

氏名・(本籍)	たむらさぶろう 田村三郎
学位の種類	理学博士
学位記番号	理第 770 号
学位授与年月日	昭和 59 年 11 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 40 年 3 月 東京理科大学理学部卒業
学位論文題目	橋かけゴムの高温劣化に関する基礎的研究
論文審査委員	(主査) 教授 村上 謙吉 教授 篠野 昌弘 教授 池上 雄作

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 ゴム弾性論およびケモレオロジーとその意義
- 第 3 章 橋かけエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(EPDM)のケモレオロジー
- 第 4 章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(I)
主鎖のランダム切断
- 第 5 章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(II)
空気中の化学応力緩和に対する橋かけ遺造の影響
- 第 6 章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(III)
窒素中および種々の酸素濃度雰囲気下における応力緩和機構
- 第 7 章 高温領域における橋かけポリイソプレンの熱劣化
- 第 8 章 総 括

論 文 目 次

第 1 章 序 論

本研究は高分子化合物の分解劣化研究の基礎的な一分野である。それぞれの高分子が種々の環境下におかれたとき、その力学的な特性と共に化学的安定性を基礎的な立場から研究することが重要である。高分子物質の中、ゴムは主鎖分子間に“橋かけ”をして三次元の網目構造をつくり、特有の性質をもつ物質として使用されている。

近年、Tobolsky がゴム弾性論を基礎にしたケモレオロジー的研究を開始し、橋かけ高分子の劣化研究を分子レベルで初めて定量的に行った。しかしながら、(I)単一劣化の場合は、イオウ橋かけ天然ゴムの劣化が果して、橋かけ点切断によるか主鎖分子切断によるかは、Berry, Watson と Tobolsky の意見が対立し、長い間未解決のままであった。また(II)複合劣化の機構についてはまったく未開拓の状態であり、更に(III)高温(423k 以上)の劣化挙動も未解決の点が多かった。

本研究では、これらの諸点を研究解決し、ケモレオロジーを系統的に橋かけゴムの劣化解明に適用することに成功した。すなわち、(I)については第 5 章で述べ、(II)については第 3 章、第 5 章、(III)については第 6 章で述べる。また、第 4 章では主鎖のランダム切断の機構を検討した結果を述べる。そして、更に高温下(523k 以上)での熱劣化の機構を種々の機器分析を用いて研究した結果を第 7 章で述べる。

第 2 章 ゴム弾性論およびケモレオロジーとその意義

本研究の根幹をなすケモレオロジーの基礎となるゴム弾性論について概略を述べた。次いで Tobolsky により創始されたケモレオロジーの基礎理論を整理し、橋かけ高分子に対するケモレオロジーの定量的取扱いについて述べた。すなわち①主鎖切断数 $q_m(t)$ 、②橋かけ点切断数 $q_c(t)$ 、③橋かけ生成数 $C(t)$ と応力緩和との関係を示した。

第 3 章 橋かけエチレン-プロピレン-ジエン共動合体(EPDM)のケモレオロジー

ジエン系ゴムと比較して耐熱性のある主鎖構造をもつ EPDM の、いくつかの橋かけ構造の異なる試料について 382k における応力緩和を検討し、理論との比較から次の重要な結論を得た。橋かけ点が C-C 結合からなるジクミルペルオキシド(DCP)橋かけ EPDM の応力緩和は高分子鎖の流動によって起きる。すなわちこの系は主鎖も橋かけ点も安定で切断されない。

橋かけ点がモノスルフィドとジスルフィドからなるテトラメチルチウラムジスルフィド(TMTD)橋かけの応力緩和(相対応力 $f(t)/f(0)$ 対時間 t)は t に対する一つの指数項で表わされ、橋かけ点の酸化切断によって起きることを明らかにした。一方、促進イオウ橋かけ EPDM の応力緩和は三つの指数項の和で表わされる。これはポリスルフィド橋かけの交換反応とモノ-とジスルフィド橋かけ点の切断によって説明できる。

$$f(t)/f(0) = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) + C \exp(-k_3 t)$$

ポリスルフィドの交換反応に モノとジスルフィドの
 基づく応力緩和項 酸化切断による項

k_1, k_2, k_3 : 応力緩和速度定数, A, B, C : 定数

第4章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(I)

主鎖のランダム切断

代表的なジエン系ゴムである天然ゴム(NR)のDCP橋かけ物(橋かけ点:C-C結合)の網目構造と382kでの酸化切断反応について検討した。

三つの異なる網目密度測定法を用いた結果, ゴム弾性式より求まる初期網目密度 $n_M(o)$ は, 化学的橋かけによる網目密度 $n_c(o)$ とからみ合いによる有効網目密度 $n_e(o)$ の和で表わされた。 $n_e(o)$ は $n_M(o)$ の小さい領域を除くゴム弾性域で, ほぼ一定値を示す。 $n_e(o) \approx 0.7 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ であり, からみ合い点間分子量 $Me \approx 10000$ に相当し, 未橋かけNRの Me 値に匹敵する。

この橋かけゴムの化学応力緩和から求まる主鎖切断量 $q_m(t)$, 膨潤法と膨潤ゴム弾性から求まる $q_s(t)$ と $q_{sm}(t)$ および未橋かけゴムの主鎖切断量 $q_{mr}(t)$ は近似的に一致する。すなわち, C-C結合からなる橋かけ点の存在は, 少なくとも $n_M(o) \lesssim 2.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ において, 主鎖のランダム切断過程に大きな影響を与えない。

第5章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(II)

空気中の化学応力緩和に対する橋かけ構造の影響

次のa)~f)の橋かけ構造の異なる天然ゴム(NR)加硫物を作製し, 373k, 空気中の化学応力緩和を詳細に検討してその機構を明らかにした。

a) C-C結合からなる系, b) モノ-とジスルフィドからなる系, c) モノスルフィドからなる系, d) モノ-, ジ-およびポリスルフィドからなる系, e) a) と b) との混合系 f) a) と d) との混合系

結果を整理すると, 次のようになる。

- 1) すべての橋かけ系の酸化に伴う劣化は, 主として主鎖のランダム切断によって起きる。
- 2) d) と f) の応力緩和は近似的に二つの指数項の和で表わされる。初期段階の緩和は主としてポリスルフィドで交換反応に基づくもので, 雰囲気依存しない熱的反応である。後期の緩和は酸素の影響を強く受ける。この結果は d) と f) の系の応力緩和を i) ポリスルフィドからなる網目と ii) C-C結合, モノスルフィドとジスルフィド結合からなる網目に分けて考えることを可能にする。

本章の研究により, Tobolsky と Berry, Watson との間にあった, 橋かけ天然ゴムの酸化による網目の切断機構(化学応力緩和機構)に対する意見の相違について一つの結論を与えることができた。

第6章 橋かけ天然ゴムのケモレオロジー(III)

窒素中および種々の酸素濃度雰囲気下における化学応力緩和機構

第5章で作製した種々の橋かけNRの窒素中と種々の酸素濃度雰囲気下での化学応力緩和を検討し、網目切断の機構を明らかにした。

a)の橋かけ系の化学応力緩和は453k以上で起き、主鎖分子の熱的なランダム切断に基づく。その見かけの活性化エネルギー $E_a \approx 113 \text{ kJ mol}^{-1}$ であったが、通常のC-C結合の結合解離エネルギーと比べ非常に小さい。

b)とc)の橋かけ系の場合には、熱によって橋かけ点が直接切断される(従来、そう解釈されていた)のではなく、橋かけ点近傍の主鎖が切断される。橋かけ点近傍切断はアリル共鳴の他に、イオウの3d空軌道の寄与する安定化によって説明される。 $E_a \approx 75 \text{ kJ mol}^{-1}$ 又は 100 kJ mol^{-1} であった。

d)の橋かけ系のポリスルフィドの交換反応による応力緩和は主鎖構造にも依存しない。 $E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。これらの橋かけゴムの応力緩和速度は雰囲気中の酸素濃度に強く依存すると共に、網目の切断位置も変化してくる。すべての橋かけ系で、酸素が存在する場合には、主鎖分子のランダム切断が応力緩和の原因となる。

DCP橋かけNRの応力緩和速度の酸素濃度依存性は、次式で表わされる。

$$k_D = aV_0^b \quad (V_0 \geq 10^{-4})$$
$$\text{at } 393\text{k} : b \approx 0.75, a \approx 10^{-1}/\text{h}^{-1}$$
$$\text{at } 437\text{k} : b \approx 1 \quad (d \rightarrow 0), a \approx 10^2/\text{h}^{-1}$$

ここで、 k_D : 酸素存在下の応力緩和速度定数、 a および b : 定数、 V_0 : 雰囲気の酸素濃度、 d : 試料の厚さである。

第7章 高温領域における橋かけポリイソプレンの熱劣化

第3章～第6章で得た知見をもとにして、ケモレオロジーでは追求の難しい温度における、橋かけポリイソプレン(PI)の熱劣化機構をIR, $^1\text{H-NMR}$, GC, TGA, GPC等の機器分析を用いて研究した。523～603kでの橋かけPIの等温加熱によって、揮発性の低分子量物質と比較的分子量の高い液状物質(数平均分子量 $\bar{M}_n \approx 560$)が生成される。炉中の残留物の \bar{M}_n は約3500であり、橋かけの種類や劣化時間により大差はないが、その分子量分布は劣化時間と共に大きくなる。これは低分子量のフラグメントの生成と同時に、ラジカルの再結合や付加反応による高分子量フラグメントの生成による。液状生成物と残留物のマイクロ構造は、初めのポリマーが持つ構造と比べて大きな相違がある。主なマイクロ構造変化はシス/トランス異性化、1,4-構造から1,2-(又は3,4-)構造への変化、二重結合の減少、環化構造の生成であった。このような変化はイオウ橋かけPIにおいて顕著であり、チルラジカルが関与するものと解釈された。揮発性低分子量生成物はイソプレン、ジベンテンが主であり、他に3-メチルシクロヘキセン、トルエン、ベンゼン、いくつかのイソプレン二量体の混合物であった。以上の結果とケモレオロジー

による結果とを合わせて、橋かけポリイソプレンの熱劣化機構を明らかにした。

第8章 総 括

本研究で得た結果について総括した。

ここに得た橋かけゴムの劣化に関する基礎的な研究の結果は、ゴム材料の劣化防止機構や再生利用等の研究の発展に寄与することができると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本研究は高分子化合物の分解、劣化に関する研究の1分野である。近年、Tobolsky がゴム弾性論を基礎にしたケモレオロジー的研究を開始し、架橋高分子の劣化研究をはじめて分子レベルで、初めて定量的に行なった。しかしながら、次の3点が未解決の状態であった。

(1)単一劣化の場合、イオウ架橋天然ゴムの劣化が果して、架橋点切断によるのか、又は主鎖分子切断によるのか、Berry, Watson と Tobolsky の意見が対立したままであった。(2)複合劣化の機構についてはまったく未開拓の状態であり(3)高温下(423k 以上)の劣化挙動も未解決の点が多かった。

本研究ではこれら諸点を研究解決し、ケモレオロジーを系統的に架橋ゴムの劣化解明に適用することに成功した。

田村は既に開発されている村上, Tobolsky らによる Procedure X という手法を改良応用し、更に帰山, 小野, 村上らにより見出された新しい主鎖、架橋点切断判別法を利用、及び従来より使用されて来た膨潤測定法などを駆使して、(1)の研究論争点に終止符を打った。すなわち、空气中、高温(80~120°C 近辺)下においては、イオウ架橋天然ゴムの劣化は主鎖分子切断、交換反応が併起し、不活性ガス、真空中の高温下では架橋点近傍切断、交換反応の併起が行なわれる事実を確認した。更に田村はジエン系ゴムと比較して耐熱性のある主鎖構造をもつエチレン-プロピレン-ジエン共重合体(以後 EPDM ゴムと称す)の高温、劣化機構を研究し、この架橋点がC-C結合の場合はEPDMの応力緩和は高分子鎖の流動のみに生じ、テトラメチルチウラムジスルフィド(以後 TMTD と称す)架橋の場合のそれは交換反応イオウのみ、架橋の場合は交換反応と架橋点切断の複合劣化が生じている事実を確認した。更に、TMTD 架橋天然ゴムの場合は、その劣化機構が主鎖切断と架橋点切断の複合劣化である事を、彼の導出した理論式と実験結果が一致することから確認した。更に、活性ガス(酸素)と不活性ガス(窒素)の割合を変化せしめた混合ガス中の高温劣化機構を、イオウ架橋天然ゴムの場合検討し、以上各条件下での複合劣化を解明し、上記(2)の研究の発展を行なった。

最後に(3)の高温下(423k 以上)の劣化挙動に関しては、次のような研究を行なった。上述してきたケモレオロジー的手段では解析困難であった架橋天然ゴムの高温(ここでは523~603k)劣化機構を IR, ¹H-NMR, GC, TGA, GPC などの各種機器分析を使用し検討した。等温加熱によって揮発性低分子量物質と比較的分子量の高い液状物質($\bar{M}_n \approx 560$)が生成する。残留物の \bar{M}_n は約3500、架橋点の種類、劣化時間により大差ないが、その分子量分布は劣化時間と共に広がる。液状生成物と残留物のマイクロ構造は、初めのポリマーの構造とくらべて大きな相異がある。主なマイクロ構造変化はシス/トランス異性化、1, 4構造から1, 2(又は3, 4)構造への変化、二重結合の減少、環化構造の生成であった。揮発性低分子量生成物はイソプレン、ジペンテンが主であり、他に3-メチルシクロヘキセン、トルエン、ベンゼン、いくつかのイソプレン 2 量体の混合物であった。

以上，著者は自立して研究活動を行なうのに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており，よって田村三郎提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。