

ジエン系ゴム用加硫剤の特徴と 最近の配合技術（２）

森田 雅和

Masakazu Morita

三新化学工業株式会社

3 . P O系加硫剤・共架橋剤

ゴムのP O加硫も硫黄加硫に次いで古くから検討されており、実用配合例も数多くあるが、ゴムの加硫手段としては、現在に至っても、なお、硫黄加硫が主流であり、ゴム配合全体からみれば、ごく一部の加硫系に採用されているにすぎない。

これは、タイヤや防振ゴムなどをはじめとして、ゴム製品に対する要求物性の第一として、高強度かつ優れた動的物性（高弾性）が挙げられており、硫黄加硫がP O加硫に比べて格段に優れているためであろう。その他、P O加硫には、加硫調整が難しい、臭気が強い、配合コストが高い、などの欠点もあり、これらも採用が拡大しない原因につながっていると思われる。

しかしながら、近年、自動車用ゴム部品をはじめとして、ゴムの耐熱要求が一段と高まってきたこと、また、硫黄系化合物による金属やプラスチックなどへの汚染の問題、一部ゴム薬品の安全衛生性の問題などから、これらの点で硫黄加硫よりも優れているP O加硫が、最近になって見直されてきている。

3 . 1 . P O加硫の特徴

P O加硫による各種ポリマーの加硫反応は、図 - 4 ~ 6³²⁾ に示すように大きく3つに分類される。

i) NR , P E など (図 - 4)

加熱によって発生したP O（一般式：R O O R）のフリーラジカル（R O・）が、ゴム中の水素を引き抜き、ポリマーラジカルとなり、カップリングすることによって架橋が生成する。

図 - 4 . NR , P E に対する加硫反応

ポリマー	主反応
NR	$) \quad RO \cdot + \sim CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH - CH_2 \longrightarrow \sim CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH - \dot{C}H \sim + ROH$
	$) \quad \begin{array}{c} \sim CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH - \dot{C}H \sim \\ + \\ \sim CH_2 - \overset{\overset{\cdot}{C}}{C} = CH - \dot{C}H \sim \\ \\ CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \sim CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH - CH \sim \\ \\ \sim CH_2 - \overset{\overset{CH_3}{ }}{C} = CH - CH \sim \\ \\ CH_3 \end{array}$
PE (ポリエチレン)	$) \quad RO \cdot + \sim CH_2 - CH_2 \sim \longrightarrow \sim \dot{C}H - CH_2 \sim + ROH$
	$) \quad \begin{array}{c} \sim CH - CH_2 \sim \\ \cdot \\ + \\ \sim CH - CH_2 \sim \\ \cdot \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \sim CH - CH_2 \sim \\ \\ \sim CH - CH_2 \sim \end{array}$

ii) BR, SBRなど(図-5)

ブタジエン・ユニットを有するゴムに対しては、水素引き抜きよりも、二重結合への付加が優先するため、連鎖反応が起こり、結果として高い架橋効率が得られる。

図-5. BR, SBRに対する加硫反応

ポリマー	主反応
BR SBR	$) \text{RO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\underset{\text{OR}}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{-CH-CH}_2\sim$
	$) \begin{array}{c} \sim\text{CH}\sim \\ \cdot \\ + \\ \sim\text{CH=CH}\sim \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \sim\text{CH}\sim \\ \\ \sim\text{CH-CH}\sim \\ \cdot \quad \cdot \end{array}$

iii) PP, PIBなど(図-6)

POのフリーラジカルによって主鎖が切断(開裂)されやすいため、架橋が起こりにくい。したがって、IIRはPO加硫が難しく、EPDMでは、PPの含有率が高くなるほど架橋効率が低下する。

図-6. PP, PIBに対する加硫反応

ポリマー	主反応
PP (ポリアイソブレン)	$) \text{RO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}\sim + \text{ROH}$
	$) \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{=CH}_2 + \overset{\cdot}{\text{C}}\text{-CH}\sim$
PIB (ポリイソブレン)	$) \text{RO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}\sim + \text{ROH}$
	$) \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_2}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-} + \overset{\cdot}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-}$
	$\text{RO}\cdot + \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\underset{\cdot}{\text{C}}}}\text{-CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\sim \longrightarrow \sim\text{CH}_2\text{-}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-OR} + \overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{-CH}_2\text{-}\sim$

したがって、POによる各種ポリマーの架橋効率は、表-19³³⁾に示すようにポリマーの種類によって異なるため、添加量もポリマーの種類によって変える必要がある。

表 - 19 . ジクミルパーオキサイドによる各種ポリマーの架橋効率

ポリマ -	架橋効率
S B R	1 2 . 5
B R	1 0 . 5
N R	1 . 0
N B R	1 . 0
E P D M	1 . 0
C R	0 . 5
E P R	0 . 4
I I R	0

架橋効率：P O 1 mol 当たり、1 mol の橋かけが生成する場合を 1 として表示。

P O による加硫は、ポリマー鎖同士が直接結合し、- C - C - (炭素 - 炭素) 結合となる。この形態は、硫黄加硫に比べて結合力が強く (表 - 20)³⁴⁾、耐熱性が優れているのが第一の特徴であるが、反面、ポリスルフィド架橋が持つような柔軟性に欠けるため、引張強度や動的的特性などは劣っている。

表 - 21 には、P O 加硫の長所とその適用例及び短所 (欠点) とその対策例を示した。対策例については、その一部を 3 . 4 . 項で紹介する。

表 - 20 . 架橋の結合の強さ

架橋形態	解離エネルギー (kcal/mol)
- C - C -	8 0
- C - S - C -	7 4
- C - S - S - C -	7 4
- C - S - S - S - C -	5 4
- C - S - S - S - S - C -	3 4

表 - 21 (1) . P O 加硫の長所

長 所	適 用 例
1 . 耐熱老化性，耐圧縮永久ひずみ性が優れる。	・自動車用部品など。 (シール材，ホース，防振ゴム)
2 . 飽和ゴムを含めてほとんどのイラストマーの架橋が可能	・EPM，HNBRなど。
3 . 汚染性が少ない (金属，塗膜，プラスチック) 。	・電線，ホース類など。
4 . 電気絶縁性が高い。	・電線，ホース類など。
5 . 加硫ゴムの安全衛生性が高い。	・食品用，医療用ゴムなど。
6 . 加硫ゴムの透明性が高い。	・透明靴底など。
7 . スコアの危険性が少ない。	・高温高速加硫に適する。
8 . 加硫時間が短い。	・高温高速加硫に適する。
9 . 共加硫性が良い。	・EPDM/ジエチレン系，EPDM/HNBR系の 共架橋剤として有効。

表 - 2 1 (2) . P O加硫の短所

短 所	対 策 例
1 . 加硫調整が難しい。	・ P° -オキサド [*] の選択、あるいはスコチ防止剤の併用。
2 . 伸び, 引裂抵抗が小さい。	・共架橋剤の選択。
3 . 動的特性が悪い。	・共架橋剤の選択。
4 . 酸素の存在化での架橋が困難。 (熱空気加硫, 直接蒸気加硫ができない。)	・新しい配合処方。
5 . 臭気が強い(特に, D C P)。	・新しいグレード。
6 . プルーミングしやすい(特に, P)。	・新しいグレード。
7 . I I Rが架橋できない。	・新しい配合処方。
8 . 配合コストが高い。	・高充てん配合。(架橋障害が問題。)
9 . ハンドリング, 貯蔵が難しい。	・希釈タイプ ^o を使用。

3 . 2 . P Oの種類及び性状

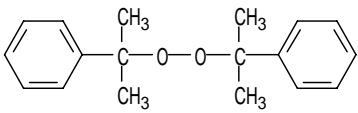
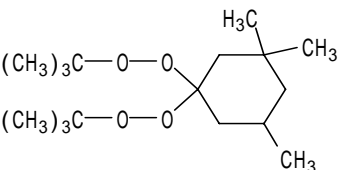
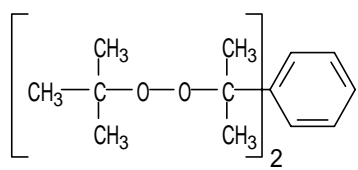
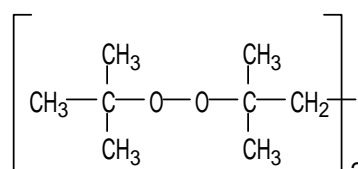
P Oは、各種合成樹脂の重合開始剤などとしても広く利用されており、化学構造で分類すると、図 - 7³²⁾のように、数多くの品種がある。このうち、ゴム用に適用されているのは、ゴムへの混練時や加工時の熱安定性等が要求されるため、ジアルキルパーオキサイド及びパーオキシケタール類のものが多い。

図 - 7 . P Oの化学構造による分類

分類	化学構造式
ケトンパーオキサイド	$\text{HO}-\left(\text{O}-\underset{\text{R}'}{\overset{\text{R}}{\text{C}}}-\text{O}\right)_n-\text{OH}$, etc .
パーオキシケタール	$\begin{array}{c} \text{OOR} \\ \\ \text{R}'-\text{C}-\text{R}'' \\ \\ \text{OOR} \end{array}$
ハイドロパーオキサイド	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$
ジアルキルパーオキサイド	$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}'$
ジアシルパーオキサイド	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
パーオキシエステル	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}' \quad , \quad \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$
パーオキシジカーボネート	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \quad \\ \text{R}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{R}' \end{array}$

表 - 2 2 に、ジエン系ゴムによく用いられている P O とその性状を示す。

表 - 2 2 . ジエン系ゴム用の代表的 P O 加硫剤

略号	化学構造式	半減期を得る温度 ()		商品名	メーカー名
		1 分間	10 時間		
DCP		175	116	ハ° -クミルD, D-40	日本油脂
				カヤクミルD-40K	化薬アクゾ
				サンハ° ロックスDCP	三建化工
				ルハ° ロックス500T, 500-40C	ルシドール吉富
3 M		149	90	ハ° -ヘキサ3M, 3M-40	日本油脂
				トリコ° ノックス29, 29/40	化薬アクゾ
				サンハ° ロックスCY-1・1	三建化工
				ルハ° ゴ° -ル231, 231-XL	ルシドール吉富
P		175	119	ハ° -ブチルP ハ° ロキシモンF-40	日本油脂
				ハ° -カト° ックス14, 14/40	化薬アクゾ
				サンハ° ロックスTY-1・3	三建化工
				ルハ° ロックス802 ルハ° -ゴ802XL	ルシドール吉富
25B		179	118	ハ° -ヘキサ25B, 25B-40	日本油脂
				カヤヘキサAD, AD-40	化薬アクゾ
				サンハ° ロックスAHPO	三建化工
				ルハ° ゴ° -ル101 ルハ° -ゴ101-XL	ルシドール吉富

このうち、ゴム用に最も多く使用されているのが D C P であり、P E , E V A などのプラスチック用架橋剤としての用途も含めると、国内での使用量は、約 1 , 2 0 0 t / y (1 9 8 8 年)³⁵⁾ といわれている。D C P は、表 - 2 1 に示したように、分解生成物であるアセトフェノンに起因する悪臭があることから、臭気が少なく、加硫特性が類似している P が使用されることもある。ただし、P は、分解によって生成する芳香族化合物 (ジ・ヒドロキシ・イソプロピルベンゼン) が、ゴムへの溶解性が悪く、ブルーミングしやすいので注意する必要がある。その代替として、2 5 B があるが、新しいグレード (D - 1 2 0 : 1 - (2 - t - ブチルパーオキシイソプロピル) - 3 - イソプロペニルベンゼン) も提案されている³⁶⁾。D - 1 2 0 は、P に近似した芳香環を有する P O であるが、不飽和基を持つため、ポリマー分子に結合し、ブルーミングが抑制されるといわれている。3 M は、D C P よりも低温、短時間加硫ができることから、インジェクション成型用などとして、ゴム用としては D C P に次いでよく用いられている (約 4 0 0 t / y (1 9 9 3 年)³⁷⁾)。

表 - 2 2 中において、P O の半減期 1 分を得る温度は、その温度で加硫するならば、加硫時間は、5 ~ 1 0 分間を目安とすればよいとされている。また、半減期 1 0 時間を得る温度は、スコーチを起こさない加工温度の上限の目安となる³³⁾。

ゴム用の P O は、取り扱い上の問題 (危険性、作業性など) から、通常は、P O 原体 (危険

ゴム用のPOは、取り扱い上の問題（危険性，作業性など）から、通常は、PO原体（危険物，液状）を炭酸カルシウムなどの無機フィラーに吸着させた濃度40%の希釈品（非危険物，粉状）が使用されている。

また、最近、PO系加硫剤も、混練時の粉立ち防止，ゴムへの分散性改善等を目的としてマスターバッチタイプのもの（濃度としては40%のものが多い）が市販されるようになってきた。

3.3. 共架橋剤の種類とその性状

共架橋剤（Co-agent）は、それ自体では架橋点の生成能力はないが、POと併用することによって、ゴム中の架橋反応を起こしてゆく添加剤のことをいい、主として二官能以上を有する多官能化合物である。

共架橋剤は、POによるポリマーの主鎖の切断をおさえて架橋効率を上げる働きがあり、PO加硫の実用配合では極めて重要な添加剤である。

表 - 23. に、ゴムによく用いられている共架橋剤を示す。

TAIC，EG，及びTMPは、EPDM，NBRなどのPO加硫における共加硫剤として特に賞用されているが、取り扱い性（液状）の点から、シリカなどに吸着させて粉状化したものも商品化されている。

自動車向けのEPDMホース配合などにおいては、耐熱要求のクラスが175℃まで上がっており、通常のパラフィン系オイルでは、その揮発による耐熱性，耐圧縮永久ひずみ性の低下をまぬがれることができない。1，2 - ポリブタジエンをパラフィン系オイルに替えて可塑剤として用いられることによって、これらの特性が向上することが報告されている³⁸⁾。

また、最近、三新化学工業によって上市されて「サンセラーAP」（含硫黄フェノール系化合物）は、従来にない新しいタイプの共架橋剤として、注目されている。

表 - 24. に他の共架橋剤との比較試験例を示す³⁹⁾。

硫黄系化合物でありながら、耐圧縮永久ひずみ性や耐熱性に悪影響を与えずに、 T_B ， E_B を向上させるだけでなく、PO加硫の欠点である引裂き強さを改善するという特徴を有している。

また、硫黄を共架橋剤として添加した時のような悪臭もほとんどなく、スコーチ防止剤としても作用する。

表 - 23 . ジエン系ゴム用の代表的共架橋剤

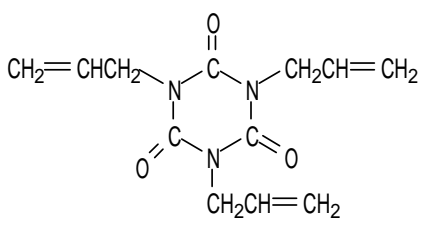
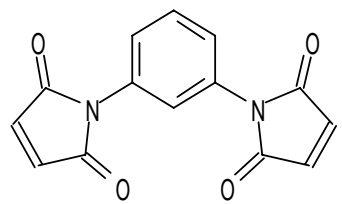
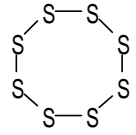
略号	化学構造式	性状	商品名	メーカー名
EG	$\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2 \right]_2$	液状 (b.p. 97 / 4mmHg)	サニエステルEG ライトエステルEG アクリエステルED	三新化学工業 共栄社化学 三菱レイヨン
TMP	$\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COOCH}_2 \right]_2 \text{CCH}_2\text{CH}_3$	液状 (b.p. 185 / 4mmHg)	サニエステルTMP ライトエステルTMP アクリエステルTMP ハイクロSM	三新化学工業 共栄社化学 三菱レイヨン 精工化学
TAIC		液状 (m.p. 27 ~ 28)	タイク	日本化成
1,2PB	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}=\text{CH}_2}{\text{CH}} \right]_n$	粘稠な液体	NISSO-PB	日本曹達
BM		粉体 (m.p. >200)	サンフェルBM-G バルノックPM-P アクター-PBM-R HVA-2	三新化学工業 大内新興化学 川口化学工業 Du Pont
MAAZn	$\left[\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{COO} \right]_2 \text{Zn}$	粉体	サニエステルSK-30 アクター-ZMA ハイクロSZT	三新化学工業 川口化学工業 精工化学
AAZn	$\left[\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} \right]_2 \text{Zn}$	粉体	アクター-ZA	川口化学工業
S ₈		粉体 (m.p. 114)	微粉硫黄	鶴見化学工業 細井化学工業

表 - 24 . サンセラー A P と他の共架橋剤との比較

項目	共架橋剤 (phr)	なし	AP (1.0)	TAIC (2.0)	TMP (2.0)	BM (2.0)	MAAZn (2.0)	S ₈ (0.3)	
耐スコーチ性					×	×	×		
加硫速度								×	
T _B	100	110	110	100	×	60	105	110	
E _B	100	115	×	70	90	×	40	95	110
モジュラス	100	100	170	120	170	130	110		
硬さ	100	100	105	105	105	105	105	100	
引き裂き強さ	100	115	×	75	100	×	45	110	110
動的耐久性	×		×	×	×	×	×	×	
耐熱性								×	
耐圧縮永久ひずみ性(耐CS性)								×	
特記事項		臭気が 少ない	高コスト EBが低 下	スコーチ性 が低下	高コスト	金型に 密着耐 CS性が 低下	悪臭 耐熱性、 耐CS性が 低下		

配合：ENB系EPDM(30素価12) 100(重量部) / HAFカーボンブラック 50 / ナフテン系ポロオイル 5
亜鉛華 5 / ステアリン酸 0.5 / D-40 5.4 / 共架橋剤 表中

3.4. PO加硫の最近の配合技術

3.4.1. MAAZn, AAZnの配合例

MAAZn及びAAZnは、一般的には、ゴルフボール(BR/PO加硫)における硬化剤・共架橋剤として、以前から多量に使用されており、最近では、HNBRとの共重合用モノマーとして注目をされている。これらの共架橋剤は、汎用ゴムに用いても他の共架橋剤には見られない特徴を有している。この特徴は、ゴム-ゴム分子間に、亜鉛を介してイオン架橋が形成されるためであり、 hidrocarbon鎖に沿ってスリップしても、またイオン架橋が復活するため、高T_B、高E_B、高い引裂き強さ、高硬度のゴムを得ることができる。反面、圧縮永久ひずみ性は悪くなる傾向がある(特に、MAAZn)。

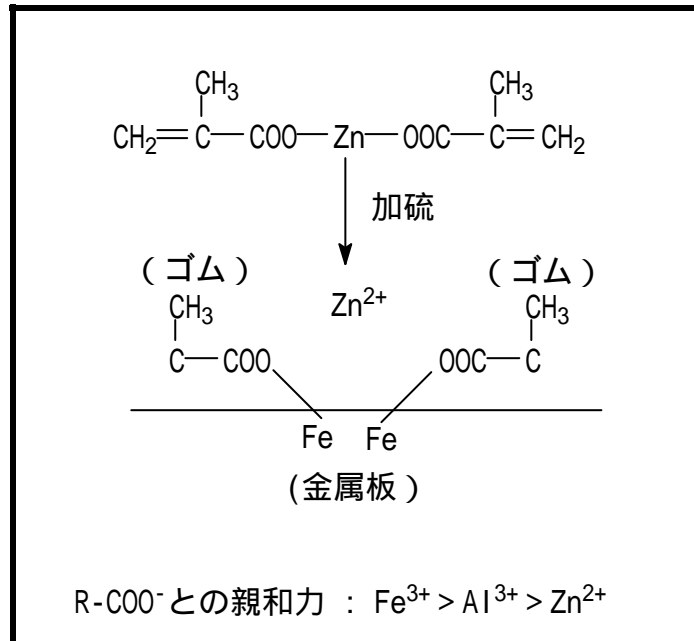
表-25. にEPDM/PO加硫においてTMP, EGと比較した試験例を示す³⁹⁾。また、これらを添加したゴムは、金属との接着性が強くなり、専用の接着剤を使用しなくても十分な接着力が得られる。これは、図-8. に示すように、カルボン酸イオンが亜鉛イオンよりも鉄イオンの方が親和力が強いいため、結合し、接着力が向上するものと推定されている⁴⁰⁾。今後、非極性ポリマーであるEPDMを中心として、実用配合での応用が期待される⁴¹⁾。一方、プレス成形においては、金型離型性が著しく悪化するため、高級脂肪酸金属塩(ステアリン酸マグネシウムなど)の内部離型剤を添加する⁴²⁾などの工夫をする必要がある。

表 - 25 . EPDM / PO加硫における各種共架橋剤の効果

共架橋剤	レオメーター (170)		引張物性 (170 プレス加硫)			CS (100 × 22 h) (%)
	t ₁₀ (min.)	t ₉₀ (min.)	T _B (MPa)	E _B (%)	M ₁₀₀ (MPa)	
なし	1.6	8.7	17.3	420	2.0	27
MAAZn	1.3	9.3	19.1	400	2.8	29
AAZn	0.9	8.4	17.9	320	3.2	21
EG	1.4	7.8	18.1	330	2.7	19
TMP	1.3	8.0	17.0	340	3.0	23

配合 : ENB系EPDM(ヨウ素価12) 100(重量部) / HAFカーボンブラック 50 / ナフテン系プロセソイル 5 / ステアリン酸 1
亜鉛華 5 / D-40 5.4 / 共架橋剤 5

図 - 8 . MAAZn配合コンパウンドと金属との接着機構 (推定)



3.4.2. スコーチ防止剤の検討例

PO加硫の大きな欠点の一つとして加硫調整が難しいことがあげられる。これは、POの分解速度が主として温度のみに依存しているためであり、通常は、加硫温度に合わせて、適当なPOを選択するしか方法がなく、好みの加硫条件に微調整をすることは困難である。

PO加硫用のスコーチ防止剤は、上記の要求を受けて、最近になってかなり検討されはじめてきており、各種化合物が提案されている(表-26)。いずれも、フェノール系化合物やイオウ系化合物などを用い、ラジカルを一時トラップして反応を抑制させるという法であり、添加量によっては加硫阻害による物性の低下を招く恐れもあると思われる。

フェノール型老防(BHT)によるスコーチ防止性能やその機能については、H.G.Diklandらによる報文が発表されている⁴³⁾。

また、サートマー・カンパニー(日本の総代理店:加藤産商)では、共架橋剤であるAAZn, MAAZnにあらかじめスコーチ防止剤を添加したタイプの商品(サレット633及びサレット634)を販売している⁴⁴⁾。

表 - 26 . 最近の特許にみるスコーチ防止剤の検討例

No.	スコーチ防止配合		特開No.	出願人
	スコーチ防止剤	共架橋剤等の限定		
1	2,4-ジ(3-イソプロピルフェニル) -4-メチル-1-ヘキセン	特になし	5-1175	日本油脂
2	ヒドロキノン / 硫黄化合物併用 (ジチオカルバミン酸塩 チラム チアゾール スルフェンアミド)	特になし	5-209085	エルフ・アケム・ノース アメリカ(米)
3	ラジカル・スクベンジヤ (フェノール性化合物 メカプト誘導体)	ビスシラコンミド化合物	5-214163	アグ・ナムロセ・ フェノートシャッフ (オランダ)
4	キノ系化合物 チラム系化合物 チアゾール系化合物 ニトロアミン系化合物	特になし	5-262917 5-271478	日本ゼオン
5	アルキルアミノアルキルフェノール化合物	, -エチン不飽和カルボン 酸金属塩	6-57043	サトマー・カンパニー (米)
6	キノ類化合物	特になし	6-80827	住友化学工業
7	ヒドロキノン / スルフェンアミド 併用	多不飽和単量体 (ホリアクリレート)	6-157824	イー・プロダクツ アンド・ケミカル(米)
8	硫化(アルキル)フェノール樹脂	特になし	6-313066	三新化学工業 / 大日本イキ化学 工業
9	テトラキス(2-エチルヘキシル)チラムジスル フィド	特になし	9-20837	大内新興化学工 業

3.4.3. プロセスオイルの影響

PO加硫物の低価格化及び高押出性を実現させるためには、カーボン高充てん配合となり、それに伴い、プロセスオイルも多量に添加する必要がある。しかし、プロセスオイル中の2級、3級水素及び不飽和基などによる加硫阻害が大きくなるため、プロセスオイルの選択も重要なポイントとなる。

このため、下式によるVGC値(Viscosity Gravity Constant:粘度比重恒数)⁴⁵⁾が0.85以下のパラフィン系オイルの使用が、以前から推奨されている³³⁾。

$$VGC = \frac{G - 0.24 - 0.022 \log(V - 35.5)}{0.755}$$

G : 60/60°Fにおける比重	
V : 210°Fにおける油の粘度(SSU)	
VGC値 :	0.790 ~ 0.849 パラフィン系オイル
	0.850 ~ 0.899 ナフテン系オイル
	0.900以上 アロマ系オイル

K . L . Chaseyは、プロセスオイルのUV吸収を測定し、260nmのUV値（芳香族化合物特有の吸収帯）が低いほど加硫阻害が小さく、各種パラフィン系オイルの中でも、よりPO加硫に適したオイルを選択する方法を提案している⁴⁶⁾。これによって、EPDM/PO加硫系において、カーボンブラック/プロセスオイル（約200/100重量部）という高充てん配合も可能であることを示した。

3.4.4. ラジエーター用ホース配合の検討例

EPDM製のラジエーター用ホースは、国内では現在も硫黄加硫が主流であると思われるが、特に、西ヨーロッパ諸国においては、近年、PO加硫への変更が急速に進んでいる⁴⁷⁾。この主な理由としては、以下の3点が挙げられる。

イ) より厳しい高温耐熱性（150～160℃）の要求

- ・エンジンルームのコンパクト化が急速に進んできていることによるものと思われる。

ロ) クーラント（グリコール/水系）中への有機化合物の抽出量の低減

- ・加硫促進剤の分解生成物であるジチオカルバメート類が高温のクーラント中に溶解し、ラジエーター中で冷却されると、これらの沈殿を生じ、クーラントの循環系を閉塞することがある。

ハ) “Zinc-free” 配合の要求

- ・クーラント中に溶出した有機亜鉛化合物（ジンクジチオカルバメート，ジンクステアレートなど）中の亜鉛イオンが、電気伝導性を高めることによって、電気腐食作用を発生させ、その結果、ラジエーターホースに亀裂が生ずることが判明した。

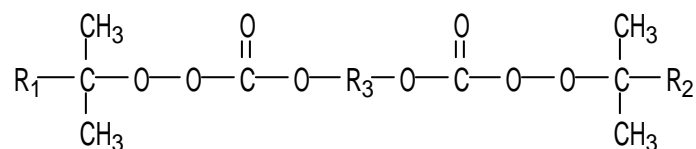
PO加硫において亜鉛華は老防として有効に働き、また、老防ZMMBIも老防TMQとの併用によって耐熱性を著しく向上させるため、“Zinc-free”の配合系は困難であるといえよう。最近、非亜鉛系の特殊フェノール老防を用いることによって、耐熱性の良好な“Zinc-free”のラジエーターホース配合に関する特許が出願⁴⁹⁾されており注目されるが、今後もこのラジエーターホースのPO加硫に関する新しい配合の検討は続けられてゆくものと思われる。

3.4.5. EPDMの熱空気加硫配合例

自動車用ウェザーストリップなど、EPDMの連続押出による熱空気加硫は、一般的に硫黄加硫系が採用されているが、耐熱性、加硫促進剤の安全衛生性、加硫促進剤などによる塗装面への汚染の問題などがあり、PO加硫の検討が行われている。

しかし、PO加硫系で熱空気加硫を行うと、POと空気中の酸素によってEPDMの表面部分のゴム分子が切断され、ゴム成形品の表面がベタつく状態になるという欠点がある。

DCP系EPDMは、この分解が起こりにくいため、POによる熱空気加硫には適しているが、押出成形性が劣るといわれている⁵⁰⁾。そこで塩素化ポリエチレンを一定量ブレンドすることによって改善するという方法が提案されている⁵¹⁾。また、老防としてヒンダードアミン化合物を、共架橋剤として多官能アクリル化合物（ペンタエリスリトールトリアクリレートなど）を用いることによって、熱空気加硫を可能にした例もある⁵²⁾。さらに、下式に示す新規なPOを用いることによって、ENB系EPDMでも表面状態のよい加硫ゴムが得られるという特許も出願⁵³⁾されている。



(R₁およびR₂は炭素数1ないし5のアルキル基である。

R₃は、-CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-、ネオペンチル基、

または、-CH₂-nで表わされ、nは、4ないし6の整数である。)

しかし、ウェザーストリップなどは押出発泡製品なども数多くあり、これらは加硫と発泡のバランスをとるのが難しく、現行の硫黄加硫系をPO加硫系に変えてゆくのは、上述の問題とも相まって、現状では困難なようである。

3.4.6. IIRのPO加硫配合例

IIRは、比較的耐熱性の優れたゴムであるが、150以上の耐熱性の要求、あるいはキノイド/鉛丹加硫での環境衛生性の問題などがでてきており、PO加硫も検討されている。

前述のように、IIRをPO加硫すると、ポリイソブチレンの主鎖の切断反応が起こるため、PO加硫は難しいとされているが、特殊な変性IIR（ポリイソブチレン/イソプレン/ジビニルベンゼン）を用いる方法⁵⁴⁾、特定の共架橋剤の併用⁵⁵⁾等によって加硫が可能であることが報告されている。

前者は、ジビニルベンゼンによる付加反応が、主鎖の切断反応よりも優先して起きることを利用したものであるが、ポリマーの腰が相当強く、加工性が劣るため、EPDMを少量ブレンドすることが推奨されている。

後者は、共架橋剤として電子吸引基含有官能モノマーであるTMP、EG、BMを用いることによって良好な架橋反応が起こるとしている。一方、電子供与基含有多官能性モノマーであるTAICなどは、全く効果がない。

3.4.7. CRのPO加硫配合例

CR用加硫促進剤として最も賞用されているETU(#22)は、安全衛生上の問題から、平成元年に指定化学物質に指定され、代替加硫系の要求がある。一般的には、TMUなどの同系の化合物で検討が進んでいるが、POでの加硫も、活性クロル基を有していることから架橋効率が高く、耐圧縮永久ひずみ性も優れるなど、良好な加硫物性を得ることができる^{3,2)}。共架橋剤として、メタクリル酸などのモノマーを添加すると引張特性が良いという特許も出願^{5,6)}されている。CR配合においては、通常、亜鉛華を5 phr添加した例が多いが、PO加硫においては、亜鉛華が存在すると、熱老化時において、ある老化時間から急激なゲル化を誘引するという試験結果も報告^{5,7)}されており、注意する必要がある。

ただし、CRの加硫ゴム製品は機能性部品として用いられることが多く、長い実績のあるチオ尿素加硫からPO加硫への変更は、なかなか進んでいないのが現状のようである。

3.4.8. PO / 硫黄併用加硫例

これまでもPO / 硫黄併用加硫系の検討は数多くされているが、加硫挙動に関する研究が主であり、実用配合例での詳細な加硫物性までは、ほとんど論じられることがなかったと思われる。

最近、EPDM / BR / NRブレンド系のタイヤサイドウォール配合という、実用配合に近い系で検討されており^{5,8)}、注目される。

検討されている加硫系は、DCP / 硫黄 / 促進剤CBS系であるが、硫黄 / CBS系と比較して、高温での耐バージョン性，耐熱性，耐圧縮永久ひずみ性，耐久性などが改善され、ヒステリシスも低くおさえるなどの好結果が得られている(表 - 27)。

表 - 27 . P O / 硫黄併用加硫例 (E P D M / B R / N R ブレンド系)

項 目	コントロール	1	2	3
有機過酸化物 P (40%品)	-	1.5	2.0	2.5
硫黄	1.75	1.3	1.0	0.5
加硫促進剤 C B S	1.0	1.0	0.75	0.75
<u>レオメーター (182)</u>				
t _{s2} (min.)	1.5	1.3	1.2	1.1
t ₉₅ (min.)	2.9	3.7	4.7	6.0
最大トルク値 (dN-m)	52.9	55.0	50.1	50.5
加硫戻り (dN-m)	7.0	1.0	0.5	0.2
<u>常態物性 (182)</u>				
加硫時間 (min.)	5.0	5.0	6.5	7.5
T _B (MPa)	15.4	16.6	18.1	17.7
E _B (%)	510	490	500	500
M ₃₀₀ (MPa)	7.7	8.3	8.6	8.5
硬さ (Shore A)	59	59	53	54
引裂強さ (kN/m)	39.9	46.0	43.9	39.9
<u>耐熱老化性</u>				
100 × 72 h T _B (MPa)	7.5	8.9	7.8	10.7
E _B (%)	250	300	320	440
100 × 168 h T _B (MPa)	4.6	5.0	4.4	5.7
E _B (%)	90	150	170	300
<u>耐久性</u>				
オリジナル (KC)	127.5	243.5	350.3	373.6
100 × 72 h (KC)	11.0	128.5	508.1	385.3
100 × 168 h (KC)	0.0	0.7	3.9	152.3

配合 : E P D M585 30(重量部) / B R 1203 20 / N R (SMR-5) 50 / ステアリン酸 2
亜鉛華 5 / N330(HAF)カーボンブラック 50 / ナフテン系プロセソイル 20 / 加硫系 表中

4 . 結言

ジエン系ゴムの加硫の主役を担っている硫黄系加硫剤及びP O系加硫剤・共架橋剤について筆者なりにまとめてみた。

記述不足の箇所や不明な点多々あるかと思うが、今後少しでもご参考にしていただけたところがあれば幸いである。

(本稿は、硫黄系加硫剤については、日本ゴム協会 研究部会・配合技術研究分科会編の「配合のたて方第8集」(1997)、P O系加硫剤・共架橋剤については、同会編の「第38回ゴム技術シンポジウム ゴム配合技術 テキスト」(1995)に投稿した資料を元に、加筆してまとめ直したものである。)

[引用文献]

- 32) 日本油脂：技術資料
- 33) 松本琢磨：ポリマーの友，14(7)427(1977)
- 34) M.A.Fath:Rubber World, 209(1)22(1993)
- 35) ファインケミカル，18(21)41(1989)
- 36) 柳昭一：プラスチック，43(11)82(1992)
- 37) ファインケミカル，23(19)24(1994)
- 38) M.T.Gilagher:Ruber World,211(3)26(1994)
- 39) 三新化学工業：技術資料
- 40) 山本圭作ら：住友化学，(1)64(1993)
- 41) R.Costin et al.:Rubber World,212(6)18(1995)
住友化学工業：特開平5-311008
サートマー・カンパニー：特開平6-57043
- 42) 日本ゼオン：特開平6-107740
- 43) H.G.Dikland et al.:Kautschuk Gummi Kunststoffe,46(6)436(1993)
- 44) 加藤産商：ポリマーダイジェスト，44(7)54(1992)
R.Costin et al.Rubber Chem.& Technol.,64(2)152(1991)
- 45) 日本ゴム協会編：ゴム試験法 新版，P101(S55)
- 46) K.L.Chasey:Rubber Chem. & Technol., 65(2)385(1992)
- 47) H.G.Dikland et al.:Kautschuk Gummi Kunststoffe,49(6)413(1996)
- 48) R.C.Keller et al.:ibid,44(11)1032(1991)
- 49) 住友化学工業：特開平6-220266
- 50) 日本合成ゴム：特開平4-293946
- 51) 東海興業・ノ化成工業：特開平6-172548
- 52) 日本合成ゴム：特開平6-100741
- 53) 日本油脂：特開平6-299003
- 54) 南海ラバー：特開平2-235951
- 55) 日本合成ゴム：特開平6-172547
- 56) 電気化学工業：特開平5-25355
- 57) 東ソー・スカイブレン技術資料，No.18
- 58) G.I.Brodsky et al.:Rubber World, 210(5)31(1994)