

ゴムに関する 3 つの課題について

上宮太子高等学校講師 ト部 吉庸

1. ラテックスについて

教科書には、「ゴムノキから得られる白い樹液がラテックスであり、これに酢酸などを加え凝固、乾燥させたものが天然ゴムである」と記述されている。

ある生徒から、「天然ゴムのラテックスに酢酸を加えて凝固させる操作は、凝析、塩析のどちらですか?」と質問を受けた。ラテックスの表層部はタンパク質からなる親水コロイド、内部はポリイソプレンからなる疎水コロイドの状態なので、前者に着目すれば塩析であり、後者に着目すれば凝析である。

天然ゴムのラテックスは、ポリイソプレンからなる疎水コロイドの外側をタンパク質からなる親水コロイドが取り囲んだ保護コロイドの状態にある。ゴム工業では、タンパク質の被膜部分を除去し、中身のゴム部分だけを活用しているから、上記の操作は、凝析と呼んで差し支えないと思われる。もし、外側のタンパク質部分だけを活用しているのであれば、凝析と呼ぶのは適切ではない。

ラテックスは、ポリイソプレン 30～35%、タンパク質 2%、脂質、糖類、無機塩類など約 3%、水分 60～65%を含む^{*1}。

ラテックスは、ゴムのポリイソプレン成分が脂質一重膜で、外側がタンパク質で被覆された構造をしており、表層を構成するタンパク質の等電点は pH4.7 付近にある^{*1}。そこで、ゴムのコロイド粒子は、pH4.7 より高い pH では負に帯電し、pH4.7 より低い pH では正に帯電することになる。



図1 ラテックス中のゴムのコロイド粒子(模式図)

採集直後の新鮮なラテックスはほぼ中性の状態にあるから、ゴムのコロイド粒子は負に帯電し、その電的反発力により安定に水中に分散している。ここに酸を加えて pH を等電点まで下げると、ゴムのコロイド粒子のもつ電荷が 0 となり、粒子間の反発力がなくなることによって凝固する。しかし、酸を加えすぎると等電点を通過し、ゴムのコロイド粒子は正に帯電し再び安定な状態となる。一方、新鮮なラテックスにアンモニア水を加えて pH を上げると、ゴムのコロイド粒子は負に帯電し、安定な状態を保持し続ける^{*1}。

ラテックスに酸を加えて沈殿したものは、ゴム分子が分子間力により集合しているだけなので、凝集直後であれば pH を戻せば元のコロイド溶液に戻すことができる。したがって、ラテックスに酢酸を加えて沈殿する現象は、牛乳のカゼインタンパク質が酸により沈殿する等電点沈殿と類似した現象であるといえる。

2. ゴムの加硫について

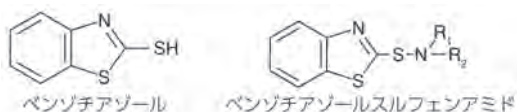
1. ゴムの加硫の歴史

教科書には、「ゴムに数%の硫黄を加えて加熱すると、ゴムの分子鎖に硫黄原子による架橋結合が形成されて立体網目構造となり、弾性、強度、耐久性が向上する。この操作を加硫といい、加硫されたゴムを弾性ゴムという」と記述されている。

ゴムの加硫法は、1839 年、グッドイヤー Goodyear によって発見されたが、当初は、ゴム重量に対して、8%の硫黄と 140℃で 5 時間の加熱を要した。しかし、触媒として酸化亜鉛 ZnO を添加することで、加熱時間は 3 時間まで短縮された。さらに、現在では、種々の加硫促進剤を併用することにより、加熱時間は最短で 5 分にまで短縮された^{*2}。

1906 年、オーエンスレーガー Oenslager により、アニリンによる加硫促進作用が発見された。1921 年、アニリンの揮発性や毒性を改善するため、アニリンに二硫化炭素 CS₂ を反応させたベンゾチアゾールが開発され、以後、有機化合物系の加硫促進剤が

主流となった。1932年には、ベンゾチアゾールとアミンを反応させて得られるベンゾチアゾールスルフェンアミドという加硫開始までの時間が長い(遅加硫性)にも関わらず、加硫が始まるとその速度は速いという理想的な加硫促進剤が開発された*3。



1970年代には、硫黄、ステアリン酸、酸化亜鉛、ベンゾチアゾールスルフェンアミド系の加硫促進剤による加硫技術がほぼ確立され、現在に至る。その反応機構については、硫黄、加硫促進剤、酸化亜鉛などの固体試薬がゴム基質中に拡散しながら、ゴム分子の活性なアリル位(C=C結合に隣接するCの位置)で、次のように加硫が進行する。このとき、脱離したH₂SとZnOによりZnSの生成する反応などがゴム加硫の律速段階と考えられている*9。

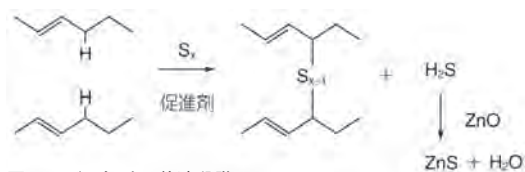


図2 ゴム加硫の律速段階

2. 天然ゴムの加硫機構

ゴム分子の加硫反応については、イオン機構とラジカル機構が提唱され、明確には解明されていないが、一般的にはラジカル機構の方が優勢である。

天然ゴムへの加硫反応は次のように進行すると考えられる*6。

- ①加熱により、硫黄分子S₈が開環し、反応性の大きな硫黄のバイラジカル・S_x・を生成する。
- ②ゴム分子のアリル位のHは反応性が大きく、脱水素されやすく、その1個が・S_x・によって引き抜かれ、ゴムのラジカル-CH₂-C(CH₃)C=CH-C(・)H-が生成し、これが硫黄架橋の反応点になる。硫黄のバイラジカル・S_x・がゴム分子からHを引き抜くと、HS_x・となり、さらにH₂Sとなり、共存するZnOと反応して、ZnSとH₂Oとなる。
- ③ゴムのラジカルと硫黄のバイラジカルどうしが反応すると、ゴム分子の間に硫黄の架橋結合-S_x-が

形成されることになる。

なお、硫黄の架橋結合には、ゴム分子間に形成されるモノスルフィド結合-S-、ジスルフィド結合-S₂-、ポリスルフィド結合-S_x-(3 < x < 8)のほか、ゴム分子内に形成される環状スルフィド結合もある。

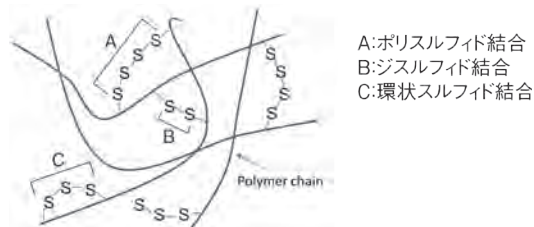


図3 ゴム分子中の硫黄の架橋結合

3. ゴムの加硫法の種類

硫黄量が多く、加硫促進剤を少なくした通常加硫では、ポリスルフィド結合が多く、ジスルフィド結合やモノスルフィド結合が少なくなる。生じた弾性ゴムの性質は、耐熱性や耐酸化性に劣るが、耐疲労性や耐摩耗性などに優れる*4。

硫黄量が少なく、加硫促進剤を多くした有効加硫では、ポリスルフィド結合が少なく、ジスルフィド結合やモノスルフィド結合が多くなる。生じた弾性ゴムの性質は、耐疲労性、耐摩耗性は劣るが、耐熱性や耐酸化性に優れる*4。

硫黄の架橋結合の結合エネルギーは、モノスルフィド結合が286kJ/mol、ジスルフィド結合が269kJ/mol、ポリスルフィド結合が154kJ/molであり*6、ジスルフィド結合やモノスルフィド結合が増加するほど、硫黄架橋の結合力は強くなり、熱や酸化に対して抵抗性を増し、耐熱性や耐酸化性が向上すると考えられる。また、ポリスルフィド結合が増加するほど、耐疲労性や耐摩耗性が増加するのは、ポリスルフィド結合どうしの解離、再結合が起こりやすくなるためと考えられている*6。

	通常加硫	有効加硫
硫黄	2.5～3.5%	0.4～0.8%
加硫促進剤	0.4～1.2%	2.0～5.0%
ポリ・ジスルフィド結合	95%	20%
モノスルフィド結合	5%	80%
環状スルフィド結合	多い	少ない
耐熱性	低い	高い
低温特性(耐寒性)	高い	低い

出典:日本ゴム協会編 新版ゴム技術の基礎 p.22 (2022年)

4. 加硫温度と加硫時間の関係

弾性ゴムの物性は、加硫温度によって変化する。一般に、加硫温度が高くなると加硫時間が短くて済むが、加硫温度が低くなると加硫時間は長くなる。比較的低温で加硫された弾性ゴムは、ゴム分子の切断が少なく、引張強度に優れる。

通常加硫（硫黄 2.5%，加硫促進剤 0.5%）の場合、加硫時間と硫黄架橋結合に含まれる硫黄原子の数の関係を図 4 に示す*5。

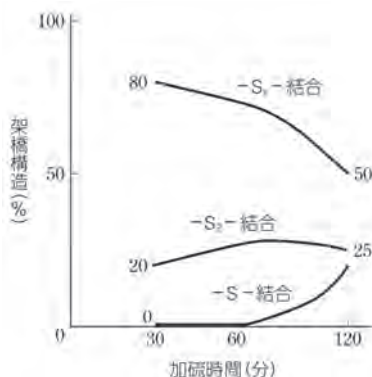


図 4 加硫時間と硫黄架橋結合中の硫黄原子の数の関係

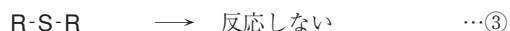
加硫時間を長くすると、-S_x-結合の割合が減少し、-S₂-結合や-S-結合の割合が増加する。これは、結合エネルギーの小さな-S_x-結合から S 原子の放出（脱硫）が起こり、結合エネルギーの大きな-S₂-結合や-S-結合に変化したためと考えられる*7。したがって、加硫時間を長くすると、生じた弾性ゴムの耐熱性、耐酸化性が増す。しかし、過度な高温・長時間の加硫を行うと、ゴムの弾性が減少することがある。これを加硫戻りという。この現象は、150℃以上で、多量の-S_x-結合があるときに起こりやすい。これは、高熱により、硫黄の架橋構造が切断され、硫黄の環状構造が増加し、ゴムの立体網目構造が減少するためと考えられる*2。よって、加硫の最適温度は 140℃位とされている。

したがって、天然ゴムの加硫においては、耐疲労性、耐摩耗性を維持するには、-S_x-結合が多い方がよいが、耐熱性や耐酸化性を向上させるには、-S₂-結合や-S-結合が多い方がよいということになる。ゴム工業では、この相反する条件の最適解を見つける工夫をしている*4。

5. 弾性ゴム中の硫黄の定量

弾性ゴム中の全硫黄量は、一般には、試料を酸素気流中で完全燃焼させることで硫黄分を二酸化硫黄 SO₂ とし、これを過酸化水素水 H₂O₂ に通じて硫酸イオン SO₄²⁻ に変え、①これに塩化バリウム BaCl₂ 水溶液を十分に加えて硫酸バリウム BaSO₄ を沈殿させ、その質量を測定し定量する方法、②これを水酸化ナトリウムの標準溶液で中和滴定し定量する方法などがある。

弾性ゴム中の架橋構造を構成する硫黄原子は、モノスルフィド結合 (S)，ジスルフィド結合 (S₂)，ポリスルフィド結合 (S_x) など様々な個数で存在するが、それらの割合を定量するのに、強力な還元剤である水素化アルミニウムリチウム LiAlH₄ を用いる方法がある。この方法は、有機スルフィド化合物を LiAlH₄ によって還元した後加水分解すると、次式のように反応が進行することを利用している*8。



ゴムの架橋構造中の S 原子が 1 個のときは、LiAlH₄ とは反応しない。S 原子が 2 個のときは、LiAlH₄ と反応し、S²⁻ の放出はないが、チオール R-SH が生成する。S 原子が 3 個以上のときは、LiAlH₄ と反応し、チオール R-SH が生成し、硫化物イオン S²⁻ も生成する。これらの反応性の違いを利用すると、架橋構造中の S 原子の数が推定できる。

3. 合成ゴムの特性について

ゴムの引張強度、耐熱性、耐寒性、電気絶縁性、耐候性、耐久性、耐摩耗性、気体透過性などの種々の特性は、ゴム分子の構造に由来する次の 3 つの基本因子によって支配される*10。

1. ポリマー主鎖の構造の違いによる分類

ゴムは、天然ゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴムを代表とするポリマー主鎖に C=C 結合を含むジエン系ゴムと、ブチルゴム、シリコンゴムを代表とする非ジエン系ゴムに分類される。ジエン系ゴムは硫黄による加硫が可能で、ゴム弾性に優れるが、空气中で酸化されやすく、熱安定性はあまり良くない。一方、非ジエン系ゴムは硫黄による加硫が不可能で、ゴム弾性はあまり強くないが、空气中で

酸化されにくく、熱安定性に優れる。これは、シリコンゴムの主鎖は Si-O 結合 (443kJ/mol) であり、他の多くのゴムの主鎖の C-C 結合 (357kJ/mol) よりも結合エネルギーが大きいため、熱安定性が大きくなるためである。

2. ポリマー側鎖の構造や極性の違いによる分類

ポリマー側鎖が小さければ、分子鎖の自由な熱運動が可能なので、柔軟性、ゴム弾性、耐寒性は大きくなる。また、外力を受けた際の抵抗が小さいので、動的発熱性*は小さいが、気体分子は通過しやすく気体透過性は大きくなる。一方、側鎖が大きければ、分子鎖の自由な熱運動が阻害されるので、柔軟性、ゴム弾性、耐寒性は小さくなる。また、外力を受けた際の抵抗が大きいため、動的発熱性は大きい、気体分子は通過しにくく気体透過性は小さくなる。

*動的発熱性とは、ゴムに外力を加えると、分子の乱雑さが減少することで発熱する性質。減少したエントロピーが熱として外部に放出される。

側鎖の種類は、ゴムの耐油性 (耐溶剤性)、電気伝導性などにも影響を及ぼす。側鎖が C と H 原子のみで極性の小さなゴムを非極性ゴム、側鎖に C と H 以外の原子を含み極性をもつゴムを極性ゴムという。なお、極性ゴムどうしや非極性ゴムどうしは混和しやすいが、極性ゴムと非極性ゴムは混和しにくい性質がある。

側鎖の極性が小さいほど油の分子が浸透しやすいので、耐油性が小さくなり、側鎖の極性が大きいほど油の分子が浸透しにくいので、非極性溶剤に対する耐油性は大きくなる。例えば、側鎖が CH₃ 基と Cl では Cl の方が極性が大きく、CN 基は Cl よりも極性が大きいので、ゴムの耐油性は、天然ゴム < クロロプレンゴム < ニトリルゴムの順となる。しかし、アセトン、エタノール、酢酸エチルなど極性溶剤に対する耐油性は、上記の順の逆となる。したがって、極性溶剤と非極性溶剤の両方に耐えるゴムを見つけるのは極めて難しい。

ゴムを加熱すると空気中の酸素によって酸化され、ゴムは弾性を失い老化していくが、極性基が存在する場合、空気中の酸素のゴム内部への浸透が抑制されるため、ゴムは酸化されにくく、耐老化性が向上する。同時に、ゴムの電気絶縁性は低下し、分子の自由な熱運動が阻害されるので耐寒性は低下する。

3. ポリマーの結晶性の違いによる分類

通常、ゴム分子は非結晶構造をとっているが、外力を加えて延伸すると、ゴム分子が接近し、一定方向に並んで結晶構造に変化するが、外力を緩めるとすぐに元の非結晶構造に戻る。

ほぼ決まったシスまたはトランスの立体配置をとっている天然ゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴムのように、延伸すると結晶化するゴムを結晶性ゴムという。一方、構成モノマーがランダムに共重合したスチレン-ブタジエンゴムやアクリロニトリル-ブタジエンゴムのように、延伸しても結晶化せず非結晶構造のままのゴムを非結晶性ゴムという。

結晶性ゴムでは、延伸すると結晶化し引張強度が増加するので、補強剤を添加する必要はないが、非結晶性ゴムでは、延伸しても引張強度が増加しないので、補強剤としてカーボンブラック C やシリカ SiO₂ などの添加が必要となる。例えば、スチレン-ブタジエンゴムは、側鎖のベンゼン環の存在によって機械的強度が大きくなるとされているが、補強剤のカーボンブラックによってその強度が維持されていることも忘れてはならない。

参考文献

- 1) 水島 弘之 天然ゴムラテックス 日本ゴム協会誌 46 巻 1 号 (1973)
- 2) A.Y. Coran 日本ゴム協会誌 56 巻 4 号 p233, 234 (1983)
- 3) 有我 望 加硫促進剤の歴史 大内新興化学工業会告
- 4) 太智 重光 加硫用薬剤による天然ゴムの耐久性の向上 日本ゴム協会誌 87 巻 2 号 p34, 35 (2014)
- 5) 山下 晋三 加硫 日本ゴム協会誌 45 巻 2 号 p161 (1972)
- 6) 小松 智幸 加硫促進剤 日本ゴム協会誌 82 巻 1 号 p34, 35 (2009)
- 7) 山本 英介 加硫剤の分析 日本ゴム協会誌 50 巻 11 号 p730, 736 (1977)
- 8) 池田 早苗, 佐竹 弘 硫化物イオンと硫化水素イオンの逐次定量 分析化学 34 巻 1 号 p60, 61 (1985)
- 9) 山田 隆男, 渡邊 健市 熱分解 MS によるゴムの加硫反応の解析 豊田合成株式会社技報 Vol. 51 p19 (2009)
- 10) 前田 守一 配合原料 (I) 原料ゴムの種類と性質 日本ゴム協会誌 51 巻 8 号 p633 (1978)

画像提供

- 図 1 東北大学大学院 工学研究科 バイオ工学専攻 応用生命科学講座 高橋 征司 教授
- 図 3 日本大学 理工学部 物質応用化学科 分析化学研究室 山田 和彦 教授