

## 活性亜鉛華を用いた硫黄架橋ポリオレフィンゴム中における硫黄および亜鉛化合物の空間分布および相関解析

### Spatial Distribution and Correlation Analysis of Sulfur and Zinc Compounds in Vulcanized Polyolefin Rubber Using Activated Zinc Oxide

中西 洋平<sup>a</sup>, 黒崎 智史<sup>b</sup>, 金村 繁成<sup>b</sup>, 竹中 幹人<sup>a</sup>  
Yohei Nakanishi<sup>a</sup>, Satoshi Kurosaki<sup>b</sup>, Shigenari Kanemura<sup>b</sup>, Mikihiro Takenaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学, <sup>b</sup> 三井化学(株)

<sup>a</sup> Kyoto University, <sup>b</sup> Mitsui Chemicals, Inc.

微小部 X 線蛍光分析法 ( $\mu$ -XRF) を用いた元素マッピングを用いて、活性亜鉛華を用いた加硫 EPDM ゴム試料中の硫黄および亜鉛の空間分布像を得た。この空間分布像について相関解析を行うことにより、活性亜鉛華を用いることで硫黄および亜鉛の空間分布および相関が向上することが明らかになった。

**キーワード：** EPDM、微小部 X 線蛍光分析、元素マッピング、活性亜鉛華

#### 背景と研究目的：

硫黄架橋ゴム（加硫ゴム）においては、架橋剤の硫黄と架橋助剤の亜鉛化合物を用いるが、粘度の非常に高いゴムと硫黄や亜鉛化合物の機械的混練においては、それらの分散の空間的不均一性が避けられない。実際の製品製造過程における架橋構造の制御のためには、硫黄と亜鉛化合物の空間分布が不均一であることを前提とした架橋反応機構・架橋構造の議論が必要となる。

過去に我々は、混練法の異なる加硫 EPDM ゴム試料中の硫黄および亜鉛の  $\mu\text{m}$  スケールにおける空間分布および相関の解析を微小部 X 線蛍光分析法 ( $\mu$ -XRF) を用いた元素マッピングにより行った。その結果、ゴムの混練法が試料中の硫黄および亜鉛の空間分布および共存量に影響を与えるとともに、硫黄および亜鉛の空間分布および相関を高めることでゴムの引張特性が向上することを明らかにした[1]。

さて、活性亜鉛華と呼ばれる反応性の高い亜鉛化合物を用いると、加硫ゴムの引張強度や硬度、弾性率といった力学特性が向上することが知られている[2]。しかし、なぜ力学特性が向上するのかについて構造の観点から詳細に議論した研究はこれまでに報告されておらず、材料設計指針の確立に対する障害となっている。そこで本研究では、活性亜鉛華を原料とした加硫 EPDM ゴムを用いて、 $\mu$ -XRF マッピングにより硫黄および亜鉛の空間分布および相関を解析、活性亜鉛華を用いたことによる構造の変化を議論することを目的とした。

#### 実験：

1 段目をバンバリーミキサー、2 段目を 6 インチ 2 本ロールミルで混練した、厚み 2 mm の加硫 EPDM ゴムを試料として用いた。各原料の配合組成は日本工業規格 JIS K 6395 に則り、表 1 に示す通りとした。酸化亜鉛としては、通常酸化亜鉛または活性亜鉛華を使用した。得られたゴム試料の断面を 200–300  $\mu\text{m}$  程度の厚みで切り取った切片を調製することで  $\mu$ -XRF 測定試料とした。 $\mu$ -XRF マッピング実験は BL27SU ビームラインを用いて実施した。照射した X 線のエネルギーは 2600 eV であり、ビームサイズは横 18  $\mu\text{m}$  × 縦 15  $\mu\text{m}$  であった。測定試料に 20  $\mu\text{m}$  間隔で 1 秒間ずつ露光して硫黄および亜鉛原子由来の蛍光を検出することにより、横 500  $\mu\text{m}$  × 縦 500  $\mu\text{m}$  の範囲となるマッピング画像を得た。

表 1. 配合組成と混練法

	化合物	重量比
1 段目 (バンバリーミキサー)	EPDM	100
	カーボンブラック	80
	鉱物油	50
	酸化亜鉛	5
	ステアリン酸	1
2 段目 (6 インチ 2 本ロールミル)	2-Mercaptobenzothiazole	0.5
	Tetramethylthiuram disulfide	1
	硫黄	1.5

**結果および考察：**

図 1 および図 2 は通常の酸化亜鉛および活性亜鉛華を用いた加硫 EPDM ゴム中の亜鉛原子の  $\mu$ -XRF マッピング画像である。測定位置によって硫黄や亜鉛の量に濃淡があることを確認した。

これら加硫ゴム試料中の硫黄および亜鉛の空間分布を評価するために、既報[1]にもある相関関数  $C_{ij}(r)$  を導入して解析を行った。

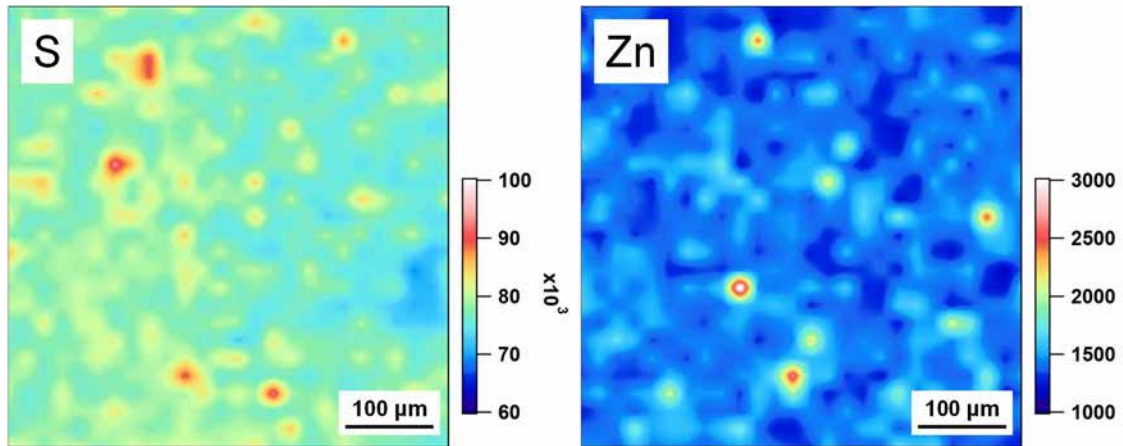


図 1. 通常の酸化亜鉛を用いた加硫 EPDM ゴム試料中の  $\mu$ -XRF マッピング画像。左が硫黄、右が亜鉛のマッピング像である。

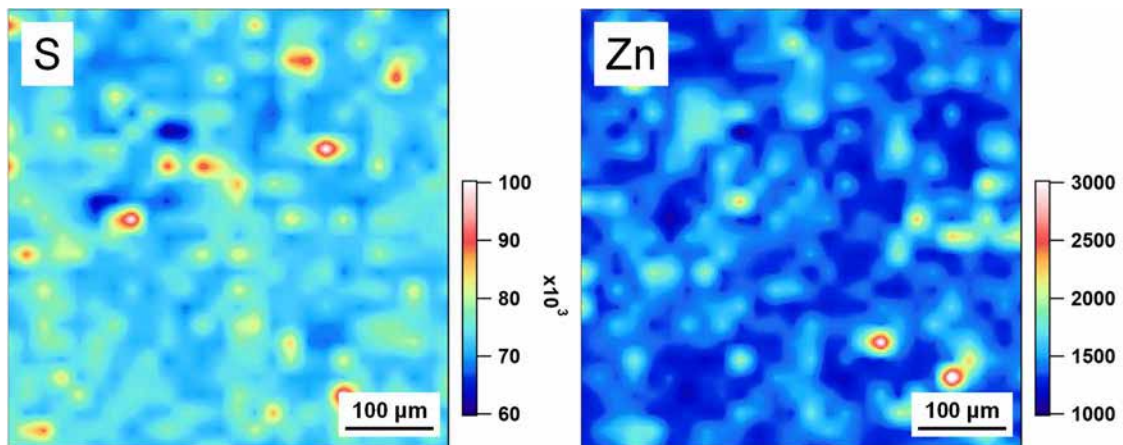


図 2. 活性亜鉛華を用いた加硫 EPDM ゴム試料中の  $\mu$ -XRF マッピング画像。左が硫黄、右が亜鉛のマッピング像である。

$$C_{i-j}(r) = \frac{g_{ij}(r)}{\sqrt{g_{ii}(0) g_{jj}(0)}}$$

$$g_{ij}(r) = \int_0^{D_x} \int_0^{D_y} \int_0^{2\pi} \eta_i(\mathbf{v}) \eta_j(\mathbf{v} + \mathbf{r}) dx dy d\phi$$

$$\eta_i(\mathbf{v}) = I_i(\mathbf{v}) - \langle I_i(\mathbf{v}) \rangle$$

ここで、 $I_i(\mathbf{v})$ は位置  $\mathbf{v}$  における蛍光検出強度を、 $D_x$ 、 $D_y$  はそれぞれマッピング像の走査範囲を意味している。図 3 は測定した試料の硫黄および亜鉛の自己相関関数および相互相関関数のグラフである。解析の結果、今回のゴム試料中の硫黄および亜鉛の空間分布は、活性亜鉛華を用いた加硫 EPDM ゴム試料のほうが通常の酸化亜鉛を用いた試料と比べてより均一であったことに加え、硫黄と亜鉛の相関の程度を表している  $C_{S-Zn}(0)$ の値が活性亜鉛華を用いた試料のほうが高いものとなっていた。活性亜鉛華を用いたことで、加硫 EPDM ゴム試料中において硫黄の多く存在している箇所に亜鉛も多く共存していることを意味している。すなわち、活性亜鉛華を用いることで力学特性が向上することについて、硫黄および亜鉛化合物の空間分布および相関の向上が関わっていることを示唆する結果を得ることに成功した。

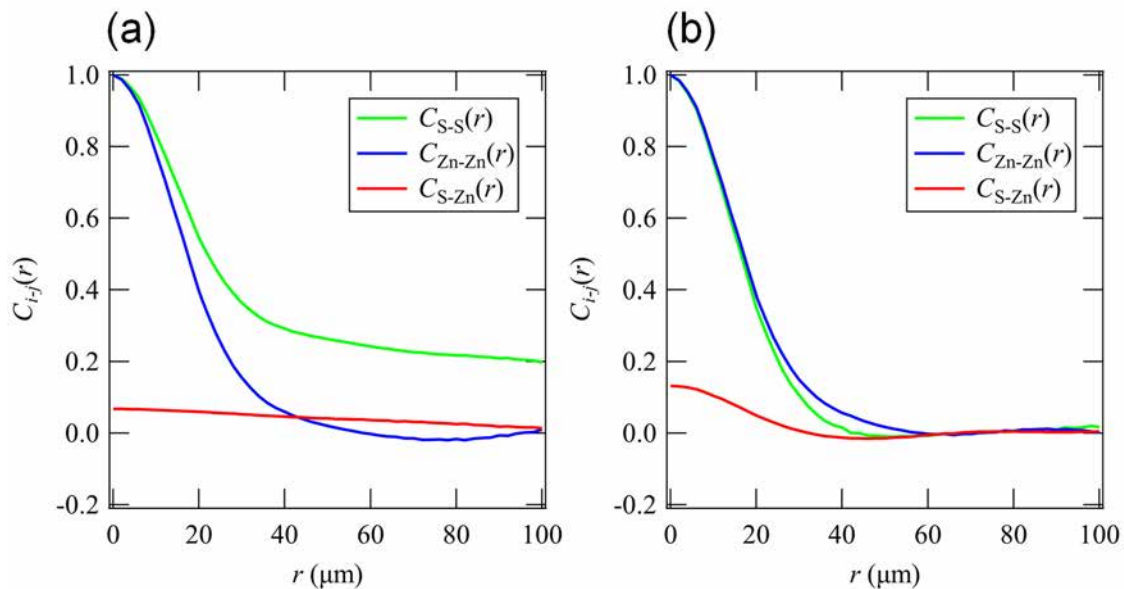


図 3. (a)通常の酸化亜鉛および(b)活性亜鉛華を用いた加硫 EPDM ゴム試料の相関関数。緑線、青線がそれぞれ硫黄、亜鉛の自己相関関数、赤線が硫黄と亜鉛の相互相関関数を指す。

#### 参考文献：

- [1] Y. Nakanishi, K. Mita, K. Yamamoto, K. Ichino, M. Takenaka, *Polymer* **218**, 123486 (2021).
- [2] A. Moezzi, A. M. McDonagh, M. B. Cortie, *Chem. Eng. J.* **185–186**, 1–22 (2012).