

加硫ゴムのオゾン劣化

加硫ゴムは柔軟で伸縮性に富み他材料にはないユニークな特性を示す材料であるが、様々な環境劣化因子により劣化しやすく寿命が短い欠点を有する。特にオゾンは短時間でゴム表面にクラックを発生させ破損・破壊に直結する致命的なダメージを与える劣化因子であることから、ゴムのオゾン劣化現象について知ることは製品事故を防止する上で重要である。本稿ではゴムのオゾン劣化現象とその劣化メカニズムについて解説し、ゴム分析の方法や解析のために必要な知識を紹介する。

岩瀬 由佳

1 ゴム製品のオゾン劣化

1・1 ゴム製品のオゾン劣化現象

原料ゴム（ポリマー）に様々な配合剤と硫黄を添加し加熱することで架橋構造を形成した加硫ゴムは、大変形を付与しても破断せず、変形を解放すると同時に元の形状に戻るユニークなゴム弾性（エントロピー弾性）を示す。このことから、他材料への代替ができない材料として自動車や飛行機のタイヤをはじめ、防振ゴムやベルト、ホース、パッキンなどの工業用品、ボールやシューズのアウトソールなどのスポーツ用品、カテーテルやゴム手袋などの医療・衛生用品といった様々な分野で活用されている。一方で、ゴムは金属材料や無機材料と比較して、様々な環境劣化因子により劣化しやすいという欠点を有しており、劣化の進行とともに徐々にゴム本来の

性能が失われ、ついには使用に耐えられなくなる。ゴムの劣化因子は熱、光、酸素、オゾン、薬品、疲労など多岐にわたり、中でも酸素とオゾンは劣化原因の大きな比重を占めるが、特にオゾンは極めて短時間でゴム表面にオゾンクラックと呼ばれる亀裂を発生させることで製品性能の著しい低下や重大なトラブルを誘引する。製品によっては、最悪の場合、死亡事故を引き起こす。図1はオゾンクラックが発生したゴム製品の外観である。オゾンクラックは製品の劣化のみならず、ゴム変形時には応力集中を引き起こし破損・破壊の起点となることから、発生初期の微小なクラックであっても見逃してはならない劣化現象である。

1・2 地表付近に存在するオゾンの発生原因

図2は、地表付近に存在するオゾン発生原因の概略図である。自然由来のオゾンは地表付近に0.01~0.05 ppm程度存在しており、これは成層圏に存在する酸素に紫外線が作用することで生成したオゾンの一部が対流圏に降下したものである¹⁾。一方、人為由来のオゾンは光化学オキシダントの主成分として知られ、自動車の排気ガスや工場などから排出される窒素酸化物（NOx）に紫外線が作用することで生成する²⁾。そのため、人為由来のオゾン濃度は地域や季節、時刻により変動しやすく、交通量の多い幹線道路沿いの日中はオゾン濃度が上昇しやすい。また、アジア大陸で排出されたNOx等が偏西風に乗って日本に飛来するために日本のオゾン濃度が上昇する現象（越境大気汚染）も確認されている³⁾⁴⁾。

高濃度オゾンは人体に悪影響を及ぼすものの、オゾンの強い酸化力は有機物の化学結合を分解することで細菌の細胞膜の破壊やウイルスの不活性化を促す。また、オゾンは時間の経過とともに自己分解し、無毒の酸素へと変化するために残留毒性がないことから、塩素に代わる安全性の高い殺菌・消臭剤として浄水場や排水処理施

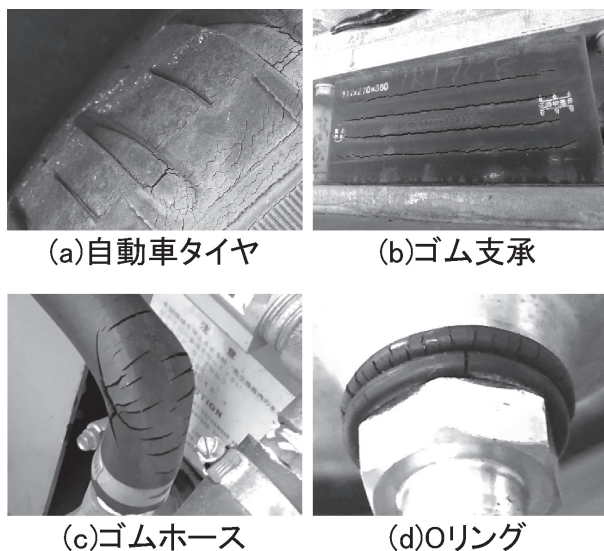


図1 オゾンクラックが発生したゴム製品の外観

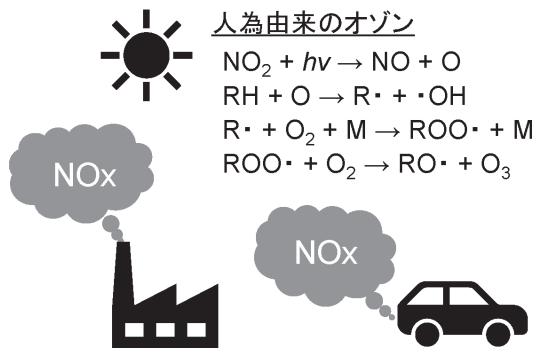
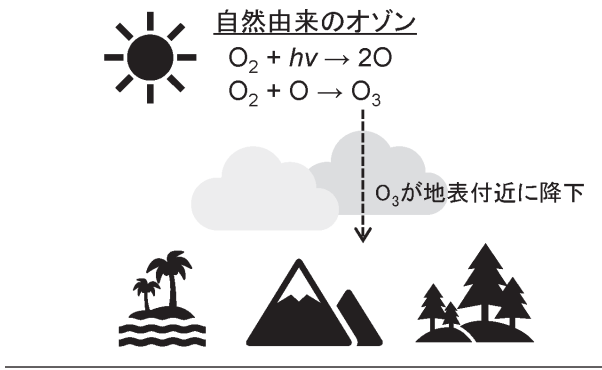


図2 地表付近に存在するオゾン発生原因の概略図

設、医薬品工場、食品工場、クリーンルームなどで活用されている⁵⁾。最近是我々の生活に身近な家電にもオゾンによる除菌・消臭機能が導入された製品が多く市販されており、特に新型コロナウイルス (SARS-CoV-2) 感染拡大後はオゾンで居住空間を殺菌することも多くなったため、ゴム製品がオゾンと接触する機会も増加し、これまで問題が生じていなかったゴム製品にオゾンクラックが発生するトラブルも生じている。

2 ゴムのオゾン劣化メカニズム

ゴムの劣化因子であるオゾン (O₃) と酸素 (O₂) は同素体であるが、劣化メカニズムは著しく異なる。ここではオゾンクラック発生メカニズムと、酸化劣化との違いについて解説する。

2.1 オゾンクラック発生メカニズム

オゾンクラックは、ポリマー主鎖に炭素-炭素二重結合を含むジエン系ゴムの表面に発生する劣化現象である。ジエン系ゴムとオゾンの反応機構は分子連鎖切断説⁶⁾や表面層形成論⁷⁾など複数提唱されたが、現在は図3のCriegee機構が広く受け入れられている⁸⁾。オゾンはポリマー主鎖に存在する炭素-炭素二重結合 (C=C結合) に求電子付加することでモルオゾニドを形成し、モルオゾニドは不安定であるため速やかにカルボニル化合物とカルボニルオキシドのフラグメントへと変化する。カルボニルオキシドは共存するカルボニル化合物やカルボニルオキシドと反応し、主にオゾニドや重合体 (ホモポリマー)、多量体 (ポリオキサン) の形成により架橋

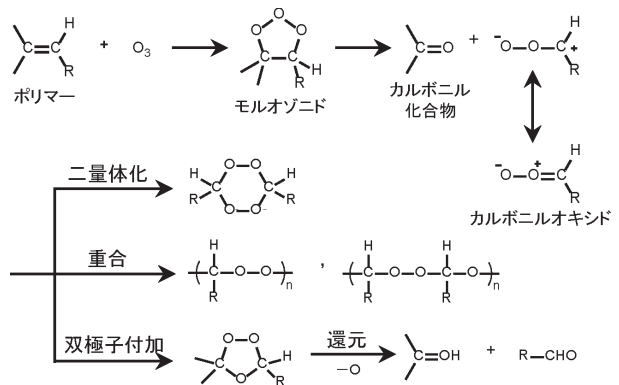


図3 Criegee機構によるジエン系ゴムとオゾンの反応経路

が進行する。これらの反応はゴム表面のみで進行し、ゴム表面のみが硬化するため表面と内部の高次構造に差異が生じる。硬化したゴム表面が外部応力に耐えられなくなると、応力負荷方向に対し垂直方向にオゾンクラックが発生する。

2.2 オゾン劣化と酸化劣化の違い

ゴムの酸化劣化は主に図4に示す自動酸化反応により進行し⁹⁾、オゾン劣化と明確に区別される。自動酸化反応は、ポリマー (RH) に熱、光、応力などが作用しポリマーラジカル (R \cdot) を生成する開始反応から始まり、不安定なポリマーラジカルは酸素と速やかに反応しペルオキシラジカル (ROO \cdot) を生成する。ペルオキシラジカルはポリマーと反応してヒドロペルオキシド (ROOH) とポリマーラジカルを生成するが、ヒドロペルオキシドは分解してアルコキシルラジカル (RO \cdot) を生成し、アルコキシルラジカルはポリマーと反応して再びポリマーラジカルを生成する。これらの反応が連鎖的に進行する過程で、ゴムの架橋反応 (停止反応) と分子鎖切断反応の双方が生じており、架橋反応が優勢であればゴムは硬化、分子鎖切断反応が優勢であればゴムは軟化する。酸化劣化もオゾン劣化と同様にジエン系ゴムで

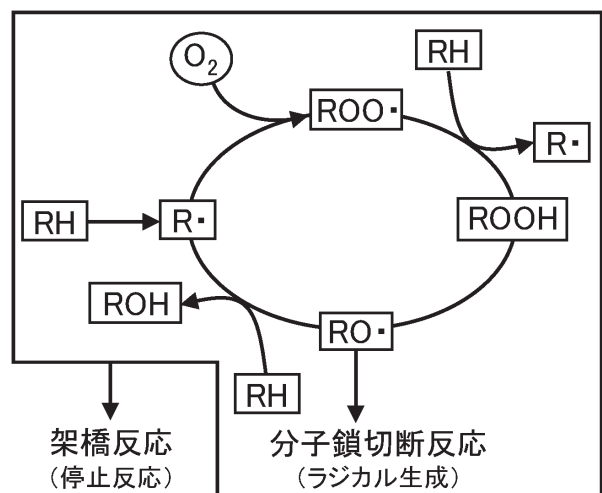


図4 ゴムの自動酸化反応

生じやすいが、ゴム表面でのみ架橋反応が進行しクラックが発生するオゾン劣化とは異なり、酸化劣化は比較的ゴム内部まで進行するため、酸化劣化の進行のみではゴムにオゾン劣化に特有な無数の細かなクラックは発生しない。

2・3 高湿度環境で生じるゴムのオゾン劣化メカニズム

最近、ゴムのオゾン劣化メカニズムは空気中の湿度により著しく変化することが解明された。ゴムのオゾン劣化は基本的には図3のCriegee機構による架橋反応により進行するが、相対湿度約50%以上の高湿度環境では架橋反応と同時にポリマーの解重合反応が進行する¹⁰⁾。高湿度環境では、オゾンは空気中に多数存在する水分子と反応し自己分解することで、オゾンよりも酸化力の高い複数種類の活性酸素種を生成する¹¹⁾。中でもヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)は有機物との反応速度が速く¹²⁾、ポリマーの炭素-炭素単結合(C-C結合)をも速やかに切断する¹³⁾。つまり、高湿度とオゾンが共存する環境下では、ジエン系ゴムはCriegee機構による架橋反応とヒドロキシルラジカルによる解重合反応が同時に進行することでゴムの劣化が促進される。

高湿度環境で生じるゴムのオゾン劣化現象はポリマーの種類や配合により様々で、オゾンクラックの発生・成長挙動が変化したり、ポリマーの分解によりゴム表面に配合剤が析出することがある。図5は湿度条件を変えてオゾン暴露したカーボンブラック(CB)配合加硫イソプレンゴムの表面及び切断面のマイクロスコープ像、及び

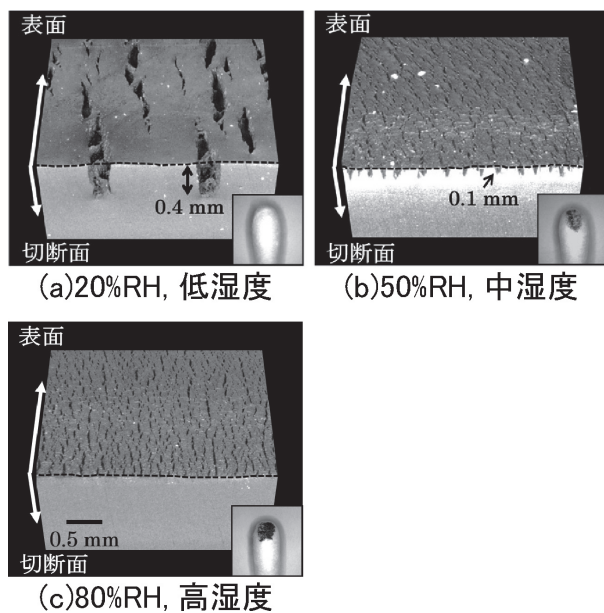


図5 湿度条件を変えてオゾン暴露したCB配合加硫イソプレンゴムの表面及び切断面のマイクロスコープ像、及びゴム表面を擦った白色綿棒の外観

(温度40℃, 湿度(a)20%RH, (b)50%RH, (c)80%RH, オゾン濃度50pphm, オゾン暴露時間48時間, 引張ひずみ20%)

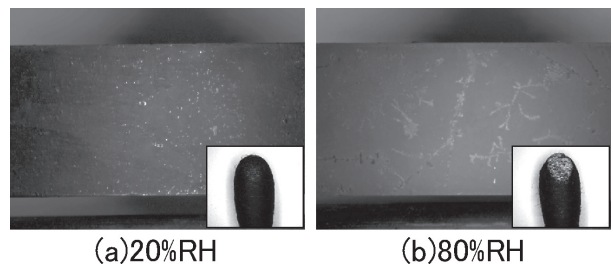


図6 湿度条件を変えてオゾン暴露したCB配合加硫EPDM表面のマイクロスコープ像、及びゴム表面を擦った黒色綿棒の外観

(温度40℃, 湿度(a)20%RH, (b)80%RH, オゾン濃度100pphm, オゾン暴露時間168時間, 引張ひずみ20%)

及びゴム表面を擦った白色綿棒の外観である。湿度が高くなるにつれてオゾンクラックは小さく浅くなったが、50%RH以上の高湿度下ではゴム表面のポリマーが低分子量化したためにゴム中のCBがゴム表面に露出して黒粉となり、汚染性が極めて高いゴムへと変化している(チョーキング現象)¹⁰⁾。図6は湿度を変えてオゾン暴露したCB配合加硫エチレンプロピレンゴム(EPDM)表面のマイクロスコープ像、及びゴム表面を擦った黒色綿棒の外観である。非ジエン系ゴムであるためオゾンクラックの発生は認められないが、80%RHの高湿度条件では白色物質であるジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(ゴム作製時に加硫促進剤として配合したテトラメチルチウラムジスルフィドと加硫促進助剤として配合した酸化亜鉛の反応生成物)がゴム表面に霜状に析出している(フロスチング現象)¹⁴⁾。

3 ゴムのオゾン劣化評価

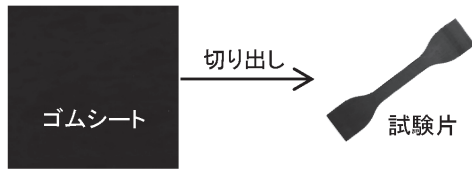
3・1 耐オゾン性試験

ゴムの耐オゾン性試験はISO 1431-1¹⁵⁾で国際標準化されており、日本国内ではISO 1431-1の翻訳版であるJIS K 6259-1¹⁶⁾に準じ評価されている。図7に静的オゾン劣化試験の手順を示す。ゴムシートから切り出した試験片を伸長ジグに取り付けて引張ひずみを付与し、 23 ± 2 ℃, 50%RHのオゾンガスがない暗所で48~96時間静置する。その後、温度40℃, 湿度65%RH以下, オゾン濃度50pphm(0.5ppm)の試験槽内で試験片を規定時間暴露し、ゴム表面のオゾンクラックの有無を目視観察により評価する。

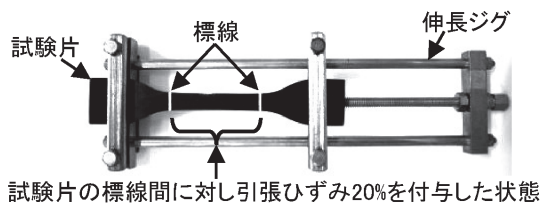
引張ひずみはオゾンクラックの発生・成長に著しく影響を与える因子である。図8は引張ひずみを変えてオゾン暴露したCB配合加硫ニトリルゴム表面のマイクロスコープ像である。引張ひずみがない状態(0%)では長時間オゾン暴露してもオゾンクラックは発生しないが、引張ひずみ5~10%程度のゴムには広く深いオゾンクラックが少数発生する。引張ひずみが大きくなるにつれてオゾンクラックは狭く浅くなるが、クラックの数

は増加する。耐オゾン性試験では、オゾンクラックの状態を観察しやすい20%がよく選択される。

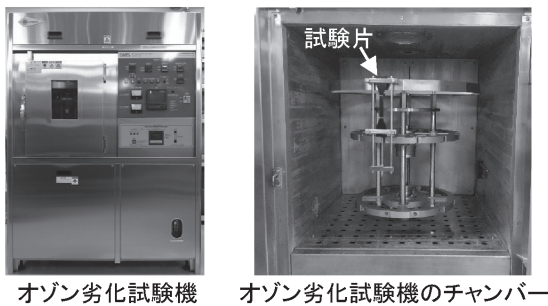
1. ゴムシートから試験片を切り出す。



2. 試験片に引張ひずみを付与し静置する。



3. オゾン劣化試験機で試験片をオゾン暴露する。



4. 標線間を目視観察しクラック有無を評価する。

図7 静的オゾン劣化試験の手順

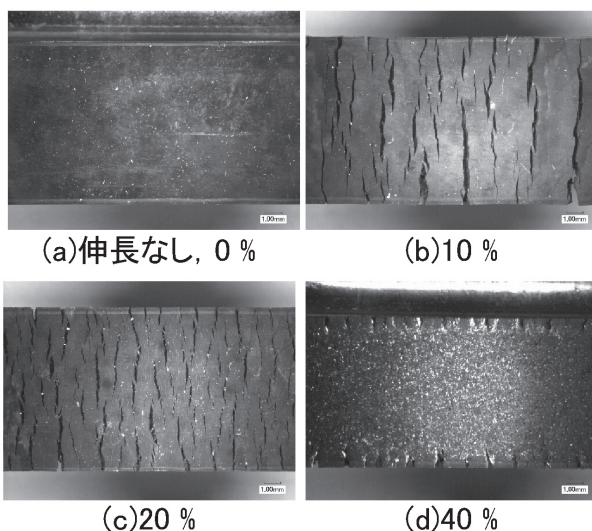


図8 引張ひずみを変えてオゾン暴露したCB配合加硫ニトリルゴム表面のマイクロスコープ像
(温度40℃, 湿度25%RH, オゾン濃度50pphm, オゾン暴露時間96時間, 引張ひずみ(a)0%, (b)10%, (c)20%, (d)40%)

3・2 国際規格ISO1431-1の改定

3・2・1 高湿度オゾン劣化試験の国際標準化

従来のISO 1431-1では“オゾン暴露時の湿度は65%RH未満が望ましい”と規定されていたものの、湿度制御可能なオゾン劣化試験機はほとんど普及しておらず、湿度条件は重要視されてこなかった。しかし、低湿度下と高湿度下ではゴムのオゾン劣化メカニズムが変化することが解明されて以降¹⁰⁾、湿度はゴムのオゾン劣化挙動を左右する重要な因子として認識され、2022年のISO 1431-1改定時に高湿度オゾン劣化試験が追加された。試験条件は温度40℃, 湿度80~90%RH, オゾン濃度50pphmが推奨されるが、実施には湿度制御装置が備わったオゾン劣化試験機が必要となる。なぜなら、オゾン劣化試験機は周辺の空気を取り込み紫外線ランプ等でオゾンを発生させ試験槽内に送り込むため、湿度制御しない場合、仮に部屋が30℃, 80%RHの高温多湿環境であっても、40℃に設定された試験槽内の湿度は約45%RHとなり、40℃, 80~90%RHの環境を作り出すことは困難だからである。つまり、標準的な試験室で湿度制御せずに40℃オゾン暴露を実施する場合、20~30%RH程度の低湿度下での耐オゾン性評価となる。

3・2・2 オゾン劣化評価方法の追加

2022年のISO 1431-1改定では、ゴムのオゾン劣化評価方法として(1)オゾンクラックの数や大きさ、クラックエリアを画像解析により評価する方法と、(2)引張試験によりオゾンクラックによるゴムの強度低下を評価する方法も追加された¹⁵⁾。ゴムのオゾン劣化はクラックの目視観察により官能的に評価されてきたが、測定者の判断と経験により結果にばらつきが生じやすい欠点があった。新たな評価方法の追加により、ゴムのオゾン劣化現象を定量的に評価することが可能である。

3・3 オゾン暴露時の温度設定の重要性

ISO 1431-1ではオゾン暴露時の温度は40℃が推奨されているが、必要に応じて他の温度に変更可能である。しかし、実際にはゴムのオゾン暴露温度は製品の使用用途や使用環境を問わず一律に温度40℃で実施されることがほとんどである。これは、ゴムのオゾン劣化が典型的な化学反応であり、高温下では劣化が促進され低温下では抑制されるため、40℃の促進劣化試験によりゴムにオゾンクラックが発生しなければ40℃より低温下では問題ない、という考え方に基づく。ポリマー単体であればその通りであるが、実用配合のジエン系ゴムには耐オゾン性向上のためにオゾン劣化防止剤が単一もしくは複数種類添加されており、これらの影響により40℃で耐オゾン性が確認されたゴムであっても低温下でオゾンクラックが発生し、製品トラブルに発展する

ケースがある。

オゾン劣化防止剤は、オゾンを化学反動的に捕捉することで劣化の進行を抑制する“オゾン捕捉型老化防止剤”と、ゴム特有の分子運動（ミクロブラウン運動、マクロブラウン運動）により徐々にゴム表面に移行（ブルーム）しワックス皮膜を形成することでオゾンの接触を物理的に遮断する“ワックス”に大別される。図9はゴム表面のワックス皮膜の厚さを変えたCB配合加硫イソプレンゴムを40℃又は-30℃でオゾン暴露したときのゴム表面のマイクロSCOPE像である。40℃ではワックス皮膜が厚いゴムほど耐オゾン性が高いことから、厚いワックス皮膜の形成によりオゾン遮断効果が向上した結果として理解できる。しかし、-30℃ではワックス皮膜が薄いゴムに異状が認められないものの、ワックス皮膜が厚いゴムにはオゾンクラックが発生し定説と真逆の劣化現象が生じている。この逆転現象は-30℃でのゴムとワックスの熱収縮率の差異に起因する¹⁷⁾。図10は23℃から-30℃の降温過程におけるゴムとワックス単体の寸法変化を熱機械分析（TMA）により測定した結果である。ゴムとワックスの熱収縮率は室温付近では一致しているが、8℃以下では温度が下がるにつれて差が拡大することから、-30℃ではゴムとワックス皮膜との間にひずみが生じている。また、-30℃ではワックスは硬化し柔軟性が低下することや、厚いワックス皮膜は薄いワックス皮膜よりも脆く、僅かな変形で破壊しやすいことも相まって、ゴムとワッ




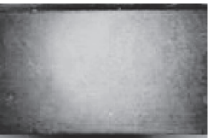




ワックス皮膜厚さ	40℃ オゾン暴露	-30℃ オゾン暴露
0.3 μm	 クラック	
0.8 μm	 クラック	
2.1 μm	 クラック	
4.0 μm	 クラック	

図9 ギュム表面のワックス皮膜の厚さを変えたCB配合加硫イソプレンゴムを40℃又は-30℃でオゾン暴露したときのゴム表面のマイクロSCOPE像
(オゾン濃度 50 pphm, オゾン暴露時間 72 時間, 引張ひずみ 20%)

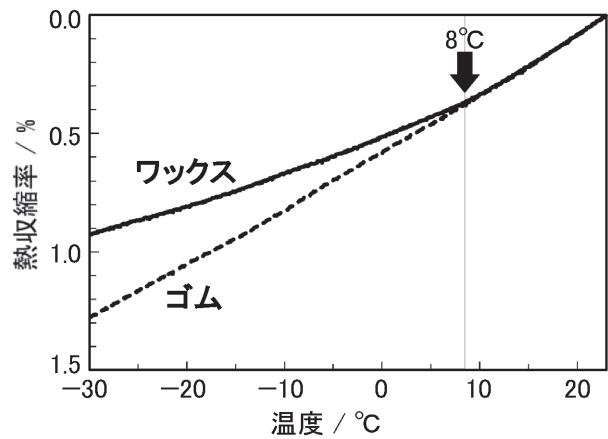


図10 熱機械分析（TMA）によるゴム及びワックスの熱収縮率測定結果

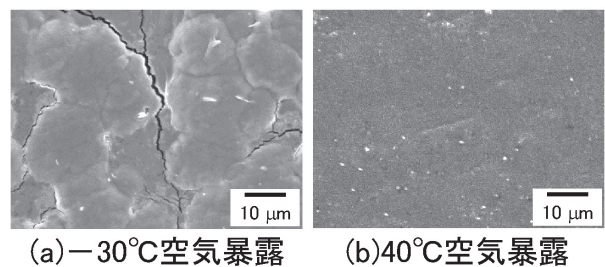


図11 ギュム表面に厚いワックス皮膜を形成後、-30℃又は40℃で空気暴露したゴム表面のワックス皮膜の電子顕微鏡（SEM）像

クス皮膜の間に生じた微小なひずみエネルギーが脆いワックス皮膜の強度を上回り、図11のようにワックス皮膜が損傷する。つまり、厚いワックス皮膜を形成したゴムは-30℃に晒されることでワックス皮膜が損傷し、損傷箇所からオゾンが侵入しゴム表面に接触したためにオゾンクラックが発生した。

ワックスとオゾン捕捉型老化防止剤のいずれも温度により性状やゴム表面へのブルーム挙動が変化し、ゴムの耐オゾン性に著しく影響を与える¹⁸⁾¹⁹⁾ことから、40℃の耐オゾン性試験のみでは低温下で生じるゴムのオゾン劣化を見逃すリスクがある。ゴム製品の予期せぬオゾン劣化トラブルを防止するためには、製品の実使用環境温度を考慮した温度で耐オゾン性試験を実施することが重要である。

4 おわりに

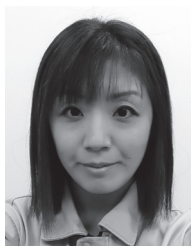
ゴムのオゾン劣化はオゾン濃度のみならず、温度や湿度などの環境因子、補強剤や加工助剤、オゾン劣化防止剤などの配合因子、引張ひずみなどゴムの使用条件が複雑に絡み合うことから、これらの因子がオゾン劣化挙動に与える影響を知り、その劣化メカニズムを解明することは、ゴムのオゾン劣化トラブルを防止し長寿命化を実現する上で重要である。しかし、清潔志向の高まりや環

境負荷軽減が重要性される社会的風潮のなかで、オゾンの利用範囲は今後ますます拡大すると予想されることから、今後も予期せぬオゾン劣化トラブルの発生は避けられないであろう。本稿がゴムのオゾン劣化分析を実施する際の参考になれば幸いである。

文 献

- 1) H. B. Singh, F. L. Ludwig, W. B. Johnson : *Atmos. Environ.*, **12**, 2185 (1978).
- 2) 土井妙子 : 天気, **40**, 827 (1993).
- 3) H. Akimoto : *JICA-RI Working paper*, No.137 (2017).
- 4) P. Pochanart, Z. Wang, H. Akimoto : *Asian J. Atmos. Environ.*, **9**, 48 (2015).
- 5) 岩村卓嗣, 長野克則, 野上俊宏, 松本紀友, 新谷英晴, 加藤美好, 横井睦己 : 空気調和・衛生工学会論文集, **37**, 1 (2012).
- 6) R. G. Newton : *Rubber Chem. Technol.*, **18**, 504 (1945).
- 7) H. Tucker : *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 269 (1959).
- 8) R. Criegee, R. Angew : *Chem. Int. Ed.*, **14**, 745 (1975).
- 9) 筏 英之 : “高分子化合物の劣化と安定性”, p. 11 (1987), (アイピーシー).
- 10) Y. Iwase, T. Shindo, H. Kondo, Y. Ohtake, S. Kawahara : *Polym. Degrad. Stab.*, **142**, 209 (2017).
- 11) J. Staehelin, J. Hoigne : *J. Environ. Sci. Tech.*, **16**, 676 (1982).
- 12) S. Miwa, T. Kikuchi, Y. Ohtake, K. Tanaka : *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1503 (2011).

- 13) 中山繁樹 : 関西オゾン技術研究会 技術ノート, No.1 (2012).
- 14) 岩瀬由佳, 進藤 徹, 近藤寛朗, 大武義人 : 日本ゴム協会 2018 年年次大会講演要旨集, p. 74 (2018).
- 15) ISO 1431-1, Rubber, vulcanized or thermoplastic - Resistance to ozone cracking - Part1: Static and dynamic strain testing (2022).
- 16) JIS K 6259-1, 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム—耐オゾン性の求め方—第 1 部 : 静的オゾン劣化試験及び動的オゾン劣化試験 (2015).
- 17) 岩瀬由佳, 進藤 徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元 : 日本ゴム協会誌, **89**, 317 (2016).
- 18) 岩瀬由佳, 進藤 徹, 近藤寛朗, 大武義人, 河原成元 : 日本ゴム協会誌, **90**, 463 (2017).
- 19) 岩瀬由佳, 進藤 徹, 近藤寛朗, 大武義人 : 日本ゴム協会誌, **92**, 3 (2019).



岩瀬 由佳 (Yuka IWASE)

一般財団法人化学物質評価研究機構高分子技術部 (〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地)。長岡技術科学大学大学院工学研究科材料工学専攻。博士 (工学)。「現在の研究テーマ」高分子材料の劣化解析, 劣化評価手法の開発。「趣味」ゴルフ, 演劇鑑賞。
E-mail : iwase-yuka@ceri.jp

原 稿 募 集

「技術紹介」の原稿を募集しています

対象 : 以下のような分析機器, 分析手法に関する紹介・解説記事

- 1) 分析機器の特徴や性能および機器開発に関わる技術, 2) 分析手法の特徴および手法開発に関わる技術, 3) 分析機器および分析手法の応用例, 4) 分析に必要な試薬や水および雰囲気などに関する情報・解説, 5) 前処理や試料の取扱い等に関する情報・解説・注意事項, 6) その他, 分析機器の性能を十分に引き出すために有用な情報など

報など

新規性 : 本記事の内容に関しては, 新規性は一切問いません。新規の装置や技術である必要はなく, 既存の装置や技術に関わるもので構いません。また, 社会的要求が高いテーマや関連技術については, データや知見の追加などにより繰り返し紹介していただいても構いません。

お問い合わせ先 :

日本分析化学会『ぶんせき』編集委員会

[E-mail : bunseki@jsac.or.jp]