

## カーボンブラック充てんゴムの加硫の in situ XAFS 研究, 2 In situ XAFS Study on Vulcanization of Carbon Black Filled Rubber, 2

池田 裕子<sup>a</sup>, 岸 亮太<sup>a</sup>, 榊 優太<sup>a</sup>, 佐藤 智之<sup>a</sup>, 小森 寛之<sup>b</sup>  
Yuko Ikeda<sup>a</sup>, Ryota Kishi<sup>a</sup>, Yuta Salkaki<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、以前の研究と粒径の異なるCBを充てんしたゴム試料の亜鉛K殻XAFS測定を行った。その結果、CBの粒径によらず、加硫反応の中間体が形成することを明らかにした。

**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、これらの研究は純ゴム系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：

CB充てん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、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加熱下で測定を行った。得られたデータは、ソフトウエアAthenaを用いて解析した。

### 結果および考察：

図1に、イソプレンゴムに酸化亜鉛、ステアリン酸と粒径約40nmの市販の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点線で示す。図中の赤実線は、CBを含まない系のスペクトルである。両者は良い一致を示した。この結果より、前回報告した系と粒径の異なるCBを添加した場合でも加硫温度下において、既報[3]で報告した亜鉛複核ブリッジ型二配座錯体と類似の物質が形成されていることが示唆された。ただし、さらに詳細にその中間体の同定を行う必要がある。本結果は、CB充てん系における加硫機構を解明する上で極めて独創的かつ有用な知見となった。

### 今後の課題：

引き続き、本研究で得られた XAFS スペクトルの解析を行い、加硫反応における中間体形成へ CB がどのような影響を及ぼすかを詳細に解析する。レオロジー測定や赤外吸収スペクトル測定、示差走査熱量分析など他の分析法を併用することにより、中間体の同定とその加硫反応への役割を明らかにする。また、今回の実験で反応中間体形成に粒径による違いはないことが判ったので、ゴムの CB 補強で重要な役割を果たすストラクチャーに焦点を当てた研究を遂行する。免震ゴムやタイヤなどゴム工業で最も重要なゴム製品の要となる CB 充てんゴムの加硫反応機構を解明すべく研究を推進する。

### 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).

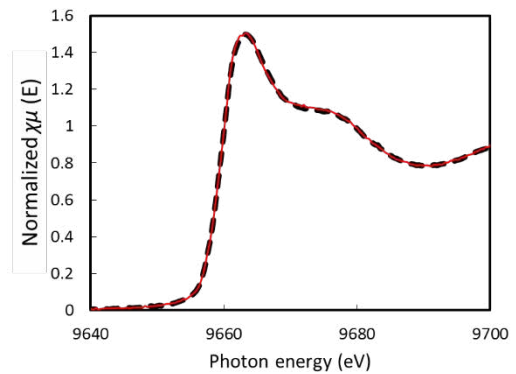


図 1. 粒径約 40nm のカーボンブラック充てんゴム試料(点線)と無充てんゴム試料(赤実線)の亜鉛 K 殻 XANES スペクトル.