

〈技術レポート〉

「XNBR/ENR ブレンドゴムのセルフ架橋」

浜松研究所 RD部門 山田 均

セルフ架橋は、汎用の架橋法にはない利点を有するが、未だ研究段階にある発展途上の技術である。今回、カルボキシル化NBR/エポキシ化天然ゴムブレンド系のセルフ架橋について、架橋促進・架橋物の物性改善に関する検討を行った。その結果、酸・塩基触媒を配合することにより、架橋が促進され、物性が改善されることが見出され、セルフ架橋の技術を実用化に一步近付けることができた。

1. はじめに

ゴム技術において架橋とは、物性を発現させる上での最重要技術である。ゴム工業が今日のように発展したのも、C. Goodyear氏による硫黄架橋(加硫)の発明があればこそである¹⁾。硫黄架橋は、ゴムの最も一般的な架橋法として、現在でも多用されている。

しかしながら近年、環境衛生の観点から、硫黄架橋用配合剤の幾つかが問題視されている²⁾。また、ゴム中の遊離硫黄がゴム製品と接する金属部分を腐食させることがある。汎用のゴム架橋法としては、他に過酸化物によるものがあるが、この架橋法には非酸素雰囲気下でしか架橋が進行しないと云う制約がある。

これらの問題を解決し得る技術として、未だ研究段階にありながら注目されているのが、セルフ架橋である。

セルフ架橋とは、官能基を有する2種以上のゴムのブレンドして加熱し、官能基同士を反応させることによって架橋する方法である。ゴム中の反応性基を使用するため、架橋剤を配合せずに架橋を行うことができる。

本稿では、ゴムのセルフ架橋に関する従来技術について解説した後、カルボキシル化NBR

(XNBR)/エポキシ化天然ゴム(ENR)系のセルフ架橋に関する検討の過程で得られた新しい知見について報告する。

2. セルフ架橋

2.1 セルフ架橋とは

セルフ架橋とは、架橋剤の代わりにゴム中の反応性基を用いる架橋システムである(図1参照)。

1989年、Indian Institute of TechnologyのSadhan K. De氏(以下De氏と略す)らにより、エポキシ化天然ゴム(ENR)とカルボキシル化NBR(XNBR)のブレンドゴムは加熱により架橋することが報告された³⁾。

この架橋反応は図2のようにして進むと推定されている^{3) 4)}。

この架橋法は架橋剤や促進剤を必要としないことから、De氏らはこれを「Self-vulcanizable rubber blend system」として提唱した^{3) 5) 6)}。



図1 セルフ架橋の概念

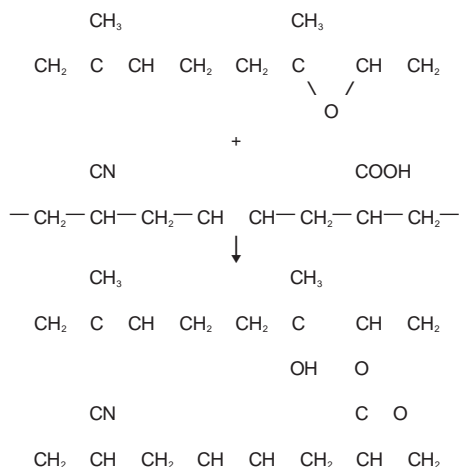


図2 ENR/XNBRブレンド系のセルフ架橋機構

セルフ架橋は架橋剤・促進剤を必要としないため、環境・衛生面での問題を生じず、また、酸素雰囲気下でも架橋することができる。架橋構造によっては、リサイクルが容易となる可能性もある²⁾。セルフ架橋はまた、ポリマーブレンドにおいてアロイ化を有効に達成する手段としても期待される。このように、セルフ架橋は、ゴム技術の今後の発展に対して一つの方向性を示すものである。

2.2 セルフ架橋に関する検討の現況

セルフ架橋に関する検討は数多く、セルフ架橋ブレンドの種類は多岐に渡っている。詳細については、各種のレビュー^{5~8)}を参照されたい。プラスチックを含む系についても検討されており、特に'93年頃からは、ゴムと熱可塑性プラスチックのブレンドに関する検討が主流となってきている。セルフ架橋を実用的なゴム架橋技術としてではなく、ポリマーブレンドの一手法として検討する方向に、研究の対象が移行している感がある。

その理由として、第一に使用し得る原料ゴムが限られるというセルフ架橋の難点が挙げられる。ENR/XNBR系に着目すると、De氏らはエポキシ化率25mol%のENRを用いてもセルフ架橋は進行せず、50mol%という高エポキシ化率のENRが必要であると結論している³⁾。

セルフ架橋にはまた、架橋条件の選定が困難という問題がある。セルフ架橋系においては、硫黄

架橋の場合のように架橋の終了点が明確でなく、少しずついつまでも架橋が進行し続ける傾向があるため、架橋時間を決めることが難しい。従来の研究例では、念入りに45~60分間程度の長時間架橋を行っている場合が多い^{3) 4) 9) 10)}。この点が、セルフ架橋の実用化を阻むもう一つの問題点である。

本稿では、ENRとXNBRのセルフ架橋の促進方法に関する検討を行った結果について述べる。なお、以下ではXNBRが多量成分となるため、XNBR/ENRと表記する。

3. 実験方法

3.1 サンプル調製

原料ゴム及び配合剤（カーボンブラック等）の混練は、慣用のロール練りにより行った。次に混練物を所定温度で所定時間プレスし、2mm厚さのシート及び圧縮永久ひずみ測定用試験片（直径29mm、厚さ12.5mm）を成形した。サンプルによっては、150℃×4時間の二次架橋を行った。

3.2 物性試験

物性試験は、以下の条件で行った。

- ①硬さ：ショアーA硬度を、JIS K6253（加硫ゴムの硬さ試験方法）に従い測定した。
- ②引張試験：JIS K6251（加硫ゴムの引張試験方法）に従い、25℃、引張速度500mm/minにて行った。
- ③圧縮永久ひずみ試験：JIS K6262（加硫ゴムの永久ひずみ試験方法）に従い、大型試験片を用いて行った。試験条件は100℃×22時間とした。

4. 実験結果と考察

4.1 原料ゴム・架橋時間に関する検討

De氏らの報告によると、XNBR/ENR系のセルフ架橋は、高官能基量のゴムと長い架橋時間を必要とする^{3), 9)~12)}。こうした問題点を解決するに当たり、セルフ架橋への低官能基量ゴムの適用の可否、及び架橋時間の短縮の可能性を明らかにする必要があり、まず、この2点に関する検討を行った。

検討に用いた配合、架橋条件及び架橋成形の可否を表1に示す。なお、原料ゴムとしては以下のものを使用した。

表1 配合及び架橋条件

* 配	XNBR-1	100 - x	-	-	100 - z
	XNBR-2	-	100 - y	100 - y	-
合	ENR50	x	y	y	-
	ENR25	-	-	-	z
	GPFカーボン	65.0	65.0	65.0	65.0
一次架橋温度 ()	160	180	180	170	
一次架橋時間 (min)	15	25	25	20	
二次架橋 (150 × 4h)	無し	無し	有り	無し	
架橋成形の可否	可	可	可	可	

*単位：phr

XNBR-1：ニトリル量27wt%，(メタ)アクリル酸量 $4.1(\pm 0.3)$ mol%，主鎖の炭素原子約82個当たりカルボキシル基1個

XNBR-2：ニトリル量33.5wt%，(メタ)アクリル酸量 $0.5(\pm 0.1)$ mol%，主鎖の炭素原子約660個当たりカルボキシル基1個

ENR50：Guthrie社製の「エポキシプレン50」, エポキシ化率50mol%

ENR25：Guthrie社製の「エポキシプレン25」, エポキシ化率25mol%

高官能基量ゴム同士のブレンドは、15分間の架橋時間で成形品を得ることができた。このことから、セルフ架橋は、条件次第では比較的短時間で行うことが可能であることが分かった。また、De氏らの報告と異なり、低エポキシ基量のENR25を原料とする系からも架橋成形品を得ることができた。

ENRブレンド比と引張強さの関係を図3に示す。図中、黒印は最大応力が切断時に現れたため、その切断時の応力を引張強さとしたことを示す。白印は最大応力と切断時の応力が異なるため、最大応力を引張強さとしたことを示す。

高官能基量ゴム同士のブレンドからは、比較的短い架橋時間で良好な引張強さのゴムが得られた。一方、低エポキシ基量のENR25を原料とするサンプル、低カルボキシル基量のXNBR-2を原料とするサンプルは引張強さが小さく、また、最大応力が切断時に現れなかった。これらのサンプルは架橋が不十分であると考えられる。

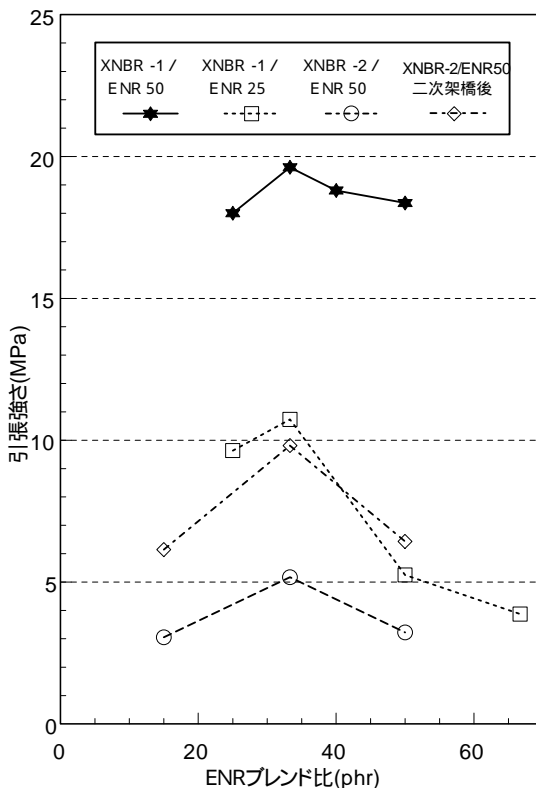


図3 原料ゴム種類・配合比と引張強さ

図3の一点鎖線は、ENR50/XNBR-2系サンプルの、二次架橋後の引張強さを示す。この系の引張強さは、二次架橋によって大きく改善されることが分かる。この結果は、XNBR/ENR系セルフ架橋ブレンドには、架橋度を改善する余地があることを示している。換言すると、低官能基量ゴムからも良物性のセルフ架橋ゴムを作ることが可能であることを示唆している。

4.2 セルフ架橋促進方法の検討

前節の検討結果を受け、低官能基量ゴムのセルフ架橋を促進する手法に関する検討を行った。

エポキシ基の反応は、酸や塩基によって促進可能であることが知られている¹³⁾。その効果がXNBR/ENRセルフ架橋系でも現れるか否か、またどのような酸・塩基が効果を示すかの2点について検討した。用いた基本配合を表2に示す。二次架橋の際の劣化を防ぐため、老化防止剤を配合した。使用した酸・塩基の種類と架橋条件を表3

表2 基本配合

XNBR-1	50.0
ENR50	50.0
GPFカーボン	65.0
老化防止剤	1.5
酸・塩基	1.0

*単位：phr

表3 酸・塩基の種類と架橋条件

添加剤	pKa	架橋温度	架橋時間
BF ₃ (OEt ₂)	-	140	10
リン酸(85%)	2.2	140	10
サリチル酸	2.98	160	15
フェノキシ酢酸	3.12	180	25
安息香酸	4.20	180	25
p-アニス酸	4.47	180	25
無し	-	180	25
Bu ₄ NBr	-	180	25
Bu ₃ N	9.87	180	25
DBU	11.5	180	25

塩基については対応する酸のpKa値を示す、BF₃は強ルイス酸

② ③ min

に、試験結果を図4に示す。

強酸、強塩基の添加により、引張強さが改善されることが分かる。特に、pKa3以下の酸を添加した場合の効果が顕著である。また、酸の添加によって、より低温で架橋することが判明した。なお、カルボキシル基・エポキシ基を有するゴムを、アンモニウム塩を用いて架橋させる技術が知られている¹⁴⁻¹⁷⁾が、XNBR/ENR系セルフ架橋においては、アンモニウム塩(Bu₄NBr)の添加効果は認められなかった。

4.3 ブレンド比に関する検討

ブレンド比ごとの酸・塩基添加効果について検討するため、表4の配合をベースに、各ブレンド比のサンプルを作成した。各サンプルの架橋温度及び引張強さを、図5a, bに示す。

表4 基礎配合

	無添加	酸添加	塩基添加
XNBR-2	100 - x	100 - x	100 - x
ENR50	x	x	x
GPFカーボン	65.0	65.0	65.0
老化防止剤	1.5	1.5	1.5
リン酸(85%)	-	0.2 × x	-
DBU	-	-	2.0

単位：phr

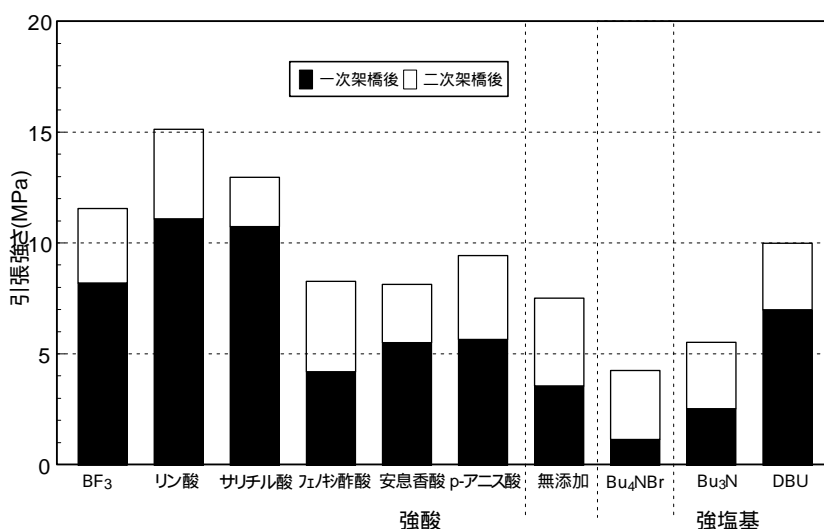


図4 酸・塩基の添加と引張強さ

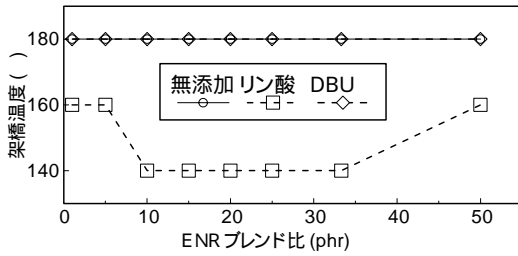


図5 a ENRブレンド比と架橋温度

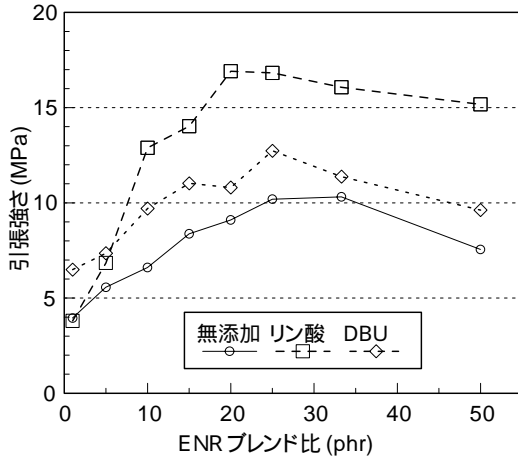


図5 b ENRブレンド比と引張強さ

いずれのブレンド比においても、リン酸・ジアザビシクロウンデセン（以後、DBUと記載）の添加によって引張強さを改善することができた。特に、XNBR-2/ENR50 = 80/20～67/33のブレンド比のときにリン酸を添加した場合、15MPaを越える良好な引張強さを発現した。

また、リン酸を添加した系では、一次架橋条件をより低温・短時間にすることが可能であった。特に、低ENR比（XNBR-2/ENR50 = 75/25～90/10）においては架橋開始が極めて速く、プレス開始直後から架橋が進行した。そのため、架橋温度を140℃に下げても、反りのある表面外観の悪いサンプルしか得ることができなかった。

これらのことから、低カルボキシル基量のXNBR-2を用いても、配合次第ではセルフ架橋を短時間で行い、引張特性に優れるゴムが得られることが分かった。

4.4 ENR25系での検討

低エポキシ化率ゴムであるENR25を用いた系についても、同様の検討を行った。

種々のブレンド系（XNBR/ENR=75/25, GPFカーボン65phr, 老化防止剤1.5phr）にリン酸, DBUを添加し、セルフ架橋の促進を試みた。参考のため、XNBR-1/ENR25の系については、過酸化剤で架橋したサンプル（XNBR/ENR=75/25, GPFカーボン65phr, 老化防止剤1.5phr, 過酸化剤3phr, 架橋助剤2.4phr, 以下POと略す）も作成した。

各サンプルの配合・架橋条件を表5に、二次架橋（150℃×4h）後の物性を図6に、それぞれ示す。

ENR25を用いた系においても、酸・塩基の添加によって架橋が促進され、物性が改善された。XNBR-1/ENR25系に着目すると、リン酸を添加したサンプルの引張強さは、過酸化剤で架橋したサンプル以上の値を示した。圧縮永久ひずみは過酸化剤架橋サンプルより劣るが、やはり酸・塩基の添加によって改善されている。

4.3節で述べたように、XNBR-2/ENR50/リン酸 = 75/25/0.5系のサンプルは架橋開始が速く、成形後の表面外観が悪くなる。一方、XNBR-1/ENR25/リン酸 = 75/25/0.5系のサンプルは架橋速度が中庸であり、表面外観の良好な架橋物が得られた。

表5 各サンプルの配合・架橋条件

原料ゴム	添加剤	架橋温度	架橋時間
XNBR-2/ ENR50	無し	180	25
	DBU 2phr	180	25
	リン酸 0.5phr	140	10
XNBR-1/ ENR25	PO 3phr	170	10
	無し	170	20
	DBU 2phr	170	20
	リン酸 0.5phr	160	20
XNBR-2/ ENR25	無し	180	25
	DBU 1phr	180	25
	リン酸 0.5phr	170	20

配合：c-NBR/ENR=75/25, GPF-CB65phr, 老化防止剤1.5phr, +添加剤
min

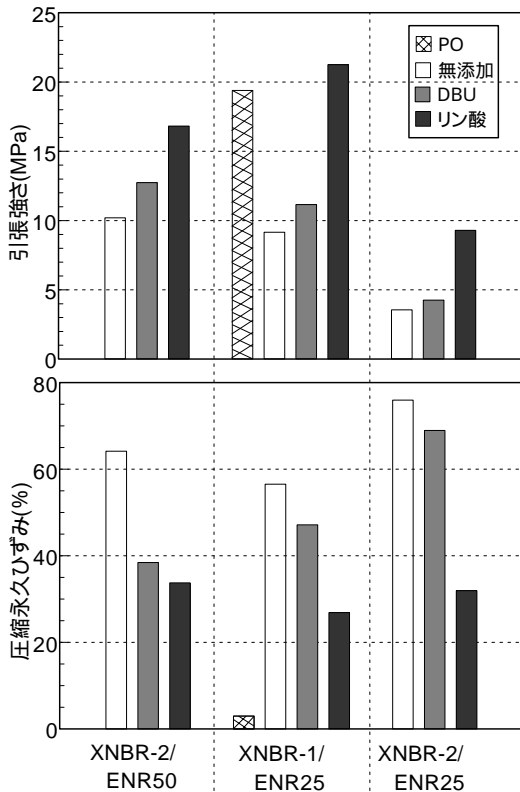


図6 酸・塩基の添加と物性

5. おわりに

XNBR/ENR系のセルフ架橋は、酸・塩基の添加によって促進され、その結果、低官能基量ゴムを用いた場合でも高強度の架橋ゴムが得られることが分かった。

セルフ架橋はここ10年ほどの間に急速に研究が進んだ技術であり、ゴムの架橋技術が抱える問題に対して一つの方向性を示すものとして注目される。今後、硫黄架橋・過酸化物架橋に並ぶ、第三の汎用架橋法として発展する可能性も考えられる。

本稿に対する御意見、御要望、御示唆等頂ければ幸いです。

参考文献

- 1) ゴム技術の基礎, 日本ゴム協会編・発行 (1999)
- 2) 秋葉, 第64回ゴム技術シンポジウムテキスト, p15-29 (1999)
- 3) R.Alex, P.P.De and S.K.De, J. Polym. Sci. C:Polym. Lett., 27, p361-367 (1989)
- 4) R.Alex, P.P.De, N.M.Mathew and S.K.De, Plast. Rubber Process. Appl., 14 (4), p223-234 (1990)
- 5) 秋葉, 森田, 日本ゴム協会誌, 68 (11), p767-774 (1995)
- 6) 秋葉, ポリファイル, 33 (390), p56-60 (1996)
- 7) W.M.Rzymyski, Polimery,39 (7-8), p422 (1994)
- 8) 山田, 第70回ゴム技術シンポジウムテキスト, p58-73 (2000)
- 9) R.Alex, P.P.De and S.K.De, Polymer Communications, 31, p118-120 (1990)
- 10) R.Alex and P.P.De, Kaut. Gummi Kunst., 45 (7), p537-542 (1992)
- 11) P.Ramesh and S.K.De, Rubber Chem. Technol., 65 (1), p24-30 (1992)
- 12) R.Alex and P.P.De, Kaut. Gummi Kunst., 43 (11), p1002-1005 (1990)
- 13) モリソン, ボイド, 有機化学第6版, 東京化学同人 (1994), p622-629
- 14) E.Giannetti, R.Mazzocchi, L.Fiore and E.Crespi, Rubber Chem. Technol., 56, p21-30 (1983)
- 15) T.Nakagawa, S.Yagishita, K.Hosoya and M.Inagami, A.C.S. Polymer Preprints, 26 (2), p32-33 (1985)
- 16) 奥本, 杉本, 近藤, 日本ゴム協会誌, 60 (8), p469-475 (1987)
- 17) 八木下, 細谷, 奥本, 杉本, 特公平3-68052

筆者紹介



山田 均

浜松研究所 RD部門
研究員