

NMR 法によるゴム複合系の劣化解析

高分子加工研究室 福森健三

Analysis of Deterioration of Rubber Composites by Using NMR Method

Kenzo Fukumori

架橋ゴムは、タイヤ、ホース、シール、防振ゴムなどの自動車部品に使用され、ゴムの特徴である大きな変形能力に代表される力学的性質を長期間維持すること（メンテナンスフリー）が重要な課題となっている。耐久性向上のための材料改良には、架橋ゴムの劣化解析が不可欠であり、しかも引張特性、疲労特性などの力学物性との関連づけが可能な解析手法の確立が必要とされる。

ゴム弾性論では、架橋ゴムの大きな変形能力と変形回復能力は、分子鎖の形態変化に伴うエントロピー変化に起因すると解釈される。分子論的には、エントロピーは分子の熱運動の自由さの尺度であり、架橋ゴムの力学的性質は、分子鎖の熱運動、すなわち分子運動性に直接支配される。

ここで紹介する核磁気共鳴（NMR）法では、主に高分子を構成する主要原子の一つである ^1H （プロトン）を観測核とし、隣接核間の双極子-双極子相互作用に基づく緩和現象を通じて、分子運動の相関時間 τ_c （ τ_c 値の増加は分子運動性の低下に対応する）と直接関連した各種緩和時間の測定を行う。架橋ゴムの劣化解析には、比較的低周波の分子鎖全体の運動に敏感なスピンスピン緩和時間 T_2 （ $\propto \tau_c^{-1}$ ）の測定が適している。架橋ゴムの劣化過程では、架橋密度 ν_e の変化が生じるゴム分子鎖と化学活性種との間での架橋反応（ ν_e の増加）あるいは分子鎖切断反応（ ν_e の減少）に伴うゴムの分子運動性の变化を T_2 値の変化としてとらえることができる。

実用上架橋ゴムは、ゴム単体で用いられることは少なく、各種配合物（充てん剤、可塑剤等）を含む複合系として用いられる。 T_2 測定では、プロトンをほとんど含まない充てん剤（カーボンブラック、ガラス繊維など）を配合した複合系について、ゴムそのものの分子運動性を直接評価できる。

Fig.1は、純ゴム系の加熱劣化試料の T_2 信号（黒丸）と解析結果（実線）を示す。劣化試料について、未劣化試料と同等な長い緩和（ T_{2L} ）成分と

新たに短い緩和（ T_{2S} ）成分が分離された。 T_{2S} 成分は、 T_{2L} 成分に比べて分子運動が拘束された領域（劣化により架橋密度が増加した成分）に対応する。Fig.2は、純ゴム系（P）と6種類のカーボン充てん系（C20～C60SRF, HAF：配合量；20～60重量部）の劣化試料について、引張試験における破壊伸長比（ $=1+\text{破断ひずみ}$ ）の保持率 λ_b^* （未劣化基準）と T_{2S} の成分量の関係を示す。各劣化試料について両者の関係はほぼ同一曲線で近似でき、良い相関を示している。すなわち、ゴム中の劣化成分（ T_{2S} ）の増加は、系全体の破壊伸長比の低下と密接に関連していることがいえる。

このように本手法では、分子運動と関連した緩和時間 T_2 の測定により、ゴム複合系の力学物性の変化を知ることができる。今後、ゴムの分子運動性および不均質性の評価（劣化成分の定量）に基づくゴム部品の劣化解析への応用が期待される。

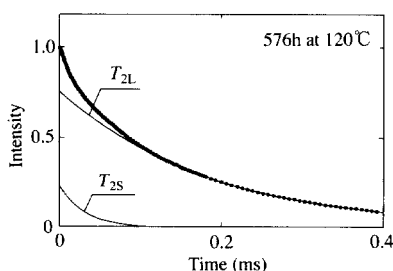


Fig.1
NMR signal for degraded unfilled rubber by heat aging, fitted by two exponentially decaying components.

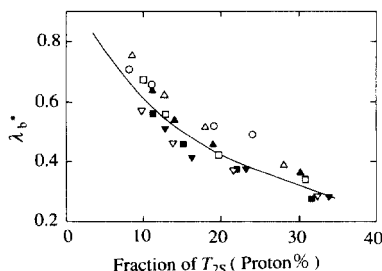


Fig.2
Relation between the retention of breaking stretch ratio λ_b^* and the proton fraction of T_{2S} .
○ P
△ C20SRF
□ C40SRF
◇ C60SRF
▲ C20HAF
■ C40HAF
▼ C60HAF