

天然ゴムの加硫に関する *in situ* XAFS 研究 — 網目ドメイン形成への影響 — **In situ XAFS Study on Vulcanization of Natural Rubber**

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

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

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、時分割シンクロトロン X 線吸収微細構造測定により、主鎖の類似した合成ゴムであるイソプレンゴムにステアリン酸と異なる数種の脂肪酸を混練りした試料を作製して探究した。144°C では、ステアリン酸と他の脂肪酸が形成する中間体構造に大きな違いは無いことが判った。従って、加硫天然ゴムの高性能の要因解明には、さらに加硫促進助剤が配位する構造を検討する必要がある。

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

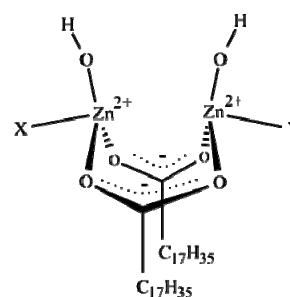
背景と研究目的：

「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、我々は加硫天然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。そのような中、我々はシンクロトロン放射光高速時分割広角 X 線回折/引張試験同時測定と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」というゴムの分野にとって重要な知見を得た [2]。そして、*in situ* 法 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定と *in situ* 赤外吸収分光測定等を併用して、加硫反応機構の解明に関する研究を行ってきた。そこでは、ゴムの加硫に用いられる酸化亜鉛とステアリン酸から形成される中間体の Zn とステアレート基の比が 1 という特異な構造であることを提案し、計算化学でその構造の妥当性の裏づけも行った [3]。提案した新規中間体の構造を図 1 に示す。

そこで、本研究では高性能天然ゴム加硫物への材料設計の指針を得ることを目標として、天然の脂肪酸に着目し、それらの影響を調べるために、先ずイソプレンゴムに数種の脂肪酸を混合し、加硫特性を比較検討した。

実験：

測定試料は、天然ゴム中の脂肪酸の影響を見るために、二本ロール機を用いて合成天然ゴムであるイソプレンゴムに酸化亜鉛、ステアリン酸、パルミチン酸、リノール酸、*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、硫黄を種々の条件で配合し、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、ソフトウエア Athena を用いて解析した。



X and Y = H₂O and/or a rubber segment

図 1. 酸化亜鉛とステアリン酸添加系のゴム加硫における新規反応中間体の構造

結果および考察：

図 2 に、イソプレンゴムに ZnO と共に種々の脂肪酸をそれぞれ混練した系の 144°C 加熱時の時分割亜鉛 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトル測定結果を重ねて示す。リノール酸配合系では他の脂肪酸配合系よりも加硫開始が早まるにもかかわらず、各脂肪酸含有系の Zn-XAFS スペクトルはいずれも類似していたことから、脂肪酸の違いにより形成される中間体構造に大きな違いは無く、加硫特性の違いはその形成速度や分散の程度の違いから起こると考えられる。また、このことが網目ドメイン形成へ影響する可能性も示唆された。本結果は、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。

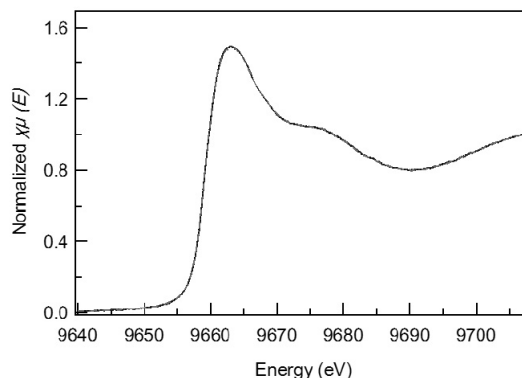


図 2. 酸化亜鉛とステアリン酸、パルミチン酸およびリノール酸を配合した試料の 144°C における Zn-XAFS スペクトル

今後の課題：

加硫天然ゴムの高性能の要因解明のために、さらに加硫促進助剤が配位する構造を検討する。それを可能とし、かつ、BL14B2 ラインで得た約 6 年間の実験結果を産業界に還元して、さらに世界のゴム産業界に有益なデータを提出するために、大学単独研究でも BL14B2 ラインでの実験許諾を得る努力を行いたい。それは、本研究が合成天然ゴムであるイソプレンゴムに関して行った研究の天然ゴムへの展開研究であり、我が国のゴム産業界においても大きなインパクトを与える可能性があるからである。それは次の理由による。

「アメリカ化学会(ACS)発行の *Macromolecules* 誌に掲載された論文「ゴムの加硫における複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体」[3]の内容が、ACS 広報誌 *PressPac* の 2015 年 2 月 11 日号に紹介され[4]、同時に世界中にプレスリリースされた。これは、SPring-8 の BL14B2 ラインで、年に数回の使用許諾を頂き、約 6 年の歳月を経て引き出した結果であった。古くから知られているゴムの硫黄による架橋反応(加硫)の新局面として *PressPac* 誌に取り上げられたことは意義深いと考えられる[5]。

従って、今後、研究をファイラー充てん天然ゴムにシフトさせて、実際のゴム製品に関する加硫の全貌を明らかにする必要性に迫られている。それは、地震国である日本において免震ゴムや CO₂ 削減のために大型タイヤのエコ化につなげるためである。しかし、BL14B2 ラインが企業との共同研究で無いと申請が出来なくなり、研究は中断した。報告者らは一つの企業に偏らない日本の、世界の全てのゴム会社に有益なデータを出すことが社会貢献として研究を行ってきたが、2015 年 A 期より研究申請が出来なくなった。日本の数少ないゴム・エラストマー科学を研究する大学の研究者にも、この BL14B2 ラインのマシントイム獲得申請の権利を与えて頂き、申請内容で採択の可否を決めていただきたいと希望する。なお、2015 年 B 期、報告者はブランクを経てなんとか協力会社を見出して再度申請のチャンスを得たが、将来の新規研究への展開や他の同様の問題を抱える研究者のためにも、僥越ながら、この希望は引き続きアピールさせて頂きたい。

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] アメリカ化学会広報誌「プレスパック」(PressPac), 2015 年 2 月 11 日号記事. <http://www.acs.org/content/acs/en/pressroom/presspacs/2015/acs-presspac-february-11-2015/new-insight-into-how-rubber-is-made-could-improve-tires-reduce-air-pollution.html>
- [5] 池田裕子、小林久芳、鞠谷信三、謎につつまれた加硫反応機構の新知見 21 世紀のゴム加硫技術へのブレイクスルー, *化学*, **70** (6), 19-23 (2015).