

バイオフィラー充てんゴムの加硫の研究, 1 Study on Vulcanization Reaction of Bio-filler Mixed Rubber, 1

池田 裕子^a, 宮地 皓佑^a, 寺岡 佑起^a, Junkong Preeyanuch^a, 榊 優太^a, 小森 寛之^b
Yuko Ikeda^a, Kosuke Miyaji^a, Yuki Teraoka^a, Preeyanuch Junkong^a, Yuta Sakaki^a, Hiroyuki Komori^b

^a京都工芸繊維大学, ^bアイエス技研(株)
^aKyoto Institute of Technology, ^bAiesu Giken, Co.

バイオフィラーをゴム材料の補強充てん剤として用いるために、複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体の形成にバイオフィラーがどのような影響を及ぼしているかについて、シンクロトロン放射光亜鉛 K 殻 X 線吸収微細構造測定により検討を行った。その結果、加硫促進剤を用いた加硫系では、バイオフィラーは加硫反応で生成する最初の反応中間体の生成には影響をほとんど及ぼしていないことが示唆された。

キーワード： ゴム, 加硫, バイオフィラー, XAFS 測定

背景と研究目的：

低炭素社会の構築のために、二酸化炭素の削減、より安全な交通化社会の構築、世界経済の平和的発展に寄与することができる環境適合性高性能ゴム材料創生を目指して、植物から得られるバイオフィラーの高分子材料への補強充てん剤としての利用が急がれている[1]。石油から作られているカーボンブラックに代わる高性能フィラーの開発は、石油資源の枯渇化問題を解決するためにも意義深い課題である。

一方、現在、架橋ゴムは我々の生活において無くてはならない材料であり、多くのゴム材料は、硫黄架橋（加硫）反応による三次元網目形成により、はじめて有用なゴム材料となる[2,3]。しかし、その硫黄架橋構造形成の反応機構については、未だ十分には明らかにされていない。しかし、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には、バイオフィラー充てん系ゴムの加硫の特徴を速やかに明らかにして新素材に関する研究開発を進める必要がある。つまり、ゴム材料の補強性フィラーとして、バイオマスフィラーを考える場合、それが及ぼす加硫反応への影響を考慮することが必須となる。

そこで、我々がこれまでフィラー無充てん系ゴムの硫黄架橋の反応機構を追跡してきた結果をもとに、SPring-8 の亜鉛 K 殻吸収端 X 線吸収微細構造（Zn K-edge XAFS）測定をバイオフィラー充てんゴムに展開して、バイオフィラーが及ぼす加硫反応への影響について検討を開始した。そして、加硫の反応中間体の一つである複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体の形成[4]にバイオフィラーがどのような影響を及ぼしているかについて検討を行ったので報告する。

実験：

試料は、化学合成で得られるイソプレンゴムを使用し、室温下、二本ロールを用いて酸化亜鉛（ZnO）、ステアリン酸（StH）等の加硫試薬等を混練して配合物を得て、さらに、バイオフィラー粉体を添加して作製した。そして、SPring-8 の BL14B2 にて Zn K-edge XAFS 測定を行った。試料セルに配合物を充てんして加硫温度条件下、透過法により行った。モノクロメーターとして Si(311)を用いた。また、イソプレンゴムに ZnO と StH を添加した系を参照試料として同様の方法により作製し、Zn K-edge XAFS 測定に供した。各試料コードはバイオフィラー添加系を IR-ZnO-StH-B、参照試料を IR-ZnO-StH とする。得られた XAFS 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：

Zn K-edge XAFS 測定で得られた IR-ZnO-StH-B と IR-ZnO-StH の吸収端近傍領域の X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを比較検討した例を一例として図 1 に示す。IR-ZnO-StH-B のスペクトルの吸収端エネルギーと 9675 eV 付近のピーク形状は、IR-ZnO-StH の XANES スペクトルと類似しており、我々が見出した新規反応中間体“複核ブリッジ型二配座亜鉛／ステアレート錯体”[4]が問題なく生成していることが示唆された。加硫反応の鍵物質である反応中間体生成に関する探究は、バイオフィラーを有用なゴムの補強充てん剤として利用するために重要となるであろう。

今後の課題：

得られた XANES スペクトルについて、成分分離を行うなど、引き続き Zn K-edge XAFS スペクトルのデータ解析を行う。そして、第 2、第 3 の加硫反応の反応中間体の生成に関しても検討を加える。さらに、その結果を引張物性や動的粘弾性などの物性試験結果や伸長結晶化挙動分析結果と相関付けて、ゴム工業に役立つ知見を提出する。

参考文献：

- [1] 一方井誠治, 低炭素化社会の日本の選択, 岩波書店, 東京, 2008.
- [2] Coran, A. Y., *The Science and Technology of Rubber*, 2nd ed.; Mark, J. E., Erman, B., Eirich, F. R., Eds.; Academic Press: San Diego, 1994.
- [3] Ikeda, Y., Kato, A., Kohjiya, K., Nakajima, Y., *Rubber Science: A Modern Approach*, Springer, Singapore, 2017.
- [4] Ikeda, Y., Yasuda, Y., Ohashi, T., Yokohama, H., Minoda, S., Kobayashi, H., Honma, T., *Macromolecules*, **48**, 462–475 (2015).

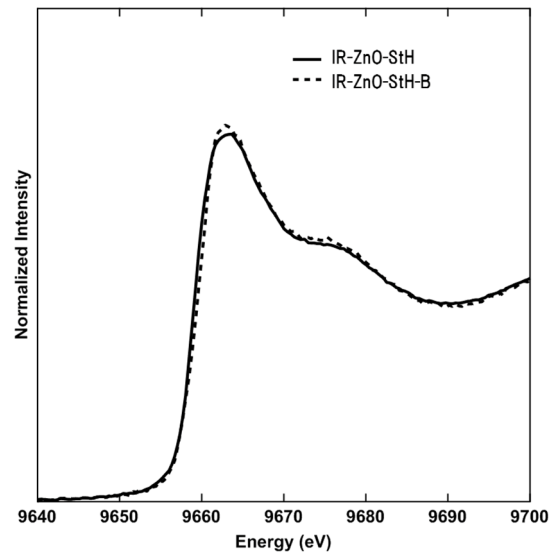


図 1 IR-ZnO-StH-B (点線) と IR-ZnO-StH (実線) の吸収端近傍領域の Zn K-edge XANES スペクトルの比較.