

熱老化したゴム材料の劣化要因検討 ～機械物性試験を中心とした総合評価～

(株)三井化学分析センター 八尋みなみ〇、中島智教、生井勝康

Mitsui Chemical Analysis & Consulting Service, Inc., 580-32, Nagaura, Sodegaura, Chiba 299-0265, Japan

【概要】

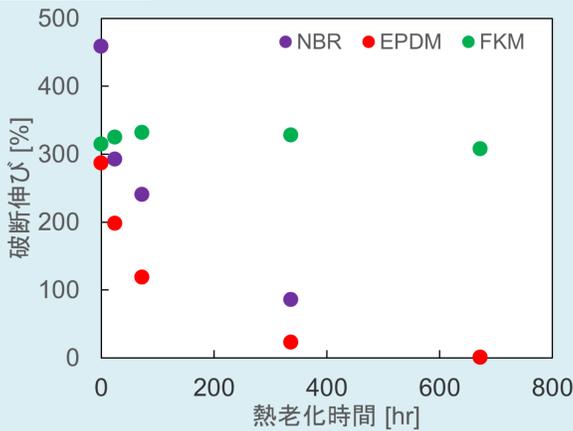
ゴムの劣化には分子鎖切断、架橋反応などの様々な要因が複雑に絡み合う。今回、ゴムの熱老化に着目し、熱による劣化要因検討のため、機械物性試験及び原子間力顕微鏡 (AFM) などの局所物性評価手法を用いて、総合評価を実施した。

【実験】

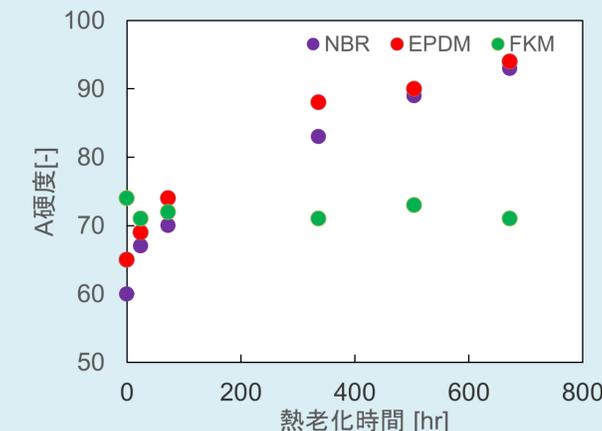
市販のNBR、EPDM、FKMを120 °Cギヤーオープン中に入れて、熱老化試験を実施した。熱老化試験前後において、それぞれ、デュロメータによる硬度試験、引張試験を行った。また、熱老化試験前後での架橋度合いを評価するため、37 °Cのトルエン浸漬による膨潤試験を行った。

【結果① 機械物性(引張、硬度、トルエン膨潤試験)】

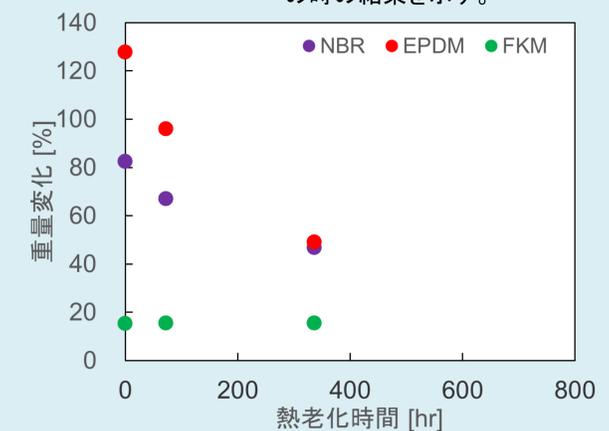
破断伸び



A硬度



トルエン膨潤試験



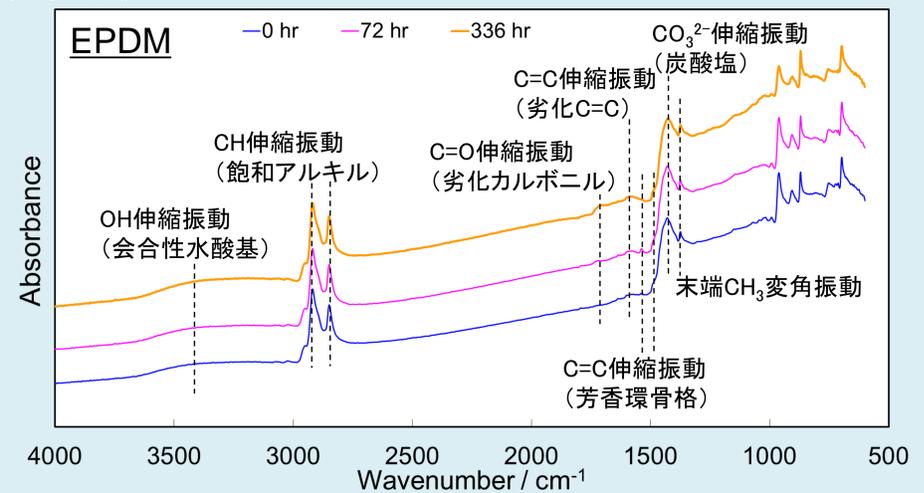
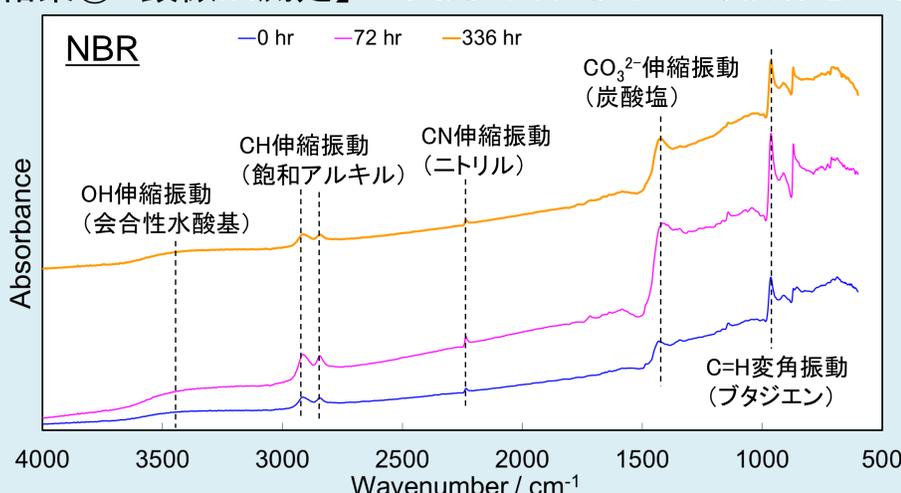
※熱老化時間0 hr, 72 hr, 336 hrの時の結果を示す。

NBR、EPDMでは、熱老化時間の増加に伴い破断伸びが減少し、伸びが増加した。また、トルエン膨潤量が減少した。

一方で、FKMでは、変化がみられなかった。NBR、EPDMは熱老化処理により、硬化劣化しているものと考えられる。

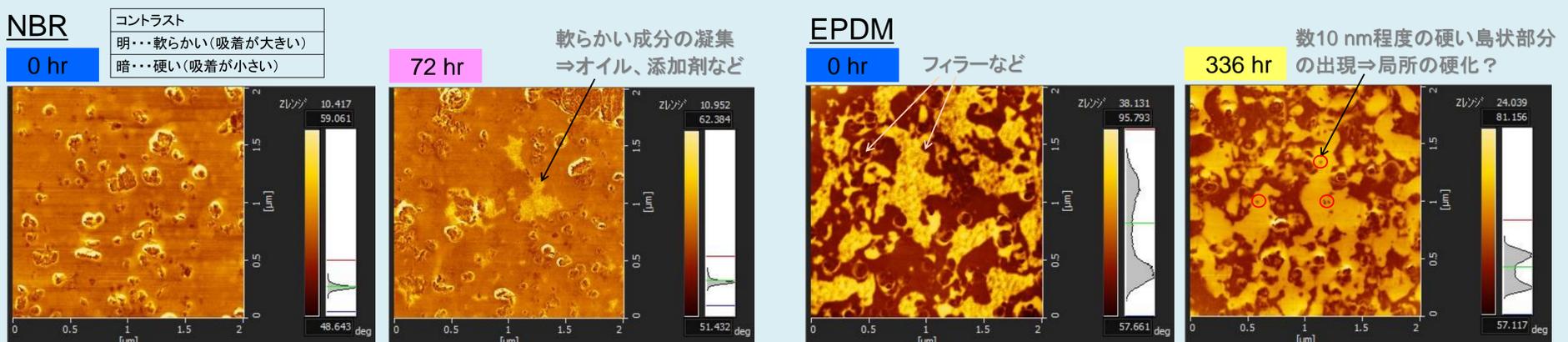
⇒NBRとEPDMにおいて、硬化劣化の要因について検討を行った。

【結果② 顕微IR測定】 ※引張試験後の試験片の表面付近で測定を行った。



NBRでは、熱老化後は、炭酸塩のピークのみ増加が見られ、酸化劣化は確認出来なかった。一方で、EPDMでは、熱老化後は、芳香環骨格のピークが消滅し、劣化C=C、劣化カルボニルの振動が見られたことから、酸化劣化が進行していることが推測された。

【結果③ AFM測定 (DFMモード)】 ※引張試験後の試験片の断面観察を行った。位相像のみを示す。



NBRでは、熱老化後に、オイルなどの軟らかい成分の凝集体が観察され、これらは、熱老化時間とともに、減少することが分かった。オイルなどの抜けにより、硬化劣化が進んでいるものと推測された。

【結果④ DSC測定】NBRの熱老化試験前後でのTg

熱処理時間	0 hr	72 hr	336 hr
Tg / °C	-34.9	-29.8	-23.9

熱老化処理とともに、Tgが高温側にシフト。⇒硬化していることを示唆。

EPDMでは、熱処理後に数10 nm程度の硬い島状部分が見られるようになった。これらは、熱老化時間とともに、増加することから、酸化劣化に伴い、硬化が進んでいるものと推測された。

【まとめ】

物性評価だけでなく、顕微IRやAFMによる局所の観察と組み合わせることで、今回の熱老化条件において、NBRとEPDMでは、硬化劣化の要因は異なることが分かった。今回のような多角的な視点での分析アプローチが、劣化要因の検討において、重要であると考えている。