

高性能材料設計に向けた  
天然ゴムの加硫に関する *in situ* XAFS 研究  
**In situ XAFS Study on Vulcanization of Natural Rubber for Designs of High  
Performance Materials**

池田 裕子, 安田 和敬, 森本 莉恵, トーサン アチタヤ  
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Rie Morimoto, Atitaya Tohsan

京都工芸繊維大学  
Kyoto Institute of Technology

144°Cにおける時分割シンクロトロン X 線吸収微細構造測定により、ゴムの中で最も高強度でタフな天然ゴムの加硫反応の特徴を明らかにするために、主鎖の類似した合成ゴムであるイソプレングムにリノール酸を混練りした試料を作製し、ステアリン酸との比較検討を行った。144°Cでは、リノール酸とステアリン酸によるイソプレングムの加硫への影響に大きな違いは検出されなかった。従って、天然ゴムの高性能の要因解明には、さらに詳細に検討を加える必要があることが判った。

**キーワード：** 天然ゴム、加硫反応、X 線吸収微細構造測定、脂肪酸、*in situ* 測定

**背景と研究目的：**

約 170 年の歴史を有するゴムの加硫反応は、工業界の努力により優れた加硫促進剤や促進助剤が開発されてゴム製品製造に有利な化学反応に基づく製造法が確立されている[1]。しかし、その多くがトライアンドエラーにより展開されてきた技術であり、未だ、明確な化学に基づく十分な加硫機構の解明には至っていない。その理由の一つは、加硫が極めて複雑な反応系で進行しており、ゴム製品製造条件に大きく左右されているためである。その一方で、天然ゴム製品は人類にとってあって当たり前の物質となっており、今後、新規技術革新の必要性は無い既にできあがった製造技術であると理解される場合も少なくない。しかし、我々日本人は、3.11 の大地震を経験して、安心・安全社会の構築のための超高性能天然ゴム製品製造技術の早期開発が待ったなしで要求されていることを認識しなければならない。また、高度成長時代に建設された橋げたなどのインフラ整備の劣化に伴う補修や再整備にも天然ゴム加硫物の進化は不可欠となっている。

これまで申請者は、加硫試薬が単に三次元網目構造付与に関与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」という重要な知見を世界で初めて報告した[2]。特に、網目不均一構造でメッシュサイズは酸化亜鉛(ZnO)とステアリン酸から形成されるステアリン酸亜鉛が影響すること、加硫試薬の量比を変えると加硫反応の程度が変化してメッシュサイズは変わり、それは ZnO とステアリン酸との反応性やゴムへのステアリン酸亜鉛の溶解性に起因していると発表した。しかし、これは、「天然ゴムのモデルゴム」である「化学合成により造るイソプレングム」に関する成果であり、早急に天然ゴムの加硫の研究を行う必要がある。そこで、本申請研究ではモデルゴムであるイソプレングムに天然ゴムに含まれる脂肪酸を配合した試料を作製し、*in situ* 法 X 線吸収微細構造(XAFS)測定研究に供して、その加硫機構の特徴を明らかにする。そして、免震ゴムや大型タイヤ製造等に必須の高性能天然ゴム加硫物の材料設計の指針を得ることを目標とする。

**実験：**

イソプレングム配合物は、室温下、二本ロールを用いてゴムにステアリン酸、あるいは、リノール酸と酸化亜鉛、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混練して作製した。亜鉛元素に関する *K* 吸収端の透過法 XAFS 測定は、モノクロメーターとして Si(311)を用いた。加熱用セルに配合物を装てんし、SPring-8 の BL14B2 ラインにて 144°C で約 86 s ごとに時分割測定を行った。得

られたデータは、ソフトウェア Athena を用いて解析した。

### 結果および考察：

イソプレングムに ZnO と共にステアリン酸とリノール酸をそれぞれ混練した系を、35°C および 144°C に加熱した時の時分割亜鉛 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル測定結果を図 1 に重ねて示す。この結果より、天然ゴムに元々含まれるこれら二種類の脂肪酸は、35°C では亜鉛とそれぞれ異なる構造の塩を形成するが、144°C に加熱すると類似の構造を持つようになると推察できた。従って ZnO による天然ゴムの加硫と、ZnO 及びステアリン酸によるイソプレングムの加硫との違いは、脂肪酸と ZnO が反応して形成される脂肪酸亜鉛以外の要因によるものであることが示唆された。天然ゴムの加硫の本質を解明する上で有用な知見となった。

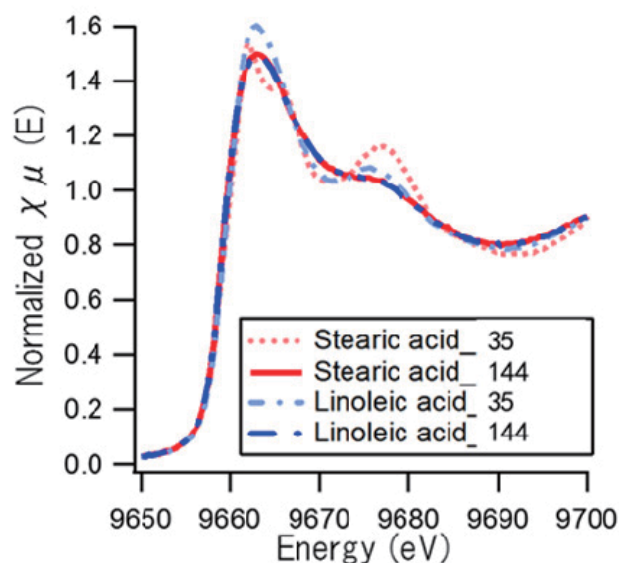


図 1. 酸化亜鉛と各脂肪酸を配合したイソプレングムの時分割亜鉛 K 殻 XANES スペクトル

### 今後の課題：

今後、種々の組み合わせで作製した系のスペクトル解析を進めて、具体的にイソプレングムとの加硫メカニズムの相違点を明確にして天然ゴムの加硫の特徴を解明する。そして、ゴムの加硫の概念を抽出し、ゴム科学の教科書に反映させるとともに、世界のゴム工業の発展に役立つ情報として、国際雑誌ならびに国際会議で発信する。

### 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).