

## 報 告

## 熱分解ガスクロマトグラフィーによる硫黄/チアゾール系促進剤加硫エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)の架橋構造および加硫過程解析

山田 隆 男 \*<sup>1</sup>

## Structural Characterization by Pyrolysis Gas Chromatography of Ethylene-Propylene-Diene Rubbers Cured with Sulfur/Tiazole Accelerator

Takao Yamada \*<sup>1</sup>

## 要 旨

水素炎イオン化検出器 (FID) および炎光光度検出器 (FPD) を備えた熱分解ガスクロマトグラフィーにより, 硫黄およびチアゾール系加硫促進剤で加硫したエチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴム(EPDM)の架橋構造および加硫過程の解析を試みた。その結果, EPDM架橋部の硫黄が熱分解の際, エチリデンノルボルネンのエチリデン残基と環化反応して生成したと推定される二つの硫黄化合物が検出され, 質量スペクトルにより分子式 $C_7H_6S$ で示される熱分解成分と同定された。この成分は加硫の進行とともに, ピーク強度が増大することが確認された。また, ポリマー分子のENBにペンダント的に化学結合した2-メルカプトベンゾチアゾール促進剤残基に特徴的な熱分解成分としてベンゾチアゾールも観測された。これらの結果に基づき, 加硫進行過程についても考察した。

## Abstract

EPDM cured with sulfur and some accelerators were characterized by Py-GC with both a flame ionization detector (FID) and a sulfur-selective flame photometric detector (FPD). For curing with sulfur and 2-mercaptobenzothiazole accelerator, two kinds of sulfur-containing products, such as  $C_7H_6S$  isomers and benzothiazole, are typically observed in the pyrogram. The former is supposed to be formed from sulfur bridges to ethylenenorbornene residue in the polymer chain through cyclization, while the latter is considered to be derived from the pendant accelerator residue. The vulcanization process for the EPDM rubber is discussed on the basis of the relationships between the peak intensities of the characteristic products and cure time.

\*<sup>1</sup> 材料技術部

## 1. はじめに

エチレン-プロピレン-ジエン共重合ゴムは硫黄加硫ができるようにジエン成分を第3成分として共重合させたものであり、耐候性、耐熱性に優れ、自動車部品などに広く使用されている。

加硫ゴムの分析法として、赤外吸収スペクトル法 (IR) はカーボンブラックによる強い光吸収が障害となり、溶液NMR法は加硫ゴムが溶媒に溶けないため測定困難である。また固体NMR法は検出感度面で課題を残している。一方熱分解ガスクロマトグラフィー (Py-GC) は前処理不要で、試料形態の制約を受けず、微細構造の高感度検出が可能のため加硫ゴムのキャラクタリゼーション手法として有効である。

Py-GCの手法は、その特徴を生かして加硫して不溶化したゴム試料のさまざまな構造解析に用いられてきた。初期のPy-GCによる加硫ゴムの解析は、主にポリマー組成や、同定に関する研究に限られていた<sup>1) 2)</sup>が、その後のシステムの高性能化に伴って、架橋構造などの化学構造の解析にも、その適用範囲が拡大されてきた。例えば、Jinら<sup>3)</sup>はポリイソプレンの加硫物をPy-GC/MSにより、またHäuslerら<sup>4)</sup>は放射線架橋したcis-1,4-ポリブタジエン加硫物をPy-GCにより測定し、両者とも架橋度に応じて特徴的に生成する炭化水素化合物のピーク強度比を調べ、架橋構造を論じている。また、著者らは、イオウ加硫したEPDMを高分離能のPy-GCで測定し、エチレン / プロピレン連鎖の解析やジエン成分の定量ができることを述べた。<sup>5) 6)</sup>

これらのPy-GCによる加硫ゴムの研究では、水素炎イオン化検出器 (FID) や質量分析計 (MS) を検出器に用いて熱分解生成物を検出しているが、硫黄架橋構造については、イオウを含む熱分解生成物が重要な情報を与えると考えられるので、硫黄化合物に対して選択的かつ高感度に応答する炎光光度検出器 (FPD) を用いることが有効である。Andersonら<sup>7)</sup>は、FPDを用いたPy-GCの手法を、天然ゴム加硫物の解析に適用し、硫黄を含む熱分解物の生成率は加硫促進剤の種類や架橋度によってかなり変化することを見出している。しかし、この研究では、用いた充填カラムの分離能が低く、またカラム温度も十分高温まで昇温していないため、解析に用いたのは比較的沸点の低い分解物に限られ、検出された含硫黄化合物をもとの架橋構造に結び付けて解析するには至っていなかった。

一方、FPDとともにキャピラリー分離カラムを備えた高分離能のPy-GCを用いれば、原料ゴムと硫黄との架橋構造を反映した、特徴的なチオフェン類を観測し、NR、BRおよびNBRなどのジエン系ゴムについて、硫黄によるゴムの加硫機構をかなりの程度まで解析できることが報告された<sup>8)</sup>。

そこで、本研究では、FIDおよびFPDを併用したPy-GCを用いて、硫黄および代表的な含硫黄加硫促進剤である2-メチルメルカプトベンゾチアゾール (MBT) により加硫したEPDMの架橋構造や、加硫の進行過程を考察した。

## 2. 実験

### 2-1. 配合および未加硫コンパウンドの作製

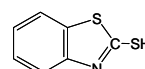
本実験に用いた2種類の加硫EPDM試料の配合内容および加硫条件を表-1に示す。EPDMポリマーには市販のJSR (株) のEP33 (エチレンノルボルネン: ENB含量8.1wt%, E/P/D比:2/1/0.1) を用いた。加硫促進剤2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT)、ステアリン酸および酸化亜鉛 (ZnO、亜鉛華3号) は市販品をそのまま用いた。ここでは、4インチロールを用いて予めEPDMポリマーを素練りしながら、硫黄および加硫促進剤を添加して混練し、ロール混練後、継続して薄通しを5回行い、分出して、未加硫ゴムコンパウンドとした。これらのコンパウンドを160°Cで所定時間プレス成形し、厚さ2mmの加硫ゴムシート試料を作製した。なお、加硫の進行過程を調べるために、試料No.1と同一の配合で、160°Cで2 minまたは6 minだけ加硫した試料も調整した。Py-GC測定に先立ち、アセトン-クロロホルム (30/70) 混合溶媒にてソックスレー抽出器を用いて80°Cで8時間抽出し、更に抽出後室温にて24時間真空乾燥した。

表-1 試料の配合表および加硫条件

Material	No.1	No.2
EPDM*	100	100
酸化亜鉛	3	3
ステアリン酸	1	1
硫黄	1.5	8
促進剤 MBT**	1.5	-
加硫温度 (°C)	160	160
加硫時間 (min)	20	60

\*E/P/D=20/10/1 mol

\*\* MBT



## 2-2. 熱分解ガスクロマトグラフの測定条件

熱分解装置には高周波誘導加熱型（日本分析工業製；JHP-3）を用い、ガスクロマトグラフ（島津製作所製；GC-15A）の試料注入部に直結して用いた。このGCは検出器として水素炎イオン化検出器（FID）と硫黄化合物を選択的に検出する炎光光度検出器（FPD）の両方を備えておりPyGCの操作条件を同一にしてカラムを必要な検出器にその都度接続して検出を行った。分離カラムには、架橋型ポリジメチルシロキサンを塗布した溶融シリカキャピラリーカラム（J&W社製；DB1:0.25mmi.d.x 60m ;1.0 μ m film thickness）を用いた。試料約300 μ gをキューリー一点590℃の強磁性体ホイルに包んで、ヘリウム気流中で3秒間高周波を照射して熱分解した。カラム温度は7℃/minの速度で40から300℃まで昇温し、パイログラム上の成分の同定は標準物質の保持時間との比較およびPy-GCに直結した質量分析計（島津製作所製；QP-5000）による質量スペクトルの測定により行なった。

## 3. 結果と考察

### 3-1. 硫黄/メルカプトベンゾチアゾール加硫EPDMの硫黄架橋構造に特徴的な熱分解成分の検出

図-1に硫黄とともに2-メルカプトベンゾチアゾール（MBT）を用いて、20分間加硫したEPDM試料のFIDおよびFPDにより検出したパイログラムを示す。試料から前もってソックスレー抽出により、加硫反応に寄与しなかった加硫剤および加硫促進剤を除去しているため、パイログラム上の分解物はEPDMの主鎖骨格あるいは架橋構造に由来するものであると考えられる。FIDにより検出したパイログラム上には、EPDMのエチレン-プロピレン連鎖の主構造を反映する一連の特徴的な炭化水素である2-メチルオレフィン、1-オレフィンおよびパラフィンなどや、ENB単位に由来する特徴的な分解成分（Dn：D1～D4）が観測された。またENB単位へ促進剤MBT残基がペンダント結合した構造からの分解物であるベンゾチアゾールも観測された。

一方、FPDによるパイログラム上にはベンゾチアゾールに加えてENBと硫黄との架橋構造を反映する二つの分解成分が保持時間23min付近に観測された。これらは、PyGC-MSにより、両者とも図-2に示す質量スペクトルが得られたこ

とから、図-1に構造を示した分子式C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>S（分子量=122）で示される二つの異性体、（I）2,4-シクロペンタ[2,3]チオフェンおよび（II）2,5-シクロペンタ[2,3]チオフェンであると推定された。これらの分解成分は、FIDで検出したパイログラム上にも微小なピークとして観測されているが、炭化水素の群ピークと重なっており、十分な分離はなされていない。

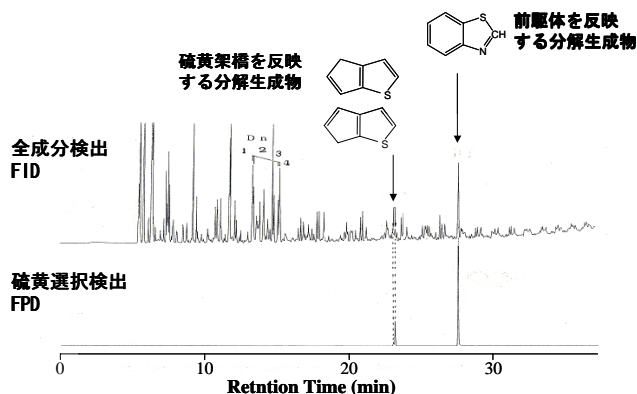


図-1 硫黄/チアゾール系促進剤加硫EPDMのFIDおよびFPD検出パイログラム

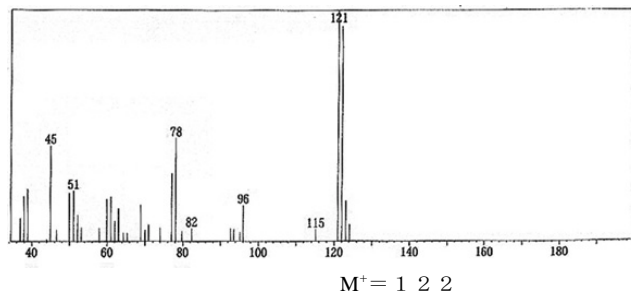


図-2 硫黄架橋構造を反映する熱分解成分のMSスペクトル

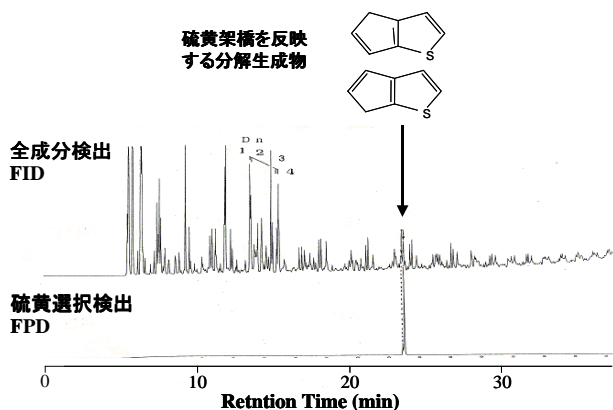


図-3 硫黄単独加硫EPDMのFIDおよびFPD検出パイログラム

次に、**図-3**に酸化亜鉛 (ZnO) 存在下硫黄単独で加硫したEPDMのFIDおよびFPDにより検出したパイログラムを示す。一般に、硫黄単独での加硫速度は遅いため、ここでは加硫時間を60minと長くするとともに、配合量を多くし、残留加硫剤を抽出処理したものを試料とした。FID検出器によるパイログラムでは、**図-1**と同様にエチレン-プロピレン骨格を反映する各種炭化水素類、およびENB単位に由来するD1~D5の成分とともに、炭化水素類に重なってC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Sの2本の異性体ピークが観測された。

一方、FPDのパイログラム上にはC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Sの2本のピークのみが観測された。しかしながら、いずれのパイログラム上にもベンゾチアゾールのピークは観測されなかった。この硫黄単独加硫の試料では、加硫促進剤を併用した試料No. 1よりも硫黄配合量が多く、加硫時間を長くしたため、両試料のパイログラム上で観測されるピーク強度を単純に比較することはできないが、この化合物はどちらの試料にも共通して観測されることから、硫黄架橋部分から生成した分解成分とみなすことができる。

**図-4**は、これらの特徴的な複素環状化合物が、加硫したEPDMのイオウ架橋構造から生成する過程を推定したものである。これまでに、エチリデンノルボルネンをイオウ加硫して二量化した化合物を、EPDMのイオウ架橋構造のモデルとして解析した結果、イオウ架橋はエチリデンノルボルネンの二重結合に対して二ヶ所のβ位の炭素上で形成していることが報告されている<sup>9) 10)</sup>。したがって、**図-4**に示すように、一般的にEPDMのイオウ架橋も、ジエン単位の二重結合に対してβ位に位置する炭素上で形成されていると考えることができ、EPDMポリマーラジカルの電子スピン共鳴測定を行った報告例からもそのことが示唆されている<sup>11)</sup>。イオウ加硫したEPDMの熱分解に際しては、この架橋点に最も近いS-S結合間で開裂が起こったのち、環化反応により形成される**図中**に示すような中間体を経て、この部分がENB単位の一部とともに分解脱離することによって5員環骨格からなる二つの含イオウ複素環化合物(C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>S)、(I) 2,4-シクロペンタ[2,3]チオフェンおよび(II) 2,5-シクロペンタ[2,3]チオフェンが生成すると推定することができる。また、イオウ加硫したEPDMの熱分解によるこれらの化合物の生成は、

**図中**に示したように、ジエン単位の二重結合のβ位炭素上でイオウ架橋が形成されているとする従来の仮説<sup>12)</sup>を裏付けていることにもなる。

3-2. 加硫の進行過程と加硫機構の解析

次に、イオウ加硫したEPDMをPy-GC測定し、FPDで検出したパイログラム上に観測される含イオウ化合物について、加硫に伴う当該ピーク強度の変化を追跡して、加硫の進行過程を調べてみた。ここでは、加硫促進剤にMBTを用いる試料1と同一の配合で、160℃での加硫時間を2、6および20分と変えて調製した試料について、未反応物を抽出除去した後、FPD検出によりPy-GCを測定した。その結果測定されたパイログラムを**図-5**に示す。2分間加硫したEPDMのパイログラム上で、すでにベンゾチアゾールのピークが明確に観測され、加硫のかなり初期の段階で、MBTとイオウとの反応により生成したポリスルフィド化合物が開裂して、ジエン成分とのペンダント結合を形成していると考えられる。さらに加硫が進むにつれ、イオウ架橋の形成を反映するC<sub>7</sub>H<sub>6</sub>Sの異性体ピーク強度が次第に大きくなっており、イオウ架橋が形成されていく過程をはっきり追跡することができる。

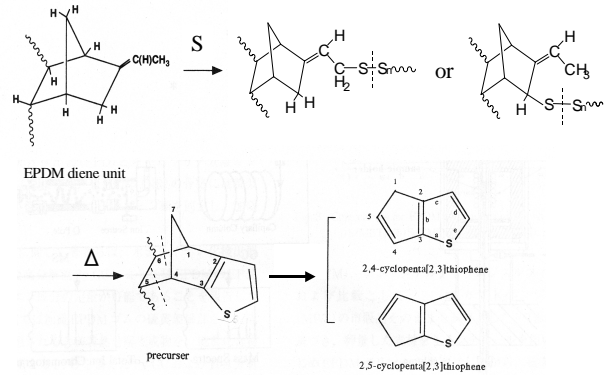


図-4 C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>S 複素環状化合物の生成過程

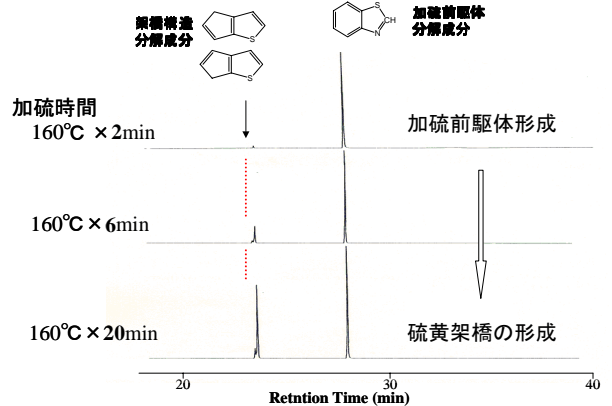
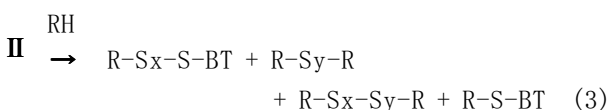
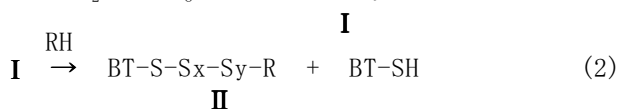
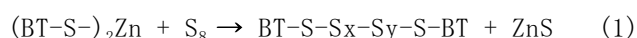
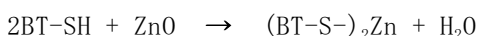


図-5 加硫時間によるパイログラム変化 (FPD)

そこでこれらの観測結果から、MBTを促進剤に用いるEPDMのイオウによる加硫反応を推定してみた。

一般的に、架橋剤としてイオウのみを用いてゴムを加硫すると長時間を要し、得られた加硫ゴムの物性も良くない場合が多いが、有機加硫促進剤と促進助剤としての酸化亜鉛（亜鉛華；ZnO）との併用によりこれらの欠点は著しく改良されることが知られている。イオウと有機加硫促進剤を用いた系による加硫機構には不明な点が多いと言われてきたが、有機加硫促進剤としてMBTを用いた天然ゴムの加硫促進については、従来から以下の機構が提唱されている<sup>10)</sup>。



ただし、BT：ベンゾチアゾール残基、BT-SH：メルカプトベンゾチアゾール、RH：ゴム分子である。

(2)式に示したBTがペンダント結合した加硫ゴムの前駆体（II）から、(3)式に示すように、順次ゴム分子の分子間架橋が形成される。このように提唱されているゴムの一般的な加硫機構と

今回Py-GCで測定して得られた結果をもとに、EPDM試料について推定される加硫反応過程を図-6に示した。

加硫操作の初期段階で、まず、促進剤MBTがZnOを触媒として、活性化されたイオウ分子S<sub>8</sub>と反応し、ポリスルフィド化合物（I）を形成する。この化合物はS-S結合で開裂した後、生成した含イオウラジカルが、EPDMのENB単位にあるオレフィン性二重結合のβ位に位置する炭素上で、水素引き抜きによって生成したポリマーラジカルと反応してペンダント結合を形成し、加硫ゴムの前駆体を形成する。次に、この前駆体のS-S結合がさらに開裂して二つの含イオウラジカルを生成し、一方は別のEPDM分子のENB単位と同様に反応し、イオウ架橋を形成する。もう一方はEPDM分子のENBとペンダント結合を形成しイオウを取り込んだ前駆体を再生する。もう一方はEPDM分子のENBとペンダント結合を形成しイオウを取り込んだ前駆体を再生する。これら一連の反応が繰り返される過程で、イオウ連鎖を徐々に短くしながら、イオウ架橋が形成されていくものと考えられる。また、この反応過程と、図-5示したように、パイログラム上にベンゾチアゾールのピークが常時かなりの強度で観測されていることを合わせて考慮すると、ENBにペンダント結合したMBT残基の量そのものは、加硫反応の進行過程を通じて、全体として顕著な増減はしていないと考えられる。

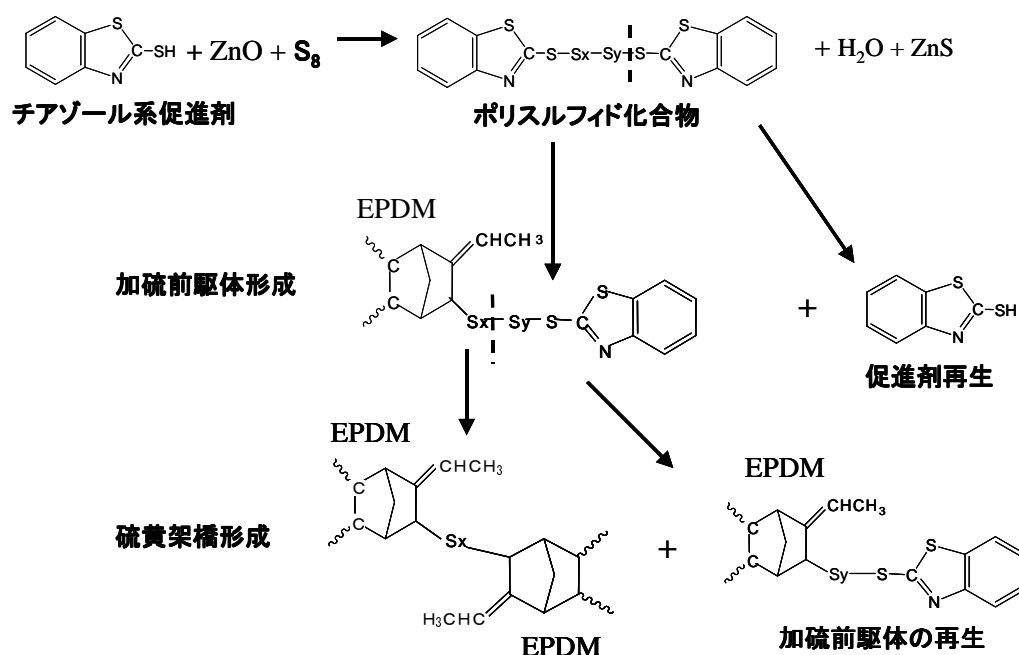


図-6 硫黄/チアゾール系促進剤加硫EPDMの加硫反応過程

#### 4. まとめ

以上のように、FPDを備えたPy-GCで検出された含硫黄成分は、EPDMの硫黄架橋構造またはその前駆体から熱分解により切り出されたものであり、そのピーク強度は架橋状態を反映する一つの指標となり、加硫過程を追跡することができた。FPDを用いるPy-GCは硫黄加硫したEPDMの架橋構造および加硫過程を解析する有力な手段となることができ、今後さらに幅広い分野への応用が期待される。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、御指導を頂いた愛知工業大学工学部の柘植 新教授、名古屋大学工学研究科の大谷 肇助教授に深甚な謝意を表します。また、適切な御指導と御協力を頂いた豊田工業大学の奥本忠興客員教授に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) J. B. Pausch, R. P. Lattimer, :*Rubber Chem. Technol.* : **56**, 1031 (1983)
- 2) 平柳滋敏,木村和代,佐藤峰雄,原田都弘 : 日本ゴム協会誌, **55**, 112 (1982)
- 3) X. Jin, H. Li : *J. Anal. Appl. Pyrol.* **3**, 49 (1981)
- 4) K. G. Häusler, E. S. Schröder, B. Huster : *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2**, 109 (1980)
- 5) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, S. Tsuge : *Rubber Chem. Technol.* **63**, 191 (1990)
- 6) T. Yamada, T. Okumoto, H. Ohtani, S. Tsuge : *Rubber Chem. Technol.* **64**, 708 (1991)
- 7) E. M. Anderson, I. Ericsson, L. Trojer : *J. Anal. Appl. Pyrol.* **27**, 2527 (1982)
- 8) H. Nakagawa, S. Tsuge, K. Murakam : *J. Anal. Appl. Pyrol.* **10**, 31 (1986)
- 9) J. H. M. van den Berg, et al. : *Rubber Chem. Technol.* **57**, 265 (1987)
- 10) E. F. J. Duynstee, *Kautsch. Gummi Kunst.* **40**, 205 (1987)
- 11) 三宅泰治,森内修二,増田嘉弘,山田文一 : 日本ゴム協会誌, **59**, 568 (1986)
- 12) Coran, A. Y. : *Rubber Chem. Technol.* **37**, 679 (1964)