過酸化物架橋エチレンプロピレンゴムの
残存過酸化物による劣化機構の解析[†]

仲山 和海*, 大武 義人

Degradation Mechanism of Peroxide-crosslinked EPDMs by Residual Peroxide

Kazumi NAKAYAMA*, Yoshito OHTAKE (Chemicals Evaluation and Research Institute, Japan, 1600, Shimo-Takano, Sugito-Machi, Kitakatusika-Gun, Saitama, 345-0043, Japan)

The chemical structures of aged dicumyl peroxide(DCP)-crosslinked EPDMs were investigated with FT-IR and ¹³C high-resolution solid state NMR. The mechanism of degradation induced by residual DCP was studied in DCP-crosslinked EPDMs.

The thermal degradation of DCP-crosslinked EPDMs occurred with the disappearance of C=C bond of ethylidene norbornene and generation of carbonyl, carboxy and hydroxy groups and the scission of polymer chains. It can be considered that the residual DCP in DCP-crosslinked EPDMs accelerated the production of peroxide and hydroperoxide. The peroxide and hydroperoxide are extremely unstable, thereby causing various degradation reactions such as production of radicals, chain scission, and oxidation reactions of EPDM polymer.

(Received on August 24, 2009)

(Accepted on January 5, 2010)

Key Words : Peroxide-crosslinked EPDM, Degradation, Residual Peroxide, FT-IR, ¹³C High-resolution Solid State NMR

1. 緒 言

過酸化物架橋はエチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) などの飽和型ゴムに適用されることが多いが、一般に硫黄架橋に比べて耐熱性や圧縮永久ひずみが良好である反面、架橋速度が遅く、そのため条件が重なった場合架橋不足に陥りやすく、特にコスト低減のための高速架橋ではその傾向がある。前報¹⁾では架橋温度や時間などの因子により架橋不足が生じた場合を想定して作製したジクミルペルオキシド(Dicumyl peroxide, DCP)が一部残存したEPDMは、十分に加熱されDCPの残存が認められないEPDMと比較し、酸化劣化の進行が加速され残存過酸化物がEPDMの劣化を促進する現象を見出した。これは過酸化物が高い活性を有し、EPDM中に残存する過酸化物が徐々に開裂、ラジカルを発生しポリマーの劣化を誘発しているためと考えられる。

過酸化物架橋EPDMの架橋工程では架橋反応と分子鎖

切断反応が並行して生じ、ポリエチレン鎖で架橋が、ポリプロピレン鎖で分子鎖切断が生じやすいことが知られており²⁾、また、過酸化物架橋EPDMの架橋効率に影響を及ぼす因子も総説³⁾にまとめられ、特に過酸化物の配合量が架橋密度を決める最重要因子であることが述べられている。イソタクチックポリプロピレンの窒素雰囲気下における過酸化物架橋工程に関しては、ラジカル反応過程で生成する二重結合の存在が架橋反応と分子鎖切断反応のバランスに重要な役割を果たしていることが示されている⁴⁾。このように、酸素が少ない架橋工程時においては過酸化物のポリマーに対する反応メカニズムは概ね把握されていると考えられるが、市場ではポリマーの劣化反応に強く関与する酸素が存在するために、残存過酸化物は架橋工程時とは異なるメカニズムでポリマーの劣化反応に影響を与えると考えられる。しかしながら、残存過酸化物が誘引する劣化メカニズムが架橋工程時の過酸化物による反応や通常の経時的な熱酸化劣化などと比較してどのような差異があるかは検討されていない。

過酸化物架橋EPDMは耐候性、耐熱性に優れるが、これは過酸化物架橋が硫黄架橋と比べて耐熱性に優れた炭素同士の架橋形態をとり、なおかつEPDMポリマー自身も

[†] 本報は「過酸化物架橋エチレンプロピレンゴムにおける残存過酸化物が劣化に及ぼす影響の検討」の第二報とする。

仲山和海, 渡邊智子, 大武義人: 日本ゴム協会誌, **80**, 165 (2007)

*財化学物質評価研究機構 東京事業所 高分子技術部

(〒345-0043 埼玉県北葛飾郡杉戸町下高野1600番地)

主鎖に二重結合を有しないため耐候性に優れているためである。過酸化物質架橋EPDMは高圧電力ケーブルの被覆材など、他のゴム材料より上級の耐熱性・耐候性並びに長期の信頼性を求められる場合に使用されることが多い。したがって、EPDMの過酸化物質による劣化メカニズムを調べることは重要といえる。

本研究では、DCP架橋EPDMの熱劣化前後の化学構造の差異を顕微鏡フーリエ変換赤外分光光度法(FT-IR)、 ^{13}C 固体高分解能核磁気共鳴法(NMR)により解析し、残存DCPが誘引する劣化メカニズムについて検討した。

2. 実 験

2.1 試料作製

EPDMにはJSR製EP33(エチレン含量=52%, ジエン含量=8.1%)を、過酸化物質架橋剤には最も一般的なDCP(40%純度, Di-cup 40C, Arkema Inc.)を、架橋助剤にはトリアリルイソシアヌレート(TAIC, 日本化成株式会社)を用いた。作製したゴムの配合表をTable 1に示す。6インチオープンロールにてEPDMにステアリン酸, 酸化亜鉛, DCP, TAICの順に加え約50分間混練し、未架橋ゴムを作製した。作製した未架橋ゴムの170℃における架橋曲線をFigure 1に示す。架橋温度170℃でプレス架橋を行い、約100 μm 厚の架橋ゴムシートを得た。DCPが残存したEPDMは架橋時間を50%架橋時間 t_c (50)の2.7分とし作製

Table 1 Compound recipe

Ingredient	Amount/phr
EPDM (EP33)	100
ZnO	5
Stearic acid	1
DCP (D40) * ¹	6.75
TAIC * ²	3

* 1: Dicumyl peroxide (Purity 40 %)

* 2: Triallyl isocyanurate

Figure 1 Cure curve and prepared DCP-crosslinked EPDMs.

した。DCPの残存がほとんど認められないEPDMは、架橋時間を架橋曲線のトルクの変化が平坦になる時間25分とし作製した。目標のDCP残存量を確保するために、架橋反応を素早く停止できるように、架橋後には20℃の水冷プレスで直ちに冷却し、また、金型は急速冷却を可能にするため薄肉小型の二枚のステンレス板(250 mm × 250 mm × 1.0 mm)を用いた。作製した架橋EPDMシート中の残存DCP量は架橋EPDMをメタノールで振とう抽出を繰り返し、メタノール抽出物を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて測定した。分析カラムには化学物質評価研究機構製L-column ODS 5 μm (長さ250 mm, 内径4.6 mm)を用い、溶離液はメタノール/水(85/15), UV検出波長は258 nm, カラムオープン温度40℃にて測定した。また、前報¹⁾で開発したDSC(示差走査熱量測定)による残留架橋反応熱の測定も併せて行った。

2.2 熱劣化処理

処理中の試料に対する汚染を防ぐために、ギアオープン槽内をウエスを用いて十分にメタノールでふき、さらに200℃で24時間ベーキングすることで清浄化を行った後に、100 μm 厚フィルム状試験片をつり下げた状態で熱劣化処理を実施した。処理温度は120℃で最長4日間行った。

2.3 劣化解析

劣化による化学構造変化を調べるために、顕微鏡FT-IR、及び ^{13}C 固体高分解能NMRによる分析を行った。顕微鏡FT-IRはバリアン社製FTS-6000, UMA-500を用い、分解能8 cm^{-1} , スキャン回数256回, 顕微ATR法(プリズムはGe)にて測定した。 ^{13}C 固体高分解能NMRは日本電子製JNM-ECX400を用い、プローブ内径4 mm, 観測周波数100.53 MHz, 積算回数8000回, 測定温度室温, 異種核間双極子デカップリング/マジック角回転(DD/MAS)法, 回転速度18 kHzにて測定した。

劣化による主鎖及び架橋点切断の進行を調べるために、テトラヒドロフラン(THF, 関東化学製, 特級)を用いて、浸せき抽出を行い、THF抽出量を測定した。さらに、THF可溶物の分子量をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で求めた。カラムには昭和電工製のShodex LF-804(排除限界分子量 2.0×10^6)を二本連結して使用し、溶離液にはTHF(関東化学製, 特級), 検出器に示差屈折率検出器(昭和電工製RI-101), 標準物質にはポリスチレンを用い、流量1 cm^3/min , カラム温度40℃にて測定した。

3. 結果と考察

3.1 残存DCP量の測定

残存過酸化物質はEPDMの熱劣化を促進することを報告した¹⁾。そこで、作製したEPDMシート中の残存DCP量を把握するために、ゴム中のDCPをメタノールで抽出し、抽出物の分析をHPLC法にて実施した。架橋時間2.7分の

アンダー架橋EPDM中のDCP含有量は1.2 %で、DCP配合量は未架橋ゴム中で2.3 %であることから、配合したDCPの約50 %がまだ未開裂の状態に残存していることを確認した。なお、架橋時間2.7分のアンダー架橋EPDMのDSCにより得られた残留架橋反応熱は $13.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。また、架橋時間25分のEPDM中のDCP含有量は0.1 %以下で残留架橋反応熱もほとんど観測されず、DCPの残存はほとんど認められない。以降では、架橋時間2.7分のアンダー架橋EPDMは“DCP残存EPDM”，架橋時間25分のEPDMは“DCP非残存EPDM”と称することとする。

3.2 熱劣化処理によるEPDMの外観変化

電力ケーブルの被覆材などのDCP架橋EPDMが市場で使用される間に表面がべたつくと同時に軟化変形する事象が確認されている。本研究で用いたサンプルも 120°C の熱劣化処理により1日後からややべたつき現象が認められ、4日後には指に貼りつくほど強い粘着性を帯び、市場のDCP架橋EPDMの劣化現象と類似した外観状態が認められた。したがって、当サンプルは市場でべたつきが生じたEPDMと酷似した劣化メカニズムで劣化が生じていると考えられる。

3.3 顕微FT-IR-ATR法による劣化解析

Figure 2に熱劣化処理前後のFT-IRスペクトルを示す。熱劣化前に観測されている 1700 cm^{-1} 付近のシャープな吸収はEPDMポリマーと架橋助剤TAICとの結合によるものである。架橋時間2.7分のDCP残存EPDM、架橋時間25分のDCP非残存EPDMともに、 120°C で4日処理後には 3400 cm^{-1} にヒドロキシ基によるブロードな吸収、 $1800 \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基などによるブロードな吸収が出現してきた。したがって、EPDMは熱劣化過程でカル

Figure 2 Change in IR spectra for DCP-crosslinked EPDMs by aging test at 120°C - 4 days.

ボニル基及びヒドロキシ基などを生成しながら、酸化劣化が進行していることを確認した。一方、DCP残存EPDMのFT-IRスペクトルにはDCP非残存EPDMと比較して、特異的な吸収の出現は認められない。したがって、残存DCPによる劣化は通常の熱劣化と同様な化学構造変化が生じ、特別な構造変化をもたらすことはなく、劣化反応を促進しているものと考えられる。

3.4 ^{13}C 固体高分解能NMRによる劣化解析

Figure 3に熱劣化処理前と 120°C で4日間熱劣化処理後の ^{13}C 固体高分解能NMRスペクトルを示す。各シグナルの帰属^{5,6)}を図中に示した。熱劣化処理前はDCP残存EPDM、DCP非残存EPDMともに、 $10 \sim 55 \text{ ppm}$ 付近に

(a) With residual DCP

(b) Residual DCP free

Figure 3 Change in ^{13}C -NMR spectra for DCP-crosslinked EPDMs by aging test at 120°C - 4 days.

EPDMポリマー由来のCH, CH₂, CH₃によるシグナルが強く観測された。熱処理前においてDCP残存EPDMではDCP及びその分解生成物であるアセトフェノン及びクミルアルコール⁷⁾によるシグナルが145~150 ppm, 132.1 ppm, 128.4 ppm, 127.3 ppm, 126.1 ppm, 119.6 ppm, 82.1 ppmに認められ、これらのシグナルは熱処理前のDCP非残存EPDM及び120℃4日間熱劣化処理後のDCP残存、非残存EPDMのスペクトルには認められなかった。したがって、DCP及びDCP分解生成物は熱劣化処理の過程で分解、揮発したことが明らかとなった。また、熱劣化処理後はDCP残存及び非残存EPDMともに先に示した顕微FT-IR-ATRで発現を確認したように、酸化劣化に伴うカルボニル基によるシグナルが206.6 ppm, カルボキシ基によるシグナルが175.8 ppm, 173.0 ppmに、アルコールに由来するシグナルが72.8 ppmに観測され、酸化劣化の進行が確認される。さらには架橋点モノマーであるエチリデンノルボルネン(ENB)の二重結合によるシグナル(146.7 ppm, 111.4 ppm)が消失することから、熱劣化過程でENBが酸化反応あるいは架橋反応を生じたものと考えられる。DCP残存EPDMとDCP非残存EPDMの注目すべき違いとして、DCP残存EPDMのみにペルオキシ基に帰属されるシグナルが82~88 ppmに観測された。したがって、DCP残存EPDMのみがペルオキシ基を¹³C固体高分解能NMRで検出できる程度に蓄積していることから、DCPの残存は酸化劣化過程でEPDMポリマー中に生ずる活性種の一つであるペルオキシ基の生成を促し、酸化劣化を促進化しているものと考えられる。

3.5 THF抽出物の解析による低分子化劣化現象

熱劣化処理後の試料は、3.1の外観観察でも述べたように表面が粘着性を帯びていたことからEPDMポリマーは低分子化劣化が進行していると推測される。そのために、分子鎖切断反応により低分子化した成分をTHFで抽出し、

Figure 4 Change in the amount of THF extract by aging test at 120 °C.

THF抽出量を低分子化劣化の進行度合いの指標とした。Figure 4に熱劣化処理前後のEPDMのTHF抽出量を示す。熱劣化処理前のTHF抽出量は、DCP残存EPDMについては9.2%, DCP非残存EPDMについては2.0%で、いずれも熱劣化処理時間の経過とともに増加し、低分子化が進行していることが明らかとなった。さらには、DCP残存EPDMは非残存EPDMより熱劣化後の低分子量成分が多い。Figure 5に熱劣化処理前後のEPDMのTHF抽出物のGPCクロマトグラムを示す。未処理において認められる保持時間約20分のピークはTAIC、約21分のピークはDCP、クミルアルコール、アセトフェノン、22分以降のピークは水分及び溶存ガス類によるピークである。未処理のDCP残存EPDMでは分子量約3000~100000, DCP非残存EPDMでは分子量約3000~30000の未架橋ゴム分が検出された。熱劣化処理後はDCP残存EPDM, DCP非残存EPDMともに分子量約300~100000のポリマーの低分子化成分が検出され、熱劣化処理前より低分子化が進行し

(a) With residual DCP

(b) Residual DCP free

Figure 5 GPC chromatograms of THF extract of DCP-crosslinked EPDMs.

ていることが判明した。以上の THF 抽出物の解析の結果、DCP 架橋 EPDM は劣化過程でポリマーの分子鎖切断反応が生じ、また、残存 DCP は分子鎖切断反応を促進しているものと考えられる。

3.6 DCP 架橋 EPDM の劣化メカニズム

DCP架橋EPDMの残存DCPによる劣化メカニズムをFigure 6に示す¹⁾。残存DCPはポリマー中へのペルオキシ基の生成とポリマーの分子鎖切断反応を促進し、その劣

化メカニズムは前報¹⁾に示したメカニズムと同様と考えられるが、特にFigure 6に示す太矢印の反応において、残存DCPは劣化促進に大きな影響を与えていると考えられる。すなわち、成形品中に残存したDCPは外部から熱や光などの劣化因子の刺激により徐々に開裂し、ポリマーラジカルの生成反応をもたらし、引き続きペルオキシ基の生成、同時にポリマーの分子鎖の切断反応も促進化していることが示された。

1. Cleavage of DCP

2. Crosslinking and scission of EPDM

3. Oxidation of EPDM

Figure 6 Estimated degradation mechanism of EPDM by DCP. Bold arrows were the reactions that were estimated to be affected by residual DCP.

4. 結 論

DCP 架橋 EPDM の劣化構造の解析の結果、DCP 架橋 EPDM の熱劣化は、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基の生成、ENB の消失、分子鎖切断反応を伴いながら進行することが示された。また、DCP の残存は熱や光などの劣化因子が刺激となり活性種であるペルオキシ種の生成を促進し、その結果、後に続くラジカルの生成、主鎖切断反応、酸化反応などの様々な劣化反応も追従して生じさせるものと推察される。

References

1) Nakayama, K.; Watanabe, T.; Ohtake, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*,

80, 165 (2007)

2) Loan, L. D.: *Rubber Chem. Technol.*, **40**, 149 (1967)

3) Dluznieski, P. R.: *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 451 (2001)

4) Lazár, M.; Hrková, E.; Borsig, E.; Marcinčin, A.; Reichelt, N.; Rätzsch, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 886 (2000)

5) Palmas, P.; Le Champion, L.; Bourgeoisat, C.; Martel, L.: *Polymer*, **42**, 7675 (2001)

6) Palmas, P.; Colsent, R.; Lemarié, L.; Sebban, M.: *Polymer*, **44**, 4889 (2003)

7) Nakamura, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **79**, 298 (2006)

日本語表記参考文献

1) 仲山和海, 渡邊智子, 大武義人: 日本ゴム協会誌, **80**, 165 (2007)

7) 中村知之: 日本ゴム協会誌, **79**, 298 (2006)

*

*

*

*

*

本会発行出版物ご案内

ゴ ム 工 業 便 覧

(第四版)

B 5 版 1350 頁

(1994.1 発行)

定 価 36,750 円 (税込)

会員価格 33,075 円 (税込)

送 料 (当方負担)

〔 ゴムの物性から製造、加工、製品、測定、分析に至るまでを、現在第一線で活躍中の斯界の権威者 150 余名の執筆陣により、最も新しいゴムの科学・技術を提供いたします。 〕

* お申込の場合は、必要事項(送付先住所、勤務先、氏名、電話番号など)をご記入のうえ、FAX して下さい。

社団法人 日本ゴム協会 図書係あて

FAX 03 (3401) 4143