

ゴム、樹脂の劣化解析、寿命予測のための分析方法の紹介

(株)三井化学分析センター 関根素馨・生井勝康

1. はじめに

ゴム、樹脂材料の劣化に関して、光、熱、酸素など様々な要因が考えられる。これらが、複合的に絡み合っており、材料の主成分、架橋剤、重合開始剤などの副成分、フィラーなどの添加剤に影響を与えることで、劣化は進行していく。劣化によって、劣化前と比べて、酸化劣化などによる分子構造の変化、変性物の生成などによる組成の変化、硬化・軟化・脆化などによる物性の変化が生じてくるので、各種機能の低下・喪失に繋がっていく。また、このような変化に着目することは、材料の寿命予測にも繋がってくる。

このように、劣化要因や劣化の種類が多岐に渡ることから、劣化メカニズムを理解するには、様々なスケール（材料全体から局所領域まで）から、変化点に着目していくことが重要である。弊社では、一般的なアプローチ方法に加え、架橋・硬化度合いを評価できるパルスNMR、走査プローブ顕微鏡（SPM）などの局所領域評価技術も組み合わせ、構造や物性の総合的な評価を展開している。本稿では、NBRゴムの熱劣化解析事例・寿命予測分析事例、エポキシ硬化物の熱劣化解析事例について紹介する。

2. NBRゴムの熱劣化解析、及び、寿命予測の分析

2.1 熱劣化解析

市販のNBRゴムを用いて、120℃で熱劣化試験を72 hr、336 hr、672 hrで行った。熱劣化試験前後で、引張試験、デュロメータによるA硬度試験を実施したところ、熱劣化時間が長くなるにつれて、伸び率が減少し、硬度が増加した。要因解

析を行うため、引張試験後の試験片断面をSPMによるダイナミックフォースモード（DFM）で観察した。熱劣化後72 hrでは、オイルや添加剤などの軟らかい成分の凝集体と思われる明るいコントラスト部分の点在が観察された。一方で、熱劣化後336 hrでは、ほとんど観察されなかった（図1）。

引張試験後の試験片の表面付近で顕微IR測定を行ったところ、熱劣化後は、炭酸塩のピークのみが増加し、酸化劣化は確認出来なかった。また、DSC測定の結果、熱劣化試験時間の増加とともに、ガラス転移点が高温側にシフトしていることが分かった。以上から、熱劣化試験時間の増加とともに、オイル抜けなどが起こり、硬化劣化していることが示唆された¹⁾。

2.2 寿命予測

熱劣化などによる寿命予測として圧縮永久歪み（CS）が多く用いられる。CSは3温度以上の複数加速温度において一定値に達する時間を推定し、アレニウスプロットにより一定値に達する時間を寿命として推定する。しかし対象部材が小さい場合、実際に数年使用したサンプルの状態を調べることはできない。そこでパルスNMRから得られる分子運動性の指標となる T_2 緩和時間（スピンスピン緩和時間）と3温度条件におけるCSの相関性について測定した結果を図2に示す。パルスNMRとCSには良い相関が見られ、このデータより経年劣化したサンプルがどれくらいのCSによる劣化度と同等なのかをパルスNMRを測定することで推定できる。また残存添加剤量と T_2 緩和時間の関係（図3）からオイル等の添加剤抜けと良い相関性が見られた²⁾。

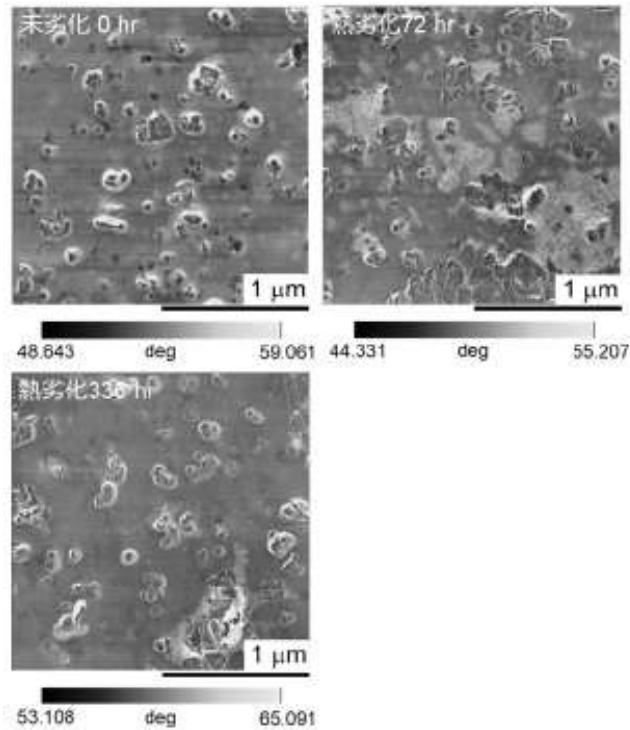


図1 NBR 試験片断面のDFM 観察

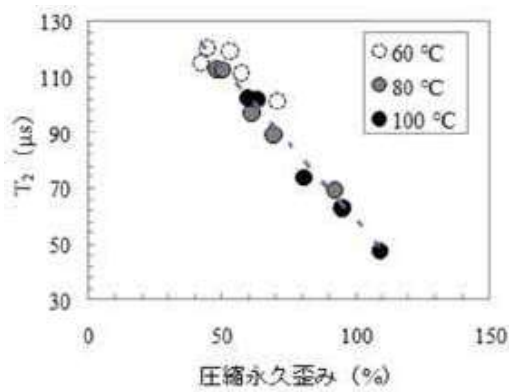


図2 圧縮永久歪みとパルス NMR の緩和時間 (T_2)

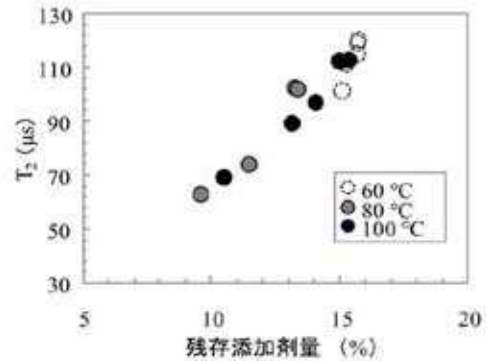


図3 残存添加剤量とパルス NMR の緩和時間 (T_2)

3. エポキシ樹脂の熱劣化の分析

エポキシ系接着剤で作製した硬化物をモデルサンプルとして、大気中での熱劣化試験を実施した。材料内部(バルク)および材料表面(局所領域)での熱劣化挙動について、物性面と構造面の両面

から、要因解析を行った。市販の1液熱硬化型エポキシ接着剤を用いて、硬化条件は、推奨条件の120 °Cで1時間とした。ここで、硬化物は、引張試験のダンベル片形状にて作製した。硬化物の熱劣化試験は市販のギアオープンを使用し、劣化温度は180 °C、時間は1 hr 及び 51 hr で実施した。

3.1 パルスNMRによるエポキシ硬化物のバルクでの硬化状態の評価

まず、エポキシ硬化物の物性評価として、未劣化品、熱劣化試験1 hr品、51 hr品を用いて、引張試験を恒温恒湿環境下 (23 ± 2 °C、50% ± 5%RH) にて実施した。その結果、引張試験による引張弾性率の結果は、熱劣化試験1 hr品 (2.3 GPa) <未劣化品 (2.4 GPa) <熱劣化試験51 hr品 (2.6GPa) の順となり、熱劣化試験1 hr品が、最も引張弾性率が低い結果となった。以上から、180 °Cでの加熱により、加熱初期は、引張弾性率が減少し、その後、再び増加することが分かった。

ここで、熱劣化前後での硬化状態に違いがあることが考えられたので、パルスNMRによる測定を行った。未劣化品、熱劣化試験1 hr品、51 hr品のサンプルに関して、パルスNMR測定を150 °Cと200 °Cにて実施した。各測定温度での測定されたT₂ (横緩和時間) の減衰曲線を解析し、動きやすい成分 (Soft成分) と動きにくい成分 (Hard成分≡硬化状態) の2成分に分離した。図4には、200 °Cでの測定結果を示す。熱劣化試験1 hr品では、Hard成分が減少した一方で、熱劣化試験51 hr品でのHard成分は、未劣化品と同程度の割合に戻っていることが分かった。

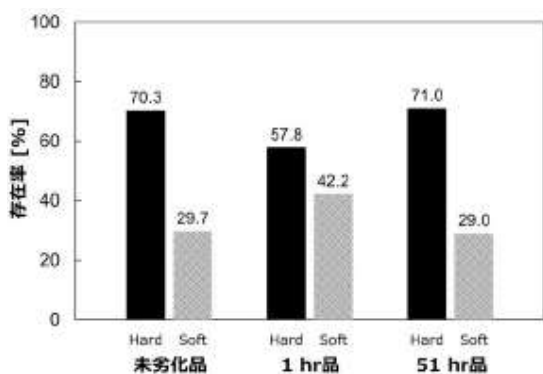


図4 パルスNMR測定 各成分の存在率 (200 °C)

続いて、緩和時間に着目した。特に、200 °CにおけるSoft成分の緩和時間は、未劣化品では930 μsに対し、熱劣化試験51 hr品では690 μsと異なる結果を示した (表1)。前述の通り、未劣化品と

表1 パルスNMR測定 各成分の緩和時間 (T₂)

緩和時間(T ₂)		未劣化品 [μs]	1 hr品 [μs]	51 hr品 [μs]
Hard	150 °C	23.3	49.8	28.0
	200 °C	97.4	139	95.0
Soft	150 °C	789	771	729
	200 °C	930	902	690

熱劣化試験51 hr品では、HardとSoftの2成分存在比が同等であった。一方、緩和時間が短い程、分子鎖がより拘束されている状態にあるものと考えられ、熱劣化試験51 hr品は、未劣化品と比較して、Soft成分の緩和時間が短いことから、熱劣化試験51 hr品は、未劣化品と硬化状態は異なり、単純なエポキシ樹脂の硬化反応ではなく、他の成分と結合している可能性が示唆された。その他、動的粘弾性測定、IR測定などを組み合わせて、総合解析を行っているの、詳細は、参考文献を参照して頂きたい³⁾。

3.2 AFM-IR、DFMによるエポキシ硬化物の硬化状態の評価

続いて、熱劣化試験前後における局所領域での硬化状態を評価した。図5に、DFMにより評価した未劣化品、熱劣化試験1 hr品、51 hr品の試験片断面の観察像を示す。これらを比較すると、未劣化品と熱劣化試験1 hr品では、海島構造が観察されたのに対して、熱劣化試験51 hr品では、コントラスト差がなくなり、均一になったことから、熱処理によって硬化が進行して、全体の硬さが均一になったことが示された。

未劣化品断面のAFM-IR測定を行うと、海島構造の島相に硬化剤が多く存在しているのが観察された。熱劣化試験51 hr品では、これらの硬化剤も反応して、硬化が進行したものと推測できる。詳細は、参考文献を参照して頂きたい⁴⁾。

4. まとめ

パルスNMR、SPMなどの局所領域評価技術を用いたゴム、樹脂材料の劣化解析事例、寿命予測

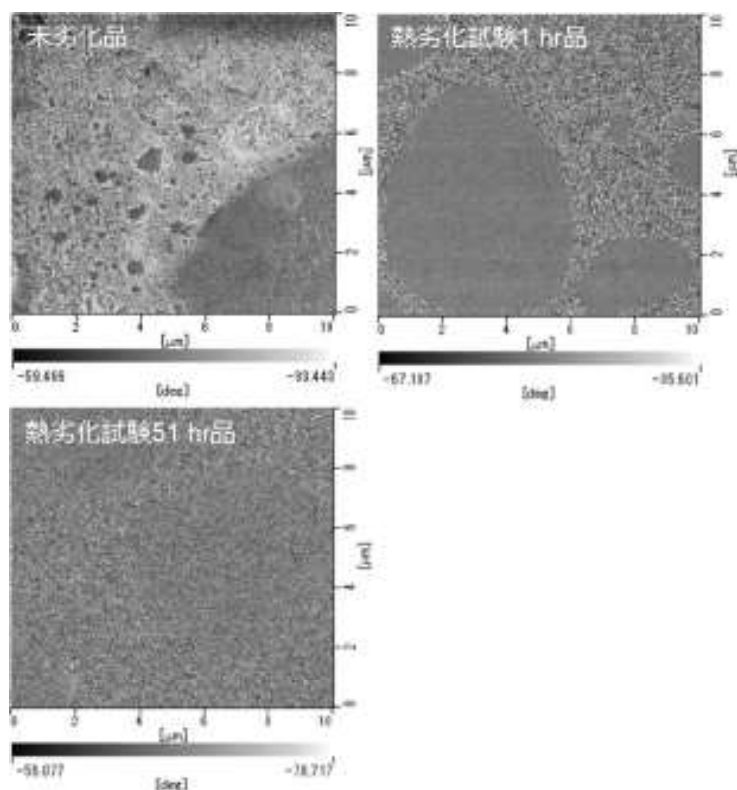


図5 エポキシ硬化物試験片断面のDFM観察

分析事例を紹介した。材料全体だけでなく、局所領域も評価することにより、一般的なアプローチでは違いが見られなかったケースでも、ゴム、樹脂材料の劣化要因解析に適用してきた実績があり、有効な解析手法の1つであると考えている。

【参考文献】

- 1) 八尋みなみ、生井勝康：「熱老化させたゴムの劣化要因検討～機械物性試験を中心とした総合評価～」第30回エラストマー討論会要旨集、p.96 (2019)。
- 2) K. Numata, H. Kurokawa, S. Kawaguchi, S. Sekine, Y. Nakazawa, A. Asano, "Evaluation of sealability for aged rubber seals by spin-spin relaxation time", *Polym. Test.*

49, 147-155 (2016).

- 3) 生井勝康：「熱硬化性樹脂の熱劣化要因総合解析～エポキシ系を中心に～」接着の技術誌、41 (4), 40-50 (2022)。
- 4) 生井勝康：「走査プローブ顕微鏡 (SPM) を用いた表面構造物性解析」日本接着学会誌、55 (12), 441-449 (2019)。

【著者紹介】

関根素馨

㈱三井化学分析センター 構造解析研究部 主席研究員

生井勝康

㈱三井化学分析センター 材料物性研究部 主席研究員