

1. はじめに

天然ゴム（NR）などの生ゴムは、それ自体が高分子量ポリマーですが、ガラス転移温度が低いため室温では分子鎖が活発なミクロブラウン運動をしているゴム状態で存在しています。この生ゴムを3次元架橋（加硫）するとエントロピー弾性（ゴム弾性）を示すゴム材料が得られます。このゴム弾性の特長として、①数百パーセント以上の大変形（伸び）が可能、②変形を取り除くと瞬時に元の長さに完全に回復する、③ 10^6N/m^2 程度の低い弾性率を有することが挙げられます。1839年 Goodyear により発見された天然ゴムの硫黄加硫は、ゴムの物性・耐久性を飛躍的に高める大きな発見でした。170年以上を経た現在でもゴムの主要な架橋方法として使われていますが、一方で最近は耐熱要求への対応などから様々な非硫黄架橋の技術も開発され採用されています。以下に各種架橋方法の概要を纏めました¹⁾。

2. ゴムの架橋方法

2.1 架橋反応について

架橋反応は、高分子鎖を化学的に結合させて3次元化する反応の総称です。ゴムの場合、架橋することによりゴム弾性としての特性が顕著に表れます（最近ではエラストマーと呼ばれることも多くなりました）。ゴムは、架橋技術が発見されるまでは未架橋の状態で使用されていました。1839年に天然ゴムの硫黄加硫が見出されてからは、特殊な場合を除きゴムは架橋させてゴム弾性体として使用されます²⁾。

最近では使用されるゴム種の広がりや特性改善を目的として、硫黄架橋以外の様々な架橋技術が開発されましたが、硫黄架橋（加硫と呼ばれることが多い）は現在でもゴム架橋の代表的な技術となっています。

ゴムの架橋方法と適用可能なゴム種を一覧（表1,2）にまとめました。古くから行われている硫黄架橋は二重結合が不可欠ですので、対象は不飽和ゴムに限定されます。これに対して、過酸化物架橋は二重結合を持たない飽和ゴムにも適用できます³⁾。

表1 代表的な架橋方法と特長

架橋剤	適用可能なゴム種	特長
硫黄	二重結合を持つ不飽和ゴム	機械物性（引張強度、弾性率）、低コスト
過酸化物	二重結合を持たない飽和ゴムも可	耐熱性、耐熱酸化性
樹脂	二重結合を持つ不飽和ゴム	耐熱性、耐薬品性

表2 各種ゴムの適用可能な架橋方法³⁾

ゴム種	硫黄	過酸化物	樹脂	アミン	ポリオール
NR	●	●	●	-	-
BR	●	●	●	-	-
SBR	●	●	●	-	-
NBR	●	●	●	-	-
EPDM	●	●	●	-	-
EPM	-	●	-	-	-
IIR	●	-	●	-	-
CR	●	●	●	●	-
CSM	-	●	-	●	-
CM	-	●	-	●	-
ECO	-	●	-	●	-
ACM	-	●	-	●	-
Q	-	●	●	-	-
FKM	-	●	-	●	●

NR…天然ゴム, BR…ブタジエンゴム, SBR…スチレンブタジエンゴム, NBR…ニトリルゴム, EPDM…エチレン・プロピレン・ターポリマー, EPM…エチレン・プロピレンゴム, IIR…ブチルゴム, CR…クロロプレンゴム, CSM…クロロスルホン化ポリエチレン, CM…塩素化ポリエチレン, ECO…エピクロロヒドリンゴム, ACM…アクリルゴム, Q…シリコンゴム, FKM…フッ素ゴム

2.2 硫黄架橋

ゴム架橋の代表的な方法が硫黄を用いた架橋（加硫）です。前述の通り、硫黄加硫には二重結合が不可欠です。また、硫黄単独での架橋反応は非常に遅く、**加硫促進剤**と**酸化亜鉛（促進助剤）**の添加が実用的には必須となります。

硫黄は常温で 8 個の硫黄原子が環状に結合した構造をとっており、160℃に加熱されると鎖状に開環して両末端ラジカルが生成します。ラジカル反応機構説によれば、この硫黄ラジカルがゴムの二重結合の隣に位置するα-メチレン（-CH₂-）の水素を引き抜き、生成したゴムラジカルが硫黄ラジカルと結合して架橋が形成されます。

加硫促進剤が存在すると、促進剤と硫黄の反応中間体を通じて架橋が進行すると考えられています。ここに酸化亜鉛が併存すると、加硫促進剤が酸化亜鉛と反応して亜鉛塩となり、硫黄が反応して中間体が生成し、次いで促進剤ラジカルが生成しゴムのα-メチレン水素を引き抜き、促進剤-硫黄ラジカルが反応して架橋構造が形成されます。

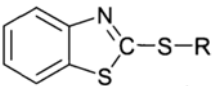
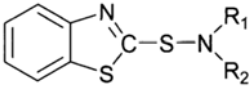
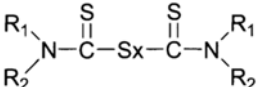
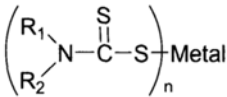
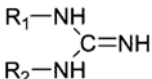
したがって、加硫促進剤と酸化亜鉛は組み合わせて使用する必要があります。一般的な酸化亜鉛の添加量はゴム成分に対して 3～5phr 程度です。また、亜鉛とともに助剤として用いられるステアリン酸は酸化亜鉛と反応してステアリン酸亜鉛となりゴムとの相溶性が向上するとともに、ロールや金型への付着を防ぐ効果もあります⁴⁾。

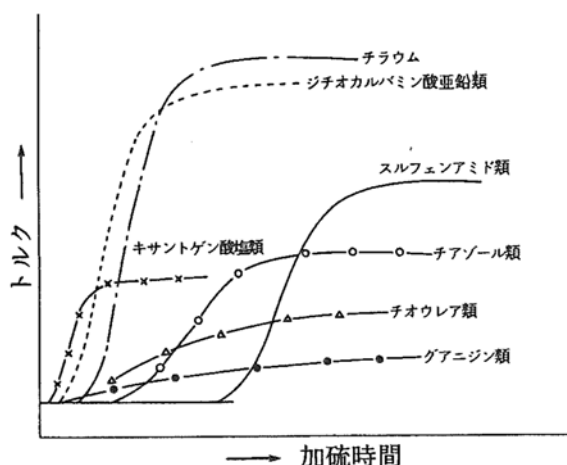
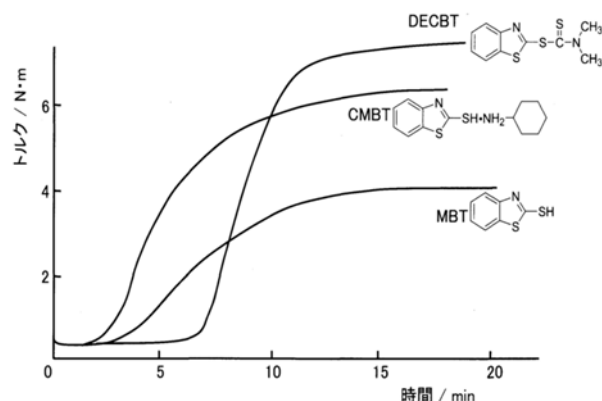
【加硫促進剤】

1906 年、オーエンスレーガーがアニリンに加硫促進効果があることを発見して以来、多くの加硫促進剤が開発されました。**表 3** に代表的な加硫促進剤をまとめました。また、各種加硫促進剤の加硫促進イメージを**図 1** に示しました。

図 1 をみると、スコーチ安定性（誘導期間の長さ）と加硫速度のバランスからスルフェンアミド系（CBS、BBS）が良好とみられます。実際の配合では、表面と内部の加硫度を同じにするため、あるいは製品物性を考慮して、複数の促進剤を併用することがしばしば行われます⁵⁾。

表 3 加硫促進剤の分類⁶⁾

分類	構造式	特色
チアゾール系		代表的な加硫促進剤。R が H の MBT（2-メルカプトベンゾチアゾール）が基本的な化学構造。R にシクロヘキシルアミン塩などが導入されると加硫特性は変化。
スルフェンアミド系		MBT とアミンの反応物で、スコーチ安定性（誘導期間の長さ）と加硫速度のバランスが良好で加硫ゴムの引張強さも良好で、タイヤ、工業品など最も多く使用されている促進剤。
チウラム系		EPDM や NBR の加硫剤、NR や SBR の二次加硫剤として使用される。熱分解すると硫黄を放出するので、無硫黄加硫剤も可。
ジチオカルバミン酸塩系		超促進剤と位置付けられ、加硫促進効果が高いためジエン系ゴムには用いられず、主に EPDM に使用される。
グアニジン系		中庸の促進効果があり単独の使用は殆どなく、他の促進剤と併用されると活性化され、硬さや腰の強い加硫ゴムを与える。チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラム系と併用。

図1 各種の加硫促進剤の加硫促進効果イメージ⁵⁾図2 チアゾール系促進剤 MBT の R 基の影響⁶⁾表4 代表的な加硫促進剤³⁾

分類	化学名	略号 (JIS/SRIS)	構造式	備考
チアゾール系	2-メルカプトベンゾチアゾール	MBT		強促進剤
	ジベンゾチアジルジスルフィド	MBTS		強促進剤
スルフェンアミド系	N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾール スルフェンアミド	CBS		遅効性 促進剤
	N-tert-ブチル-2-ベンゾチアゾール スルフェンアミド	BBS		遅効性 促進剤
チウラム系	テトラメチルチウラムジスルフィド	TMTD		超促進剤
	テトラメチルチウラムモノスルフィド	TMTM		超促進剤
ジチオカルバミン酸塩系	ジメチルジチオカルバミン酸亜鉛	ZnPDC		超促進剤
グアニジン系	ジフェニルグアニジン	DPG		中庸

表5 加硫促進助剤の一般的な配合部数

加硫促進助剤	配合比 (phr) ¹⁾
酸化亜鉛	3~5
ステアリン酸	1~3

1) ゴム 100 質量部に対する添加部数

【低硫黄架橋】

通常の硫黄架橋 (CV 加硫) では硫黄を 1~3phr 添加しますが、表6に示したように架橋構造の 50%以上がポリスルフィド結合になるといわれています。ポリスルフィド結合が多く形成されると機械物性が向上する反面、耐熱性や圧縮永久ひずみは低下します。用途に応じて配合の工夫が図られています。

表 6 低硫黄架橋（有効加硫 EV、準有効加硫 semi-EV）の配合比と特性への影響⁷⁾

項目	CV	準 EV	EV
硫黄 (phr)	2.3~3.5	1.0~1.7	0.4~0.8
促進剤 (phr)	1.2~0.4	2.5~1.2	5.0~2.0
促進剤／硫黄	0.1~0.6	0.7~2.5	2.5~12
ポリ・ジスルフィド結合 (%)	95	50	20
モノスルフィド結合 (%)	5	50	80
環状スルフィド (%)	高	中	低
低温特性	高	中	低
耐熱性	低	中	高
加硫戻り	低	中	高
圧縮永久ひずみ (70℃×22h) (%)	30	20	10

2.3 硫黄架橋以外の架橋方法

前述の標準硫黄架橋（CV 加硫）の特徴は、そのまま硫黄架橋全体の特徴でもあります。以下に示す硫黄架橋の課題を改良するため様々な架橋方法が開発されています。

【硫黄架橋の課題】

- ・二重結合をもった不飽和ゴムにしか適用できない
- ・耐熱性、耐熱酸化性、耐圧縮永久ひずみ性に課題

硫黄架橋以外の架橋方法は表 7 に示しましたが、特に過酸化物架橋と樹脂架橋が重要です。

過酸化物架橋は二重結合を持たない飽和ゴムにも適用できるため、多くのゴムが対象となります。過酸化物が熱分解して生じたラジカルがゴムの炭化水素を脱水素し、生じたポリマーラジカル同士が結合して架橋構造を形成します。硫黄架橋と異なる点は主鎖同士が結合し C-C 結合で架橋している点で、硫黄を介した C-S_x-C 結合と比べて熱に対して安定ですが、引張強さなどに対しては不利となります。

表 7 硫黄架橋以外の架橋方法（架橋剤と対象ゴム）⁸⁾

架橋方法	架橋剤	添加部数	対象ゴム	備考
過酸化物架橋	有機過酸化物	1~3	ブチルゴム IIR など一部のゴムを除き多くのゴムに適用できる	共架橋剤による改質
樹脂架橋	アルキルフェノール樹脂オリゴマー	5~12	IIR が主な対象	塩化亜鉛
アミン架橋	ジアミン類 (ヘキサメチレンジアミンカーバメート)	0.5~2	架橋点となるハロゲンを持つゴム(CR, ACM, フッ素ゴムなど)が対象	受酸剤(金属酸化物)が必要
ポリオール架橋	ビスフェノール類	1~3	フッ素ゴムが主な対象 触媒：オニウム塩、共触媒：Ca(OH) ₂	受酸剤(金属酸化物)が必要
オキシム架橋	p-ベンゾキノンジオキシム 活性剤：PbO ₂ , MBTS (1~6)	1~10	二重結合を持つゴムが対象（主に IIR） 架橋速度が速く耐熱性が良好	活性剤が必要
金属架橋	酸化亜鉛 ZnO	5~40	COOH 基やハロゲンなどの架橋点を持つゴムが対象。架橋はイオン結合	圧縮永久ひずみは大

【参考文献】

- 1) 日本ゴム協会編，新版ゴム技術の基礎(改訂版)，7 (2002)，
- 2) 日本ゴム協会編，新版ゴム技術の基礎(改訂版)，18 (2002)
- 3) 日本ゴム協会誌，Vol.72(12)，706 (1999)
- 4) 日本ゴム協会誌，76(3)，105-111 (2003)
- 5) 日本ゴム協会誌，Vol.72(12)，708 (1999)
- 6) 日本ゴム協会誌，Vol.79(8)，304-311 (2006)
- 7) 日本ゴム協会編，新版ゴム技術の基礎(改訂版)，22 (2002)
- 8) 日本ゴム協会編，新版ゴム技術の基礎(改訂版)，154 (2002)