

合成樹脂（ゴム・プラスチック）の劣化評価・分析手法

Evolution and Analysis for degradation Synthetic polymer

(Vulcanize Rubber, Plastic)

(財) 化学物質評価研究機構 大武 義人

Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan Yoshito Ohtake

キーワード：加硫ゴム，劣化メカニズム，カーボンブラック，塩素水

Key word : Vulcanize Rubber , Degradation mechanism , Carbon black , Chlorine water

1. はじめに

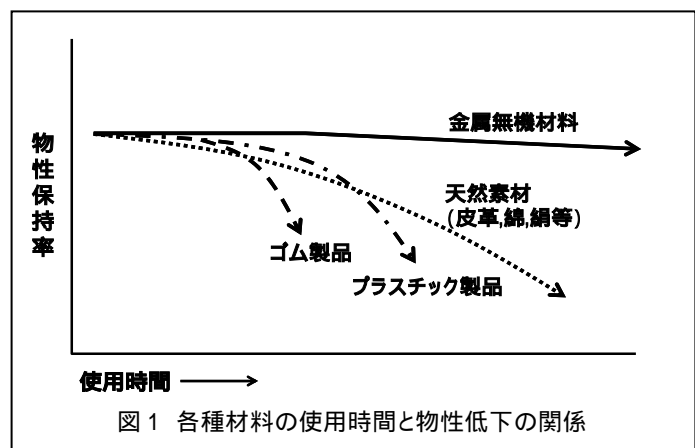
ゴム・プラスチックの最大の弱点は、金属や無機材料、または皮革等の天然素材と比べても劣化しやすいことである。図1を見てみよう。有機系天然素材とゴム・プラスチック材料との劣化速度の比較を示している。初期物性は明らかにゴム・プラスチックに軍配が上がるが、長期間を経た後では、天然素材の方が優れた物性を示す。金属や無機材料ではその差は歴然としている。

もし保管状態さえよければ金属や無機材料は、例えば日本刀のように半永久的に物性は維持される。

一方、ゴムやプラスチックは人工的に温度をかけ、圧力をかけ、さらには高活性な触媒を使って無理矢理作り出したものであるため、どうしても不安定にならざるを得ない。日常生活の必需品となり産業活動の要になっても、実際には一般に考えられているほど長期に渡っては頑丈でない。ゴム・プラスチックは自然環境化に曝されているうちに物理的・化学的作用を受け、徐々に本来の物性を失い、ついには実用に耐えられなくなり、崩壊・分解に至る。崩壊に至るまでにならなくともそれまではさまざまな事故を誘引したりする。これは高分子材料の強度発現になっている単分子鎖の分子量と、その集合状態がさまざまな要因によって劣化するためである。

日本ゴム協会環境劣化委員会では、天然ゴムと7種類の合成ゴムについて無負荷の状態でも葉箱に入れ15年間の経年変化を追跡調査したが、ほぼ半数のゴムが50%以上の強度低下を示した。この結果からも経年変化の著しいことがわかる。さらには、ゴム・プラスチックは、熱水・紫外線・オゾンそして近年は大気中の窒素酸化物(NO_x)、イオウ酸化物(SO_x)によっても影響を受ける。これらの劣化因子によって劣化が始まると、事故が多発するようになる。使用初期は多少の不具合が内在していても現象には表れないが、劣化が進行してくると、内在していた不具合が露出してくる。そのような高分子の劣化を防止し、安定化、耐久性を向上させるために、多くの努力が払われているが、ゴムやプラスチックは“とにかく劣化しやすく寿命が短い”ということを十分認識しておく必要があると同時に、劣化状態を定量的に把握するための評価分析手法を確実にしておく必要が有る。

本稿では、紙面の許す限り、ゴム・プラスチックの評価分析手法を述べるが、ただ単に一般的劣化解析を述べるのみではなく、空気調和衛生工学会にふさわしい水を作用とする劣化を中心に、平易に述べてみ



たい。

2. 水劣化

水がゴム・プラスチックに及ぼす影響

我々の日常生活は快適なトイレ，風呂，空調によってより質の高い文化生活が営まれているが，それらは水に強くさびないことを利点とするプラスチックの配管や気密性を利点とするさまざまなゴムパッキン，弁，等によって支えられている。いわば，これらの資材によって文化的な生活が保障されていると云っても過言ではない。しかしこれらの資材のゴム・プラスチック類は意外と水に弱い。

高分子材料が“水に弱い”という、そんなことはないと思われるであろう。ゴムやプラスチックは水をはじき返す能力をもつということで、以前は溶剤で溶かしたゴムを布に塗って、雨合羽にしたり、戦後の話ではあるが、進駐軍払い下げの塩ビ成形品を花柄プリント模様のテーブルクロスにリサイクルして

いた。しかし劣化して親水基であるカルボニル基(C=O)等がポリマー分子鎖に生じると親水性を持つようになる。すると表面とその近傍にわずかながらも水分が吸着するようになって、カビが生えやすくなる等、予想外の事故を誘引するようになったり、加水分解による分子量低下が生じ材料の崩化を導く。また、劣化を防止する重要な酸化防止剤を少しずつ流出させ、寿命を著しく短くしてしまうこともある。図2にポリプロピレン(PP)に含まれる酸化防止剤の水浸漬中の流出状況を示した。

表1は数種類の試料厚み100μmのポリマーを高圧水銀灯1時間照射の後、湿度90%雰囲気下24時間後における給水率を測定したものである。いずれのポリマーも高圧水銀灯照射前の吸水量は皆無に近いが高圧水銀灯により表面が劣化することで、吸水率が増してくる。非極性の代表格であるポリエチレン(PE)でさえもその傾向が現れる。また図3に示したものは、エポキシの海水浸漬時間と浸入深さを示したものである。約2年で200μmの程海水がエポキシ中に浸入していく様子がわかる。浸入度合の分析はElectron Probe Micro Analyzer(EPMA)を用い海水に含まれるCl⁻元素がポリマー中に浸透している様子を線分析により測定した。EPMAのライン分析はポリマー含浸して

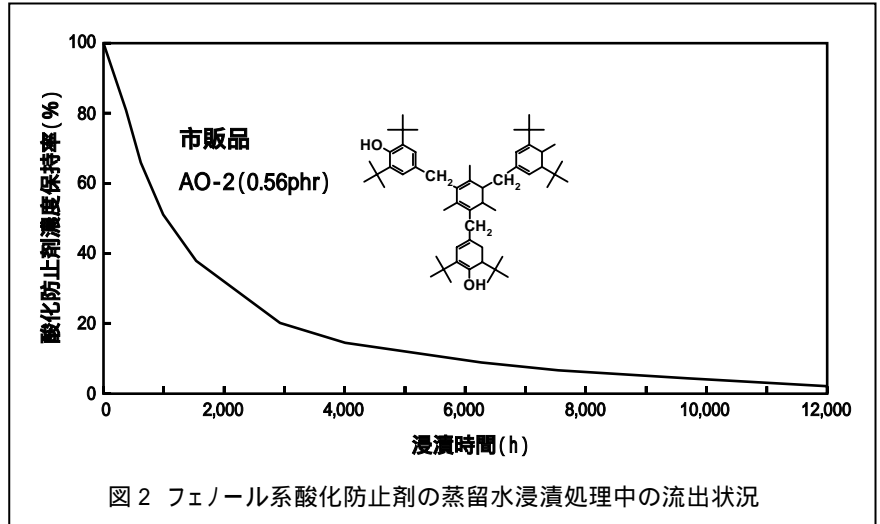
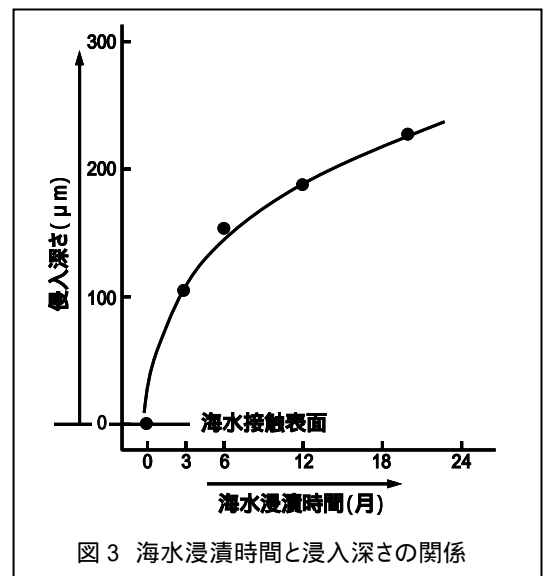


表1 高圧水銀灯1時間照射後の各種プラスチックの吸水率

試料	吸水率
エステル系ポリウレタン(PU)	3.5%
エーテル系ポリウレタン(PU)	2.0%
ノボラック系エポキシ(EP)	0.1%
低密度ポリエチレン(LDPE)	0.3%

(湿度90%雰囲気下24hrs後)



いる物質の深索に非常に有効であり水道水中の残留塩素分析にも同様の成果が得られる。

一般に新品に近い通常の状態のゴム・プラスチックのほとんどは、前述したように水を吸収しない。はじめから水を吸着するような電解質の高吸水性ポリマー（ポリアクリル酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルピリジンなどで分子鎖に付加されているもの）を除いてである。別に電解質のポリマーでなくとも、親水基である-OH、-NH₂、-SO₃、-COOH 基などが分子鎖に付加されていれば、電解質の高吸水性ポリマーほどでなくとも、比較的水を吸収する傾向を示す。

このうちポリビニルアルコールは、分子量の低いグレードであれば完全に水に溶解してしまう。-COOH、-HSO₃、-NH₂、-OH 基などが分子鎖に存在すると、水分を吸着しやすく、エーテル結合（-O-）、エステル結合（-OO-）、アミド結合（-CONH-）では吸水性ばかりでなく加水分解も受けやすくなる（特にアルカリ性水溶液は加水分解を生じる）。酸性水溶液では加水分解を受けることは一部のポリマーを除いてほとんど無い。

ポリウレタンの加水分解

エステル系のポリウレタン（PU）でつくられた靴底、特に発砲 PU の靴底では、発泡により生じた細かい穴による毛管現象と長期使用による劣化とが相乗して加水分解を受けることがある。場合によっては、靴に付着した土壌に含まれる微生物による酵素分解反応も加わってくるため、劣化が相乗的に激しくなる傾向がある。

しかし、一般には PU は衛生工学系では断熱材として使用されるもの以外水と接触するところはあまり無いため、加水分解の事故は少ない。（写真 1 にエステル系 PU の靴底が微生物により破壊された様子を示す。）加水分解の有無を分析する手段としては、加水分解反応はいずれのプラスチックも図 4 に示すように低分子化現象を伴うため GPC（ゲルパーミレーションクロマトグラフィー）で分子量分布及び、数平均分子量（Mn）重量平均分子量（Mw）を分析する。



写真 1 PU 製靴底にカビが育成し崩壊した様子

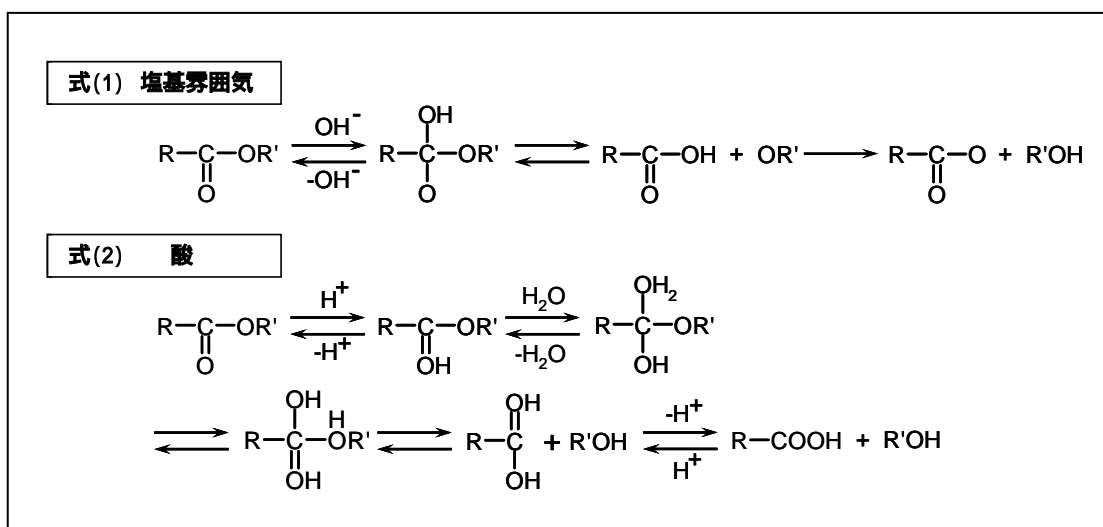


図 4 PU の加水分解スキーム

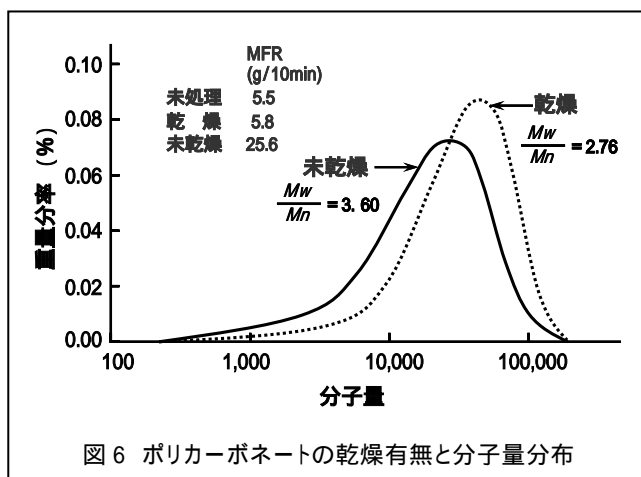
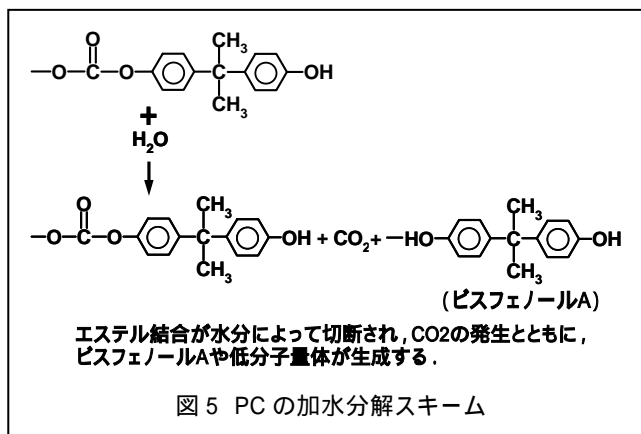
2-1 ポリカーボネートの加水分解の分析

エンジニアリングプラスチックのポリカーボネート（PC）も、空気配管の仕様やルブリケータ等で多用されているが長期使用で空気中の水分を吸着し加水分解しやすくなる。10年間を経たPC製の天井を支えるボルトが脆弱化破壊した原因は、ボルトの一部に加水分解が生じたためであった。図5にPCの加水分解のスキームを示す。

PCは一般に分子量20000（Mn）以上であれば加水分解は生じにくいですが、劣化を生じたり、最初から分子量の低い成形品は少しずつ加水分解が進行する傾向を示す。

以上の様に水分は、高分子材料に影響を与えるが、成形前の原料ペレット段階でも水分の影響を強く受ける。水分を含んだペレットを使って成形加工すると激しい加水分解を生じるポリマーが多い。これは、ポリマーの融解状態で水分が存在すると、加水分解反応が進行しやすくなることによる。特にエステル系ポリマーのPC・ポリエチレンテレフタレート（PET）などは、ペレットの保管状況には注意を要する。図6にPCの未乾燥状態と乾燥状態での成形後の分子量分布の比較を示した。未乾燥の状態では分子量分布は低分子側に大きくシフトし、低分子量成分が多くなる。このためMw/Mn（重量平均分子量を数平均分子量で割ったもので分子量分布図の広がり状態を示す）は大きくなり、ブロードな分子量分布を示す。

以上の様に、加水分解の分析を行う場合、GPC（ゲルパーミレーションクロマトグラフ）による分子量測定が必要となる。

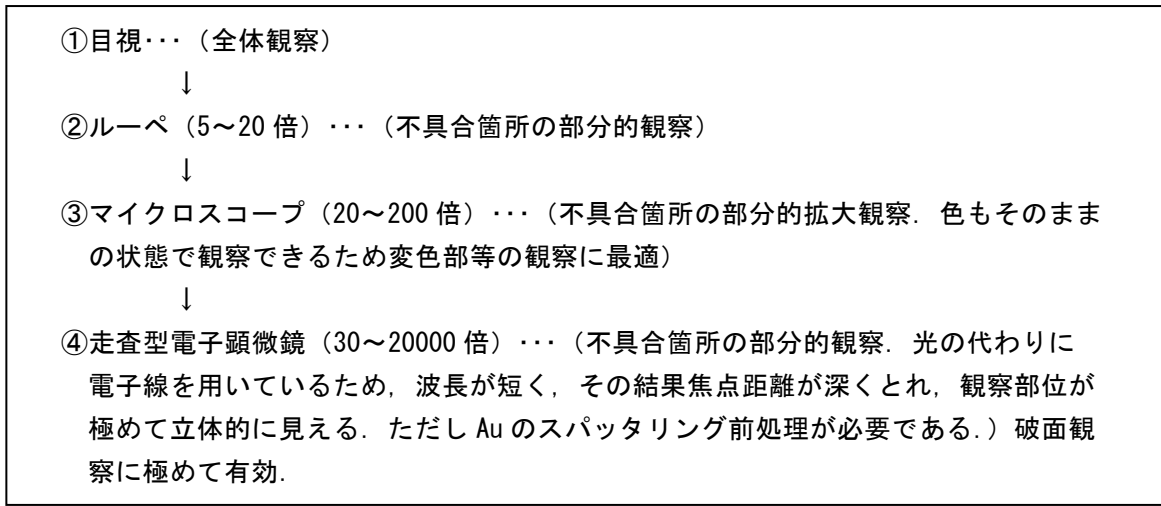


2-2 EPDM の水道水による残留塩素による劣化解析

一般に、業界で囁かれている“クロコ（黒粉）”と言われている現象は、水道水に常時接触しているEPDM成形品表面を指で強くこすると、ゴムに配合したカーボンとゴムの一部と思われる物質が指に付着してくる、いわゆる軟化劣化している様子を示す。また、この状態下でのホースやパッキン類が組み込まれている装置からは、破壊や水漏れ事故ではないものの、水道水中にEPMAの劣化物である黒粉が少しずつ流水中に脱落し、コップで水を飲もうとした場合には、たとえ微量であっても黒いために異物として非常に目立ち、これらの現象は一種の社会問題にもなっている。この劣化解析について述べてみたい。

外観観察

劣化品を外観より観察することは重要であり、次の分析へ進むステップとなる。一般には観察の順番として次に示す順になる。



調査に供試した市場回収品は管接続用パッキンである。

トラブル品の全体の様子はクラックもなく，また欠けもない状態であり，一見不都合な状態がないようにも見えるが，表面状態はかなり激しい荒れが見られる．手で触ってもゴム弾性は失われておらず，むしろ，未使用品と比べるとソフトな感じが感じられる．そこでSEM（走査型電子顕微鏡）を用いて表面状態の観察とマイクロ硬度計を用いた表面硬度の測定を行った．表面状態を写真2に示す．激しい凹凸とともに表面の一部が剥離・脱落寸前の様子も認められ（恐らくこれらが最後には脱落し黒粉となるのであろう），激しい劣化とともに水流など外部からの物理的因子によりかなりのダメージを受けている様子が観察された．以上の様に外観観察も詳細に行うことによって立派な劣化分析手段にもなる．

硬度測定

硬度測定は，他の分析手法と比べ極めて簡便であるが，ゴムやプラスチックの劣化度測定には重要な目安になる．劣化を生ずるほとんどのゴムやプラスチックは劣化条件にもよるが架橋反応が生じ分子量が大きくなるとともに固く，そしてもろくなる（CR, NBR, SBR等々）．また一方では軟らかくなり低分子化する（NR等）もある．また，加硫反応が多くなれば，それだけ硬度も上昇し加硫度合（加硫密度）の目安にもなる．

本供試料の市場で回収されたEPDMパッキンは本来劣化を生ずると硬化現象を示すものであるが，逆にかなりの低下を示している．特にエッジに近い部分より水流に当たる部分でより低い傾向であることが認められた（表2）．

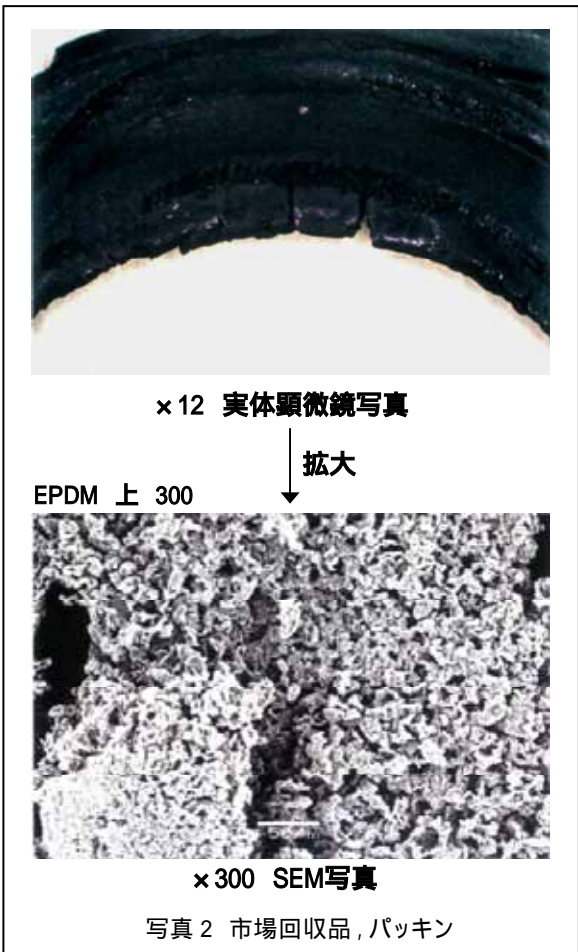


表2 パッキンの表面硬度

	未使用品	市場回収品
表面	69	62
↓	70	64
↓	71	65
深さ方向	71	66

EPMAによる塩素浸透度の測定

市場回収品は劣化によって水分量の吸着が認められたことから、塩素の浸透度に水分浸透率が寄与しているものと考えられる。そこで、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) の線分析法によって、市場回収品の断面を表面から内部方向へ向かって、塩素分布状態を調べた(図7)。その結果、市場回収品はClが高い濃度で表面から内部へ向かって、深さ約200 μm まで高く、その後、指数関数的に低下し、深さ約400 μm で一定値に達することを確認した。

これを、人為的に促進劣化させた

場合と比較すると、市場回収品は塩素の拡散浸透現象はかなり深く、そのためゆっくりと長時間にわたり劣化が進行していることが明らかとなった。すなわち、市場回収品は水分が吸着されると同時にCl化合物もCBより吸着され、促進劣化品よりもCl化合物の浸透拡散現象は遥かに深くまで進行し、その劣化も激しいことが明らかになった。

架橋密度の測定

市場回収品は塩素化合物を、促進劣化品よりも深く浸透吸着させているため、その分多くの高分子鎖にダメージを与えている可能性が推測されたため、劣化による架橋密度の変化を膨潤法で測定した。その結果、促進劣化させた場合には架橋密度が増加する典型的な硬化劣化であるのに対し、市場回収品は架橋密度が低下し、ポリマーが低分子化する軟化劣化が生じていることが判明した。これは前述したマイクロ硬度計を用いた表面の硬度測定でも、市場回収品は未使用品と比べかなり低下傾向を示していた結果を支持している。

すなわち、比較的穏やかな環境下で進行した市場回収品の劣化機構は、促進劣化の場合の劣化機構と大きく異なる反応メカニズムを示す。そこで、さらに以下に示す詳細な反応メカニズム解析を行った。

FT-IRと ^{13}C -固体NMRによる劣化メカニズムの解析

FT-IR(フーリエ変換赤外分光分析)はポリマーの鑑別、ポリマー分子構造の劣化、及び劣化の程度を判定する分析機器で極めて汎用的でゴム・プラスチックの分析には必要不可欠なのである。

一方NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁気共鳴分光法)は、ここ10数年間、高性能化と使い易さに目覚ましいものがある反面、価格は性能に反比例し低下する一方で、数千万円の範囲内で充分高性能な機器が入手できるようになり、もはや特殊な分析機器とは言い難い。高分子に使われるNMRには、溶液高分解能NMR、固体高分解能NMR、パルスNMR、NMRイメージングがある。特に固体NMRの場合、溶媒に不溶なゲル状ポリマー、すなわち、加硫ゴム等には最適の分析手法になり、構造解析には強力な武器になる。エラストマー類は分子自体に高い運動性を持つため、NMR測定に有害な固体相互作用(双極子相互作用、化学シフト異方性)が平均化され飽和時間も短い。したがって、加硫ゴムの分析、特に劣化の判定に適しているといえる。

FT-IRの残留塩素によって劣化したEPDMの測定結果を図8に示す。この結果、市場回収品には未使用品

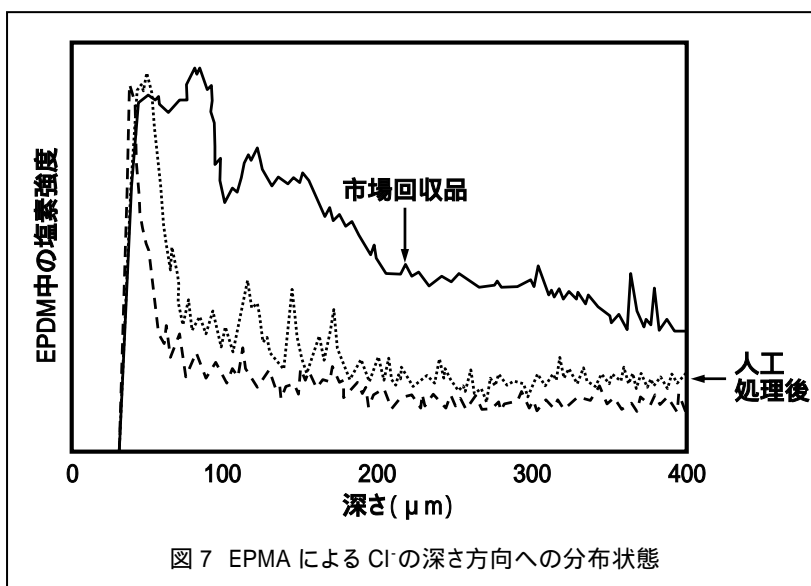


図7 EPMAによるClの深さ方向への分布状態

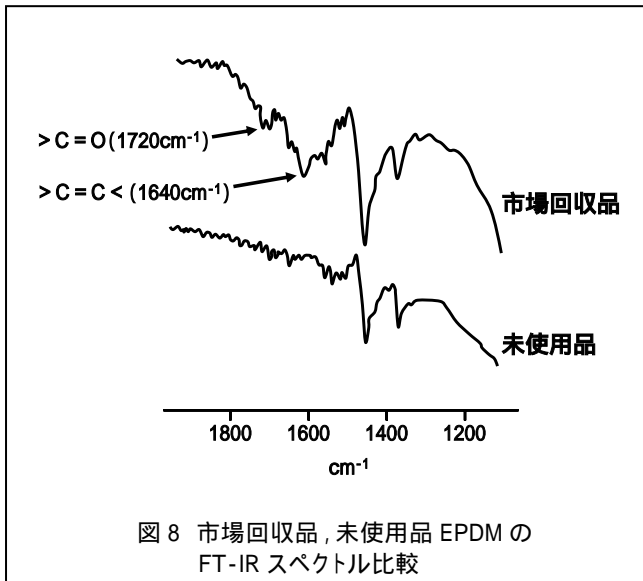


図 8 市場回収品, 未使用品 EPDM の FT-IR スペクトル比較

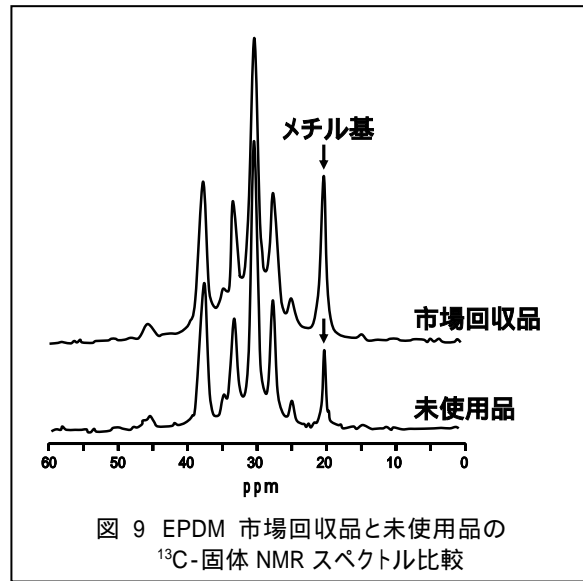


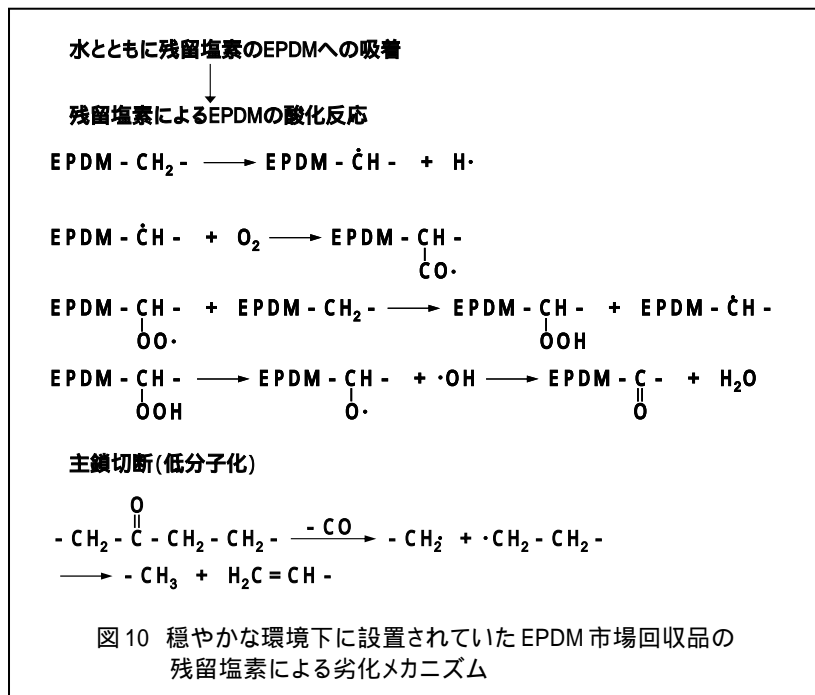
図 9 EPDM 市場回収品と未使用品の ¹³C-固体 NMR スペクトル比較

には見られない 1720cm^{-1} の $\text{C}=\text{O}$ の吸収と、 1640cm^{-1} の主鎖中の $\text{C}=\text{C}$ 結合を示す明瞭な吸収スペクトルが得られた。

一方、 ^{13}C -NMR スペクトルの測定を行った結果では、市場回収品は未使用品よりも主鎖のメチル基に相当するピーク強度の増大が認められ (図 9)、主鎖切断が生じている可能性を示唆している。

以上の FT-IR および ^{13}C -NMR 分析結果から推定した市場回収品 EPDM 製パッキンの劣化のメカニズムを図 10 に示す。

まず、第 1 段階として、EPDM に配合された CB に水道中の次亜塩素酸が少しずつ吸着する。第 2 段階は、促進劣化させた場合は塩素化反応が起こるのに対し、市場回収品は酸化反応による $>\text{C}=\text{O}$ が生成する。さらに第 3 段階で、促進劣化させた場合は塩素化されたメチル基が、他の EPDM 分子と架橋反応することで架橋密度が上昇したのに対し、市場回収品は Norrish I 型の主鎖の切断によって生じるラジカル対の不均化で CH_3 、 $>\text{C}=\text{C}<$ の増加が観測され、それに伴って架橋密度の低下と分子の主鎖切断による低分子化が起こり、パッキンの部分的な分解・崩壊に至り、黒粉現象を発現したことが判明した。



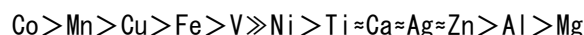
2-3 金属劣化 (銅害)

ゴムやプラスチックは、成形加工中や成形品の使用時に金属や金属化合物と接触する機会が多い。一例を挙げれば、プラスチックを着色する時には、金属酸化物の顔料が用いられ、商品価値を高める有効な手

段となっている。

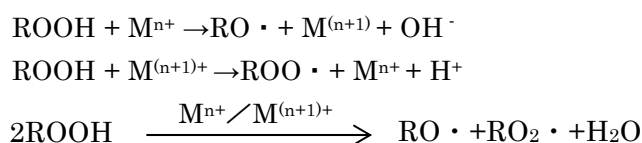
金属に弱いというのは、金属イオンがポリマーの自動酸化反応を促進させる触媒的な作用（レドックス反応）で、ポリマー類を劣化させることを指す。すべての有機材料は、金属の中でも銅に特に敏感に反応する。“銅害”と呼ばれるほどの劣化促進が生じて大きな打撃を受ける。

金属がゴムやプラスチックに及ぼす元素別の影響度は、次の通りである。

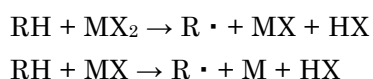


最も影響の大きいコバルト（Co）、マンガン（Mn）などの金属は、我々の身の回りでゴムやプラスチックに接触する機会は、通常では少ない。しかし、多量に使われている銅（Cu）や鉄（Fe）、特に銅による被害が目立つ。成形後でも金属と直接触れることも多く、ポリ塩化ビニル（PVC）やポリエチレン（PE）で銅線を被覆するのは、そのよい例である。

ゴムの場合も同様である。あめ色をした輪ゴムは普通天然ゴム（NR）で作られている。輪ゴムを真鍮メッキされた止め金につるしておく、メッキされている部分に接触したところは、1週間もたたずにベタ付いて輪ゴムとして用をなさなくなる。これはゴムが低分子化した現象で、わずかな力でせん断されるようになる。一方、鉄釘につるしておいた輪ゴムに異状は生じない。メッキに用いられた真鍮は銅と亜鉛（Zn）の合金であるが、純銅に比べ銅の濃度は低いとはいえ、NRは主鎖に二重結合を持っているため、銅による攻撃を受けやすい。我々は銅害を認識して材料設計を行うべきである。金属による害は、温度や湿度が高くなれば、いっそう激しさを増し、熱酸化劣化も加わり促進される。この原理は次のように金属イオンがハイドロパーオキシドをレドックス反応により、フリーラジカルに接触分解し、連鎖反応を促進させる。



劣化の初期段階では、ポリマーと金属イオンが直接反応してフリーラジカルを生成するようになる。



最近では地球環境保全を目的としてエネルギー循環型の機能を有する設備を備えた建造物が増加しており、これらの設備において長期使用において銅製熱交換器、パイプなどから金属イオンが溶出し、水道水中の金属イオン濃度が上昇する。特に水道水中の残留塩素はイオン化を促進している。このことによりゴム製Oリングは過酷な状況下に曝され、漏水事故増加に密接に影響を与えていると推測できる。

さらには、前述した水道水中の残留塩素による劣化と相乗して激しい劣化を示すことも明らかになっている。金属害（銅害）防ぐ手段として、銅害防止剤の添加等が有効な手段となる。ぜひお試しあれ。

3. まとめ

劣化トラブルには必ず原因がありおこるものであるから、原因追求にいたる考え方には犯罪捜査のそれと多くの共通点を持っている。

- ① 劣化現象（症状）を正確に把握すること。
- ② 履歴・経過の把握（足でかせぐ）。
- ③ トラブル劣化が起きた時のまわりの状態を把握。
- ④ 思いこみは厳禁。
- ⑤ 複眼的視点をもて。
- ⑥ 原因は意外なところにある。

劣化トラブルの報告を受けたら、ただちに材料劣化トラブルの現象（症状）を正確に把握するとともに、製品の設計者や製造者に材料設計、製造経過を詳細に聞き取り調査を行う。また、使用者にどのような経過を経て劣化トラブルに至ったか、そのときの気象状況、使用環境をも含めて詳細に聞き取り調査を行う。できれば、その現場に赴き自分の目で状況把握を行う。この状況収集データと事故品の詳細な観察から、複眼的に可能性のある原因仮説をたてる。このとき、思いこみは厳禁である。この仮説を以下に述べる方法を駆使して一つ一つ論証に原因を絞り込む。さらに劣化トラブル発生シミュレーションを行い、防止策を立てる。これらの原因追及の過程とデータは貴重な資料になるので、万人が見て再現実験ができるようにファイルとして保管する。材料分析で一般に行われている分析手段と分析対象を表3に示す。

表3 ゴム・プラスチックの分析劣化評価に用いられる方法と機器

組成分析	元素分析	バルク 局所 表面	自動元素分析 蛍光X線 X線マイクロアナライザー(XMA) X線光電子分光分析(ESCA)
	分離分析	クロマト グラフィー	薄層クロマトグラフィー(TLC) ガスクロマトグラフィー(GC) 熱分解ガスクロマトグラフィー(PYGC) 高速液体クロマトグラフィー(HPLC)
	化学構造解析	原子団構造 結合様式 分子量 分子量・分布 結合状態	赤外分光分析(IR), ラマン分光分析 フーリエ赤外分光分析(FT-IR) 高分解能核磁気共鳴吸収分析(NMR) 質量分析(MASS) ゲルパーメーションクロマトグラフィー(GPC) 浸透圧法, 光散乱法, 沈降平衡法, 粘度法 X線光電子分光分析(ESCA), 電子線共鳴(ESR)
	結晶構造解析	結晶構造 相間構造	広角X線回折(WAXS) 小角X線回折(SAXS) 中性子散乱回折
形態解析	ミクロ形態解析		透過電子顕微鏡(TEM) 走査型電子顕微鏡(SEM) 光学顕微鏡/偏光・干渉・微分干渉・実体・金属
	熱的性質		示差走査熱量計(DSC) 熱重量分析(TGA) 熱機械分析(TMA) 熱伝導度測定装置
	機械的性質		粘弾性測定(動的, 静的) ケモレオロジー
	電気的性質		誘電率, 導電率測定
	磁氣的性質		パルス核磁気共鳴吸収
	架橋	網目鎖濃度	膨潤法, 力学物性法, 化学分析法

参考文献

- 1) 大武義人 ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策, 日刊工学新聞社刊(2005)
- 2) 大武義人 高分子材料の事故原究明とPL法, アグネ技術センター刊(2002)
- 3) 大武義人 材料トラブル調査ファイル, 日刊工業新聞社刊(1999)