

## ゴム製品の分析

仲山和海, 橋本知美

「ぶんせき Q & A」は、分析化学の周辺領域（関連する学協会など）で抱えている分析ニーズやトピックスを、その領域の研究者・技術者の方々と本学会会員とが共著で Q & A を通じて紹介する企画である。今回、一般社団法人日本ゴム協会分析研究分科会の活動やゴム（製品）分析及びその課題に焦点をあて、我々の身近な素材であるゴムとその製品について分析化学の立場から解説する。

### 1 はじめに

ゴムは高分子材料の一種であるが、「ゴム弾性」等の特異な性質を有し、産業・工業と密接にかかわり、我々の身近な生活にも存在する素材である。

#### ——ゴムにはどのような種類があるのか？

ゴム（天然ゴム）は、6世紀アステカ文明で利用されていた痕跡があり、西欧諸国にもたらされたのはコロンブスの2回目のアメリカ探検（1493-1496）によるといわれている。1839年チャールズ・グッドイヤーが加硫法を発明すると工業用として使われるようになり、1900年代に入って合成ゴムの開発・製造が進められ、現在では表1に示すような様々な種類が上市されている。

#### ——ゴムはどのような材料？

ゴムに求められる特性は弾性、硬さ、強度、耐摩耗性、耐永久変形（へたりにくさ）、低温特性、ガス透過・ガスバリア性、耐熱性、耐オゾン性、耐油性、疲労特性、難燃性、電気特性などが挙げられ、製品ごとに要求特性が多様である。ゴム製品は黒い弾性のある物体で製品ごとの特性の違いまで注目されることは少ないかも知れないが、各種原料ゴムと配合剤の選択と配合量の調製、架橋構造の調整によって、適切な特性になるように設計されている。

ゴムの最大の特長である大変形を与えても元に戻る性質、いわゆるゴム弾性はゴムポリマーを硫黄や過酸化剤などの架橋剤の作用により架橋することによって発現する。この架橋構造のためにゴム製品は溶剤に溶けないこ

とが、分析を行う上での制約点になる。ゴム用配合剤の物質数は500種を超え、最低3~5種の配合剤でもゴム弾性を有するものを作製できるが、実用的製品には10種類以上の配合剤が用いられている。

### 2 日本ゴム協会分析研究分科会

日本ゴム協会研究分科会活動の一環として分析研究分科会が1993年に発足し、1回/年の「シンポジウム」及び4回/年（内1回は分析施設などの見学会）の「分科会」を通して分析法や新規分析技術について学び、意見交流、技術交流を目指した共同調査を行うこともある。

「ゴム分析 Q & A 2019」<sup>2)</sup>は約20年のゴム技術シンポジウムで受け付けた質問事項と回答内容をまとめた Q & A 集で、過去に作成した2007年版、2012年版に続く最新版である。その内容は「I 分離分析、II 表面形態観察・表面解析、III 熱分析、IV 架橋解析、V 劣化解析、VI その他」の項目からなり、ゴム製品を実際に分析している技術者にとって、有益な分析情報（ノウハウ）を提供している。

ご興味がある方は是非日本ゴム協会（分析研究分科会）へご加入、お問い合わせいただきたい。

### 3 ゴム製品の分析

製品分析は、開発・製造段階の配合確認から市場での使用状況・変化（劣化）の把握のために行われる。

#### ——ゴム製品の分析とはどういうものか？

ゴム製品は、前述のとおり原料ゴムにフィラー（充填剤）、架橋剤、有機添加剤（老化防止剤等）を加え均一に練った後、熱と圧力をかけることで作られる。ゴム製品はゴム分子鎖が三次元的に架橋された加硫ゴムである。ゴム製品の成分は有機物・無機物と多種で、さらに原料とは違った性質を持つことから、その分析は様々な手法や組立てを考えなければならない。

#### 3・1 老化防止剤等の添加剤分析

ゴム製品（加硫ゴム）では、先に述べたゴムの種類を確かめることはもちろんだが、種々の性能を付与するた

表 1 各種ゴムの主な特徴と用途

ゴムの種類 (略号)		主な特徴	弱 点	主な用途	
汎用ゴム	ジエン系	天然ゴム (NR)	力学的強度	耐熱性 耐油性	タイヤ, ゴム製品一般
		合成天然ゴム (IR)	均一な品質		
		ブタジエンゴム (BR)	耐摩耗性		タイヤ, 履物, 引布
		スチレンブタジエンゴム (SBR)	性能のバランス 比較的安価		タイヤ, 工業用品
特殊ゴム	ジエン系	クロロプレンゴム (CR)	耐候性 耐酸・耐アルカリ性	貯蔵安定性 大きな弱点なし	電線被覆, 工業用品
		ニトリルゴム (NBR)	耐油性	極性溶媒に弱い	オイルシール, ホース ガスケットなど耐油製品
	非ジエン系	エチレンプロピレンゴム (EPM, EPDM)	耐候性, 耐オゾン性 耐酸・耐アルカリ性	耐油性	自動車用ゴム, 電線被覆
		ブチルゴム (IIR)	気体透過性小 耐酸・耐アルカリ性 耐溶剤性, 耐オゾン性	耐油性	タイヤのインナーチューブ 電線被覆
		アクリルゴム (ACM)	耐熱性, 耐油性 耐オゾン性	耐寒性 極性溶媒に弱い	自動車関連のシール・ ガスケット・パッキン
		多硫化ゴム (T)	耐油性, 耐候性 耐オゾン性	耐熱性 耐寒性	弾性シーリング材, 接着剤
		フッ素ゴム (FKM)	耐熱性, 耐油性 耐オゾン性, 耐酸性	高価, 耐寒性 耐アルカリ性	耐熱, 耐油, 耐薬品性を 必要とするパッキンなど
		シリコーンゴム (Q)	耐熱性, 耐寒性 耐オゾン性	強 度	耐熱, 耐寒性を必要とする 工業, 電気, 医療用品
		ウレタンゴム (U)	力学的強度 耐オゾン性	耐熱性 耐水性	自動車, 工業用部品
		クロロスルホン化ポリエチレン (CSM)	耐候性, 耐オゾン性 耐酸・耐アルカリ性		自動車用燃料ホース 電線用被覆ケーブル

(文献<sup>1)</sup>に一部追記)

め添加されている添加剤の分析が必要となる場合が多い。これらの分析は JIS 規格として定められているものも多々ある<sup>3)</sup>。図 1 に一般的な加硫ゴムの分析手順を示す<sup>4)</sup>。添加剤は通常、数 % 以下しか含まれないため、その分析には、溶媒抽出などによる前処理が必要とされる。

———図 1 に分解手順として溶媒抽出が記載されているが、抽出できない物質を分析する手ではあるのか？

ゴムの添加剤には溶媒抽出前処理で得られた抽出物をガスクロマトグラフィー (GC) や液体クロマトグラフィー (LC) で分析しても検出することが困難な物質もある。それは対象物質が溶剤に溶解しにくい、揮発性が低いなどの対象物質の性質によるものである。そのような場合は熱脱着装置を備えた GC/MS を用いると定性分析が可能になることがある。ゴムを抽出せずにそのまま熱脱着装置に入れて加熱すると、溶媒抽出されない物質でも熱分解し、熱分解物として GC に導入されるため定性分析が可能になる。もちろん検出されるのは熱分

解物であるため、検出された熱分解物の構造から熱分解前のゴム中に含まれる成分を推定する。ゴム配合剤の知識や経験も備える必要はあるが、非常に有用である。また、二次老化防止剤 MBZ (2-メルカプトベンズイミダゾールの亜鉛塩) も溶媒抽出しがたい物質であるが、化学的前処理を行い MBI (2-メルカプトベンズイミダゾール) にすることで溶剤抽出可能にし、LC で分析した例もある<sup>5)</sup>。

### 3・2 フィラーの種類や分散状態の解析

ゴムはカーボンブラック・シリカ・炭酸カルシウムといったフィラーを練りこんで架橋することで補強され、製品として十分な性能を発揮する。このフィラーの選択やゴム中の分散性はゴム性能に重要なファクターであり、フィラーの種類や分散状態の解析が必要とされる。

代表的なフィラーであるカーボンブラックには ASTM (米国材料試験協会) 規格で分類される種類があり、これらの判別には窒素雰囲気下でゴムを焼成・分解後回収し、TEM を用いて観察する。

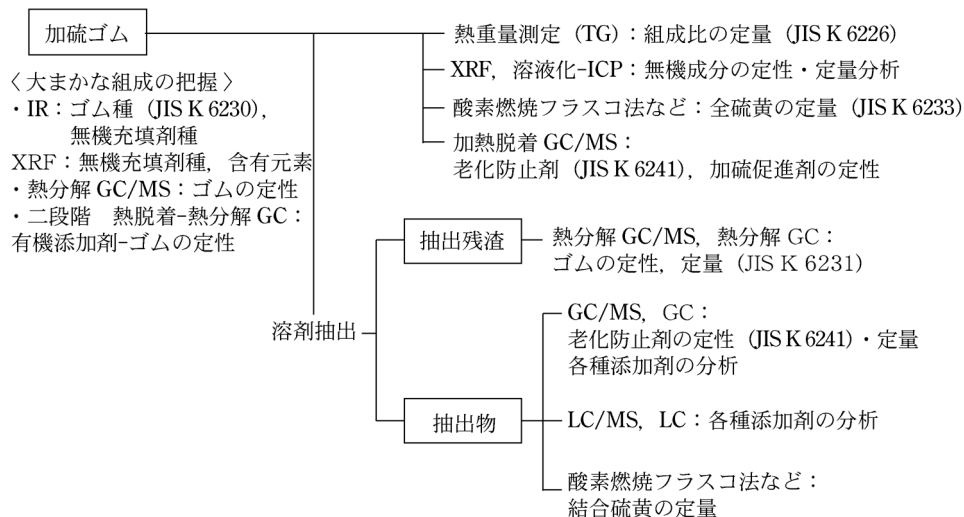


図1 一般的な加硫ゴムの分析手順<sup>4)</sup>

——ゴム中でのフィラーの分散状態を解析するため技術とは？

分散状態を評価する手法としては注目すべきスケールごとに分析方法が変わる。フィラーのマイクロメートルオーダーの大きな凝集塊は光学顕微鏡や CCD カメラを用いて観察可能で、カーボンブラックの分散性の評価法規格である ISO11345 にしたがって分散度を数値化して評価できる。ゴム切断面の観察画像を二値化し凝集塊の大きさと数から分散度を数値化する。マイクロメートルオーダーの分散状態の違いで機械的物性に大きく差が表れるため、ナノオーダーの分散状態ももちろん重要ではあるが、ゴム製造物の良し悪しの判定のために本評価法は広く用いられている。図2に分散度計でフィラー凝集塊の分散度を評価した例を示す。分散が悪いゴム試料は分散が良好なゴム試料と比較して、凝集塊の総数が多く、特に20 μm以上の凝集塊が相対的に多い。ナノオーダーのフィラーの分散状態は TEM で観察できる。サブミクロンレベルのフィラー凝集体の階層構造解析には、放射光を用いた X 線小角散乱 (SAXS) による解析が有効である。画像解析ではないが動的粘弾性測定を行い、ペイン効果<sup>6)</sup>を観測してフィラーの分散状態を評価することも可能である。ペイン効果は動的測定において微小ひずみ下では一定の高い動的弾性率を示すが、大きなひずみになるとフィラーなどの内部構造の破壊が生じ動的弾性率が低下する現象であり、動的弾性率の低下はフィラーの凝集構造を反映しているため分散状態を知る指標として用いられる。ペイン効果の説明図を図3に示す。

4 分析の実際と課題—ゴム分析 Q & A 2019—

大まかな組成 (ゴム種, 無機充填剤) は赤外分光 (IR) で把握できるが、架橋などの細かな構造や劣化などのわずかな変化を完全にとらえることは難しい。ゴム

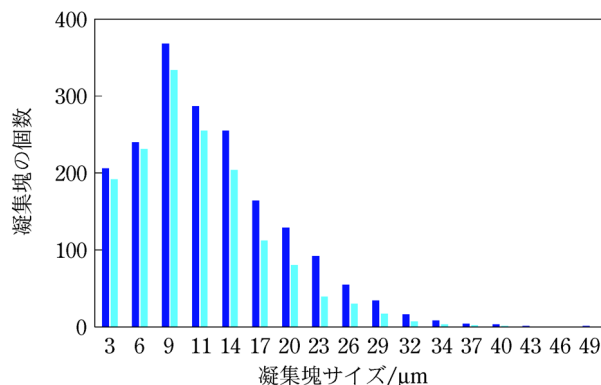


図2 分散度計による凝集塊評価例  
■; 分散悪い, ■; 分散良好

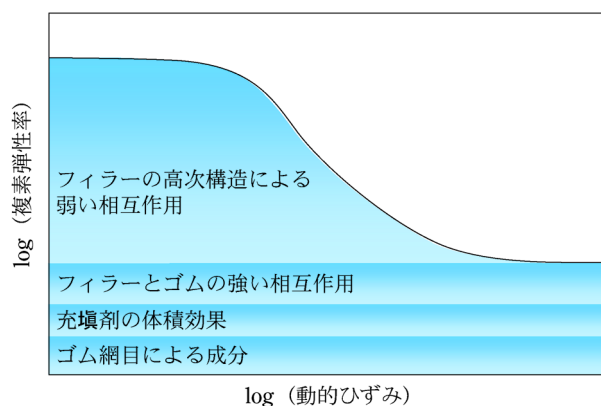


図3 フィラー充填ゴムのペイン効果の説明

状高分子のために開発された磁場勾配高速マジック角回転 (FG-FMAS) プローブを用いたゴム NMR 法で、架橋構造について詳細に分析している例はある<sup>7)</sup>。

日本ゴム協会分析研究分科会での質問やシンポジウムで配布された「ゴム分析 Q & A2019」の一部も含め、実際のゴム製品の分析例について以下に紹介する。

——ゴムを複数用いている複合体で加硫した場合、どのゴムに硫黄が結合しているのか、できれば定量までわかるだろうか？

将来、<sup>33</sup>S-NMR が有用となる可能性がある。全原子を測定対象とする次世代型 NMR システムの開発により、有機硫黄化合物を測定対象とする研究事例<sup>9)</sup>がある。可変型超伝導磁石によりジフェニルジスルフィドの<sup>33</sup>S-NMR 解析結果が得られている。また、量子化学計算の結果から、ゴム架橋構造など未知試料の S-S 結合に関する局所構造を定量的に解析できることがわかっていく。装置開発まで含めた今後の展開が期待される<sup>9)</sup>。

——劣化したゴムの外観を確認するときに、特にどのような点に着目して外観確認を行っていくのがよいか教えてほしい。

不具合品に生じている異常や変化を丁寧に観察する。その際に重要になるのが使用方法、使用環境、成形方法などを考えながら、不具合品に生じている特有の状態を探し出すことである。新品などの比較対照試料と比べながら観察すると特有の状態を発見しやすい。不具合は多様であるため簡単に述べることは不可能だが、例えば、不具合が破壊であった場合、破壊は一か所なのか、何か所も破壊しているのか、特定の場所から発生しているのか、破壊の形態を確認する。付与される応力も考慮して考察する必要はあるが一か所で破壊しているのであれば、過大な外力が作用していると考えられる。何か所も破壊しているのであれば、かなり劣化が進行し全体的に強度が低下していることが伺える。特定の場所で発生しているのであればその部分が形状的に応力集中を招く状態かどうか、使用時に別の物体と接触するなど外力を受けやすい使用状況かどうかなどを考える。外観観察により得られた情報から適した分析法、測定法を駆使して不具合原因を探索する。それ故に外観観察は不具合原因究明の入口の段階であるためただ眺めるものではなく、答えにたどり着くための情報を引き出す調査工程であり、診療に例えるとその後の精密検査や治療方針を左右する問診のようなものである。

——ゴムの破壊のメカニズムが知りたい。ゴムにき裂が発生して、その原因調査をゴムメーカーと調査機関の 2 社に依頼したら、破面解析のみの調査で結果が異なっていた。外観観察 (実体顕微鏡や電子顕微鏡観察) だけで原因を判断可能だろうか？

ゴム、プラスチック材料の破壊モードを表 2 に示す。ゴムに限らず材料の破壊においては外力の作用状況とそれに生じる分子の動きに注目して、脆性破壊、延性破壊、クリープ破壊、疲労破壊などに分類されるが、ゴムの場合は破面に破壊時の痕跡がほぼ残らないので、破面解析のみで金属材料のような破壊モードの判断は不

表 2 ゴム、プラスチック材料の破壊モード

破壊モード	破壊状況
脆性破壊	塑性変形をほとんど生じない弾性変形領域で伸びずに瞬時に破壊
延性破壊	弾性変形領域を超えて塑性変形を伴い破壊
クリープ破壊	外力下で伸びを伴い長時間で破壊
疲労破壊	静的強度より低い繰返し応力で破壊
環境応力亀裂, 溶剤亀裂	化学物質と応力の作用によりクラックが発生
オゾンクラック (加硫ゴム)	オゾンによって微小クラックが発生

可能である。特にゴムの場合は瞬間的に破壊する脆性的な破壊であってもゴム分子はある程度追従して変形しその後元に戻るため、脆性破壊、延性破壊の区別がない。ゴムだけではなくプラスチックでも破面解析は多少なりとも主観性に基づく官能的な解析になりがちであり、事前情報や人によって判断が変わることもあり、あいまいな側面があることは否定できない。そのため、破面解析にその他の分析的解析を併用して原因を調べていく必要がある。破面解析は前項で回答した不具合品の外観観察と同等の位置付けで、診療時の問診と同じく大変重要ではあるが、その後の精密検査を除いて原因を判断することは危険である。ちなみに、ゴムの破壊のプロセスは①分子鎖同士のすべり、分離、再配列、②再配列妨害因子 (架橋点、からみ合い、結晶、充填剤) 周辺の分子鎖が応力を担い切断、③切断された周辺の分子鎖が応力を担い、切断が伝播しマイクロポイド形成、④マイクロクラックに成長、⑤マクロクラックに成長、マクロクラックがマイクロクラックと合体しながら破壊する。このような流れで進むと説明されており、金属材料、セラミックスにおける応力集中の考え方はゴム材料においても共通で、ポイド、異物、傷、不均一分散は応力集中を招く要素になるため破面にこれらの痕跡があるかどうかを見逃してはいけない。

——ゴムの劣化分析について教えてほしい。

IR、X 線光電子分光 (XPS)、核磁気共鳴 (NMR)、電子線マイクロアナライザ (EPMA)、電子スピン共鳴 (ESR)、熱重量測定 (TG)、示差走査熱量測定 (DSC)、膨潤試験、動的粘弾性試験、硬さ試験などを行うことにより、劣化により変化している特性や、その元となる事象を把握できる。

劣化によりカルボニル基など特徴的な官能基が生成する場合は、IR や XPS により解析可能である。XPS では表面から深さ方向の分析もできる。TG ではポリマーの減量開始温度を、DSC では酸化開始温度を求めることにより劣化度合いを比較することができる。また酸化防止剤など老化防止剤の残存量を比較する方法や、ポリ

マーが溶剤に溶解する場合は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で分子量分布を比較することも可能である。

——ブルームが原因であるゴム長靴表面白化が続いており、再現ができず苦心している。

ブルーム物（配合剤が内部から表面へ移動し析出した物）の定性分析の流れの一例として、ブルーム物を直接分析する場合は、①乳鉢に溶剤（アセトン等）を少量入れる、②綿棒に乳鉢の溶剤を含ませてブルーム物質を拭き取り、乳鉢の中の溶剤に溶解させる、③この操作を繰り返すことで、なるべく多量のブルーム物質を抽出する、④溶剤を乾燥させて除くことで、乳鉢表面に拭き取ったブルーム物質が残存する、⑤KBr法でFT-IR測定を行う、といった方法で分析する。ブルーム物質を特定できれば、その配合量を調製することや、配合剤を見直すことで、再現や抑制ができる。

——ゴム製品は多数の原料・工程からなるため製品トラブルの原因も複数考えられることが多く、その解明のための分析手法も選択肢は多いが何を選ぶべきか迷う場面が多々ある。現状は経験に従っていくつかの分析手法を試してみることが多いが、人工知能（AI）やデータサイエンスの活用は今後このような状況を変え得るものだろうか。

AIについて最近よく耳にするが、分析手法を導き出すまでの活用、分析における「逆問題」「逆解析」について、いまだ答えを持ち合わせていない。分析手法ではないが、機器分析の実験条件の最適化は煩雑だが重要で、複数の実験条件を最適化する実験計画法はそのようなときに役立ち、さらに異なる機器分析の結果を計算機で比較することによる、二次元相関法の分野がある。（ただ、それらとは全く違ったアプローチからAIが分析手法の検討に活用されていくことが将来あるのかもしれない。）

——ゴムの架橋点や劣化で生じる官能基などは微量ですが、ゴム物性や劣化機構の理解のカギとなることがある。このような高分子の未知の部分構造を帰属するのにも幾つかの分析手法があるが、それぞれの長所や短所は。

FT-IR、NMR、XPSが代表的な手法として挙げられる。FT-IRでは劣化は表面から進行するためATR法を活用するが、三者の中では分析深さが劣化検出に向いており、最も劣化による官能基の変化を捉えやすい方法である。XPSは～10 nm付近の最表面の状態分析が可能で、表面から進行する劣化を捉えるための手法として優れてはいるが、表面の汚染物が存在しゴムの最表面を分析できないこともある。ゴムでは添加されている加硫促進剤や老化防止剤などの各種配合剤が表面に析出する

ブルーム現象が生じることも多く、XPSの結果の解釈と測定前処理には特に注意が必要である。NMRは有機化合物の分子構造を解析することができるため、大変有効な構造解析法だが、劣化構造が多様かつ少量であることと、劣化による分子運動性の低下によって劣化検出感度面ではFT-IRには及ばない印象がある。しかし、劣化機構の理解のカギになる有力な手法であるため、大きく劣化を進行させた試料を準備して測定するなど工夫が必要である。質問の回答から少し離れるが、どの分析方法においても共通することとして、ゴムには多種の配合剤が含まれており、配合剤を除くための前処理と含有成分の把握が、測定と解析、考察の上で重要となる。

ゴム製品は、各メーカーでのノウハウに職人性も垣間見える「古くて新しい」素材であり、化学的にすべてを解明することは非常に困難である。それ故、分析も職人（専門）性を発揮しつつ、さらに新たな技術により発展させ、継承していくことが重要であろう。

謝辞 本稿の執筆にあたり、ご協力いただいた協和界面科学星埜様、キヤノン加藤様はじめ日本ゴム協会分析研究分科会様及びジーエルサイエンス青山様、東芝ナノアナリシス櫻井様、大阪電気通信大学森田先生に感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) 原田美奈子：ぶんせき，**2011**，339.
- 2) 日本ゴム協会分析研究分科会：ゴム分析Q&A 2019 (2019).
- 3) 日本規格協会：JISハンドブック 28-1 ゴム・エラストマー I (2018).
- 4) 原田美奈子：日本ゴム協会誌，**88**，192 (2015).
- 5) 齊藤貴之，仲山和海，渡邊智子，大武義人：日本ゴム協会年次大会研究発表会講演要旨集，**C-3**，37 (2012).
- 6) Payne, A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **3**, 127 (1960).
- 7) 山本祥正，齊藤貴之，河原成元：ぶんせき，**2018**，215.
- 8) 山田和彦：低温工学，**51**，64 (2016).
- 9) 山田和彦：ぶんせき，**2019**，201.



仲山和海 (Kazumi NAKAYAMA)

一般財団法人化学物質評価研究機構東京事業所高分子技術部（〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地）。九州大学工学部応用物質化学科、長崎大学大学院生産科学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。《現在の研究テーマ》高分子材料の劣化と解析。

E-mail: nakayama-kazumi@ceri.jp



橋本知美 (Tomomi HASHIMOTO)

ニチアス株式会社研究開発本部（〒104-8555 東京都中央区八丁堀一丁目6番1号）。大阪大学理学部化学科。《趣味》庭仕事。

E-mail: Hashimoto-tm@nichias.co.jp