

ゴムの劣化と疲労の分類

外力の作用なし

劣化・老化

- ・酸素・オゾンによる酸化作用
- ・放射線（光,X線等）による化学作用
- ・熱（高温）による分子の切断

外力の作用あり

疲労

- ・疲労破壊
- ・塑性流動-----「へたり」
- ・材料自身のミクロ構造変化とそれに伴う物性変化

小さな外力が動的または静的に一定時間加えられることで材料の機能が徐々に低下する現象

互いに影響しあう



疲労を促進する要因



- ・応力集中
- ・劣化・老化による材質の変化
応力集中の原因となるもの
- ・ゴム材料中の潜在的欠陥
- ・異物と接する個所
- ・傷

摩耗

- ・アブレシブ摩耗：硬くて鋭い突起がゴム表面を引っかく
- ・凝着摩耗：滑らかな相手面との摩擦で生じる
- ・疲労摩耗：表面の疲労によって生じる
- ・ころ状摩耗粉生成による摩耗：例えば、消しゴム
- ・粘着摩耗：摩擦によって生じた低分子量のゴムによって摩擦面が覆われ、相手面との相互移着を生じ、低い摩耗率を示す
- ・パターン摩耗：ゴム表面にアブレーションパターンを生成しながら摩耗が進行する

13. ゴムの摩擦・摩耗

13.1 はじめに

ゴムが摩擦材料として使われた歴史は古い。コロンブスの第2次航海(1493~1496年)で欧州人が初めて天然ゴムを欧州に持ち帰った後、1774年にフランスの科学者らによってアマゾンのすぐれたゴムの木がヨーロッパに紹介された¹⁾。当時は鉛筆書きの字はパン切れで消していたが、1770年に酸素の発見者として知られるイギリスの科学者 Joseph Priestley はゴムで鉛筆の字を消すことができることを発見した¹⁾。それが当時 India rubber といって使用され、これが現在使用されている英語の rubber の語源となった^{2,3)}。今では種々の消しゴムが市販されているが、この消しゴムは、ころ状摩耗粉の発生と黒鉛の巻き込み、それらの排除のメカニズムを巧みに利用したものである。現在ではゴムは自動車用タイヤ、ベルト、ロール、シール、履物などの摩擦や摩耗を受ける部分に大量に使用されている。

このようなゴムの摩擦や摩耗は、自動車や機械の性能の確保と、安全性や経済性の問題と密接な関係をもっている。

摩擦が生じる所では必ず摩耗を伴うが、この現象は一般に複雑であり、多くの因子によって支配されているため、統一的な説明がつかない部分も多く見られる。しかし、最近ではトライボロジー(Tribology…摩擦, 摩耗, 潤滑の学問)⁴⁾がかなり進歩し、体系的理解が深まりつつある。

ゴムの摩擦係数は金属材料に比べて一般に高い。カーボンを充てんすることによって強度と弾性率を高め、これによって耐摩耗性を向上させている。しかも、金属材料に比べて熱伝導率が悪く、粘弾性的性質を示す。そのためわずかな温度変化によって機械的性質の著しい変化がみられる。また、金属に比べて老化がおこりやすい。これらの特徴はゴム自身が持っている宿命である。

従来からゴムの摩擦の解説は Conant と Liska⁵⁾、山田⁶⁾、Schallmach⁷⁾、Roberts⁸⁾、Barquins⁹⁾、内山と Barquins ら¹⁰⁾によって書かれている。またゴム

の摩耗の研究は古くから行われ、Grosch と Schallmach¹¹⁾、Reznikovskii¹²⁾、Southern と Thomas¹³⁾、Gent と Pulford ら¹⁴⁾、内山^{15,16)}らの一連の研究によって、かなり良く理解されるようになってきた。

ここでは摩擦と摩耗の原因と、それらを支配する諸因子の影響について述べる。

13.2 摩擦の原因と特性

13.2.1 接触面積

固体表面の接触は図14-1に示すように、山の頂上と頂上が接触するようなもので、真実接触面積はみかけの接触面積に比べて非常に小さい。しかし、ゴムでは金属材料同士の接触に比べ比較的相手面との接触面積は大きい。最初の低荷重の時は弾性接触であるが、それ以上の荷重では塑性流動し、塑性接触がおこる。塑性接触する時の平均圧力 p_m は、鋼では単純引張試験から実測した弾性限度 Y の約3倍であり、次式で表せる。

$$p_m = 3Y \quad (13-1)$$

このような塑性接触では、実際の種々の凹凸を持つ表面では見掛けの接触面積に比べて真実接触面積は小さく、荷重 W に比例し、次のように表せる¹⁷⁾。

$$A = \frac{W}{p_m} \quad (13-2)$$

次にゴムなどで主として起る弾性接触について考えてみる。いま、半径 R_1 と R_2 の2つの球が荷重 W で押しつけられたときには、接触面の半径 a は Hertz¹⁸⁾によれば次のように示される。

$$a^3 = \frac{3}{4} \pi (k_1 + k_2) \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} W \quad (13-3)$$

ここで、 k_1 と k_2 は各球の弾性に関係した定数であり、次の関係がある。

$$k_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1}, \quad k_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2}$$



図13-1 固体表面の接触

14. ゴムの疲労

14.1 疲労とは

「破断応力や破断ひずみよりはるかに小さい応力やひずみが動的又は静的に一定時間加えられることによって、その材料のある目的とする機能が徐々に低下する現象」を疲労と呼び、その機能があるレベル以下になるまでの期間(又は繰り返し数)を疲労寿命という。ゴムを含む高分子材料にこのような動的、静的荷重(又は変形)が加えられた時に起こる現象は主に3つに大別される。第一には、クラックの発生と成長を経て破断に至る疲労破壊である。摩擦もこの範ちゅうに入る。第二は塑性流動である。ゴムは代表的粘弾性材料であるが長期の荷重、変形下では塑性流動が起こる。いわゆる“へたり”と呼ばれ、永久クリープや応力緩和として現れる。第三の現象は材料自身のマイクロ構造変化とそれに伴う物性変化である。例えば、弾性率、異方性、 $\tan \delta$ などの非破壊特性が変化する。

このように疲労という言葉にはかなり広範囲の現象が含まれているが、金属やプラスチックの分野では破壊が最大の関心事となってきたため、特に、変動する荷重や変形下で起こる強度の低下を疲労(Fatigue)と呼び、疲労による破壊(疲労破壊)を寿命(Life)とするのが一般的である。そこで本稿も疲労破壊を重点的に解説する。疲労破壊におけるクラックの発生、成長から破断まで入念に追いかけることにしたい。なお、外力が作用しないでも起こる変化、例えば、酸素、オゾンなどの環境下で起こる物性や強度の低下は劣化と呼ばれ疲労とは区別されるものである。

14.2 ゴム材料の疲労破壊

14.2.1 疲労破壊のプロセス

ゴム材料をはじめとする高分子材料が変動又は非変動荷重を受けて破断に至る過程は次のように考えてよい。

- (1) ゴム材料が外力を受けると、分子鎖(C-C結合)は引張り方向に引き伸ばされ配列しようとする。

その際、分子鎖を構成する化学結合は水素結合やファンデルワールス結合などの物理結合よりはるかに強いため、まず分子鎖どうしのすべり、分離や再配列が起こる。

- (2) ところが系内に分子鎖の再配列を妨げる因子(例えば架橋点、からみ合い、結晶、充てん物)が存在すると、それらの近傍にある分子鎖は緊張状態になり最初に外力を担う働きをする。この緊張状態(応力)が分子鎖の化学結合力より大きくなると、局所的な分子鎖切断が起こる。
- (3) 1個の分子鎖が切断されると、その隣の分子鎖が代わりに応力を担うようになるため、分子鎖の切断はその周囲に伝播し集合してやがてマイクロポイドを形成する。
- (4) 系内に発生した無数のマイクロポイドのうち、臨界の大きさ C_0 (グリフィスクラック)に成長したものはマイクロクラックとなる。 C_0 の大きさに達しなかったマイクロポイドは破壊に関係ない存在としてそのまま系内に残るか消滅する。
- (5) ミクロクラックは非可逆的に成長を続け、そのうち最大の大きさのものがマクロクラックとなる。
- (6) マクロクラックは、巨視的にはその突端の最大主応力点を追いかけてながら引張り方向に直交して前進する。しかし微視的に見ると、マクロクラックはその突端部に形成される応力場内で成長したマイクロクラックと合体し、破断進行面に凹凸を形成しながら進む。そして、最終的な全体破断に到る。

もし一つの系中に大きな応力集中の原因となる異物、傷、構造欠陥などが存在すると、同じ外力を受けてもその付近の分子鎖はそれ以外の所にある分子鎖よりはるかに大きな緊張状態を強いられる結果、上記(1)~(6)の過程は予想以上に速く進行する。

14.2.2 ゴム材料中の潜在欠陥

クラックの発生と成長に最も大きな影響を及ぼす因子の一つは、材料中の潜在欠陥である。なぜなら、分子オーダーの不均一応力場に比べて、潜在欠

2.1.6 耐オゾン, 耐候性

ゴム製品を長年使用しているとか、長期間保存しておくとか、まず硬くなり、次いで、天然ゴム加硫物の場合には軟化が始まり、SBR加硫物ではそのまま硬化が進んでいくのが普通である。これが表2.1.6に示した保存老化とよばれる現象で、空気中の酸素による酸化がその要因である。酸化は一種の化学反応であるから、雰囲気温度が高くなれば酸化もそれだけ進む。また、この酸化はポリマー主鎖の切断(軟化)とポリマー主鎖間の架橋(硬化)を併行して起こすので、両反応の早さによって軟化劣化型のポリマーであったり硬化劣化型のポリマーであったりする。表からもわかるとおり、ゴムの劣化要因の大半は酸素であることがわかる。

表 2.1.6 ゴムの劣化の種類

劣化の機構	触媒	要因
保存老化	なし	酸化
金属害	金属	酸化
熱劣化	熱	酸化
光劣化	光	酸化
屈曲き裂	力学的破損	変形+酸化
外気によるき裂	オゾン	変形

ところで、家庭でよく使われているガス器具用のゴム管によく見られる現象にゴム表面のひび割れがある。口金部分のタテ方向のひび、曲げっぱなしになっていた部分の外側に発生したヨコ方向のひび、いずれもゴムを伸ばした方向と直角にき裂が発生し進行するというのが特徴である。このき裂の要因は空気中のオゾンによるもので、通常オゾンき裂とよばれている。ただし、かなり高濃度のオゾン雰囲気(大気中の数千倍)にさらされても、ゴムを変形させてい

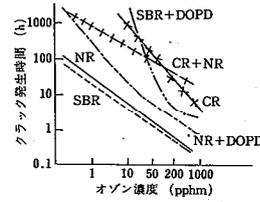


図 2.1.13 オゾン濃度とクラック発生時間(40℃, 20%伸長)[+DOPDはオゾン劣化防止を配合したもの]

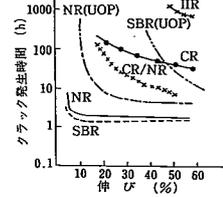


図 2.1.14 変形量(伸び)とクラック発生時間(20℃, 50ppm)

ない限りき裂は発生しない。

ゴムの耐オゾン性はゴムの分子構造によって左右され、NR, SBRのようなポリマー主鎖に不飽和構造をもつものは弱く、飽和構造をもつ EPDM, CSMなどは強い。耐オゾン性に劣る飽和ゴム(ジエン系ゴム)の場合には、一般にワックス、オゾン劣化防止剤を添加して実用配合とするのが普通である。また耐オゾン性はオゾン濃度、変形の大きさ、温度などの周囲の条件によって変わってくる。図2.1.13はオゾン濃度とクラック発生時間の関係を示したものであり、図2.1.14はクラック発生時間と変形(伸び)の大きさとの関係を示したものである。

オゾン劣化そのものは直接日光に関係はないが、大気中の酸素に日光中の紫外線が作用するとオゾンが発生するので、間接的には日光もオゾン劣化に影響を与えていることになる。屋外で使用されるゴム製品の場合、オゾンを含む大気と日光にさらされるばかりではなく、雨や風、ほこり、自動車の排気ガスといったもろもろの自然および人工の雰囲気にもさらされる。このような屋外暴露に耐える性質をもつばら耐候性とよんでいるが、その主役は先の耐オゾン性と耐光性であろう。

るオゾン(数pphm, 1pphm = $1 \times 10^{-8}l/l$)により酸化されて、極めて早い時間に微小なき裂(これを通称オゾンクラックという)を生ずる。き裂形状は応力方向に直角にカミソリで切り裂いたようなき裂(図 5.34)を生ずる。

このき裂はゴムにストレスをかけない限り現れない。ストレスのない場合でもゴムの表面は酸化されていることは赤外線吸収スペクトルで判明している。主鎖に二重結合のないゴム(EPDM, フッ素ゴム, シリコンゴムなど)はこのようなき裂現象を起こさない。オゾンは以上のような特異的な劣化の特性を示す。

ii オゾン劣化を支配する要因 オゾン濃度はクラック発生時間 t に対して

$$\log t = K - n \log C$$

C : オゾン濃度 (l/l), n, K はゴム, 伸長比によって決まる定数, オゾン濃度が高くなると発生は早い, 濃度に単純に比例はしない。

伸長率はクラックの発生時間と大きさに, 前にも述べたように支配的な因子として作用している。図 5.35 でクラック発生限界を臨界ひずみという。温度はあまり支配的でないが, 風速はオゾンとゴムの反応が表面反応であるため影響が大きく, 空気流れが速いとクラックの発生, 成長が早い。

iii 促進劣化試験 100 l 以上の容積の試験槽(内ばりはオゾンに腐蝕されないもの)内に石英水銀灯で作られたオゾンが送入され, 内容積の3/4量が1分間当たり排出され, 槽内の空気流が60 cm/sで, 温度は所定温度 $\pm 2^\circ\text{C}$ でコントロールされる装置を

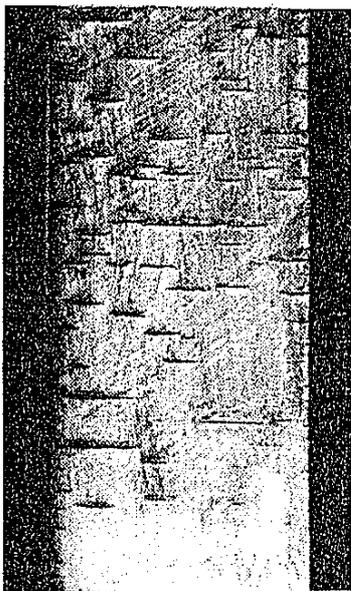


図 5.34 オゾンクラックの例

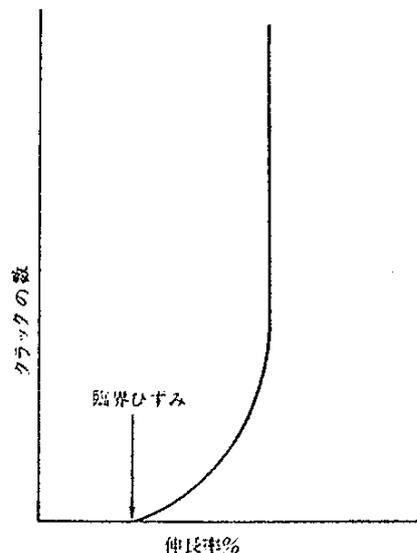


図 5.35 オゾンクラックと伸長率

第7章 充てん剤

7.1 はじめに

充てん剤は、ゴムに混合して、ゴムの補強、増量や特殊機能を付与するなどの目的で用いられる配合剤をいう。充てん剤の代表ともいえるカーボンブラックは、ゴムの弾性率および破断強度などの力学特性の向上に寄与しているのみならず導電性を付与するなど、ゴム材料は充てん剤抜きでは語れないくらいその役割は大きい。

一般的に充てん剤は、材質の違い、補強性の有無、発現機能から分類されている。材質による分類は、シリカ、クレー、炭酸カルシウムなどの無機充てん剤と樹脂、木粉、コルク粉などの有機充てん剤がある。補強性の有無による分類は、カーボンブラック、シリカなどの補強性充てん剤とクレー、タルク、炭酸カルシウムなどの非補強性充てん剤がある。

また物理的強度を向上させる目的で使用される配合剤を補強剤と呼び、補強性充てん剤のほかにハイスチレン樹脂等の補強性樹脂および補強性短繊維がある。

ここでは、補強性の高いカーボンブラック、シリカおよび短繊維の基本特性とゴム複合体物性およびそれらの補強機構を中心に述べる。

7.2 補強性充てん剤

補強性充てん剤と非補強性充てん剤の違いは、主に充てん剤粒子の大きさ(粒子の表面積)で説明できるが、そのほかにも粒子の形態や表面特性がゴムへの補強効果に大きな影響を与える。

SBR に各種充てん剤を配合したときの各体積比表面積と引張強さの関係を図7.1に示す。引張強さは、白色充てん剤の中だけで考えればほぼ比表面積に依存している。カーボンブラックが白色充てん剤より同じ比表面積で引張強さが大きいのは、ゴム分子との相互作用が強いためである。後述するように、シリカ等では補強性を向上させるため、カップリング剤を使用する場合が多い。

7.2.1 カーボンブラック

カーボンブラックは、ほぼ95%以上の無定形炭素質からなるナノスケールの

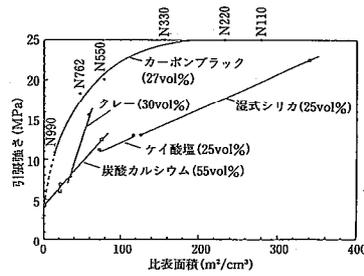


図7.1 各種充てん剤の容積比表面積と引張強さ(SBR 1500)

微粒子であり、木材や石炭を燃焼させたときに発生する「すす」(多量の灰分やタールを主成分とした溶剤抽出分を含み炭素成分が50%以下)とは異なる物質である。1910年、ゴムに対する著しい補強効果が発見されて以来、ゴム工業の発展を支える重要な材料となった。カーボンブラックの用途は、自動車タイヤをはじめとするゴム製品

の補強剤のほか、印刷インキ、塗料、プラスチック等の黒色顔料、電池の活物質に導電性を付与する充てん剤などにも使用されている。しかし、量的にみるとゴム工業での需要が圧倒的に多く、1996年の国内需要の約95%を占めており、更にこのうちの約75%が自動車タイヤ用に使用されている。

a. カーボンブラックの種類

カーボンブラックは、製造方法により表7.1のように分類される。現在は、ゴム用、カラー用カーボンブラックのほとんどがオイルファーネス法により生産されている。

品種名は、それを配合してできる最終製品の实用性能をベースに高耐摩耗性ファーネス(HAF: High Abrasion Furnace)、汎用ファーネス(GPF: General

表7.1 カーボンブラックの製造方法による分類

製造方法		主要な原料
熱分解	サーマル法	天然ガス
	アセチレン分解法	アセチレン
不完全燃焼法	コンタクト法(チャンネル法, ガスブラック法, ディスク法)	天然ガス・芳香族油
	ランプ・松煙法	鉱物油・植物油
	ガスファーネス法	天然ガス
	オイルファーネス法	芳香族炭化水素油

「新版 ゴム材料選択のポイント」(日本規格協会)

1.4.2 劣化防止剤

ゴム製品は使用中に次第に物性を失ってゆく。その要因として、酸素・オゾン・熱・日光・金属触媒・放射線などの雰囲気および機械的な疲れなどの外部要因と、ポリマーの種類・加硫系と加硫の度合い・加硫方法・充てん剤の種類と純度などの内部要因がある。劣化の進行を予防または緩やかにし、使用寿命を長くするために種々の薬品が用いられている。酸化反応によって発生するラジカルの捕捉、あるいはペルオキシドと反応するような化学的な作用をもっている薬品(その効果によって酸化防止剤・オゾン防止剤などという)と、ゴムの表面にブルームし、表面に保護皮膜を作るワックス類に分けることができる。

表 1.4.3 に劣化防止剤の例を示す。

表 1.4.3 劣化防止剤の例

組成による分類	代表例	特性							
		酸素	熱	屈曲	金属触媒	オゾン	汚染		
汚染性	ジフェニルアミン誘導体	オクテル化ジフェニルアミン [ODPA]	3~4	3	3~5	1	—	—	
	ナフチルアミン類	N-フェニル-1-ナフチルアミン [PAN]	4	4	4	2	—	—	
	ケトン-アミン縮合物	アセトン-アニリン	2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン(重合物) [TMDQ]	4	5	1	1	—	—
		アセトン-ジフェニルアミン	6-エトキシ-2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン [ETMDQ]						
		アセトンとジフェニルアミンの縮合物 [ADPAL;ADPAR]	4	5	3	1	—	—	
	アルデヒド-アミン縮合物	アルドールとナフチルアミン縮合物 [ANNP]							
	P-フェニレンジアミン誘導体	R,R'=フェニル	N,N'-ジフェニル-P-フェニレンジアミン [DPPD]	4	5	5	4	—	—
		R,R'=2-ナラチル	N,N'-ジナフチル-P-フェニレンジアミン [DNPD]	4	4	1	1	—	—
		R=2級アルキル	N-イソプロピル-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン [IPPD]	4	5	6	5	4	—
		R'=フェニル	N-(1,3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン						
R,R'=2級アルキル		N,N'-ジ(1,4ジメチルベンチル)-P-フェニレンジアミン	4	4	5	5	4	—	
非汚染性	モノフェノール類	2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール [DTBMP] スチレン化フェノール [SP]	4~1	4~1	4~3	1	—	6~5	
	ポリフェノール類	2,5-ジブチルヒドロキノロン [DBHQ]							
	ビスフェノール類	2,2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) [MBMTBP]	5~4	4	3	4	—	4~3	
		4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) [DBMTBP]	5~3	3	2	3	—	4~3	
チオビスフェノール類	4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール) [TBM TBP]	5~3	3	1	3	—	4~3		
その他	イミダゾール類	2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩							
	有機チオ酸塩類	亜りん酸トリ(ノニルフェノール) [TNPP]							
	ワックス類	パラフィン/マイクロクスタリンワックス							

注 1. []内は、SRIS 記号による。
 2. 物性評価 [Blow "Rubber Technology and Manufacture" (1971)]より、6: 優秀, 5: 非常によい, 4: よい, 3: 中程度, 2: 悪い, 1: かなり悪い。