



SAXS 法による架橋ゴムの劣化構造解析

廣瀬 威仁、福森 健三
愛知工業大学

キーワード：架橋ゴム，硫黄架橋，過酸化合物架橋，熱酸化，劣化構造

1. 背景と研究目的

ゴム材料は、高伸長および変形回復を示す「ゴム弾性」の特長を発揮するため、硫黄、有機過酸化合物(PO)等による架橋反応で形成される三次元網目構造を有している。実使用条件下における架橋ゴムは、分子運動が活発な状態にあることに起因して、外部環境因子（熱、酸素、光、液体ほか）の影響による劣化反応が生じ易く、劣化に伴う三次元網目構造の変化による物性低下が観測される。硫黄架橋系ゴムの場合、外部環境下での劣化反応の起点となるラジカル種の発生に伴う硬化現象（すなわち、架橋反応の進行）が見られることが多く、初期のスルフィド（C-S_x-C）結合と異なる PO 系と類似した C-C 結合由来の新たな網目構造が形成されることが考えられる。本研究では、架橋ゴムの劣化に伴う構造変化を捉える手法として非破壊で測定が可能な SAXS 法を応用し、その有効性を評価する。

2. 実験内容

架橋ゴムの SAXS 測定は、あいち SR BL8S3 にて室温で実施した。測定試料は、硫黄架橋系 EPDM と PO 架橋系 EPDM の空気加熱条件下（加熱温度：120℃或いは 140℃、加熱時間：0～288 h）でのシート状熱酸化試料から打抜いた各円盤状試験片(20 mm φ× 0.5 mm 厚)とした。SAXS 測定条件は、X 線波長 0.15 nm、カメラ長約 2 m、検出器 PILATUS 2M、露光時間 30 s にそれぞれ設定した。

3. 結果および考察

Fig. 1, Fig. 2 に硫黄架橋系、PO 架橋系の散乱プロファイルを示す。硫黄架橋系では、初期（未劣化）状態における硫黄架橋構造に対応した散乱ピークが $q=1.0\sim 2.0$ (nm⁻¹) の範囲に認められるが、熱酸化の進行とともに、その散乱ピークに比べて q 値の低い領域にショルダーが出現し、かつその散乱強度が徐々に増加する挙動が観測された。一方 PO 架橋系では、初期状態に硫黄架橋構造に対応した散乱ピークはなく、熱酸化の進行とともに、硫黄架橋系とほぼ同様な q 値の領域における散乱強度の増加挙動が観測された。ここで、硫黄架橋系 EPDM の熱酸化に伴う硬化現象は、PO 架橋と類似したラジカル種による架橋反応に基づくものと推定されている。Fig. 1, Fig. 2 に示した硫黄架橋系と PO 架橋系の散乱プロファイルの比較により、両系の熱酸化に伴いほぼ同じ q 値の低い領域における散乱強度の増加が生じることが確認されたことは、硫黄架橋系の熱酸化過程にて、初期の硫黄架橋(C-S_x-C) 結合と異なる架橋結合（C-C 結合）が付加された不均一な網目構造が形成されること示唆する。したがって、硫黄架橋系ゴムの熱酸化に伴う網目構造の変化を捉える手法として SAXS 法の応用が期待できるが、その劣化構造の詳細解析には、今後、各種解析手法を用いた総合的評価が必要と考える。

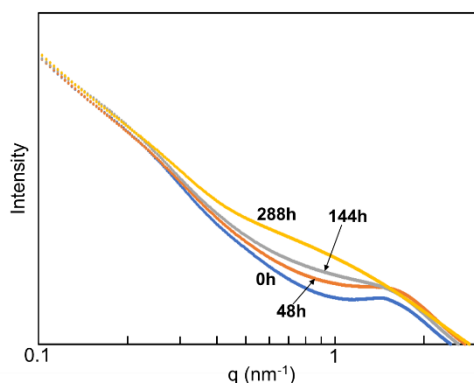


Fig. 1 SAXS profiles of heat-aged sulfur-crosslinked rubber specimens at 140°C.

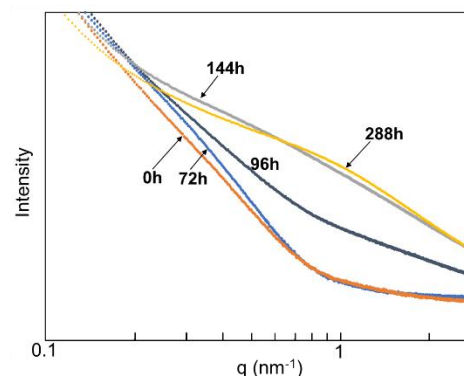


Fig. 2 SAXS profiles of heat-aged PO-crosslinked rubber specimens at 120°C.