

熱分解MSによるゴムの加硫反応の解析

山田隆男^{*1}, 渡辺健市^{*2}

Characterization of Vulcanization Reaction of Rubbers by Pyrolysis MS

Takao Yamada^{*1}, Kenichi Watanabe^{*2}

要 旨

質量分析計に直接接続した熱分解炉で加硫反応を再現し、反応の進行によって生成する物質を検出する熱分解MS法により加硫反応の解析を試みた。

はじめに、促進剤を配合したEPDM加硫ゴムを加熱し発生成分を確認した。また、熱分解MSにより、加硫反応で発生する促進剤成分を追跡し、その反応速度の違いを検出した。

次に、加硫促進剤の構造を変化させ、反応速度との関係を調べた。その中で促進剤のN-置換アルキル基が短いほど反応速度が大きいことが分かった。

さらに、発泡反応に対する加硫促進剤の作用を解析した。この結果、反応速度の大きい促進剤ほど発泡反応を促進することが明らかになった。

熱分解MS法によって、このように加硫反応を追跡し、また促進剤の働きについても解析することができた。

Abstract

The vulcanization process of EPDM rubbers cured with sulfur and accelerators were studied by Pyrolysis-mass spectrometry(Py-MS). At first, the products thermally desorbed from the rubber sample were confirmed by GC/MS. These products are considered to be derived from sulfur and accelerators.

The reaction products generated during the vulcanization in the pyrolyzer were then on-line detected by the mass spectrometer. The vulcanization process is discussed on the basis of the relationships between the peak intensities of characteristic products and cure time.

*1 Takao Yamada 材料技術部 材料分析室

*2 Kenichi Watanabe 材料技術部 材料分析室

1. はじめに

ゴムは、図-1に示したようにスルフィド結合によって3次元に架橋したポリマーであり、架橋反応（加硫）には、硫黄と加硫促進剤が併用して用いられる。

加硫後のゴム分析については、配合組成、架橋形態解析、網目差濃度など系統的な分析法^{1), 2), 3)}が確立されているが、加硫反応の進行状態は、キュラストメーターによる加硫トルク(図-2)や、加硫後の物性値などによって現象論的に議論されているにすぎない。また、ゴムの実用配合では加硫制御のため複数の加硫促進剤が配合され、加硫反応は複雑で個々の加硫促進剤の働きは明らかになっていない。

そこで著者らは、熱分解質量分析法である熱分解MS法を用いて、個々の加硫促進剤の反応性把握を試みた。この方法を用いることにより、加硫促進剤の構造と反応速度、加硫温度と反応速度の関係や発泡反応に対する加硫促進剤の作用等についての考察が初めて可能となった。そして理想的な加硫曲線を得る配合設計および加

硫条件設定に貢献することができた。熱分解MS法とは、従来の熱分解ガスクロマトグラフ質量分析計(Py-GC/MS)の加熱炉と質量分析計(MS)を直接結合する手法である。正確に温度制御された加熱炉の中で加硫反応を再現し、反応の進行によって加硫促進剤から生成する物質をMSで選択的かつ高感度に検出し、加硫反応を追跡することができる。

2. 実験

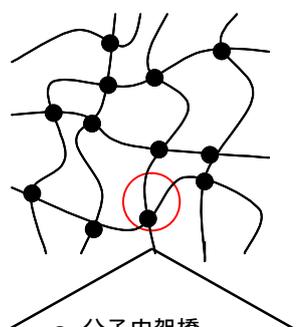
2-1. 試料

1) EPDM未加硫ゴム

硫黄と4種類の加硫促進剤(ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛:PZ, ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛:BZ, メルカプトベンゾチアゾール:M, ジチオモルホリン:R)を配合したEPDM未加硫ゴムのモデル試料を作成した。

2) 加硫促進剤単品

個々の促進剤の反応性を把握するために、表-2に示した7種の加硫促進剤単品を炭酸カル



- a 分子内架橋
- b モノスルフィド結合
- c ジスルフィド結合
- d ポリスルフィド結合
- e ペンダント促進剤残基

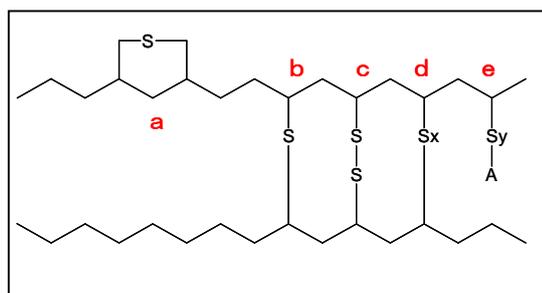


図-1 ゴムの架橋モデル図とスルフィド結合

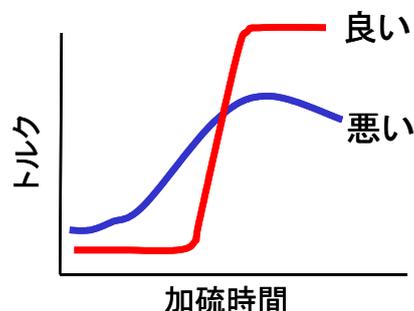


図-2 キュラスト曲線 (イメージ図)

表-1 加硫促進剤と発泡剤の種類

添加剤	種別	化合物名
加硫促進剤	ジチオカルバミン酸系	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛 (PZ)
	ジチオカルバミン酸系	ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (EZ)
		ジブチルジチオカルバミン酸亜鉛 (BZ)
	チウラム系	n-エチル-n-フェニルジチオカルバミン酸亜鉛 (PX)
		テトラメチルチウラムジスルフィド (TT)
テトラエチルチウラムジスルフィド (TET)		
発泡剤	p, p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド (OBSH)	テトラブチルチウラムジスルフィド (TBT)

シウムで1:10 molに希釈したものを測定した。

3) 発泡剤と加硫促進剤混合物

発泡反応に対する加硫促進剤の作用を調べるため、表-2の7種の加硫促進剤と発泡剤(P,P'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド：OBSH)を混合し、炭酸カルシウムで1:1:10 molに希釈したものを測定した。

2-2. 方法

2-2-1. 装置構成と連続モニタリング

図-3に熱分解MS装置図を示す。加熱炉には縦型熱分解炉(Py2020iD)を用い、ガスクロマトグラフ質量分析計(GCMS-QP2010)の試料注入部に接続した。加熱炉と質量分析計(MS)を金属キャピラリーカラム(0.25mmi.d.x 2m)で

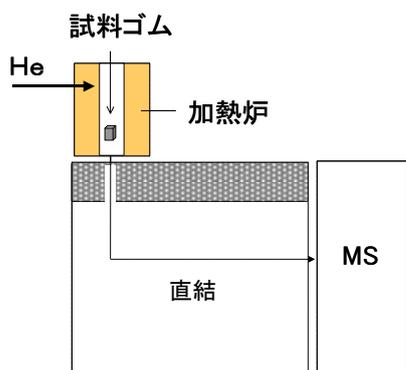


図-3 熱分解MS装置構成図

直接結合して成分検出を行っている。

このような方法により、加熱炉で生成した成分のMSスペクトルを連続的に測定することができる(図-4)。そのスペクトルから加硫反応の指標成分を選択的に検出し、マスクロマトグラムによりその生成量を追跡することが可能である。

2-2-2. 熱分解MSによる加硫反応の追跡

1) 熱脱着GC/MSによる発生成分の把握

EPDM未加硫ゴム試料0.5mgをヘリウム気流中で300℃に加熱し、揮発成分を揮発生成させた。カラム温度を10℃/minの速度で50℃から300℃まで昇温し成分を分離した。クロマトグラム上の成分の同定はGC/MSによる質量スペクトルの測定により行なった。

2) 加硫反応の追跡

EPDM未加硫ゴムモデル試料5mgを所定温度(140℃,150℃,160℃,180℃)に設定した熱分解炉に投入し、発生したガス状成分をMSで検出した。検出成分の中で、各加硫促進剤から生成する特徴的なフラグメントイオンを選択し、その発生量の経時変化を追跡した。

2-2-3. 加硫促進剤単体の分解速度比較

促進剤の希釈試料5mgを熱分解炉中で50℃～250℃まで毎分10℃で昇温し、発生したガス状成

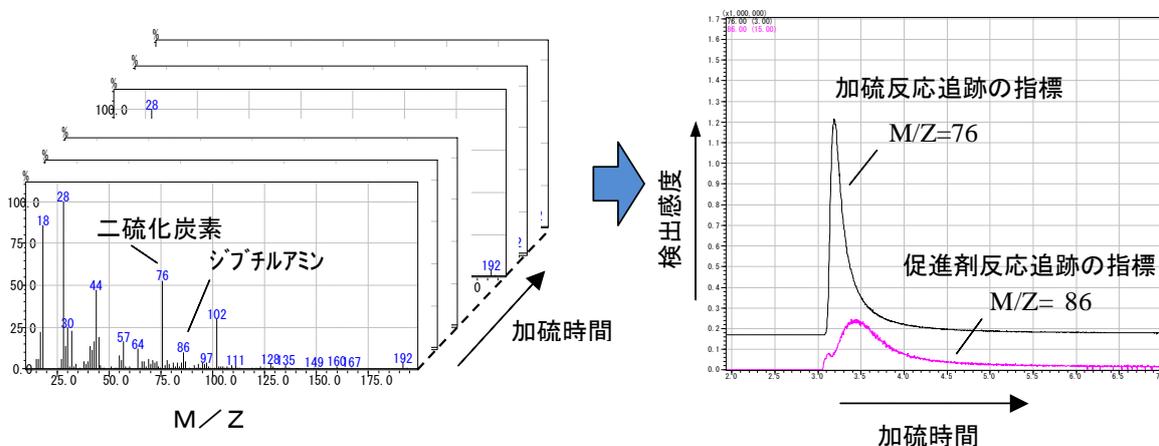


図-4 GC/MSによる連続モニタリング

分をMSで検出した。各促進剤から生成するアミンについて、その量の経時変化を追跡した。

2-2-4. 発泡剤分解速度への加硫促進剤の影響

発泡剤と促進剤の混合希釈試料5mgを熱分解炉中で50℃～250℃まで毎分10℃で昇温し、発生したガス状成分をMSで検出した。発泡反応により発生する窒素 (M/Z=28) について、その量の経時変化を追跡した。

3. 結果と考察

3-1. 加硫反応の追跡

3-1-1. 熱脱着GC/MSによる発生成分の把握

EPDM未加硫ゴムを300℃に加熱し、GC/MSにより図-5のクロマトグラムを得た。発生成分は、

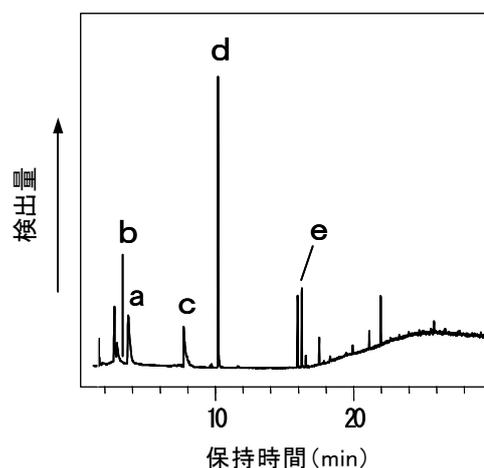


図-5 熱脱着GC/MSによる発生成分の確認

a : 二硫化炭素と加硫促進剤の構造を反映した3種類のアミン化合物, b : ジメチルアミン, c : モルホリン, d : ジブチルアミンとe : ベンゾチアゾールであることを確認した。

3-1-2. 加硫反応の追跡

図-6にEPDM未加硫モデル試料におけるa: 二硫化炭素 (M/Z=76), b: ジメチルアミン (M/Z=44), c: モルホリン (M/Z=57), d: ジブチルアミン (M/Z=86), e: ベンゾチアゾール (M/Z=135) の熱脱着曲線 (マスクロマトグラム) を示す。

Scheelが提案したチウラムの加硫機構⁴⁾から、二硫化炭素は、図-7のようにジチオカルバミ

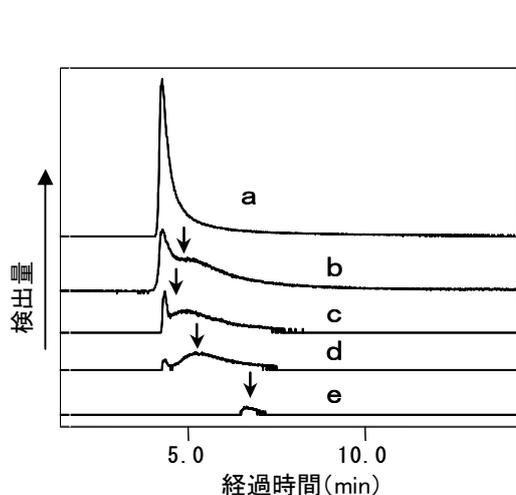
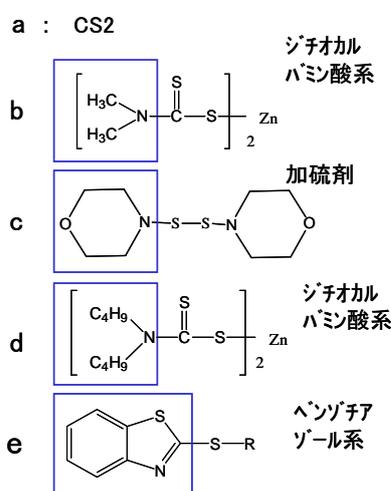


図-6 熱脱着曲線による加硫反応追跡

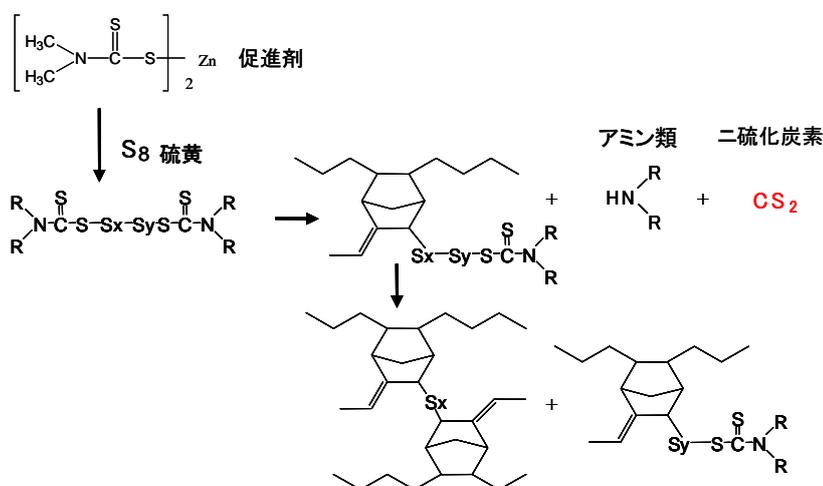


図-7 加硫反応における二硫化炭素の生成

ン酸系促進剤の分解により生成し、加硫反応の進行を捉えているものと考えられる。またアミン化合物は個々の加硫促進剤の分解反応を捉えているものと考えられ、反応速度は、 $b > c > d > e$ の順であった。

ここで、アミン化合物のピークが2つに分かれており、2段階でアミンが生成しているのが観測された。これはゴム中の加硫促進剤がポリマーに溶解しない状態で存在しているため、ポリマーに溶解した促進剤成分が先に反応し、粒子状に凝集した促進剤成分が遅れて反応していることが推測される。

キュラストメーターによる加硫トルクのモニターなどにおいて、このような知見は得られず、加硫反応過程の詳細説明に寄与できるものと考ええる。

3-2. 加硫促進剤の構造と反応速度

図-6において、ジチオカルバミン酸系同士(bとd)の比較ではN-置換アルキル基が短いほど反応速度が大きいことが考えられる。そこでアルキル基の異なるジチオカルバミン酸系促進剤単品について、分解ピーク温度を比較した。得られたクロマトグラム例を図-8に、クロマ

トグラム上の分解反応ピーク温度と促進剤構造における窒素に結合した炭素数との関係を図-9に示す。図-9よりN-置換アルキル基が短いほど反応速度が大きいことが分った。

また、チウラム系においても同様にN-置換アルキル基が短いほど反応速度が大きいことが明らかになった。

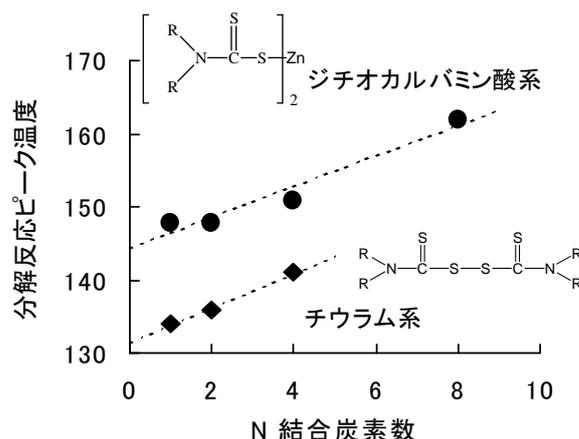
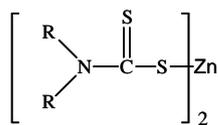


図-9 N結合炭素数と分解温度の関係

カルバミン酸系
促進剤



R:メチル -CH₃
エチル -CH₂CH₃
ブチル -CH₂CH₂CH₂CH₃

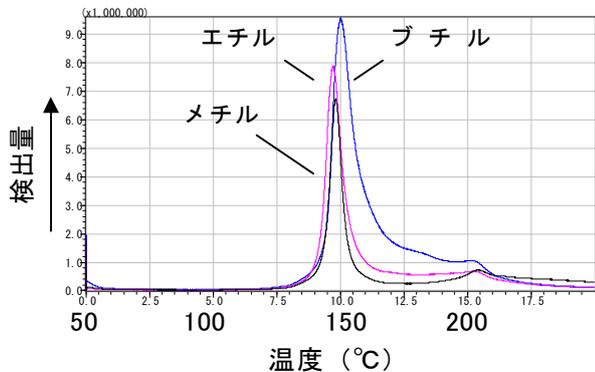
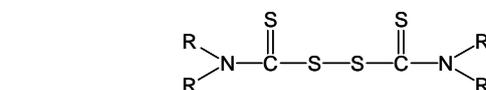


図-8 熱分解MS法によるカルバミン酸系促進剤のクロマトグラム



チウラム系
促進剤

R:メチル -CH₃
エチル -CH₂CH₃
ブチル -CH₂CH₂CH₂CH₃

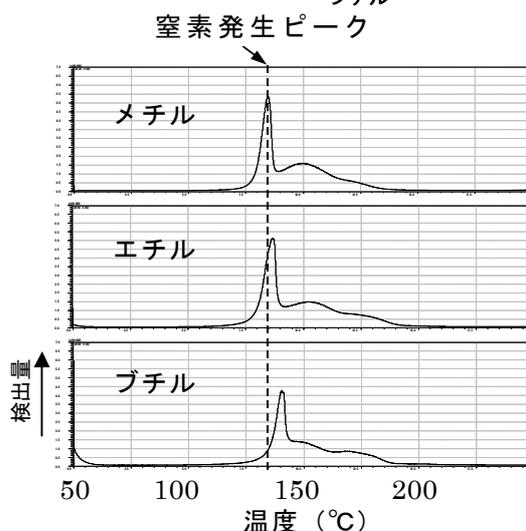


図-10 促進剤混合発泡剤の窒素のマスクロマトグラム

3-3. 発泡反応への促進剤の作用

チウム系促進剤を混合したOBSHの発泡反応の窒素(M/Z=28)のマスキロマトグラム例を図-10に示す。

さらに、クロマトグラム上の窒素発生ピーク温度と促進剤の構造で窒素に結合した炭素数との関係を図-11に示す。

促進剤のN-置換アルキル基が短いほど発泡剤の反応速度が大きい傾向が認められた。加硫速度の大きい促進剤ほど発泡反応を促進することが分った。

尿素や炭酸水素ナトリウムなどの弱塩基性物質が発泡剤の分解温度を低下させる作用があることが分っており^{4), 5)} 促進剤から生成するアミンが発泡反応を促進していることが考えられる。

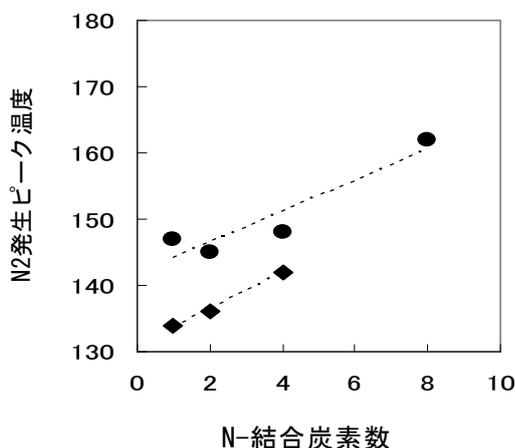


図-11 N結合炭素数と発泡剤分解温度の関係

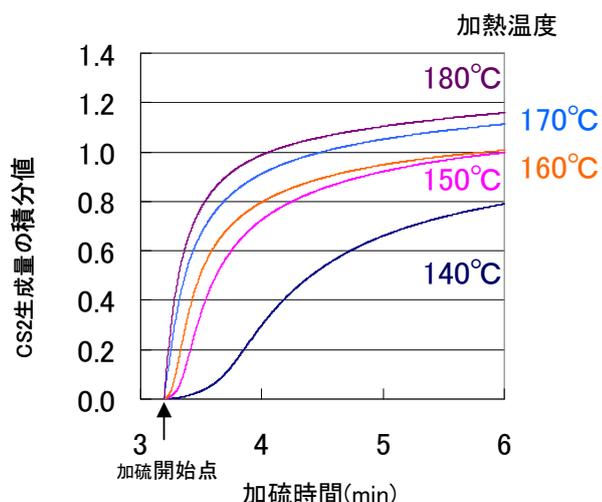


図-12 加硫時間と二硫化炭素生成量

3-4. 加硫温度と反応速度の関係

各加硫温度(140°C, 150°C, 160°C, 180°C)における加硫時間に対する二硫化炭素生成量を図-12に示した。ゴムの加硫反応においては、固体の配合薬品がゴムに溶解し、拡散しながら反応するため、ポリマーへの分散状態による反応速度の差や、図-13の反応式のように硫黄とZnOの反応によるZnS生成などが律速になると考えられる。

また、180°Cでの二硫化炭素発生量の関係をプロットすると、図-14のように頭打ちの傾向になった。ゴムの加硫反応は、一般の化学反応とは異なりアレニウスの式には従わず、反応速度論的にも複雑な反応ということが出来る。

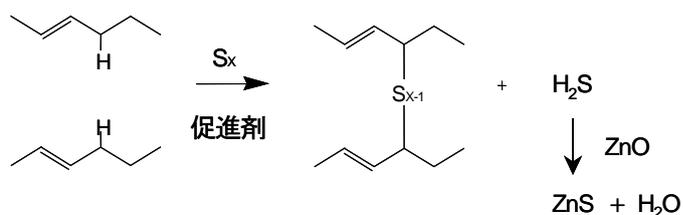


図-13 ゴムの加硫反応

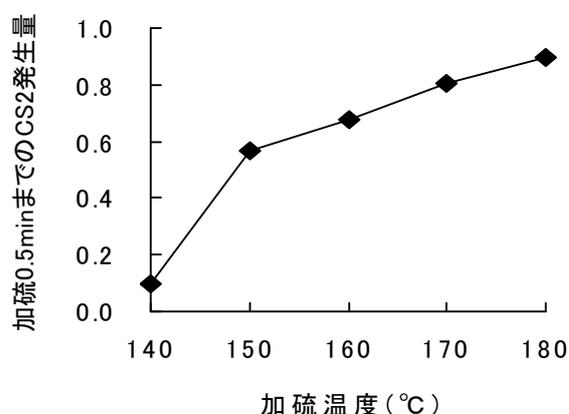


図-14 加硫温度と二硫化炭素生成量の関係

4. まとめ

以上のように、熱分解MS法により、反応の進行によって生成する物質を検出し、加硫反応を追跡することができた。この方法により加硫促進剤ではN-置換アルキル基が短いほど反応速度が大きいことが分った。また、加硫の早い促進剤ほど発泡剤の分解反応を促進することが分った。

このような情報を実際のゴム製品の材料開発に適用し、配合設計、加硫条件設定に役立てることができた。

5. 参考文献

- 1) JIS K6226 ~ K6234
- 2) 中内秀雄ら：日本ゴム協会誌，60,267 (1886)
- 3) 中内秀雄ら：日本ゴム協会誌，60,273 (1886)
- 4) 日本ゴム協会東海支部編：新版ゴム技術のABC，日本ゴム協会（2001），p.94
- 5) 前田守一：ゴム技術の基礎，日本ゴム協会編（1983），p.120
- 6) 永和化成工業(株) 技術資料 ネオセルボン（2001），p.2