

ゴムの耐オゾン性評価方法の変更点 —2022 年以降の ISO 1431-1 及び JIS K 6259-1 改正を踏まえて—

発 表 者：岩瀬 由佳（高分子技術部門）

1. はじめに

加硫ゴムは大変形を付与しても破断せず、変形を解放すると元の形状に戻るユニークなゴム弾性（エントロピー弾性）を有することから、自動車や航空機用タイヤ、防振材、ベルト、ホース、パッキン、医療用手袋、カテーテルなど、産業用途で広く利用されている。一方、ゴムは熱、光、酸素、オゾンといった様々な環境劣化因子により劣化しやすい欠点を有している。中でもオゾンは、ジエン系ゴムのポリマー主鎖に存在する炭素－炭素二重結合（C=C 結合）に作用し、短時間でゴム表面にオゾンクラックと呼ばれる特有の亀裂を発生させ、製品性能の著しい低下や重大なトラブルを誘引する。

ゴム製品の耐オゾン性評価方法は、ISO（International Organization for Standardization：国際標準化機構）において ISO 1431-1 “Rubber, vulcanized or thermoplastic – Resistance to ozone cracking Part 1: Static and dynamic strain testing” で国際標準化されており、多くの製品規格に引用されている。具体的には、ゴムシートから打ち抜いた試験片に引張りずみを付与した状態でオゾン暴露を実施したのち、クラックの有無を目視で確認する。しかし、ゴムのオゾン劣化による事故や不具合は依然として発生している。

高分子技術部門では、実環境で生じるゴムのオゾン劣化メカニズムの解明及び、ゴムの耐オゾン性をより正しく評価する手法の開発に取り組むとともに、日本ゴム工業会及び ISO/TC45 国内委員会と連携して、評価手法の規格策定に取り組んでいる。その結果、CERI の研究成果を元に作られた新たな評価手法が、2022 年及び 2024 年に ISO 1431-1 で国際標準化された。本報告では、新たに追加された手法のうち 4 つの改正内容について紹介する。

2. 新たに国際標準化された評価法の概要及び試験結果

2.1 高湿度オゾン劣化試験

ゴムのオゾン劣化試験は、ISO 推奨の温度 40℃、湿度 65%未満の低湿度条件で実施されることがほとんどである。しかし我々は、湿度がゴムのオゾン劣化挙動に著しく影響を与える因子であることを見出し、高湿度オゾン劣化メカニズムを明らかにした¹⁾。こ

れを受け、ISO 国際会議においてオゾン暴露時の湿度条件の重要性が認められ、湿度 80～90%RH での高湿度オゾン劣化試験が新たに規定された。

図 1 は、温度 40℃、湿度 20%、50%、80%RH でそれぞれオゾン暴露したイソプレンゴム表面及び切断面のマイクロスコップ像並びに白色綿棒摩擦試験結果である。低湿度では大きな深いクラックが認められたが、湿度が高くなるにつれてクラックは小さく浅くなり、数は増加し、ゴム表面にはカーボンブラック由来の黒粉の析出が認められた。ゴム種によっては、高湿度であるほど大きく深いクラックが入ることもあるため、ゴム製品の使用環境を考慮した湿度条件の設定が重要である。

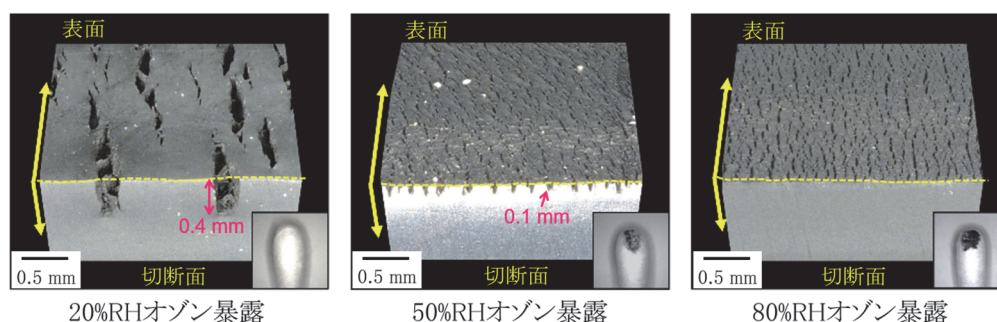


図 1 温度 40℃、湿度 20、50、80%RH でそれぞれ 48 時間オゾン暴露したイソプレンゴム表面及び切断面のマイクロスコップ像並びに白色綿棒摩擦試験結果

また、湿度は耐オゾン性の高い非ジエン系ゴムのオゾン劣化挙動にも大きな影響を与える。図 2 は、温度 40℃、湿度 20 または 80%RH でそれぞれ 168 時間オゾン暴露、並びに湿度 80%RH で 168 時間空気暴露したエチレンプロピレンゴム表面のマイクロスコップ像と、黒色綿棒摩擦試験結果である²⁾。非ジエン系ゴムはポリマー主鎖に C=C 結合が存在しないためオゾンクラックは発生しないが、高湿度でオゾン暴露したゴム表面には加硫促進剤由来物である白色粉状物質が多量に析出した。高湿度オゾンは食品工場や医療現場の消毒など、特に衛生面が要求される現場で広く利用されており、ゴム表面析出物の移行や脱落はトラブルの原因となる。そのため、オゾンクラックが発生しない非ジエン系ゴムであっても、高湿度下でのオゾン劣化挙動を把握することは重要である。

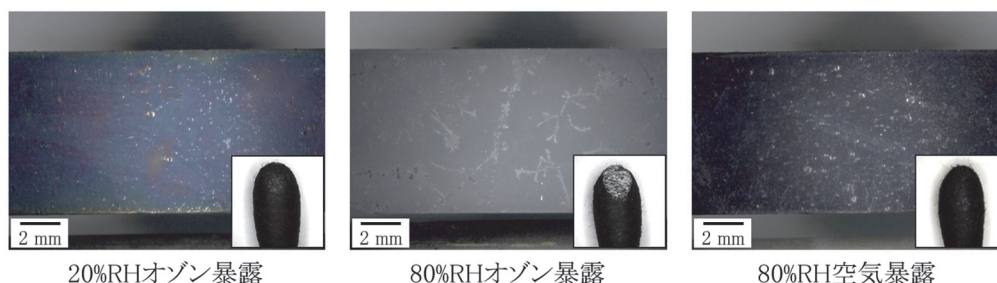


図 2 温度 40℃、湿度 20 または 80%RH でそれぞれ 168 時間オゾン暴露、並びに湿度 80%RH で 168 時間空気暴露したエチレンプロピレンゴム表面のマイクロスコップ像と、黒色綿棒摩擦試験結果

2.2 画像解析法によるオゾンクラックの定量評価

ゴムのオゾン劣化度は、試験片の目視観察によりクラックの数（A～C）とサイズ（1～5）でランク付けする官能評価により行われてきたが、評価者の経験と判断により判定結果にばらつきが生じやすいという欠点があった。そこで、オゾン劣化度を定量化する手法として画像解析法が規定された。本手法では、オゾン暴露後のゴム表面をマイクロSCOPEで撮影し、画像解析ソフトで二値化したのち、クラックエリアの割合を算出する。例えば図3に示すオゾン暴露後ゴムは、従来法ではB-4かC-4か判断が分かれるが、画像解析法を用いるとクラックエリア 5.4%と数値化可能である³⁾。

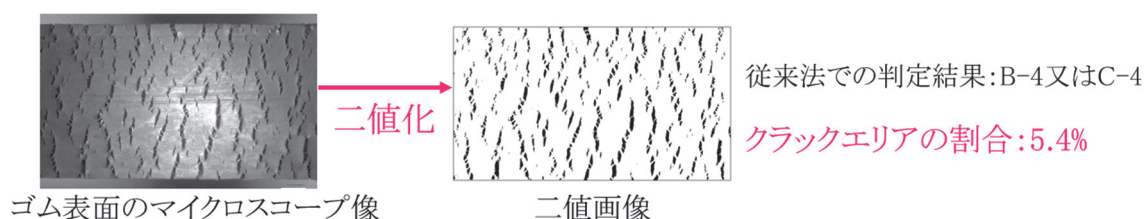


図3 オゾン暴露後ゴム表面のマイクロSCOPE像及び二値画像並びに画像解析結果

2.3 オゾン暴露前後の物性試験（引張試験）

ゴムの耐オゾン性評価ではクラックの有無が重要視されてきたが、自動車タイヤのように多少のクラックが発生しても使用を継続されるゴム製品は多く存在する。そこで、オゾン劣化後のゴムの機械的強度の変化を把握する手法として、物性試験が規定された。オゾン暴露後ゴムの引張試験を実施し、未処理ゴムと比較することで、ゴムの引張特性の低下を定量的に評価できる。

また、ゴムによってはオゾンクラックと機械的強度に相関が認められないことがある。図4は、温度 40℃、湿度 25、50、80%RH でそれぞれオゾン暴露したクロロプレンゴム表面のマイクロSCOPE像及び引張試験結果である。オゾンクラックの数やサイズは湿度 50%RH オゾン暴露時に最大であるが、引張特性は湿度 80%RH オゾン暴露時に最も低下した。この逆転現象は、クロロプレンゴムのオゾン劣化メカニズムが湿度条件により変化するためであることを我々は見出した⁴⁾。機械的強度が要求されるゴムは、オゾンクラックの観察に加えて引張試験の実施が有効である。

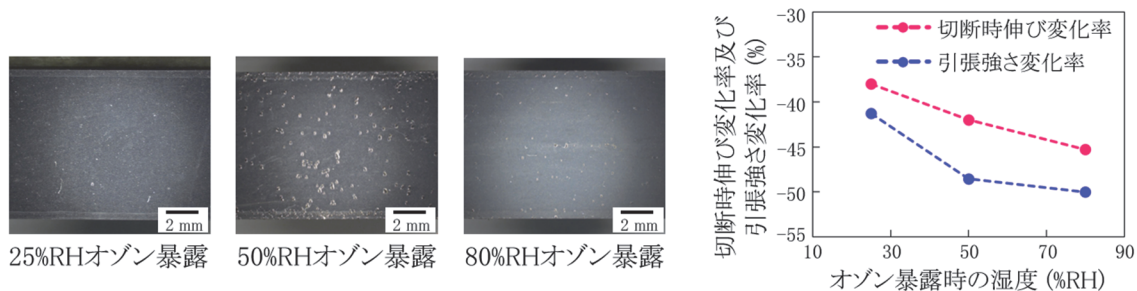


図4 温度 40℃、湿度 25、50、80%RH でそれぞれ 168 時間オゾン暴露したクロロプレンゴム表面のマイクロSCOPE像及び引張試験結果

2.4 試験片縁辺部の保護法

ゴムの耐オゾン性評価では多くの場合、ゴムシートから打ち抜いた試験片が用いられる。しかし、試験片の切断面には打ち抜き時に生じた微小な傷が多数存在し、切断面近傍のゴム表面ではオゾン劣化防止剤の析出物が剥がれ落ちるため、試験片の縁辺部は中央表面部と比較してオゾンクラックが発生しやすい。また、試験片縁辺部に発生したオゾンクラックには応力集中が生じやすいため、ひとたびクラックが発生すると速やかに試験片中央部に伝播し、実際の製品と著しく異なる劣化状態を引き起こす。このような試験片作製時の影響を除外するために、試験片の縁辺部に保護剤を塗布する手法が規定された。保護剤は、静的と動的のいずれの条件においても低モジュラスタイプのアクリルエマルションが有効であり、ISO 1431-1 においても推奨材料として承認された^{5,6)}。図 5 にワックス添加天然ゴムの例を示すが、保護剤塗布により縁辺部からのオゾンクラック発生を防止することができ、ゴムの耐オゾン性をより正しく評価可能となった。



図 5 保護剤を塗布する箇所及び保護剤塗布の有無によるクラック発生状態の違い

3. おわりに

ゴムのオゾン劣化はジエン系ゴムのクラックを主な指標として評価されてきたが、機械的強度の変化や非ジエン系ゴムの劣化挙動にも注目すべきである。オゾン暴露条件及び評価手法の見直しにより、ゴム製品の安全性のさらなる向上が期待される。

本報告で紹介した評価法は、2026 年 10 月頃に JIS (Japanese Industrial Standards: 日本産業規格) K 6259-1 “加硫ゴム及び熱可塑性ゴム-耐オゾン性の求め方-第 1 部: 静的オゾン劣化試験及び動的オゾン劣化試験” に反映される見込みである。高分子技術部門では規格試験にとどまらず、劣化メカニズムの解明、試験法の開発、事故原因の解析など、多岐にわたる課題に対応している。ゴムやプラスチックに関する技術的なご相談があれば、ぜひ高分子技術部門までお問合せいただきたい。

4. 参考文献

- 1) Iwase, Y. et al. Polym. Degrad. Stab. 2017, 142, 209-216.
- 2) 岩瀬由佳ほか. 日本ゴム協会誌. 2024, 97(7), 190-195.
- 3) 岩瀬由佳ほか. 日本ゴム協会 2023 年年次大会講演要旨集. 2023, 103.
- 4) 岩瀬由佳ほか. 日本ゴム協会 2024 年年次大会講演要旨集. 2024, 129.
- 5) 岩瀬由佳ほか. 日本ゴム協会第 31 回エラストマー討論会講演要旨集. 2020, 41.
- 6) 岩瀬由佳ほか. 日本ゴム協会 2021 年年次大会講演要旨集. 2021, 33.