

特集

材料の長寿命化への取り組み

世の中に存在する材料の多くは長期間の使用によって劣化する。材料の劣化は、物理化学反応あるいは生物化学反応による基材の腐食、力学的応力によるひずみ、など様々な原因で引き起こされる。また、材料の劣化は、最悪の場合、各プロセスの停止に繋がり、経済的損失は膨大なものとなる。近年では、安全性確保の面からも材料の耐久性向上あるいは長寿命化が望まれており、更に、材料の診断や寿命の予測の技術が非常に重要な意味を持つ。

そこで、本特集では、固体材料に焦点を当て、主に工場のパイプラインや生体材料に用いられている金属、橋脚やトンネルなどのコンクリート、生活や医療など各分野で利用されているゴムやプラスチック、更に触媒などの材料の長寿命化への取り組みを取り上げる。具体的には、これらの材料の劣化の機構を明らかにし、劣化の対策として、新素材の開発、劣化防止(抑制)技術、材料の状態のモニタリングや診断技術、といった様々な観点から、“材料の長寿命化”に関する技術・研究を紹介する。このようなテーマは、近年の爆発事故、崩落事故などどちらかと言えばネガティブな側面を持つように思われがちであるが、新素材の開発、省エネルギー、生産性向上といったポジティブな取り組みに繋がる化学工業の重要な分野である。

(編集担当：宮永一彦)†

ゴムの劣化メカニズムと寿命
(特に長寿命化を目指すために)

大武 義人

1. はじめに

合成高分子材料は日常生活の必需品となり、産業活動の要になっても他材料、例えば金属等と比べると、実際には一般に考えられている程頑丈ではない。特に加硫ゴムは主鎖に二重結合を有するため、自動車に用いられている部品のごとく油・熱(高・低)・振動等厳しい環境下に曝されていなくとも、自然環境下に放置されているだけでも劣化は少しずつ進行している。これは、高分子材料の強度発現の源となっている単分子鎖の分子量、分子構造とその集合状

態、高次構造が様々な劣化要因によって変化が生ずるため、その変化の種類や量が劣化メカニズムによって異ってくる。特に加硫ゴムは、一重結合よりも安定性に欠ける。二重結合を主鎖に有するため(もちろんこの二重結合の存在のおかげでゴムは容易に加硫反応を生じ易いのだが)劣化現象はプラスチックよりも加硫ゴムの方が顕著になる傾向がある。

2. 加硫ゴムの劣化メカニズムの複雑さ

海外のジャーナル(例えばpolymer degradation stability)等では、劣化メカニズムを推定でもよいから示さないとなかなか受理されない厳しい現実がある。しかしそのメカニズムは同じポリマーで同じ劣化因子でも、投入される劣化因子の強弱や暴露時間によって異なりを見せる。したがって我々は、ダメージを受けたポリマーを徹底的に分析・解析を実施し、十分な劣化メカニズムを把握することにより正確な対策がとれるようになる。



Degradation Mechanism and Life Time of Rubbers (Especially for the Purpose of Extending Life Time)

Yoshito OHTAKE

1972年 小山工業高等専門学校工業化学科卒業

現在 (一財)化学物質評価研究機構 専務理事・高分子技術センター長
長岡技術科学大学、九州大学 客員教授

連絡先：〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

E-mail ohtake-yoshito@ceri.jp

2015年1月19日受理

† Miyanaga, K.

平成25, 26年度化工誌編集委員(5号主査)
東京工業大学大学院生命理工学研究科
生物プロセス専攻

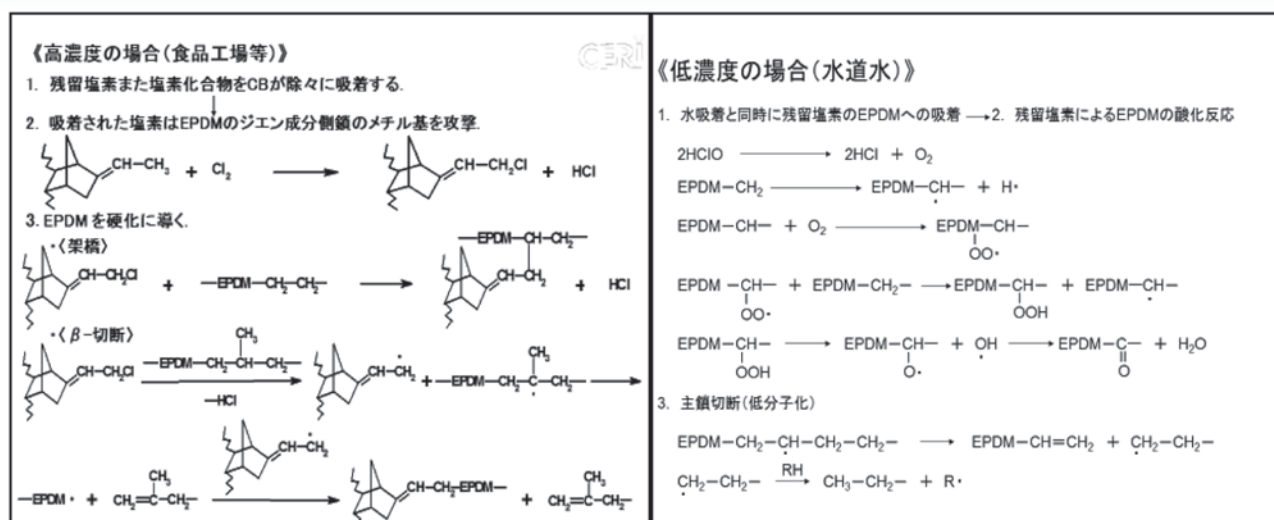


図1 EPDMの残留塩素による高濃度(食品工場等)と低濃度(一般濃度等)劣化メカニズム¹⁻³⁾

2.1 NR(天然ゴム)の熱酸化の場合

NRはイソプレンの重合体でシス-1,4結合で構成され、分子構造に規則性が高く結晶性があるが、前記したように主鎖に二重結合があるため、ゴムの中でも最も耐熱性が低く酸化劣化し易い。主鎖切断による解重合が生ずる反応式を図1に示すが、一方で高温に急激に暴露された場合図1に示すように主鎖切断を生ずるもののおすぐさま共鳴反応を示し、逆に架橋反応を生じ硬化現象を生ずるようになる。このような同一劣化因子でも投入の条件によって全く逆の反応が発生する。

2.2 EPDM(エチレンプロピレン-ジエン三元共重合体)の残留塩素による場合¹⁻³⁾

EPDMにはカーボンブラック(CB)が40~50%も含まれ、CBが水中の塩素を吸着することによって劣化が生じる。食品工場などで用いられる高濃度の塩素雰囲気下では、X線光電子分光(XPS)による分析からCl(2p)ピークが検出されC-Cl結合の生成が認められる。固体NMR(¹³C-NMR)では、ジエン成分側鎖の末端メチル基が塩素化され、さらに塩素化されたメチル基同士の架橋反応によって架橋密度が上昇、硬化劣化が生じ、クラックの発生、崩壊、脱落につながる。一方水道水などの低濃度の塩素雰囲気下では、次亜塩素酸による酸化反応による>C=O結合と主鎖切断による>C=C<結合が生じ、メチル基(-CH₃)が生成、その結果、架橋密度の低下にともなう軟化劣化をとめない表面層から水流によって微細な黒粉が流出する。以上の二つの劣化反応式を図1に示す。

3. 寿命(品質保証の限界点)

製品や材料の寿命と一口にいてもユーザーの違い、その製品特有の機能性の違い等があり、寿命ラインを引くこ

とは、筆者の属する化学物質評価研究機構で寿命推定の依頼にいられた依頼者自身も定かでないことが多々ある。

寿命の定義には様々な要素があり、耐用寿命、故障寿命、外観寿命、保管寿命などが挙げられる。一般的には商品としての商品限界寿命と、機能としての機能限界寿命の2つに大きく分けられる。

ゴム・プラスチックは利便さと耐久性の向上のために、あらゆる製品に部品として、また主材として使われるようになった。しかし、無機材料や金属材料と比べて、歴史は浅く信頼性の点ではまだ問題が残る。どこまで信頼性、安全性を保てるかを把握することこそ、真の寿命の決定といえるだろう。

寿命を語る場合、本誌のように限られた紙面の中では不可能に近い。もし読者の中に少しでも興味がある方がいるならpolyfile. 2009. 4月号p.18~を参照していただきたい。

4. 長寿命化の取り組み ゴム・プラスチックを安全に50年間使用することが望まれている工業部門

1995年7月よりPL法(Product Liability: 製造物責任)が我が国で初めて施行された。PL法は製造業者等が製品をユーザーに引き渡してから10年を経過した時、時効にかかる旨を規定している。すなわち10年間を保障期間といえる。しかし我が国での最近の一般の自動車の寿命は約15万km、使用期間にして10~15年といわれている。また、家電製品は性能から推し計ると商品寿命(機能性が古くなる)は、製品の機能性向上が甚だしいため、せいぜい数年である。このような工業部門に50年という長期耐久性を付与することは無駄であり、まさに過剰品管理といえるだろう。

ところが最近建築設備関係でのゴム・プラスチックの、

需要が著しい土木建設関係では長期耐久性・向上が叫ばれ、200年住宅(200年間保持するものを作ろう)一般ビルでは50年間は使用可能にしようというキャンペーンが張られている。しかし建屋自体は、最低条件さえ整っていれば200年は保存可能だが、水廻り、上水、下水等、水に接している部材は過酷な条件であるため、かなり耐久性に劣り、現実には200年可能にするためには、上水、下水等の水劣化に細心の配慮をおこなう必要がある。

4.1 汎用ポリマーに劣化を生じさせないためには

フッ素樹脂、フッ素ゴム系はC-F間の結合エネルギーが極めて高いため、様々な劣化因子に耐えられるが、一方で非常に高価である。そのため従来から使用されている廉価で汎用性の高いポリマーに対して、長期耐久性を付加させる必要がある。

ゴム・プラスチックの劣化は、使用中に存在する複数の劣化要因が相乗効果を生みながら、ポリマーの分子構造の弱い部分より開始される。一般には二重結合の隣の隣が電子密度の関係から水素結合が反応の開始点になり、ラジカルが生じ、酸素を介しながら化学反応が継続する。その際の反応機構として架橋反応が優先されれば固く脆くなる。低分子反応が優先されれば柔かくベタベタしてくる。このような劣化反応を、制御・抑制するためには、用途に応じ、

多種多様な添加剤が用いられている。とりわけ重要なのが酸化防止剤である。

使用中においては、不特定多数の劣化因子が複合的にポリマーにダメージを与えることから、より劣化が激しくなる傾向にある。例えば、**図2**に示すように水に接触している加硫ゴムは酸化防止剤が成形品より水の影響で離脱する。この現象は空気中での使用よりはるかに速い。特に酸化防止剤が成形品より消滅することは、即、劣化のダメージを受ける状態に入り、続いて酸化劣化、同時に物性の低下をも伴うことを意味し、寿命に大きな影響を及ぼす。筆者の属する(一財)化学物質評価研究機構ではゴム・プラスチック・繊維・金属等に生ずる事故解析を日常業務としておこなっているが、事故発生物品を分析するとほとんど酸化防止剤は失われており、その結果成形品全体の物性の低下、破壊等のトラブルが生じている。

すなわちゴム・プラスチックを安全に50年使用するためには、ポリマー中に含まれる酸化防止剤の減少をできるだけ防いでやれば、確実に機能性を失わないまま安全に、実使用可能と考えてよいであろう。では、どうしたら酸化防止剤を過酷な条件価下で使用できるのであろう。

4.2 酸化防止剤の減少を防ぐには 酸化防止剤自身の分子量の影響

ゴムやプラスチック、特に加硫ゴムの場合はプラスチックと比べブルーム現象が著しい。これはポリマー中に添加し、均一にブレンドした添加剤が少しずつ成形品表面に析出してくる現象で、ゴム分子鎖の分子運動(ミクロブラウン運動・マクロブラウン運動)によっても運ばれる。これらの現象はゴム中の添加された添加剤自身の分子量、更に添加剤の極性基の有無SP(Solubility parameter)等が影響してくる。

添加剤としては比較的、分子量の大きいイルガノックス1010や多量体でポリマー化されているTMD polymer of 2,2,4-trimethyl-1,2-dihydroquinolineは移行性が低い。また、高分子量の酸化防止剤を添加した場合には低分子量のもの

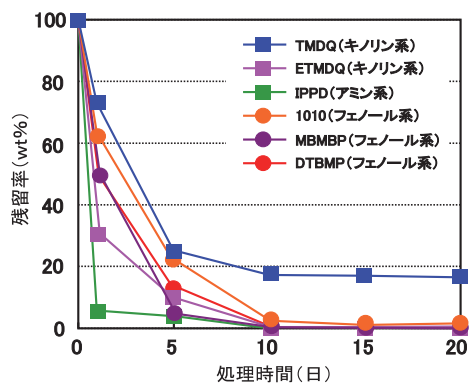


図2 80°Cの残留塩素水溶液中での酸化防止剤の残存率⁽⁴⁾

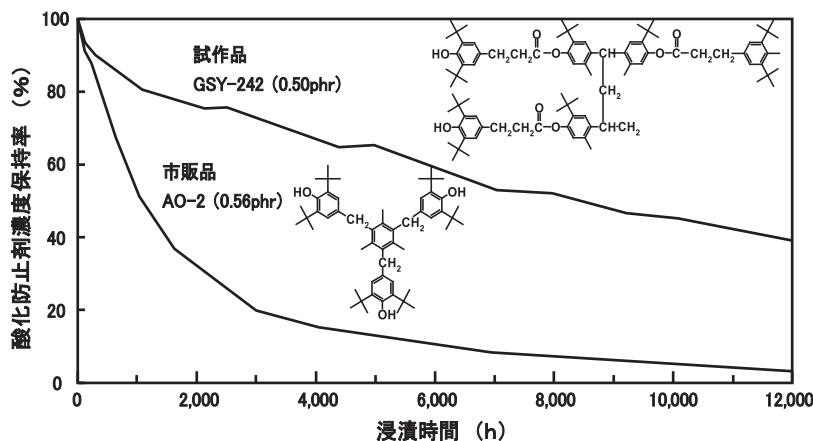


図3 水中浸漬ポリプロピレン中の酸化防止剤残存量

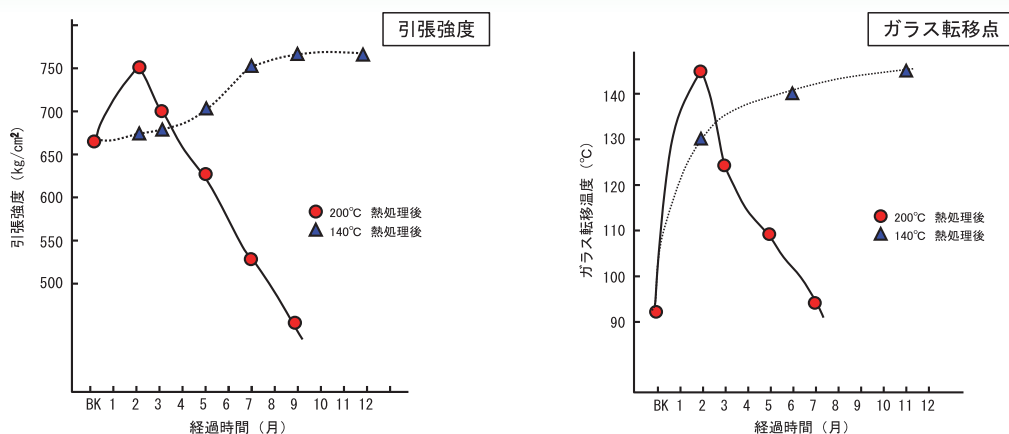


図4 140°C, 200°C熱処理におけるFPR(エポキシ系)のTMAによる引張強度とガラス転移温度変化

より移行による溶出が抑制できる。すなわち同じ様な分子構造を有しているならば、分子量の大きい方が流出量が少なく、それだけ成形材中に長く滞在することになる。図3に水中浸漬PP中の酸化防止剤残存量を示す。分子構造が近い酸化防止剤であれば分子量の大きい方がはるかに流出量が低い。もちろん製品として使用中に様々な劣化ダメージを受けるため、その分酸化防止剤本来の働きをするため、ダメージの受け方によっては消費がはるかに流出分より多いことも多々ある。

4.3 ポリマーの架橋構造の影響⁵⁾

A) 架橋密度の差異による酸化防止剤の流出性

エポキシやフェノール樹脂は、熱硫化性樹脂の代表的ポリマーであるが、これらは加熱すればする程架橋反応が進行し、機械的物性が向上するものの、加熱がゆき過ぎると崩壊に転ずる。図4はグラスファイバーが30%混合されたエポキシ樹脂を140°C, 200°Cの熱処理されたものである。200°C処理の場合、初期には機械的物性は、向上するもののすぐに劣化→崩壊が生じ、物性低下が生ずる。この際、分子運動性が架橋によって束縛されるため、ガラス転移点も機械的物性同様の挙動を示す。すなわち加熱処理で架橋密度が高くなることより、分子鎖間の自由エネルギーが小さくなるため、ガラス転移温度が上昇する。

さて、これらの架橋密度の高・低の差異は、酸化防止剤

の流出性にどのような影響を与えているのであろうか？ 図5はEPDMに添加された酸化防止剤BHT (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール) 及びIPPD (N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン) の水浸せきでの架橋密度の違いによる流出性を示している。

フェノール系酸化防止剤 (BHT) アミン系酸化防止剤 (IPPD) いずれも架橋密度の上昇と共に流出量は抑えられる。架橋密度, 加硫密度, 網目鎖濃度は架橋のレベルを表す同じ意味であるが, “網目鎖”で示すように, まるで網をかぶせるようにして添加されている酸化防止剤をポリマー中に束縛保持するため, 流出が抑えられ残存率は高くなる傾向を示す。

B) 架橋構造の差異による酸化防止剤の流出性

加硫ゴムには、数種類の架橋構造がある。図6に架橋構造と、分子鎖-分子鎖間の結合エネルギー、さらに分子軌道法による計算で得られた分子鎖間-分子鎖間の距離を示した。

ポリスルフィド架橋は、モノスルフィド架橋に比べ分子間距離が長いことにより自由体積が大きく、さらに、結合エネルギーが小さいため、分子鎖のミクロブラウン運動が活発である。その分耐疲労劣化には強いが(ベルトやタイヤは疲労劣化をさけるため皆ポリスルフィド架橋が施されている) 酸化防止剤の流出性が大きくなる。さらに、成形品が光や熱等の過酷な劣化に暴露されている時、分子運動が大きくなり、架橋構造の影響がより大きくなると考えられる。

図7は加硫構造と酸化防止剤の流出性の関係を示した。

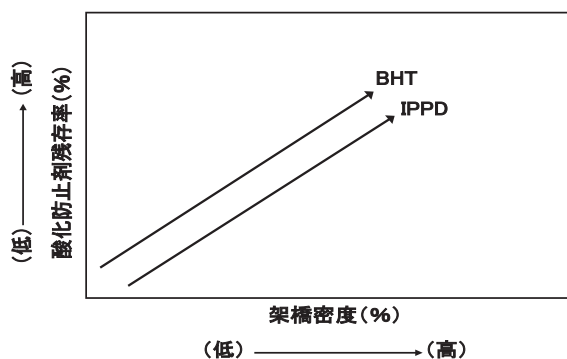


図5 架橋密度と酸化防止材残存率の関係

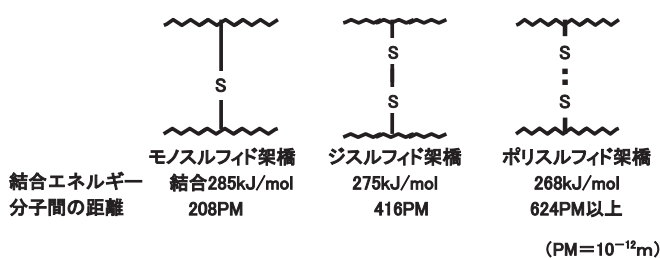


図6 架橋構造と分子間距離と結合エネルギー

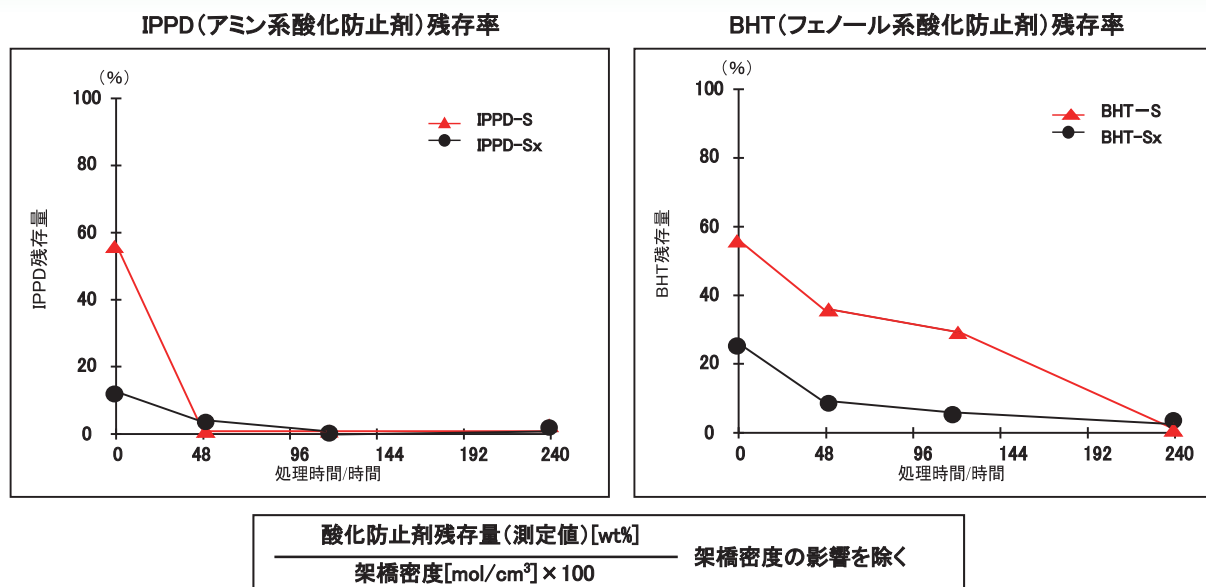


図7 加硫構造と酸化防止剤の流出性の関係

既に前記したように、架橋密度の差異は酸化防止剤の流出性に大きく影響を与える。そこで定量分析した酸化防止剤の流出量を架橋密度で除し、架橋密度の影響を取り除き、残存率を求めた。この結果アミン系酸化防止剤もフェノール系酸化防止剤も、モノスルフィド架橋の方がポリスルフィド架橋よりはるかに高い残存率を示す。すなわち分子間距離が短く、自由体積の小さい方が明らかに酸化防止剤の流出性が少ない傾向を示すことが判明した。

5. おわりに

本稿の最大目的である“長寿命化の取り組み”は、決して

新しくない従来からの技術をきちんと検証することにより、長寿命化に有効な従来の技術を少しずつ取り入れるコストアップ無しの合わせ技で充分可能になると思う。まさに温故知新である。

その手法は成形品の使用時の機能性や使用環境によって異なるため、現場技術屋の技量・努力に関わってくると思う。本稿が少しでも長寿命化に役立つならば幸甚である。

引用文献

- 1) 大武義人：日本ゴム協会誌, **75**, 9(2002)
- 2) 大武義人：日本ゴム協会誌, **76**, 9(2003)
- 3) Ohtake, Y. and S. Kawahara : *Polymer Degrad. Stabil.*, **98**, 2489-2496(2013)
- 4) 山田美緒, 大武義人：日本ゴム協会誌, **81**, 44(2009)
- 5) 照沼陽子, 大武義人：日本ゴム協会エラストマー討論会要旨集(2013)