

放射光と中性子で明らかにするゴムの加硫機構に関する研究
—環境適合性ゴム製品設計のために—

**Study on vulcanization mechanism revealed by synchrotron X-ray and
small-angle neutron scattering
—For designs of ecofriendly rubber products —**

池田 裕子, 箕田 真也, 横濱 宏幸, 大橋 巧
Yuko Ikeda, Shinya Minoda, Hiroyuki Yokohama, Takumi Ohashi

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

最も汎用の合成ゴムである乳化重合スチレンブタジエンゴム(SBR)の硫黄架橋体の加硫反応機構を明らかにすることを目的として、SBR にステアリン酸、酸化亜鉛、硫黄、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールサルフェンアミドを混練した配合物の Zn K 殻 X 線吸収微細構造測定を行った。その結果、硫黄と加硫促進剤の量の増加に伴いカルボン酸亜鉛化合物の量が減少し、加硫反応の進行を示す硫化亜鉛量が増加していること、乳化重合 SBR の加硫反応では SBR 合成に用いられた乳化剤のカルボン酸化合物がステアリン酸と同様に酸化亜鉛と反応してカルボン酸亜鉛を形成したことが判った。また、加硫イソプレングムの中性子散乱測定から提出した加硫反応機構とほぼ同じメカニズムに基づいて SBR でも同様に加硫反応が進行していることが判った。

キーワード： 加硫、スチレンブタジエンゴム、XAFS

背景と研究目的：

「加硫」は、現在、ゴム製品の加工工程として製品の半分以上を占める重要なプロセスである。1839年に Goodyear によって発見されて以来、多くの加硫試薬の研究開発が行われ、今日に至っている。しかし、その複雑な反応と機械的混練による加工法のため、技術者の経験と勘に基づいて行なわれてきた部分が多く、未だ「加硫」のメカニズムについては十分に定量的には明らかにされていない[1]。しかし、加硫した合成ゴムは多くの汎用ゴム材料として使用されており、そのゴム製品の性能向上や汎用タイヤの燃費向上などは 21 世紀に求められている重要な課題となっている。そのような中、我々は SPring-8 のシンクロトロン放射光を利用した高速時分割広角 X 線回折/引張試験同時測定と東京大学物性研究所の小角中性子散乱測定を組み合わせた研究により、「加硫試薬がイソプレングムの架橋反応を制御している」だけでなく、「加硫で形成される網目不均一構造も制御している」というゴムの分野にとって重要な知見を得た[2]。特に、網目不均一構造でメッシュサイズには、酸化亜鉛とステアリン酸から形成されるステアリン酸亜鉛の濃度が影響していることを明らかにし、ステアリン酸によって酸化亜鉛が微分散されることも見出した。一方、ゴムの種類が変わると加硫反応の程度が変わってメッシュサイズや網目ドメインの大きさは変り、それは酸化亜鉛とステアリン酸との反応性などに起因しているという予想から、最も汎用の合成ゴムである、スチレンブタジエンゴム(SBR)についても同様の研究を開始した。しかし、乳化重合で合成された SBR の場合、それに含まれる乳化剤が加硫反応に影響している可能性があることをつかみ[3]、その影響を明らかにすることを目的として本研究では乳化剤を除いた SBR を用いて Zn K 殻 X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。

実験：

SBR の配合物は、二本ロールを用いて SBR にステアリン酸と酸化亜鉛、硫黄、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールサルフェンアミド(CBS)を混練し作製した。フィルム試料はその配合物を 160℃で 40 分間熱プレスして作製した。以下、このフィルム試料を S-SBR と略す。網目鎖密度はトルエン平衡膨

潤試料について Flory-Rehner 式から算出した。また、古典ゴム弾性論に基づき、引張試験の応力-ひずみ曲線からも算出した。Zn K 殻 XAFS 測定は、厚み約 1mm の S-SBR フィルムを適切に数枚重ねて、SPring-8 の BL14B2 ラインにて室温下で行った。得られたデータは、ソフトウェア Athena を用いて解析した。比較試料として、乳化剤を除いた SBR にそれぞれの試薬のみを混練して作製したフィルム試料を用いた。また、S-SBR フィルムは、室温で赤外吸収スペクトル分析にも供した。

結果および考察：

図 1 に硫黄量と加硫促進剤 CBS の量を変量した S-SBR フィルムの X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。これらのスペクトルについて、乳化剤を除いた SBR に酸化亜鉛と加硫反応の進行によって生成すると考えられる硫化亜鉛とステアリン酸亜鉛、および 2-メルカプトベンゾチアゾールの亜鉛塩をそれぞれ加えたフィルム試料の XANES スペクトルを用いて、線形結合によるフィッティング処理を行って解析した。その結果、硫黄と加硫促進剤の量の増加に伴いカルボン酸亜鉛化合物の量が減少し、加硫反応の進行を示す硫化亜鉛量が増加していること、乳化重合 SBR の加硫反応では SBR 合成に用いられた乳化剤のカルボン酸化合物がステアリン酸と同様に酸化亜鉛と反応してカルボン酸亜鉛を形成したことが判った。これらの結果は、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析や赤外吸収スペクトル分析でも支持された。

すなわち、SBR の加硫反応においても酸化亜鉛がステアリン酸と反応し、その後、おそらく CBS と硫黄との反応により架橋が進行して硫化亜鉛が生成すると言う既報のイソプレングムの加硫反応機構[1]と一致する結果となった。さらに、S-SBR フィルムのモルフォロジー形成は、重水素化トルエン膨潤可視化法小角中性子散乱法にて明らかにした硫黄架橋イソプレングムの二相不均一網目構造形成と矛盾しないことが判った。

今後の課題：

配合の異なる S-SBR 試料フィルムの XANES および EXAFS 測定結果を詳細に分析し、S-SBR の加硫反応機構の本質の解明を行う。また、赤外吸収スペクトル測定、示差走査熱量分析、小角中性子散乱測定結果との相関を詳細に解明して、乳化剤の影響でイソプレングムとは異なると考えられる乳化重合 SBR の加硫の特徴を明らかにする。そして、世界で最も使用量の多い乳化重合 SBR の材料設計やエコタイヤなどのゴム製品製造に有用な知見を提出する。結果は、乗用車用タイヤの燃費向上にも役立ち、二酸化炭素排出削減効果に有用な成果となるであろう。

参考文献：

- [1] A. Y. Coran, in *Science and Technology of Rubber*; J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich, Eds. (Academic Press, San Diego, 1994), chap. 7, pp. 339-385.
- [2] Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42**(7), 2741-2748(2009).
- [3] 池田裕子, 箕田真也, 横濱宏幸, T. Atitaya, 浅井華子, 柴山充弘, 日本ゴム協会第 22 回エラストマー討論会, 発表番号 B-21, 2010, 京都.

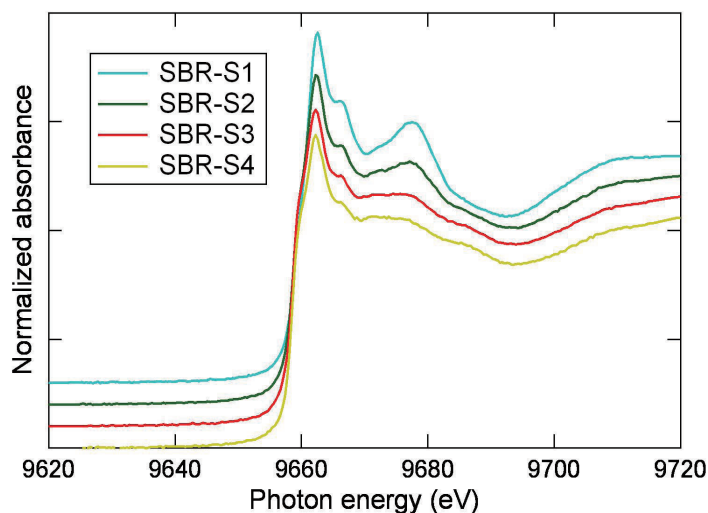


図1. S-SBRのXANESスペクトル。試料番号の数字は硫黄含量を重量部単位で示す。