研究論文 オゾン水処理による架橋シリコンゴムの劣化における化学的变化

三輪 怜史*・大武 義人*

Chemical Changes in Cross-linked Silicone Rubber by Ozone-water Treatments

Satoshi MIWA* and Yoshito OHTAKE* (Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimo-takano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan)* miwa-satoshi@ceri.jp,* yoshito-ohtake@ceri.jp

The degradation behavior of silicone rubber treated with ozone in water has been investigated. The materials used were commercially available silicone rubber containing polydimethylsiloxane (PDMS) and silica. As-received silicone rubber was cross-linked by peroxide. By the ozone-water treatments, the translucent sample changed into opaque one, the soluble fraction in the cross-linked sample for the degree of swelling decreased in the good solvent for PDMS. Chemical structure of the sample after ozone treatment for both soluble and insoluble parts of the samples in the good solvent for PDMS were evaluated by solid-state nuclear magnetic resonance (NMR) method, size exclusion chromatography, and gas chromatography - mass spectrometry. In addition, information on the interactions between PDMS and silica was obtained by ^{29}Si cross polarization / magic angle spinning NMR method, while might influence on the changes of degree of swelling of the sample by the ozone-water treatments.

(Received on December 17, 2013)

(Accepted on March 18, 2014)

Key Words : Ozone-water, Degradation, Silicone Rubber, Cross-linking, Solid State Nuclear Magnetic Resonance

1. 緒 言

飲料水の浄化、医療用器具の殺菌等を目的として、水中においてオゾン処理を行う事例が増加している。オゾンは水中に溶解すると自己分解反応を起こし、その過程でオゾンより高い酸化力を有するヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$) 等の活性酸素種を生成する¹⁻⁵⁾。特に高い標準酸化還元電位 (2.81 V) を有する $\cdot\text{OH}$ は、 $\text{C}=\text{C}$ 結合のない飽和炭化水素系化合物に対しても速やかに反応する⁶⁻⁸⁾。この強い酸化力のため、オゾンの溶解した水、いわゆるオゾン水中でパッキン等のゴム部品は速やかに劣化する事象があり、我々は既にエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)、フッ素ゴム (FKM) の劣化現象とその反応機構について報告している⁹⁻¹²⁾。

EPDM, FKM以外に耐オゾン性を有するゴム材料としてシリコンゴムがよく知られている。シリコンゴムは、主鎖の $\text{Si}-\text{O}$ 結合の平均結合エンタルピー ($\Delta H = 466 \text{ kJ mol}^{-1}$) に基づく高い化学安定性を有することから¹³⁾、過酷な環境下で多く使用され、熱や酸素、放射線等の多様な劣化因子に対する評価が実施されている¹⁴⁻¹⁶⁾。オゾンに

関しては、オゾン単独に対する劣化評価は少なく、紫外線照射やコロナ放電と同時に発生するオゾンを併せた複合処理後のシリコンゴム表面がX線光電子分光法、フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 法により評価されており¹⁷⁻²⁰⁾、シリコンゴム表面は、ポリマー主鎖の変化に関連した特異的な構造変化を示すことが知られている。したがって、シリコンゴムはオゾン水中においても、他の汎用ゴム材料と異なる劣化挙動を示す可能性がある。

ホースやパッキン等に使用されるシリコンゴムとして、ミラブル型シリコンゴムコンパウンドが多種類にわたり市販されている。コンパウンドは主にジメチルシロキサン ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$) 構造をモノマー単位とするポリジメチルシロキサン (PDMS) 等のポリマー、物理的特性を強化するためのシリカ、シリカの分散性向上のためのウェッター、硬度調整のための可塑剤等が配合されたものである。また、ミラブル型シリコンゴムの架橋には、有機過酸化物を用いる方法が広く用いられている。本研究では市販品のシリコンゴムを有機過酸化物で架橋した試料をオゾン水中で浸せき処理し、その劣化現象と化学構造変化の関係を検討した。

2. 実 験

2.1 試料

シリコンゴムコンパウンドは信越化学工業製のKE-931-Uを用いた。アルキル系過酸化剤架橋剤の2,5-ジメチル-2,5-ジ (*tert*-ブチルペルオキシ) ヘキサンとともにオープンロールにより混練りし、433 Kで15分間の圧縮成形により厚さ約1 mmの架橋ゴムシートに成形後、503 Kで1時間の二次架橋を行った。架橋ゴムシートは20 × 20 × 1 mmの平板に切り抜き、303 Kで48時間の減圧乾燥を行った。さらに、ヘキサンにより16時間のソックスレー抽出を行い、過酸化剤架橋剤の分解物、非架橋成分を除去後、303 Kで48時間の減圧乾燥を行い、本実験の試料とした。なお、固体核磁気共鳴 (NMR) 測定は、オゾン水処理による構造変化を高感度で検出させるため、厚さ200 μm にスライスしたものを試料として行った。

2.2 オゾン水処理条件

Fig. 1は試料のオゾン水処理装置の模式図である。処理槽はガラス製、酸素ガス配管はステンレス製、オゾンガス配管はポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製である。オゾン水処理槽は、水量1.0 l、水温293 Kに設定し、800 rpmでかくはんした際の容器内の水中飽和溶存オゾン濃度は、試料未浸せき時の場合、5.5 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。オゾン水処理後の試料はイオン交換水で洗浄後、313 Kで24時間減圧乾燥し、各評価に供した。

2.3 溶媒不溶分量、溶出量

溶媒 (ヘキサン、またはヘキサン/エタノール = 8/1 vol%) を用いたソックスレー抽出法により、フィルターに入れた試料を16時間抽出し、得られた溶媒抽出後残さを、303 Kで48時間の減圧条件下で乾燥した。溶媒不溶分量、溶出量は抽出前試料と抽出後残さの重量から算出した。

Fig. 1 Schematic representation of the experimental set-up for ozone treatment in water.

2.4 平衡膨潤度 (α_{eq})

試料を303 Kの溶媒 (ヘキサン、またはヘキサン/エタノール = 8/1 vol%) 中に浸せきし、96時間以内に規定回数 of 溶媒交換を実施した。膨潤状態の試料重量を測定後、減圧乾燥を行い恒量到達時の重量を測定した。 α_{eq} は次式により求めた。

$$\alpha_{eq} = \text{膨潤状態の試料重量} / \text{乾燥後の試料重量}$$

2.5 機器分析

フーリエ変換赤外分光測定は、Agilent Technologies製FTS-6000とUMA-500を使用して行った。測定は全反射 (ATR) 法により行い、ATR法のプリズムにはゲルマニウム結晶 (入射角度30°) を用いた。

溶液 ^1H NMR測定はJEOL RESONANCE製JNM-ECX400にて、 ^1H の観測周波数400 MHz、測定温度298 Kで重クロロホルムに溶解した試料を用いて実施した。

熱重量 (TG) 測定はMettler Toledo製TGA/DSC1を用いて行った。試料は窒素気流100 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 下、2.5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温した。

走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察は日本電子製JSM-5610 LVにて、加速電圧5 kV、100倍の条件で行った。

固体 ^{29}Si NMR測定はJEOL RESONANCE製JNM-ECX400にて、高出力デカップリングマジック角回転 (DD/MAS) と、交差分極マジック角回転 (CP/MAS) 法を適用し、 ^{29}Si の観測周波数79.4 MHz、MAS速度15 kHz、測定温度298 Kで実施した。 ^{29}Si CP/MAS法は ^1H から ^{29}Si の磁化移動を利用し、接触時間は5 msとした。固体 ^{13}C DD/MAS NMR, Distortionless enhanced by polarization transfer (DEPT) 測定は、 ^{13}C の観測周波数100 MHz、MAS速度15 kHzで行った。

サイズ排除クロマトグラフ (SEC) 測定は、カラムに昭和電工製Shodex GPC KF-806M、送液ポンプにセンシユー科学製SSC-3460、示差屈折計に昭和電工製Shodex RI-101、溶離液にトルエンを用いて流速1.0 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で実施した。試料の分子量は、標準ポリスチレン分子量をMark-Houwink-桜田の粘度式 $[\eta] = KM^a$ によりPDMS分子量に換算して得られた校正曲線を用いて算出した。 $[\eta]$ は固有粘度、 M は分子量、 K 、 a はそれぞれMark-Houwink定数である。トルエン中313 Kにおけるポリスチレンの $K = 1.6 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.7$ とPDMSの $K = 3.17 \times 10^{-4}$ 、 $a = 0.56$ を用いた^{21, 22)}。コンパウンドはトルエン10 mlに対して20 mg、オゾン水処理試料についてはトルエン10 mlに対して250 mgの量を浸せきした状態で24時間振とうした。その後トルエン溶液の上澄みを、孔径0.45 μm のPTFE製フィルターによりろ過して測定に供した。

ガスクロマトグラフー質量分析 (GC-MS) 測定は、Agilent Technologies製5973 Network MSDを使用して行

った。カラムにAgilent Technologies製J&W DB-5ms (内径0.25 mm, 長さ30 m, 膜厚0.25 μm), キャリヤーガスにヘリウムを用い, 333 Kから553 Kまで15 K $\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温, 質量電荷比 (m/z) 検出範囲は29から800とした。

3. 結果と考察

3.1 シリコーンゴムコンパウンドの定性分析

シリコーンゴムコンパウンドの配合は, オゾン水処理に伴う試料の劣化と密接に関係することから, 本実験に用いたコンパウンドの定性分析を行った。FT-IR, NMR, TG法によりコンパウンドを分析した結果, コンパウンドにはビニル基含有率が0.01 mol%以下のPDMSが約80 wt%と, 湿式シリカが約20 wt%含まれることが判明した。ただし, TG測定時においてオルガノポリシロキサンは熱分解反応と同時に一部無機化するため, 各含有量は概算値である。また, コンパウンドのヘキサン抽出試験を行った結果, コンパウンドにはシリカ含有量以上の不溶分が存在しており, その量(シリカ除く)はPDMS全量の69 wt%であった。PDMSはシリカ表面と水素結合等による界面相互作用によりバウンドラバーを形成することから²³⁾, コンパウンド中のシリカ以外の不溶分はゲル成分であり, PDMS/シリカ界面の相互作用により形成されたものである可能性がある。そこで, 水素結合形成を妨害するエタノールを添加したヘキサンとの混合溶媒(ヘキサン/エタノール=8/1 vol%)を用いてコンパウンドの抽出試験を行った結果, 不溶分(シリカ除く)量は47 wt%となり, ヘキサン単独時より減少した。以上の結果は, コンパウンド中のPDMSの一部がシリカと水素結合等による擬似架橋を形成していることを示唆している。一方で, コンパウンド中には混合溶媒における抽出試験後もゲル成分が多量に存在する。このことは, コンパウンドに含まれるPDMSとシリカ間に水素結合以外の相互作用が働いている可能性が考えられる。市販のコンパウンドにはシリカ中のシラノール基とPDMS末端等と化学的に結合するアルコキシ基やシラノール基等の官能基を含むシラン化合物がウェッターとして配合されている。シラン化合物がPDMSとシリカ間のカップリング剤となり, シリカ-PDMSのネットワ

ーク構造が形成された結果, PDMSが溶媒に対して不溶化した可能性があるが, その詳細は現段階で不明である。

3.2 オゾン水中における劣化現象

Fig. 2は(a)未処理, (b)30日処理, (c)60日処理試料表面のSEM写真である。オゾン水処理前の試料は平滑で半透明の外観であるが, オゾン水処理後にボイド発生や白化の劣化現象が認められた。ゴム材料の劣化に伴う外観変化は, 主にポリマーの主鎖や架橋点等において, 切断や架橋, またはその両方が生じることで進行する。例えば, シリコーンゴムの熱的劣化において生じる白化は, 主鎖の解重合を発端とする原因が推察されている²⁴⁾。したがって, オゾン水中で外観変化の認められた試料についても主鎖の分解や架橋等が進行している可能性がある。そこで, まずオゾン水処理試料の分解反応の有無を確認するため, PDMSの良溶媒であるヘキサン (SP値=14.9 MPa^{1/2}, PDMSは15.5 MPa^{1/2}) に対する溶出量を測定した²⁵⁾。Fig. 3は試料のヘキサン溶出量と処理時間の関係である。また, Fig. 4は60日処理試料中のヘキサン溶出物のFT-IRスペクトルである。ヘキサン溶出物のスペクトルからはPDMS構造に由来する吸収ピークが検出された。試料のヘキサン溶出量は処理時間の経過とともに増加したことから, オゾン水処理により試料中のPDMSは主鎖や架橋点等のいずれかの部位で切断が進行し, その量は処理時間とともに増加することが分かった。

Fig. 3 Elution amount of the sample in hexane as a function of ozone treatment time.

Fig. 2 SEM images of surface for (a) pristine sample, (b) sample treated for 30 days, and (c) sample treated for 60 days.

Fig. 4 ATR FT-IR spectra of hexane-soluble fraction of the sample.

Fig. 5 Relationship between α_{eq} of the sample in solvent and ozone treatment time.

次に、オゾン水処理試料における架橋構造の変化を確認するため、ヘキサンに対する平衡膨潤度 (α_{eq}) を測定した。架橋ゴムの膨潤挙動は、分子鎖間の架橋やポリマー/フィラー間の相互作用などに影響される。なお、試料はオゾン水処理による分解が進行していると考えられることから、処理中に分解物が水中へ溶出する可能性があるが、TG法によりポリマー/シリカの割合に変化がないことを確認している。Fig. 5は試料の α_{eq} と処理時間の関係である。ヘキサン中において α_{eq} は処理時間の経過に伴い低下したことから、オゾン水処理による架橋密度の増加が示された。Fig. 3に示した結果から、オゾン水処理により高分子鎖の一部は切断される一方で、架橋密度が増加する興味深い事実であり、後節で考察を加えた。

3.3 オゾン水処理後試料の構造解析

オゾン水処理に伴う試料の劣化挙動を化学構造変化との関連で検討するため、固体NMR法による構造解析を行った。Fig. 6は未処理と、60日処理試料の ^{29}Si DD/MAS NMRスペクトルである。未処理試料の ^{29}Si NMRスペクトルにおける -22 ppmのピークはPDMSの $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 単位のケイ素、 $-90 \sim -120$ ppmの幅広いピークはシリカのケイ素に帰属される。60日処理試料のスペクトルに

Fig. 6 ^{29}Si DD/MAS NMR spectra of the samples. Middle and bottom spectra were stretched 10 times in the y axis.

Fig. 7 ^{13}C DD/MAS NMR spectra of the samples. Middle and bottom spectra were stretched 10 times in the y axis.

は、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 単位と、シリカによるピーク以外に -56 ppmにピークが認められた。このピークは $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 単位のメチル基の一つがヒドロキシ基に置換されたシラノールを含む構造 ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{O}-)_2$) のケイ素に由来するものであるが、アルコキシ基 ($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OR})(\text{O}-)_2$) のケイ素由来のピークも近くに出現する²⁶⁾。そこで、アルコキシ基の有無を確認するため、未処理、処理試料の ^{13}C DD/MAS NMR測定を行った。Fig. 7がその結果である。処理試料の ^{13}C NMRスペクトルからは $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 単位の炭素に基づく 1.5 ppmのピーク以外に、 -2.5 ppmに微小なピークが検出された。アルコキシ基のエーテル隣接炭素、例えば $\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$ の ^{13}C に基づくピークは 49 ppm付近の低磁場側に出現する²⁷⁾。 ^{13}C NMRスペクトルの -2.5 ppmの微小なピークはDEPT測定によりメチル基に帰属されるが、主鎖のピークと近接していることから、ケイ素と直接結合したメチル基と考えられ、エーテル結合炭素ではない。以上のことから、 ^{29}Si NMRスペクトルの -56 ppmのピークは $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{O}-)_2$ のケイ素であることが分かった。

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 構造が $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{O}-)_2$ に変化する一般的な劣化反応として、高温酸素存在下におけるPDMSの熱劣化が知られている²⁸⁾。本実験の処理温度は 300 K未

満であるが、オゾン水中では酸素やオゾンと比較して強い酸化剤である $\cdot\text{OH}$ 等の活性酸素種が存在することから、低温下でも酸化反応が進行したと推察される。したがって、オゾン水中のPDMSは $\cdot\text{OH}$ 等の活性酸素種によるメチル基からの水素引き抜き反応を起点として、酸化の過程でメチル基が脱離するとともにシラノール (Si-OH) 構造を生成したと考えられる。

3.4 分子鎖切断に関する考察

オゾン水処理によるPDMSの化学構造変化は明瞭となったが、切断や架橋の進行を直接的に示す構造は認められていない。まず、切断位置に関する情報を得るため、試料の溶媒溶出物をSEC法により測定した。Fig. 8は未処理、7, 30, 60日処理試料のトルエン溶出物に関する分子量分布曲線である。処理に伴う分子量変化を比較するため、コンパウンドのトルエン可溶物についても併せて示した。コンパウンドの曲線で認められる2つの極大ピークのうち、 10^6 オーダーのピークはベースポリマー、 10^3 オーダーのピークは可塑剤やウェッター由来と考えられる。なお、架橋試料はヘキサンによりソックスレー抽出済みであるため、未架橋のポリマー、可塑剤、ウェッター等が除去されている。

未処理、7, 30, 60日処理試料に関して、同重量の試料を一定体積のトルエンに浸せきした溶出液を測定に供したため、Fig. 8の検出強度はトルエン溶出量と相関性を有する。トルエン溶出物のピーク強度は処理時間の経過に伴い増加しており、Fig. 3の結果と一致している。また、処理試料のトルエン溶出物の分子量は、コンパウンドのベースポリマーと比較して低いことから、処理試料の溶媒溶出成分は試料中の分子鎖切断により生じたと結論できる。オゾン水処理により試料中で生じる分子鎖切断の位置として、PDMS構造を有するSi-O結合、または成形時のビニル基との反応により生じる架橋点の2つが挙げられる。

Si-O結合が分解した場合、PDMSの分子鎖末端にSi-OH

Fig. 8 Molecular weight distribution curves of toluene-soluble fraction of the samples.

Fig. 9 Total ion chromatograms obtained with GC-MS of eluted fraction of the samples in hexane. Subscript of D were number of $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ unit in cyclic siloxanes.

を生成すると推察されるが、処理後試料の固体NMR法では末端濃度が低く検出されていない可能性があった。そこで、GC-MS法によりヘキサン溶出物を分析し、Si-O結合の切断に由来する物質の有無を調べた。Fig. 9は未処理と60日処理試料のヘキサン溶出物のトータルイオンクロマトグラムを示したものである。 D_n は環状シロキサンであり、 n は $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$ 単位の数である。60日処理試料のヘキサン溶出物からは、PDMS解重合時に生成する低分子量環状ジメチルシロキサンが検出された。これらの化合物は未処理試料から検出されないことから、オゾン水処理によりPDMS分子鎖の切断が進行していることが判明した。

架橋点における切断の有無については、本試料に使用したコンパウンドのビニル基濃度が低いことに関連し、過酸化剤を用いてビニル基含有PDMSを架橋成形した際の架橋点と考えられている構造 $\equiv\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{H}_2\text{-Si}\equiv$ に基づくピークは²⁸⁾、試料の¹³C NMRスペクトルから検出されなかった。オゾン水処理によりPDMSのメチル基が酸化されていることや、以前に鎖式飽和炭化水素系ポリマーであるEPDMがオゾン水処理により分解する結果が得られていることを考慮すると¹⁰⁾、オゾン水処理により架橋点の切断反応が進行する可能性はあるが、NMR法で得られた結果からその議論は不可能であった。

3.5 膨潤度低下に関する構造の解析

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O})_2$ 骨格を有するシリコンオイルは、酸化により主鎖中に生成したシロキシラジカルやシリルラジカルが他分子鎖と反応し、ゲル化することが知られている²⁹⁾。したがって、オゾン水中においても試料中のPDMS分子鎖間で架橋が進行する可能性はあるが、¹³C、²⁹Si DD/MASスペクトルから架橋構造に基づくピークは認められないため、PDMS分子鎖間の架橋は進行していないと考えられる。一方、その他に試料の膨潤度低下を引き起こす可能性として、PDMSとシリカ表面における結合生

Fig. 10 ^{29}Si CP/MAS NMR spectra of (a) compound, (b) pristine sample, and (c) sample treated for 60 days. Arrows in spectrum (c) show peaks appeared after the ozone treatment.

成,あるいは分子鎖間相互作用の増加が考えられる。そこで,PDMS/シリカ界面の構造評価に多く用いられ^{30,31)},分子運動性の低い化学構造の観測に使用されるCP/MAS NMR法により処理試料の測定を行った。

Fig. 10はコンパウンド,未処理,60日処理試料の ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルである。各 ^{29}Si CP/MASスペクトルからは, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 由来の -22 ppm付近のピークと,シリカの $\text{Q}^2(\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-)_2)$, $\text{Q}^3(\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-)_3)$, $\text{Q}^4(\text{Si}(\text{O}-)_4)$ 構造に帰属されるピークがそれぞれ -90 , -100 , -110 ppm付近に検出された。 ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルでは,DD/MAS NMRスペクトルに比べて,PDMSの感度が低下した一方で,シリカの感度が高く,特に Q^4 より Q^3 のピークの方が強く検出された。これは ^{29}Si CP/MAS NMR法が ^1H から ^{29}Si の磁化移動を利用したNMR法であることと,分子運動性の高い核間では双極子相互作用が弱く磁化移動を起こしにくいことに起因している。これにより ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルからは,PDMSより分子運動性の低いシリカで,OHとの結合により ^1H との核間距離の近い Q^3 のピークが強く検出されている。また,PDMSの感度低下に関しても分子運動性により説明できる。荒又らは,シリカ充填PDMSの ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルにおける -22 ppmのピークがシリカ未充填PDMSでは認められないこと報告している³²⁾。シリカ充填時にはピークが存在することから,シリカの存在により分子運動が妨げられたPDMS成分のみが, ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルで検出されている可能性がある。

処理試料の ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルからは, -67 ppm付近にシロキサン構造($\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}-)_3$)の化学シフトと一致する新たなピークが検出された²⁶⁾。高温酸素

存在下におけるシリコーンゴムは, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{O}-)_2$ 構造を生成することを上述したが,この生成した Si-OH が他の Si-OH と結合し, $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}-)_3$ 構造も生成すると考えることができる²⁸⁾。前述のように $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}-)_3$ はCP/MAS法でのみ検出されたことから,この結合部位の運動性は低いと考えられる。それゆえ $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{O}-)_3$ はシリカ表面に形成された化学結合と考えられる。現段階で,反応の詳細は不明であるが,オゾン水処理によりPDMSの一部がシリカとの間で化学結合を形成したと考えられる。

処理試料の ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルにおいて, -22 ppmより低磁場側のブロードなピークの強度増加が認められた。Litvinovらは,シリカ表面グラフト化PDMSの ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルにおいて, -22 ppmのピークより低磁場側のブロードなピークは,シリカに近接した $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 構造に由来するものであり,ブロードな分布はシリカ表面との相互作用により Si-O-Si の結合角や距離が異なるためと考察している³³⁾。このことを考慮すると,本試料で使用されたコンパウンドのスペクトルにおける -22 ppmの鋭いピークはシリカと直接結合したウェッター,またはポリマーの $\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{O}-)_2$ 構造に由来したものであり,その低磁場側のピークはシリカ表面との化学結合や界面相互作用により近接したPDMS分子鎖に由来すると考えることができる。 -22 ppmより低磁場側のブロードピークの強度増加は,即ちシリカ表面に束縛されたPDMS量の増加を示唆している。PDMS/シリカ間に生じる界面相互作用の一つとして水素結合が挙げられる。Fig. 5において,水素結合の形成を阻害するエタノールを添加すると,ヘキサン単独の場合と比較して a_{eq} の低下量が小さくなる。このことは,ヘキサン単独中における膨潤挙動の変化には,PDMS/シリカ間の化学結合の他に,水素結合の増加が寄与していることを示唆している。水素結合の増加を引き起こした原因として,酸化に伴いPDMS中の Si-OH 濃度が上昇したことが挙げられる。処理試料の ^{29}Si CP/MAS NMRスペクトルには -56 ppm付近に $\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{O}-)$ 構造に帰属すると考えられるピークが出現している。このピークは酸化によりPDMS分子鎖内に生成した Si-OH に由来する可能性がある。PDMS分子鎖の Si-OH 生成は,分子鎖間および,シリカ表面の Si-OH 間との水素結合形成を誘起すると推察される。これらの結合は擬似架橋点の増加を意味することから,オゾン水処理に伴う試料のヘキサンに対する膨潤度低下は,PDMSとシリカ表面の化学結合の形成と界面相互作用および,PDMS分子鎖間相互作用による擬似架橋点の増加に起因すると推察される。

4. 結

論

オゾン水中の過酸化水素架橋シリコーンゴムは処理時間の

経過に伴い、溶媒に対する可溶成分の増加および、膨潤度低下が認められた。溶媒可溶成分からは、PDMSのSi-O結合切断を示唆する低分子量環状シロキサン生成が認められた。このとき、シリコーンゴム中のPDMS主鎖のメチル基が脱離し、シラノール基を生成する酸化反応も進行していた。膨潤度の低下に関しては、PDMS/シリカ間の化学結合形成および、酸化によりシラノール基を生成したPDMS分子鎖間あるいはシリカとの界面相互作用の形成が擬似架橋点として作用したことが起因するものと推察された。これらの結果より、オゾン水中におけるシリコーンゴムの劣化挙動には、酸化に伴うPDMSの構造変化だけでなく、シリカの存在も関与することが明らかとなった。

References

- 1) Staehelin, J.; Hoigné, J.: *Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982)
- 2) Staehelin, J.; Bühler, R. E.; Hoigné, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999 (1984)
- 3) Bühler, R. E.; Staehelin, J.; Hoigné, J.: *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560 (1984)
- 4) Tomiyasu, H.; Fukutomi, H.; Gordon, G.: *Inorg. Chem.*, **24**, 2962 (1985)
- 5) Ku, Y.; Su, W.; Shen, Y.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3369 (1996)
- 6) Somya, I.: "Ozone Handbook", Nippon Ozone Kyokai Ed., Sanyu Shobou, Yokohama, p.52 (2004)
- 7) Gottschalk, C.; Libra, J. A.; Saupe, A.: "Ozonation of Water and Waste Water", Wiley-VCH Verlag, Weinheim, p.18 (2010)
- 8) Haag, W. R.; Yao, C. C. D.: *Environ. Sci. Tech.*, **26**, 1005 (1992)
- 9) Miwa, S.; Kondo, H.; Ohtsuka, H.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 14 (2008)
- 10) Miwa, S.; Kikuchi, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 324 (2010)
- 11) Miwa, S.; Kikuchi, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1503 (2011)
- 12) Miwa, S.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **85**, 81 (2012)
- 13) Atkins, P.; Paula, D. J.: "Atkins Butsuri Kagaku Yoron fourth edition", Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, p.64 (2007)
- 14) Grassie, N.; Macfarlane, G. I.: *Eur. Polym. J.*, **14**, 875 (1978)
- 15) Chaudhry, A. N.; Billingham, N. C.: *Polym. Degrad. Stab.*, **73**, 505 (2001)
- 16) Hill, D. J. T.; Preston, C. M. L.; Whittaker, A. K.; Hunt, S. M.: *Macromol. Symp.*, **156**, 95 (2000)
- 17) Ma, B.; Gubanski, S. M.; Hillborg, H.: *IEEE T. Dielect. El. In.*, **18**, 1984 (2011)
- 18) Egitto, F. D.; Matienzo, L. J.: *J. Mater. Sci.*, **41**, 6362 (2006)
- 19) Oláh, A.; Hillborg, H.; Vancso, G. J.: *Appl. Surf. Sci.*, **239**, 410 (2005)
- 20) Ouyang, M.; Yuan, C.; Muisener, R. J.; Boulares, A.; Koberstein, J. T.: *Chem. Mater.*, **12**, 1591 (2000)
- 21) Dawkins, J. V.: "Developments in Polymer Characterization - 5", Elsevier Applied Science Publishers, London, p.122 (1986)
- 22) Bercea, M.; Cazacu, M.; Wolf, B. A.: *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 1371 (2003)
- 23) Cohen-Addad, J. P.; Roby, C.; Sauviat, M.: *Polymer*, **26**, 1231 (1985)
- 24) Sumimura, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **73**, 533 (2000)
- 25) Watanabe, S.: "Gomu Kogyo Binran (4th ed.)", Nippon Gomu Kyokai Ed., Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.1356 (1994)
- 26) Shidorf, D. W.; Maciel, G. E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3767 (1983)
- 27) El hadad, A. A.; Carbonell, D.; Barranco, V.; Jiménez-Morales, A.; Casal, B.; Galván, J. C.: *Colloid. Polym. Sci.*, **289**, 1875 (2011)
- 28) Inoue, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **62**, 803 (1989)
- 29) Gunderson, R. C.; Hart, A. W.: "Synthetic Lubricants", Reinhold Publishing Corporation, New York, p.302 (1962)
- 30) Bose, A. B.; Gangoda, M.; Jaroniec, M.; Gilpin, R. K.; Bose, R. N.: *Surf. Sci.*, **600**, 143 (2006)
- 31) Iulucci, R.; Taylor, C.; Hollis, W. K.: *Magn. Reson. Chem.*, **44**, 375 (2006)
- 32) Aramata, M.; Igarashi, T.: *BUNSEKI KAGAKU*, **47**, 971 (1998)
- 33) Litvinov, M. V.; Barthel, H.; Weis, J.: *Macromolecules*, **35**, 4356 (2002)

日本語表記参考文献

- 6) 宗宮功：オゾンハンドブック，特定非営利活動法人日本オゾン協会オゾンハンドブック編集委員会編，サンヨー書房，横浜，p.52 (2004)
- 9) 三輪怜史，近藤寛朗，隠塚裕之，大武義人：日本ゴム協会誌，**81**，14 (2008)
- 10) 三輪怜史，菊地貴子，大武義人，田中敬二：日本ゴム協会誌，**83**，324 (2010)
- 12) 三輪怜史，大武義人，田中敬二：日本ゴム協会誌，**85**，81 (2012)
- 13) Atkins P., Paula D. J.: 千原秀昭，稲葉章 訳：アトキンス物理化学要論 (第4版)，東京化学同人，東京，p.64 (2007)
- 24) 角村真一：日本ゴム協会誌，**73**，533 (2000)
- 25) 渡辺茂隆：ゴム工業便覧 (第4版)，日本ゴム協会編，日本ゴム協会，東京，p.1356 (1994)
- 28) 井上凱夫：日本ゴム協会誌，**62**，803 (1989)
- 32) 荒又幹夫，五十嵐敏昭：分析化学，**47**，971 (1998)

*

*

*

*

*