

動的粘弾性とパルス法 NMR による EPDM のパーオキサイド架橋構造の考察

岩 露 仁・永田員也・野口 徹*・山田英介**

Hitoshi IWABUKI, Kazuya NAGATA, Toru NOGUCHI*, and Eisuke YAMADA**

キーワード EPDM / パーオキサイド / パルス法 NMR / 動的粘弾性
KEY WORDS EPDM / Peroxide / Pulsed NMR / Dynamic viscoelasticity

要 旨

パーオキサイド架橋したエチレン-プロピレン-ジエン共重合体 (EPDM) の架橋構造を、動的粘弾性およびパルス法 NMR によって調べた。動的粘弾性の $\tan\delta$ は、ガラス転移領域 ($< 0^\circ\text{C}$) では有効網目鎖濃度 (ν) によってほとんど変化しなかったが、高温領域では、架橋密度の小さい試料で長い末端鎖の運動に関係すると考えられるブロードなピークが観察され、 150°C の $\tan\delta$ 値は ν の増加に伴って減少した。スピンスピン緩和時間 (T_2) は 3 成分に分離され、それぞれが架橋点近傍の分子、架橋点間の分子、および末端分子に対応する成分と考えられる。これら 3 成分の分子運動性は ν の増加に伴って減少した。各 T_2 成分の成分分率と 150°C の $\tan\delta$ 値の間には、充てん剤の種類に関係なく非常に良い相関が得られた。

1 はじめに

耐候性に優れる EPDM は、これまで屋外で用いられる用途に幅広く使用されてきた。最近ではこの優れた耐候性以外に多くの優れた特性が注目され、数多くの機能部品への適用が検討されている。優れた耐熱性や耐寒性は、厳しい環境で使用される自動車部品へ¹⁻⁴⁾、低いガラス転移温度やクリーン性は OA 機器の機能部品に^{5, 6)} 生かされ始めている。EPDM は NR などと同様に硫黄架橋するが、高温での使用には耐熱性が劣る硫黄架橋に変わって、パーオキサイド架橋が選択される¹⁾。パーオキサイド架橋は比較的単純な架橋剤配合が設定でき、架橋速度も速い点が有利である。しかし、架橋時の誘導期間が非常に短いことから架橋の均一性を得ること、および架橋構造の制御が難しく、物性面では強靱性に問題を抱えている。これらの困難を抱えた EPDM を、過酷な用途に耐える機能部品に仕上げるためには架橋構造の制御が不可欠である。

EPDM に限らず、架橋度の判定は練りゴムの加硫曲線から得られる最大トルクを主な指標とし、架橋したゴムでは硬度や引張試験で得られるモジュラス、引張強度、切断伸度に加えて膨潤試験から得られる有効網目鎖濃度などのデータを総合し

て、架橋構造の良し悪しの判定を行っている。これらの静的試験は最終ゴム製品の架橋の程度や静的物性の適正の大まかな尺度としては有効であるが、架橋の不均一性や橋かけ欠陥⁷⁾ などの分析は現実的に困難である。

ゴムのパルス法 NMR による観測は日本では藤本、西に始まり⁸⁾、Folland らはパルス法 NMR によって実験的にゴムの非架橋成分と架橋成分を分離し非架橋成分の存在の注意を喚起した⁹⁾。カーボンブラックやシリカによるゴムの補強についてはバウンドラバーの解析を中心に多くの研究が行われ、数多くの重要な成果が得られている¹⁰⁻¹⁴⁾。野口らはパルス法 NMR を用いて架橋 CR の相構造を提案し、特に橋かけ欠陥と疲労挙動の相関について報告した¹⁵⁾。さらに岩露らは架橋 CR の静的物性、動的疲労とパルス法 NMR によって得られた相構造の関係を調べて、末端分子鎖の分子運動性の増大が耐疲労性を損なうと報告し¹⁶⁾、動的疲労においては、末端分子鎖相すなわち橋かけ欠陥の構造評価が橋かけ構造の特定と同等に重要であることを示した。一方、動的粘弾性測定によって得られる動的弾性率や損失正接 $\tan\delta$ もまた古くからゴムの構造分析手法として用いられてきた¹⁷⁾。著者らは先に速報によって、パーオキサイド架橋 EPDM において、特に 150°C などの高温の $\tan\delta$ 値とパルス法 NMR で得られる末端分子鎖相の成分量が充てん剤の種類によらず強い相関

* SEL

** 愛知工業大学応用化学科

表1 配合表 (phr)

	Control	CB60	Si60	Ca60
EPDM	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5
Stearic Acid	1	1	1	1
Peroxide*	2	2	2	2
HAF black	—	60	—	—
Sillica	—	—	60	—
CaCO ₃	—	—	—	60

*: 1,3-Bis(t-butyl peroxyisopropyl) benzene

のあることを示し¹⁸⁾、橋かけ欠陥の程度を表すパラメータとなる可能性を示唆した。このような末端分子鎖の挙動や架橋構造の不均一性を理解して制御することは、ゴムの疲労現象の理解、さらに寿命の予測に不可欠と思われる。本報告では、パルス法 NMR および動的粘弾性測定によって得られるパラメータの架橋の進行に伴う変化をさらに詳細に調査し、架橋構造を表すパラメータの抽出を試みるとともに、架橋構造の考察法について提案する。

2 実験方法

2.1 試料

EPDM はエチレン含量 62 %、ジエン含量 4.5 % のものを用い、フィラーとしてはカーボンブラック (HAF)、シリカ (ニップシル VN-3)、炭酸カルシウム (スーパー#1500) を用いた。表 1 の配合によって EPDM と酸化亜鉛、ステアリン酸およびフィラーを 6 インチオープンロールで混練し、架橋剤として 2 官能性パーオキサイド (1,3-Bis(t-butyl peroxyisopropyl) benzene) を 2phr 添加した後、分散を確保するために 0.3mm のロールクリアランスで薄通しを 10 回行った。2.3mm の厚みに分出したシートを 165 °C でプレス架橋して 2mm 厚みの試料を得た。架橋の進行による構造変化を調べるためにプレス架橋する時間 (架橋時間) は 3、6、10、20、30 分とし、プレス後は試料を速やかに水冷した。

2.2 測定

静的試験は JIS 規格に準じて行った。膨潤試験は、シクロヘキサンを溶媒として 72 時間浸漬で行い、修正 Flory-Rehner の式¹⁹⁾を用いて有効網目鎖濃度を算出した。動的粘弾性の測定は、セイコーインスツルメンツ製 EXSTRA6000 を用い、引っ張りモード、周波数 10Hz、温度範囲 100 ~ 150 °C、昇温速度 2 °C/min の条件で行った。パルス法 NMR の測定は日本電子製 JMN-MU25 (観測核: ¹H, 共鳴周波数: 25MHz) を用いて、Solid Echo 法によって行った。測定用試料管に約 2mm 角に細断したチップ状試料片を磁場の適正範囲まで充填して、30 ~ 150 °C の温度範囲で T₂ および成分率を測定した。

3 結果と考察

3.1 有効網目鎖濃度と引張物性

表 2 に純ゴム配合系 (Control 系)、表 3、4 および 5 にカーボンブラック配合系 (CB60 系)、シリカ配合系 (Si60 系) および炭酸カルシウム配合系 (Ca60 系) の有効網目鎖濃度 (ν_e) と引張物性を示した。架橋時間が長くなるにつれて各系の ν_e は増大した。 ν_e は架橋時間 10 分までは急激に増大したが、架橋時間 20 分から 30 分では変化は小さかった。 ν_e の増大に伴って硬度や 100% 引張応力 (M_{100}) は増大したが、破断伸び (E_B) は大きく低下した。これは、CB60 系を除く引張強さ (T_B) の低下傾向と合わせて、EPDM が架橋の進行によって脆くなったことを示している。CB60 系の ν_e が他系と比べて非常に大きいのは、カーボンブラックがゴム分子を吸着して擬似網目を形成するため²⁰⁾、その結果として M_{100} 、 T_B が大きく増大したものと考えられる。Si60 系の ν_e は架橋時間が短い場合は Control 系より大きくなったが、架橋時間 30 分ではほとんど変わらなかった。

表2 Control系の有効網目鎖濃度 (ν_e) と引張物性

	Control-3	Control-6	Control-10	Control-20	Control-30
cure time (min)	3	6	10	20	30
ν_e (mol/m ³)	47	153	228	341	379
Hardness	43	45	47	50	50
M_{100} (MPa)	0.9	1.1	1.1	1.3	—
T_B (MPa)	2.4	1.4	1.4	1.4	1.2
E_B (%)	750	270	180	110	80

表3 CB60系の有効網目鎖濃度 (ν_e) と引張物性

	CB60-3	CB60-6	CB60-10	CB60-20	CB60-30
cure time (min)	3	6	10	20	30
ν_e (mol/m ³)	78	220	354	507	547
Hardness	67	69	72	74	76
M_{100} (MPa)	1.7	2.6	4.1	6.0	7.5
T_B (MPa)	20.1	27.8	22.6	23.7	20.7
E_B (%)	600	370	230	190	160

表4 Si60系の有効網目鎖濃度 (ν_e) と引張物性

	Si60-3	Si60-6	Si60-10	Si60-20	Si60-30
cure time (min)	3	6	10	20	30
ν_e (mol/m ³)	102	210	306	383	405
Hardness	77	80	83	85	86
M_{100} (MPa)	1.7	2.1	2.6	3.1	3.2
T_B (MPa)	20.6	19.1	15.4	11.4	10.5
E_B (%)	660	500	410	320	290

表5 Ca60系の有効網目鎖濃度 (ν_e) と引張物性

	Si60-3	Si60-6	Si60-10	Si60-20	Si60-30
cure time (min)	3	6	10	20	30
ν_e (mol/m ³)	35	113	196	276	306
Hardness	50	51	53	58	60
M_{100} (MPa)	0.9	1.0	1.1	1.3	1.4
T_B (MPa)	3.0	1.7	1.9	1.7	1.9
E_B (%)	770	400	300	170	190

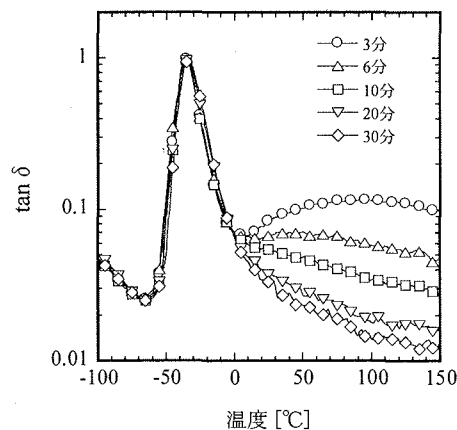


図1 架橋時間の異なるControl系試料の $\tan \delta$ の温度変化

た。シリカも大きな補強性を示すが、カーボンブラックとは補強機構が異なるものと考えられる。炭酸カルシウムは補強性を示さず、Ca60系の M_{100} はControl系と同程度であった。Ca60系の ν_e がControl系より小さいのは、炭酸カルシウム粒子とゴムとの界面が膨潤時に剥離するため考えられる²¹⁾。

3.2 動的粘弾性

図1には架橋時間の異なるControl系の $\tan \delta$ の温度変化を示した。架橋時間による相違は0°C以上のゴム弾性領域で顕著であり、架橋密度が低い試料にはブロードなピークが見られた。Ferryら¹⁷⁾は架橋密度の低いゴムの低周波領域に現れる遅い緩和を長い末端鎖の運動としており、図1に見られるブロードなピークも同様の緩和であると考えられる。架橋の進行に伴うゴム領域の $\tan \delta$ 値の低下は、橋かけ欠陥である末端分子鎖が網目構造に組み込まれるためと考えられる。フィラー充てん系においても架橋の進行に伴ってゴム領域の $\tan \delta$ が減少した。図2には測定温度で最も高い150°Cでの $\tan \delta$ 値の、 ν_e に対するプロットを示した。各系の $\tan \delta$ 値は ν_e の増大に伴って減少した。Ca60系、Control系、およびSi60系の $\tan \delta$ 値はほぼ一致したが、Si60系は ν_e の増大に伴ってControl系よりわずかに $\tan \delta$ 値が大きくなる傾向がみられた。CB60系の $\tan \delta$ 値は他系と比べて明らかに大きかったが、 ν_e に対する $\tan \delta$ の挙動は他系と同様であった。

図3および図4には転移領域における $\tan \delta$ ピーク値および $\tan \delta$ ピーク温度と ν_e との関係を示した。転移領域における $\tan \delta$ ピーク値は、Si60系およびCB60系では他の系に比べて低くなり、フィラーによるゴム分子の運動性に対する影響に大きな差が見られた。しかし、架橋の進行に伴う $\tan \delta$ ピーク値の変化は各系ともほとんどみられなかった。また、 $\tan \delta$ ピーク温度は ν_e の増大に伴って高温側にシフトする傾向がみられたが、大きな ν_e 。

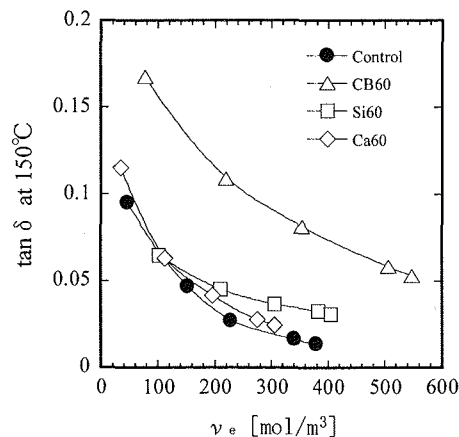


図2 150°Cで測定した $\tan \delta$ 値と網目鎖濃度(ν_e)の関係

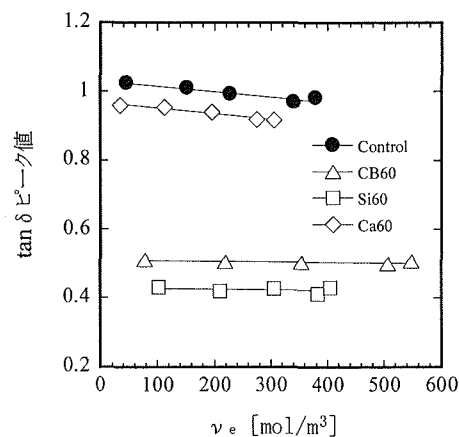


図3 転移領域の $\tan \delta$ ピーク値と網目鎖濃度(ν_e)の関係

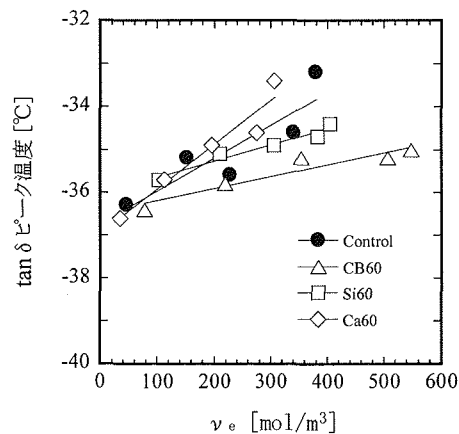


図4 転移領域の $\tan \delta$ ピーク温度と網目鎖濃度(ν_e)の関係

の変化の割にシフト量は小さく、ばらつきが大きかった。図1、2の結果と合わせて、架橋構造の評価にはゴム領域の $\tan \delta$ が適していると思われる。

3.3 パルス法 NMR

架橋 EPDM の NMR 信号は運動性が異なる 3 成分に分離され、スピン-スピン緩和時間 (T_2) の短い方から M1、M2、M3 成分と名付けた。

図5にはControl系の架橋時間3分および30分

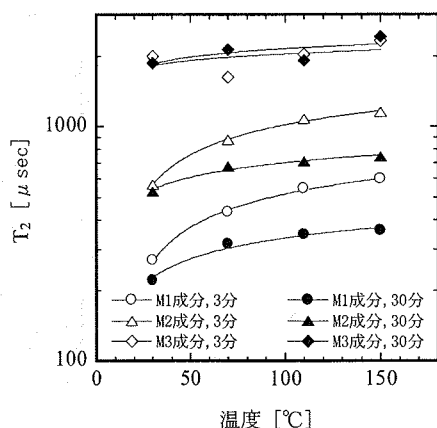


図5 架橋時間3分および30分のControl系試料の T_2 の温度変化

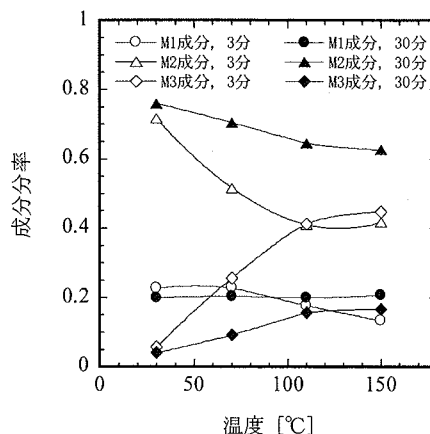


図6 架橋時間3分および30分のControl系試料の成分分率の温度変化

の試料の T_2 の温度変化を示した。M1、M2 成分の T_2 は温度上昇とともに長くなり、架橋の進に伴って短くなった。架橋時間による M1、M2 成分の T_2 の相違は 30 °C では小さかったが、温度上昇とともに差が大きくなった。M3 成分の T_2 は温度上昇とともに長くなったが、架橋時間による変化が見られなかった。

図 6 には Control 系の架橋時間 3 分および 30 分の試料の成分分率の温度変化を示した。 T_2 と同様に架橋時間による成分分率の相違は 30 °C ではほとんど見られなかったが、温度上昇とともに大きくなった。M1 成分の成分分率は、架橋時間が 3 分の試料では温度上昇とともにわずかに減少したが、架橋が進行すると温度変化がほとんど見られなくなった。M2 成分の成分分率は 110 °C までは温度上昇とともに減少し、また、架橋の進行に伴って増加した。M3 成分の成分分率は M2 成分と逆に 110 °C までは温度上昇とともに増加し、架橋の進行に伴って減少した。M2、M3 成分の成分分率は 110 °C 以上ではほぼ一定となった。

M1 成分は最も分子運動性が低く、温度による成分分率の変化がほとんどないことから、架橋点近傍の分子凝集相（架橋相）であると推測される。M2 成分はゴム相の大部分を占めており、架橋の進行に伴って増加することから、架橋点間の分子運動が活発な分子相（架橋点間分子相）に対応すると考えられる。M3 成分は、2msec を越える液体同等の分子運動性を有し、架橋の進行に伴って減少することから、網目構造に関与しない成分であり、末端分子鎖（ブランチ分子鎖、ダングリング分子鎖）などの極めて分子運動が活発な分子相（末端分子相）に対応するものと思われる。しかしながら、各温度で分離された 3 成分と 3 つの分子相は直接には対応しない。熱老化や熱分解する場合を除いて架橋構造が温度によって変化するとはいえにくいからである。従って図 6 に見られる

成分分率の温度変化は、相構造の温度変化としてとらえるべきではない。例えば、温度上昇に伴う M2 成分の減少および M3 成分の増加は、架橋点間分子相の減少および末端分子相の増加を表すのではなく、分子運動性が架橋点間分子相と同等である末端分子相の減少および分子運動性が液体同等の末端分子相の増加を表すと考えられる。この場合、低温において末端分子相を拘束して分子運動性を低下させているのは分子間相互作用や分子鎖の絡み合いと推測される。M2、M3 成分をそれぞれ架橋点間分子相、末端分子相と見なせるのは、両成分の成分分率が一定となる 110 °C 以上と考えられる。M1 成分については、架橋時間の短い試料で温度上昇に伴う成分分率の減少が見られるが、温度上昇に伴う架橋点の減少ではなく、絡み合い点の減少と解釈するのが妥当であると思われる。M1 成分の成分分率は 30 ~ 70 °C では架橋時間 3 分の試料の方が架橋時間 30 分の試料より若干多い。この結果は EPDM の絡み合いの性質に関係していると思われるので、今後未架橋 EPDM を含めて詳しく検討する予定である。図 5、6 の結果より、パルス法 NMR から得られるパラメータは高温でのデータが架橋の進行に伴う相構造変化の考察に適していると考えられる。

図 7 および 8 には ν と 150 °C にて求めた T_2 およびその成分分率の関係を示した。M1、M2 成分は ν の増大に伴って T_2 は短くなり、成分分率は増加した。つまり、架橋点近傍の分子凝集相および架橋点間分子相は架橋の進行とともに分子運動性が低下し組成は増加する。一方、M3 成分は ν の増大によって成分分率が減少し、末端分子相は架橋の進行によって網目構造に組み込まれていくことを示している。M3 成分の T_2 はばらつきが大きく傾向が見られなかった。フィラーによる違いを見ると、CB60 系が T_2 、成分分率ともに他系とは異なる挙動を示した。 T_2 は M1、M2 成分では

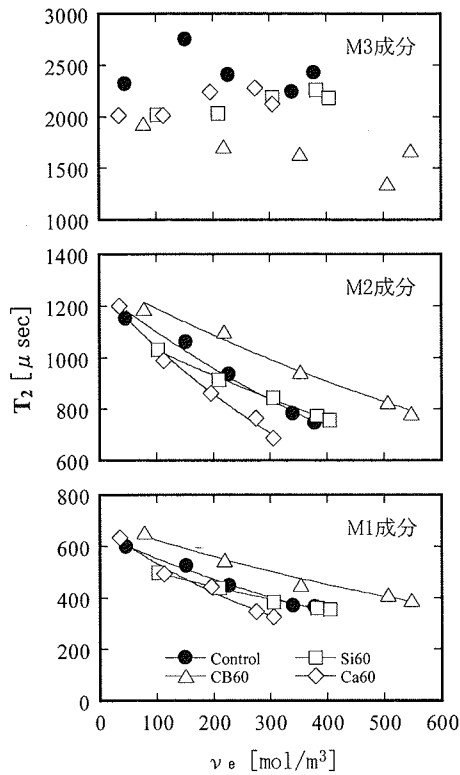


図7 150°Cにおける各試料の T_2 と網目鎖濃度(ν_e)の関係

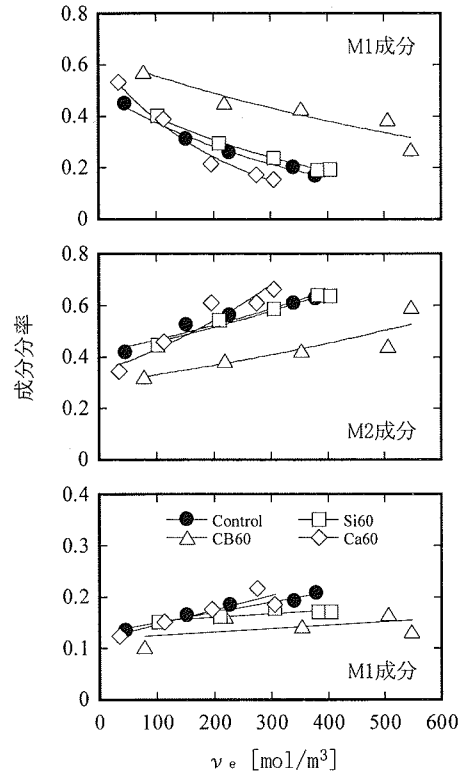


図8 150°Cにおける成分分率と網目鎖濃度(ν_e)の関係

他系より長くなり、M3 成分では短くなった。また、成分分率は M1、M2 成分が少なくなり、M3 成分が多くなった。この結果はゴム分子を吸着して分子運動性を低下させるカーボンブラックの性質と矛盾しているように見えるが、この点についてはさらに詳細な検討が必要と思われる。

3.4 動的粘弾性とパルス法 NMR による相構造の関係

図 9 に 150 °Cにおける $\tan\delta$ 値と T_2 の関係を示した。M1、M2 成分の T_2 は $\tan\delta$ 値の増大に伴って長くなった。M3 成分については、はっきりとした傾向は見られなかった。同じ $\tan\delta$ 値における、各系の M1 あるいは M2 成分の T_2 は、Control 系、Si60 系と Ca60 系、CB60 系の順に短くなり、フィラーによる分子運動性への影響が現れた。図 10 に 150 °Cにおける各試料の $\tan\delta$ 値と成分分率の関係を示した。M1、M2 成分の成分分率は $\tan\delta$ 値の増大に伴って減少し、M3 成分は逆に増加した。150 °Cにおける成分分率と $\tan\delta$ 値は、それぞれ ν_e と良い相関が得られたが (図 2、8)、いずれの場合も CB60 系のみ異なる挙動を示していた。一方、成分分率と $\tan\delta$ 値の間には、フィラーの有無や種類による影響は見られず、非常に良い相関が得られた。この結果は、図 2、8 に見られる CB60 系と他系との相違が、専らカーボンブラックによる ν_e の増大に起因していることを示唆している。膨潤法によって求めた ν_e は、ゴム分子とフィラーとの相互作用や吸着などのフィラ

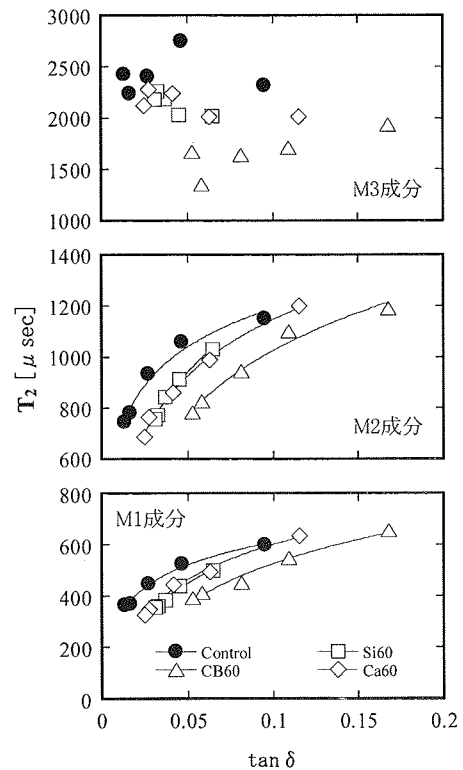


図9 150°Cにおける T_2 と150°Cにおける $\tan\delta$ 値の関係

ー近傍の状態を大きく反映すると考えられ、フィラーの補強機構を考える上で非常に有用な情報となる。しかし、 ν_e 本来の意味合いである「架橋密度を表すパラメータ」としてみると、フィラーの効果が顕著に表れることは必ずしもプラスであ

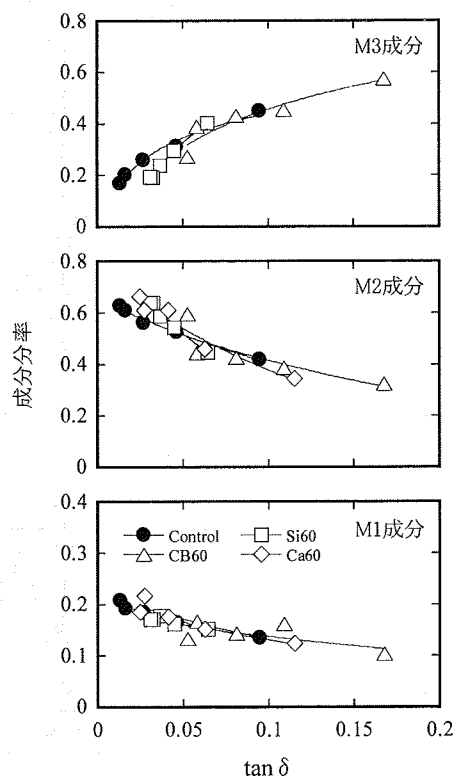


図10 150°Cにおける成分分率と150°Cにおける $\tan \delta$ 値の関係

るとは言えない。成分分率と $\tan \delta$ 値の相関が、フィラーの充てん量を変えた場合やフィラー種を変更した場合にも成立するかについては今後のさらなる検討が必要であるが、 ν 。に加えて、フィラーの影響が小さい高温での成分分率や $\tan \delta$ 値を架橋密度のパラメータとして用いることは、ゴムの構造の考察およびゴムのレオロジー的解釈に有効な考察法であると思われる。また、配合や加工法を変更した試料について、あらかじめ図 10 に示した成分分率と $\tan \delta$ 値の関係を求めておけば、トラブルにおける不良解析や開発段階での試作品の架橋の判定などに有効であると考えられ、今後はこのような観点から詳しく製品特性の解析を行う予定である。

4 結論

パーオキサイド架橋 EPDM について動的粘弾性測定およびパルス法 NMR 測定による相構造解析を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 架橋の進行による動的粘弾性の変化は 0 °C 以上のゴム弾性領域で顕著に現れた。ゴム領域の $\tan \delta$ は架橋の進行に伴って減少した。これは末端分子鎖が網目構造に取り込まれてゆく過程を表すと考えられる。
- 2) パルス法 NMR による相構造の相違は高温で測定することによって明瞭となった。架橋の進行に伴って架橋点近傍の凝集相と架橋点間分子相は増加し、末端分子相は減少した。また、分子運動

性は架橋により低下した。

3) 高温で測定した動的粘弾性の $\tan \delta$ 値とパルス法 NMR の T_2 の成分分率との間に、フィラーの有無およびフィラーの種類（カーボンブラック、シリカ、炭酸カルシウム）に関係なく、ほぼ 1 本の同じ曲線で表される密接な関係があることが分かった。この結果は、架橋構造を考察する上で有用と考えられる。

参考文献

- 1) 川崎雅昭：日本ゴム協会誌，73，116（2000）
- 2) 渡辺浩志：日本ゴム協会誌，7，690（1999）
- 3) 宇都木宏之，小薬次郎：日本ゴム協会誌，73，330（2000）
- 4) 山下晋三：日本ゴム協会誌，73，286（2000）
- 5) 亀井匡二，松村拓夫：日本ゴム協会誌，74，310（2001）
- 6) 長谷川新：日本ゴム協会誌，74，321（2001）
- 7) 小野勝道：日本ゴム協会誌，64，176（1991）
- 8) 藤本邦彦，西敏夫：日本ゴム協会誌，43，465（1970）
- 9) Folland, R., Charlesby, A. : Polymer, 20, 207（1979）
- 10) Nishi, T. : J.Polym.Sci., Polym.Phys., 12, 685（1974）
- 11) O'Brien, J., Cashell, E., Wardell, G.E., McBrierty, V.J. : Macromolecules, 9, 653（1976）
- 12) Asai, S., Kaneki, H., Sumita, M., Miyasaka, K. : J.Appl.Phy.Sci., 43, 1253（1991）
- 13) 八柳史，海藤博幸，木田信虎，伊藤眞義：日本ゴム協会誌，70，274（1997）
- 14) Lüchow, H., Breier, E., Gronski, W. : Rubber Chem.Technol., 70, 747（1997）
- 15) 野口徹，内海隆之：日本ゴム協会誌，74，116（2001）
- 16) 岩露仁，野口徹：日本ゴム協会誌，74，277（2001）
- 17) Sanders, J.F., Ferry, J.D. : Macromolecules, 7, 681（1974）
- 18) 岩露仁，児玉総治，野口徹，内海隆之：日本ゴム協会誌，74，380（2001）
- 19) 日本ゴム協会編：「ゴム試験法」新版，p.211，日本ゴム協会（1980）
- 20) 古川淳二：日本ゴム協会誌，55，557（1982）
- 21) 藤本邦彦，高橋秀夫：日本ゴム協会誌，63，573（1990）

本報は日本ゴム協会誌 第 75 巻 第 9 号に掲載された研究論文「パーオキサイド架橋 EPDM の構造と動的特性に関する研究 第 1 報 動的粘弾性とパルス法 NMR による EPDM のパーオキサイド架橋構造の考察」を転載したものです。