

硫黄による架橋について (1)

ゴムの架橋は、いくつかの方法がある。硫黄を架橋剤として用いる方法が多く使用される。硫黄による架橋は、1839年にGoodyear(米国)によって発見された。

硫黄による架橋は、二重結合を持つゴムにのみ適用できる。硫黄による架橋は、図1のように考えられているが、硫黄以外に加硫促進剤と酸化亜鉛を併用しないと実用的な加硫速度は得られない。図2に加硫促進剤あるいは酸化亜鉛のない場合の加硫曲線を示した。加硫促進剤/酸化亜鉛/硫黄を組み合わせることによって効果的に加硫が進行しているのがわかる。

硫黄加硫は、加硫している硫黄鎖の長さによってポリスルフィド、ジスルフィド、モノスルフィド架橋に分けられる(図2)。これらの架橋の長さは、加硫促進剤の種類や硫黄量である程度調整が可能である。硫黄の架橋鎖が長いときは、加硫ゴムの耐疲労性は、良好になるが耐熱性は劣る。

図4に代表的な加硫促進剤であるTT, DM, CZの加硫曲線を示した。加硫促進剤は、数多く市販されているが、その化学構造によってスコーチ、加硫速度、加硫トルクが異なる。

チウラム系のTTは、加硫反応中に分解して硫黄を放出する。このような加硫促進剤は、単体硫黄を用いなくても

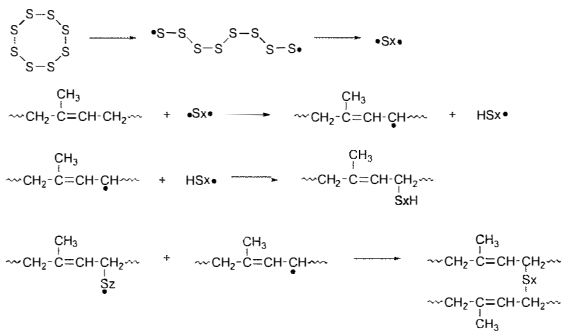


図1 硫黄による架橋

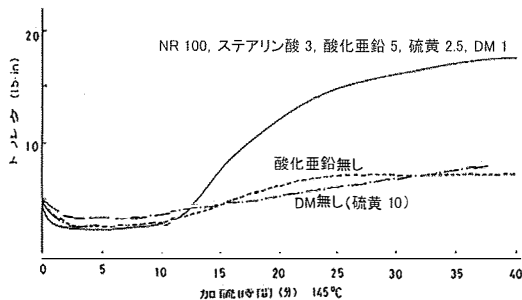


図2 加硫促進剤、酸化亜鉛の効果

硫黄加硫が可能となる。TT以外にTET, TBT, TBZTD, TRA, MDBなどがある。単体硫黄を用いない場合、硫黄架橋鎖は、ジスルフィド、モノスルフィド架橋が多く生成するため、耐熱性の良好な加硫ゴムができる。

CZは、スルフェンアミド系に属し、遅効性加硫促進剤と呼ばれ、スコーチが長く、加硫速度が速い。加硫ゴムの機械的物性も良好である。

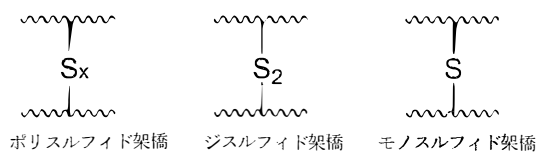


図3 硫黄架橋の種類(-Sx-のxは、3以上)

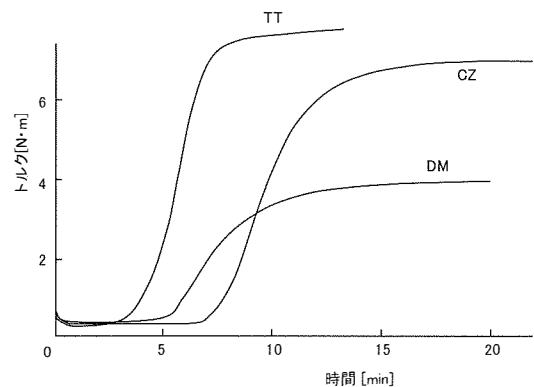


図4 代表的な加硫促進剤の加硫(140°C)

表1 図2の加硫促進剤

加硫促進剤	化学構造
ノクセラー-T T	<chem>CN(C)C(=S)SSS(=S)C(N)(C)C</chem>
ノクセラー-DM	<chem>C1=NC2=CC=CC=C2N1SS3=NC4=CC=CC=C4S3</chem>
ノクセラー-C Z	<chem>C1=NC2=CC=CC=C2N1SS3=NC4=CC=CC=C4S3N3CCCCC3</chem>

ここに記載した内容は、細心の注意を払って行った試験に基づくものでありますが、結果をすべて確実に保証するものではありません。