高分子材料の劣化と評価

隠 塚 裕 之*

*財団法人 化学品検査協会

Degradation of Polymers — Causes and Methods for Its Estimation

Hiroyuki Ontsuka*

*Chemicals Inspection and Testing Insititute, Japan

Polymers are widely used in our daily life. However, polymers degrade, The degradation takes different forms, such as fracturing, crucking, and chalking, depending on the nature of polymers, and often involves complex, overlapping and mutually interacting processes. Here, the degradation processes of polymers are reviewed briefly by examples. The methods, currently being used for estimating extents of degradation of polymers, are also included. It is shown that the degradation processes of polymers depend not only on the environments in which they are practically used, but also on their fabrication processes.

Key words : polymeric materials, estimation, heat deterioration, light deterioration, initial oxidation temperature, outdoor exposure

1. はじめに

高分子材料 (Polymeric Material) は非常に種類も多く多岐にわたって使用されており、我々の身の回りを見渡してみても、ゴム、プラスチックを中心に繊維、塗料、インク及び天然物 (木材、紙) など、およそ高分子材料が存在しない生活は不可能であると考えられる。これらの高分子材料はそれ自身がもつ物理的、化学的特性に対応した環境で使用されるのが一般的である。

高分子材料の劣化についてはすでに多くの成書が出版されているが¹⁾、これらでは特定の材料を人工的に劣化させ、分析して評価を行ったものが多く、現実的な複合した劣化の評価は少ないのが現状である。

本報では高分子材料の劣化について総説するが、特に今回は著者が所属する財団法人化学品検査協会が業務として行っているゴム、プラスチックの劣化解析及び評価を中心に解説する。当協会は設立当時は財団法人ゴム製品検査協会 (通称ゴム検) であり、ゴム及びプラスチックの原材料から加工、物性、分析についての技術は得意な範ちゅうである。また、高分子材料の劣化評価を

行う場合は使用する機器や手法的なものおよび分離・分析のスキーム等はほとんどの材料について同等とみなすことができ、これらの技術の応用で評価可能である。今回は内容を理解しやすくするために劣化の原因及び材料の違いなどを分類して進めて行く。

2. 劣化原因の種類

高分子材料の劣化評価において、劣化原因の違いは現れる劣化現象に大きく影響を及ぼし使用された環境や周辺状況また製造工程など非常に多くの要因が複雑に絡み合っていることが多い。

これらの要因を分類すると、まず内的要因がある。この内的要因は製造工程に起因する事例が多く、ゴムの配合ミスやスコーチ (ゴム未加硫生地が自然に加硫すること) や外部からの異物混入など原材料からの因子も含まれ、プラスチックにおいては成形時の残留応力などが挙げられる。

つぎの要因としては、外的要因がある。この外的要因としては、熱、光、力、電気、溶剤・油、オゾン及び大気汚染性物質である硫化水素 (H_2S)、硫黄酸化物 (SO_x)、窒素酸化物 (NO_x)、アンモニアガスなど非常に多くの因子がある。さらに、これらの単独による劣化は少なく、

* 〒131 東京都墨田区東向島 4-1-1 (1-1, 4-Chome, Higashimukoujima, Sumida-ku, Tokyo, 131, Japan)

表1 材料及び要因別の劣化因子

	ゴム	プラスチック
外的要因	光 熱 オゾン…○ 大気汚染物質 (SO _x , NO _x , H ₂ S, NH ₃) 酸・アルカリ 油…○ 溶剤 応力	光…○ 熱 オゾン 大気汚染物質 (SO _x , NO _x , H ₂ S, NH ₃) 酸・アルカリ 油 溶剤…○ 応力
内的要因	配合 スコーチ…○ 離型剤	成形ひずみ…○ 離型剤

…○特に影響の大きい因子

幾つかの因子が複合して生じることが多くて劣化原因をより複雑にしている。(表1参照)

3. 劣化評価の実際（ゴムとプラスチックの対比）

3.1 ゴムの劣化

周知のようにゴムは非常に多くの配合物を混合・反応（加硫）させた複合材である。これ故に不都合の原因が素材から来るものか、その計量・加工などの工程上の問題なのか、根本的に配合が不向きなのか、製造後になんらかの因子によって起こったのか多岐にわたって考えてゆく必要がある。

ゴム製品の劣化の一例として割れを取り上げてみよう。ゴムのように柔軟でかつ強度もある材料が割れる現象は考えにくい、製品クレームとしては結構ポピュラーな劣化である。

外的要因としては

- ・オゾンによるき裂発生（小さなき裂がたくさん発生することが多い）
- ・熱によるゴムのぜい化（破断面がガラス状となる）
- ・溶剤や油による軟化剤の抽出（硬化）
- ・溶剤や油による膨潤とぜい化（軟化）

内的要因としては

- ・スコーチによる成形不良（異物の内在）
- ・離型剤のかみ込み（割れ面がスムーズである）
- ・ブルーミング^{*1}やブリード^{*2}による接着不良（はく離現象）
- ・その他製造工程上の不都合

このように多くの要因が内在し、またこれに外部からの

応力がかかわり合い複雑に結び付いて劣化を引き起こしている。

例えば、汎用ゴム（例えばタイヤ）にとって最も大敵はオゾンである²⁾。このゴム材料は引張強さで 20MPa～30MPa の強度を持ち、かつ柔軟で 2～3 倍に伸長してもほとんど元に復元し、化学的に安定で加熱しても溶融しない、リサイクルの問題にとってもやっかいな材料である。しかし、このゴムでも変形を与えた状態（応力下）でオゾン存在下に放置するとその変形量に応じてき裂が発生する。このき裂は変形量が小さいほど大きなき裂が少数発生し、変形量が大きいと小さなき裂が多数発生する傾向を示しており、さらにオゾン濃度によってもき裂の状態が変化する。極端な場合、オゾンが高濃度であってもゴムが無変形であるならばき裂は発生せず劣化は起こらない。

オゾン劣化を最も身近に観察できるのは自動車等のタイヤであろう。数年使用したタイヤをよく観察するとトレッドゴムの凹みやサイドウォールにき裂を多数発見できる。このき裂は大気中のオゾンとタイヤの空気圧及び車両重量による応力（変形）に起因し、オゾンき裂は変形の軸方向に直角に発生するのでタイヤの応力の分布などが推定可能である。

これらオゾン劣化の評価方法としては『JIS K 6259 加硫ゴムのオゾン劣化試験方法』が制定されており、これにはき裂と大きさ及び深さの組合せによって表2に示すように A-1～C-5 までの評価基準が規定されている。

また、ゴムの劣化に対する寿命推定等はいろいろな手法でなされているが、熱劣化（アレニウス法）を用いた方法が一般的である。ただし、ゴム製品の形状は必ずしもシート状の薄い物とは限らず非常に大きい製品も多

*1 配合剤がゴムより抽出して結晶化すること。

*2 液体の配合剤がゴムよりにじみ出すこと。

表2 JIS K 6259 - 1993 (表1 き裂の状態)

き裂の数	き裂の大きさ及び深さ
A : き裂少数	1. 肉眼では見えないが10倍の拡大鏡では確認できるもの
B : き裂多数	2. 肉眼で確認できるもの
C : き裂無数	3. き裂が深くて比較的大きいもの (1 mm未満)
	4. き裂が深くて大きいもの (1 mm以上 3 mm未満)
	5. 3 mm以上のき裂又は切断を起こしそうなもの
備考1. き裂の状態を記録するには、き裂の数、き裂の大きさ及び深さを組み合わせて表す。 例 A - 4	
2. 特に縁辺部に発生したき裂を表示する場合、記号 e を用いる。 例 eA - 4

図1 架橋密度の分布 (A, B 及び C サンプル)

い。これらの厚みのある大きな製品を熱劣化させても劣化するのは表面だけで内部はほとんど劣化しない。これに関する文献としては数報³⁾あり、たとえば中内ら⁴⁾によってオーストラリアにおいて 100 年間使用されたゴムベアリングを GC, TG, XMA, MASS 及び X 線回析などの機器分析や架橋密度、引張特性などの物性測定を行い分析した報告がなされている。これによるとゴム製品は 100 年間という長時間の使用によっても表面層のほんの数ミリメートル程度しか劣化は進行しないことが示唆されている。図 1 に示すように架橋密度は製品の部位によっても若干異なるが 0.5 mm から 2 mm の表面近傍において高い値を示しており、架橋型の劣化が起きていると考えられる。引張特性に注目すると図 2, 3 に示すように深さ約 1.2 mm までは測定不可能な程劣化しているが 3~4 mm ではほぼ平衡に達しており、劣化がゴムの内部まで進行しないことがうかがえる。この

理由としてはゴム材料は熱伝導率が小さく、ガス透過率も小さいので熱や酸素の影響が内部まで及びにくいと推定される。

さらにゴム製品は補強材としてカーボンブラックを配合することが多いので光が内部まで透過せず光劣化も抑制される特徴がある。これはカーボンブラックの優れた隠ぺい能力と補強作用のおかげであり、光暴露によって黒色ゴムはカーボンブラック及び配合剤のブルームなどの外観上の欠点は見られるが物性にはあまり影響を及ぼさない。これに比較して白色ゴムやカラーゴムは光劣化により変色を起こし表面の硬化や物性低下を引き起こしやすくなる。

現実的にゴム材料の劣化評価や寿命推定などに用いられる方法は、テストピースを作成しギヤーオープンを用いた熱劣化処理や油及び薬品類への浸せき処理を施し、引張試験、硬さ試験などの物性試験、TG, DSC などを用いた熱分析⁵⁾及び動的粘弾性を用いての評価が多用されている。この方法は劣化現象がアレニウスの式に適用可能とみなされる時にのみ可能であり、処理温度は最低でも 3 水準必要となる。一般的には引張強さ又は伸びの残率が 30% 又は 50% になったところを寿命として計算を行うことが多いが、熱分析などではどのパラメーターを用いて寿命とみなすか慎重に検討する必要がある。

当協会においても研究課題の一つとして熱分析手法による加硫ゴムの劣化評価を行っている。原料としては天然ゴム (NR), スチレンブタジエンゴム (SBR) 及びクロロプレンゴム (CR) を用い、純ゴム配合及びカーボンブラック (CB) 配合の加硫シートを作成し熱老化試験を行い、引張試験などの物性と熱分析の関連づけを行い、熱劣化とその評価を行った⁶⁾。図 4 に示すように熱劣化を施した試料を熱天秤により熱重量測定を行い、10% 重量が減少した時の温度を T10 として熱処理時間に対してプロットすると、T10 は処理時間に応じて低下する傾向にある。

図2 微小試験片を用いた引張強さ (C サンプル)

図3 微小試験片を用いた伸び (C サンプル)

次に、図5はNR-CB配合及びCR-CB配合をギヤー式オープンにて熱劣化させ、その劣化時間に対する引張強度残存率及びDSCを用いた酸化開始温度の比較を示す。酸化開始温度とは、熱安定性の尺度であり、ポリマーは合成された時から常温においてもわずかではあるが酸化反応が進行している。この現象を促進す

るために昇温していくとある温度において発熱を伴って急激に酸化反応が起こる。この反応をDSCを用いて測定し、急激な発熱を開始した温度を酸化開始温度とする。一般的に、ポリマーは劣化が進行することにより酸化開始温度が低温側にシフトしていくことが考えられる。この図よりNR及びCRは酸化劣化が進行するとともに引張強さは低下していき、酸化開始温度も低温側にシフトすることがわかる。

このように、従来からの引張試験のような物性試験のみでなく、TGやDSCなどの熱分析手法も高分子材料の劣化評価の指標として有用であることがわかる。

3.2 プラスチックの劣化

高分子材料としてゴムとプラスチックの最も大きな違いは構成材料の種類の多少である。ゴムは30種類以上の配合剤から構成される複合剤であり、かつその内の数種類は必要不可欠な基本構成材である。これに対してプラスチックは配合が比較的シンプル（ポリマーがメイン）で、機能性付与のためにフィラー等が添加されている。プラスチックの劣化に関する成書はPVCやABS樹脂を中心に数多く出版されている⁷⁾。

プラスチックの劣化において最も一般的で、多く見られる現象は割れであろう。プラスチックの割れは現象としては単純であるがその要因は多岐にわたり、やはり複合していることが多く原因究明は広い経験と知識を要する。

例えば、ある成形品が破壊した現象を考えてみよう。ほとんどの場合その破壊に至る直接的な要素は外力によることが多い。しかし、間接的には異物の混入、成形不

図4 加硫ゴムの10%重量損失温度 (T-10) と老化時間の関係

図5 加硫ゴムの抗張積保持率(A), 酸化開始温度(B)と老化時間の関係

良, 外的原因による傷, 溶剤によるクラック, 熱や光による微小なクラック等と非常に多くの要素が考えられる。これら間接的な要因が複合して割れの引き金となり外力等によって破壊することになる。ところが, このようなケースにおいてもプラスチックの基本的な性質が生きてくる。オレフィン系のPP(ポリプロピレン)などは外的な傷に非常に弱く, その傷の鋭さに比例して衝撃強度が弱くなり, ノッチ感度が高い材料である。逆にHI-PSとPPOのポリマーアロイである変性PPO(ノリル)はノッチ感度が鈍感で少々の傷によっても衝撃強度の低下は少ない。このようにプラスチック材料が持つ基本的性質の違いにより, 間接的要因は同じでも現れてくる現象は異なってくるので注意を要する。

次に我々が研究した事例でABS樹脂の耐熱性について述べる⁸⁾。ABS樹脂はブタジエンにアクリロニトリル・スチレンをグラフト重合させたもので成形安定性, 耐衝撃性, 剛性のバランスに優れた自動車・電化製品・

雑貨など多くの分野で使用される熱可塑性樹脂である。このABS樹脂(JSRABS 12 ナチュラル)を射出成形してテストピースを作成し, 屋外暴露及び促進暴露を行い機械的物性・表面状態観察・IR分析・流動性等の手法で劣化評価を試みた。

試験条件としては屋外暴露は当協会の名古屋試験所屋上でを行い, また促進暴露はサンシャインウエザーメーター(WAN-1S: ブラックパネル温度 63°C, 降雨周期 12分/60分及びWAL-1H: ブラックパネル温度 83°C, 降雨無し)を用いた。評価方法は引張・曲げ・アイゾット衝撃・メルトフローレート・色差・光沢・IR・表面観察等を行い屋外暴露と促進暴露の相関性について検討した。

このABS樹脂の特徴は耐衝撃に優れている点であるが, 図6, 7に示すように屋外暴露と促進暴露ともに劣化処理の初期においてアイゾット衝撃強さが急激に低下してその後ほぼ一定の数値に落ち着いていた。図8, 9に示すように引張試験の伸びの結果にも同様の傾向が見られたが, 引張強さは徐々に低下する傾向を示した。アイゾット衝撃強さおよび伸びは試験片の表面状態に非常に影響を受けやすく, 光劣化や熱劣化を受けることで表面が硬化するか, 微細なクラックが生じるかの原因でこのような物性の低下が生じたと考えられる。さらに曲げ弾性率をみると劣化とともに高くなる傾向を示し, 表面が硬化することにより表面層部分のみが割れやすい状態になっていると考えられる。また, 屋外暴露においては1年から2年の過程で引張強さの急激な低下が認められた。この原因としてはナチュラルのABS樹脂を使用したため, 長時間の暴露により受光面のみならず試験片全体的に劣化が進行したと推察される。

このようにプラスチック材料においてはやはり耐衝撃性の問題が大きく, このため顔料を加えて着色したり, 塗装を施したりして, 外観上も美しくさらに表面劣化を防ぐ工夫が行われている。

その他の劣化評価の方法としてはGPC(Gel Permeation Chromatography)がある。GPCはプラスチックの劣化評価にとって非常に有効な測定手段であり⁹⁾, 分子量分布曲線(GPCパターン)をオリジナルと劣化品で比較することにより, 劣化がどのような形態(分解型あるいは架橋型)を取るのかを短時間で判定できるものである。しかし, この手法を用いることができるのはプラスチックが溶媒に溶解可能であることが前提であり, 溶媒不溶型のプラスチックや加硫ゴムは測定不可能である。

3.3 その他の高分子材料の劣化評価

その他の高分子材料の評価については, 冒頭にも述べたようにゴムとプラスチックの評価と同様の方法を用い

図6 屋外暴露後のアイゾット衝撃試験

図8 屋外暴露後の引張試験

図7 促進暴露後のアイゾット衝撃試験

図9 促進暴露後の引張試験

ることが可能であり、材料の性質によって分析手法の組合せを選択すべきであろう。高分子材料は一般的に複合材として製品化されることが多いので、評価する場合にはいかに単品に分離できるかが問題である。この分離については溶媒抽出、カラムクロマト、分取クロマトなど多くの手法があり、材料によって使い分けが必要であろう。また、劣化評価を行う場合最も大切なことはその製品の製造から劣化にいたるまでの履歴をしっかりとつかみ、原因の可能性を洗い出し、逆にそれをひとつひとつ潰して行くことである。原因をある程度絞り込むことにより手法も簡略化され評価も容易になると考えられる。

4. ま と め

高分子材料の劣化と評価ということで解説したのであるが、高分子材料は非常に範囲が広いのでゴム・プラスチック分野を中心として話を進めてきた。他の分野についての解説を省略したが、この応用である程度は評価可能であると考ええる。

いずれにしても、高分子材料の劣化評価の基本的スキムとしては以下のことが考えられる。

- ① 材料の由来・履歴をつかむ
- ② 必要な分離・分取を行う

③ 分析手法の選択

このような流れで評価を進めることにより種々の材料の評価が可能であると考えられる。

以上稚拙な文章で読者諸氏の時間を頂戴したが、この解説が何かの役にたつことがあれば幸いである。また、この機会を与えて頂いた社団法人腐食防食協会の皆様に謝意を表する。

(1994年3月7日受理)

引 用 文 献

- 1) 筏 英之：「高分子化合物の劣化と安定化」，アイピーシー社 (1987)。
村上謙吉：日ゴム協誌，**58**，754 (1985)。
大北ら：「長時間自然劣化と人工促進劣化との対比に関する報告書」，6-16，日本ゴム協会 (1985)。
国沢ら：「ゴム製品の疲労劣化文献集」，日本ゴム協会 (1968)。
- 2) R.W. Layer et al. : *R. C. T.*, **63** [3] 426 (1990)。
福島：日ゴム協誌，**53** [8] 469 (1980)。
- 3) Kamarudin et al. : *J. Nat. Rubber. Res.*, **7** [2] 126 (1992)。
- 4) Nakauchi et al. : *J. Appl. Polym. Sci. : Appl. Polym. Symp.*, **50**, 369 (1992)。
- 5) Turi, E. A. ed. : *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, Inc., (1981)。

- 神戸博太郎：日ゴム協誌，**55**，423（1982）.
十時 稔：日ゴム協誌，**60**，664（1987）.
6）大武ら：日ゴム協誌，**66** [12] 895（1993）.
7）井手ら：「高分子材料の崩壊，劣化のメカニズム」
大澤ら：「高分子の光劣化と安定化」，シーエム
シー社（1986）.
早川ら：「高分子材料の寿命とその予測」，（1989）.
8）隠塚裕之ら：日ゴム協年次大会講演要旨，p. 31
（1990）.
9）L. W. Gamble et al. : *R. T. C.* , **38**, 823 (1965).
本間ら；日ゴム協誌，**60** [11] 636（1987）.