

In situ XAFS 測定によるワユレ天然ゴムの加硫の研究 Study on Vulcanization of Guayule Natural Rubber by *in situ* XAFS Measurement

池田 裕子^a, Junkong Preeyanuch^a, 榊 優太^a, 佐藤 智之^a, 宮地 皓佑^a, 橋爪 慎治^b
Yuko Ikeda^a, Preeyanuch Junkong^a, Yuta Sakaki^a, Tomoyuki Sato^a, Kosuke Miyaji^a, Shinji Hashizume^b

^a京都工芸繊維大学, ^b有限会社エステリア
^aKyoto Institute of Technology, ^bEstia Inc.

世界中で最も汎用的なヘベア天然ゴムの代替ゴムとして注目されているワユレ天然ゴムの高性能化への指針を示すべく、そのゴム配合物を *in situ* 垂鉛 K 殻 X 線吸収微細構造測定に供した。その結果、ワユレ天然ゴム中に含まれる非ゴム成分が加硫反応に影響を及ぼすことが示めされた。

キーワード： 加硫、ワユレ天然ゴム、*in situ* XAFS 測定

背景と研究目的：

免震ゴムやエコタイヤ製造に代表されるように、硫黄架橋天然ゴムは我々の生活において無くてはならない材料である。現在、使用されている天然ゴムの 98%以上はアジアで採育されているヘベア樹から採取しており、しかも栽培ヘベア樹のほぼ全てはウイッカムがアマゾン河のタパジョス河左岸で採取したものの子孫であるため遺伝子の多様性の点で問題があり絶滅しやすい状況にある。そして、ヘベア樹には南アメリカ枯葉病に対する病理学的に有効な対策が未だ無い。従って、我々の学術書[1]や Chem. & Eng. News[2]で示されたように、ヘベア天然ゴム産出量の維持は人類にとって極めて重要な課題である。

一方、約 175 年の歴史を有するゴムの加硫反応は、様々な製造法等の発展により、目覚ましい発展を遂げてきた[3,4]。しかし、その硫黄架橋構造形成の反応機構は、未だ十分には明らかにされておらず、今後の低炭素化時代における安全で安心な社会の構築に役立つ高性能ゴム製品製造のため、その解明が急がれている。また、地球規模での異常気象等により、東南アジアで栽培されるヘベア天然ゴムの生産量の不足により、世界規模の社会問題化も危惧されている。その一つの解決案として、図 1 に示すように、ヘベア代替天然ゴムの実用化が挙げられる。しかし、天然ゴム中には、様々な非ゴム成分が含まれているため、それらの加硫反応に及ぼす影響を明らかに

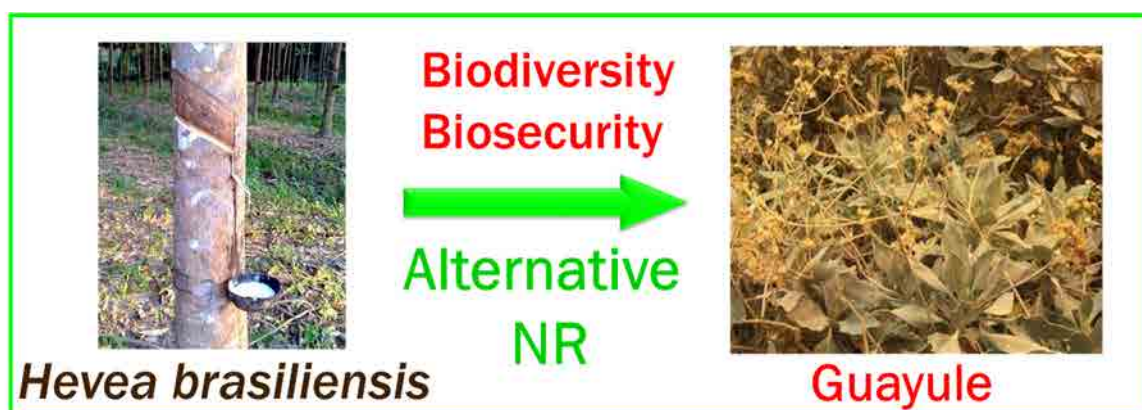


図 1. ヘベア天然ゴムからワユレ天然ゴムへ、天然ゴムのサステナビリティを示す概念図。

することが不可欠となる。そこで本研究では、へべア天然ゴムの代替天然ゴムとして知られるワユール天然ゴムの加硫の特徴を明らかにすることを目的として *in situ* 亜鉛 K 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、合成天然ゴムであるイソプレンゴムと比較検討を行ったので報告する。

実験：

ワユール天然ゴムの配合物は、室温下、二本ロールを用いてワユール天然ゴムに酸化亜鉛を所定量混練して作製した。亜鉛元素に関する K 殻吸収端の透過法 *in situ* XAFS 測定は、モノクロメーターとして Si(311)を用いた。配合物を加熱用セルに装てんし、SPring-8 の BL14B2 ラインにて 140°C で測定を行った。また、イソプレンゴムに等量の酸化亜鉛を添加した系 (IR-ZnO) は、ワユール天然ゴムから作製した系 (GR-ZnO) の参照試料として同様の方法により作製し、*in situ* 亜鉛 K 殻 XAFS 測定に供した。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 2 に *in situ* 時分割 Zn K-edge XAFS 測定で得られた 140°C における GR-ZnO と IR-ZnO の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。9660 eV 付近の結果から、ワユール天然ゴムに酸化亜鉛を添加した系は、イソプレンゴムを添加した系と比べて酸化亜鉛のショルダーピークが表れていないことが判った。このショルダーピークは酸化亜鉛に起因していると考えられることから、ワユール天然ゴム中に含まれる非ゴム成分は、酸化亜鉛と反応していることが示唆されたため、ワユール天然ゴム加硫反応を検討する上でその影響を検討することが必要不可欠であることが判った。

今後の課題：

今後、加硫促進剤や硫黄との反応における影響も調べる必要がある。また、引き続き *in situ* XAFS スペクトルのデータ解析を行うことにより、ワユール天然ゴムの酸化亜鉛に対する影響を定量的に明らかにする。さらに、それらの結果を引張物性や動的粘弾性、および SPring-8 の BL-40XU ラインで測定した伸長結晶化挙動と相関付けて、ワユール天然ゴムの高性能化につながる知見を得る。

参考文献：

- [1] Y. Ikeda, A. Tohsan, S. Kohjiya, in “Sustainable Development: Processes, Challenges and Prospects”, Nova Science Publishers, New York, Chap. 3, pp. 65-85 (2015).
- [2] Chem. & Eng. News, p.18, April 20, 2015.
- [3] 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]
- [4] Y. Ikeda, A. Kato, S. Kohjiya, Y. Nakajima, “Rubber Science: A Modern Approach” Springer: Singapore, 2017.

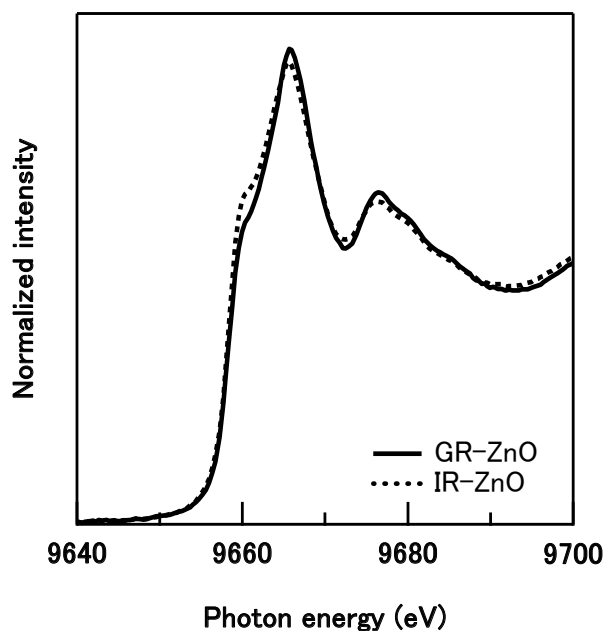


図 2. 140°C におけるワユール天然ゴムとイソプレンゴム配合物の XANES スペクトル。