

XAFS による硫黄架橋系ゴムの架橋反応・構造解析

荒木 暢^a, 光岡 拓哉^a, 青木 良文^a, 福森 健三^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
Tohru Araki^a, Takuya Mitsuoka^a, Yoshifumi Aoki^a, Kenzo Fukumori^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株) 豊田中央研究所, ^b立命館大学 SR センター
^aTOYOTA Central R&D Labs. Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

エチレン-プロピレングエングム (EPDM) の熱酸化劣化を評価するために、基準となる EPDM の純ゴム配合 (PS)、二種類のカーボンブラック (CB) (HAF, SRF) を添加した EPDM の CB 配合を用意し、所定の時間加熱劣化させた試料について、硫黄の K 吸収端 XAFS 測定を行い、硫黄の架橋状態の変化を調べた。PS、HAF-CB では加熱時間の増加に伴い、硫酸由来のピークが成長することが確認されたが、表面活性の異なる SRF-CB を添加した試料では、ほとんど確認出来なかった。

To evaluate the thermal oxidation degradation of ethylene-propylene-diene copolymer rubber (EPDM), Sulfur K-edge XANES measurement was conducted for each thermal aging samples of standard unfilled (PS) EPDM and EPDMs filled with two different types of carbon black (HAF, SRF-CB). The peak corresponding to Sulfate was clearly seen in the longer aging time for both PS and HAF-CB filled EPDMs, but the XANES spectra of SRF -CB filled EPDM barely showed that feature.

Keywords: EPDM, S K-XANES, Sulfur cross-linking

背景と研究目的: 自動車では、タイヤ以外にもシーリング、配管系ホース、防振ゴム等の多くの用途でゴムが利用されている。これらのゴムは、高温などの厳しい条件下にさらされるため、その劣化メカニズムを明らかにし、製品の寿命予測につなげることが重要となる。本研究の対象である硫黄架橋系ゴムでは、ゴムの分子鎖をつなぐ硫黄架橋の度合い (架橋密度)・その分布が、ゴムのマクロ物性を支配しており、1: 架橋反応過程、2: 架橋反応後、3: 劣化過程の初期から長期にわたる硫黄の結合状態とその分布を理解することが必須となる。

我々は、これまで硫黄架橋の促進助剤として添加されている酸化亜鉛 (ZnO) に注目し、Zn の K 吸収端 XAFS の測定を行い、架橋反応過程における、ZnO から ZnS への変化から、ゴム中に添加されるカーボンブラック (CB) の種類 (表面活性) や、架橋剤の量による違いを評価してきた。但し、Zn からは間接的な情報しか得られないため、本研究において硫黄を直接みることで、より詳細な硫黄の結合状態の評価を行うことを目的とした。ゴム中には、架橋に関わる硫黄含有物として、硫黄 (S8) や硫黄を含んだ架橋促進剤が添加されており、架橋反応過程では、ZnS やその他の反応中間物が生成される。本研究では、配合組成が既知のゴム試料について、1: 硫黄含

有原材料の XAFS 測定、2: 水素化ニトリルブタジエンゴム (HNBR) について XAFS の架橋反応時間依存性、3: EPDM について XAFS の加熱劣化時間依存性の三つの実験をおこなった。本報告では、3の結果について説明する。

実験: EPDM試料は下記の手順で作製した。
(1) EPDMに所定量のZnO、ステアリン酸、架橋剤等を添加し混練する (配合系の準備)。
(2) 各々の配合系について、加熱プレスを用いて160°Cで30分間加熱して架橋ゴム試料を作製する。この際、硫黄のK吸収端エネルギーでX線が透過するように数十 μ mの厚さの薄膜状に成形した。
(3) 各架橋ゴム試料を140°Cで所定の時間加熱劣化させる (大気雰囲気、0/4/8/24/48時間)。

XAFSの測定は、立命館大学SRセンターBL-10にて、架橋ゴム試料中に含まれる各成分の標準試料、およびプレス成形により薄膜状にした試料について硫黄のK吸収端XANES測定をおこなった。分光結晶はSi(111)を用い、測定モードは、透過法、蛍光X線収量法、粉末の標準試料はカーボン導電性テープに塗布して試料電流による全電子収量 (TEY)にて行った。尚、エネルギー軸の較正は、K₂SO₄の粉末の測定を行い、Sulfateのピークを2481.7 eVとして行った。

結果、および、考察： Fig. 1 に S K 吸収端 XAFS 測定の結果を示す。(下から順に、基準配合の純ゴム配合 EPDM (CB 無) : 黒、HAF-CB 配合 EPDM : 青、SRF-CB 配合 EPDM : 赤) 160°C、30 分間の条件で作製した架橋ゴム試料を 0 時間として、以下、140°C で 4 / 8 / 24 / 48 時間加熱劣化させた試料のスペクトルを示している(左下の数字は加熱時間、単位: 時間)。

全ての試料について共通な点は、加熱時間が長くなるにつれて、2473 eV 辺りにあるメインピークが高エネルギー側にシフトすることである。これは、架橋反応で生成した架橋した硫黄の S-S 結合またはゴムの主鎖と硫黄の S-C 結合の切断などによるものと考えられる。架橋した硫黄結合には、下記の構造が考えられる(架橋促進剤などの配合条件を制御することで、-S-S-S-よりも長い結合の生成を抑制することが出来る。)

1 : R-S-R'

2 : R-S-S-R'

3 : R-S-S-S-R'

4 : R-SH など架橋が切断されたもの

但し、文献にあるようなスペクトルとの単純な比較では説明できないため、より近いモデル試料のスペクトルを測定するなどの必要がある。

次に加熱劣化による顕著なスペクトルの変化は、Sulfate と思われるピークの成長 (2481.7 eV 付近) である。このピークの成長は純ゴム配合と HAF-CB 配合試料でのみ明瞭に判別できるのに対して、SRF-CB 配合試料では 48 時間で、ようやく確認出来る程度と大きく異なった。HAF は SRF に比べて表面活性が高い CB として知られており、硫黄架橋反応の観点からも二つの CB 間の違いは同様に考えることが出来る。興味深い点は、SRF-CB を添加することで、純ゴム配合試料よりも Sulfate 生成を伴う加熱劣化を抑制出来た点である。

今後、より最適な標準試料の XAFS スペクトル(反応中間物質、反応生成物質、硫黄架橋モデル物質など)を得ることでスペクトル解析を進め、加熱劣化に伴う、ゴム中の硫黄架橋結合の変化の評価につなげていきたいと考えている。

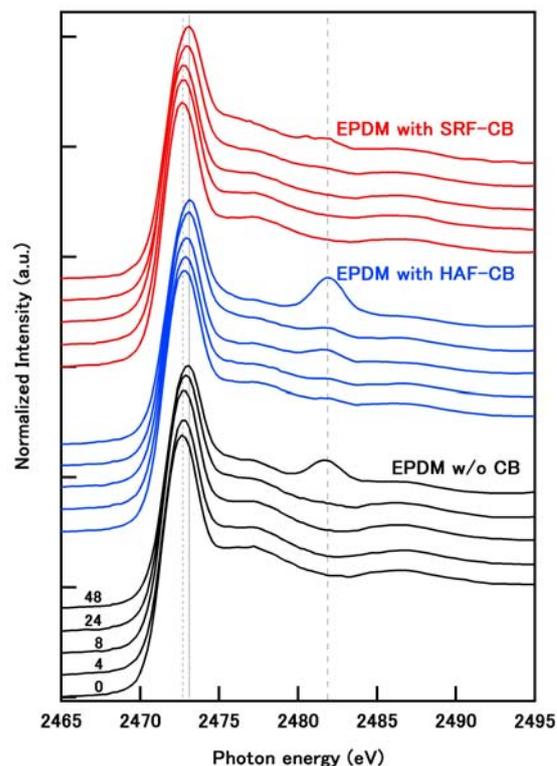


Fig. 1. S K-edge XANES spectra of three types of EPDM samples at different thermal aging time: 0/4/8/24/48 hrs.

文献

- [1] J. A. van Bokhoven, J. C. A. A. Roelofs, K. P. de Jong, and D. C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.* **7** (2001) 1258
- [2] J. Hormes and H. Modrow, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **467-468** (2001) 1179-1191
- [3] G. Sarret et al., *Geochim. Cosmochim. Acta* **63** (1999) 3767-3779