

低炭素化社会構築の鍵物質“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 as a Key Material for Low-carbon Society

池田 裕子, 安田 和敬, 板谷 和至
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Kazushi Itatani

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

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を用いて酸化亜鉛/ステアリン酸/ベンゾチアゾールサルフェンアミド系の加硫反応における反応中間体の特性化を 140°C で時分割測定により行った。ステアリン酸を加えない系においてもイソプレンゴム系で検出したステアリン酸と酸化亜鉛系と類似のスペクトルが得られ、天然ゴム中の非ゴム成分が酸化亜鉛と反応していることが判った。

キーワード： 天然ゴム、加硫反応、X線吸収微細構造測定、中間体、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、ゴム製品が極めて複雑な反応系で進められており、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、それは酸化亜鉛(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ゴム」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「天然ゴム」を用いた in situ 法 X 線吸収微細構造(XAFS)測定研究でその加硫機構の特徴を明らかにして、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：

天然ゴム配合物は、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、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。ステアリン酸と酸化亜鉛の代わりに、ステアリン酸亜鉛を配合した系も測定に供した。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 140°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：

図1に天然ゴムにZnOを混練した系の時分割亜鉛K殻X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル測定結果を示す。ここで、矢印は時間経過を示す。昇温させて140°Cで一定に保持すると、イソプレンゴムで検出したステアリン酸とZnO系のスペクトルと類似の結果が得られた。これは、天然ゴム中に含まれている非ゴム成分のうち、恐らく脂肪酸とZnOが反応した結果であると考えられる。我々は、ZnOとステアリン酸を加えたCBS促進剤加硫系で二相不均一網目構造が形成されると提案している[2, 3]が、この結果と合わせて考察すると、天然ゴム系ではメッシュ網目形成がより進行すると予想できる。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。

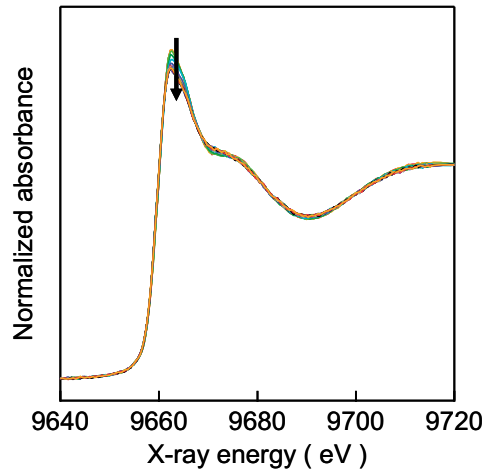


図 1. 酸化亜鉛を配合した天然ゴムの時分割亜鉛 K 殻 XANES スペクトル

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ゴ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).
- [3] Y. Ikeda et al., *Macromol. Chem. Phys.*, in press.