

有機金属錯体の合成とゴムラテックスへの応用

化学環境室 海老原昇, 森文彦
(有)フォアロードリサーチ 小出一雄

Synthesis of Organometallic Complexes and Application to Rubber Latex

Noboru EBIHARA, Fumihiko MORI and Kazuo KOIKE

アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) ラテックスは手袋, 指サック, カーペット, 床材, シーリング剤等の幅広い用途に使用されている。従来, NBR ラテックス製品にいわゆるゴム物性を発現させるイオウ架橋が用いられてきた。また, 加硫促進剤として亜鉛化合物が用いられている。このため, 現在の合成ゴム製品には, イオウ及び亜鉛の溶出に伴う問題点が存在する。本研究では有機金属錯体を合成し, これをイオウに替わる架橋剤として使用した新たな合成ゴム製品を試作し評価した。また, ラテックスの架橋構造について調べた。

1. はじめに

アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) ラテックスは手袋, 指サック, カーペット, 床材, シーリング剤等の幅広い用途に使用されている。NBR ラテックスから製品を作る際には, イオウ, 酸化亜鉛及び加硫促進剤 (ジチオカルバミン酸亜鉛等) を添加し, 成膜後加熱乾燥することにより, NBR 分子中に存在する二重結合間にイオウの橋架け構造(共有結合)を形成させ, 製品にいわゆるゴム物性を発現させるイオウ架橋が用いられてきた。しかし, 現在の合成ゴム製品には, 以下のような欠点がある。

- ・加硫促進剤が遅延型接触皮膚炎を起こす。
- ・亜鉛の溶出量が食品を扱う分野の製品で規制されている。
- ・工業製品としては, 製品中のイオウが金属を酸化・変色させるため, 電子製品分野では使用できない。
- ・製品の粘着性防止のため, いわゆる粉打ち, 塩素化等を行うので, クリーンな製品にならない。イオウを使用せず金属を使用する架橋として, 酸化亜鉛を用いる方法が知られている¹⁾。酸化亜鉛は水と接触すると, 水酸基が表面に生成し, この水酸基がラテックス粒子のカルボキシル基と反応し, さらに加熱乾燥過程を経過すると亜鉛の2価のカチオンとカルボキシル基全体で架橋を形成すると考えられている。

この架橋はカルボキシル基がクラスターを形成

していると考えられ, ゴムが伸ばされると架橋がずれることになり, ストレスを掛けると短時間の間に応力緩和が起こり長時間使用すると, 永久歪が大きくなってゴムが伸びてしまう。

このような欠点を改善ため, 有機金属錯体を合成し, これを架橋剤として使用した金属架橋による合成ゴム製品を試作し評価した。さらに, ゴムとしての性能向上が報告されている有機金属架橋と配位子結合型架橋²⁾を併用した方法を用い, 硬化等を防ぎ耐久性を向上させゴムとしての物性を向上させることと, ラテックスの架橋構造を決定することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 試料

NBR ラテックスは LX-550, LX-551, LX-550L (以上, 日本ゼオン社製) 及び NK-223 (日本エイアンドエル社製) を, また, 有機金属架橋剤の原料として塩化アルミニウム 6 水塩と有機酸 (クエン酸, リンゴ酸, 酒石酸) を使用した。

2.2 装置

引張強さの測定は万能引張圧縮試験機 UTM-10T (エーアンドデイ社製) を使用しておこなった。試験方法は原則として日本工業規格³⁾の方法によったが, 試験片は図1に示す指サック形状に作成した試料をリング状に切断して作成した。赤外スペクトルは, フーリエ変換型赤外分光 (FT-IR) 装置 Paragon1000 (パーキンエルマー社

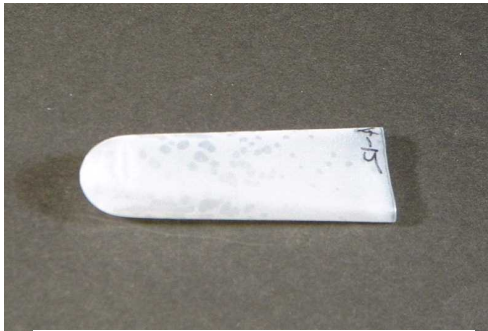


図1 試作指サック

製) を使用し ATR 法により測定した。X 線光電子分光分析 (ESCA) 装置は ESCA-3000 (シエンタ社製), 飛行時間型 2 次イオン質量分析

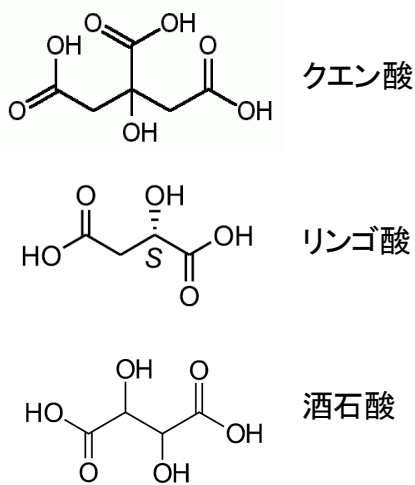


図2 ヒドロキシカルボン酸

(TOF-SIMS) 装置は PHI TRIFT V (アルバックファイ社製) をそれぞれ使用した。

2.3 多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤の合成法

クエン酸 (ヒドロキシトリカルボン酸), リンゴ酸 (ヒドロキシジカルボン酸), 酒石酸 (ヒドロキシジカルボン酸) の 10% 水溶液を調製した (図 2)。塩化アルミニウム 6 水塩も同様に 10% 水溶液を調製した。

多塩基性ヒドロキシカルボン酸と水溶性アルミニウム塩 (具体的には, 塩化アルミニウム) を反応させて, 多塩基性ヒドロキシカルボン酸のアルミニウム石鹸を合成し, アルミニウム石鹸の水溶性, 水不溶性の評価をした。

- 合成法 A (多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤の合成)

水 20g に Al_2O_3 換算 0.18g の塩化アルミニウム 6 水塩を添加し, $60^\circ C$ に加熱する。次に,

必要量の上記多塩基性ヒドロキシカルボン酸を添加した溶液に塩化アルミニウムの塩素イオンを中和する量の 10% 水酸化ナトリウムを添加した液を調製し, 上記塩化アルミニウム水溶液に徐々に添加した。

添加終了後, 30 分間 $60^\circ C$ に保持した。

反応終了後, $25^\circ C$ に冷却し, 10% 水酸化ナトリウムを添加して, pH を 9.0~9.5 に調整した。

- 合成法 B (炭酸水素ナトリウム添加によるアルミニウムヒドロゲルの生成)

多塩基性ヒドロキシカルボン酸とアルミニウムヒドロゲルとの反応による水溶性多塩基ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤を合成した。

水 20g に Al_2O_3 換算 0.18g の塩化アルミニウム 6 水塩を添加した。

次に, 攪拌しながら 7% 炭酸水素ナトリウム液を pH が 6.5 になるまで徐々に添加し, アルミニウムヒドロゲルを形成させた。

30 分放置後, 室温で多塩基ヒドロキシカルボン酸の所定量を添加し, 15 分間攪拌した。

さらに, 攪拌を続けながら, 徐々に温度を $60^\circ C$ に加熱し, 30 分間保持して, アルミニウムヒドロゲルを溶解した。溶解後, 室温まで冷却し, 10% 水酸化ナトリウム液を添加して, pH を 9.0~9.5 に調整した。

- 合成法 C (アルミニウムヒドロゲル洗浄による塩化ナトリウムの除去)

アルミニウムヒドロゲルをろ過洗浄して, 塩化ナトリウムを除去してから多塩基性ヒドロキシカルボン酸を添加し, 合成法 B と同様にアルミニウムヒドロゲルを溶解させた。

2.4 ラテックス液の調製

(使用ラテックス)

- カルボキシ変性 NBR ラテックス LX550L (日本ゼオン社製)

- 水酸化カリウム

ラテックス調製液の pH が 9.5 近辺の範囲に入るように, 添加量を調整した。最終ラテックス調製液のラテックス濃度は, 30% とした。

(配合薬品)

- サイズ補強剤, ペルトール PB603MS (東邦化学工業社製) を 1.0 部添加した。(添加架橋剤)

- ・多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤を Al₂O₃ 換算 0.3 部になるように添加した。

2.5 ディップ成形品の製造

凝固液として濃度 30%の硝酸カルシウム・4 水塩水溶液を調製し、80℃で予備乾燥しておいたサンドブラストをかけた試験管を 5 秒間浸漬し、引き上げた後、水平にして回転下にヘヤードライヤーで乾燥させた。引き続き、上記組成のディップ成形組成物に試験管を 10 秒間浸漬し、引き上げた後、熱風乾燥機で乾燥 (80℃×3 分) させた。次にその試験管を 40℃の温水に 3 分間浸漬して洗浄した後、95℃で 3 分、120℃で 15 分間加熱処理して試験管の表面に固形皮膜物を得た。最後にこの固形皮膜物を試験管から剥がし、ディップ成形品を得た。この成型品を使用して、以下の試験を行った。

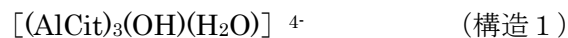
- ・多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤の水溶性
- ・引張り強さ
- ・着用フィットネス性

3. 結果及び考察

3.1 水溶性多塩基性カルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤の合成

多塩基性カルボン酸のカルボキシル基近傍にヒドロキシル基を有する多塩基性ヒドロキシカルボン酸は、誘起効果によって相当する多塩基性カルボン酸と比較しても高い酸性と水溶性を示す。係る多塩基性ヒドロキシカルボン酸 1 モルと 1 モルのアルミニウム塩が反応すると、カルボン酸のヒドロキシル基は脱プロトン化され易く、Al は 2 つのカルボキシル基と水酸基に結合し、さらに縮合

して 3 つの 6 員環を形成するとされている。例えば、3 塩基カルボン酸であるクエン酸とアルミニウム塩を等モル混合すると、水溶性クエン酸アルミニウム錯体



を形成するものと想定されている。しかし、この構造では Al に結合する水酸基は 1 個であり、カルボキシル基を含有するポリマーに配合しても、カルボキシル基を架橋することはできない。

ところが、上記水溶性クエン酸アルミニウム錯体を pH 9 前後に調整してカルボキシル基含有ポリマーに配合すると、カルボキシル基を架橋することが明らかになった。高 pH では、(構造 1) から



に構造転換すると想定され、この錯体はアルミニウムに結合した水酸基が 4 個あり、カルボキシル基の架橋剤になることが分かる。

また、クエン酸塩 1 モルに 2 モルのアルミニウム塩を配合すると、アルミニウムは未だフリーに存在するカルボキシル基と反応し、生成した水溶性化合物は、カルボキシル基を架橋できる。一方、クエン酸塩とアルミニウム塩のモル比を 1 : 3 にすると、生成物はカルボキシル基の架橋能力は維持しているが、水不溶性になった。これは、上記配位構造を維持できなくなったためと考えている。

リンゴ酸、酒石酸は、2 塩基性ヒドロキシカルボン酸である。両カルボン酸をアルミニウム塩にカルボキシル基に対し等モル配合すると、クエン酸同様、アルミニウムにヒドロキシル基と 2 個のカルボキシル基が配位して水溶性アルミニウム錯体を形成し、高 pH 域では、カルボキシル基を架橋する。一方、カルボン酸 : アルミニウムのモル

Carboxylic acid (CA)	Citric acid				
CA / AlCl ₃ ,mol	1/3	1/2	1/2	1/2	1/1
合成法	A	A	B	C	A
水溶性	不溶性	水溶性	水溶性	水溶性	水溶性
引張強さ (MPa)	32.8	37.6	33.6	34.3	32.6

Carboxylic acid (CA)	Malic acid				Tartaric acid	
CA / AlCl ₃ ,mol	1/2	1/1	1/1	3/2	1/1	3/2
合成法	A	A	B	A	A	A
水溶性	不溶性	水溶性	水溶性	水溶性	水溶性	水溶性
引張強さ (MPa)	34.1	32.9	33.4	32.8	34.4	32.8

比を1:2にすると、生成物は架橋能力を維持しているが、水不溶性になった。

トリカルボン酸のクエン酸を使用した際の結果を表1に、ジカルボン酸のリンゴ酸および酒石酸を使用したときの結果を表2に示す。多塩基性ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基の全てにアルミニウムを結合させたクエン酸/塩化アルミニウム=1/3 とリンゴ酸/塩化アルミニウム=1/2 は水に不溶性であったが、多塩基性ヒドロキシカルボン酸のカルボキシル基当量よりも、1当量以上アルミニウム塩の添加量を少なくした多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤は、水溶性であった。また、係る多塩基性ヒドロキシカルボン酸アルミニウム有機金属架橋剤を添加したカルボキシル化NBRは十分な強度が発現し、架橋剤をAl₂O₃換算、同一水準で評価すると、ヒドロキシカルボン酸の種類と合成法A, B, Cの違いにかかわらず、ほぼ同一の引張強度があった。したがって、本化合物が架橋剤であることが証明された。さらに、全ての合成条件で着用フィットネス性も極めて良好であった。

3.2 ラテックスの架橋構造の決定

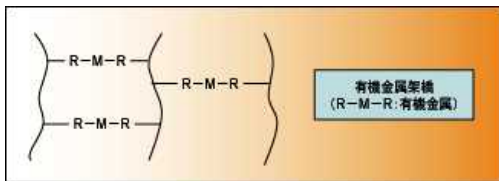


図3 想定している架橋構造

多塩基性カルボン酸アルミニウム金属石鹸である本架橋剤は、NBRに単独添加するだけでゴム

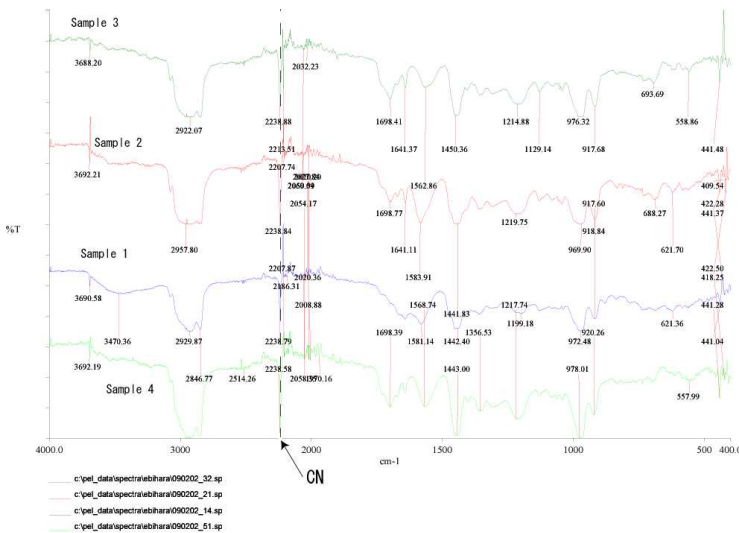


図5 FT-IR 測定結果

物性が発現すること、NBRラテックスをゲル化することがあること等から、ラテックス分子間に架橋構造を形成することは確実であるが、新規な架橋剤であるから、実際に図3の様に推測している架橋構造の存在を証明し、架橋形成機構を解明することが必要である。

そこで、ESCA, TOF-SIMSの予備的検討を行った。

NBRラテックスラテックスとしてイタコン酸を含有するLX550L(日本ゼオン)を使用して以下に示す4種類のサンプルで比較を行った。(部は重量部の意)

- 試料1 NBR LX550L
 乳酸ジヒドロキシアリウム 6.0部
 水酸化カリウム 2.0部
 酸化アルミニウム 2.1部
- 試料2 NBR LX550L
 フマル酸テトラヒドロキシアリウム 0.35部
 水酸化カリウム 1.75部
- 試料3 NBR LX550L
 水酸化カリウム 1.5部

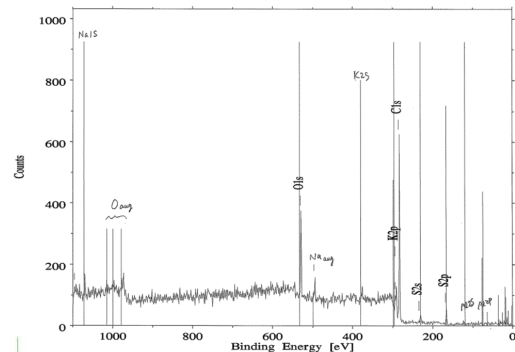


図4 ESCA 測定結果

3.2.1 ESCAによる測定

Al 1.0%濃度の試料についてAlの検出はできたが、共存しているナトリウム、カリウム、イオウの濃度と比較して、アルミニウムの濃度が低く結合状態までは判定できなかった。

3.2.2 FT-IRによる測定

金属架橋剤により架橋したNBRをATR法により測定したが、得られた赤外スペクトルについて有意な差は見られなかった(図5)。

3.2.3 TOF-SIMS による測定

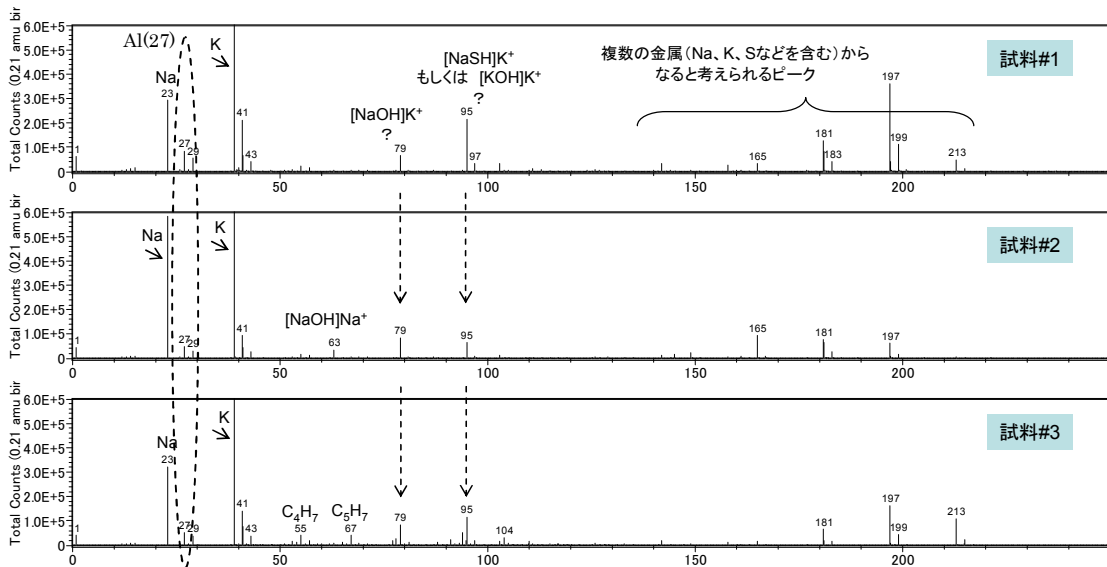


図6 TOF-SIMS 正イオンスペクトル測定結果

TOF-SIMS による正イオンスペクトルの測定結果を図6に、窒素由来ピークの測定結果を図7に示す。

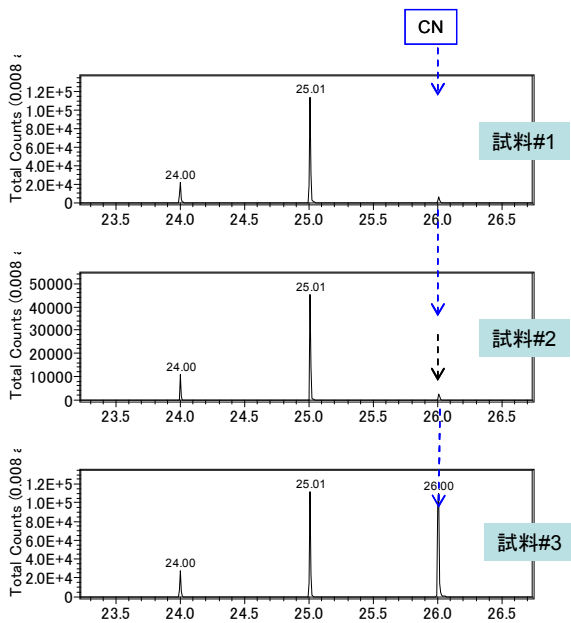


図7 TOF-SIMS 窒素由来ピーク測定結果

Al(27)のピークは確認できたが、その量はかなり低いものであった。Alが関連する他の分解ピークは確認されていない。(Alは、SIMSで放出されないほど強く結合されている可能性がある。)

フィルム断面を観察すると、Alは断面に均一に分布することが確認されており、しかもAl(27)のピークは全体として低かった。アルミニウム有機金属架橋剤を添加すると、ニトリルの分解ピークが明らかに低下した。このことからニトリルのロ

ーン・ペアー電子がアルミニウム原子に配位した可能性があると考えられる。また、多塩基性カルボン酸アルミニウム金属化合物には、アルミニウム原子が複数あるので、ニトリル基を介して、架橋構造が形成される可能性がある。

4. まとめ

(1) 配位子結合形成能のある水酸基を原料カルボン酸に導入することにより、有機金属架橋剤による架橋方式と配位子結合架橋方式を併用した架橋方式を開発することができた。

(2) 多塩基性カルボン酸を原料とすることにより、酸化亜鉛無添加の配合処方を開発することができた。このときの結合は、複数のアルミニウム原子に配位子が配位する配位子結合型架橋である可能性がある。

(3) 多塩基性ヒドロキシカルボン酸を原料とすることにより、水溶性有機金属架橋剤が合成できた。

(4) アルミニウムヒドロゲルを多塩基性ヒドロキシカルボン酸に溶解することにより、従来法で残存する塩類を含有しない水溶性有機金属架橋剤を合成できた。

本研究を進めるにあたって、ESCA測定についてご指導いただいた独立行政法人 国際農林水産業研究センター八田様、根本様にお礼申し上げます。また TOF-SIMS の測定をしていただいたアルバックファイ株式会社様にお礼申し上げます。

参考文献

- (1) P. H. Starmer, *Plastics and Rubber Processing and Applications*, **9**,209(1988)
- (2) J. L. Mynar and T. Aida, *Nature*, **451**, 895 (2008)
- (3) JISK6251:2004 “加硫ゴム熱可塑性ゴム-引張特性の求め方”