脂肪酸アミドのブルーム量に及ぼす 過飽和説関連因子の影響†

森 邦夫・清水 健司・大越 雅之・松波 省一

EFFECTS OF SOME FACTORS CONCERNING THE SUPER-SATURATION THEORY ON THE BLOOMING OF ALIPHATIC AMIDES

Kunio MORI, Kenji SHIMIZU and Masayuki OKOSHI (Department of Applied Chemistry & Molecular Science, Faculty of Engineering, Iwate University, 4-3-5, Ueda, Morioka 020, JAPAN) and Shoichi MATSUNAMI (Nippon Kasei Co. Ltd, Institute of Research & Development, Onahama, Iwaki 974, JAPAN)

Blooming of aliphatic amides from NBR vulcanizates has been investigated for the effect of stearamide(SA) concentration, the kinds of aliphatic amides, blooming methods and different samples for preparation. Bloom weight of SA increased with SA concentration according to parabolic law. SA was considered to diffuse to surface from NBR vulcanizates existing in molecular state. Driving force in this case is considered to be rejection force between SA and NBR. Blooming pattern of aliphatic amides was influenced by the kind of aliphatic amides and bloom temperature. Blooming was expressed by five blooming processes: In process I, initially bloomed film on sample surface is dissolved to NBR vulcanizates. In process II, bloom weight shows a constant value for a certain time. In process III, bloom weight increases with time and reaches a plateau in process IV. Finally, in process V, bloom weight decreases with time from the plateau value. The kinds of bloom samples led to the results that the initial SA film on vulcanizate surface does not depress bloom rate and there is an induction period, a waiting time in the blooming of SA from NBR vulcanizates. These results have been discussed from the viewpoints of supersaturation theory.

(Received on October 5, 1997)

Key Word : NBR vulcanizates, Stearamide, Blooming, Concentration, Aliphatic amide, Processes, Diffusion, Rejection force, Methods, Supersaturation theory

1. 緒 言

ブルーム現象が高分子材料中における物質の拡散による結晶の核発生とその成長が関係しているにも関わらず、これらの因子についての研究は充分とはいえない¹⁻⁸⁾。このためブルーム現象の本

質を解明し、これを防止する方法や利用する指針は提供されていないのが現状である。

現在ブルーム現象を理解するうえで重要な理論はWilliams¹⁾の過飽和説とNah²⁾の自由エネルギー勾配説である。我々は前報⁹⁾において、NBRに対するステアリン酸アミド(SA)の溶解性、

†本報を「脂肪酸アミドのブルーム挙動に関する研究(第2報)」とする。

Table 1 Chemical structure and properties of alkyl aliphatic amides

Abbr.	Chemical structure	mp (°C)	SP value
LA	C ₁₀ H ₂₁ CONH ₂	98-9(100)*	10.4
PA	C ₁₄ H ₂₉ CONH ₂	104-5(106)*	10.0
HA	C ₁₅ H ₃₁ CONH ₂	104-106(107)*	9.9
SA	C ₁₇ H ₃₅ CONH ₂	107-8(109)*	9.8
NA	C ₁₈ H ₃₇ CONH ₂	104-5(106)*	9.8
BA	C ₂₁ H ₄₃ CONH ₂	110-11(112)*	9.6

* : The values in parentheses are cited from the literature 5.

NBR 中の SA 粒子量とその分布変化およびこれらとブルーム量の物質収支などの検討から、過飽和説と自由エネルギー勾配説の適合性について論じた。

そこで、本報ではこれに引き続き、異なる極性の NBR 加硫物中における脂肪酸アミドのブルーム挙動に及ぼす SA 濃度、脂肪酸アミドの種類、ブルーム試験法およびブルーム試料の調整方法の影響など、ブルーム過飽和説に関連した因子について検討し、濃度勾配、ブルームパターン、核発生とブルーム皮膜の成長などから過飽和説の適合性について述べる。

2. 実 験

2.1 試薬と材料

ゴムは日本ゼオン製の NBR(DN 401; AN=18%と Nipol-1042; AN=33%)を使用した。ステアリン酸アミド(SA)と高級脂肪酸アミドは対応する高級脂肪酸(試薬特級)を通常の方法¹⁰⁾で脂肪酸メチルエステルとした。得られた脂肪酸メチルエステルは減圧蒸留による精製を2度繰り返した後、液体アンモニアと反応させ、得られた脂肪酸アミドを再結晶により精製して用いた¹⁰⁾。使用した脂肪酸アミドの略名、化学構造、融点および溶解度パラメーターを Table 1 にそれぞれ示す。また硫黄および加硫促進剤は市販品を再結晶して、ZnO(亜鉛華 #1; 堺化学(株))は市販品をそのまま使用した。

2.2 試料の作成

ブルーム用の加硫ゴムは、まずゴム 10 g を実験用小型ロールにて 50°C、5 分間素練りする。これに硫黄 0.5 から 1.0 重量部(以下部)、N-シ

クロヘキシルベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)1.0 から 2.0 部、テトラメチルチウラムジスルフィッド(TMTD)1.0 から 2.0 部および ZnO 5 部を加えて 5 分間混練し、更に SA 0 又は 10 部あるいは脂肪酸アミド 10 部を混練後、混練物を 30 φ×2 mm の円形金型(フェライト板)に入れ、160°C で 30 分間、15 MPa のプレス圧で加熱して、網目鎖濃度 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 又は $3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ の脂肪酸アミド含有又は未含有の円形の NBR 加硫物試料を得た。このようにして得られる通常の試料調製を混練法とした。また、SA を含まない同様の NBR 試料を 120°C の SA 溶解液に浸せきし、相当する SA(10 phr)を NBR 加硫物に含有させる方法を溶解法とした。

2.3 ブルーム試験

ブルーム試験は前報と同じ方法⁹⁾(これを累積法とする)および加工直後も含め 2 日間ブルーム後ごとに SA 皮膜をかみそりにて除去して、ブルームを繰り返し、ブルーム量(W)を各時間ごとに積算する方法(これを不積法とする)によった。また、ブルーム量の定義は前報⁹⁾と同じである。

3. 結果と考察

3.1 濃度の影響

ブルーム理論における過飽和説はゴムの表面近傍と表面に生成する濃度勾配により、ブルームが起こるというものである。Fig. 1 は累積法により測定したブルーム量時間曲線の SA 濃度依存性を示す。使用した NBR は 33 AN%(以下 33% AN-NBR)の加硫物であり、前報⁹⁾で過飽和説により説明するのは困難であると予測した試料である。しかし、1 部から 10 部まで濃度のいずれに

Fig. 1 Relation between bloom weight and bloom time in the blooming of SA from 33%AN-NBR at 70°C : Crosslinking density ; 3×10^{-4} mol/cm².

おいても、ブルーム量は時間とともに増加し、また添加したSA量とともに増加している。5部～10部の濃度でSAは70°Cにおいてもゴム中に粒子状態で存在すると予想され⁹⁾、Williamsの過飽和説ではSAが安定領域にありブルームしないことになる。反面、前報⁹⁾の過飽和説によって説明するには無理があるとした33%AN-NBRの場合でもSA濃度の影響を強く受けることが分かった。

SAのブルーム現象はSAの表面への移動により、ブルーム皮膜の成長が起こると考えることができるので、ブルーム過程には拡散過程が含まれる。そこでブルーム量はフックの拡散方程式から導かれる次式の放物線則^{2,11)}により整理することが便利である。

$$\text{ブルーム量}(W) = k\sqrt{t} + W_0 \quad (1)$$

ここで、 t はブルーム時間であり、 k は速度定数である。 k は過飽和度、溶解度、拡散係数、エネルギー勾配、温度、濃度、弾性率などブルームに影響する種々の因子を含む可能性^{2,10)}がある。 W_0 は加硫物の生成過程ですでに表面に析出している初期ブルーム量である。Fig. 2はFig. 1の結果を放物線則で表現したものであり、式(1)が成立することが分かる。この結果はブルーム皮膜の成長がSAの拡散律速であることを意味する。Fig. 3はFig. 2における速度定数(k)とSA濃度の関係を示したものである。両者の間には良い直線関係が成立し、ブルーム速度定数が濃度勾配に依存する

Fig. 2 Relation between bloom weight and the square root of bloom time in the blooming of SA from 33%AN-NBR at 70°C : Crosslinking density ; 3×10^{-4} mol/cm².

Fig. 3 Relation between bloom rate constant and SA concentration in the blooming of SA from 33%AN-NBR at 70°C : Crosslinking density ; 3×10^{-4} mol/cm².

ことを示す。しかし、過飽和説において考えられているように試料の表面近傍に低濃度ゾーンが存在するかどうかは不明である。ブルーム速度定数をSA濃度ゼロまで外挿すると、ブルーム速度定数は正のある値($2.8 \text{ gm}^{-2} \text{ h}^{-1/2}$)を示す。実際にはSA濃度ゼロへ外挿したとき、ブルームが起こらないが、SA濃度がゼロのときブルーム速度定数が正であることは濃度勾配以外の別の力がSAのブルーム速度定数の増加に働いていることを示唆し

Fig. 4 A double logarithmic plot bloom rate constant against SA concentration in the blooming of SA from 33%AN-NBR at 70°C: Crosslinking density; 3×10^{-4} mol/cm².

ている。この力に関しては明らかでないが、NBRとSAの溶解度パラメーター(SP値)の差が排斥力となって作用したものと推測している。

Fig. 4はモル濃度単位を用いFig. 3の結果を両対数プロットで示したものである。ブルーム速度定数とSAのモル濃度の間にはほぼ直線関係が成立し、その傾きは1.02(≒1)であった。これはブルーム皮膜を形成するのにおよそ1分子のSAが関与していることを意味する。すなわち、分子状態で溶解又は過飽和状態を形成しているSA分子が拡散し、これらの中で表面に達したSA分子がブルーム皮膜の成長に関与していることを示唆している。

Fig. 5は加工成型中にゴム表面に析出した初期ブルーム量(W_0)とSA濃度の関係を示す。SAは多くの場合加硫中に溶融し、一部は溶解、一部はゴム内部に分散、そして一部はゴムと金型の界面に存在する。加硫後急冷した試料の表面には結果として、初期ブルーム皮膜が存在することになる。 W_0 とSA濃度間には、やはり良い直線関係が認められ、切片は0.39 mgm⁻²であった。SAの添加量に応じて初期ブルーム量が増加するが、これは当然といえる。SA濃度がゼロのときにも、正の外挿値 W_0 が存在することはSAがゴム内部より金型とゴムとの界面の方が安定であることを示唆しており、やはり排斥力の寄与を示す結果となっていると解釈できる。SAのような両親媒性分子がゴム内部より金型とゴムとの界面で安定である根拠は別途報告するが、極性の金型にSA分

Fig. 5 Relation between initial bloom weight and SA concentration in the blooming of SA from 33% AN-NBR at 70°C: Crosslinking density; 3×10^{-4} mol/cm².

子のアミド基¹²⁾が配位するためと考えられる。

以上のように、初期ブルーム皮膜の形成はNBRマトリックスに溶解又は分散しているSA分子が濃度に応じて排斥力を受けて表面に移行した結果起こると推測される。SAブルーム皮膜の成長はゴム中に溶解している不安定なSA分子がゴム分子鎖より排斥力を受けて表面に移行し、ブルーム結晶を成長させて安定化したためと考えることができる。

3.2 脂肪酸アミドの種類の影響

ゴム中のSAがブラウン運動による拡散現象によって表面に移行すると考えるのは妥当である。更に前節で述べたように、SAのブルーム現象はゴム中に溶解しているSA濃度とSA分子鎖が受ける排斥力が拡散速度に大きな影響を与えていることがうかがい知れる。これらの推測を補強する意味から分子鎖が受ける排斥力と拡散速度の影響を知る目的で、ブルーム挙動に及ぼす脂肪酸アミドの種類の影響を検討した。70°Cにおける結果をFig. 6に示す。使用したNBRは33%AN-NBRであるので、SP値は10.2である。したがって、Table 1を参照するとわかるが、LAとPAが最も溶解性がよく、HA、SA、NA、BAの順序で溶解性が低下すると予測⁹⁾される。したがって、この順序で脂肪酸アミド分子はNBRから排斥力を受けることになる。70°CにおけるLA含有NBR加硫物において、ブルーム開始と同時に、ブルーム量が減少し、表面にあるSAブルー

Fig. 6 Blooming behavior of aliphatic amides (10 phr) from 33%AN-NBR vulcanizates at 70°C : Cross-linking density ; $3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$.

ム皮膜はゴム中へ溶解する現象が認められた。その後、SA ブルーム皮膜量は一定値(低プラトウ)に達し、その後徐々に増加する傾向を示す。このように 529 時間までの LA のブルーム挙動は試料の成型過程で生成するブルーム皮膜の溶解過程(過程 I)、その後のブルーム皮膜と加硫ゴム中の LA の平衡状態である低プラトウ過程(過程 II)、およびブルーム皮膜量の増加するブルーム過程(過程 III)が観察される。LA より鎖長が長い PA では過程 I、過程 II、および過程 IIIに加えてブルーム量が一定となる高プラトウ(過程 IV)の 4 過程が 529 時間までに観察される。LA に比べて PA は過程 II の範囲が極端に短縮し、過程 III での速度が高くなる。LA と PA は使用した 33 % AN-NBR に対する溶解性は同程度と予測されるが、ブルーム挙動が全く異なる。拡散速度が分子量に反比例すると考えると、LA は PA よりゴム中を拡散しやすいと予想される。排斥力はアルキル鎖が長くなった分だけ PA が LA より強く受けることになる。HA、SA とアルキル鎖長が長くなると過程 I と過程 II がほとんど観察されなくなり、529 時間までは過程 III のみが認められる。過程 III でのブルーム速度は LA から SA まで一様に増加する。NA、BA とアルキル鎖が更に増加すると、過程 I と過程 II が区別できない領域が現れ、その後過程 III が観察される。アルキル鎖の増加により

Fig. 7 Blooming behavior of aliphatic amides (10phr) from 33%AN-NBR vulcanizates at 85°C : Cross-linking density ; $3 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$.

過程 I と過程 II の領域が増加し、ブルーム速度が増加する。

以上のように、脂肪酸アミドのブルーム挙動にはいくつかの素過程が存在し、各領域が脂肪酸アミドの種類によって変化することがわかる。長時間側のブルーム過程を知る目的で 85°C におけるブルーム挙動を示したのが Fig. 7 である。85°C における LA のブルーム挙動は 70°C におけるそれと類似している。70°C に比べて 85°C の場合は過程 II の領域が長く、ブルーム速度が低下する。85°C における PA のブルーム挙動は過程 I と過程 II が非常に短いため明確に観察されなく、過程 III のブルーム領域と過程 IV の高プラトウ領域のほかに、ブルーム皮膜が再溶解する過程 V が新たに観測された。このようなブルームパターンは 529 時間のブルーム試験において PA、HA、SA まで観察される。これらの場合において、過程 III のブルーム速度がアルキル鎖長とともに増加し、過程 IV の高プラトウ領域の幅は減少した。NA、BA とアルキル鎖長が更に増加すると、529 時間のブルームでも過程 V はまだ現れない。更に、BA では過程 IV もこの試験時間中に極わずかししか認められない。以上のように、脂肪酸アミドのアルキル鎖長の増加とともにブルームパターンはアルキル鎖が受ける排斥力と拡散速度に依存して一定の規則性をもって変化していることがわかる。すなわち、鎖長の増加とともに排斥力は強くなるが、こ

Fig. 8 Effect of test methods for blooming on bloom weight in the blooming of SA from NBR vulcanizates at 70°C: Crosslinking density; 1.5×10^{-4} mol/cm². (■): continual blooming in 18% AN-NBR sample, (□): blooming in 18% AN-NBR sample which peeled a film every 2 days, (●): continual blooming in 33% AN-NBR sample, (○): blooming in 33% AN-NBR sample which peeled a film every 2 days.

れと同時に拡散速度は減少するから過程IIIでのブルーム速度はある鎖長から減少すると考えられる。

このようなブルーム挙動は脂肪酸アミドのブルーム現象が5つの素過程で表現され、脂肪酸アミドの鎖長と試験温度によりそれぞれの領域が消滅およびシフトした結果であることがわかった。しかしながら、再溶解過程などの出現は排斥力と拡散速度の因子だけで説明しがたく、ブルームパターンの変化がどのような理由によるかはブルーム皮膜のモルロジーやゴム中の脂肪酸アミドの粒径変化なども含めた総合的議論が必要である。この点については別途報告する予定である。

3.3 ブルーム試験法と調製法の影響

脂肪酸アミドを添加した通常のブルーム試料において、表面にはすでにブルーム皮膜が生成している。したがって、通常のブルームはゴム表面における脂肪酸アミドの結晶成長と考えることができる。もしゴム表面に脂肪酸アミドの結晶が生成していない場合に、結晶核の発生過程や成長過程が認められるかを知ることはブルーム現象の過飽

Fig. 9 Effect of mixing methods on bloom weight in the blooming of SA from NBR vulcanizates at 70°C: Crosslinking density; 1.5×10^{-4} mol/cm². (■): 18% AN-NBR sample prepared by immersing in melted SA, (□): 18% AN-NBR sample prepared by blending SA, (●): 33% AN-NBR sample prepared by immersing in melted SA, (○): 33% AN-NBR sample prepared by blending SA.

和説を説明するうえで重要である。Fig. 8はAN 18%のNBR(以下18%AN-NBR)と33%AN-NBR加硫物にSA 10部を混練により得た試料を70°Cにおいて、累積法と不積法によるブルームさせた結果である。不積法では0時間におけるブルーム量は0 gm⁻²となる。いずれの試料においても累積法によるブルーム皮膜生成量が不積法によるものより多く、かつブルーム速度も高い。この場合には表面のSA結晶が、ブルームを抑制しないことがわかる。しかし、33%AN-NBR加硫物における不積法のブルーム挙動では誘導期が認められる。これはブルームにおいても結晶核の待ち時間が存在することを意味し、溶液からの結晶化過程に類似している。すなわち、過飽和理論は溶液からの結晶化理論そのものであるから、待ち時間の存在は過飽和理論の因子の一つを満たすといえる。

脂肪酸アミドを過剰(10部)に添加した本研究の場合、溶解しない脂肪酸アミドは粒子として存在すると予想される⁹⁾。そこで脂肪酸アミドを溶解法と混練法によりNBRに導入し、そのブルーム挙動を観察し、Fig. 9に示す。表面に付着しているSAは取り除いてあるので、最初のブルーム量は0 gm⁻²である。18%AN-NBR加硫物に

においてはブルーム速度とプラトウにおけるブルーム量に大きな違いはない。若干の違いは試料の初期ブルーム量を考慮に入れると理解できる。18% AN-NBR 加硫物においてはブルーム速度が同等と判断できるが、溶解法の試料が625時間以上でプラトウに達する点が異なる。この結果は混練法もまた溶解法もゴム中のSAが同じような溶解状態および粒子状態で存在することを示し、試料の作成方法による影響は殆んどないと判断できる。

4. ま と め

NBR 加硫物中における脂肪酸アミドのブルーム挙動をステアリン酸アミド(SA)濃度の影響、脂肪酸アミドの種類の影響、ブルーム試験法およびブルーム試料の調製方法の影響について検討して、以下の結論を得た。

1) ブルーム量は NBR 中の SA 濃度とともに増加し、放物線則で表現できた。ブルームは SA が分子状態で拡散し、NBR による排斥力により表面へ移動することにより生じると考えられた。これらは過飽和理論で説明できる結果である。

2) 脂肪酸アミドのブルーム挙動はアルキル鎖長と試験温度に依存し、5つの素過程から成るブルームマスターカーブで表現できる。過程ⅠとⅡは変化量が少なく、観測されない場合もあった。過程Ⅲのブルーム速度は脂肪酸アミドに対する NBR マトリックスの排斥効果と拡散速度の関係で説明できる。これらの5つの素過程のすべてを過飽和理論で説明することは基本的に無理であ

り、5つの素過程のうち過程Ⅲのみが過飽和理論で説明できる可能性をもっている。

3) 累積法と不積分法によるブルーム挙動の比較から、ゴム表面のSA結晶がブルームを抑制しないこと、およびブルーム現象に結晶核発生の待ち時間が存在することがわかった。この結果は、前者において過飽和理論に適合しないが、後者の挙動は過飽和理論に適合する挙動である。

参 考 文 献

- 1) Williams, I.: *Rubber Chem. Technol.*, **16**, 863(1943)
- 2) Nah, S.H. and Thomas, A.G.: *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 255(1981)
- 3) 金子秀男: ポリマーの友, **18**, 662(1981)
- 4) 沖田泰介: エチレンプロピレンゴム, pp. 33, 大成社(1972)
- 5) Mastromatteo, R.P. Michell, J.M. and Brett, T.J.: *Rubber Chem. Technol.*, **44**, 1065(1971)
- 6) Best, L.L. and Moakes, R.C.W.: *Rubber Chem. Technol.*, **24**, 1017(1975)
- 7) Dimauro, P.J. Paris, H.L. and Fath, M.A.: *Rubber Chem Technol.*, **52**, 973(1979)
- 8) Kuzuminskii, A.S., Feldshtein, L.S. and Reitlinger, S.A.: *Rubber Chem. Technol.*, **35**, 147(1962)
- 8) 占部誠亮: 日本ゴム協会誌, **65**, 277(1992).
- 9) 森 邦夫, 清水健司, 松波省三: 日本ゴム協会誌, **70**, 269(1997).
- 10) 大黒正和, 筒井義郎: 油化学, **15**(8), 406(1966).
- 11) Crank, J.: *The Mathematics of Diffusion*, pp.65, Oxford University Press, (1975)
- 12) Mori, K. Kanae, K. Hirahara, H. and Oishi, Y.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 97(1995)

*

*

*

*

*