各種ゴムの劣化機構（Ⅱ）

太 智 重 光

Degradation Mechanism of Rubbers :Part II

Shigemitsu OTOMO (Retired from Ouchishinko Chemical Industrial Co.,Ltd.) otomo1234@tba.t-com.ne.jp

In order to prevent ageing of rubber, it is important to understand the degradation mechanism of rubber. Autoxidation mechanism and the heat oxidative degradation mechanisms of various rubbers were reported in the previous paper.

In this article, the various degradation mechanisms of other rubbers, ozone cracking mechanism of diene rubber and the mechanism of autoxidation reaction accelerated with transition metal or UV light are explained from the viewpoint of chemical reaction.

(Received on March 25, 2019)

Key Words : Rubber, Degradation Mechanism, Ozone Cracking, Acceleration of Degradation, Transition Metal, UV Light, Heat Aging, Hydrolysis

1. は じ め に

ゴム製品の多くは使用中に、酸化劣化、オゾン劣化、疲労劣化などの各種劣化を受け、出荷時にデザインされていた各種物性や風合い・色調などが、時間とともに失われていく。そのため何れのゴム製品でも劣化を防ぐための各種方策が取られているが、より効果的に劣化を防止するためには、各種ゴムの劣化機構を把握することが重要となる。

ゴム製品が受ける各種劣化のうち、酸化劣化と密接な関係にある自動酸化反応の作用機構、ならびに主なゴムの酸化劣化の作用機構については、本誌ですでに紹介した¹⁾。

本稿ではその他のゴムの各種劣化機構、太陽光と遷移金属による酸化劣化の促進作用機構ならびにオゾン劣化の作用機構について、化学反応の観点から紹介する。

2. 各種ゴムの劣化機構

2.1 各種ゴムの劣化機構

各種ゴムの劣化機構の説明に際し、一部のゴムについては酸化劣化に伴うモジュラスと硬さの変化の平均値と標準偏差値が記載された表を本文中に示している。これらの表

に記載されたデータは、NOC技術ノートに紹介された老化防止剤が添加されていない加硫物の耐熱酸化性の評価結果である。モジュラスと硬さは加硫密度と比例関係にあることから、主鎖切断反応やゲル化反応からなるゴムの劣化挙動の特徴を表すものと考えられ、前報¹⁾と同様に劣化機構考察の一助とした。

2.1.1 高飽和ニトリルゴム（HNBR）の劣化機構

HNBRは、NBRのC=Cを選択的に水素添加して製造される。その際、1,2-ブタジエンユニットが優先的に水素添加されるため、HNBRは図1に示すように、一部水素添加されなかった1,4-構造を加硫点として有するミクロ化学構造を有し²⁾、またニトリル基による耐油性も維持されている。さらにHNBRの耐酸化性と耐オゾン劣化性は、C=C

太智 重光；元大内新興化学工業㈱顧問。1973年、京都工芸繊維大学大学院修士課程修了。同年、大内新興化学工業㈱入社、中央研究所次長、取締役生産管理部長、中国合弁会社董事副総経理（兼任）などを経て、2015年退社。専門は、ゴム製品の開発商品化。

図1 HNBRのミクロ化学構造と酸化劣化の開始点²⁾

表1 HNBRおよびNBR加硫物の酸化劣化に伴うモジュラスと硬さの変化状況

ゴム	HNBR			
	150℃*24h		150℃*48h	
物性	S_{100}	H_s	S_{100}	H_s
変化の平均値	+52.2	+4.1	+81.9	+7.0
偏差値	2.6	0.3	2.8	0.0
(データ数)	(9)	(9)	(9)	(9)

ゴム	NBR			
	120℃*48h		120℃*96h	
物性	S_{100}	H_s	S_{100}	H_s
変化の平均値	+63.7%	+8.7	+128.0%	+10.6
偏差値	12.8	2.5	60.1	2.7
(データ数)	(14)	(14)	(5)	(5)

含有量が少ない分、NBRより高い。

HNBR加硫物は、表1に示したように酸化劣化の進行に伴い、ゲル化反応が進行してモジュラスと硬さが増加するが、その程度は劣化温度が高いにもかかわらずNBR加硫物より低い。HNBRは、図2に示すように、基本的にNBR加硫物と同様の劣化機構で進行し、各種ラジカルのC=Cへの付加反応(図2式(iii)参照)や再結合反応(図2式(iv)参照)が加硫物の物性変化に大きく影響したと考えられる。

2.1.2 ブチルゴム(IIR)の劣化機構

IIRは図3に示すように、イソブチレンユニットと少量のイソプレンユニットからなるミクロ化学構造を有する³⁾。IIRの代表的加硫方法として硫黄加硫、キノイド加硫、樹脂加硫があるが、IIR加硫物の劣化挙動は加硫方法により大きく異なる。表2には各種IIR加硫物の150℃での酸化劣

図2 HNBRの劣化機構

図3 IIRのミクロ化学構造³⁾

化に伴うモジュラスと硬さの変化を示す。硫黄加硫物とキノイド加硫物は酸化劣化に伴いモジュラスと硬さが減少し、特に硫黄加硫物では短時間で著しく減少しているのがわかる。これらの結果は、IIRのキノイド加硫物では酸化劣化に伴い主に主鎖開裂反応が進行するのに対し、硫黄加硫物では主鎖開裂反応と硫黄加硫鎖の崩壊反応の両方が起こっているという報告⁴⁾とよく一致する。

IIRのキノイド加硫物の劣化機構としては、主鎖開裂反応で生成したポリマーラジカル(I)と(II)に酸素が反応して、ポリマーオキシラジカル(RO·)とポリマーペロキシラジカル(ROO·)が生成する(図4式(i),(ii)参照)。そして最終的に、図4の式(iii)および式(iv)に示したように、水素引き抜き反応で生成したポリマーラジカルのβ-開裂反応による主鎖切断が進行すると考えられている⁵⁾。一方、硫黄加硫物では図4に示した主鎖開裂反応のほか、イソプレンユニットで形成された硫黄加硫鎖が図5に従って開裂するため¹⁾、加硫物の物性が大きく低下したと考え

表2 各種IIR加硫物の酸化劣化に伴うモジュラスと硬さの変化状況

ゴム	IIR硫黄加硫物			
	150℃*24h		150℃*48h	
物性	S_{100}	H_s	S_{100}	H_s
変化の平均値	-41.0	-4.5	-50.0	-6.0
偏差値	29.7	3.5	32.5	4.2
(データ数)	(2)	(2)	(2)	(2)

ゴム	IIRキノイド加硫物			
	150℃*8日		150℃*16日	
物性	S_{100}	H_s	S_{100}	H_s
変化の平均値	-3.5	0.0	-18.0	-1.5
偏差値	12.0	.4	18.4	0.7
(データ数)	(2)	(2)	(2)	(2)

ゴム	IIR樹脂加硫物			
	150℃*8日		150℃*16日	
物性	S_{100}	H_s	S_{100}	H_s
変化の平均値	+53.5	+5.0	+37.5	+4.5
偏差値	21.9	0.0	38.9	0.7
(データ数)	(2)	(2)	(2)	(2)

図4 IIRキノイド加硫物の劣化機構⁵⁾

られる。

一方、樹脂加硫物ではキノイド加硫物および硫黄加硫物とは異なり、酸化劣化によりゲル化反応が進行して、モジュラスと硬さが増加する(表2)。樹脂加硫物が前出の両加硫物と異なる特徴として、加硫鎖にフェノール骨格を有することがあげられる。そのため樹脂加硫物では、酸化劣化の過程でフェノール系老化防止剤と同様の反応⁶⁾が進行すると考えられる。即ち、加硫鎖を構成するフェノール性水酸基が、図6に示すようにポリマーオキシラジカル(RO・)に水素を供与してフェノオキシラジカルが生成され、その後にポリマーペルオキシラジカル(ROO・)との再結合反応(ゲル化反応)が進行すると考えられる。そしてこのゲル化反応の加硫物の物性への影響度が、主鎖開裂反応より大きいと考えると無理がなく理解しやすい。

2.1.3 ポリウレタンエラストマー (TPU) の劣化機構

TPUはポリマーグリコール、短鎖グリコール(鎖延長剤)、ジイソシアネートの三元共重合体であるが、TPUの特性は用いたポリマーグリコールの種類で大きく異なる。

図5 IIR硫黄加硫物の劣化機構¹⁾

図6 IIR樹脂加硫物の劣化機構

図7には代表的TPUの化学構造を、表3には各種ポリマーグリコールをソフトセグメントに用いたTPUの特性を示す⁷⁾。劣化と密接に関係する特性として、表3の△で示されたポリエステル・アジペート系の耐加水分解性の低さとポリエーテル系の耐熱性の低さが挙げられる。

ポリエステル・アジペート系の耐加水分解性の低さは、ソフトセグメントに用いたポリマーグリコールに含まれるエステル結合に起因する。エステル結合は、ウレタン結合やアロハナート結合などTPUを構成する何れの結合より加水分解されやすいため⁸⁾、図8式(i)に示した劣化機構に従って、エステル結合が加水分解されてアルコールとカルボン酸となる主鎖開裂反応が進行すると考えられている⁸⁾。

一方、ポリエーテル系TPUの耐熱性の低さは、ソフトセグメントに用いたポリマーグリコールのエーテル結合に起因し、図8式(ii)に示した劣化機構に従って、エーテル結合に隣接したメチレン基で酸化開裂反応が生じていると考えられている⁸⁾。

①ポリエステル系

②ポリエーテル系

③ポリカーボネート系

図7 代表的TPUのマイクロ化学構造⁷⁾

(i) エステル系TPUの加水分解機構

(ii) エーテル系TPUの熱劣化機構

図8 TPUの劣化機構⁸⁾

表3 各種長鎖ポリオールをソフトセグメントに用いたTPUの特性⁷⁾

特性	ポリエステルポリオール		ポリエーテルポリオール	
	アジペート系	ポリカプロラクトン系	ポリテトラメチレンエーテルグリコール	ポリカーボネートポリオール
機械強度	◎	◎	○	◎
低温特性	○	○	◎	○
耐熱性	○	◎	△	◎
耐加水分解性	△	○	◎	◎
耐油性	◎	◎	◎	◎
耐菌性	△	△	○	○

2.1.4 シリコンゴムの劣化機構

シリコンゴムを加熱処理したときの重量減少の状況は劣化環境で異なり、図9に示したように窒素中で加熱処理されると、空气中より大きな重量減少が観察される⁹⁾。

シリコンゴムの劣化は、ゴム表面では側鎖メチル基の酸化劣化によるゲル化反応(図10式(i)参照)が、内部では350℃以上の高温環境下のためポリマー主鎖が開裂し、揮発性の環状シロキサンが生成される(図10式(ii)参照)⁹⁾。このためシリコンゴムの窒素中の熱劣化では、ゴム表面でのゲル化反応が進行しない分、空气中より分解物の環状シロキサンの揮発が進み、大きな重量減少が観察されることである⁹⁾。

2.1.5 フッ素ゴム(FKM)の劣化機構

FKMのミクロ化学構造は大半がC-F結合で形成されているため、自動酸化による劣化は受けにくく、高い耐熱酸化性と耐油性を示すが、アミン化合物による劣化現象が観察されている。即ち、フッ化ビニリデン(VF2)とヘキサフロロプロピレン(HFP)を共重合したFKMは、アルカリ性の防錆剤や酸化防止剤を含んだSF級あるいはSG級のエンジンオイルにさらされると、ゴム表面が硬化し、いわゆる脆化現象が観察される¹⁰⁾。一例としてSF級オイルに150℃、48時間浸漬した時の物性変化を表4に示す¹¹⁾。この時の劣化機構としては、アミンなどの求核試薬の攻撃に

表4 FKM加硫物の耐SF級オイル特性¹¹⁾

フッ素ゴム	FKM-A	FKM-B	FKM-C
フッ素含有量	66	68	70
常態物性			
Tb (MPa)	13.4	13.1	14.0
Eb (%)	280	250	175
硬さ (Shore A)	73	80	83
耐SF級オイル (150℃, 48 h)			
Tb 変化率 (%)	-54	-31	-24
Eb 変化率 (%)	-57	-41	-41
硬さ変化 (Pt)	+4	0	+2
体積変化率 (%)	+0.90	+0.87	+0.76

図11 フッ素ゴム(VF2-HFP)のアミンによる劣化機構¹⁰⁾

よる脱HF反応とアミン化合物の付加反応(ゲル化反応)が考えられている(図11参照)¹⁰⁾。

2.2 酸化劣化を促進する要因とその作用機構

ゴムに限らずポリマーの酸化劣化は、使用温度が高くなるとより進行し、物性が著しく低下することはよく経験することである。これは使用温度の上昇に伴い、自動酸化反応で生成したヒドロペルオキシドの分解反応ならびに各種ポリマーラジカルによるポリマー主鎖からの水素引抜き反応が加速されるためである。

ポリマーの酸化劣化は劣化温度以外に、ポリマー中に含まれている遷移金属や太陽光の照射によっても促進される。以下、これらの酸化促進状況とその作用機構について述べる。

2.2.1 遷移金属による酸化劣化の促進作用機構

ゴム、樹脂を問わず多くのポリマーの酸化劣化は、自動酸化反応に従って進行するが、ポリマー中に遷移金属が含まれているとポリマーの酸化劣化は一段と進行する。表5は天然ゴム(NR)加硫物の100℃での耐熱酸化性に及ぼすステアリン酸銅の添加効果を示す¹²⁾。表5から、ステアリン酸銅の添加により酸化劣化が加速されているのがわかる。同様の効果はステアリン酸鉄についても確認されている¹³⁾。これらの銅塩および鉄塩による酸化劣化の促進作用機構は、図12に示した酸化還元反応によりヒドロペルオキシドの分解反応が加速されるためと考えられている¹⁴⁾。

2.2.2 太陽光による酸化劣化の促進作用機構

多くのゴム製品にはカーボンブラックが配合されている

表5 NR加硫物の耐熱老化性への銅塩の影響¹²⁾

ステアリン酸銅 (phr)	老化時間 (h)	変化率 (%)					変化
		Tb (MPa)	Eb (%)	S ₁₀₀ (MPa)	S ₂₀₀ (MPa)	Hs	
0	0	27.8	480	2.2	6.0	60	
	72	-56	-40	+14	+20	-2	
0.5	0	27.4	500	2.3	6.4	61	
	72	-74	-48	-4	-8	-5

図9 ジメチルポリシロキサンの熱劣化挙動⁹⁾ 図10 シリコンゴムの劣化機構⁹⁾

図12 遷移金属による酸化劣化促進作用機構¹⁴⁾

ため通常は太陽光による酸化劣化は問題とならない。しかし、白色配合では表面層ではあるが、光が透過して酸化劣化が進行し、物性変化が観察されることが少なくない。地球上に到達する太陽光は290 nm より大きい波長を有し、エネルギー的に高い近紫外部 (290 ~ 400 nm) の光が、光酸化劣化を促進する^{15,16)}。

近紫外部の太陽光はNR加硫物の各種結合を解離するに足るエネルギーを有するが¹⁷⁾、劣化への影響の程度は劣化環境で大きく異なる。即ち、各種温度でNR過酸化化物加硫物に近紫外部の紫外線 (λ_{max} : 365 ~ 366 nm) を照射した時、窒素中で紫外線を照射しても、応力緩和曲線に大きな変化は観察されないのに対し、空气中で紫外線を照射すると、30 ~ 60 °C という低温にもかかわらず、著しく応力緩和が進行することが報告されている¹⁸⁾。このことから近紫外部の紫外線自体がNR加硫物の主鎖開裂反応等に関与しているのではなく、紫外線照射により自動酸化反応が促進され、酸化劣化が加速されていると考えられる。

一方、このような近紫外部の紫外線による酸化劣化の促進作用は、ゴム中に生成したカルボニル基と深く関係することが明らかにされている。図13は事前に一重項酸素で酸化処理され、分子中にヒドロペルオキシド基を含有 (10^{-5} mol/l) したイソプレンゴム (図14の式 (ii) 構造式 (I)) をジクロロエタンに溶解した後、紫外線 (313 nm) を照射した時の主鎖開裂反応への二種類のケトンの添加効果を示す¹⁹⁾。図13より、ケトンの添加量に比例してイソプレンゴム (IR) の主鎖切断反応が加速されているのがわかる。図

図13 ヒドロペルオキシド化IRの主鎖開裂に対するケトンの促進効果¹⁹⁾

14)には、紫外線によるIRの酸化劣化促進作用機構を示す。加工段階でIR主鎖中に生成されたケト基が先ず紫外線で励起される。その後、励起されたケト基からヒドロペルオキシド基に励起エネルギーが移動することで、ヒドロペルオキシドが開裂し、そして最終的に生成したポリマーオキシラジカルが β -開裂反応を起こし、主鎖が開裂すると考えられている¹⁹⁾。

2.3 オゾンによるゴムの劣化機構

オゾンは強い酸化力を有し、エチレンプロピレンゴム (EPR) 等の非ジエン系ゴムとも反応するが、ジエン系ゴムとオゾンとの反応性はEPRに比べると著しく高い。EPRとオゾンとの反応性を1とした場合のジエン系ゴムの反応性は、CR: 7.0×10^4 , SBR: 1.0×10^6 , NR: 7.3×10^6 と、EPR 対比で数万倍～数百万倍にも達する²⁰⁾。そのためジエン系ゴムにEPRやEPDMをブレンドして耐オゾン性を向上させることも珍しくない。オゾンによるジエン系ゴムの劣化機構を図15に示す。オゾンがジエン系ゴムを攻撃することで、主鎖の二重結合へのオゾンの付加反応を経て、オゾンニドが生成すると考えられている²⁰⁾。オゾンニドは常温(20℃)では約2,000時間の半減期を有する比較的安定な化合物であるが、鉄イオンやアミン化合物が存在すると極めて不安定となり、容易に分解する²⁰⁾。

またオゾン劣化によるき裂の発生は、ゴム加硫物を伸長することで促進される。このことはゴム加硫物の表面に形成されたオゾンとゴムとの反応物からなる薄膜が伸長されることにより破壊され、新たに露出したゴム表面にオゾンが反応して、き裂が成長すると考えられている¹⁷⁾。

図14 UV (313 nm) 照射によるIRの主鎖開裂反応促進作用機構(ケト基の作用機構は文献説明内容を筆者が図式化)¹⁹⁾

図15 ブタジエンユニットのオゾン劣化の作用機構²⁰⁾

3. お わ り に

これまで二回にわたって各種ゴムの劣化機構について紹介してきた。そこで主に取り扱ったのは、自動酸化反応を主反応とする酸化劣化である。酸化劣化はゴムに限らず樹脂でも発生し、その劣化機構もゴムと樹脂で変わることはなく、基本的には同じと考えられている。

しかし、ゴム製品は樹脂製品より酸化劣化を受けやすいことも事実である。これは、ゴム分子がアモルファス構造を有するため酸素の攻撃を受けやすく、またジエンゴムのアリルメチレン基のように、加熱によりポリマーラジカルを生成しやすい部位を有することが原因としてあげられる。そのため一般的にゴム製品では、樹脂製品の10倍近い酸化防止剤が添加されている。

一方、ゴム製品は一般的に原料ゴムのほかに、充填剤、可塑剤、老化防止剤、加硫用薬剤など多種類のゴム用副資材の複合体で構成されており、そのため劣化による物性変化を緩和しうる各種副資材を組み合わせることで、劣化に伴う物性変化を少なく抑えることも可能となる。

このため高い耐久性を有するゴム製品の配合処方策定には、各種ゴムの劣化機構をよく理解して、使用環境での劣化状況を具体的に想定するとともに、老化防止剤に限らず全ての副資材の活用によるゴム製品の老化防止の可能性を追求することが重要と考えられる。

今回、各種ゴムの劣化機構の執筆に際し、過去の劣化機

構に関する資料に加えて、加硫物のモジュラスと硬さの変化からの考察結果も一部紹介したが、これらは何れも状況証拠であり、考察不十分な点もあると思われるが、ご叱正頂ければ幸いである。

References

- 1) 太智重光 日本ゴム協会誌 2018, 91, 435.
- 2) 久保洋一郎 日本ゴム協会誌 1986, 59, 442.
- 3) 曾根卓男 日本ゴム協会誌 2015, 88, 473.
- 4) 山下晋三 日本ゴム協会誌 1967, 40, 881.
- 5) Pazur, R.; Troquet, M.; Gardette, J.-L. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1997, 35, 1689.
- 6) 猿渡健市, 西野堯, 田畑豊 酸化防止剤ハンドブック; 大成社: 東京, 1976; pp27.
- 7) 山崎聡 日本ゴム協会誌 2016, 89, 29
- 8) 秋山一; 第3章5 ポリウレタン. In 高分子の劣化機構と安定化技術, 普及版; 大勝靖一, 編; シーエムシー出版: 東京, 2005; pp266-279.
- 9) 伊藤邦雄 日本ゴム協会誌 1985, 58, 832.
- 10) 村上伸茲 日本ゴム協会誌 1990, 63, 384.
- 11) Lynn, M. M. 日本ゴム協会誌 1988, 61, 179; 住友スリーエム株式会社 訳.
- 12) NOC技術ノート No.500 日本ゴム協会誌 2002, 75, 371.
- 13) 水野裕介 日本ゴム協会誌 1962, 35, 370.
- 14) 角岡正弘 日本ゴム協会誌 1995, 68, 274.
- 15) 編集委員会 日本ゴム協会誌 2004, 77, 109.
- 16) Morand, M. J. *Rubber Chem. Technol.*, 1966, 39, 537.
- 17) 久留宮弘幸 日本ゴム協会誌 1972, 45, 184.
- 18) 村上健吉; 高杉純生 日本ゴム協会誌 1977, 50, 65.
- 19) Ng, H. C.; Guillet, J. E. *Photochem. Photobiol.*, 1978, 28, 571.
- 20) 太智重光 日本ゴム協会誌 2014, 87, 284.

*

*

*

*

*