ゴム複合体の劣化と物性

福 森 健 三*

1. は じ め に

架橋ゴムの大きな変形能力と変形回復能力は、分子鎖の活発なミクロブラウン運動に基づく形態変化と分子鎖全体の流動(マクロブラウン運動)を抑える架橋点の存在に起因している。理想ゴム弾性論の範囲では、伸長によりゴムに発生する張力(すなわち、応力)は、分子鎖の形態変化に伴うエントロピー変化に基づくものと解釈される。分子論的には、エントロピーは分子の熱運動の自由さの尺度となり、ゴムの力学的性質は、気体の圧力と同様に、分子鎖の熱運動、すなわち分子運動性に直接支配される^{1),2)}。また、実用系では、ゴム材料はゴム単体で用いられることは少なく、多くの場合、原料ゴム、配合剤、補強性充てん剤(各種充てん粒子、繊維など)等を含む複合体として用いられる。それゆえ、ゴムの材料物性は、基本的にはゴムを構成する高分子の化学構造により決定されるが、実際にはゴム材料に対する要求性能に応じたゴム複合体の配合組成に強く依存する。表1は、種々の組合せのゴム複合体について、不均質性の大きさと主な配合効果を示す³⁾。ゴム複合体における各種配合物の影響は、系の不均質性のスケールの大きさに応じて異なり、ゴム弾性を支配する微視的なゴム分子鎖の分子運動性、及び不均質性の変化を通じて、系の巨視的な物性変化として現われることになる。

近年、産業界をとりまく各種部品・製品の高性能・高機能化の動きの中で、ゴム材料に対する要求は、特に自動車産業分野で多様化あるいは高度化している。ゴム材料は、他の材料に類を見ない大変形可能な特徴を生かして、タイヤ、ベルト、各種配管系ホース、シール、防振ゴムなど数多く

表1 ゴム複合体の不均質性の大きさと主な効果³⁾

	不均質性の大きさ	主な効果
ゴム/架橋	～数 nm	分子鎖の運動性、ゴム弾性
ゴム/低分子物質	数 nm～10 nm	分子鎖の運動性、粘弾性
ゴム/樹脂ブレンド	数 nm～数十 μm	分子鎖の凝集状態、界面
ゴム/充てん剤	数 nm～100 μm	界面状態、異方性
ゴム/短繊維	数 μm～数 cm	界面状態、強い異方性
ゴム/長繊維	数 cm～数 m	界面状態、強い異方性

の自動車部品に用いられている。また、ゴム部品を含めた自動車部品の長期間耐久性、及び信頼性を保証するメンテナンスフリー化の流れがあり、その目標達成のための材料改良において、対象材料の劣化機構の解明とその対策とともに、他の材料物性との関連づけが可能で、かつ実用部品に応用できる劣化解析手法の確立が急務となっている。最近、中内⁴⁾は、実使用条件下でのゴム複合

* 株式会社豊田中央研究所
(〒480-11 愛知県愛知郡長久手町長湫横道41-1) 材料3部研究員。工博。昭和54年、京都大学大学院工学研究科修士課程終了(高分子化学専攻)。同年、(株)豊田中央研究所入社、現在に至る。専門は、高分子材料物性、エラストマー材料の研究開発。
〈趣味〉 山野を歩くこと、旅行など

図1 高分子のキャラクタリゼーション(分子特性と物質特性)

体に見られる種々の劣化現象とそれらの解析手法を詳しく解説している。しかしながら、ゴム複合体の劣化に関する研究例はまだ少なく、従来の劣化解析手法では、ゴム相の劣化状態と系の巨視的な物性との対応づけはほとんど検討されていない⁵⁾。また、ゴム部品の劣化解析において、試料の量、形状等の都合上、通常の硬さ測定や引張試験などが困難な場合が多く、しかも実使用条件下では、種々の外部刺激(環境、応力など)の影響が複合化され、これが適切かつ簡便な劣化解析手法の確立を困難にしている。更に、ゴム部品に見られる硬化、軟化、へたり、き裂発生などの劣化現象は、ゴム相中に混入あるいは離脱した液体、固体等の影響を含む系全体の状態を反映し、この場合、できるだけバルクな状態でのゴム複合体の劣化解析が望ましいことになる。

図1は、ゴムを含めた高分子材料を用いた製品部品性能を支配する分子特性と物質特性の関係を示す。ゴム部品の劣化解析では、劣化状態を反映する両特性の変化を捉えることが重要であり、分子特性を評価する代表的な組成分析手法として、FT-IR法、また物質特性における分子鎖の熱運動状態と系の不均質性に関連した凝集状態(高次構造)の両者を捉えることができる手法として、パルス法NMRが挙げられる。特にパルス法NMRでは、高分解能NMRで得られるような化

学種ごとの情報は失われるが、高次構造に対応した各成分ごとの緩和現象が観測される^{6),7)}。すなわち、この手法では、バルクな固体試料について、不均質系の各成分の分子運動性に直接関連した緩和時間とそれらの成分量が求められ、劣化に伴うゴム分子鎖の分子運動性、及び不均質性の変化として、ゴム複合体の劣化状態を評価できる。

本稿では、実用上重要なゴム複合体の物理的あるいは化学的な劣化と系の巨視的な物性の関係について、筆者らのパルス法NMRを用いた最近の研究を中心にして述べる。

2. パルス法NMRによるゴムの物質特性の解析

架橋ゴムを含めた高分子のゴム状態では、変形、疲労・劣化などによる系の状態変化が高分子鎖の分子運動性の変化に敏感に反映される。一方、パルス法NMRでは、高分子の主要構成原子の一つである水素核(^1H :プロトン)を主な観測対象とし、隣接核スピン間の双極子-双極子相互作用に基づく核磁気緩和現象を通じて、高分子における種々の分子運動に関する情報を捉えることができる。

図2は、ゴム複合体に対する入力条件(外部刺激を含む)と系全体の耐久性、及び信頼性に関連づけるゴムの分子運動性、及び不均質性の位置づ

図2 ゴム複合体における分子運動性、及び不均質性の位置づけ

けを示す。この図より、ゴム複合体の疲労・劣化挙動の解析において、応力、熱などの外部刺激を含めた各種要因の影響下でのゴムの分子運動性、及び不均質性の変化を明らかにすることが重要であることがわかる。特にスピン-スピン緩和過程では、巨視的磁化の緩和挙動は比較的低周波の long-range の分子運動に対して敏感であり、例えば、架橋ゴム中での架橋点あるいは絡み合い点の生成・消滅、分子鎖切断などに伴うゴム分子鎖のセグメント運動の変化をスピン-スピン緩和時間 T_2 の変化として捉えることができる。一方、化学反応を伴うゴムの劣化過程では、ゴムの化学構造に依存して、ゴム分子鎖と化学活性種との間での架橋反応あるいは分子鎖切断反応(主鎖切断、架橋点切断など)が生じる。それゆえ、ゴムの劣化解析には、 T_2 測定が有効である⁸⁾。 T_2 測定におけるランダム系の巨視的磁化の減衰特性(T_2 信号) $M(t)$ は、

$$M(t) = M_0 \exp [-\sigma_0^2 \cdot \tau_c^2 \times \{\exp (-t/\tau_c) + t/\tau_c - 1\}] \quad (1)$$

で与えられる^{9),10)}。ここに、 M_0 は系内のプロトン量に比例し、 σ_0^2 , τ_c は不動格子に対する2次モーメント、分子運動の相関時間をそれぞれ表わす。式(1)は、ゴム状態のように分子運動が活発な場合($\sigma_0 \cdot \tau_c \ll 1$)、

$$M(t) \sim M_0 \exp [-\sigma_0^2 \cdot \tau_c \cdot t] \sim M_0 \exp [-t/T_2] : \text{指数型} \quad (2)$$

ガラス状態あるいは結晶相内のように分子運動が

凍結されている場合($\sigma_0 \cdot \tau_c \gg 1$)、

$$M(t) \sim M_0 \exp [-(1/2) \sigma_0^2 \cdot t^2] \sim M_0 \exp [-(1/2) (t/T_2)^2] : \text{ガウス型} \quad (3)$$

と近似される。更に、指数型とガウス型の間関数形で近似されるとき、より一般的な $M(t)$ の関数形として、次式のワイブル型を用いる。

$$M(t) \sim M_0 \exp [-(1/a) (t/T_2)^a] \quad (4)$$

ここに、 a は形状係数($1 \leq a \leq 2$)であり、式(4)は、 $a=1$ のとき式(2)、 $a=2$ のとき式(3)を表わす。そして、式(2)~式(4)に示すように、スピン-スピン緩和時間 T_2 は、巨視的磁化の減衰の時定数として定義され、分子運動が速くなるほど長くなる。

ゴム複合体の T_2 測定では、プロトンをほとんど含まないカーボンブラック(カーボン粒子)、鉱物系無機充てん剤、ガラス繊維などを用いた複合体について、ゴム相そのものの分子運動性を直接評価でき、また、プロトンを含む樹脂、有機系繊維、低分子物質などを用いた複合体について、不均質性のスケールの大きさ及びゴムとの分子運動性の差に依存して、不均質系の各成分あるいは系全体の平均的な分子運動性を評価できる。

3. ゴム複合体の劣化と材料物性

3.1 カーボン充てん系架橋ゴムの劣化挙動

補強性充てん剤として広く用いられているカーボン粒子は、特に非結晶性ゴムに対して、引張強さ、耐疲労性、耐摩耗性等の力学物性を著しく向上させる。一方、ゴムの劣化に対するカーボン粒子の影響は、例えば、架橋ゴムの酸化劣化反応について促進、及び抑制の両効果を持つことが確認されており¹¹⁾、しかもカーボン充てん系では、ポリマーの種類、カーボン粒子表面の化学的性質、配合剤等のさまざまな要因の影響が複合化され、その劣化挙動の解釈は容易ではない。ここでは、ゴムの化学的あるいは物理的劣化に関して、カーボン粒子の存在がむしろ負の効果として働く実例を示し、実用ゴムの配合設計において留意すべき点について述べる。

3.1.1 架橋 NBR 系の熱酸化挙動¹²⁾ 図3は、実使用条件下の自動車ゴム部品に対する各種環境因子を示す。これらの環境因子の影響の中で、熱と酸素の組合せによる熱酸化が最も顕著なゴムの

図3 自動車ゴム部品に対する環境因子

劣化挙動であり、この熱酸化過程では、ゴム分子鎖と生成した化学活性種との間での架橋反応に基づく硬化現象あるいは分子鎖切断反応に基づく軟化現象が観測される。そして、これらの劣化現象に伴う系の状態変化に対応したゴムの分子運動性、及び不均質性の変化は、図2に示したように、系全体の力学物性に敏感に反映される。ブタジエン系ゴムの熱酸化過程では架橋反応が主体であり、NBRを用いたゴム部品には硬化現象がしばしば観測される。

図4は、架橋反応の各段階におけるNBRの T_2 信号を示す。架橋反応が進むにつれ T_2 信号の減衰が速くなり、この場合、スピンスピン緩和時間 T_2 は、ゴムの架橋密度 ν_e と実験的に次式で関係づけられる¹³⁾。

$$1/T_2 = \alpha \cdot \nu_e + \beta \quad (5)$$

ここに、 α 、 β は定数である。式(5)より、ゴム分子鎖の分子運動性の低下を意味する T_2 値の減少は、架橋密度の増加に対応することがわかる。

図5は、純ゴム系について、(a)未劣化試料、及び(b)加熱劣化試料(120℃で576h空気加熱)の T_2 信号と解析結果を示す。未劣化試料では単一の T_2 成分(290 μ s)のみが観測され、加熱劣化試料では未劣化試料と同等な T_{2L} 成分と新たに短い T_2 成分(T_{2S} ; 35 μ s)が分離された。 T_{2S} 成分は、 T_{2L} 成分に比べて分子運動が拘束された領域(拘束成分)に対応し、式(5)より、その領域の架橋密度は未劣化試料の約8倍と見積られる。次に、図6は、 T_{2S} の成分量(プロトン%)の加熱時間に対する変化を示す。加熱時間の増加とともに T_{2S} の成分量は徐々に増加し、これはゴム網目鎖全体にお

図4 架橋反応の各段階におけるNBRの T_2 信号
架橋反応の進行とともに、 T_2 信号の減衰が速くなる。

図5 NBRの純ゴム系の T_2 信号と解析結果(実線)
(a)未劣化試料、(b)576h加熱劣化試料

ける拘束領域の広がりを反映すると考えられる。

図7は、顕微FT-IR法で評価したNBR中の二重結合の大部分(>80%)を占めるtrans-1, 4>C=C<結合に帰属される吸収(970 cm^{-1})について、各加熱時間における2237 cm^{-1} (C≡N基)を基準とした吸光度比の深さ方向分布を示す。この吸光度比は、表面付近での減少の割合が内部に比べて大きく、かつ加熱時間の増加とともに表面及

図6 加熱劣化に伴う T_{2S} の成分量の変化

図7 各加熱時間におけるNBRのtrans-1,4>C=C結合に関する吸光度比の深さ方向分布 (Depth profile). 実線Aは、未劣化試料の吸光度比を示す.

図8 NBRの熱酸化過程でのゴム網目鎖の不均質性に関するモデル

- (a) T_{2S} 成分は架橋密度が高い拘束領域に対応する
 (b) 拘束領域の深さ方向への分布(曲線Aから曲線Bへと劣化が進行している)

(T_{2S})は、未劣化試料におけるほぼ均一な架橋構造と対比して、図8(a)に示すような局所的に架橋密度が増加した領域に対応すると仮定する. 図7に示した結果より、加熱劣化試料では、表面から内部への分布を持ちながら $\text{trans-1,4} > \text{C}=\text{C} < \text{結合}$ の吸光度比が加熱劣化とともに徐々に減少する挙動は、不均一な空間的分布を持つ架橋構造の形成を反映すると考えられる. すなわち、図8(b)に示すように、拘束成分に対応する領域は、表面から内部へと空間的に分布し、表面付近では、内部に比べて、熱酸化の進行とともにその領域が占める割合が大きくなると考えられる. しかも、加熱劣化試料では、系全体の架橋状態に関する不均一性の増大に付随して破壊の起点となる欠陥部分が増加し、拘束成分の量に依存した不安定な破壊が生じやすくなることが推定される.

図9は、2種類のカーボン充てん系(HAF及びSRFカーボン)について、576h空気加熱条件での T_{2S} の成分量の粒子充てん量依存性を示す. 同一の加熱時間におけるカーボン充てん系の T_{2S} の成分量は純ゴム系より多く、しかも粒子充てん量

び内部で減少している. そして、架橋ゴムの熱酸化過程における $\text{trans-1,4} > \text{C}=\text{C} < \text{結合}$ の減少は、不飽和結合への酸素付加に基づくパーオキサイド架橋に類似した架橋反応の指標になると考えられる¹⁴⁾.

図8は、熱酸化過程でのゴム網目鎖の劣化挙動に関するモデルを示す. まず、加熱劣化試料について、熱酸化の進行とともに現われる拘束成分

図9 576 h 加熱劣化条件での T_{2s} の成分量の粒子充てん量依存性

図10 NBRの純ゴム系及びカーボン充てん系の各加熱劣化試料の λ_b^* 値と T_{2s} の成分量の関係

の増加とともに増加している。また、同一の粒子充てん量で比較した場合、HAF カーボン系の T_{2s} の成分量は SRF カーボン系に比べて多い。一方、系内への酸素吸収量の大きさは HAF カーボン > SRF カーボンの関係にあり¹¹⁾、カーボン充てん系の劣化の指標となる T_{2s} 成分の増加挙動は酸素吸収量に関する傾向とよく一致している。

図10は、純ゴム系、及びカーボン充てん系の加熱劣化試料について、引張試験における破壊伸長比の保持率 λ_b^* (未劣化基準) と T_{2s} の成分量の関係を示す。純ゴム系、及びカーボン充てん系における両者の関係はほぼ同一曲線で近似でき、両者の間に良い相関があることがわかる。すなわち、加熱劣化によるゴム網目鎖中の拘束成分(T_{2s})の増加は、系全体の破壊伸長比の低下と密接に関連し、同一の空気加熱条件での λ_b^* 値の低下挙動は、 T_2 測定で評価した T_{2s} の成分量の増加挙動と定性的に一致して、カーボン粒子の充てん量と種類の両者に依存している。この傾向は、架橋NBRの熱酸化過程において、補強性充てん剤の存在がゴム相の劣化を促進することを示唆する。つまり、表面活性なカーボン粒子は、熱酸化反応中に生成したラジカル種の安定化(抑制)と吸着作用による酸素吸収量の増加(促進)の両作用を持ち¹¹⁾、それらの正味の結果としてゴムの熱酸化反応に関与していると考えられる。

3.1.2 伸長状態下での膨潤挙動^{15),16)} たとえ化学反応を伴わなくとも、溶媒の拡散によるゴム相の物理的膨潤は、架橋ゴムの力学物性(引張強さ、破断伸び、疲労特性など)を著しく低下させる。更に実使用条件下のゴム部品では、架橋ゴム

は応力が負荷された状態で用いられる場合が多く、伸長状態下でのカーボン充てん系の膨潤挙動を明らかにすることは、実用上極めて重要である。架橋ゴムの膨潤現象は、ゴムを構成する高分子鎖のモノマー単位と同等あるいはわずかに大きな溶媒分子(ほとんどの有機溶媒がこれに相当する)がゴム中へ拡散する過程に対応する¹⁷⁾。そして、溶媒分子のゴム相への拡散はゴム網目鎖のミクロブラウン運動との協同運動に基づき、それゆえゴム網目鎖の分子運動性と直接関連づけられる。すなわち、架橋ゴムへの溶媒分子の拡散は、ゴム網目鎖の分子間あるいは分子内相互作用を弱め、ゴム網目鎖全体の分子運動をより活発にするように作用する。

図11は、プロトンを含まない CCl_4 中浸せき条件下での架橋NBR系について、パルス法NMRの実時間測定における T_2 信号の時間的变化を示す。浸せき時間の増加とともに T_2 信号の減衰は徐々に緩やかになり、これは溶媒の拡散によりゴム網目鎖の分子運動が活発になる様子を直接捉えている。そして、この実時間 T_2 測定では、ゴム網目鎖の分子運動性の変化に関する情報を通じて、伸長状態下でのゴム相の膨潤速度 k_p を見積ることができる。

Flory¹⁸⁾ と Gee¹⁹⁾ は、最初に、引張応力が溶媒によるゴム相の膨潤度を増加させることを明らかにした。Treloar¹⁾ は、更に一般的な問題として、ゴム相の膨潤に対する一軸伸長あるいは圧縮、等方二軸伸長、静水圧等の種々の変形条件の影響を理論的に解析した。変形下でのゴム相の膨潤度の増加あるいは減少挙動は、主に印加応力の静水圧

図11 CCl_4 中浸せき条件下での NBR の T_2 信号の時間的变化(実時間測定)

A, 15 s; B, 616 s; C, 3616 s; D, 9616 s; E, 18617 s

成分により支配される．すなわち，引張応力は，負の静水圧成分に相当するため，ゴム相の膨潤度を増加させる．

未膨潤状態から膨潤状態(ゴム+溶媒)へ移るときの系全体の Gibbs の自由エネルギー変化は，高分子と溶媒の混合自由エネルギーとゴム網目鎖の変形に伴う自由エネルギーの和として表わされる．単純引張(すなわち，一軸伸長)条件で，伸長比 λ の場合，Flory-Huggins 理論に基づく平衡膨潤式は，

$$\begin{aligned} (RT/V_s)[\ln(1-v_{r,e}) + v_{r,e} + \chi v_{r,e}^2 \\ + (\rho V_s/M_c \lambda)] = 0 \end{aligned} \quad (6)$$

と表わされる¹⁾．ここに， R はガス定数， T は絶対温度， V_s は溶媒の分子容， $v_{r,e}$ は平衡膨潤時のゴム相の容積分率， χ はゴムと溶媒間の相互作用係数， ρ はゴムの密度，そして M_c は架橋点間分子量である．最終的に， $v_{r,e} < 1$ の条件より，ゴム相の平衡膨潤度 $S_{r,e} (=1/v_{r,e})$ と伸長比 λ の関係は，

$$S_{r,e} \sim A_1 \lambda^{1/2} \quad (7)$$

で近似される¹⁶⁾．ここに， A_1 は定数であり，この式より，ゴム相の平衡膨潤度は $\lambda^{1/2}$ に比例することがわかる．

図12は，架橋 NBR の純ゴム系(P)及びカーボン充てん系(C-20～C-60：粒子充てん量20～60 phr)のゴム相の膨潤速度 k_n の伸長比依存性を示す．伸長比の増加とともに各系の膨潤速度は増加しているが，溶媒の拡散を抑制するカーボン粒子

図12 NBR の純ゴム系(P)及びカーボン充てん系(C20～C60)の膨潤速度 k_n の伸長比 λ 依存性
○：P；△：C20；□：C40；▽：C60

図13 NBR の純ゴム系(P)及びカーボン充てん系(C20～C60)の平衡膨潤度 $S_{r,e}$ の伸長比 λ 依存性
○：P；△：C20；□：C40；▽：C60

の存在による空間的效果あるいは局所的な分子配向に基づき，粒子充てん量の増加とともに膨潤速度の増加が抑制されている．次に，図13は，各系の平衡膨潤度 $S_{r,e}$ の伸長比依存性を示す． $\lambda > 1.5$ の範囲での λ の増加に対する $S_{r,e}$ 値の増加の割合は，粒子充てん量の増加とともに顕著になっている．特に $\lambda = 2$ の条件では，高充てん配合の C60 系の $S_{r,e}$ 値が最も大きくなっている．このゴム相の平衡膨潤度に対するカーボン粒子の影響は，図12に示した膨潤速度に対する影響と逆の傾向にある．

図14 NBRの純ゴム系(P)及びカーボン充てん系(C20～C60)の T_2^* 値と伸長比 λ の関係
計算結果 破線：C20，一点鎖線：C40，二点鎖線：C60

図14は、各系の伸長状態下での T_2 測定により評価したゴム網目鎖全体の平均的な T_2 値(T_2^*)と伸長比の関係を示す²⁰⁾。粒子充てん量の増加とともに λ の増加に対する T_2 値の減少(分子運動性の低下)の割合が大きくなり、この傾向は特に $\lambda > 1.5$ の範囲で顕著になっている。Mullinsら²¹⁾は、カーボン充てん系の応力-ひずみ特性について、変形にほとんど関与しないカーボン粒子の存在が粒子充てん量に依存してゴム相の実質ひずみを増幅させる(ひずみ増幅作用)という仮定を導入した。図14に示す実線以外の直線は、この仮定に基づく $\lambda > 1.5$ の範囲でのカーボン充てん系に関する計算結果であり、高伸長側を除けば実験値と比較的良好一致が見られる。そして、図13に示した伸長状態下でのカーボン充てん系の平衡膨潤度の増加挙動は、このゴム網目鎖の分子運動性の低下と対応した T_2 値の減少挙動と定性的に一致し、式(7)から予測されるように、ゴム相の平衡膨潤度は、ひずみ増幅作用に基づき増加していると理解される。つまり、伸長状態下での架橋ゴムの膨潤過程におけるカーボン粒子の充てん効果として、膨潤の初期段階では膨潤速度の増加に対する抑制作用、また平衡膨潤近くでは膨潤度の増加に対する促進作用が働くことになる。したがって、溶媒と常に接触する環境下で、しかも応力が負荷された状態にある実用系については、これらのカーボン粒子の充てん効果を充分考慮した配合設計が必要といえる。

図15 NBR/PVC ブレンドの T_2 信号と解析結果(実線)
 T_{2S} はPVC相、 T_{2M} 及び T_{2L} はNBR相に対応する

3.2 可塑剤を含むゴム/樹脂ブレンド系の熱酸化挙動²²⁾

NBR(結合ニトリル(AN)量；35～40%)とPVCとのブレンドは相溶系の組合せとして知られ、この系のDSC及び動的粘弾性測定では、分子状混合と対応した単一のガラス転移点が観測される²³⁾。一方、透過電顕観察、力学物性などの評価では、この系は10 nm以下のマイクロ不均一系であることが支持されている²⁴⁾。

両成分の可塑剤に成り得るジオクチルフタレート(DOP)を含むNBR(AN量38%)/PVCブレンド(重量比；NBR/PVC=70/30)系の T_2 測定、及びスピン拡散実験では、ほぼ完全に相分離したPVC相がNBR相中に5 nm程度の大きさで分散し、DOPの大部分はNBR相に存在していることが確認された²⁵⁾。すなわち、 T_2 測定では、図15に示すように、PVC相に対応した減衰が速いガウス型の T_{2S} 成分と単独の架橋NBR系のゴム網目鎖の分子運動性と同等で減衰が比較的緩やかな指数型の2成分(T_{2M} , T_{2L})に分離された。

NBR/PVCブレンド系の空気加熱試験では、DOPは容易に系外へ揮散し、その結果、ゴム硬さの上昇、破断伸びの低下等が生じる。図16は、120℃の空気加熱条件下での系中のDOPの残存量(%)とゴム(H_s)硬さの変化を示す。加熱劣化に伴うゴム中のDOP量の減少とともにゴム硬さが上昇しているが、ゴム硬さの上昇は系外へのDOPの揮散現象と劣化に伴うゴム相の架橋密度の増加の両者に基づくものと考えられる。図17

図16 加熱劣化に伴うNBR/PVCブレンド中のDOPの残存量, 及びゴム硬さの変化

は, T_2 測定で見積られる樹脂と同等な分子運動性にある T_{2s} 成分 ($\sim 10 \mu s$) の成分量 (プロトン%) について, 各加熱時間での観測値 (実線), 及び揮散した DOP に相当するプロトン量の減少分から計算される PVC 相からの寄与分 (破線) を示す. 両者の差は, ゴム相中に生成した樹脂と同等な分子運動性を有する (すなわち, 架橋密度が極端に上昇した) 拘束領域からの寄与と考えられる. 劣化の初期段階では, ゴム硬さの上昇はほぼ DOP の系外への揮散に基づくことが認められるが, 長時間の加熱劣化条件下では, ゴムの巨視的な物性に対する新たに生成した樹脂と同等な拘束領域の寄与が大きくなることが推定される.

更に, 高温で揮散しやすい可塑剤や軟化剤を含む系では, 可塑剤の表面から内部への不均一分布, 及びそれに付随したゴム相の不均質性の増大に基づく系全体の物性低下が生じることが予想され, 図7に示したような顕微 FT-IR 法による深さ方向への組成分析が有効な解析手法となる²⁶⁾.

3.3 繊維/ゴム複合体の疲労・劣化挙動^{27), 28)}

タイヤ, ベルトなどのゴム部品では, $10 \mu m$ 程度の単繊維を束ねて燃ったコードがゴムの補強, 及び寸法安定のために多量に用いられている²⁹⁾. 繊維コードで一方方向に補強された繊維/ゴム複合体では, ゴムの強度や弾性率が繊維に比べて極端に低いため, 系全体の強度, 弾性率などの特性は, ほとんど繊維コードの特性を反映する. したがって, 繊維/ゴム複合体の耐久性, 及び信頼性向上の目的において, 繊維コードの力学物性 (強度, 弾性率, 耐屈曲疲労性など), 耐熱性, ゴム

図17 加熱劣化に伴うNBR/PVCブレンドの T_{2s} の成分量の変化
実線: 観測値, 破線: PVC からの寄与分 (計算値)

との接着性等の最適化が必要となる. 特に繊維コードの種類が決められている場合, 繊維—ゴム界面の接着性が重要な支配要因の一つになる. 一般に, 繊維コードに対して, ゴムとの接着性を付与する目的の接着処理剤が用いられる. この接着処理剤は, レゾルシノール—ホルマリン (RF) 樹脂とラテックスゴム (L) の混合物であり (RFL と呼ばれている), 繊維—ゴム界面の接着性, 繊維コードの屈曲性などの要求性能を満足するため, RFL についての種々の配合組成が検討されている³⁰⁾. 自動車のタイヤ, ベルト用の繊維コードに対して, 実使用環境 (例えば, エンジン周辺) の高温化に伴い, 現在, 特に RFL の耐熱接着性の向上が求められている^{31), 32)}.

図18は, 種々の条件での屈曲疲労試験後の繊維/ゴム複合体 (引張強さの保持率 (%)) が異なる) について, 引張過程に発生するアコースティックエミッション (AE)³³⁾ 信号のカウント総数 N (積算値) と荷重 (設定荷重まで) の代表的な関係を示す. ここで, AE 測定における最大荷重レベルとして, 初期試料では AE がほとんど発生しない荷重を設定した. 図18に示すように, 強度低下が大きい複合体ほど, 低荷重側で AE が発生し, かつ荷重の増加に対する AE のカウント数の増加が急激である. 微視的な破壊現象に対応した AE 信号の発生は, 表面に損傷を受けたガラス繊維 (単繊維) が外部変形に対して破断しやすい状況にあること

図18 引張強さの保持率が異なる繊維/ゴム複合体の代表的な引張過程でのAEカウント総数Nと荷重(設定荷重まで)の関係
()内の数字は、引張強さの保持率を示す

図19 ガラス繊維コードの T_2 信号と解析結果(実線)
 T_{2S} , T_{2L} は、RFL中の樹脂成分、ゴム成分にそれぞれ対応する

を示唆する。すなわち、強度低下が大きい複合体では、損傷を受けた繊維の数が多く、引張変形下でのそれらの繊維の破断がAE信号の発生源になると考えられる。

図19は、ガラス繊維コードの T_2 信号と解析結果を示す。ガラス繊維に含まれるプロトンの寄与は無視できるので、ガラス繊維コードの T_2 信号は、主にRFLに含まれるプロトンの分子運動性を反映し、ガウス型減衰の10 μ s程度の短い T_{2S} 成分(17%)とワイブル型減衰の500 μ s以上の長い T_{2L} 成分(83%)に分離された。 T_{2S} 成分はガラス状態と同等な分子運動性を有するため、樹脂成分(RF)に対応し、一方、 T_{2L} 成分はゴム状態と同等な分子運動性を有するため、ゴム成分(L)に対応すると考えられる。図20は、ガラス繊維コードの T_{2S} の成分量(プロトン%)の加熱時間に対する変化を示す。 T_{2S} の成分量は、RFLの加熱劣化とともに増加し、その増加分はRFL中のゴム成分の一部が樹脂成分と同等な分子運動性に变化した領域の寄与(熱酸化に伴う極端な架橋密度の上昇と対応した樹脂化現象)に基づくものと考えられる。

表2は、140°Cで120 h 空気加熱処理後に、室温で屈曲疲労試験(疲労試験時間; 0~100 h)を受けた繊維/ゴム複合体について、繊維コード(複合体内部)の T_2 測定で求めたRFLのゴム成分の樹脂化率 C_r (%)と引張強さの保持率(%)の値を示す。また、未処理で100 hの屈曲疲労試験のみを受け

表2 屈曲疲労試験後の繊維/ゴム複合体の T_2 測定結果(繊維コードのRFLのゴム成分の樹脂化率)及び引張強さの保持率

試験時間 (h)	熱処理時間 (h)	ゴム成分の 樹脂化率(%)	引張強さの 保持率(%)
0	0	0	100
0	120	6.0	101
25	120	11.5	73.7
50	120	12.5	67.1
75	120	18.4	64.1
100	120	24.5	38.6
100	0	5.7	76.8

た複合体の結果も併せてこの表に示した。この表より、以下に示すことが明らかである。

- (1) 空気加熱によるRFLのゴム成分の樹脂化は強度を受け持つ繊維コードの屈曲疲労を促進している。
- (2) RFLの劣化は熱雰囲気だけでなく、屈曲変形に伴う発熱の影響を受けている。

一方、繊維/ゴム複合体内の繊維コードについての走査電顕観察により、初期試料(未劣化)では、繊維コード内に入り込んだRFLが繊維表面を滑らかに被った状態が見られ、また、屈曲疲労試験後では、RFLが塊状に変化し、しかも繊維表面から脱離した状態が確認されている²⁷⁾。更に、繊維/ゴム複合体の屈曲疲労過程について、熱環境(熱雰囲気+発熱)によりRFLのゴム成分

図20 加熱劣化に伴うガラス繊維コードの T_{2S} の成分量の変化

図22 耐久疲労に伴う繊維/ゴム複合体(繊維コード; A, B, C)の引張強さの保持率の変化
試験温度 100°C (A); 120°C (B, C)

図21 加熱劣化に伴うガラス繊維コード(A, B, C)のRFLのゴム成分の樹脂化率 C_r の変化

の一部が徐々に樹脂化し、繊維コードの柔軟性の低下とともにその樹脂化が繊維表面の摩耗・損傷を促進するという強度低下メカニズムが提案されている^{27), 28)}。

図21は、RFLの配合組成が異なる3種類のガラス繊維コードの空気加熱劣化試料について、 T_2 測定で求めたRFLのゴム成分の樹脂化率 C_r (%)の加熱時間に対する変化を示す。 T_2 測定の結果に基づくRFLの耐熱性の順序は、 $A < B < C$ である。次に、図22は、図21に示すガラス繊維コードを用いた各複合体の耐久疲労試験後の引張強さの保持率(%)の変化を示す。各複合体の耐久性は T_2 測定で評価したRFLの耐熱性に関する傾向と一致し、これより、RFLのゴム成分(ラテックス)の耐熱性が繊維/ゴム複合体の耐久性の支配要因の一つであることが実証された。

4. お わ り に

ゴム複合体の劣化には各種配合物の複合化に伴う系の不均質性、界面状態、応力分布などの変化の影響が強く反映され、ゴム単体に比べて、ゴム複合体は複雑な劣化挙動を示す場合が多い。したがって、大部分がゴム複合体である実用系の最適な材料設計、及び配合設計を実現する目的において、実使用条件下でのゴムの劣化機構の解明と材料改良の方向づけが可能な評価法の確立が必要であるといえる。本稿で紹介したパルス法NMRでは、ゴム複合体の巨視的な物性を支配するゴム分子鎖の分子運動性、及び不均質性を直接評価でき、しかも他の材料物性との関連づけが比較的容易である。また、この手法は、形状あるいは量的に引張試験、硬さ測定などが困難な場合にも測定可能であり、今後、実使用条件下のゴム部品の疲労・劣化解析と耐久性向上のための材料改良の方向づけへの積極的な応用が期待される。更に、近年の自動車部品のメンテナンスフリー化の流れに対して、実使用条件を考慮したゴム複合体の化学的あるいは物理的劣化に関する研究を進めるうえで、今後、工学的、及び材料科学的立場での基礎データの蓄積と劣化現象における支配要因についての基本的理解を深めることが重要になると考えられる。

参考文献

- 1) Treloar, L. R. G.: *The Physics of Rubber Elasticity*, 3rd Ed. Clarendon Press (1975)
- 2) Mark, J. E. and Erman, B.: *Rubber Elasticity: A Molecular Primer*, John Wiley (1988)
- 3) 西 敏夫: 日ゴム協誌, **57**, 417 (1984)
- 4) 中内秀雄: 日ゴム協誌, **64**, 566 (1991)
- 5) 例えば,
(a)ゴムの劣化・疲労・破壊とその防止対策, ゴム材料の劣化・対策研究会編, 経営開発センター (1982)
(b)*Analysis of Rubber and Rubber-like Polymers*, 3rd. Ed., edited by Wake, W. C., Tidd, B. K. and Loadman, M. J. R., Appl. Sci. Pub. (1983)
- 6) McBrierty, V. J. and Douglass, D. C.: *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **16**, 295 (1981)
- 7) 西 敏夫: 高分子, **31**, 993 (1982)
- 8) 福森健三: *Materials Life*, **3**, 40 (1991)
- 9) Bloembergen, N., Purcell, E. M. and Pound, R. V.: *Phys. Rev.*, **73**, 670 (1948)
- 10) Kubo, R. and Tomita, K.: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 888 (1954)
- 11) 出口正太郎: 日ゴム協誌, **47**, 474 (1974)
- 12) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄: *Materials Life*, **2**, 59 (1990)
- 13) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄: 高分子討論会予稿集, **37**, 2429 (1988)
- 14) Loan, L. D.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **7**, 2259 (1963)
- 15) Fukumori, K., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *Polymer*, **31**, 713 (1990)
- 16) Fukumori, K., Kurauchi, T. and Kamigaito, O.: *Polymer*, **31**, 2361 (1990)
- 17) Fujita, H.: in *Diffusion in Polymers*, edited by Crank, J. and Park, G. G., Academic Press (1968), p. 75
- 18) Flory, P. J.: *Chem. Rev.*, **35**, 51 (1944)
- 19) Gee, G.: *Trans. Faraday Soc. B*, **42**, 33 (1946).
- 20) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄: 日ゴム協誌, **61**, 561 (1988)
- 21) Mullins, L. and Tobin, N. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2993 (1965)
- 22) 福森健三: 第20回ゴム技術シンポジウムテキスト (1991), p. 25
- 23) Takayanagi, M., Harima, H. and Iwata, Y.: *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.*, **23**, 1 (1963)
- 24) 井上 隆, 竹村泰彦: 高性能エラストマーの開発, 高分子技術研究会編, 大成社 (1979), p. 167
- 25) Fukumori, K., Sato, N. and Kurauchi, T.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 522 (1991)
- 26) 江崎康雄, 横川恭子, 荒賀年美: 日本分析化学会第39年会予稿集, 387 (1990)
- 27) 福森健三, 佐藤紀夫, 倉内紀雄, 原田俊郎: 自動車技術会1990年度講演会前刷集902, 2. 145 (1990)
- 28) Fukumori, K., Sato, N., Kurauchi, T. and Harada, T.: *Proc. 4th Inter. Seminar on Elastomers*, 342 (1990)
- 29) Merry, J.: *Rubber World*, **197**, 14 (1987)
- 30) Kovac, F. J.: in *Science and Technology of Rubber*, edited by Eirich, F. R., Academic Press (1978), p. 569
- 31) 高田忠彦, 藤原淑郎: 日ゴム協誌, **57**, 428 (1984)
- 32) Kubo, Y., Mori, O., Ohura, K. and Hisaki, H.: *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 8 (1991)
- 33) 尾上守夫, 山口楠雄, 仲左博裕, 佐野謙一, 磯野英二, 渡辺哲夫: アコースティックエミッションの基礎と応用, コロナ社 (1976)

×

×

×

×

×