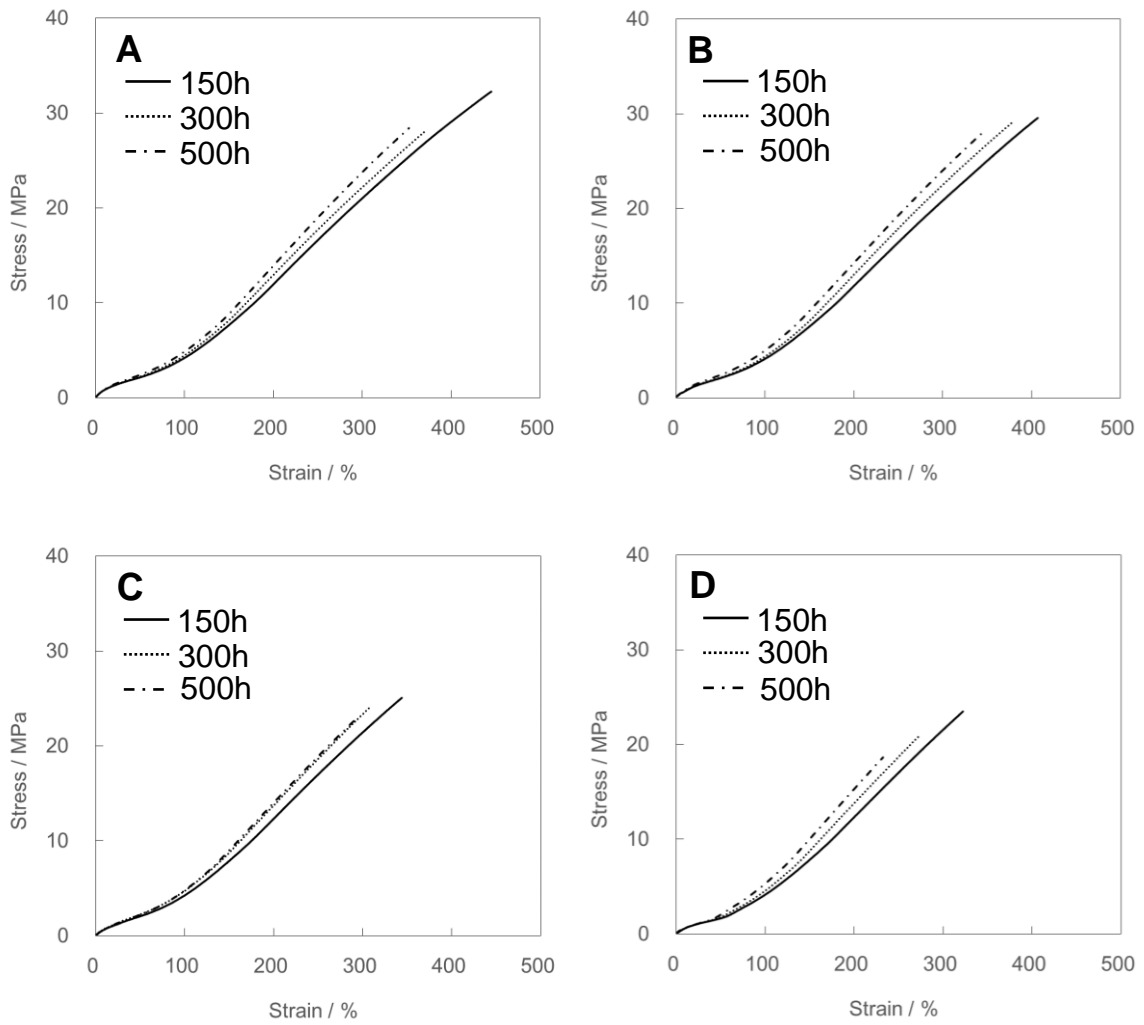


Figure 4-5. Comparison of stress-strain curves recorded after accelerated weathering tests with pre-strains. The pre-strain values were 20 % (B), 40 % (C) and 80 % (D). For comparison, data for no strain (0 % strain) were also included in A. All tensile tests were performed at room temperature after releasing the pre-strain applied during accelerated weathering tests.

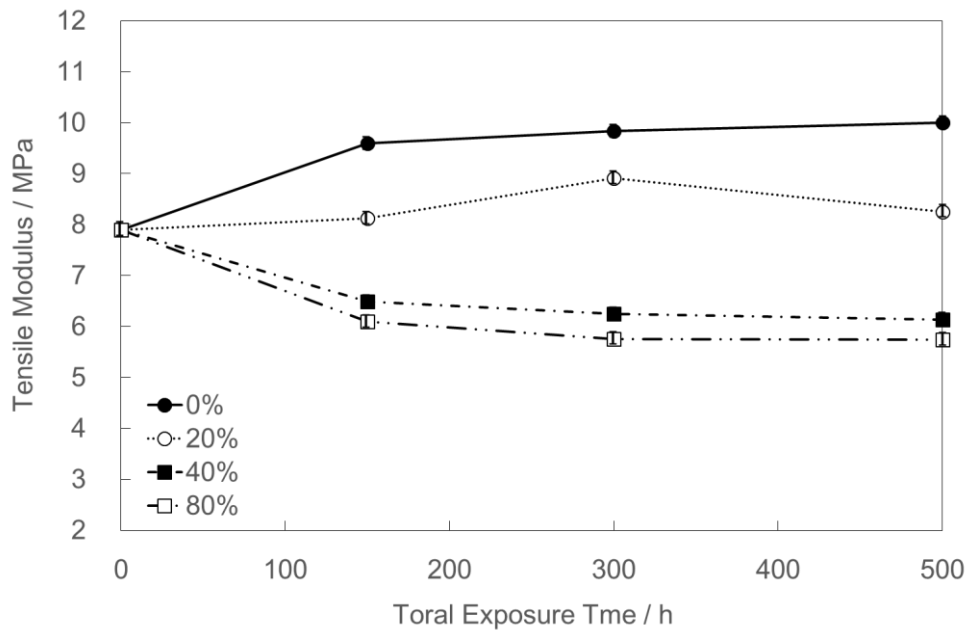


Figure 4-6. Tensile modulus as a function of total exposure time evaluated from the initial slopes of the stress-strain curves depicted in Figure 4-5.

そこで、応力／ひずみ曲線から得られた破断強度及び破断伸びを印加ひずみごとに Figure 4-7 にまとめた。ひずみ 0 %及び 20 %では、促進耐候性時間にかかわらず、一定の破断強度を示しており、破断伸びの低下率も小さい。一方、印加ひずみ 40 %以上になると、これら両物性値の低下が顕著である。自動車用途のゴム製品に関する規格¹⁵⁾では、破断応力の変化率は±30 %以内、破断伸びの変化率は-50 %以内と定められている。また、ゴム製品の寿命推定においては、破断強度や破断伸びが初期値から-50 %となった点を寿命として計算される¹⁶⁻¹⁸⁾。印加ひずみ 0 %の場合、促進耐候性試験 500 時間においても、破断強度の低下は見られず、破断伸びの変化率も-20 %であったことから、ゴム製品として十分な性能を保持しているといえる。印加ひずみ 0 %で観察された線状亀裂は表面近傍にとどまっていたため、破断強度や破断伸びに与える影響はわずかであったと考えられる。印加ひずみ 20 %においても、促進耐候性試験 150 時間ではひずみを解放するとクレーズ状亀裂は閉じやすいため、両物性値に変化は認められなかった。また、300 時間及び 500 時間では、ひずみ解放後もクレーズ状亀裂は閉じにくく、

残留ひずみが生じているものの、破断強度や破断伸びに影響を与えるほどではないことがわかる。一方、印加ひずみ 40%及び 80%では、促進耐候性試験時間の経過に伴って残留ひずみが増大するため、ひずみ解放後も帯状亀裂や内部亀裂が閉じにくくなり、その箇所で応力集中が生じ、両物性値の低下につながったと考えられる。特に、残留ひずみが 17%と最も大きい印加ひずみ 80%、促進耐候性試験 500 時間の試料においては、破断応力が元の試料の-30%、破断伸びは-50%に低下していた。尚、引張試験は各試料につき n2 ずつ行い、再現性の良い結果を得ている。

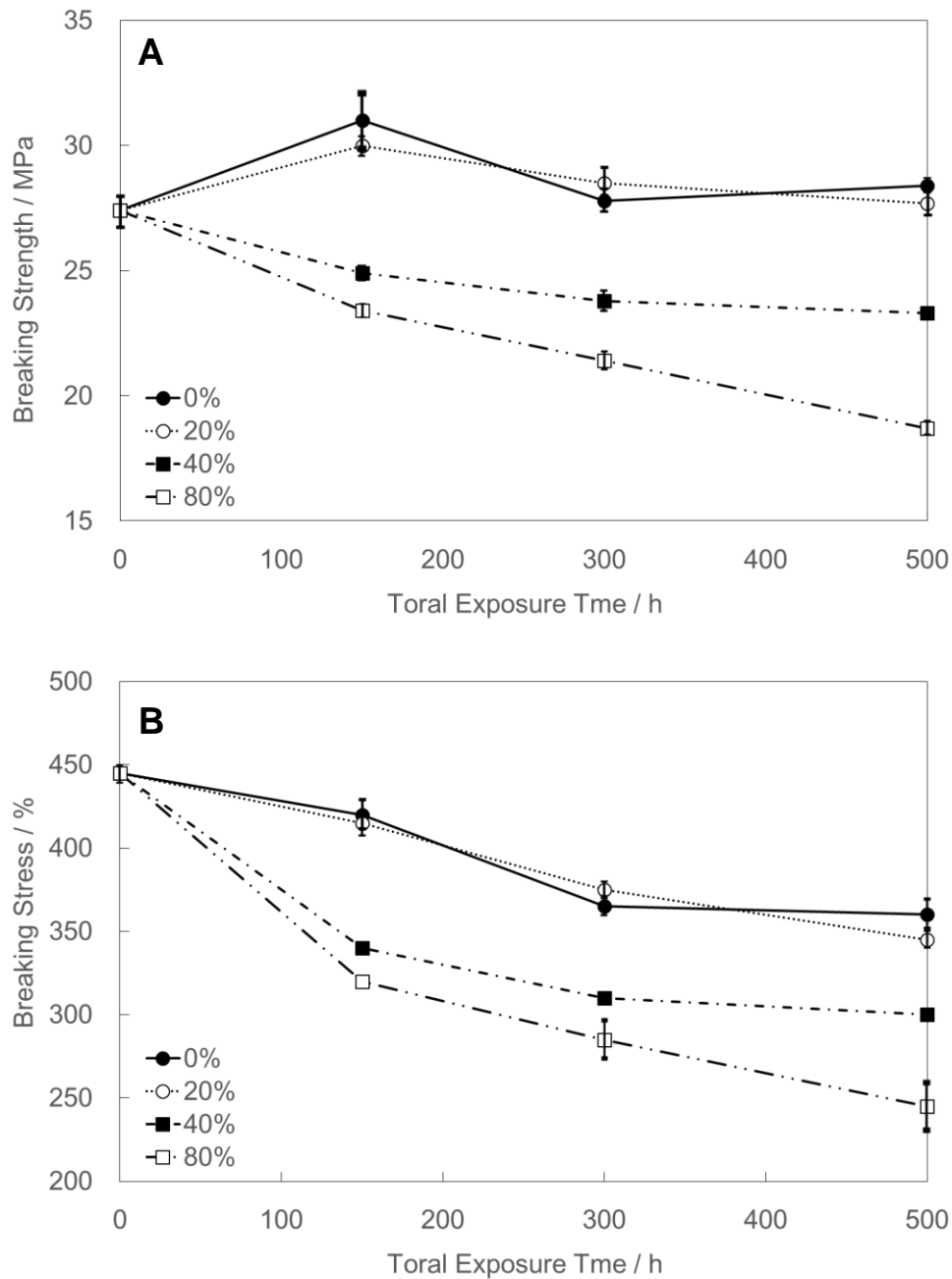


Figure 4-7. Breaking strength (A) and breaking elongation (B) as a function of total exposure time from the stress-strain curves depicted in Figure 4-5.

4.3.4 ひずみ印加による SBR の構造変化

これまで得られた結果から、ひずみを印加しない状態での促進耐候性試験でも発生する線状亀裂がすべての亀裂の根源になっていることが示された。しかしながら、この線

状亀裂自体の発生由来は不明である。ここで、今回対象とした SBR には補強材としてカーボンブラック (CB) が添加されている。SBR のゴム成分が光劣化するのに対して、CB はゴムの光劣化を抑制する効果があることが知られている。したがって、ゴム成分と CB の分布状態が、亀裂の形態に大きく影響することが予想される。そこで、促進耐候性試験を行う前の SBR を対象に、タッピングモードによる SPM 観察を行い、ゴム成分と CB の硬さの違いからゴム中の CB の分布を位相像によって確認することとした。また、ひずみ印加によって線状亀裂が進展してクレーズ状亀裂及び帯状亀裂が発生することを考えると、ひずみ印加が SBR の構造変化に影響を及ぼしている可能性がある。そのため、ひずみを印加した状態でも同様の SPM 観察を行った。

まず、ひずみを印加していない状態 (0%) の SPM 位相像 (Figure 4-8(A)) においては、100 nm 程度の大きさのソフト相のドメイン構造が観察されている。ここで、CB の最小単位は大きさ約 100 nm の一次凝集体 (アグリゲート) であり、このアグリゲートが集まって大きさ 1 μm 以上の二次凝集体 (アグロメレート) を形成することが知られている^{19,20)}。したがって、Figure 4-8(A)におけるソフト相ドメインは CB 一次凝集体のみを含む成分であり、それを取り囲むマトリクスは CB の二次凝集体を含むため硬いと考えられる。ひずみを 20%印加すると、ソフト相が巨大化して数百 nm に成長していることが Figure 4-8(B)からわかる。このことは、ひずみ印加によって CB 二次凝集体の相分離が起こっていることを示している。一方、ひずみ 40%では、二次凝集体を含むハード相がドメインとなり、ソフト相がマトリクスとなる逆転現象が起こっている (Figure 4-8(C))。また、ひずみ 80%では、このハード相ドメインがさらに微細化しており、印加ひずみを大きくすることで、ハード相が破壊されて分散することを示唆している (Figure 4-8(D))。

そこで、促進耐候性試験を行う前の未暴露試料について、このひずみ領域での応力/ひずみ曲線を引張試験によって測定し、Figure 4-9 に示した。これを見ると、ひずみ

20%前後で曲線の傾きが切り替わっていることがわかる。このひずみは、Figure 4-8でCB二次凝集体の相分離が顕著化していた領域であり、試料中のCBの分布が試料表面の硬さを支配していることが明らかとなった。

ここで、第2章で示したように、光照射と水噴霧を組み合わせた促進耐候性試験においては、水噴霧によって試料の温度低下が起これ、光照射によってふたたび昇温するという昇降温によって膨張・収縮し、劣化して硬くなった試料表面にひずみが印加されることでクラックが発生する⁶⁾。今回の場合、CB二次凝集体を多く含むハード相とあまり含まないソフト相に相分離した状態で、このような昇降温に曝されると、ハード相とソフト相の進行する収縮・膨張率の違いに起因して、その界面で亀裂が発生すると考えられる。このようなCB二次凝集体の相分離構造を反映するため、亀裂は線状かつランダムに分布していると考えられる。

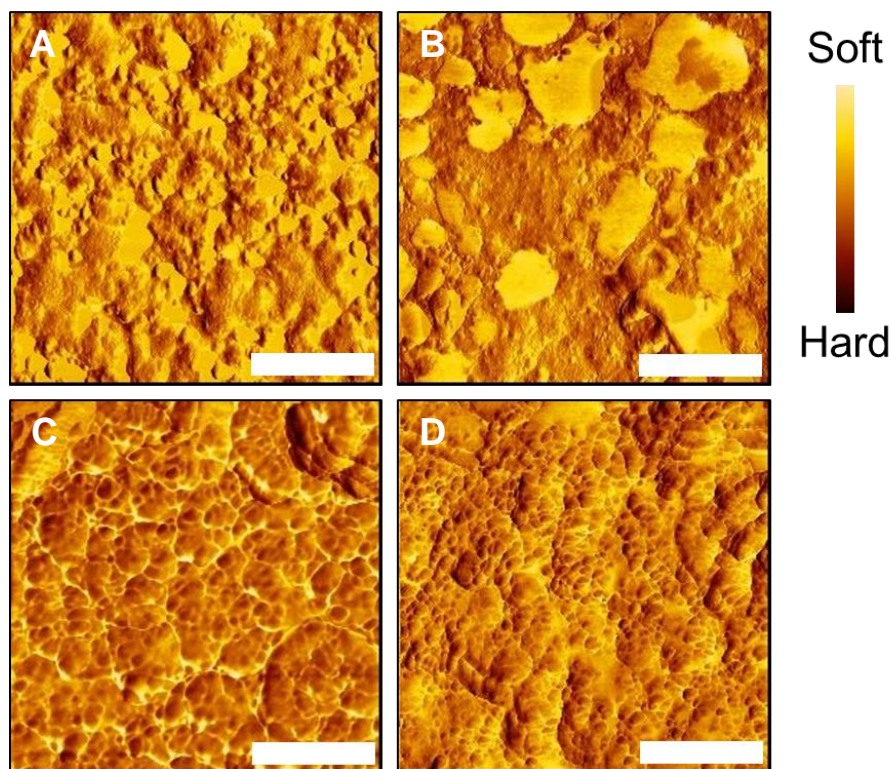


Figure 4-8. SPM phase images of pristine with strain 0% (A), 20% (B), 40% (C) and 80% (D). The samples were fixed by glue on the SPM sample holders with keeping these strains. Strained direction was horizontal. Scale bar, 1 μm .

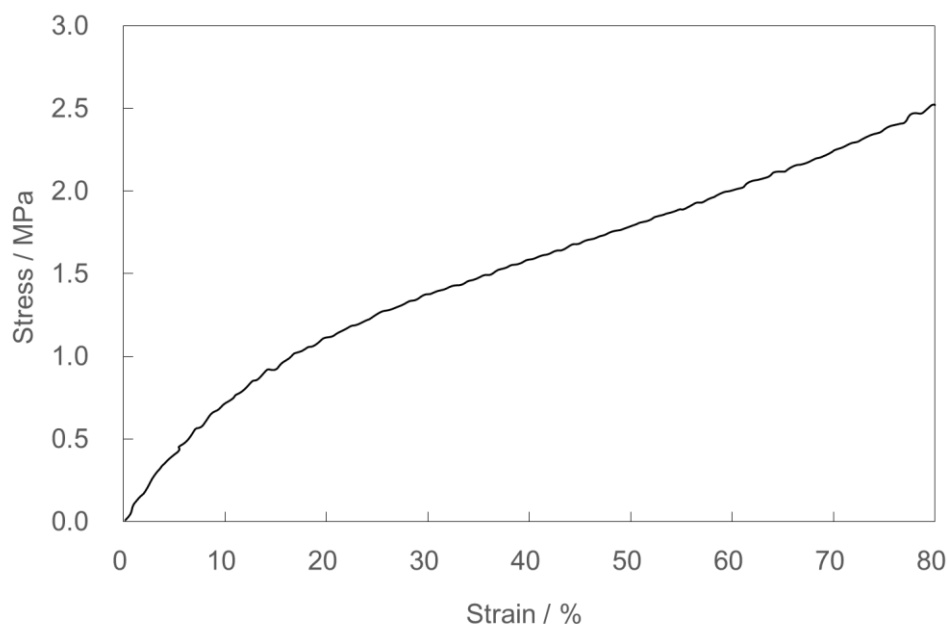


Figure 4-9. Stress-strain curve recorded for pristine at room temperature. The strain area up to 80 % is enlarged to interpret the effect of pre-strain on the sample morphology.

4.3.5 ひずみ印加状態での耐候性試験における亀裂発生メカニズム

これまで得られた結果をもとに、各印加ひずみにおける促進耐候性試験時間の経過に伴う亀裂発生メカニズムを考察し、Figure 4-10 にまとめた。まず、ひずみ 0 %において、促進耐候性試験前から CB を多く含むマトリクスと CB をあまり含まないドメインに相分離している (I)。促進耐候性試験における収縮・膨張の割合がこれらの相で異なるため、それらの界面で線状亀裂が発生する (II)。光照射と水噴霧のサイクルによって SBR の膨張・収縮を繰り返すため、暴露時間の経過に伴って亀裂が成長し、明瞭化する (III)。Figure 4-4 に示したように、促進耐候性試験を行った後にひずみを印加した試料では、印加したひずみが最も大きい 80 %においても暴露時間にかかわらず深さ方向の亀裂は確認されなかったことから、劣化は暴露面近傍にとどまり、ゴム内部は促進耐候性試験後においてもゴム弾性を保持しているものと考えられる。また、Figure 4-5 において硬化による弾性率の上昇が確認されたことから、暴露面においては応力集中が生

じる不均一な劣化ではなく、全体が比較的均一に硬化していることが予想される。つまり、印加ひずみ 0% で促進耐候性試験を行った場合、薄い劣化層が暴露面全体に形成されていると推察される。

ひずみ 20% では、CB 成分の相分離が起こり、ゴム成分の多い領域がドメインとなって孤立する (I)。ここで、CB の多いマトリクスは変形しにくく、CB の少ないドメインは変形しやすい。このような変形率の違いによって、特に大きいドメイン界面で発生した線状亀裂は拡大してクレーズ状亀裂が形成される (II)。一方、それ以外の線状亀裂も光照射と水噴霧サイクルによる昇降温の影響を受けて、さらに明瞭化する (III)。

ひずみ 40% になると、促進耐候性試験前の状態では、CB 二次凝集体が破壊して、CB 一次凝集体が試料全体に均一分布する (I)。促進耐候性試験により、CB 一次凝集体とゴム成分の界面で亀裂を生じるが、印加したひずみによって即座にクレーズ状亀裂に転移し、さらにひずみ印加方向に対して垂直方向に繋がって、帯状亀裂を形成する (II)。また、暴露時間の経過に伴い亀裂が大きくなるため、内部が露出し、一部、深さ方向にも亀裂が進展する (III)。

ひずみ 80% においても、CB 一次凝集体が均一に分布する点はひずみ 40% と同様である (I) が、促進耐候性試験時に発生する帯状亀裂の一部が巨視的破壊を起こして内部亀裂が生じる (II)。これにより、残存した帯状亀裂は収縮してその幅は印加ひずみ 40% の時よりも狭くなる。さらに、この内部亀裂を通じて試料内部まで光照射と水噴霧が届くことで亀裂がさらに奥深くまで浸食するため、断面方向に樹状の内部亀裂が観察される (III)。

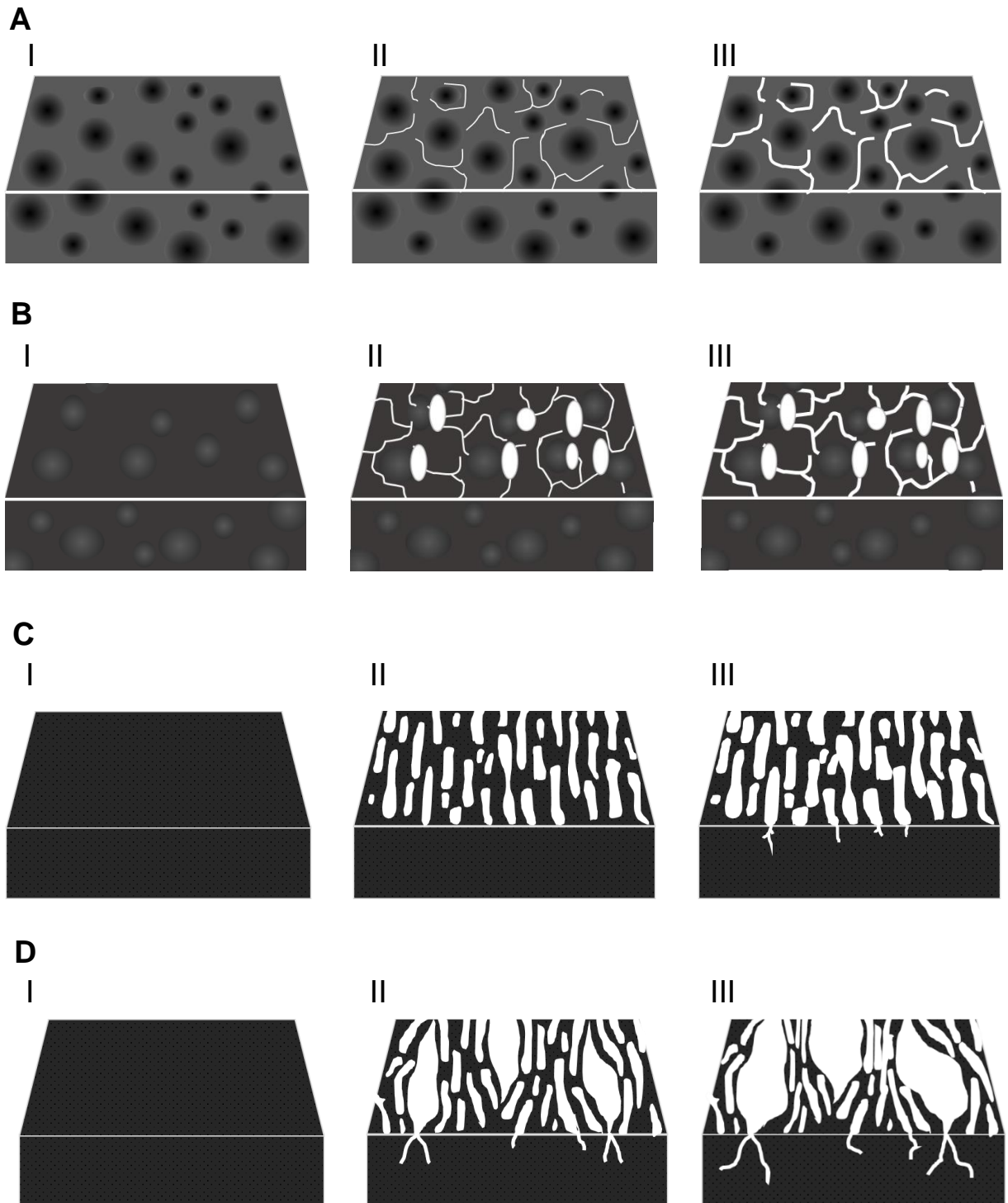


Figure 4-10. Crack formation and growth mechanisms over time of accelerated weathering tests for 20 %-strained (B), 40 %-strained (C) and 80 %-strained (D) states. For comparison, that for no strain (0 %-strained) was also included in A, Explanations for steps I to III are included in the text.

4.4 第4章の要約

本章では、SBR が実使用される環境下での天候劣化を想定して、ひずみ印加状態での促進耐候性試験を行った。低ひずみ条件では、SBR 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たと考えられる。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観察された。その箇所では、亀裂を通じて SBR 内部まで光照射や水噴霧に曝されるため、著しく機械物性が低下した。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、線状亀裂、クレーズ状亀裂、内部亀裂のいずれも観察されなかった。これらの結果は、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促進耐候性試験における SBR の天候劣化メカニズムの特徴であることを示している。

第4章の参考文献

- 1) 富板崇：気象データに基づく全国劣化因子マップ，日本ゴム協会誌，68（1995）307.
- 2) 大澤善次郎：高分子劣化・長寿命化ハンドブック，丸善出版，東京（2011）pp.2.
- 3) Nakayama, K.: Quantitative analytical method for degradation of cross-linked rubber, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 88 (2015) 221.
- 4) Ohtsuka, H.: Degradation of polymers-causes and methods for its estimation, *Zairyo-to-Kankyo*, 43 (1994) 340.
- 5) Iizuka, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: A synergistic effect of light and heat on degradation for polypropylene, *J. Soc. Mater. Sci. Jpn*, 66 (2017) 238.
- 6) Kano, M.; Ohtake, Y.; Yamanobe, T.; Uehara, H.: Effect of water spray on degradation of styrene-butadiene-rubber during accelerated weathering test, *Polym. Degrad. Stab.*, 182 (2020) 109379.
- 7) M. Getlichermann.; A. Daro.; C. David.: Degradation of polymer blends: Part VII. Photo-oxidation in natural weathering condition of polyethylene containing styrene-butadiene or styrene-isoprene copolymer, *Polym. Degrad. Stab.*, 43 (1994) 343.
- 8) M. Slouf.; J. Pilar.; J. Dybal.; I. Sloufova.; D. Michalkova.; M. Lukesova.; O. Zgadzai.; A. Blank.; S. K. Filippov.: UV degradation of styrene-butadiene rubber versus high density poly(ethylene) in marine conditions studied by infrared spectroscopy, micro indentation, and electron spin resonance imaging, *Polym. Degrad. Stab.*, 156 (2018) 132.
- 9) 占部誠亮：EPDM を中心とするゴム引布の耐候性に関する調査，日本ゴム協会誌，54（1981）137.

- 10) Kashihara, Y.; Okada, S.; Urahama, Y.; Hikasa, S.; Makuta, S.; Fujiwara, K.; Fujii, S.; Nakamura, Y.: Effects of the degree of crosslinking and test rate on the tensile properties of a crosslinked polyacrylic pressure-sensitive adhesive and vulcanized rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 136 (2018) 4247.
- 11) Vishvanathperumal, S.; Gopalakannan, S.: Effects of the nanoclay and crosslinking systems on the mechanical properties of ethylene-propylene-diene monomer/ styrene butadiene rubber blends nanocomposite, *SILICON*, 11 (2019) 117.
- 12) 阿波根朝浩: 自動車用タイヤ部材の市場での材質変化, *日本ゴム協会誌*, 71 (1998) 676.
- 13) Ozawa, Y.; Akutagawa, K.; Yanagisawa, K.; Hirata, Y.: Ecology-frendly materials technologies in tire, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 77 (2004) 219.
- 14) Siriwong, C.; Khansawai, P.; Boochiangma, S.; Sirisinha, C.; Sae-Oui, P.: The influence of modified soybean oil as processing aids in tire application., *Polym. Bull.*, [Online early access] DOI: 10.1007/s00289-020-03296-z. Published Online July 5, 2020.
- 15) ASTM D 2000-18 “Standard Classification System for Rubber Products in Automotive Applications”.
- 16) Ohtake, Y.: Bicycle tire for the truck race, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 80 (2007) 93.
- 17) Okada, K.; Tsujii, T.; Yamada, K.; Nishimura, H.: Lifetime prediction for LDPE moldings with accelerated degradation test by FT-IR imaging method, *KOBUNSHI RONBUNSHU*, 72 (2015) 149.

- 18) Usami, T.; Watanabe, M.; Kitta, T.; Yonehama, T.; Hayashi, K.; Nagano, E.:
Durability of rubber bearing pads, *Nippon Gomu Kyokaishi*. 54 (1981) 174.
- 19) Yagi, S.: Carbon black, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 82 (2009) 56.
- 20) Hattori, T.: Carbon black, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, 83 (2010) 387.

第5章

表面改質 MWCNT 配合による EVA ナノコンポジットの難燃化

5.1 緒言

ゴムや熱可塑性エラストマーは、建築材料や自動車部品に使用されることから、耐候性だけでなく難燃性も求められる材料である。特に、断線による火災の危険性がある電線やケーブルの被覆材には、難燃性に優れた熱可塑性エラストマーであるポリ塩化ビニル (PVC) が多く用いられている^{1,2)}。しかし、PVC は燃焼時に発生する塩化水素ガスが人体に有害であることに加え、発生ガスが不完全燃焼を引き起こし、発煙量が増加するなどの問題がある³⁾。そのため、人や環境に安全・安心な代替材料の開発が望まれる。熱可塑性エラストマーの一つであるエチレン酢酸ビニル共重合体 (EVA) は、Figure 5-1 の構造を有し、耐候性や耐オゾン性に優れているため、屋外で使用されるケーブル等の被覆材に適した材料である^{4,5)}。しかし、EVA は難燃性に乏しいため、PVC と同等の難燃性を付与するためには、難燃剤の添加が必須である。

難燃剤の中でも水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) は、熱分解生成物が酸化マグネシウムと水のみであることから、安全性の高い難燃剤として知られている^{6,7)}。しかし、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等水和金属酸化物が難燃剤としての十分な効果を発揮するためには、エラストマー材料の物性低下を伴う多量の添加が必要である⁸⁾。一方で、フィラーは高分子材料にわずかに添加することで強度を維持したまま難燃性を付与⁹⁻¹⁷⁾できるばかりでなく、水和金属酸化物系難燃剤との相乗効果により、更なる高分子材料の難燃性向上の可能性を有している¹⁸⁻²¹⁾。第3章及び第4章で用いたカーボンブラック (CB) がエラストマー材料に添加されるフィラーとして汎用的に使用されているが、補強性を発現するためには多量に添加する必要があるため、これによって製品の重量を増大させる。一方、CNT は繊維状フィラーの中でも繊維径が数十ナノメートル、繊維長が数マイクロメートルと非常に高いアスペクト比を持つため、少量添加で補強効果を付与することが可能であり、材料の軽量化も期待できる^{22,23)}。しかし、これらのフィラーは凝集構造を形成することが知られており、この凝集構造が応力集中の起点となって強度低下を招くこと

が懸念される。第3章においてCBの分散状態が促進耐候性試験で形成される亀裂形状に変化を与えたことから、CNTもまたエラストマー中での分散状態が難燃性や機械的強度といった材料特性に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

以上のことから、CNTの表面改質を行うことで、凝集構造の形成を抑制し、EVA中での均一分散化を検討することとした。オゾンガスが水中に溶解すると反応性の高い活性酸素によりヒドロキシラジカルを生成することに着目し、本章では、オゾン水による多層カーボンナノチューブ(MWCNT)の表面改質を試みた²⁴⁻²⁶⁾。さらに、表面改質MWCNTとMg(OH)₂との相乗効果によるEVAの難燃性向上現象とそのメカニズムについて検討した。

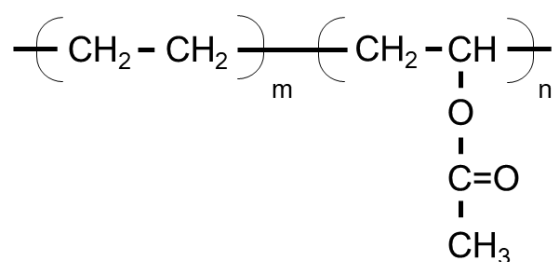


Figure 5-1. Chemical structure for EVA.

5.2 実験

5.2.1 MWCNTの表面改質

平均径 72 nm, 繊維径分布 40~100 nm, 比表面積 25 m²·g⁻¹, 嵩密度 0.007 g·cm⁻³ のナノカーボンテクノロジーズ(株)製の浮遊式化学気相成長法 MWCNT を用いた。MWCNTの表面改質装置の模式図を Figure 5-2 に示す。オゾン濃度 5 mg·L⁻¹ になるようにオゾンガスを水中でバブリングさせている処理槽内に MWCNT を投入し、24 時間オゾン水処理を実施した。その後、70 °C×72 時間真空乾燥させ、表面改質 MWCNT とした。

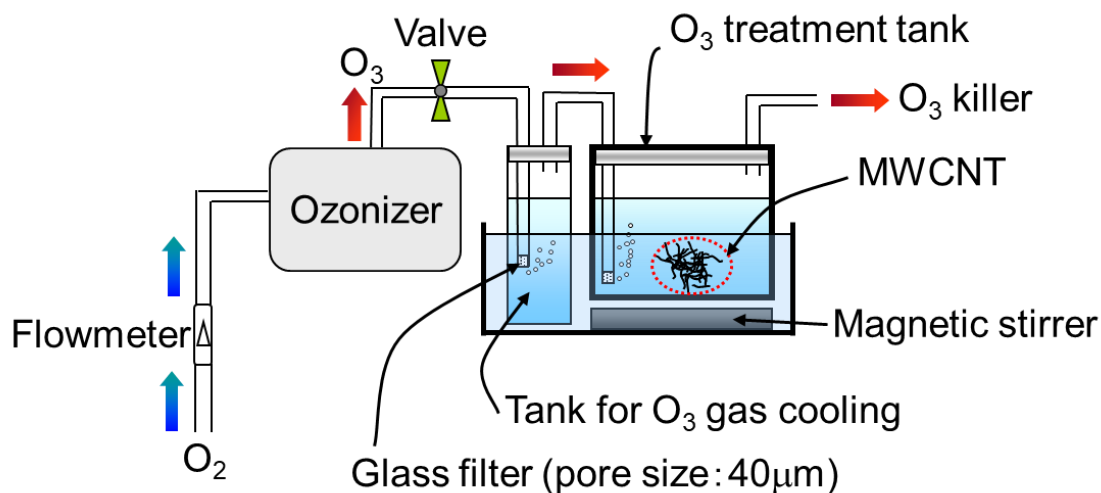


Figure 5-2. Schematic representation of the experimental set-up for ozone treatment in water.

5.2.2 EVA ナノコンポジットの作製

EVA は、酢酸ビニル含有量 15 wt% の日本ポリエチレン(株)製ノバテック EVALV430 を、Mg(OH)₂ はアルバマール(株)製 MAGNIFIN H-10 を用いた。Table 5-1 に本研究で作製した EVA ナノコンポジットの配合を示す。EVA に対し、Mg(OH)₂ は全ての試料において 100 phr とし、表面処理を施していない未処理 MWCNT もしくは 5.2.1 で調整した表面改質 MWCNT を 1, 3, 5, 10 phr 配合した。まず、密閉型混練機で EVA と Mg(OH)₂ を 130 °C × 5 分間混練し、110 °C のオープンロールでシーティングした。さらに、180 °C × 3 分予熱後、10 MPa で 1 分間冷却プレスし、以降の評価に供した。

Table 5-1 Compounding formulation.

Samples	EVA	Mg(OH) ₂	Unit: phr	
			Non-treated MWCNT	Treated MWCNT
Blank	100	100	—	—
Non-treated MWCNT-1phr	100	100	1	—
Non-treated MWCNT-3phr	100	100	3	—
Non-treated MWCNT-5phr	100	100	5	—
Non-treated MWCNT-10phr	100	100	10	—
Treated MWCNT-1phr	100	100	—	1
Treated MWCNT-3phr	100	100	—	3
Treated MWCNT-5phr	100	100	—	5
Treated MWCNT-10phr	100	100	—	10

5.2.3 測定

目視による外観観察，ラマン分光法（レニショー(株)製ラマン分光装置 RM3000）及び XPS 測定（Kratos 製 X 線光電子分光分析装置 AXIS Nova）により表面改質 MWCNT のキャラクタリゼーションを行った。

次に，EVA 中の MWCNT の分散性評価として，体積抵抗率測定（エーディーシー社製 R8340A ULTRA HIGH RESISTANCE METER, R1270A RESISTIVITY CHAMBER）と動的粘弾性測定（TA Instruments 社製 RSA-3）を行った。体積抵抗率の印加電圧は 500 V，動的粘弾性測定は温度範囲-40～100 °C，周波数 1 Hz で実施した。また，ダンベル状 6 号形（JIS K 6251 規定）を用いて，速度 200 mm・min⁻¹，温度 23 °C で引張試験（(株)島津製作所オートグラフ AG-I 100 kN）を実施し，機械物性を評価した。

EVA の熱安定性は，熱重量測定（メトラー・トレド社製 STAR[®] system, TGA/DSC1）による熱分解挙動から評価した。このとき，温度範囲 30～650 °C，昇温速度 10 °C・min⁻¹とし，空気雰囲気下で測定した。次に，(株)東洋精機製作所製コーンカロリメータ C-

III を用いて、燃焼試験を実施した。輻射量は $35.0 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ 、サンプルと熱源間の距離は 25 mm とした。

燃焼試験後に得られた炭化残渣の外観を目視観察後、電解放出型走査電子顕微鏡（日本電子(株)製 FE-SEM JSM-6701F）により加速電圧 1 kV で微細構造観察を行った。さらに、炭化残渣の強度試験として、動的粘弾性装置（TA Instruments 社製 RSA-3）による突き刺し試験を行った。 $\phi 1.5 \text{ mm}$ の金属棒を速度 $1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ で炭化残渣に突き刺した際に得られる荷重を強度とした。

5.3 結果と考察

5.3.1 表面改質 MWCNT のキャラクタリゼーション

スターラーで $20 \text{ }^{\circ}\text{C}\times 24$ 時間攪拌した後のイオン交換水中における未処理 MWCNT と表面改質 MWCNT の外観観察写真を Figure 5-3 に示す。未処理 MWCNT は MWCNT が水中に浮遊していた。一方、表面改質 MWCNT では水中で均一に分散し、懸濁状態を呈している。この結果から、MWCNT の親水化がオゾン水処理によって可能であることが示された。

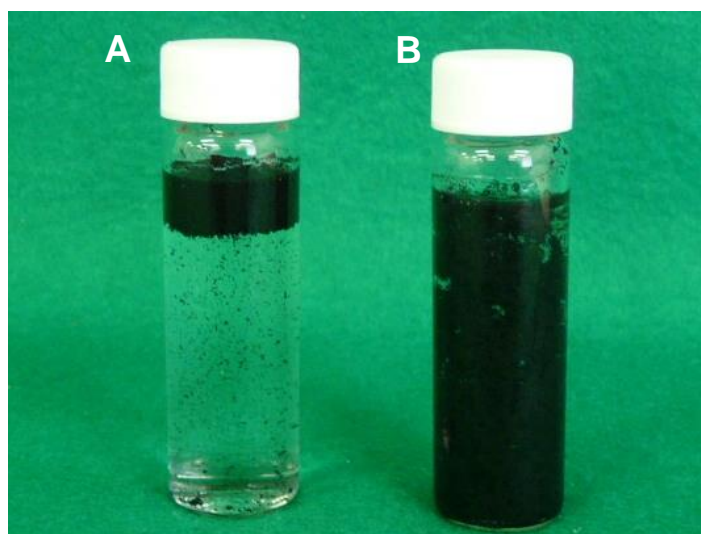


Figure 5-3. The photo image of non-treated MWCNT (A) and treated MWCNT (B) in water.

次に、オゾン水処理による MWCNT の表面構造の変化を確認するため、ラマン分光法による表面構造分析を行った。Figure 5-4 に得られた分光スペクトルを示すが、スペクトルは MWCNT の欠損に起因する D バンドと MWCNT のグラファイト構造に起因する G バンドが検出された。これらの比 (D/G) から MWCNT の欠損度合いを求めると、未処理 MWCNT は 0.13、表面改質 MWCNT は 0.19 とわずかに増加した。

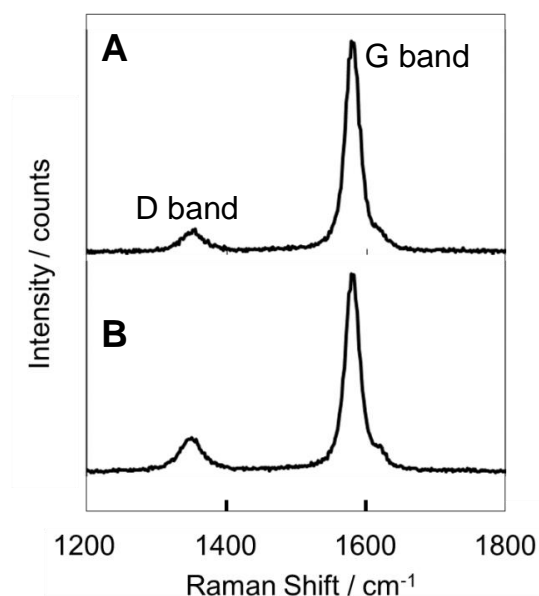


Figure 5-4. Raman spectra of non-treated MWCNT (A) and treated-MWCNT (B).

このような欠損によって起こる化学構造変化を解析するため、XPS 測定を行った。

Figure 5-5 に XPS 測定から得られた O1s スペクトルを示す。未処理 MWCNT に比べて表面改質 MWCNT では半値幅が広く、酸素の結合状態が変化していることが予想された。そこで、得られた O1s スペクトルのピーク分離を行い、Figure 5-6 を得た。未処理 MWCNT では、ほぼカルボニル (C=O) 基由来のピーク (533.2 eV) でヒドロキシ (OH) 基由来のピーク (531.7 eV) の強度は極めて低く、C=O 基由来のピーク強度に対する OH 基のピーク強度の比は 0.15 であった。一方、表面改質 MWCNT は OH 由来のピーク強度が著しく高く、その強度比は 0.94 であった。以上のことから、オゾンガスが水に溶解することで生成されるヒドロキシラジカルが付加反応によって MWCNT 表面に修飾されたことで、表面濡れ性が向上することが明らかとなった。

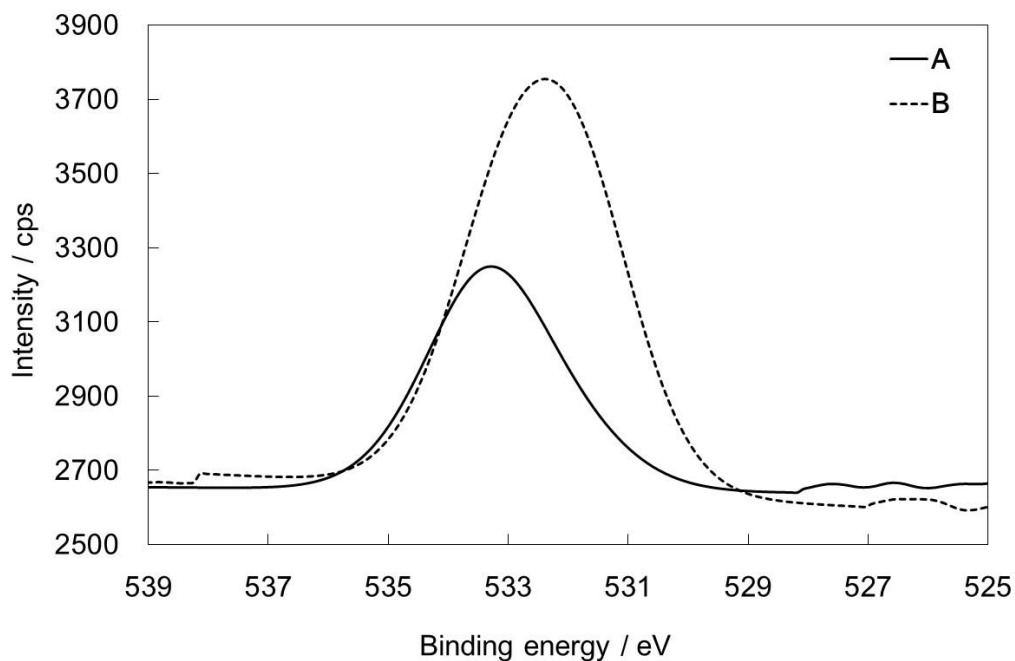


Figure 5-5. XPS wide spectra of O1s peak for non-treated MWCNT (A) and treated MWCNT (B).

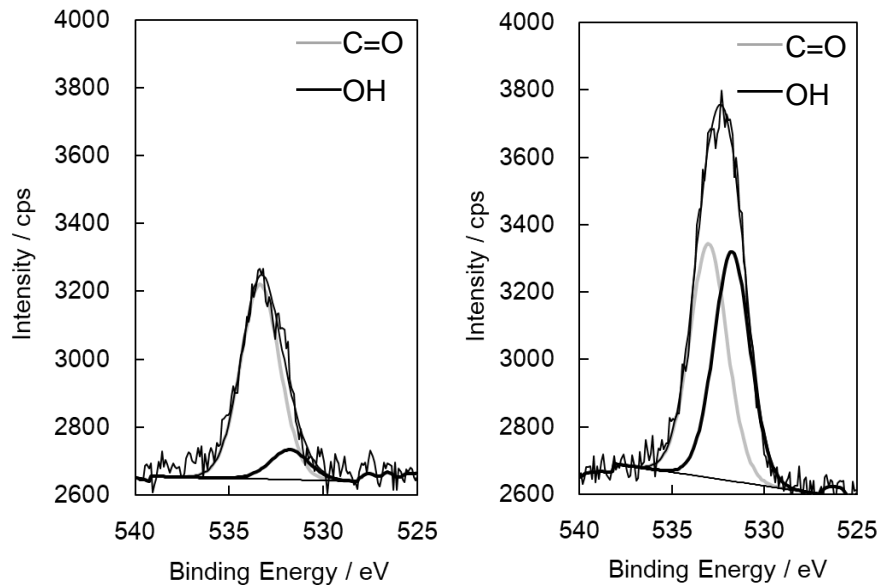


Figure 5-6. XPS narrow spectra for non-treated MWCNT (A) and treated MWCNT (B).

5.3.2 EVA ナノコンポジット中の表面改質 MWCNT の分散性評価

オゾン水処理により得られた表面改質 MWCNT の EVA 中での分散性を評価するため、体積抵抗率測定を行った。Figure 5-7 に未処理及び表面改質 MWCNT の配合量に対する体積抵抗率の変化を示した。体積抵抗率は、配合量 3 phr までは表面改質の有無に関わらず一定で、高い値であった。しかし、5 phr において、未処理 MWCNT 配合 EVA では体積抵抗率の著しく低下する一方、表面改質 MWCNT では高い体積抵抗率を保持していた。未処理 MWCNT では、EVA 中で MWCNT が嵩高い凝集塊を形成するため、少ない配合量でも容易に導電パスを形成したため、体積抵抗率が低下したものと考えられる^{27,28)}。一方、表面改質 MWCNT 配合 EVA では、混練過程における機械的応力によって MWCNT の凝集構造が崩壊し、EVA 中で微分散するため、導電パスを形成することができず、高い体積抵抗率を保持したものと考えられる。また、表面改質 MWCNT においても配合量 10 phr では、分散した MWCNT 同士の距離が近くなるこ

とで導電パスを形成し、体積抵抗率の低下につながったものと推察される。以降、表面改質の有無によって大きな差が認められた配合量 5 phr の試料を評価対象とした。

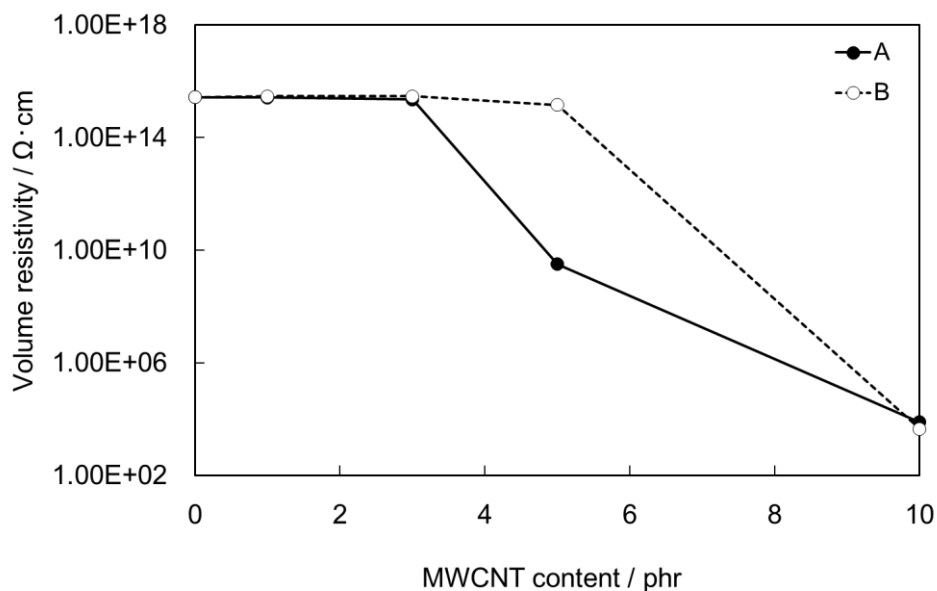


Figure 5-7. Change of volume resistivity values as a function of MWCNT content for EVA nanocomposite with no-treated MWCNT (A) or treated MWCNT (B).

表面改質 MWCNT は、EVA 中における分散性を改善するだけでなく、表面に修飾された OH 基によって EVA と MWCNT との間に化学的な変化を生じていることが予想された。そこで、動的粘弾性測定による EVA の分子運動性を評価し、その変化の有無を評価した (Figure 5-8)。MWCNT 配合量の増加に伴い、 $\tan \delta$ は減少し、特に表面改質 MWCNT を配合した場合にはその傾向が顕著であった。ポリマーとフィラーが接する界面において、強い相互作用が存在するとポリマーの分子運動性が拘束された不動層が界面近傍に生成し、この不動層によって貯蔵弾性率が増大、 $\tan \delta$ が減少することが知られている²⁹⁾。今回、オゾン水処理によって MWCNT の表面に多くの OH 基が修飾されたため、この OH 基と EVA の酢酸ビニルとの間に水素結合が生じることで、MWCNT 近傍における EVA のマイクロブラウン運動が抑制され、 $\tan \delta$ が減少したもの

と考えられる。つまり、EVA と表面改質 MWCNT には親和性を発現していることが明らかとなった。

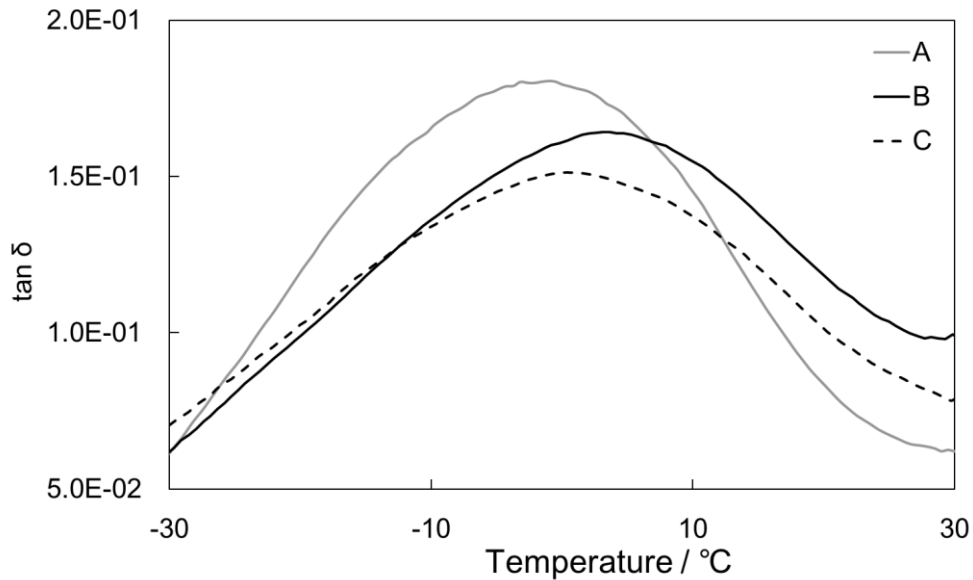


Figure 5-8. Temperature dependence on loss tangent for EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (B) or treated MWCNT (C). For comparison, data for blank (A) was also included.

ポリマーとフィラー間における相互作用を定量的に評価する方法として、Ziegel 法が知られている^{29,30}。これは、ポリマーの主分散における $\tan \delta$ のピーク値から評価する方法であり、フィラーを配合したナノコンポジットの $\tan \delta$ とポリマー単体の $\tan \delta$ を用いて、Scheme 5-1 に示す一次方程式から傾き α を算出した。 α は、ポリマーとフィラーの相互作用の大きさ、あるいは強さに依存するパラメータである。

$$\tan \delta_c / \tan \delta_m = 1 - \alpha V_f$$

V_f : volume fraction for filler

$\tan \delta_c$: loss tangent for nanocomposite

$\tan \delta_m$: loss tangent for polymer

α : interaction coefficient between polymer and filler

Formula 5-1 Calculation for interaction coefficient between polymer and filler by Ziegel method.

未処理 MWCNT 配合 EVA では $\alpha = 3.3$ であったのに対し，表面改質 MWCNT 配合 EVA では $\alpha = 4.9$ とより高い値を示した．このことから，オゾン水による表面改質によって EVA 分子鎖と MWCNT との相互作用が強力になり，EVA 中で均一分散構造を形成したと考えられる．

5.3.3 表面改質による EVA ナノコンポジットの機械物性評価

ポリマー中のフィラーの分散状態は，ポリマーの機械物性に大きく影響すると考えられる．体積抵抗率測定の結果から，表面改質の有無によって EVA 中での MWCNT 分散性が異なることが示されたため，引張試験により機械物性を比較した．得られた応力/ひずみ曲線を Figure 5-9 に示す．表面改質の有無に関わらず MWCNT を配合することで最大応力やモジュラスが増加し，その傾向は配合量の増加に伴っており，これは MWCNT の補強効果によるものである．さらに，MWCNT の表面改質の有無で比較すると，表面改質 MWCNT の方が応力の立ち上がりが著しく増大し，最大応力も大きくなった．これは，表面改質 MWCNT は均一分散構造を形成しているため，未処理 MWCNT と比較して補強領域が広く存在したものと考えられる．一方，破断伸びは，MWCNT の表面改質により低下することが明らかとなった．これは，表面改質 MWCNT では弾性率が上昇したことで変形時の応力が大きくなるためであると考えられる．

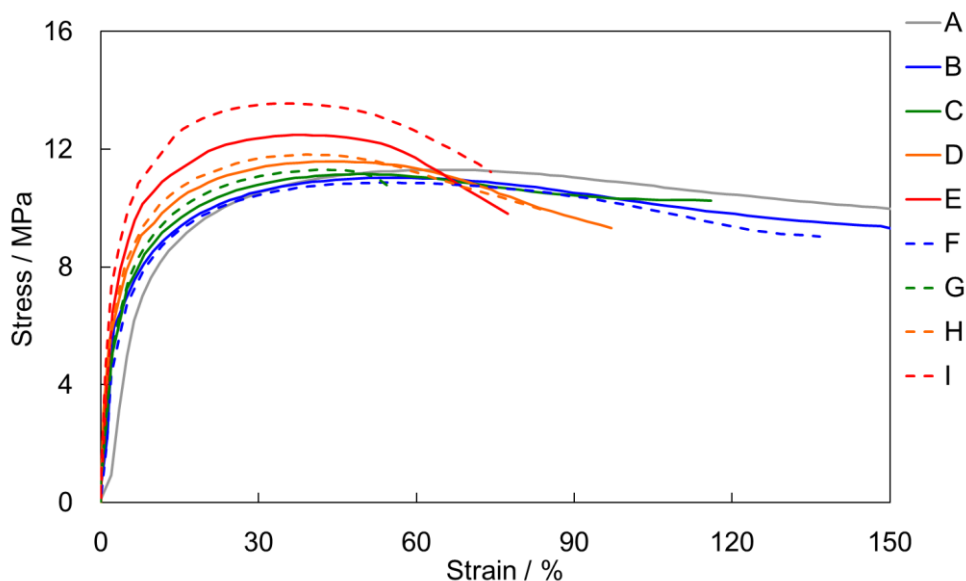


Figure 5-9. Comparison of stress-strain curves for EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (solid line) or treated MWCNT (dotted line). MWCNT amount were 1 phr (B, F), 3 phr (C, G), 5 phr (D, H), 10 phr (E, I). For comparison, data for blank (A) was also included.

5.3.4 表面改質 MWCNT 配合 EVA ナノコンポジットの難燃性評価

ポリマーの熱安定性は難燃性と密接に関係しており、酸化劣化に対する抵抗力の改善、つまりは分解温度を高めることで難燃化につながるということが知られている^{11, 13, 17-19, 29)}。そこで、MWCNT 未配合試料、未処理 MWCNT を 5 phr 配合した試料並びに表面改質 MWCNT を 5 phr 配合した試料を用いて TG 測定を行い、EVA の熱安定性評価を行った。Figure 5-10 は、TG 測定により得られた重量減少曲線を示している。いずれの試料においても重量減少は 2 段階で進行していることがわかる。1 段階目の 300~390 °C における重量減少は EVA の脱酢酸反応と Mg(OH)₂ の脱水反応によるものであり、2 段階目の 390~450 °C における重量減少は EVA 主鎖の切断反応によるものである。本章では、EVA の熱安定性を評価するため、EVA のみに由来する重量減少である 2 段階目の EVA 主鎖切断反応に着目した (Figure 5-11)。この重量減少曲線に 2 本の接線を引

き, 得られた交点を EVA 主鎖切断の反応開始温度とした. MWCNT 未配合では 436 °C であった反応開始温度が, 未処理 MWCNT 配合では 450 °C まで上昇した. さらに, 表面改質 MWCNT では 463 °C と著しく上昇する結果が得られた. 以上より, MWCNT を配合することで EVA の熱安定性が向上し, さらに表面改質をすることでその効果は増大することが明らかとなった.

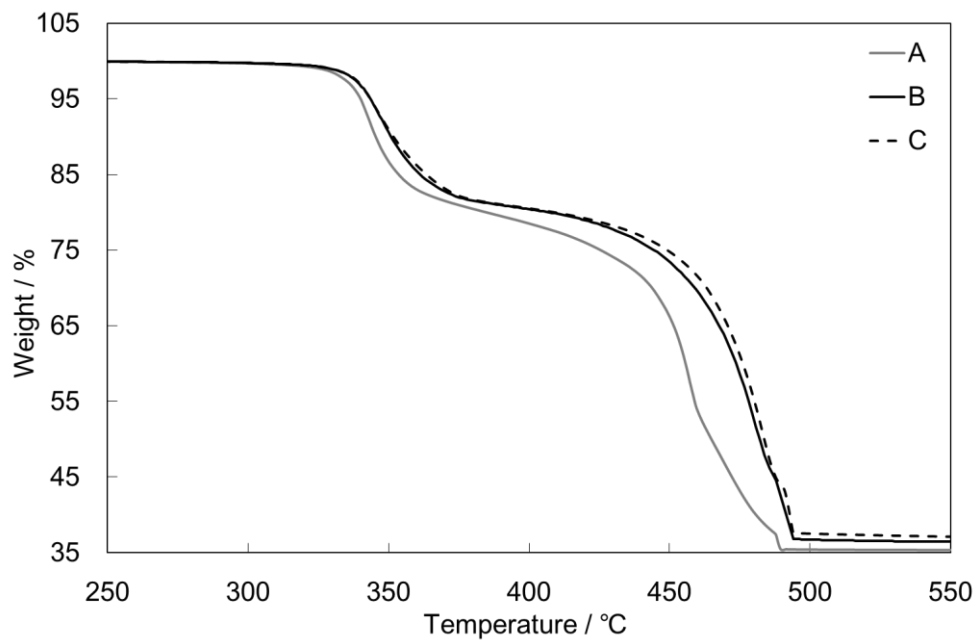


Figure 5-10. Comparison of TG curves for EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (B) or treated MWCNT (C). For comparison, data for blank (A) was also included.

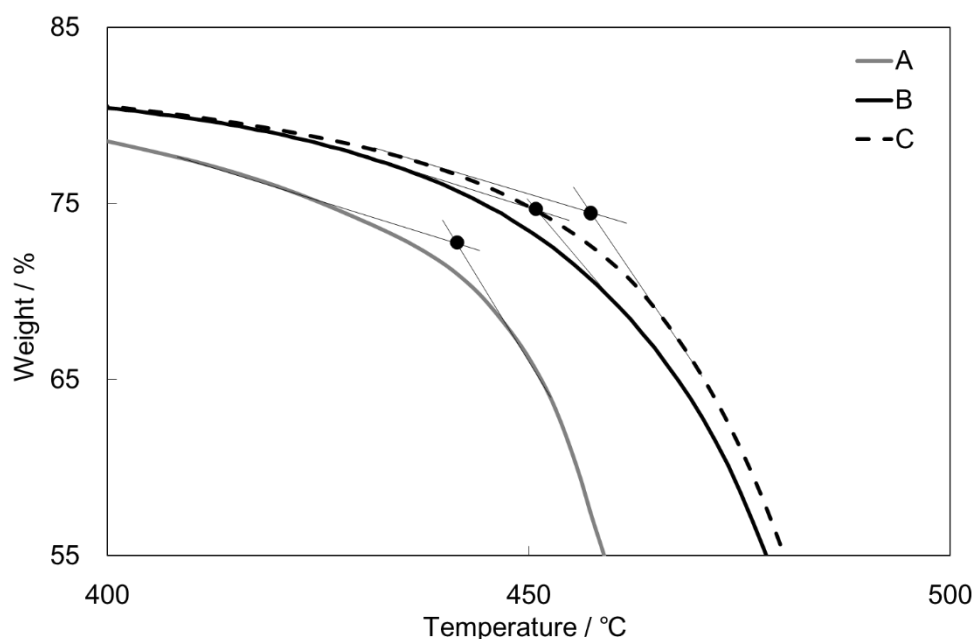


Figure 5-11. Comparison of TG curves derived from the oxidation initiation temperature of the EVA main chain. EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (B) or treated MWCNT (C). For comparison, data for blank (A) was also included.

次に、コーンカロリメータを用いた燃焼試験により、難燃性評価を行った。燃焼時間に伴う発熱速度の結果を Figure 5-12 に示す。発熱速度は、ポリマー燃焼時に生じる単位時間当たりのエネルギーで、難燃性であるほど値は小さくなる。MWCNT を配合することで、発熱速度が低下していることは明らかであるが、表面改質の有無による差は明瞭には確認されなかった。そこで、配合量 5 phr の試料を対象に Figure 5-12 における曲線のピークトップから最大発熱速度、ピーク面積から総発熱量を求め、Table 5-2 にまとめた。さらに、燃焼試験から得られる重量曲線から、燃焼に伴う試料の質量減少率を併記した。いずれのパラメータも表面改質 MWCNT を配合した場合で最小値を示し、難燃効果が増大したことを確認した。

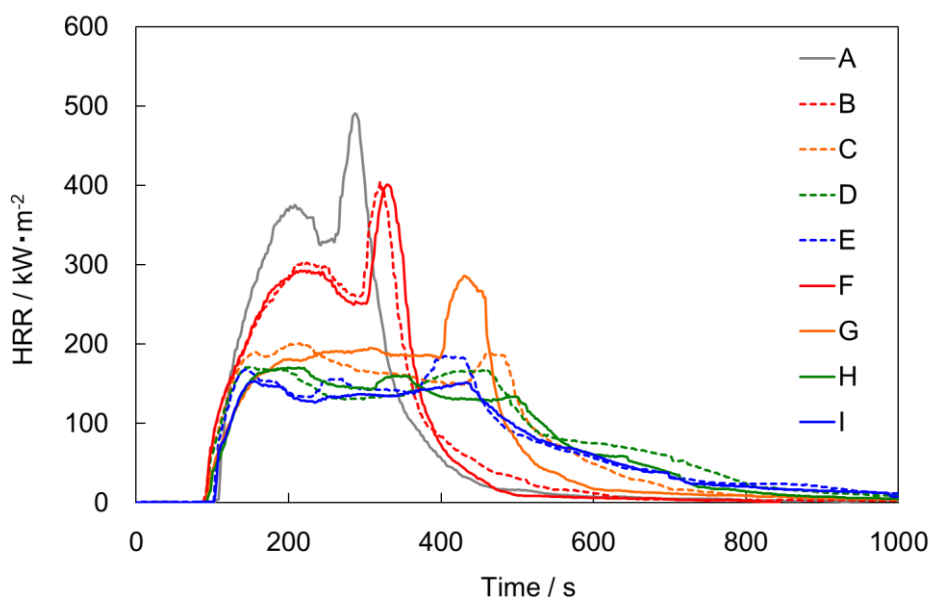


Figure 5-12. Comparison of HRR (heat release rate) curves for EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (solid line) or treated MWCNT (dotted line). MWCNT amount were 1 phr (B, F), 3 phr (C, G), 5 phr (D, H), 10 phr (E, I). For comparison, data for blank (A) was also included.

Table 5-2 Maximum HRR, THR and Mass loss rate for blank, EVA nanocomposite with non-treated MWCNT or treated MWCNT determined from cone calorimeter tests.

Samples	pk-HRR / kW·m ⁻²	THR / MJ·m ⁻¹	Mass loss rate / %
Blank	489	82.00	63.6
Non-treated MWCNT-5phr	171	82.68	61.0
Treated MWCNT-5phr	168	76.72	59.4

*1 pk-HRR : Maximum Heat Release Rate

*2 THR : Total Heat Release

5.3.5 燃焼試験後に得られる炭化残渣の評価

燃焼試験後に得られる炭化残渣についても評価を行った。はじめに、炭化残渣の外観写真を Figure 5-13 に示す。MWCNT 未配合では、形状が崩壊していることがわか

る (Figure 5-13 (A)). これは, ポリマー分解ガスの放出や $Mg(OH)_2$ の脱水反応により発生する水蒸気の蒸発によって形状が壊れるほど非常にもろい炭化残渣であることを意味している. また, 未処理 MWCNT を配合した場合は, MWCNT を配合することによる炭化残渣の強化は確認されたが, 表面に大きなクラックを生じていた

(Figure 5-13 (B)). 一方, 表面改質 MWCNT を配合した場合は, 形状の保持だけでなく, 表面のクラックも確認されなかったことから, 炭化残渣の強度がさらに向上したことが予想された (Figure 5-13 (C)).

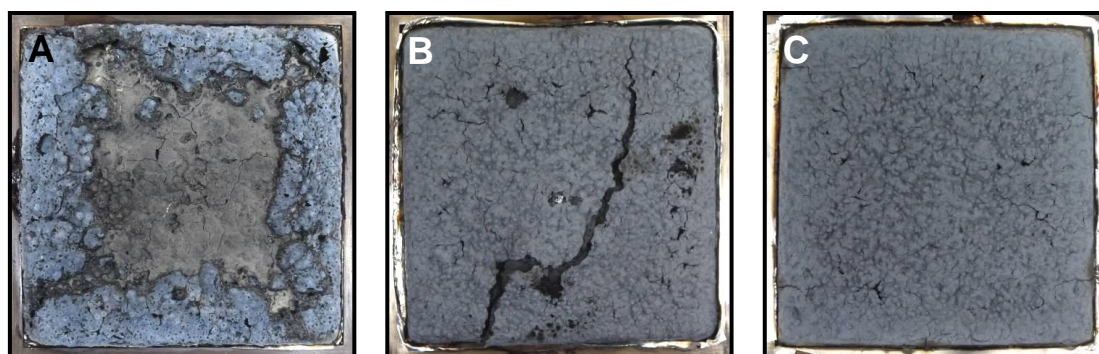


Figure 5-13. Photo images of the charred residue samples collected after cone calorimeter test for blank (A), EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (B) or treated MWCNT (C).

炭化残渣の外観観察結果より, 各炭化残渣の構造に違いがあることが予想されたため, FE-SEM による微細構造観察を行った (Figure 5-14). 未処理 MWCNT を配合した場合は, MWCNT 同士が絡み合った凝集塊の存在が確認された (Figure 5-14 (A)). 一方, 表面改質 MWCNT 配合の場合は, MWCNT の絡み合いがなく, 均一に分散した構造を形成していた (Figure 5-14 (B)). この結果は, Figure 5-7 で示した体積抵抗率測定による分散性評価の結果を視覚的に支持しているものである. さらに, 倍率を上げて観察すると, 未処理 MWCNT 配合の場合, ナノコンポジット中で MWCNT が露出した構造であるのに対し, 表面改質 MWCNT 配合では MWCNT が炭

化残渣に覆われた構造であった (Figure 5-14 (C), (D)). これは, Figure 5-8 で示した動的粘弾性測定による EVA と表面改質 MWCNT の相互作用の発現によるものと推察される. 以上の結果から, 表面改質 MWCNT が炭化残渣の骨格となることでその強度を高めていることが予想された.

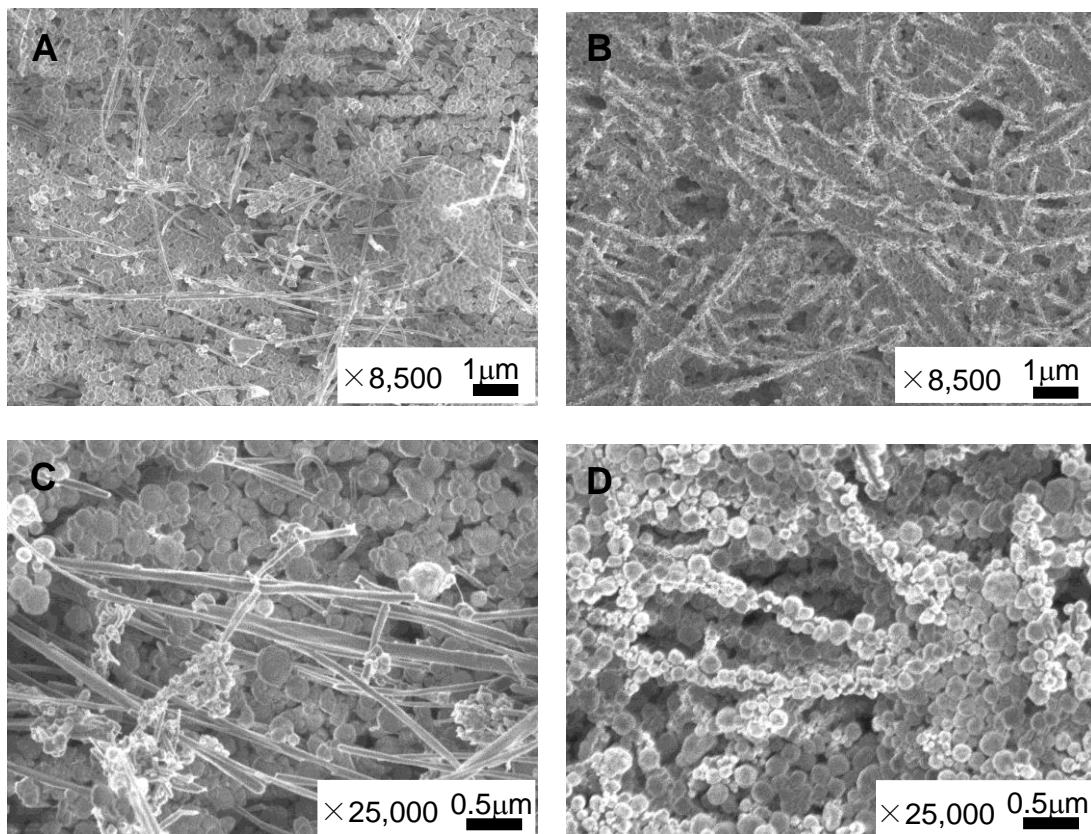


Figure 5-14. FE-SEM images of the charred residue samples collected after cone calorimeter test. EVA nanocomposite with non-treated MWCNT (A, C) or treated MWCNT (B, D). The magnification were $\times 8,500$ (upper row) and $\times 25,000$ (lower row), scale bar are $1\ \mu\text{m}$ and $0.5\ \mu\text{m}$, respectively.

そこで, 炭化残渣の強度を評価するため, 突き刺し強度試験を行った. その結果, 未処理 MWCNT を配合した場合は $196\ \text{g}$ であった強度が, 表面改質 MWCNT を配合した場合では $269\ \text{g}$ と 1.4 倍も高い値を示した. また, 強度試験後の試料 (炭化残渣) を

みると、未処理 MWCNT 配合では形状が崩壊していたのに対し、表面改質 MWCNT 配合では貫通後も形状を保持していたことから、後者の方が強固な炭化残渣を形成していることが示された。

5.3.6 表面改質 MWCNT 配合 EVA ナノコンポジットの難燃化メカニズム

一般的なポリマーの燃焼機構を Figure 5-15 に示す³¹⁾。気相において、酸化反応場で燃焼反応が起こり、輻射熱によってポリマー（固相）表面から内面へと伝熱する。これによってポリマーが熱分解し、発生する分解ガスが固相から酸化反応場まで拡散し、これが燃料となって燃焼サイクルが維持される。したがって、この燃焼サイクルのどこか一カ所でも反応を停止することができれば、燃焼は終了する。

まず、難燃剤として配合した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の効果として、燃焼時の吸熱反応で生じる水によりポリマー表面を冷却するとともに、ポリマーから発生する分解ガスをこの水が希釈することで難燃性を付与する。これに、MWCNT を加えることで、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るような炭化残渣を形成するが、オゾン水による表面改質によりナノコンポジット中で MWCNT が均一構造を形成し、炭化残渣の骨格となる。さらに、EVA マトリックスと表面改質 MWCNT の強い相互作用を生じることで、ポリマーである EVA 自身の熱安定性が向上し、難燃性の向上につながったものと考えられる。

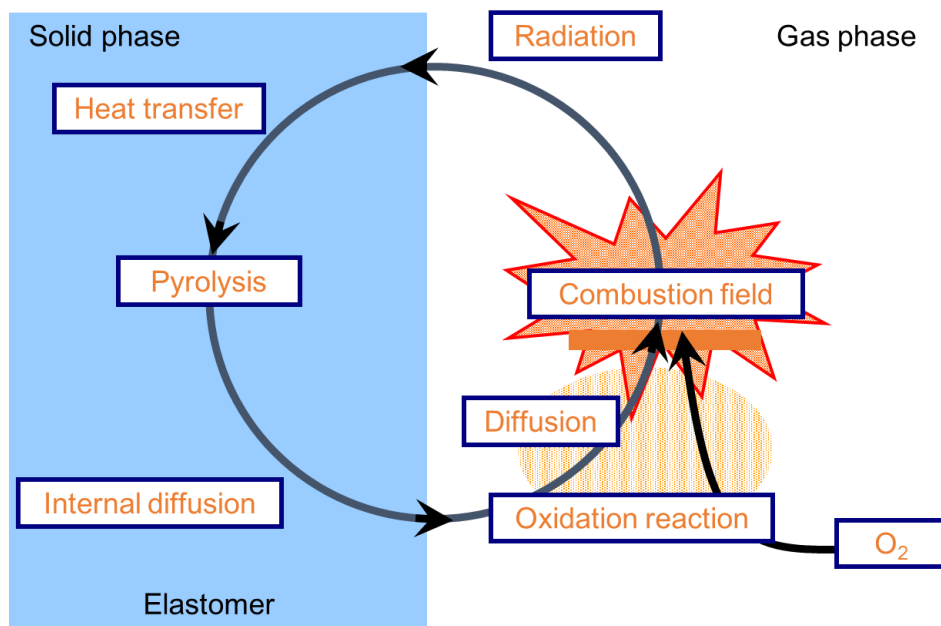


Figure 5-15. Combustion process for Elastomer.

5.4 第5章の要約

オゾン水処理による MWCNT の表面改質を行い，表面改質 MWCNT を 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だけでなく難燃性も向上した．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たためと考えられる．以上の結果から，オゾン水処理による表面改質 MWCNT を配合することで，機械強度と難燃性を兼ね備えた新規エラストマー材料を作製することが可能となった．

第5章の参考文献

- 1) 坂井靖嗣：塩化ビニル樹脂，日本ゴム協会，80（2007）309.
- 2) 水谷久一：ポリ塩化ビニルの用途，高分子，13（1964）641.
- 3) 中澤克仁，片山恵一，坂村博康，安井至：ポリ塩化ビニルの熱分解時に発生する塩化水素の抑制，日本化学会誌，1（2001）45.
- 4) 大井秀三郎，広田愷：プラスチック活用ノート，工業調査会，東京（1999）78.
- 5) 原田信章：エチレン系共重合樹脂，日本ゴム協会，57（1984）728.
- 6) 広瀬徹：水酸化マグネシウムの技術動向，日本ゴム協会誌，75（2002）327.
- 7) 小田達明：ユニークな難燃機構を有する水和金属化合物系難燃剤，マテリアルライフ学会誌，15（2003）52.
- 8) 西沢仁：ポリマーの難燃化，大成社，東京（1987）69.
- 9) G. Beyer.: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers, *Fire. Mater.*, 26 (2002) 291.
- 10) L. Bokobza.: Multiwall carbon nanotube elastic composite: A review, *Polym.*, 48 (2007) 4907.
- 11) 熊谷隆秀，鈴木渉，山田英介，野口徹，飯生悟史，遠藤守信：各種多層カーボンナノチューブ/ポリスチレン-block-ポリブタジエン-block-ポリスチレン複合物の諸物性，日本ゴム協会誌，83（2010）258.
- 12) L. Wang.; P. K. Jiang.: Thermal and flame retardant properties of ethylene-vinyl acetate copolymer/modified multiwalled carbon nanotube composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, 119 (2011) 2974.
- 13) S. Peeterbroeck.; F. Laoutid.; J. Taulemesse.; F. Monteverde.; J. Lopez-Cuesta.; J. B. Nagy.; M. Alexandre.; P. Dubois.: Mechanical properties and flame-

- retardant behavior of ethylene vinyl acetate/high-density polyethylene coated carbon nanotube nanocomposites, *Adv. Funct. Mater.*, 17 (2007) 2787.
- 14) P. Patel.; A. A. Stec.; T. R. Hull.; M. Naffakh.; A. M. Diez-Pascual.; G. Ellis.; N. Safronava.; R. E. Lyon.: Flammability properties of PEEK and carbon nanotube composites, *Polym. Degrad. Stab.*, 97 (2012) 2492.
- 15) Md A. Bhuiyan.; R. V. Pucha.; M. Karevan.; K. Kalaitzidou.: Tensile modulus of carbon nanotube/polypropylene composites – A computational study based on experimental characterization, *Comput. Mater. Sci.*, 50 (2011) 2347.
- 16) F. Gao.; G. Beyer.; Q. Yuan.: A mechanistic study of fire retardancy of carbon nanotube/ethylene vinyl acetate copolymers and their clay composites, *polym. Degrad. Stab.*, 89 (2005) 559.
- 17) T. D. Hapuarachchi.; T. Peijs.: Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, *Composite: Part A*, (2010) 954.
- 18) L. Ye.; Q. Wu.; B. QU.: Synergistic effects and mechanism of multiwalled carbon nanotubes with magnesium hydroxide in halogen-free flame retardant EVA/MH/MWNT nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, 94 (2009) 751.
- 19) T. Zhang.; Z. Du.; W. Zou.; H. Li.; C. Zhang.: The flame retardancy of blob-like multi-walled carbon nanotubes/silica nanospheres hybrids in poly (methyl methacrylate), *Polym. Degrad. Stab.*, 97 (2012) 1716.
- 20) B. Du.; Z. Fang.: Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene, *polym. Degrad. Stab.*, 96 (2011) 1725.

- 21) G. Beyer.: Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate, *Fire. Mater.*, 25 (2001) 193.
- 22) 本間精一：プラスチックの実用強さと耐久性 (2), *プラスチック*, 54 (2003) 95.
- 23) 本間精一：プラスチックの実用強さと耐久性 (8), *プラスチック*, 55 (2004) 85.
- 24) 三輪怜史, 菊地貴子, 大武義人, 田中敬二：オゾン水中におけるエチレン-プロピレン-ジエン三元共重合体の劣化機構, *日本ゴム協会誌*, 83 (2010) 324.
- 25) S. Miwa.; T. Kikuchi.; Y. Ohtake.; K. Tanaka.: Surface degradation of poly(ethylene-co-propylene-co-5-ethylidene-2-norbornen) terpolymer by ozone in water, *Polym. Degrad. Stab.*, 96 (2011) 1503.
- 26) 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*, 81 (2008) 14.
- 27) 勝亦信, 山梨秀則, 牛島均, 遠藤守信：炭素繊維強化導電性プラスチックの電気抵抗特性, *電気学会論文誌*, 113 (1993) 632.
- 28) 高橋辰宏, 安田健, 大久保貴哲, 栗野宏, 米竹孝一郎：カーボンナノチューブと高分子の複合機能化, *炭素*, 223 (2006) 194.
- 29) 相馬勲, 岸部正行：ポリ塩化ビニルと無機充てん剤間の相互作用, *日本ゴム協会誌*, 59 (1986) 297.
- 30) 児玉総治：無機フィラー配合加硫ゴムの動的粘弾性, *日本ゴム協会誌*, 74 (2001) 218.
- 31) 西沢仁, 冠木公明, 吉川高雄, 鈴木康文, 加藤寛, 斎藤文春, 武田邦彦, 平山義人, 宮地保好, 林英雄, 田中良典, 小嶋哲也, 益森芳幸, 高橋行彦, 大石俊二,

広瀬徹, 西原一, 小瀬達男 : 高分子の難燃化技術, シーエムシー出版, 東京,
pp.115, 2002.

第 6 章

結論

本論文では、エラストマーに要求される耐候性及び難燃性について、実使用を想定した促進耐候性試験方法を確立するとともに、難燃化を達成するための新たなアプローチを模索した。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を述べた。エラストマー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候性あるいは難燃性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、“促進耐候性試験における水噴霧がスチレンブタジエンゴムの劣化に与える影響”と題し、純ゴム配合 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メカニズムを解明した。促進耐候性試験前後での表面層の化学構造変化、硬度変化及び形態変化を比較した結果、特に表面形態が各条件で大きく異なり、「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」で明瞭に観察された。この原因を解明するため、水噴霧サイクルに伴う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、試料の伸び縮みが起こるが、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、“促進耐候性試験における実用配合を想定したカーボンブラック配合スチレンブタジエンゴムの天候劣化に与える水噴霧の影響”と題し、CB 配合 SBR を用

いて促進耐候性試験における水噴霧サイクルの有無による天候劣化挙動の違いを比較した。促進耐候性試験前後での表面層の形態変化，組成分析，硬度変化を比較した。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だけでなく，ブタジエン成分の劣化が促進され，著しい硬化を招いた。さらに，水噴霧の影響は暴露面にとどまらず，深さ方向へもブタジエン成分の消失が進行することで，破断応力や破断ひずみの著しい低下につながった。

第4章では，“スチレンブタジエンゴムの耐候性に与えるひずみ印加の影響”と題し，SBRの実使用下における天候劣化を再現するために，ひずみ印加状態で促進耐候性試験を行った。暴露面の形態変化を観察した結果，印加ひずみ20%では，ひずみを印加しない状態（ひずみ0%）の促進耐候性試験で発生するのと同様の等方的な線状亀裂に加え，ひずみ印加方向に対して垂直方向に広がったクレーズ状の亀裂が形成されていた。ひずみ40%になると，後者の亀裂が垂直方向に伝ばして帯状亀裂を形成していた。さらにひずみ80%では，内部にも亀裂が進行している様子が断面観察によって確認された。これに対応して，破断強度や破断ひずみも著しく低下していた。一方，促進耐候性試験後にひずみを印加した場合，帯状亀裂のみが観察されたことから，線状亀裂がひずみ印加によってクレーズ状亀裂へと進展することが示唆された。線状亀裂は，促進耐候性試験前の高次構造変化に起因すると予想されたため，ひずみ印加状態でSPM観察を行ったところ，低ひずみにおいて母材ゴムに配合されたCBの分布に偏りが生じることが明らかとなった。このことから，ひずみ印加に伴ってCBの相分離が進行した状態で促進耐候性試験を行うことで線状亀裂が顕在化し，クレーズ状亀裂，帯状亀裂，さらに内部亀裂へと進展したものと考えられる。

第5章では，“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”と題し、オゾン水処理によって分散性が向上した表面改質 MWCNT を EVA に配合することで EVA の難燃性に与える影響を検討した。その結果、オゾン水処理によって、MWCNT 表面に OH 基が修飾され、表面濡れ性が向上することが示された。表面改質 MWCNT は酢酸ビニルと水素結合を形成することで、未処理 MWCNT よりも EVA との相互作用が強くなるため、ナノコンポジット中での分散性が向上することが明らかとなった。これによって、 $Mg(OH)_2$ の多量配合による試料の物性低下を抑制することが可能となっただけでなく、難燃性を向上させることが示された。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、ナノコンポジット中で MWCNT が均一分散するため、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るような強固で緻密な炭化残渣を形成したためであると考えられる。

第 6 章では、第 2 章、第 3 章、第 4 章及び第 5 章を総括した。

本研究で得た知見は、エラストマーの促進耐候性試験における実使用環境を想定した天候劣化挙動や難燃化技術に関する重要な情報となるものであり、エラストマー材料の耐候性評価及び難燃性評価において役立つことが期待される。自動車、建築材料、医療機器など様々な分野で広く使用されるエラストマー製品にとって、実際に使用する環境を想定した劣化挙動の把握は、トラブル防止につながるだけでなく、長寿命化を実現するためにも非常に重要である。現在の促進耐候性試験は、多くが JIS や ISO などの工業規格に基づくが、本研究で明らかとなった「水分」「ひずみ」等、用途に応じた促進耐候性試験条件を設定し、評価されることを期待したい。また、エラストマー製品の難燃化技術は、我々の安心・安全な住環境を維持するために今後さらなる需要が予想される。さらに、フィラーの分散化技術は難燃化以外の機械物性などにも利用可能な技術で

あり，その適用が期待される．そのためにも，引き続き想定される環境に即した条件下でのエラストマーの耐候性評価や難燃性評価について研究を進め，その劣化挙動や燃焼性に関するデータを蓄積し，発信することで社会に貢献したい．

謝辞

本論文は，群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門 上原宏樹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群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門 園山正史教授，白石壮志教授，中村洋介教授ならびに国立研究開発法人 量子科学技術研究開発機構 瀬古典明先生に深く感謝申し上げます。

論文執筆にあたり，懇切丁寧かつ温かいご指導を頂きました群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門 山延健教授，攪上将規助教に心より感謝申し上げます。

大学院への入学機会を与えて頂きました一般財団法人化学物質評価研究 細川幹夫名誉理事長，学会への参加等に対し十分な機会を与えて頂きました一般財団法人化学物質評価研究 今田中伸哉理事長，近藤武志常務理事に深く感謝申し上げます。

大学院入学にご尽力いただき，本研究の遂行にあたり懇切丁寧かつ手厚いご指導を賜りました長岡技術科学大学客員教授 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。

測定にご協力頂きました群馬大学 大学院理工学府 分子科学部門 樋口敦也氏をはじめとする研究室の皆様とは，報告会において活発な議論を交わすことで多くの刺激を得ることができました。心より感謝いたします。

最後に，私生活において温かく見守り，サポートしてくれた夫，両親に心から感謝いたします。

2021年2月

群馬大学 大学院理工学府 理工学専攻
物質・生命理工学領域 分子科学部門
狩野 真貴子