

## カーボンブラック充てんゴムの加硫の *in situ* XAFS 研究 In situ XAFS Study on Vulcanization of Carbon Black Filled Rubber

池田 裕子<sup>a</sup>, 大橋 巧<sup>a</sup>, 岸 亮太<sup>a</sup>, 佐藤 智之<sup>a</sup>, 小森 寛之<sup>b</sup>  
Yuko Ikeda<sup>a</sup>, Takumi Ohashi<sup>a</sup>, Ryota Kishi<sup>a</sup>, Tomoyuki Sato<sup>a</sup>, Hiroyuki Komori<sup>b</sup>

<sup>a</sup>京都工芸繊維大学, <sup>b</sup>アイエス技研株式会社  
<sup>a</sup>Kyoto Institute of Technology, <sup>b</sup>Aiesu Giken, Co.

カーボンブラック(CB)充てん系における加硫反応機構を明らかにすることを目的として、CB 充てんゴム試料の亜鉛 *K* 殻 XAFS 測定を行った。その結果、CB が存在していても加硫反応中に反応中間体の亜鉛複核ブリッジ型二配座錯体のような物質が生成することが示唆された。今後、さらに検討を進め、その中間体の同定を行う必要がある。

**キーワード：** 加硫、ゴム、*in situ* XAFS 測定、カーボンブラック

### 背景と研究目的：

約 175 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、今後の新規技術革新の必要は無いと誤解されているからである。しかし、東日本大震災を経験したばかりの我々日本人には、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。したがって、ゴムの加硫反応をいかに制御し、ゴム製品の性能向上につなげるかは、今日においても重要かつ喫緊の課題である。そのような中、申請者ら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]。さらに、加硫反応の本質に迫るべく研究をすすめ、酸化亜鉛とステアリン酸から形成される反応中間体が亜鉛/ステアレート=1/2 のステアリン酸亜鉛ではなく、その比が 2/2 の複核構造を基本とする物質であることを突き止めた[3]。しかし、これらの研究はイソプレンゴムに関する研究であり、先述した超高性能な免震ゴムへの応用など、実用化を目指すにはカーボンブラック(CB)充てん系における加硫機構の解明が必要不可欠である。そこで本研究では、亜鉛 *K* 殻 X 線吸収微細構造(XAFS)測定により CB 充てん加硫ゴムにおける加硫反応中間体を探究し、ゴム製品製造に役立つ知見を得ることを目的として研究を行った。

### 実験：

イソプレンゴム配合物は、室温下、二本ロールを用いてゴムにステアリン酸と酸化亜鉛、カーボンブラック(CB)を混練して作製した。また、加硫系の試料も作製した。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：

イソプレンゴムに酸化亜鉛、ステアリン酸と CB を混練した系の 144°C 加熱時における時分割亜鉛 *K* 殻 X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル測定結果を図 1 に示す。CB を充てんした試料としていない試料でそれらの XANES スペクトルはほぼ完全に重なった。この結果は、既報[3]で我々が提案した加硫反応における新規反応中間体である亜鉛複核ブリッジ型二配座錯体が形成されていることを示唆した。また、これは赤外吸収スペクトル測定によって支持された[4]。ただし、今後さらに検討を進め、その中間体の同定を正確に行う必要がある。本結果は、CB 充てん系にお

ける加硫機構を解明する上で有用な知見となった。

#### 今後の課題：

引き続き XAFS スペクトルのデータ解析を行い、加硫反応の中間体へ CB がどのような影響を及ぼしたかを詳細に解析する。また、異なる粒径やストラクチャーを持つ CB 充てん試料でも同様の検討を行い、工業的に利用されている CB 充てんゴム材料における加硫反応機構の解明に挑戦する。

#### 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).
- [3] Y. Ikeda et al., *Macromolecules*, **48**(3), 462–475 (2015).
- [4] T. Sato et al., *Presentation in International Rubber Conference 2016 KOKURA*, Oct. 2016.

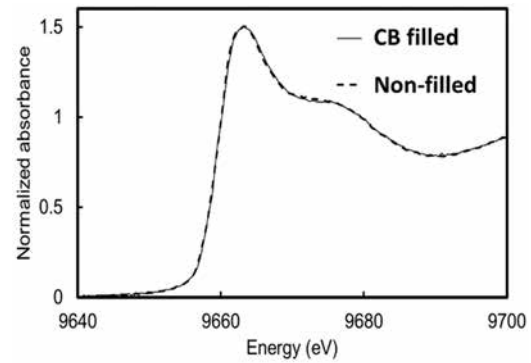


図 1. XANES スペクトル結果による CB 充てん系と無充てん系との比較.