

橋梁用ゴム支承に用いられるワックスの低温特性とオゾン劣化への影響

(一財) 化学物質評価研究機構 正会員 ○岩瀬 由佳・進藤 徹・近藤 寛朗・大武 義人
長岡技術科学大学 河原 成元

1. はじめに

ゴム製品はあらゆる現場で使用されているが非常に劣化しやすい材料であり、中でもオゾン劣化は近年の地球環境悪化と共に増加傾向にある。オゾンは極めて短時間でゴム表面にオゾン特有のクラックを発生させ、製品故障に繋がる致命的なダメージを与えることから、ゴム製品トラブルの防止にはオゾン暴露評価と対策が必要不可欠である。ゴムのオゾン劣化は典型的な表面化学反応であるため低温下における劣化速度は遅いにもかかわらず、寒冷地の橋梁に設置された天然ゴム支承において、冬季にのみオゾンクラックが発生する現象が報告されている²⁾。これは、老化防止剤としてゴムに配合されているワックスがゴム表面に析出(ブルーム)することで耐候性保護膜を形成するものの、製品表面に氷結等が作用して保護膜が欠落したことが原因と考えられている²⁾。しかし、氷結等が作用せず静的な現場で使用されるゴム製品においても、低温下でのみオゾンクラックが生じる現象が確認されており、耐候性保護膜の欠落は氷結の作用だけではないと予想された。そこで本研究ではワックスの低温特性に着目し、水分等の付着・氷結や解氷が生じない静的条件下におけるワックス配合加硫ゴムの低温オゾン劣化メカニズムについて検討した。

2. オゾン暴露処理によるワックス配合 NR 及び IR の劣化評価

ゴム種は天然ゴム (NR) 及び NR のモデルゴムとしてイソプレンゴム (IR)、老化防止剤はゴム支承に使用されている分子量 Mw910, Mn870, 凝固点 70℃ (いずれも本機構実測値) の混合ワックスを用い、表 1 の配合にて 8 インチロールで混練り後、160℃で NR10 分間、IR8 分間プレスし加硫ゴムシートを作製した。オゾン暴露処理前に、ゴム表面にワックスブルーム層を再現良く形成させるため、20%伸張したゴム試験片を 40℃の恒温槽内(オゾン濃度 0 ppm) で 72 時間加熱することでブルーム層の形成を促進させた(以下、ブルーム促進処理と呼ぶ)。オゾン暴露は 40℃又は-30℃、オゾン濃度 50 ppm, 伸張率 20%, 静的条件にて行い、外観はデジタルマイクロスコブを用い 20 倍で観察した。

図 1 にオゾン暴露した NR 及び IR の外観観察結果を示す。40℃オゾン暴露処理では NR, IR いずれもワックス配合量が増加するに従い耐オゾン性が向上したが、-30℃オゾン暴露処理では NR, IR いずれもワックス配合量が増加するほど大きなオゾンクラックが発生した。一般に、ワックス配合量が多いほどブルームによる耐候性保護膜を形成しやすく耐オゾン性は良好となるが、-30℃では定説と真逆の挙動が示された。耐候性保護膜として十分なワックスブルーム層が形成されているにもかかわらず、-30℃オゾン暴露処理によりオゾンクラックが発生したのは、試

表 1 配合表

配合薬品	試料	NR 0.5 phr	NR 4.0 phr	IR 0.5 phr	IR 4.0 phr
天然ゴム, NR		100	100	—	—
イソプレンゴム, IR		—	—	100	100
酸化亜鉛		5	5	5	5
ステアリン酸		2	2	2	2
カーボンブラック (IRB)		35	35	35	35
硫黄		2.25	2.25	2.25	2.25
加硫促進剤 (TBBS)		0.70	0.70	0.70	0.70
老化防止剤 (ワックス)		0.5	4.0	0.5	4.0

IRB: Industrial reference Black

TBBS: *N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide*

(単位: phr)

ゴム種	NR		IR	
オゾン暴露温度	-30℃	40℃	-30℃	40℃
ワックス 0.5 phr配合				
ワックス 4.0 phr配合				

図 1 ワックス配合 NR 及び IR のオゾン暴露試験

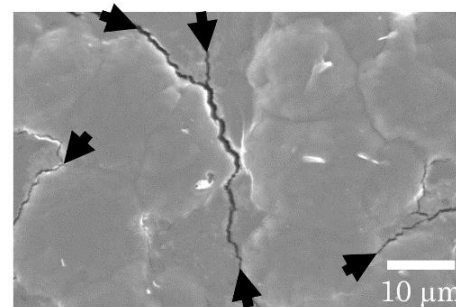


図 2 ワックスブルーム層形成後に-30℃で処理した IR 表面の SEM 像 (×1500)

キーワード 低温オゾン, ゴム支承, 天然ゴム, イソプレンゴム, ワックス, 熱収縮率

連絡先 〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野 1600 番地

(一財) 化学物質評価研究機構 高分子技術部 TEL: 0480-37-2601 FAX: 0480-37-2521

料が -30°C に暴露された際にワックスブルーム層が何らかの原因で損傷を受け、保護膜として十分に機能しなかったことによると考えられる。そこで、ワックスブルーム層を形成させたワックス 4.0 phr 配合 IR を -30°C 処理（オゾン濃度 0 pphm）したときの試料表面を走査電子顕微鏡（SEM, $\times 1500$ ）で観察した。その結果、ワックスブルーム層に多数の起伏やひび割れの発生が確認された（図 2）。

3. 低温下におけるワックスブルーム層の挙動

ワックスブルーム層を形成したゴムは低温下で収縮するが、ゴムとワックスの収縮率に差異が生じることにより低温で柔軟性を失ったワックスブルーム層に起伏やひび割れが生じたと予想した。そこで、低温下における IR とワックスの収縮率を測定するため、熱機械的分析装置（TMA）で温度 23°C から -30°C ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) の降温過程における厚さ方向の寸法変化を測定し、 23°C を基準としたときの収縮率と温度との関係を求めた（図 3）。 23°C から 8°C の範囲でゴムとワックスの収縮率は一致するが、 8°C より低温下ではゴムとワックスの収縮率に差異が生じ、その差は低温になるほど増大した。ゴム及びワックスの収縮率とオゾン劣化の関係を裏付けるため、 40°C ブルーム促進処理によりワックス 4.0 phr 配合 IR のゴム表面に厚いワックスブルーム層を形成させ、温度 4 水準にてオゾン暴露を実施した。その結果、ゴムとワックスの収縮率が一致する 10°C 及び 23°C ではオゾンクラックは認められず、一方でゴムとワックスの収縮率に差異が生じる 0°C 及び -15°C では大きなクラックの発生が認められた（図 4）。

低温下におけるワックスの柔軟性を確認するため、厚さ 3 mm のワックス短冊状試験片を -30 , 0 , 23 , 40°C の各温度に状態調節したのち 3 点曲げ試験を実施した。ワックスは低ひずみで大きな負荷がかかり破断に至った。これは、ワックスが低温になるほど分子運動性を失い固化状態に近づくことで柔軟性を失ったためと考えられる。次に、ワックスの厚さと柔軟性の関係を調べるため、厚さ 1 mm 又は 3 mm に調整したワックス短冊状試験片の 3 点曲げ試験を実施した。 -30 , 0 , 23 , 40°C の全温度で、ワックスは厚いほど低ひずみで大きな負荷がかかり破断に至った。これは、同じたわみ量を与えた場合ワックスが厚いほど曲げひずみが大きく、変形時の曲率半径が小さくなるため変形部分に応力集中が生じやすいことが原因であると考えられる。以上より予想される、低温下におけるゴムのオゾン劣化とワックスブルーム層の関係を図 5 に示す。

4. まとめ

- ・水分や変形等の外的要因が生じない静的条件下であっても“厚いワックスブルーム層を形成したゴムは低温下に暴露されることで収縮し、低温で固化状態に近い状態に変化、柔軟性を欠いたワックスブルーム層に起伏やひび割れが生じ、ワックス損傷部分よりオゾン侵入が生じオゾン劣化が進行する”ことを明らかにした。
- ・オゾン暴露試験は、製品の使用環境にかかわらず 40°C オゾン暴露試験にて実施されることがほとんどであるが、 40°C で耐オゾン性が得られても -30°C でオゾンクラックによる製品トラブルが発生する可能性がある。
- ・今後、JIS K 6411 : 2012 「道路橋免震用ゴム支承に用いる積層ゴム—試験方法」の -30°C オゾン暴露試験のように、製品の使用環境を考慮したオゾン暴露評価の実施と対策が必要と考えられる。

参考文献

- 1) 高野良孝:日本ゴム協会誌, Vol.40, No.4, pp.248-260 (1967)
- 2) 杉本ら:天然ゴム支承の低温耐候性に関する研究, 土木学会論文集 No.693, VI-53, pp.73-86 (2001)

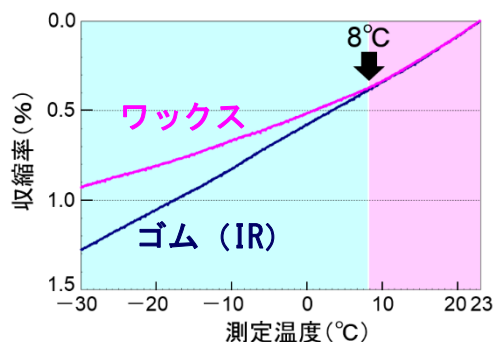


図 3 TMA によるゴム (IR) 及びワックスの収縮率測定

オゾン暴露温度	ゴムとワックスの収縮率に差異が生じる温度域		ゴムとワックスの収縮率が一致する温度域	
	-15°C	0°C	10°C	23°C
外観観察				
マイクロスコープ $\times 20$				

図 4 ゴム (IR) 及びワックスにおける収縮率の差とオゾンクラックの関係

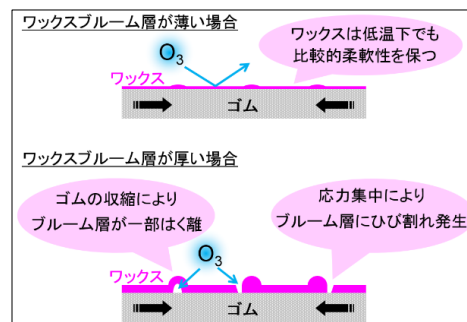


図 5 低温下におけるゴムのオゾン劣化とワックスブルーム層の関係