

ニトリルゴムの常温架橋技術に関する研究

研究開発本部 企画開発部 渡邊 智和

1. はじめに

当社ではゴム材料を用いてOリング、ガスケットなどのシール製品を展開している。本稿では当社で実施している最新のゴム架橋技術であるニトリルゴム（以下NBR）の常温架橋技術について紹介する。本技術は、耐油性の高いNBRに使用できる技術であり、熱処理を必要としないため、今まで困難であった融点の低い樹脂部品上へのコーティング応用や、熱処理不要のゴム系接着剤など今までに無い新しい用途への応用が期待できる。本稿を通じて、本技術を使用した新たな用途展開への意見を募集したい。

1839年に米国のチャールズ・グッドイヤーが、天然ゴムに硫黄を添加して加熱すると架橋が形成され、ゴム製品の特性が著しく向上することを発見した。この発見以来、さまざまな架橋方法につ

いて研究がなされてきた。

図1に一般的なゴムの架橋方法と架橋に必要な温度の関係を示す。ゴム製品の大半は硫黄架橋、過氧化物架橋が用いられており、ともに140～170℃程度の加熱を必要としている。硫黄架橋では製造時のエネルギー低減、生産性向上のために架橋促進剤などの添加による、超高速架橋が検討されており、100℃程度までの低温化が報告されている¹⁾。

この他の低温での架橋方法としてウレタン反応、ヒドロシリル化反応などがあるが、これらはゴム種に特殊な官能基を導入する必要があるため、汎用のゴムへの適用は難しい。

当社では架橋工程に必要な熱エネルギーの低減に着目し、実用的なゴム配合にも適用可能な低温で架橋反応が進行する技術について取り組んできた。

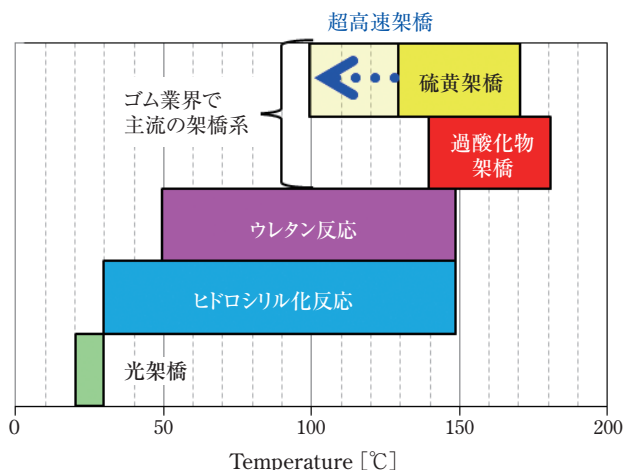


図1 既存の架橋反応種と製造温度の関係概略図

その検討の中で、NBRにチオール化合物を添加すると、常温で架橋反応が進行する現象を発見した。図2に物性の一例として引張強さを示す。

このチオール化合物と、炭素と炭素の二重結合である不飽和結合を持つ物質との反応は、エン／チオール反応と呼ばれ、古くから樹脂の硬化反応の分野で多く研究されている^{2)~4)}。樹脂の硬化反応におけるエン／チオール反応の素反応は図3に示す通りとされており、紫外線や熱によってチオール基のプロトンが引き抜かれ、チルラジカルが生成する。これが不飽和結合に付加し、硫黄原子が構造内に残る形で反応が進行することが知られている。

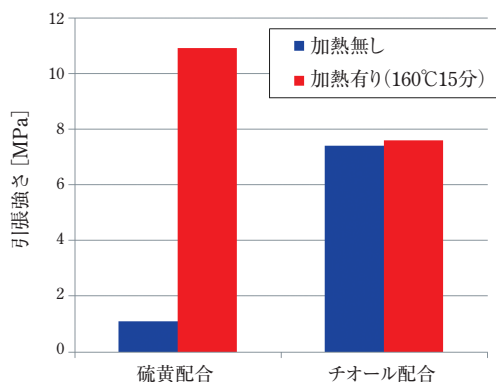


図2 硫黄配合とチオール配合物の熱処理有無による引張強さ変化の比較

しかし、今回発見した現象のように紫外線や熱といった外部からのエネルギーを用いずに常温で反応が進行するという例は報告されておらず、反応機構が不明である。

本稿ではこの反応機構について調査を行った結果を紹介する。

2. 反応機構推定の考え方

ゴムの架橋形態には大きく分けて2つあり、硫黄架橋のようにゴム同士を硫黄が橋渡しする架橋形態と、過氧化物架橋のようにゴム同士を直接反応させて結び付ける架橋形態がある。エン／チオール反応の場合、図3に示したように活性化されたチオール基が不飽和結合に付加し、硫黄原子を取り込んだ形で反応が進行することが知られている。

そこで、本稿では反応機構の推定をするために、以下の順に検討を進めることとした。

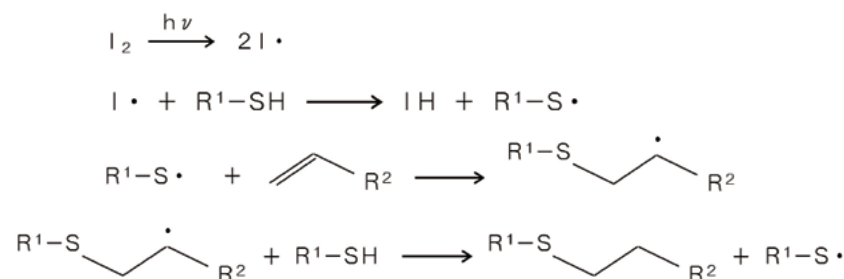
①架橋形態の調査

NBRとチオール化合物の常温架橋物中にチオール化合物由来の物質が存在するかを評価

②反応機構の推定

各種合成ゴムとチオール化合物の反応性を評価し、NBRとチオール化合物の常温での反応機構を推定

〈紫外線の場合〉



〈熱の場合〉

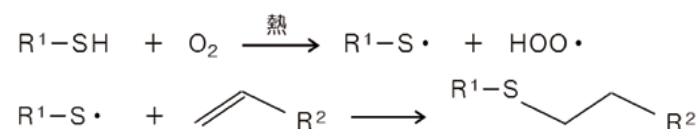


図3 エン／チオール反応の素反応

表1 原料ゴム一覧

| 原料ゴム | 略号 | 構成 | |
|--------------|------|--|--|
| | | 第一成分 | 第二成分 |
| ニトリルゴム | NBR | $\left\{ \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 \right\}_n$ | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_m$ |
| ブタジエンゴム | BR | | |
| スチレン・ブタジエンゴム | SBR | | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_m$ |
| イソプレンゴム | IR | $\left\{ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} - \text{CH}_2 \end{array} \right\}_n$ | |
| 水素化ニトリルゴム | HNBR | $\left\{ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right\}_n$ | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_m$ |

3. 実験方法

3.1 原料

実験に用いた原料ゴムの一覧を表1に示す。NBRにはアクリロニトリル含量29wt%を、SBRには結合スチレン含量23.5wt%を、HNBRには完全水素化されたアクリロニトリル含量36.2wt%を用いた。

チオール化合物には、チオール基を3つ含有するトリスメルカプト酢酸トリメチロールプロパン(以下TMMP)、溶媒としてトルエンを用いた。参考にチオール化合物の構造式を図4に示す。

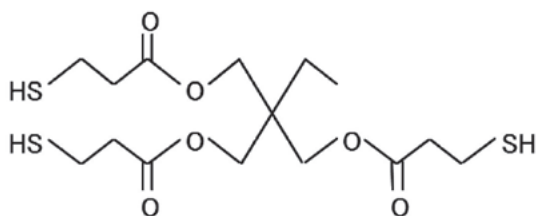


図4 実験に用いたチオール化合物 (TMMP) の構造式

3.2 試料作製

架橋形態の調査と反応機構推定では、別々の試料を作製して評価を行った。

①架橋形態の調査

300ml ガラスビーカーにNBR10gとトルエン溶

媒100mlを入れ、23℃で24時間保持し、NBRを溶解させた。次にチオール化合物0.6gを添加し、ガラス棒で攪拌した。その後、樹脂製トレー容器に流し込み、23℃のドラフト内で有機溶媒を乾燥させ、乾燥後厚さ約100μmのキャストフィルムを作製した。

未反応のチオール化合物を除去するため、ソックスレー抽出器を用いてアセトン溶媒で10回洗浄を行い、評価試料を得た。

②反応機構の推定

表1に示す各種原料ゴムを用いて①の試料作製と同様の手順で厚さ約100μmのキャストフィルムを作製した。作製したキャストフィルムからφ20mmの円柱状に2つ切り出し、1つを常温架橋試料とした。もう一方の試料を150℃の熱風循環式オーブン内に10分間暴露し、熱処理試料を得た。

3.3 評価方法

架橋形態の評価にはフーリエ変換赤外分光光度計(以下FT-IR)を用いて、試料フィルムの透過スペクトルを測定し、チオール化合物の有無を評価した。なお、測定雰囲気中の二酸化炭素や水分の影響を取り除くため、測定室内を窒素ガスで置換しながら測定した。

原料ゴムとの反応性の評価には、未架橋の原料

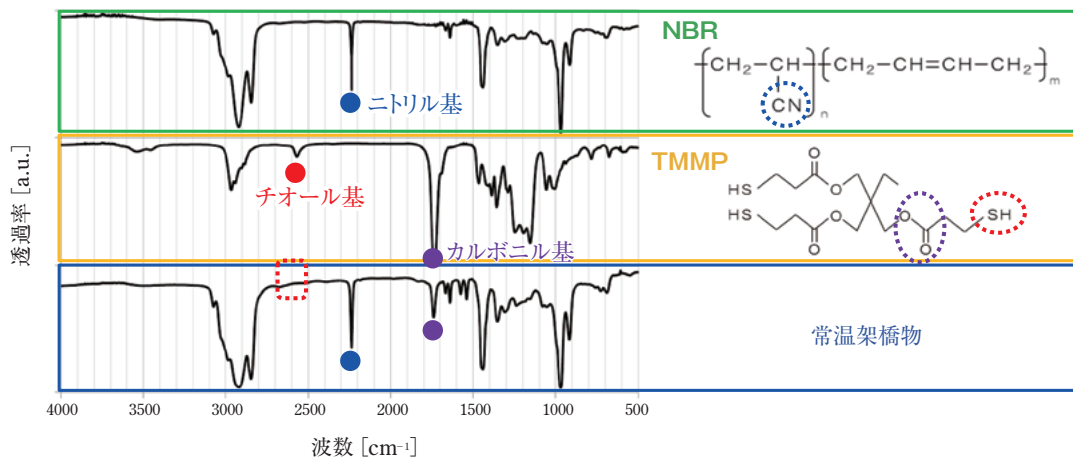


図5 各試料のFT-IRスペクトル

ゴムが溶解可能な良溶媒を用い、この溶媒に常温架橋試料と熱処理試料をそれぞれ23℃、48時間浸漬し、試料の溶解有無を目視で確認する方法を用いた。

3.4 結果

①架橋形態の調査で調整した試料のFT-IR測定結果を図5に示す。NBRとチオール化合物の常温架橋物のFT-IRスペクトルを見ると、 2573cm^{-1} のチオール基由来のピークは見られないが、NBR単体には含まれていなかった 1742cm^{-1} のカルボニル基由来のピークが観察された。この結果から、NBR同士を直接結び付ける架橋形態ではなく、エン/チオール反応のようにチオール基のプロトンが引き抜かれ、チオール化合物が取り込まれる形の架橋形態となっていることが確認された。

②反応機構の推定で調整した各種試料の架橋有無確認試験結果を表2に示す。

表2 各種原料ゴムとチオール化合物との反応実験結果一覧

| | 原料ゴム | | | | |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | NBR | BR | SBR | IR | HNBR |
| 常温架橋試料 | ○ 架橋 | × 溶解 | × 溶解 | × 溶解 | × 溶解 |
| 熱処理試料 150℃, 10分 | ○ 架橋 | ○ 架橋 | ○ 架橋 | × 溶解 | × 溶解 |

常温で架橋反応が進行したのはNBRのみであった。ブタジエン構造の不飽和結合を持つBR、SBRは熱処理によって架橋反応が進行することが確認された。不飽和結合を持つが、イソプレン構造のIRは加熱有無にかかわらず架橋反応は確認されなかった。ニトリル基を持つが、不飽和結合を持たない完全水素添加HNBRは、加熱有無にかかわらず架橋反応は確認されなかった。

4. 考察

NBRとチオール化合物の常温での反応機構について考察した結果を表3に示す。

チオール化合物と不飽和結合との反応を見ると、イソプレン構造とは反応せずに、ブタジエン構造を持つゴム種のみ反応することが確認された。このため、イソプレン構造の α 位の水素引き抜き反応は起きず、ブタジエン構造の不飽和結合とエン/チオール反応のように反応していると推測される。また、ニトリル基を持つHNBRと反応しなかったことと、常温架橋物のFT-IRスペクトルにおいてチオール基由来のピークが消失していたことから、ニトリル基とチオール基によるイオン架橋は起きていないと考えられる。

以上の考察から、NBRとチオール化合物の常温架橋は、NBRのブタジエン構造の不飽和結合とエン/チオール反応のように反応していると推

表3 予想される反応部位と検証結果

| | 不飽和結合との反応 | | ニトリル基との反応 |
|-----------|--|---|---|
| | ブタジエン構造 | イソプレン構造 | |
| 予想される反応部位 | $ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C=CH---CH---} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} $ | $ \begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{CN}^{\delta-} \\ \\ \text{H}^{\delta+} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{R}^1 \end{array} $ |
| 実験結果 | <ul style="list-style-type: none"> ・BR, SBRは熱によって架橋反応する ・NBRのみ常温で架橋する(表2) | <ul style="list-style-type: none"> ・IRと架橋反応しない(表2) | <ul style="list-style-type: none"> ・HNBRと架橋反応しない(表2) ・図5の常温架橋物にチオール基由来のピーク無し |
| 検証結果 | ○ | × | × |

測できる。ただし、常温で反応が進行したのがNBRだけであったことを考慮すると、ニトリル基が熱を負荷したエン/チオール反応と同様にチオール化合物を活性化させる作用があるのではないかと考えた。

掲載スペースの都合上、ニトリル基とチオール化合物の相互作用については詳細を述べることはできないが、ニトリル基とブタジエン構造の不飽和結合との位置関係が重要な因子であることを検証している。なお、本報記載のNBRとチオール化合物の常温架橋技術は特許出願し、特許権利化済みである⁵⁾。

5. おわりに

本稿ではNBRとチオール化合物の常温架橋技術について紹介した。

NBRは耐油性の高いゴムであり、オイルや燃料油に接触する部位のホース、シール材などさまざまな製品に使用されている。今回紹介した常温架橋技術は、架橋だけでなく、単官能のチオール化合物を用いることで、NBRへのグラフトが可能となり、NBRの改質も可能である。さらに本架橋技術は、水系のラテックス配合においても適用可能であることは確認できており、耐油性ゴム手袋の製造などにも展開が期待される。

このようにNBRにおいて汎用性が高い技術であり、本技術で熱エネルギー低減を目指し、環境負荷低減で社会へ貢献する製品を開発していく所

存である。

なお、本開発に係わるお問い合わせ先は、研究開発本部企画開発部（TEL：03-4413-1181）までお願いいたします。

参考文献

- 1) 『低温加硫について (7)』, 日本ゴム協会誌, 第83巻 第10号 (2010), p.303.
- 2) 『第一級チオール系モノマー－UV硬化における添加剤としての活用法』, 川崎徳明, LED-UV硬化技術と硬化材料の現状と展望, シーエムシー出版, p.205-212.
- 3) 『第二級チオール－UV硬化における添加剤としての活用』, 室伏克己, シーエムシー出版, p.213-221.
- 4) 『有機イオウラジカルを中間体とする反応』, 竹林松二, 有機合成化学 第20巻 第3号 (1962), p.218-231.
- 5) 特許第6016448号

筆者紹介



渡邊 智和

研究開発本部 企画開発部