ノート

ゴムの熱劣化について

佐藤　亨*

Investigation on thermal deterioration of rubber

SATO Toru*

1.　緒　　言

最近の支援センターの技術相談としてパッキンの劣化などのゴムに関連したものが見受けられるようになっている。実際に使用されているゴム部品は熱などによる劣化により,通常のデータベースとは合致しないものも多い。そこで,ここではゴム（天然ゴム：NR，ニトリルゴム：NBR）の熱による劣化を熱分析および赤外分光分析により確認し，そのデータ蓄積を行った。

2.　実験

2.1　試料

試料としては市販品の天然ゴム（NR）およびニトリルゴム（NBR）を用いた。添加剤などの詳細は不明である。

2.2　熱分析

試料の熱による変化を確認するために示差熱天秤による熱分析を行った。使用した装置は理学電機工業（株）製 差動型示差熱天秤 ThermoPlus2 TG8120である。測定温度範囲は室温から600℃，昇温速度は10℃／分である。

2.3　赤外分光分析

加熱による試料の構造の変化を確認するために，室温および加熱した試料の赤外分光分析を行った。使用した装置はサーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製 フーリエ変換赤外分光分析装置 Nicolet iS50である。測定方法はGeクリスタル使用した一回反射ATR法である。試料の加熱条件はそれぞれ以下のとおりであり，下記の温度まで昇温速度10℃／分で加熱し5分間保持したあと，室温まで戻した試料を分析試料とした。

NR：100，175，230，280，310，330℃

NBR：150，200，230，270，300，340℃

3.　結果および考察

3.1　熱分析

NRおよびNBRの熱分析の結果をそれぞれ図1,2に示す。図1のNRのDTA曲線では315℃付近から吸熱反応が起きているのが確認でき，それとともに重量の減少がみられる。このことから熱分解が起きているのではないかと考えられる。

一方，図2のNBRのDTA曲線では370℃付近で発熱ピークが確認でき，それに伴って重量の減少がみられる。このことから酸化分解が起きている可能性が考えられる。以上の点を踏まえて，NR，NBRともに300℃を超える付近まで段階的

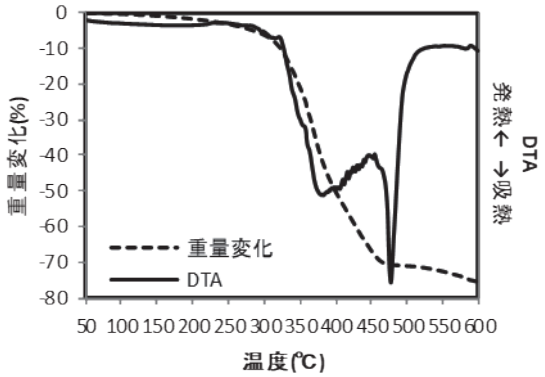

図１　NR の TG-DTA 曲線

＊　県央技術支援センター

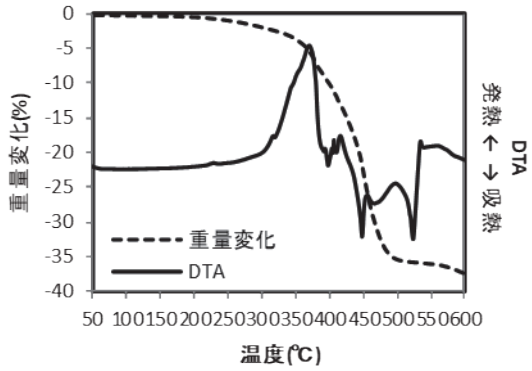

図 2　NBR の TG-DTA 曲線

に温度を変化させ，赤外分光分析を行うこととした。

3.2　赤外分光分析

3.2.1　天然ゴムについて

NRの赤外分光分析の結果を図3に示す。NRの特徴的なピークは1449 cm^{-1}のCH_3変角振動およびCH_2対称面内変角振動，1376 cm^{-1}のCH_3対称変角振動，837cm^{-1}のC=CH-面外変角振動である。一方，1077 cm^{-1}のピークは無機充填剤であるシリカ（SiO_2）の吸収によるものと推測される。また，1750～1550cm^{-1}のブロードなピークは天然ゴムに含まれるタンパク質によるものと考えられる。

加熱による変化に注目してみると，全体を通しては1750～1550cm^{-1}のブロードなピークの変化が顕著であるが，これは前述のとおりおそらくタンパク質のピークである。そこで，図4に

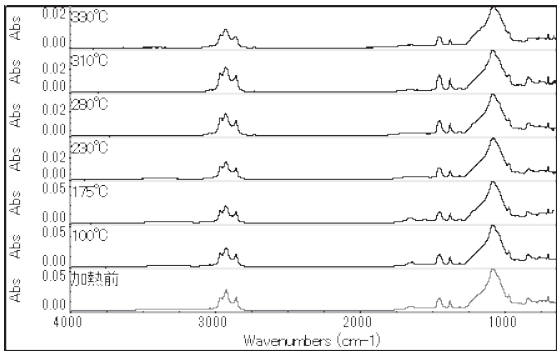

図 3　NR の赤外スペクトル

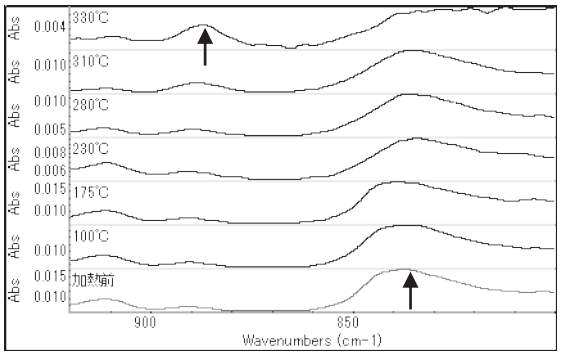

図 4　NR の赤外スペクトル（拡大図）

920～800 cm^{-1}を拡大して表示した赤外スペクトルを示した。この図から温度上昇に伴い837cm^{-1}のピークが減少し，887cm^{-1}のピークが大きくなっているのがわかる。この変化は特に330℃において顕著に現れている。837cm^{-1}のピークは三置換基を有する二重結合のCH面外変角振動であり，887cm^{-1}のピークは末端オレフィンのCH面外変角振動によるものと考えられる。天然ゴムでは300℃以上に加熱するとイソプレン、テルペン、セキステルペン、ジテルペンなどにランダムに分解することが知られており[1)]，赤外分光分析での結果も温度が上昇するにつれ天然ゴムの分解が進んでいることを示していると思われる。実際のゴムの変化は175℃まではゴムとしての原形を保っているが，230℃以上になると粘つく状態になり，それ以上の温度では粘つきが増加するとともに黒い炭の状態になっており，実物の状態とも合致している。

3.2.2　ニトリルゴムについて

図5にNBRの赤外スペクトルを示す。NBRの特徴的なピークは2237 cm^{-1}のCN伸縮振動および969 cm^{-1}のトランス型の－CH=CH－面外変角振動である。また，1428，1017cm^{-1}のピークは無機充填剤の吸収によるものと考えられ、それぞれ炭酸カルシウム（$CaCO_3$）およびタルク（$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$）のものと推測される。なお，用いた試料の表面にはアクリルに起因するものと考えられるピークが確認でき，粘着剤などの付着の可能性が考えられた。今回はNBRの熱に

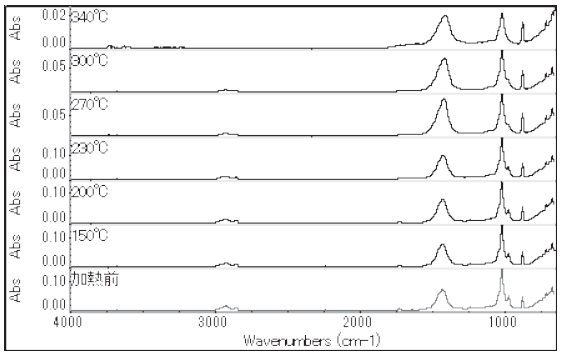

図 5　NBR の赤外スペクトル

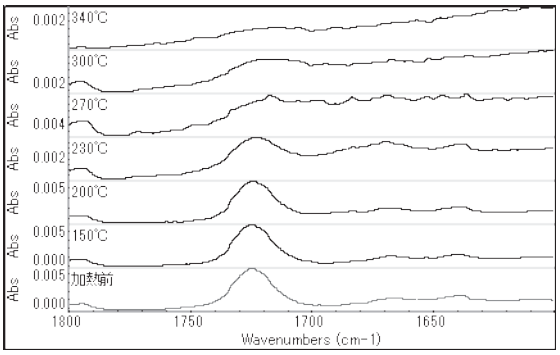

図 6　NBR の赤外スペクトル（拡大図）

よる変化をみるのが目的であるため，この影響が少ない断面において赤外分光分析を行うこととした。加熱による変化に注目すると，969 cm^{-1} の－CH=CH－面外変角振動によるピークが温度の上昇とともに減少しているのがわかる。また図6に1800～1600 cm^{-1}の拡大図を示した。この図から温度上昇とともに1717 cm^{-1}付近にピークが生じているのがわかる。このピークはカルボニル基によるものと考えられる。以上のことから，温度の上昇に伴い主鎖開裂とともに酸化によりカルボニル基が生じたと考えられる。

4.　結　　言

（1）NRについては熱による分解，NBRについては酸化が確認できた。今後，このデータを依頼試験等の技術相談の資料として活用する。

（2）今回はNRおよびNBRのみであったが，より多くのデータの蓄積が必要と考えられるため，今後，他のゴムに関してもデータの収集を行う。

参考文献

1）箕浦有二，“耐熱性ゴム”，日本ゴム協会誌，47巻，7号，1974，pp.433-445