

安全・安心社会に必須の高性能ゴム材料設計
—加硫の *in situ* X 線吸収微細構造研究—
**Material Design of High Performance Rubber Products for a Safe and
Secure Society- *In situ* X-ray Absorption Fine Structure Study on
Vulcanization Reaction -**

池田 裕子, 安田 和敬, トーサン アチタヤ, トゥリーチップ パッキーリー, 宇佐美 亮太
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Tohsan Atitaya, Treethip Pakkeeree, Ryota Usami

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

硫黄架橋反応の機構を解明するために、イソプレンゴム配合物を加熱しながら *in situ* で亜鉛 *K* 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定に供した。添加した酸化亜鉛とステアリン酸は 35°C で既にステアリン酸亜鉛に変化していた。加熱すると徐々に吸収端が変化していき、ステアリン酸亜鉛誘導体が生成したことが判った。その後加熱を続けると加硫促進剤が関与すると考えられる特徴的な吸収端変化を示した。その後、架橋反応が起こり、硫化亜鉛を生成していることが判った。これらの結果と赤外吸収スペクトル分析結果を併用してイソプレンゴムの加硫反応機構の解析を進めている。

キーワード： ゴム、加硫反応機構、亜鉛-*K* 殻 X 線吸収微細構造測定、時分割測定

背景と研究目的：

「加硫」は、現在も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 [1]。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」の反応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。しかし、我々は加硫ゴムを多くの重要な構造材料として使用しており、地震対策用の免震ゴムの性能向上やタイヤの燃費向上、飛行機、トラックなど大型タイヤの耐久性改善などは、21 世紀に求められている重要な課題である。従って、「いかにゴムの加硫反応を制御して性能特性向上につなげるのか」は、環境問題、防災問題、エネルギー問題にも直結している重要な問題となっている。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」という図 1 に示す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分散されることも見出した [2]。そこで、本研究では時分割 Zn-*K* 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により加硫イソプレンゴム (S-IR) の加硫反応機構をさらに解明し、活性反応中間体を探究して世界のゴム工業のゴム製品製造に役立てることを目的として研究を行なった。

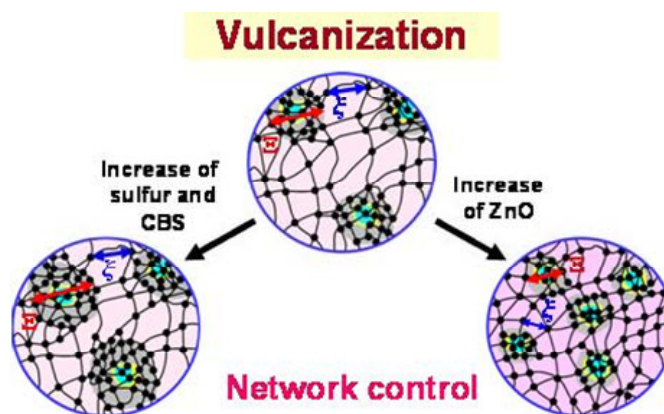


図 1. 加硫試薬による網目形成制御

実験：

S-IR の配合物は、二本ロールを用いてインプレングム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)を混練して作製した。全部あるいは、幾つかの組み合わせで一定の割合で濃度を変量して作製した。ステアリン酸亜鉛や硫化硫黄などの試薬も用いた。亜鉛元素に関する XAFS 測定は、加熱用セルに配合物を装てんし、SPring-8 の BL14B2 ラインにて 140°C で時分割測定を行った。分光結晶は Si(311)を用い、サンプルの上流と下流側にイオンチャンバーを設置して透過法で測定を行った。エネルギー位置較正は Zn 膜を用いた。得られたデータは、ソフトウェア Athena を用いて解析した。

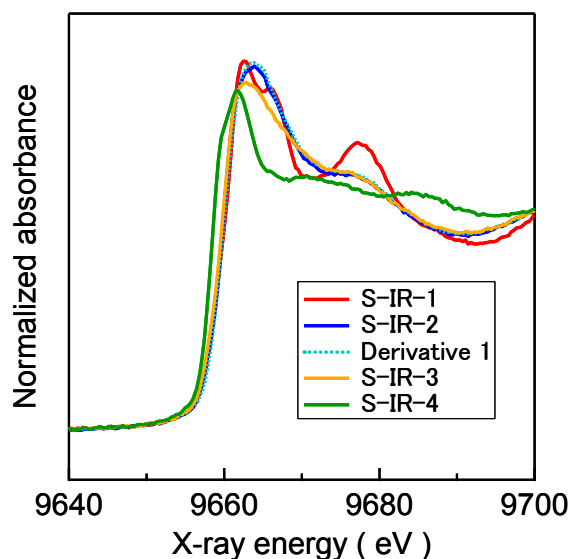


図 2. S-IR の時分割 XANES スペクトル

結果および考察：

図 2 に活性化剤としてステアリン酸と酸化亜鉛を用いた S-IR とステアリン酸と酸化亜鉛のみを混練りして得た誘導体 1 の Zn-K 殻 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを示す。時分割測定で得たスペクトル変化で、数字が大きいほど時間が経過していることを示す。常温の S-IR-1 ではステアリン酸および酸化亜鉛から生成されたステアリン酸亜鉛に起因する Zn-K 殻 XANES スペクトルを検出した。それは、ほぼ市販のステアリン酸亜鉛と同等であった。そして、加熱すると誘導体 1 とほぼ一致するスペクトル(S-IR-2)に変化した。誘導体 1 は、酸化亜鉛とステアリン酸のみから生成する物質であり、このことから常温で生成されたステアリン酸亜鉛が加熱することにより活性中間体となり、その後、硫黄架橋反応が誘発していることが示唆された。その後、加熱を続けると加硫促進剤が関与すると考えられる特徴的な吸収端変化を示した。さらに、S-IR-4 はそのスペクトル形状から硫化亜鉛を含むことが予想できた。なお、所属機関において XAFS 測定条件と類似の条件下、時分割赤外吸収スペクトル測定を行い、その結果とあわせて、現在、活性中間体(誘導体 1)の構造の同定を行っている。

今後の方針：

XANES スペクトル変化に対してより定量的な分析を行うために、さらに SPring-8 でマシンタイムを獲得して適切なモデル試料の測定を試みる。また、得られたスペクトルを用いて線形結合フィッティングによる加硫反応過程における各誘導体や配合物の組成変化を定量的に追跡する。そして、最終的には加硫の全貌解明に挑戦する。また、これまでに得られた結果を総合して論文投稿を行う。

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. [second edition]
- [2] Y. Ikeda, et al., *Macromolecules*, **42**(7), 2741-2748 (2009).