伊藤 眞義^{*1}・金島 加代子^{*1}・澤登 純一^{*2}・堀 洋^{*2}

Determination of Crosslink Density in Vulcanized Rubber Forms by NMR

Masayoshi ITO, Kayoko KANESHIMA (Department of Chemistry, Tokyo University of Science, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan), Junichi SAWANOBORI, Hiroshi HORI (INOAC CORPORATION, 13-4 Meieki-Minami, Nakamura-ku, Nagoya 450-0003, Japan)

An examination was carried out on the determination of crosslink density in the vulcanized rubber forms by pulsed NMR. The rubber used was an ethylene-propylene-diene rubber (EPDM). The crosslinked EPDM was obtained by curing EPDM with sulfur vulcanization. The vulcanized EPDM forms were produced by using several kinds of forming agents. The crosslink density of non-cellular EPDM determined by equilibrium swelling and extensional experiments was well correlated with the spin-spin relaxation time (T_2) at high temperatures around 120 °C. Further, the T_2 of vulcanized EPDM forms was not affected by the existence of cellular structure. The results made it possible to determine the crosslink density in the vulcanized EPDM forms by NMR method. By using the technique, it was possible to evaluate the cure efficiency of vulcanized EPDM forms which was affected by forming agents.

(Received on November 1, 2002)

(Accepted on January 7, 2003)

Key Word : EPDM forms, Crosslink density, Spin-spin relaxation time, Cure efficiency

1. 緒

言

多孔質体である発泡ゴムは、固相-気相からなる複合材料であり、軽量性、柔軟性、クッション性、断熱性などの特徴を有している。これらの特徴を最大限引き出すためには、製造工程における気相の量およびサイズのコントロールと、形成された気相をいかに維持するか、が重要課題である。これらの問題に対して、ゴム素材、発泡方法、加硫速度と発泡状態の関係など多方面から検討が加えられ、それらに関する研究例や総説が報告されている¹⁻¹¹⁾。発泡ゴムの架橋密度もこれらを検討する上で重要な物理量と考えられる。しかし、膨潤法¹²⁾や力学的な方法¹³⁾などソリッドゴム材料で用いられている架橋密度測定法は、気相が存在する発泡ゴムには適用が難しい。

NMR測定から得られるスピン-スピン緩和時間(T_2)は、10Å程度の相関で分子運動情報を提供してくれる。それゆえ、ミクロンサイズ以上の気相を含む発泡ゴムにおけるゴム自身の T_2 は、気相の存在に影響されず、ゴムの分子運動情報だけが反映された物理量、と考えられる。また、ソ

リッドゴム材料中の架橋密度は T_2 によく反映される、との報告もなされている¹⁴⁾。

本研究では、上述の情報をもとに、NMR法による発泡ゴムの架橋密度決定を試みるとともに、得られた結果をもとに発泡剤が加硫効率に与える影響について検討することを目的とした。

2. 実

験

2.1 原料

原料ゴムとして、エチレン含有率51%、ジエン含有率8%のEPDM(三井化学, EP4021, ムーニー粘度13(125℃))を用いた。加硫剤は硫黄(S)であり、加硫促進剤として、ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛(PZ)、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛(EZ)、およびジペンタメチレンチウラムヘキサスルフィド(TRA)を用いた。発泡剤は、アゾジカルボンアミド(ADCA)、4, 4'-オキシビス(ベンゼンスルホンヒドラジド)(OBSh)、およびジニトロソペンタメチレンテトラミン(DPT)を用いた。なお尿素系発泡促進剤も併用した。これらの試薬は、市販品をそのまま用いた。

発泡ゴムのセルサイズと類似の直径を有するガラスビーズ(直径100-500 μm)を配合した加硫EPDMを調製し、

^{*1}東京理科大学理学部化学科(〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3)

^{*2}(株)イノアックコーポレーション(〒450-0003 名古屋市中村区名駅南13-4)

発泡剤が加硫効率に与える影響を無視できる発泡系モデル試料とした。配合は、ゴム100部に対して、酸化亜鉛5部、ステアリン酸亜鉛1部とし、硫黄と加硫促進剤の種類および量を調節して種々の架橋密度を有する試料を作成した。

2.2 試料作成

1) 未発泡加硫EPDM

所定量のEPDMと加硫系薬剤をバンバリーミキサーにより室温にて混練り後、130～160℃の一定温度で20分間プレス加硫を行った。この加硫試料を160～180℃の一定温度オイルバス中で二次加硫を行って試料を得た。

2) 発泡加硫EPDM

所定量のEPDM、加硫系および発泡系薬剤をバンバリーミキサーにて室温で混練り後、1)と同一条件下で加硫操作を行い、試料を得た。

3) ガラスビーズ充てん加硫EPDM

所定量のEPDMと加硫系薬剤、更にガラスビーズをバンバリーミキサーにて室温で混練り後、1)と同一条件下で加硫を行って試料を得た。

2.3 測定

1) 応力緩和試験

引張り試験機により、100℃における未発泡加硫EPDMの応力緩和測定を行い、延伸比と緩和応力の関係をMooney-Rivlinプロット¹³⁾することにより架橋密度を決定した。

2) 膨潤度測定

未発泡加硫EPDMをシクロヘキサン中、室温にて72時間膨潤させた試料を用いて重量法にて膨潤度を決定した¹²⁾。

3) NMR測定

すべての試料について、パルスNMRスペクトロメータ(JEOL, JNM-MU25)を用いてHahn Echo法(90x- τ -180x)によりスピンスピン緩和時間(T_2)の温度依存性を測定した。使用した90度パルス幅は2 μ sであった。

4) SEM観察

セルのサイズと形状の観察は、走査型電子顕微鏡(日立計測エンジニアリング, S-5000)を用い、加速電圧3.5KVで行った。なお、試料表面はPt-Pb蒸着処理を行った。

3. 結果と考察

3.1 未発泡EPDMの架橋密度

本研究では、まず未発泡加硫EPDMの架橋密度(ν_e)を応力緩和測定結果から算出し、得られた値を膨潤度測定結果と結びつけて相互作用パラメータ(χ)を計算し、 χ 値より ν_e の妥当性を判断した。なるべく永久架橋点のみが架橋密度決定に反映されるようにするため、100℃における応力緩和測定結果から得られたある延伸比における緩和応力値をMooney-Rivlin式に代入して架橋密度を算出し

Table 1 Compound recipe (phr)

Sample	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
EPDM					100				
ZnO					5				
StAc					1				
S	1.6	—	—	1	—	1.6	—	1.6	1.6
EZ	1	—	—	1	—	—	—	1	—
PZ	0.5	—	—	0.5	—	—	—	—	0.5
TRA	1	3.5	3	1	2.5	1	1.5	—	—
ν_e ($\times 10^{-5}$ mol/cm ³)	15.6	9.5	8.5	8.4	6.6	5.5	3.6	2.7	1.6

Fig. 1 Mooney-Rivlin plot at 100℃ for sample V

た¹³⁾。

本研究では、硫黄量や加硫促進剤の種類と量を調節しながら広い範囲の架橋密度値を有する試料を得た。Table 1は測定に用いた試料の配合表である。

Fig. 1は、sample Vについて、100℃における延伸比(α)の逆数(α^{-1})とムーニー応力(f^*) [$f^* = f/(\alpha - \alpha^{-2})$, f : 応力]の関係を示したものである。直線勾配より架橋密度を算出し、その結果をTable 1に示した。これらの値についてその妥当性を(1)式¹²⁾により検討した。

$$\nu_e = - \frac{2[\ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2]}{V v_2^{1/3}} \quad (1)$$

ここで、 V : 溶媒の分子容(ml/mol), v_2 : ゴムの体積分率, χ : ゴムと溶媒の相互作用パラメータ, である。

応力緩和測定データから算出された ν_e と膨潤度測定から得られた v_2 を(1)式に代入し、 χ を計算した。Table 2はいくつかの試料について計算された χ 値をまとめたものである。 χ 値は、架橋密度に依存せず、ほぼ0.50程度の値となった。本研究で使用したEPDMと同一組成を有するEPDMとシクロヘキサン系に対する χ の文献値は見当たらないが、汎用溶媒種とEPDM系に関する χ 値として0.35～0.54の値が報告されている¹⁵⁾。本研究で得られた χ 値が架橋密度によらずほぼ一定値を示し、その値がEPDMと

Table 2 χ parameters for different samples

Sample	II	III	V	VII
χ	0.498	0.507	0.499	0.491

汎用溶媒間の χ 値に近いことから、本研究で用いた未発泡加硫EPDMに対する架橋密度値は妥当と考えられる。

3.2 EPDMのスピンスピン緩和時間

Fig. 2 および 3 は、EPDM 未加硫試料および未発泡加硫EPDM(sample II)について T_2 および成分分率の温度依存性を示したものである。加硫、未加硫試料とも -30°C 以上において二種類の T_2 が観測された。それぞれの T_2 は、温度上昇に伴い 0°C 付近で急激に増加した。この増加は分子鎖のミクロブラウン運動の開始に対応したものである。その後各 T_2 は温度上昇とともにゆるやかに増加した。一方、各 T_2 の成分分率も顕著な温度依存性を示した。加硫、未加硫試料とも short T_2 成分分率は温度上昇とともに急激に増大した後、 50°C 付近より温度上昇とともに減少した。long T_2 成分分率の温度依存性はshort T_2 成分分率

Fig. 2 Temperature dependence of the relaxation time T_2 for pure EPDM and vulcanized EPDM.

Fig. 3 Temperature dependence of T_2 component fraction for pure EPDM and vulcanized EPDM.

のそれとはまったく逆の傾向を示しているが、これは試料のスピンスピン緩和時間が二成分に分離されることから、当然の結果である。パルス法NMR測定で二種類以上の T_2 が観測される高分子材料は数多く存在し、各 T_2 の帰属は測定法の特徴を考慮して主として相構造が関連した分子運動性の違いでなされている。EPDMについてもいくつかの報告がなされており、非晶性EPDMに関しては、ほとんどの場合一成分系の T_2 で扱われてきた^{16,17)}。しかし、最近、架橋EPDMが三成分の T_2 を示し、それぞれが架橋相、架橋点間分子相、分子末端相の分子運動と密接な関係があるとの報告もなされ注目される¹⁸⁾。NMR測定に用いた試料は、広角X線回折測定の結果から、すべて非晶体であること、熱測定の結果、ガラス転移温度が -30°C 付近に一つだけ存在することがわかっている。試料は精製したものを用いており、可塑剤などの不純物はほとんど含まれていない、と考えられる。また、加硫試料と未加硫試料では成分分率に差が認められるものの、架橋密度と成分分率の間にははっきりした相関関係が認められなかった。これらのことは、各 T_2 を物理構造の違いが反映された分子運動の差に結び付けるのが困難であることを示唆している。EPDMは、主としてエチレンとプロピレンからなる共重合体である。完全なランダム共重合体であるならばエチレンユニットとプロピレンユニットの分子運動性を区別できない、と考えられるが、ブロック的な性格がEPDM中に存在する場合、それぞれのブロックが独自の T_2 を有する可能性がある。これを確認するにはエチレンとプロピレンの組成比が異なるいくつかのEPDMについて T_2 の温度依存性測定を行う必要があるが、これは、本研究の目的外であることから検討を行わなかった。したがって、現段階で二種類の T_2 についてそれらの帰属を明らかにすることはできなかった。

なお、 T_2 と架橋密度との関係を検討するにあたり、 T_2 の温度依存性が比較的小さい温度領域である 120°C での値を使用することにした。

3.3 未発泡加硫EPDMの架橋密度と T_2 との関係

Fig. 4 は、未発泡加硫EPDMの架橋密度と 120°C におけるlong T_2 およびshort T_2 との関係を示したものである。架橋密度の増加に伴い両 T_2 とも減少し、架橋密度の増加に伴うゴム分子鎖の運動性低下が認められた。また、両 T_2 とも同様の ν_e 依存性を示したことから、Fig. 2 からわかるようにshort T_2 成分分率がlong T_2 成分分率よりもかなり大きい値を有していることから、 ν_e をshort T_2 と結び付けて検討することにした。Schneiderらは^{19, 20)}、架橋ゴムの物理構造(架橋構造)に関する情報がNMRの横磁化緩和曲線解析から得られることを報告している。阪野らは¹⁴⁾この方法によりポリブタジエンラテックスの架橋構造解析を試みた。その結果、架橋度の比較的高い試料

Fig. 4 Relation between T_2 at 120°C and crosslink density of vulcanized EPDM.

($M_c < 10,000$)にかぎり、平衡膨潤測定や引張り試験から得られる架橋密度とSchneiderらの方法を用いて算出した架橋密度はよく一致することを報告している。横磁化緩和曲線の解析から得られる物理量のひとつがスピンスピン緩和時間であることから、今回得られた架橋密度と T_2 との関係は妥当と考えられる。

3.4 発泡加硫EPDMの架橋密度と T_2

Fig. 5 は、同一加硫条件(同一の加硫剤量と加硫助剤量、

Fig. 5 SEM photographs for the samples with different cellular size and T_2 .

同一加硫温度および時間)のもと(Table 2における sample II), 発泡剤の量や種類をかえて作成した発泡加硫EPDMの走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。同一発泡剤でもその量によりセルサイズが変化するとともに T_2 も変化する(A, C)。一方、セルサイズや T_2 は、発泡剤種にも依存していることがわかる(A, D, F)。 T_2 は、10Å程度の分子相関が反映される物理量であるから、ミクロンオーダーのサイズを有する気泡(セル)の存在は T_2 に影響を与えない、と考えられる。しかし、Fig. 5の結果のみからこのことは確認できない。化学発泡を利用してセルを形成させる場合、発泡剤種およびその量が架橋効率に影響を与えることが知られている²¹⁾。したがって、Fig. 5で示した試料の加硫条件が同じであっても、各試料の架橋密度は発泡剤の影響を受けて異なっている可能性がある。そこで、同一架橋密度のもと、セルサイズのみがことなるモデル試料として、セルと類似のサイズを有するガラスビーズを充てんした加硫EPDMを作成しNMR測定を行った。なお、ガラスビーズ充てんEPDMと加硫条件を同じにした未充てん加硫EPDMを同時に作成し、それから膨潤度法により架橋密度を算出し、ガラスビーズ充てん加硫EPDMの架橋密度とした。Fig. 6は、ガラスビーズ充てんおよび未充てん加硫EPDMについて、120°Cにおけるshort T_2 と架橋密度の関係プロットしたものである。ガラスビーズは、100~500 μm の直径を有するものを充てんしたが、得られた結果は、ビーズのサイズに関係なく、架橋密度のみがshort T_2 に反映されていることがわかる。このことは、発泡加硫EPDMの T_2 が架橋密度と温度だけの関数であることを意味している。すなわち、未発泡加硫EPDMの架橋密度とある一定温度における T_2 との関係を検量線とすれば、発泡加硫EPDMの T_2 測定からその試料の架橋密度を見積もることができることを示している。したがって、Fig. 5で認められたshort T_2 の発泡剤種依存性は、発泡剤が加硫効率に影響を与えた結果によるものと考えられる。これを利用することにより発泡剤が架橋密度に与える影響を定量的に見積もることができる。Fig. 7は、三種類の発泡剤(OBSH, DPT, ADCA)を用いて、その混合量と発泡

Fig. 6 Short T_2 for glass filled and unfilled EPDM vulcanizates as a function of crosslink density.

Fig. 7 Short T_2 for cellular EPDM produced by ADCA, DPT and OBSH as a function of content of forming agent.

加硫EPDMの120℃におけるshort T_2 との関係を示したものである。なお、加硫系薬剤の配合量は、Table 1のsample Iと同様とした。いずれの発泡剤もその量とともに架橋効率を低下させていることが T_2 の増加から理解され、その影響はOBSHでもっとも大きく、ADCAでもっとも少ないことがわかる。これらの結果は、白田の報告²¹⁾と一致する。更に得られた T_2 を用いて架橋密度の算出も可能である。最近、発泡と加硫を同時に行う工程を管理する測定機器として、加硫速度と発泡によるガス圧の変化を同時に測定できる試験機が開発された。しかし、これでは加硫度は測定できるものの架橋密度の算出は困難である。Fig. 7の縦軸を架橋密度に換算することにより発泡加硫EPDMの架橋密度に関する知見が得られ、これが発泡加硫ゴムの物性コントロールを行ううえできわめて有効、と考えられる。

4. 結 論

発泡加硫EPDMの架橋密度をNMRにより決定することを試みた。その結果、次の結論が得られた。

1) 加硫EPDMの T_2 と架橋密度の間には相関が認められ

た。

2) 発泡加硫EPDMの T_2 はセルサイズにかかわらず架橋密度のみに依存した。

3) 上記1), 2)の結果に基づき、発泡加硫EPDMの架橋密度をNMR法を用いて決定することができた。

4) 発泡加硫EPDMの T_2 より発泡剤が加硫効率、加硫速度などの加硫挙動に与える影響を見積もることができた。

参 考 文 献

- 1) Akiba, M.: *Polymer Digest*, **52**, 30(2000)
- 2) *ibid.*: *ibid.*, **52**, 58(2000)
- 3) *ibid.*: *ibid.*, **52**, 62(2000)
- 4) *ibid.*: *ibid.*, **52**, 72(2000)
- 5) *ibid.*: *ibid.*, **52**, 101(2000)
- 6) *ibid.*: *ibid.*, **52**, 109(2000)
- 7) Akiba, M., Kobayashi, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi* **74**, 386(2001)
- 8) Kawada, T.: *ibid.*, **74**, 392(2001)
- 9) Akitomo, Y.: *ibid.*, **74**, 396(2001)
- 10) Teramoto, C.: *ibid.*, **74**, 402(2001)
- 11) Kondo, H.: *ibid.*, **74**, 406(2001)
- 12) Ono, K.: "Gomu Kougyou Binnrann(4thed.)" Nippon Gomu Kyokai, (1994), p.1231
- 13) *ibid.*: *ibid.*, p.1229
- 14) Sakano, H., Ikawa, K., Kojima, H.: *Koubunshi Ronbunshu*, **54**, 757(1997)
- 15) "Gomu Kougyou Binnrann(4thed.)", Nippon Gomu Kyokai, (1994), p.1356
- 16) Litvinov, V. M., Baren Dswaard, W., van Duim, M.: *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 105(1998)
- 17) Litvinov, V. M., Steeman, P. A. M.: *Macromolecules*, **32**, 8476(1999)
- 18) Iwabuki, H., Nagata, K., Noguchi, T., Yamada, E.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 409(2002)
- 19) Simon, G., Schneider, H.: *Polym. Bull.* **21**, 479(1989)
- 20) Simon, G., Schneider, H.: *Macromolecules*, **25**, 3624(1992)
- 21) Hakuta, T.: Nippon Gomu Kyokai Kantou Shibu Wakate Kaiin Semina Kouen Youshi, (2001), p.1

*

*

*

*

*