

ゴム材料の劣化解析のための新規な分析法に関する研究

長崎大学大学院生産科学研究科 仲山和海

高分子材料は劣化が製品の不具合要因になるために、事故原因調査には劣化解析が必須になる。劣化挙動はポリマー種、添加剤の種類と量、成形条件、使用環境など様々な因子に影響されるために多様である。また、事故を生じた実製品は試料量が限られるので、劣化評価法や材料分析法も高感度なものが望まれる。そこで、本研究では新たな劣化評価法や架橋ゴム中の残存架橋剤の分析法を検討、開発し、さらには架橋ゴムの架橋状態が劣化に及ぼす影響について調査を行うことで、ゴム・プラスチック製品の事故原因調査のための解析技術基盤を構築した。

第1章では、本研究の目的を述べるとともにその背景と意義を明確化するために、高分子材料の劣化、既往の研究、本研究の概要を記述した。

第2章では、「HPLC法を用いた加硫ゴム中の遊離硫黄高感度定量法の確立」と題し、加硫反応にあずからずゴム中に残存した硫黄分（遊離硫黄）の高感度定量法としてテトラヒドロフラン（THF）抽出-HPLC法を検討した。遊離硫黄の抽出法はTHF浸せき攪拌抽出を繰り返す抽出法が最適で、本法は従来法である亜硫酸ナトリウム法と比較し、測定精度を欠くことなく、約100倍の高感度分析が可能であることを明らかにした。さらに本法は硫黄定量を妨害するゴム配合剤は認められず、ポリマー種を問わず良好な分析手法であることを確認した。

第3章では「天然ゴム(NR)の遊離硫黄と加硫状態が劣化に及ぼす影響」と題して、アンダー加硫からオーバー加硫までの加硫状態（加硫時間）と遊離硫黄が異なるNRシートを作製し、加硫状態、遊離硫黄と物性経時変化の関係を調べた。遊離硫黄は第2章で確立したTHF抽出-HPLC法を用いて測定した。遊離硫黄がほとんど含まれないオーバー加硫では低分子劣化の進行により機械的強度の低下も早く成形品の機械的強度が重視される場合には最適加硫はややアンダー加硫側で、一方遊離硫黄が多いアンダー加硫では後加硫が生じるため、安定した硬度が重視される場合はオーバー加硫側が最適加硫であることを示した。また、DSCにより加硫時の発熱現象を観測する残留加硫反応熱測定が迅速に遊離硫黄の相対量

を評価できることを明らかにした。

第4章では、「劣化評価における酸化開始温度（昇温法）と酸化誘導時間（等温法）の比較」と題して、従来からポリマーの劣化評価に用いられる DSC 技法の等温法よりも、昇温法で得られる酸化開始温度（急激な酸化発熱が開始する温度）は測定精度が高く迅速で、数 mg 程度の少量サンプルで測定可能であり劣化評価に適することを実証した。

第5章では、「酸化開始温度によるゴム材料の劣化評価」と題し、NR、スチレンブタジエンゴム（SBR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、塩素化ポリエチレン（CM）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）、ポリアミド66（PA66）を対象ポリマーとして、従来から劣化評価に用いられている引張試験や FT-IR 法と比較して、前章で開発した IOT が複数のゴム・プラスチックの劣化評価法として有効であることを明らかにした。

第6章では、架橋反応後に成形品中に残存する過酸化物に着目し「過酸化物架橋ゴムの残存過酸化物検出法と残存過酸化物による劣化」と題して、ゴム中の残存過酸化物量が異なる過酸化物架橋 EPDM の劣化挙動を調べ、残存過酸化物はラジカル発生源となりポリマーを軟化劣化へ導き、同時に酸化劣化を促進することを定量的に明確化した。また、2,5-ジメチル-2,5-ジ-*t*-ブチルペルオキシヘキサン（25B）はジクミルペルオキシド（DCP）より劣化促進作用が緩やかである。これは 25B が DCP と比べ分解し難いため、劣化を誘引するラジカルの発生も緩やかであるためと結論付けた。残存過酸化物の定量化法として DSC を用いた残留架橋反応熱測定を検討し、常法の HPLC 法より迅速で、過酸化物の種類も問わない手法であることを示した。

本研究の成果により、ゴム・プラスチック製品の事故原因解析手法開発のために、残存架橋剤が引き起こす劣化について調べ、特に事故と密接な関係にある劣化評価手法とゴムの特性ひいては寿命を大きく左右する残存架橋剤の評価法が拡張された。また、事故発生時には製造当初の架橋状態は保持されていないため解析が困難であった製造時の架橋状態の違いに由来する事故原因を特定するための基礎データが構築された。これらのことから、高分子材料の事故原因を精度よく且つ迅速に解析可能にした。