山田 美緒*・杉岡 佳彦・進 博人・大武 義人

Distribution of the Antioxidant Contained in the Vulcanized Rubber and the Rubber Degradation in Tap Water

Mio YAMADA^{1*}, Yoshihiko SUGIOKA¹, Hiroto SHIN¹ and Yoshito OHTAKE² (¹; INAX CO., LTD., 3-77 Minato-machi, Tokoname, Aichi 479-8588, Japan, ²; Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600 ShimoTakano, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345-0043, Japan)

The relationship between distribution of antioxidant and degradation of polymer is investigated on EPDM compounded with IPPD that is a typical amine type antioxidant for vulcanized rubber. IPPD in EPDM homogeneously-dispersed by kneading is used. Because of decomposition by heat while molding and volatilization from surface of vulcanized rubber, more IPPD exists inside of rubber than the surface. At the depth of 0 ~ about 50 μm , percolation of water contained with residual chlorine and polymer degradation occur at the same time, IPPD disappears because of its dissolution into the water and consumption by trapping radical generated polymer degradation caused by residual chlorine and heat. In this area the rubber degradation occurs easily, so almost on the surface oxidation degradation progress even though antioxidant exists enough in vulcanized rubber.

(Received on February 10, 2009)

(Accepted on June 8, 2009)

Key Words : Residual Chlorine, Degradation, EPDM, Antioxidant, IPPD, Dissolution, Blooming, Distribution

1. 緒 言

水周り製品に使用するパッキン、Oリング、ホースなどの加硫ゴム製品は製品寿命を延ばす目的で他種多様の老化防止剤が選択、使用されている。これらの老化防止剤は主に成型加硫時の熱や加硫反応中あるいは使用環境下における劣化因子により消費される。特に水道用パッキンなどの水に触れる成型品では、水道水中に含まれる残留塩素や配管などから溶出した銅イオンなどの金属イオンによる劣化で老化防止剤は著しく消費され、同時にブルーム等の物理的現象と相乗して水中へ流出し減少する。老化防止剤が消失した加硫ゴム製品は、早期での劣化が生じやすく、要求特性が低下し耐用年数を満足できないだけでなく、漏水等のトラブル発生の諸原因となる。

我々は前報¹⁾にて水道水使用環境下における老化防止剤の減少挙動と劣化の関係を明らかにした。すなわち、劣

化処理日数の増加に伴い老化防止剤は減少し、その減少速度は老化防止剤の種類と分子量で異なり、減少速度の速いものはポリマーの劣化も早まることを報告した。つまり、水道水などの過酷な使用環境下において長期寿命を保つためには、老化防止剤の流出を阻止もしくは遅延させ残留塩素のような劣化因子を長期にわたり無害化することが重要である。特に水道水による劣化反応は加硫ゴム成型品の表面近傍で生じるため、表面近傍に老化防止剤が多く存在する傾斜した分布状態が望ましいと考えられる。

本研究では老化防止剤の減少原因や残存した老化防止剤の深さ方向への分散状態と劣化の関係を明確にするため、加硫ゴム用として多用され熱老化防止能、オゾン劣化防止能、屈曲き裂防止能を兼ね備えたアミン系老化防止剤 *N*-イソプロピル-*N'*-フェニル-*p*-フェニレンジアミン (IPPD)²⁾ を配合した EPDM を用い、水道水中での深さ方向への劣化状態と老化防止剤の分布の関係を調査した。

2. 実 験

2.1 試料

Table 1 に示す EPDM 標準配合 (JIS K6395 に準拠) にア

*¹ 株式会社 INAX

(〒479-8588 常滑市港町3-77)

² 財団法人 化学物質評価研究機構

(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600)

ミン系老化防止剤 (IPPD) を 1 phr 添加し、最適加硫条件にて 2 mm 厚のゴムシートを作製した。原料の EPDM には、三井化学製 EPT4045 (ジエン含有量 8 wt%) を用い、加硫促進剤には、市販のテトラメチルチウラムジスルフィド (TMTD)、2-メルカプトベンゾチアゾール (MBT) を、カーボンブラックには旭カーボン製 #60 (FEF ブラック)、加硫系は硫黄を使用した。

2.2 促進劣化処理

Table 2 に示す水道水を想定した促進劣化処理を実施した。和光純薬工業製次亜塩素酸ナトリウム溶液にイオン交換水を加え残留塩素濃度を 200 ppm とし、HCl を用いて pH を 6.5 ~ 7.0 に調製後、気密性のある Schott 製ガラス瓶に試験片と共に封入、静置し、水栓機器などの市場での使用最高温度領域である 80 °C に加温した。また、浸せき液は 24 時間毎に交換し、できるだけ均一な濃度での処理が継続するように配慮した。浸せき処理時間は 1, 5, 10, 15, 20 日とした。

2.3 老化防止剤の分布状態および劣化の評価

老化防止剤含有量は、全体および表面からの深さ毎にそれぞれ以下のようにして測定した。全体については、処理後の試験片を室温下の真空乾燥機にて十分に水分を除去後、試験片全体をロールにて粉碎したものを、試験片の表面および内部については同試験片を Fortuna 製スプリッティングマシン AN400-D を用い 200 μ m 毎にスライスした後に細かく刻んだものを試料に供した。これらをアセトンにて 16 時間ソックスレー抽出し、抽出物を日本電子製ガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) JMS-K9 にて定量分析を実施した。深さ方向に対する酸化劣化状態は、200 μ m 毎にスライスした試験片の表面および表面より 200, 400, 600, 800, 1000 μ m の位置を顕微 ATR 法にて分析

Table 1 Recipe of the rubber sample

Standard compound (JIS K6395) + antioxidant	
Materials	phr
EPDM (Diene content : 8 wt%)	100
Stearic acid	1
CB (FEF)	80
Paraffin oil	50
Zinc oxide	5
Sulfur	1.5
Accelerator (TMTD)	1
Accelerator (MBT)	0.5
Antioxidant (IPPD)	1
Cure conditions : 160 °C × 20min	

Table 2 Condition of accelerated degradation treatment

Immersion fluid	Chlorine water (Concentration of residual chlorine : 200ppm, pH : 6.5 ~ 7.0)
Temperature	80 °C
Times of immersion	1 ~ 20 days

した。測定にはバイオ・ラッドラボラトリーズ製顕微鏡フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) FTS-6000 を用いた。劣化断面については、日立製作所製走査型電子顕微鏡 (SEM) S-3400N を用い加速電圧 15 kV、倍率 × 1000 にて断面観察し、堀場製作所製エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) EX-250 を用い断面の元素マッピング分析を実施した。配合剤の水中への溶出量検討のため、処理 1 日後の浸せき液中の IPPD、亜鉛 Zn および硫黄 S を定量した。IPPD の定量は浸せき液を NaOH にて pH10 とし、塩析で IPPD の溶解度を下げ、ジクロロメタンにて 2 度抽出し GC/MS にて分析した。Zn の定量は容器内壁への吸着防止のため硝酸を添加し、島津製作所製シーケンシャル型高周波プラズマ発光分析装置 ICPS-8000 にて亜鉛イオンを分析した。S の定量はダイオネクス社製イオンクロマトグラフ DX-320 にて硫酸イオンを定量し、S 量に換算した。

3. 結果と考察

3.1 老化防止剤の減少挙動

促進劣化処理日数に対するゴム試料中の老化防止剤含有率を Figure 1 に示す。この結果から、加硫ゴムでは処理日数の増加に伴い老化防止剤含有量が減少するが、特に、処理 1 日で著しく減少、処理 10 日後には加硫ゴム中の老化防止剤はほぼ消滅する。一般に、老化防止剤が加硫ゴム中に存在し、有効に作用している期間 (劣化誘導期間) ではポリマーに対する劣化はほとんど生じず、老化防止剤の消滅前後付近で、徐々に劣化が生じ物性低下等の諸現象が現れると考えられている³⁾。今回の結果では加硫ゴム中の老化防止剤は、処理 5 日で促進劣化処理前の約 5 % 残存しており、処理 10 日で完全に消滅することから、劣化や物性低下は処理 10 日前後で発現すると推測される。しかし、後述する FT-IR や SEM を用いた劣化状態の分析では、処理 10 日よりも早期に分子構造の変化や表面での劣化反応が開始されている。老化防止剤が加硫ゴム中に存在するにも関わらず劣化反応が起きているのは、表面近傍に存在する老化防止剤が表面での劣化反応により初期に優先的に消費

Figure 1 Amount of IPPD in the EPDM to the treatment time.

Figure 2 Amount of IPPD in the EPDM every 200 μm depth.

されること、また、劣化処理中に加硫ゴム特有のミクロブラウン運動、マクロブラウン運動などによる老化防止剤のゴム内での移動により分布が不均一となり、ゴム表面に老化防止剤が存在しない、もしくは希薄な状態となり劣化防止機能を十分には果たしていないと推測されるため、次項において老化防止剤の分布状態を検討した。

3.2 深さ方向の老化防止剤の分布状態

深さ方向へ厚さ 200 μm 毎の老化防止剤の分布状態を Figure 2 に示す。未処理では内部に比べ表面での老化防止剤含有量が低い。これは、混練時には十分均一に分散していた老化防止剤は、プレス成型時や加硫反応時の熱により表面付近から揮発、消費されたためと考えられる。一方、処理 1 日、処理 5 日での老化防止剤含有量は、内部に比べ表面近傍の 0 ~ 200 μm で多い結果が得られた。これは上述した処理時の熱によりブルーム現象で老化防止剤が内部から表面へと移行した結果と考えられる。しかし、劣化や溶出現象は表面もしくはその近傍でより激しく生じるため処理日数の増加に伴い表面近傍で老化防止剤が優先的に消費されると推察されるため、次項において表面近傍の劣化状態を検討した。

3.3 促進劣化処理における FT-IR を用いたゴム表面および内部の劣化状態分析

促進劣化処理による表面の FT-IR スペクトルを Figure 3 に、表面より 200 μm 内部の FT-IR スペクトルを Figure 4 に示す。1370 cm^{-1} および 1450 cm^{-1} 付近の吸収は EPDM ポリマーのメチル基に由来する。また Figure 3(a) で認められる 1540 cm^{-1} 付近の強い吸収はステアリン酸亜鉛特有の吸収であり、加硫ゴム表面をキムワイプでふき取ることによって完全に消失することから、滑剤および加硫促進剤として配合したステアリン酸と ZnO が反応し生成したステアリン酸亜鉛がブルームしたものと考えられる。Figure 3 のゴム表面の FT-IR スペクトルでは処理日数の増加に伴い 1710 cm^{-1} 付近の酸化劣化を示す C=O 結合に起因する吸収が増大する。ゴム表面における酸化劣化開始日数を調べるため、縦軸に 2900 cm^{-1} 付近の C-H ピーク面積に対する C=O ピー

ク面積を、横軸に処理日数をプロットしたグラフを Figure 5 に示す。処理 5 日で C=O 生成が確認されることから酸化劣化は処理 1 ~ 5 日の間で生じ、処理日数の増加に伴い進行していく。一方、表面より 200 μm 内部では C=O 結合に起因する吸収が認められず、さらには、この吸収は

Figure 3 FT-IR spectra on the surface of EPDM: (a) Untreated, (b) Treated for 1 day, (c) Treated for 5 days, (d) Treated for 10 days, (e) Treated for 15 days and (f) Treated for 20 days.

Figure 4 FT-IR spectra in the 200 μm depth of EPDM: same in Figure 3.

Figure 5 Area ratio of C=O/C-H at FT-IR spectra on the surface of EPDM plotted against the treatment time.

Figure 6 Cross sectional SEM images of EPDM: same in Figure 3.

400, 600, 800, 1000 μm の各深さにおいても認められないことから、劣化深さは処理日数が増加しても表面から 200 μm 以内に限定された範囲内で生じていることが判明した。

3.4 SEMによる断面の劣化状態の観察

酸化劣化が生じている表面から 200 μm について、SEMにて断面を観察した結果を Figure 6 に示す。処理により表面では劣化層が生成し、処理日数の増加に伴い表面から深さ方向への劣化進行が認められた。前項における FT-IR 分析と同様に SEM による断面観察結果からも処理 5 日で表面劣化が生じており、その劣化深さは数 μm であった。すなわち、表面の 200 μm に老化防止剤が残存しているにも関わらず加硫ゴム最表面の数 μm で酸化劣化が進行していた。

3.5 EDXによる断面の元素マッピング分析

劣化初期における塩素浸透深さ、および添加剤・配合剤の分布状態を調査するため、未処理、処理 5 日、処理 10 日後の試験片について EDX を用い断面の元素マッピングを実施した。その結果を Figure 7 に示す。処理 5 日で表面から約 50 μm 、処理 10 日で約 70 μm の深さまで塩素の存在が認められ、処理により塩素水が浸透、吸着したと考えられる。また同時に塩素水が浸透した領域では配合剤である Zn および S 濃度が減少していた。これは処理により加硫ゴム表面から塩素水が浸透した際、加硫促進助剤として配合した ZnO、およびステアリン酸と反応し生成したステアリン酸亜鉛、および加硫剤として配合した S が溶出

Figure 7 Elemental mapping of C, S, Zn and Cl: (a) Untreated, (b) Treated for 1 day and (c) Treated for 5 days.

あるいは消費したためと推測される．特にZnは塩素と反応し ZnCl_2 を生成すると強い潮解性を示すため溶出現象が顕著になったものと考えられる．また、ゴムとの相溶性が比較的低いためにブルームしやすく、さらに水への溶解度が比較的大きいIPPD^{1), 4)}は、塩素水が浸透した領域にて劣化反応により消費されたばかりでなく溶出現象が促進されたと考えられる．

3.6 老化防止剤・添加剤の溶出と老化防止剤減少原因

前項において加硫ゴム中の老化防止剤は最表面層より劣化反応と溶出現象により消費されている可能性が示唆された．そこで、水中へのIPPD溶出量を見積もることで劣化反応に寄与した老化防止剤量を調査し、さらに、添加剤の溶出を再確認するため、処理1日後の浸せき液についてIPPD、ZnおよびSの定量を実施した．結果をTable 3に示す．浸せき液からZn、SおよびIPPDが検出され、水中へ添加剤が溶出したことが確認された．さらに、浸せき液中のIPPD濃度から、溶出により減少した加硫ゴム中の老化防止剤量を算出すると0.043 wt%であり、処理前の老化防止剤含有量0.240 wt%のうちおよそ1/5の0.043 wt%が処理1日で浸せき液中に溶出したと考えられる．そこで未加硫ゴム、処理前の加硫ゴム、処理後の加硫ゴムにおける老化防止剤量および各要因による老化防止剤消費率を示したグラフをFigure 8に示す．処理により初期配合量の少なくとも約10%が溶出により減少、約40%が溶液中の残留塩素や熱による劣化により生成したラジカルを捕捉する老化防止剤本来の老化防止機能のために消費されたと考えられる．実際には老化防止剤は溶出後に水中の残留塩素や熱などにより消費されるため、検出値よりも多く溶出した可能性がある．また、未加硫ゴムから処理前の加硫ゴムにおける約47%の老化防止剤の減少は混練や加工成型時における消費、すなわち、混練のせん断力や飛散、熱による揮発、分解による消費が原因と考えられる．

Table 3 Concentration of additives in the immersion fluid treated for 1day

additives	IPPD	S	Zn
Concentration in the immersion fluid / ppm	173	57	57

4. 結 論

加硫ゴム用として一般的なアミン系老化防止剤であるIPPDを配合したEPDMについて老化防止剤の分布とベースポリマーの劣化状態の検討より

- 1：混練により均一に分散していたEPDM中のIPPDは成型加工時の熱による分解あるいは、表面からの揮散により消費され、その結果、表面近傍よりも内部により多く存在する傾向を示した．

Figure 8 Amount of antioxidant in EPDM and consumed amount of antioxidant.

- 2：塩素水処理によりIPPDはブルーム等の物理的現象で表面から約200 μm に多く存在するが、最表面の約50 μm では残留塩素を含む水の浸透と劣化が同時に生じ、IPPDは溶出あるいは残留塩素や熱によるポリマーの劣化で生成したラジカル捕捉が原因で消費された．
- 3：老化防止剤を失った最表面では劣化が生じやすい状態となり、加硫ゴム全体では十分に老化防止剤が残存するにもかかわらず、表面荒れを伴う酸化劣化が進行した．

以上の結論より加硫ゴム製品が水道水使用環境下にて長期寿命を保つためには、加硫ゴム表面に老化防止剤が効果的に残存することが重要であり、そのためには適度なゴムとの相溶性およびブルーム速度を有し、かつ水に対する溶解度の低い老化防止剤の選択が有効であると考えられる．

References

- 1) Yamada, M.; Sugioka, Y.; Shin, H.; Amano, R.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyoukaishi*, **81**, 44 (2008)
- 2) Nippon Gomu Kyokai: "Gomu Kougyou Binran(4th ed.)", Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.429 (1994)
- 3) Kawaguchi, Y.; Sumida, T.; Fukushima, Y.: *Polyfile*, **534**, 68 (2008)
- 4) Nippon Gomu Kyokai: "Gomu Kougyou Binran(4th ed.)", Nippon Gomu Kyokai, Tokyo, p.434 (1994)

日本語表記参考文献

- 1) 山田美緒, 杉岡佳彦, 進博人, 天野良三, 大武義人: 日本ゴム協会誌, **81**, 44 (2008)
- 2) 日本ゴム協会: ゴム工業便覧(第四版), 日本ゴム協会, 東京, p.429 (1994)
- 3) 川口洋平, 隅田憲武, 福岡容子: *Polyfile*, **534**, 68 (2008)
- 4) 日本ゴム協会: ゴム工業便覧(第四版), 日本ゴム協会, 東京, p.433 (1994)