ものづくりにおける安全の追求

第5回 地球環境悪化とゴム・プラスチックへの影響 (その2 短波長紫外線がオゾン発生に与える影響と オゾンが加硫ゴムに与える影響)

大 武 義 人

The Pursuit of Safety in Manufacture Part V The Influence of Global Warming on Rubbers and Plastics (II Influence of Short Wavelength Ultraviolet Radiation on Ozone Generation and Influence of Ozone on Vulcanized Rubber)

Yoshito OHTAKE (Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600 Shimotakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama, 345-0043, Japan) ohtake-yoshito@ceri.jp

In the recent global environment, the ozone in the atmosphere near the surface of the earth is increasing due to the expansion of the ozone hole, the increase in the amount of ultraviolet rays, and the increase in NO_x .

Damage of vulcanized rubber suffered by ozone is quite large. Therefore, design of rubber formulation is necessary, such as increase of wax content and selection of HNBR with high conversion of hydrogenation, even though conventional vulcanized rubber with ozone resistance.

(Received on January 18, 2018)

Key Words : Ozone, Degradation, HNBR, Wax

1. は じ め に

1974年に日本人によって発見された南極上空での「オゾンホール」はその後ますます拡大し、ここ数年最大規模を示し、生物体（人間にも白内障の増加や皮膚ガンの増加）やポリマーへの影響が懸念されている（オゾンホールの出現原因については、フロンに含まれる塩素原子や、窒素酸化物などが災いしているが、近年の環境保護の高まりからここ2～3年前より（2014年）オゾンホール拡大は停止したことが報告されている。しかし、決して縮小している訳ではない）。

特に、一般に使用されている加硫ゴムは、加硫反応を生じ易くするために、主鎖に二重結合が存在しているものが多く、二重結合部が高活性を示すオゾンによって容易にア

タックされる。オゾン劣化は、一昔前より相当深く研究されてきており、日本ゴム協会誌にも表記できぬ程の量が記載され、すでに解決済みともいわれているが、以下の項で示す理由で大気中のオゾン濃度は増加傾向を示し、オゾン対策を実施しているゴム部品にも近年オゾンによる事故が増えている。本講では、これらオゾンが生じる理由と劣化メカニズム、さらにはオゾン劣化防止対策について紹介したい。

大武 義人：（一財）化学物質評価研究機構（〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地）、昭和47年、国立小山工業専門学校工業化学科卒業（工学博士）、昭和57年、（財）化学品検査協会（現（一財）化学物質評価研究機構）入会、平成26年専務理事、平成28年顧問、平成21年から、長岡技術科学大学客員教授、平成25年から、九州大学客員教授、日本ゴム協会副会長。

2. 地表面近傍でのオゾン発生メカニズム

地球上に存在する微量のオゾンは、図1に示すような地球を取り囲む分厚いオゾン層より気象の変化等により少しずつ地表面近傍に流れ出したものである。だが、空気の流れている地上では周囲に浮遊する空気中の汚染物質を酸化させ、すぐに O_2 に変換されるため、かつては空気の汚れた都会ほどオゾンは存在しなかった。

一方、空気の澄んだ海や山では O_3 を O_2 に変換する汚染物質が存在しなかったため、オゾンが長期間存在することは、“空気の清浄な証”でもあった。筆者が子供の頃の日活映画で石原裕次郎が女性に向けて語った「オゾンを吸いに海へ行こう」というセリフは、この事実をよく物語っている。

ところが最近では文明の高度化に伴い、超音速ジェット機の飛行、大気圏内の核爆発実験や化学肥料の過多による窒素酸化物の増加、また、フロン中の塩素原子等によって、前記したようにオゾン層が徐々に破壊され、特に分厚いオゾン層の中心部に穴が生じる程になる。この穴より有害な短波長の紫外線が地表面にまで降り注ぎ、主に自動車や工場からの窒素酸化物(NO_x)から図2で示す反応でオゾンが容易に生成されていく。したがって、地球上での短波長が降り注ぐ強い地域は南米アンデス山脈周辺、オーストラリア等の南極に近い所で、さらにオーストラリアの都会ではオゾン濃度も極めて高い(事実、オーストラリアでのゴムのオゾンダメージによる事故は火力発電所でのダイヤモンド等かなり多く、輸出先の地域によってオゾン対策を強化する必要がある)。

図3は一年中で、関東地方で最も有害な短波長が降り注ぐ5月24日快晴の日のオゾン濃度を測定したデータで、図2に示すオゾン発生メカニズムを支持する様子を示している。すなわち、太陽が昇るとともにオゾン濃度は上昇をたどり、最も紫外線量の多くなる14時頃にはオゾン量もピークに達し、その濃度は10 pphm以上にも達する(通常は1 pphmレベル)。車の排気ガス量(走行車数)は昼間がほぼ一定であることを考慮すると、紫外線がオゾン発生に強く寄与している(事務用コピー機周辺ではオゾン濃度が高くなるといわれているが、その理由がよくわかると思

う。夏場、光化学スモッグ〈オキシダント〉がよく発生し、目がチカチカしたりするが、オキシダント中にはオゾンが80%以上も含まれているため、オキシダント=オゾンと考えて問題ない)。また、図4に SO_2 、図5に東京都における O_3 の経年変化を示したが、環境整備のおかげで大気は年々よくなっているものの、オゾン濃度は逆に年々増加している。

その結果、特に交通量の多い幹線道路沿いでは、オゾン対策をとっていたにもかかわらずゴム製品に「オゾンクラック」が発生している。すなわち、最近の環境変化により“オゾンの高濃度化”傾向や、北九州市では中国大陸、特に上海付近より流れてくる大気汚染物質により、短波長の少ない冬場でも高いオゾン濃度が見られ、従来のオゾン対策では抵抗しきれず、さらに厳しいオゾン対策が必要な事態になりつつある。

図2 都市部における短波長の紫外線 (UV-B) によるオゾン発生メカニズム

図3 交通量の多い道路周辺での1日のオゾン濃度変化¹⁾

図1 成層圏と対流圏のオゾンの違い

3. ジェン系ゴムに対するオゾンの作用とクラック発生機構とその分析手法

3.1 オゾンが加硫ゴムに攻撃するメカニズム

図6にオゾンが二重結合部に反応する作用を示す。二重結合にオゾンが攻撃しオゾナイドを生成するが、オゾナイドは不安定でO-O結合部で切断され両性イオンが生成される。さらに、アルデヒドまたはケトンを生成する。これらの中間生成物は四種の経路で安定化する。一方、オゾン

図4 二酸化硫黄 (SO₂) 年度平均値の経年変化

図5 オキシダント (O_x) 年度平均値の経年変化

大気汚染 (汚染状況) 資料: 東京都環境保全局大気保全部大気監視課調べ

クラックの発生機構は諸説あるが、一般的には架橋反応が生ずることで安定化する。

一般的に加硫ゴム表面には微小な傷や凹部が数多くあり、これらは伸長により部分的に拡大される。また、成形加工時の残留ストレスも内蔵されている場合はオゾンの影響は大きい。これらの伸長されているゴムは、未伸長のものに比べオゾンの浸透率および浸透拡散速度が大きく、成形加工時の熱等によって生じた欠陥部の二重結合に直接的に攻撃してクラックを発生させやすくする。この時、図6に示すように分子鎖切断部が再結合すれば架橋反応が起こり、ポリマーが安定する（一方で、同時に硬化現象が発現）。したがって、無伸長、分子鎖の無配向の状態を高濃度のオゾン雰囲気中にゴムを放置すると、架橋反応のため表面が硬化し、手で触ってもカチカチの触感が得られるが、オゾン劣化は表面反応で硬化は極表面に限られ、表面近傍より下は正常なゴム弾性を有し、少しでもストレスを加えると一瞬のうちに無数のクラックが発生する。すなわち、外表面と内部は同じゴムにも関わらず、完全に異なるゴム物性を示しているのが、オゾン劣化特有の現象といえる。その様子を図7に示す。

図6 オゾンが二重結合部に反応する機構²⁾

3.2 外観観察によるオゾン判定

オゾン劣化の判定は、外観観察によるミクロクラック発生の有無が日常的によく用いられている手法であるが、これら官能法では中々判定し難いのが実情で、民事裁判に発展することもある。

筆者の所属する化学物質評価研究機構でも、この種の判定のためにミクロクラックの発生したゴム製品が時折持ち込まれる。写真1にオゾン劣化したNBRの典型的なSEM(走査型電子顕微鏡)写真の表面と断面を示す。表面は無数のクラックが発生しているが、これらクラック発生はよくいわれているオゾンによる主鎖切断ではなく、3.1で記しているように表面の架橋層と未劣化部分の硬度差異の部分に、成形中生じた内部ストレスや、僅かの外部ストレスにより生じている。これらのクラック発生部の断面を見ると、初期時には非常に浅いことが特徴で、オゾンクラックの恐ろしいことはこれらミクロクラックが少しずつ応力集中によって成長し、すでに本シリーズ第2回の破損・破壊で記しているように、いずれ破壊に導かれる起点になることである。したがって、オゾンによりダメージを受けたと

図7 オゾン劣化で生ずる破壊メカニズム

写真1 NBR製自動車用ゴム部品のオゾン劣化表面と断面の様子（電子顕微鏡による観察）

思われる外観観察は、表面ばかりでなく断面も見ると良い（以前、神戸大震災によってダメージを受けた高速道路ゴム支承を調査すると、まだ破壊には至っていないものの大きな亀裂が観察された。これらのクラックは、いずれもオゾンにより生じた無数の小さなクラックのいくつかが地震により成長されたものであった）。

3.3 顕微鏡FT-IR（フーリエ変換赤外分析）表面反射法によるオゾン劣化の判定

オゾン劣化では、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近の水酸基（OH）³⁾の吸収が顕著に出現するのが大きなオゾン劣化特有の現象となる。水酸基の出現はジエン系ゴムではオゾン劣化を生じた場合特徴的に現われ、光劣化や熱劣化では決して現れない吸収ピークである。その理由としては、図6の（C）に示す反応で、ペルオキシドが切れ、ヒドロキシラジカルが生じ、ポリマー分子鎖中のどこかのHが引き抜かれ容易にOHが増えるため、 $3,400\text{ cm}^{-1}$ に現れるオゾン劣化特有の反応で、熱劣化や疲労劣化では決して現れないためオゾン劣化判定には極めて有効な手段となる。一方反応は、オゾン存在下では短時間で生じるが、クラックが生じない限り、ゴム層内部に入り込んでまでの反応ではなく、典型的な表面反応であるため、FT-IR表面反射法で効率的に検出できる。

ペルオキシド

図8 顕微鏡FT-IR表面反射法による未使用品とオゾンクラック発生品のスペクトル比較

しかしこれらのゴムは、一般に多量のカーボンブラック（CB）が補強剤として40～60%添加されているため、通常のFT-IRによる表面反射分析法ではIR光を吸収してしまい、ほとんど良好な情報シグナルを得ることができないが、顕微反射法では光源から出された光を直径数10 μm にまでビームコンデンサーでしぼり込みを行うため、単位面積当たりの赤外光エネルギーが強く、したがって、CBが多量に含まれていても反射スペクトルが容易に得られることになる。図8にジエン系ゴム（NBR）の顕微鏡FT-IR表面反射法による未使用品と、オゾンクラック発生品のスペクトルの比較を示した。オゾン劣化判定には、FT-IRとSEMによる表面・断面のクラック発生状態の観察との二種類の方法を併用すると良い。しかし、疲労劣化で生ずるクラックと外観がよく似ているため疲労劣化と間違え易い。しかし疲労劣化では、疲労によるクラックが生ずる前にポリマー中では主鎖にペルオキシラジカルが発生、その後、応力によって自動酸化反応で生成したポリマーオキシラジカルの解裂反応が促進され、末端基ラジカルが生成し易くなる。このため、表1に示す末端基濃度が増加するようになる。物性的には、加硫ゴムの疲労は加硫密度の低下が（本シリーズ第2回、破損破壊の疲労劣化の項参照のこと）現れるために、DSC（示差走査熱量計）で得られるガラス転移点の降下現象が、バージンと比べ差が無ければ疲労劣化ではなくオゾン劣化と判断できる。要は、一つの分析手段ではなく複数の分析手段を用い、組み合わせれば結

表1 疲労劣化によって生ずる末端基

-HC = CH ₂ (910 cm ⁻¹)
-CH ₃ (1,379 cm ⁻¹)
-COOH (1,710 cm ⁻¹)
-COH (1,735 cm ⁻¹)

果に対し信頼性が高まり、より適格な対策がとれる。

3.4 石油ファンヒーターによる一酸化炭素中毒死亡事故に見るオゾン劣化の恐ろしさ

オゾンによる事故として、2005年FF式石油ファンヒーターによる一酸化炭素中毒による死亡事故が発生した⁴⁾。ただちに原因究明を実施すべく技術委員会が、当時の通産省主導のもとに立ち上げられ、筆者もメンバーの一人に加わった。原因調査の結果、NBR製給気二次エアホースの燃焼用空気が流れる内側にオゾンによる無数の亀裂が発生し、この亀裂が、応力がかかる曲げの部分で外部ストレスが入ることにより成長拡大し、仕舞いには孔が生じ、燃焼のための導入空気の不足→一酸化炭素の発生→燃焼内圧の不足→二次エアホース孔から室内への一酸化炭素が含まれた燃焼ガス漏れが生じたことが判明した。写真2に二次エアホースの外観とホース内側のオゾン劣化によるダメージによる無数のクラックの存在を示す(特に、空気が流入していない外側ホースは、クラックが存在しないことに注目)。

当該技術委員会では当初、孔が生じた原因となった亀裂発生は長期使用によるゴム管の劣化ということに結論付けようとした。しかし、図9に示す顕微FT-IR表面反射法吸収スペクトルによる $3,400\text{ cm}^{-1}$ 付近のOH基スペクトルの出現をオゾン劣化特有の現象と判断、これを決定的な理由

とし、オゾンによる劣化と断定、このような事故は二度と起こしてはならないということを強く社会に警鐘を鳴らしたいとして報告された。

図9 顕微FT-IR表面反射法による二次エアホース表面のスペクトル比較

写真2 二次エアホースの外観とホース内側のオゾン劣化によるダメージによる無数のクラック

4. クリーンルーム等での低湿度雰囲気と梅雨時の高湿度 雰囲気中のオゾンのダメージ

超精密機器，例えばIC基盤等を製造する工場では完全クリーンルーム化されているが，実はクリーンルームでのオゾン劣化事故が意外と多い．その理由として，クリーンルーム内ではオイルミスト発生は厳禁で，機器には油類は一切使用されていないため，使用ゴム部品は僅かのオイルミストによるゴム表面コートによるオゾンからの防ぎようが無いこと，クリーンルーム内が極度に乾燥していること，リントの生じ難い合成繊維を着用しているが，この作業服等の布と布がこすれてパチパチとスパークを生じ，オゾンが発生すること等が挙げられる．

一方，ISO1431ではオゾン劣化評価試験は温度40℃，湿度65%RH未満にて行うことを規定されているが，国内では夏場90%の湿度に達することは珍しくなく，これ以上の高湿度中の雰囲気下でオゾン劣化試験を実施したらどうなるのであろうか．すでに30年前に栗原⁵⁾は高湿度雰囲気70%レベル以上中において，オゾン劣化が通常の湿度60%前後のレベルと比較するとオゾンダメージがより激しくなることを記している．又，三輪⁶⁾はオゾン水が

ポリマーに著しいダメージを与え，低分子化現象を短時間で誘引することを報告している．さらに加硫ゴムばかりでなくPP，PE，PET，PC等の主鎖に二重結合を有した汎用プラスチックでさえもダメージを受ける．すなわち，高湿度下でのオゾン劣化はオゾンが空気中の水分により取り込まれることで通常より激しくなる．図10に水中においてオゾンの自己分解反応を，さらに図11に空気中のオゾンには他の汎用ゴムと比べ，極めて頑丈なEPDMでもオゾン水に接触すると短時間に低分子化する反応機構を示した．特に赤道直下の東南アジアでは高温，高湿度，オゾンの影響が大きい，国内でも夏場でのオゾンダメージは大気中のオゾン濃度増加に合わせ，今後充分な注意を要する．

5. 対 策

ベルトやダイヤフラム等の空気制御部品ではすでにオゾン対策がとられ，そのためポリマーもオゾンに強いH-NBRやフッ素ゴム，シリコンゴム，場合によってはEPDMが使用されていた．この結果，十数年前のレベルのオゾンに対しては十分な抵抗性を示すものの，昨今の環境の悪化による環境中のオゾン濃度の増大は，オゾン対策を見事に蹴散らしてしまう事態に至っている．

より強固な具体案としては，購入価格も上昇するが，よりオゾンに対して強い抵抗性を示すH添率の高いH-NBRを選択する必要がある．図12にH-NBRのオゾンクラック発生時間と水添率（ヨウ素価）の関係を示した．H添率の高いH-NBRほどオゾン抵抗性が増す．また，この場合は当然ながらオゾンに強い配合設計，すなわち通常のNBRに求められる耐オゾン性を示す配合設計も同時に必要がある．例えば静的条件下では，分子量の異なるパラフィンワックスと，ブリューム速度は遅くとも，その保護膜は非常に安定でなおかつ長時間のオゾン劣化防止を可能とするマイクロクリスタリンワックスをうまく組み合わせることによって，十分可能となる（パラフィンワックスのブルー

水中におけるオゾンの自己分解反応

図10 オゾン水劣化

ム速度は分子量に依存するため、分子量の異なるワックスを数種類選ぶことで長期間にわたり、オゾン対策が可能。また、汎用ゴムにPVCを30%前後混合することで耐オゾン性が高まる。

以上の方法は、「動的なゴム」に対してはさほど有効な手法ではない。動的な条件下では、“アミン系老化防止剤を組み合わせた配合設計”がオゾン劣化防止に有効である。例えば、オゾンにより敏感であるNR、SBRに対しては α -フェニレンジアミン系老化防止剤の1 PPDと6 PPDを組み合わせるとよい。この組み合わせはNBRに対しても有効だ。NBR自体が極性ゴムであるためブルーム現象は少なく、NR、SBRほど効果は出ないが長期にわたり作用し、長寿命化が期待できる。

6. お わ り に

“ものづくりにおける安全の追求”シリーズは本稿で終了となる。日本ゴム協会は、高度な学術的情報も発信するが、本シリーズのようなユーザーや製造現場向けの情報も発信する意気込みで筆を走らせた。ここまで執筆のチャンスを与えてくださった編集委員会や熟読し、指導して下さったレフリー、編集室、又、飽きずに読んでくださった読者に深謝申し上げる。特に原稿量が多いテーマには削除せず、分割の手段を与えてくださり本当にありがたかった。さらに欲を言えば、近年ゴムやプラスチックが微生物によりダメージを受ける事故が生ずるようになった。これ

は地球温暖化経年変化により、ポリマー分子鎖に、微生物活動に欠かせない親水基であるカルボニル、エステルが生ずるようになるのと同時に微生物自体に馴養 (adaptation) が生じ、今まで分解不可能であったポリマーを分解する術 (分解酵素を、細胞壁を通して代謝) を覚えてしまうためと考えられる。チャンスがあればまた筆を握りたい。

最後に、第1回でも記したが、材料本来の機能を発揮させるためには、まずその材料の持つ欠点を充分知り尽くすことが我々現場技術屋の役目と心得てほしい。感謝、感謝。

References

- 1) Tanaka, K.; Koike, M.: Nippon Kenchiku Gakkai Hokokushu, **428**, 47 (1991)
- 2) Criegee, R: *Angew. Chem. Int. Edit.*, **14**, 745 (1975)
- 3) Ohtake, Y.: Nippon Gomu Kyokai Nenjitaikai Yoshishu (1991)
- 4) <http://www.nite.go.jp/data/000005017.pdf>
- 5) Kurihara, F.: Koubunshizairyou Tsukaikatano-to, Nikkan Kougyou Shinbunsha, **64**, (1988)
- 6) Miwa, S.; Kikuch, T.; Ohtake, Y.; Tanaka, K.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 324 (2010)

日本語表記参考文献

- 1) 田中亨二、小池道夫：日本建築学会報告集, **428**, 47 (1991)
- 3) 伊東久美子、仲山和海、渡邊智子、大武義人：日本ゴム協会2011年年次大会予稿集, 32
- 5) 栗原福次：高分子材料使い方ノート, 日刊工業新聞社, **64**, (1988)
- 6) 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)

*

*

*

*

*