

〈技術レポート〉

熱分解GC/MSによるEPDMの劣化解析

研究開発本部 分析解析室 橋本知美

1. はじめに

エチレンプロピレンゴム（以下、EPDM）は水道水などの配管用シール材に多用されているが、従来から、配管材に起因する銅害や水道水中の残留塩素による劣化が知られている。その劣化原因・解析は電子線マイクロアナライザー（EPMA）による元素分析、赤外分光法（以下、IR）や核磁気共鳴法（NMR）による構造解析^{1), 2)}など種々行われている。本稿では、劣化したEPDMについて熱分解ガスクロマトグラフィー質量分析法（以下、熱分解GC/MS）を適用し、劣化時の構造変化について知見を得たので報告する。

2. 従来の劣化解析

市場から回収したカーボンブラック入りEPDM製シール材を図1に示す。ゴムの劣化には、主鎖や架橋点切断などの分解による軟化劣化や再結合等による硬化劣化がある。この例では温水（60℃）で長期間使用された結果、EPDMが軟化する軟化劣化を起こしていると考えられる。

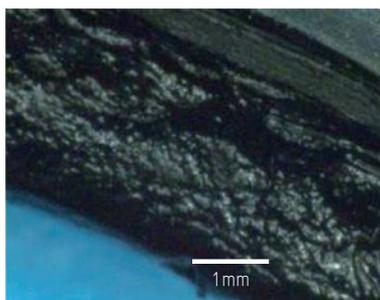


図1 市場回収品

劣化部分についてIR、熱重量分析（TG）、エネルギー分散型X線分析（以下、EDS）により組成分析をしたところ、未使用品と比べて、成分組成は変化していないことが確認された。劣化原因を調べるため、EDSにより劣化部の表面および断面について元素分析を実施した。結果、劣化部表面にCl、表面から約300μmの深さまでCuが検出されたため、残留塩素および銅害による劣化であることが推定された。

次に、IRで劣化部分の構造解析を行った。図2にIRスペクトルを示す。従来よりEPDMの主鎖切断をとまなう軟化劣化においては、酸化ピーク（C=O：1720cm⁻¹）や二重結合ピーク（C=C：1640cm⁻¹）が現れると提唱²⁾されている。しかし、この例においてはそれらピークが不明瞭であり、主鎖切断による軟化劣化ではないことが考えられた。そこで架橋点切断などの架橋部位に関連した構造の変化について調査した。

EPDMでは一般にジエン単位（架橋部位）が微量であるため、その構造および変化をIRで確認す

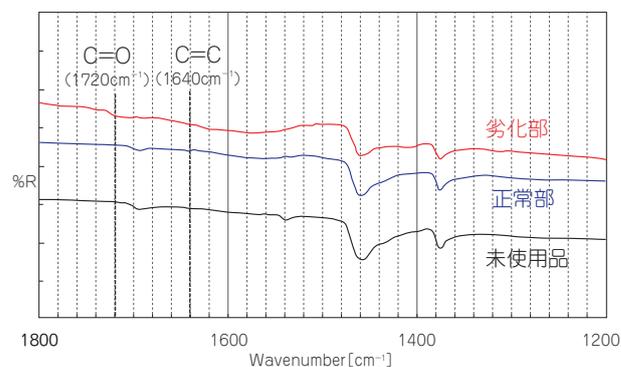


図2 市場回収品のIRスペクトル

ることは困難である。熱分解GC/MSは、通常、高分子の微量構造解析に用いられる分析機器であるが、EPDMの定性分析を実施すると、ジエン単位を検出することができる。EPDMのジエン単位近傍の熱酸化劣化に適用した例³⁾に基づき、IRで解析できなかった市場回収品のような軟化劣化に対しても、熱分解GC/MSでジエン単位を含めた構造の変化を捉えられる可能性があると考え、検討を行った。

3. 熱分解 GC/MS による劣化した EPDM の分析方法

3.1 熱分解 GC/MS について

熱分解GC/MSは、試料を400℃以上の高温で加熱・分解し、生じた熱分解生成物をGC/MSで分析する手法で、一般に高分子の構造解析に用いられる。ゴムや樹脂の種類判定（定性）、共重合およびブレンド比（定量）の分析が可能である。ここでは前述の市場回収品のほかに形態の異なる劣化試料を作製し、EPDMの劣化について分析した。

測定に際し、熱分解装置としてキューリーポイントパイロライザーを使用した。これは試料をパイロホイルと呼ばれる磁性をもつ合金に包み、試料管に挿入、高周波をあてることで所定温度まで加熱し熱分解する装置である。加熱は、瞬時に正確な所定温度（Fe/Ni = 40/60のパイロホイル使用では590℃）に達するため、再現性に優れた熱分解法といえる。また、本熱分解装置はGC/MSに直接連結されており、生じた熱分解物をロスなく分析することができる。

用いた測定条件を以下に示す。

〈熱分解部〉

- ・測定装置：日本分析工業製JHP-5
- ・熱分解温度：590℃ × 5sec
- ・試料量：0.1mg

〈GC/MS部〉

- ・測定装置：Agilent製6890/
日本電子製Automass Sun
- ・GCカラム：Ultra Alloy1 (0.25mm × 30m)
- ・カラム温度：
50℃ (5min) → 300℃ (10min), 10℃/min

3.2 EPDM について

EPDMは図3に示すようにエチレン（E）とプロピレン（P）の共重合体に架橋を容易にするジエン単位の第三成分（例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン（以下、ENB））を共重合した構造をもつ。

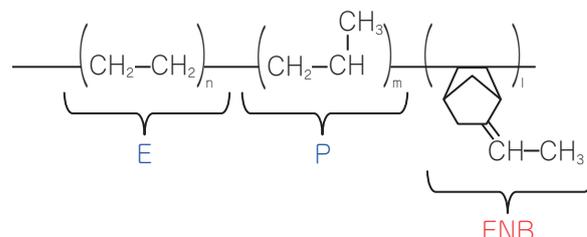


図3 EPDMの構造

一般的なEPDMの熱分解GC/MSクロマトグラムを図4に示す。エチレンとプロピレンに起因する多数の炭化水素類（ $\text{C}_3\sim\text{C}_{17}$ ）や数種のENB由来のピークが検出されるが、それぞれの由来は詳細に解析されている⁴⁾。プロピレン（P, C_3 ）とヘキセン（EEE, C_6 ）のピーク面積比からエチレン-プロピレン共重合比を求めることや、ENBピーク強度から第三成分含有量の定量（通常%オーダー）も可能である。

劣化したEPDMは、これら熱分解生成物やピーク強度比などに変化が現れると考えた。

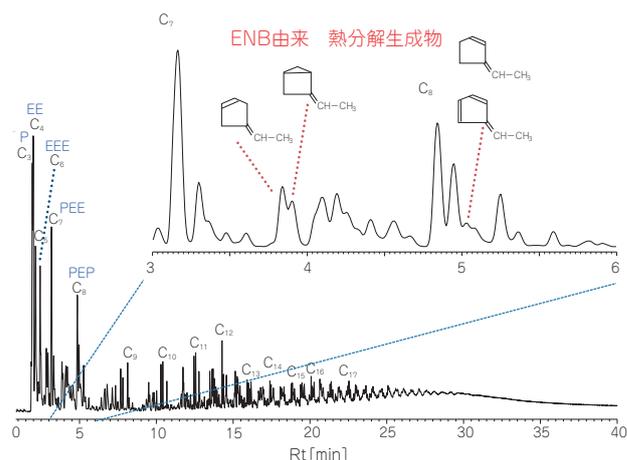


図4 EPDMの熱分解GC/MSクロマトグラム

3.3 EPDM 劣化試料の作製

EPDMの劣化試料は前述の市場回収品に加え、比較として強制的に劣化させた下記の試料3点を用いることとした。

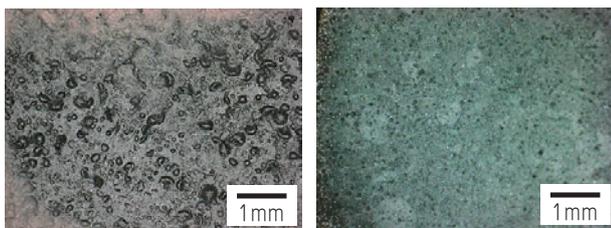
- ①市場回収品：軟化劣化
- ②塩素水浸せき試験品
- ③次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸せき試験品

②および③の劣化試料は、水道水の塩素による劣化が顕著となるような模擬試料を得ることを目的として、次のように作製した。

塩素水および次亜塩素酸ナトリウム水溶液各500ppmに①市場回収品と同じ新品EPDMを5日間（120時間）、温度60℃で浸漬した。液交換は毎日行い、浸せき後の試料は純水中で超音波洗浄し、常温で減圧下24時間乾燥させた。

3.4 EPDM 劣化試料の外観観察

②塩素水浸せき試験品および③次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸せき試験品の表面写真を図5に示す。



②塩素水 硬化劣化
③次亜塩素酸ナトリウム 硬化/軟化劣化みられず

図5 浸せき試験品

いずれも①市場回収品（図1）の表面状態とは異なっていた。②塩素水浸せき試験品の表面には細かな多数の窪みが生じ、ゴムが硬化（硬化劣化）していた。③次亜塩素酸ナトリウム水溶液浸せき試験品では微小の窪みが若干見られたが、明らかな硬化や軟化はみられなかった。

これら3点について熱分解GC/MSによる劣化分析を行った。

4. 分析結果

4.1 ①市場回収品

軟化した劣化部と外見上劣化していない正常部および未使用品を比較した。得られたGC/MSクロマトグラムを図6に示す。劣化部において、エチレン/プロピレンのピーク（強度比）に変化はほぼなかったが、ENBピークが相対的に減少していた。さらに僅かであるが正常部および未

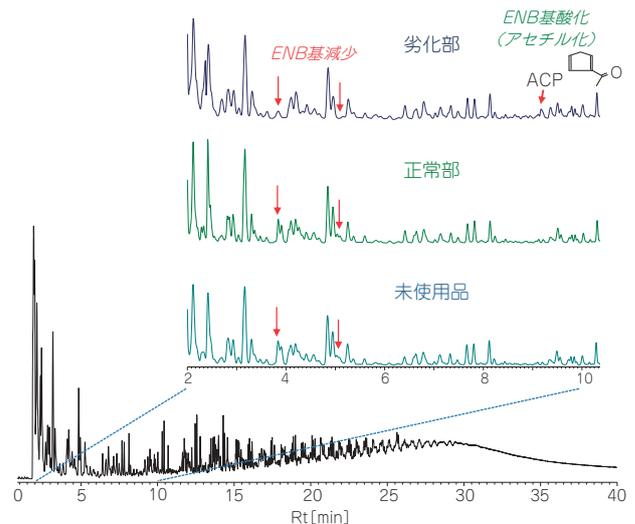


図6 市場回収品の熱分解GC/MSクロマトグラム

使用品にはない5-アセチル-1,3-シクロペンタジエン（ACP）が検出され、ENBの酸化反応も起こっていることが確認できた。これより、ジエン成分側鎖（架橋部位）に関連した酸化・架橋部位の切断が起こり、軟化劣化したと推定される。

4.2 ②塩素水浸せき試験品

硬化劣化した試験後品を試験前品と比較した。熱分解GC/MSクロマトグラムを図7に示す。試験後は、塩化水素が大きく検出され、エチレン/プロピレン単位の炭化水素類のピークは小さくなっていった。さらに、ベンゼン・トルエン・キシレンといった芳香族化合物が検出された。これは塩素化ポリオレフィン系の熱分解GC/MS測

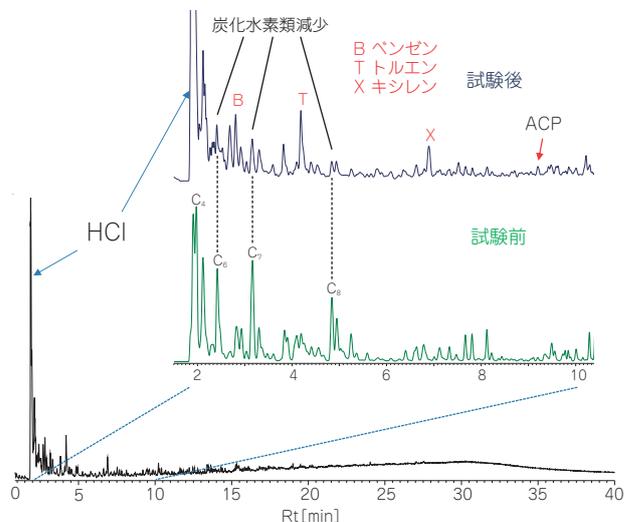


図7 塩素水浸せき試験品（120時間）の熱分解GC/MSクロマトグラム

定でみられる塩化水素の脱離とポリエン構造の形成から環化反応による種々の芳香族化合物を生成する結果と似ている。これより、EPDM主鎖の塩素化が示唆され、この塩素化により硬化劣化したことが推定された。

4.3 ③次亜塩素酸ナトリウム水浸せき試験品

試験後品および試験前品の熱分解GC/MSクロマトグラムを図8に示す。エチレン/プロピレン単位およびENBいずれのピークも変化はみられず①, ②のような構造的変化が見られなかった。

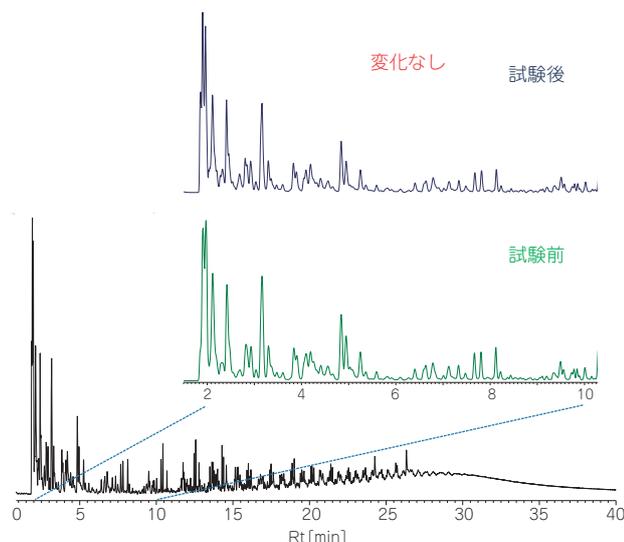


図8 次亜塩素酸ナトリウム水浸せき試験品(120時間)の熱分解GC/MSクロマトグラム

4.4 まとめ

それぞれ特徴の異なる劣化を示したEPDMに対し熱分解GC/MSを適用し分析した結果、①市場回収品で見られた軟化劣化ではENBに関連した酸化・架橋部位の切断が見られた。②塩素水浸せきで硬化劣化した試験品ではエチレン/プロピレン主鎖の塩素化が示唆された。③次亜塩素酸ナトリウム浸せき品は上記のような構造上の変化が見られず、外観上の変化は別の機構によるものと考えられる。

5. おわりに

熱分解GC/MSをEPDMの劣化の解析に適用した結果、劣化の特徴に準じて構造的な変化をとらえることが出来た。これにより、劣化現象の違いを熱分解GC/MSで把握できる可能性が示唆された。

今後も製品に関する種々の分析要望に対し適切な分析法の開発を行い、各位にご満足いただける分析結果を提供していく所存である。

*本稿は2015年高分子分析討論会にて発表した内容⁵⁾を整理したものである。

参考文献

- 1) 吉川, 中村, 百武, 小林, 植田, 宮川, 大武: 水道水残留塩素に侵される EPDM パッキンの劣化メカニズム, 日本ゴム協会誌, 75, pp.75-79 (2002).
- 2) 吉川, 中村, 百武, 小林, 植田, 宮川, 大武: 水道水残留塩素に侵される EPDM パッキンの劣化メカニズム(そのII), 日本ゴム協会誌, 76, pp.19-22 (2003).
- 3) 山田, 奥本, 河村, 大谷, 柘植: FT-IR および熱分解GC/MSによる硫黄加硫したエチレン-プロピレン-ジエンゴム (EPDM) の熱劣化挙動の解析, マテリアルライフ学会誌, 13, pp.190-195 (2001).
- 4) 山田, 奥本, 大谷, 柘植: 熱分解ガスクロマトグラフィーによる高分子のキャラクタリゼーション- EPDM などへの応用-, 日本ゴム協会誌 66, pp.46-56 (1993).
- 5) 笠間, 橋本: 第20回高分子分析討論会要旨集 P147-148 (2015).

筆者紹介



橋本 知美

研究開発本部 分析解析室
材料分析および分析手法の開発に従事