

イソプレンゴムの加硫メカニズムにおける ZnO の特性化 Characterization of ZnO in vulcanization of isoprene rubber

池田 裕子, 横濱 幸宏, 兎谷 和徳, 大橋 巧

Yuko Ikeda, Yukihiro Yokohama, Kazunori Utani, Takumi Ohashi

京都工芸繊維大学

Kyoto Institute of Technology

加硫イソプレンゴムの加硫反応機構を明らかにすることを目的として、試料フィルムの Zn K 殻 XANES 測定を室温で行った。その結果、ステアリン酸亜鉛や ZnS が加硫によって生成していること、ZnS の量は硫黄や促進剤の量が多くなるほど大きくなることを見出し、我々が中性子散乱測定結果から推定した加硫反応機構を支持する結果が得られた。

キーワード： 加硫、ゴム、XANES

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、我々は加硫ゴムの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、申請者らは 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(WAXD)／引張試験同時測定と東京大学物性研究所で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、「加硫試薬は加硫で形成される網目不均一構造も制御している」というゴム材料の分野にとって画期的な知見を得た [2]。そこで、本研究では Zn K 殻 XANES 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、加硫反応で形成される不均一網目を制御している鍵物質 ZnO の役割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。

実験：

S-IR フィルムは、二本ロールを用いてイソプレンゴム(IR)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、140℃で 30 分間熱プレスして作製した。網目鎖密度(ν)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 XANES 測定は、厚み約 1mm の S-IR 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、IR にそれぞれの試薬のみを混練して作製したフィルムを用いた。

結果および考察：

S-IR フィルム試料は、酸化亜鉛とステアリン酸の配合量を一定にして硫黄と加硫促進剤 CBS を量比一定で変量させた系である。いずれの試料においても 9677eV に ZnO に起因するスペクトルピークとその低エネルギー側の 9662eV 付近に加硫反応によって生成した ZnS に起因するスペクトルを検出した。一例として図 1 に、最も硫黄含量を 1 重量部加えた S-IR フィルム試料の XANES スペクトルを示す。9662eV のショルダーは、硫黄及び CBS の含量が増加するほど大きくなっていくことが判った。

さらに詳細に検討するために、小角中性子散乱研究で提出した加硫反応 [2] を想定し、そこで存在すると考えられる物質のピークを線形結合することによりフィッティングを行った。その結果、加硫反応によって生成する ZnS の量は、硫黄と CBS が増すほど大きくなること、ZnO とステアリン酸亜鉛の量は減少してゆくことが判った。また、これらの変化は網目鎖密度の増加と直線的に相関することも明らかとなった。

次に、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図 2 に示す S-IR フィルム試料のモルフォロジーと比較検討した。その結果、硫黄と CBS 量が増加して加硫で生成する ZnS の量が増すほど、網目ドメインの大きさ(ξ)が大きくなる[2]という知見と良好な相関を得て、モルフォロジー制御を含めて我々が提出した加硫反応メカニズムと矛盾しない結果となった。

今後の課題：

S-IR フィルムの作製において、ステアリン酸や ZnO を変量することによって S-IR フィルム中で生成する ZnS やステアリン酸亜鉛の濃度がどのように変化するかを追跡して、加硫反応機構の本質解明に挑戦する。また、通常のコム配合に比べて加硫促進剤 CBS の量が多い有効加硫配合系や準有効加硫配合系の特徴を明らかにする。そして、コム種が及ぼす加硫反応機構の違いについて探究し、エコタイヤなどのコム製品の特徴を加硫反応の観点から解明する。

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, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42**(7), 2741-2748(2009).

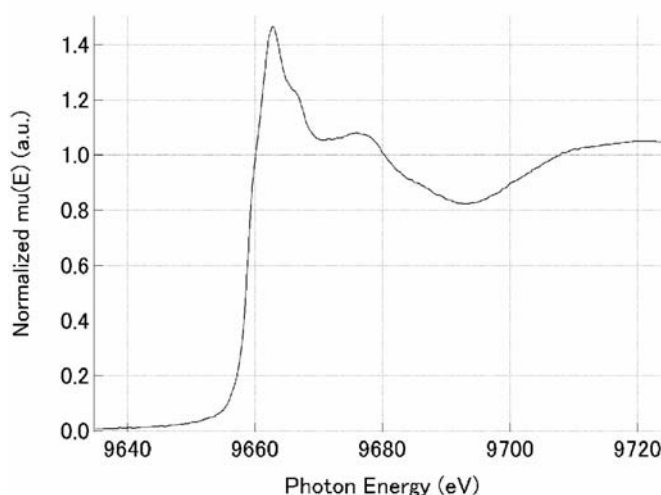


図 1 室温で測定した低硫黄含量(1 重量部)の S-IR フィルムの Zn K 殻 XANES スペクトル。

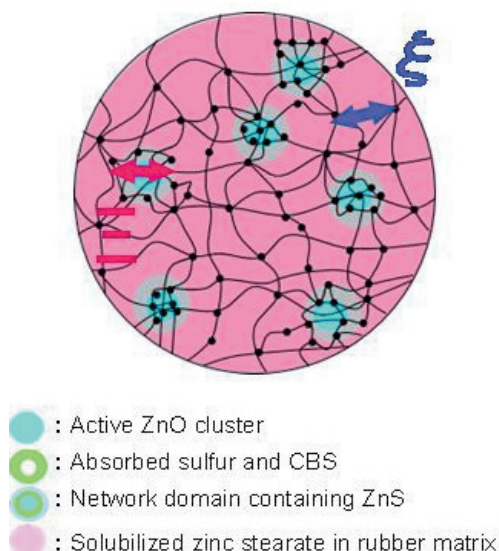


図 2 小角中性子散乱研究で提案した S-IR フィルムのモルフォロジーの模式図。