

乗用車タイヤ用合成ゴムの加硫メカニズムの解明  
— 環境適合性ゴム材料の設計のために —  
**Study on vulcanization of synthetic rubbers for conventional tires**  
— **For design of ecofriendly rubber products** —

池田 裕子, 箕田 真也, 横濱 宏幸, 大橋 巧  
Yuko Ikeda, Shinya Minoda, Hiroyuki Yokohama, Takumi Ohashi

京都工芸繊維大学  
Kyoto Institute of Technology

汎用の合成ゴムの硫黄架橋体の加硫反応機構を明らかにすることを目的として、スチレンブタジエンゴム (SBR) にステアリン酸、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) を混練した配合物の Zn K 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。ステアリン酸と酸化亜鉛が一定量の条件下、硫黄と CBS を量比一定で増加させるにつれて、Zn-O 結合および Zn-Zn 結合が減少すると共に Zn-S 結合が加硫反応によって徐々に生成して増加することを見出した。また、加硫イソプレングムの中性子散乱測定から提出した加硫反応機構とほぼ同じメカニズムに基づいて SBR でも同様に加硫反応が進行していることが判った。

キーワード： 加硫、スチレンブタジエンゴム、XAFS 測定

#### 背景と研究目的：

「加硫」は、現在、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。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[1]。しかし、加硫した合成ゴムは多くの汎用ゴム材料として使用されており、そのゴム製品の性能向上や汎用タイヤの燃費向上などは 21 世紀に求められている重要な課題となっている。そのような中、我々は SPring-8 のシンクロトロン放射光を利用した高速時分割広角 X 線回折/引張試験同時測定と東京大学物性研究所の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]。特に、網目不均一構造でメッシュサイズには、酸化亜鉛 (ZnO) とステアリン酸から形成されるステアリン酸亜鉛の濃度が影響していることを明らかにし、ステアリン酸によって ZnO が微分散されることも見出した。しかし、ゴムの種類が変わると ZnO とステアリン酸との反応性に起因して加硫反応の程度が変わってメッシュサイズや網目ドメインの大きさは変ると推定した。そこで本研究では、世界のゴム工業で多量に消費されている乳化重合で合成されたスチレンブタジエンゴム (SBR) について、Zn 元素に関する X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行ってゴム種の違いによる加硫反応の特徴を明らかにすることを目的とする。

#### 実験：

SBR (JSR 製 SBR1502) の配合物は、二本ロールを用いて SBR にステアリン酸と ZnO、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) を混練し作製した。フィルム試料はその配合物を 160°C で 40 分間熱プレスして作製した。以下、この試料を S-SBR と略す。網目鎖密度はトルエン平衡膨潤試料について Flory-Rehner 式から算出した。また、古典ゴム弾性論に基づき、引張試験の応力-ひずみ曲線からも算出した。Zn K 殻 XAFS 測定は、厚み約 1mm の S-SBR フィルムを適切に数枚重ねて、SPring-8 の BL14B2 ラインにて室温下で行った。比較試料として、SBR にそれぞれの加硫試薬のみを混練して作製した試料を用いた。In situ XAFS 測定は、SBR 配

合物を自作のセルに詰め、室温から 160°C に昇温させ、その後 160°C の一定温度条件下で反応させる過程を約 2 分毎に時分割測定して行った。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：

一例として、図 1 に S-SBR の X 線吸収端近傍構造 (XANES) 解析結果を示す。この結果と広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 解析結果からステアリン酸と ZnO 量が一定の条件下、硫黄と CBS を量比一定で増加させるに連れて、Zn-O 結合と Zn-Zn 結合の減少に伴って、Zn-S 結合が加硫反応によって徐々に生成して増加してくるを見出した。これは、加硫反応によって ZnO がステアリン酸と反応し、その後、CBS と S との反応により架橋が進行して硫化硫黄 (ZnS) が生成すると言う既報の反応機構[1]を支持する結果となった。

また、融解まえのステアリン酸亜鉛に帰属できるピークも検出され、それは、融解状態を経て変化した。比較試料を用いた分析から、反応初期においてステアリン酸亜鉛に帰属できる割合が大きいこと、硫黄量が増して加硫の進行が進むほどステアリン酸亜鉛の割合が減少し、逆に ZnS の割合は大きくなることを定量測定することができた。

さらに、重水素化トルエン膨潤可視化法小角中性子散乱法にて明らかにした図 2 に示す硫黄架橋イソプレングムのモルフォロジーから推定した反応機構[2]と比較検討した。その結果、二相不均一構造形成と矛盾しないことが判った。

### 今後の課題：

*In situ* 測定結果を詳細に分析し、S-SBR の加硫反応機構の本質の解明を行う。また、*In situ* 試料に対応する熱プレス時間を変えた試料の赤外吸収スペクトル測定、示差走査熱量分析、小角中性子散乱測定を行い、それらの結果と併せて特徴を明らかにする。そして、ゴム種が及ぼす加硫反応機構の違いについて探究し、エコタイヤなどのゴム製品製造に有用な知見を提出する。結果は、二酸化炭素排出の原因のひとつである乗用車用タイヤの燃費向上にも役立つ成果となるであろう。

### 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, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42** (7), 2741-2748 (2009).

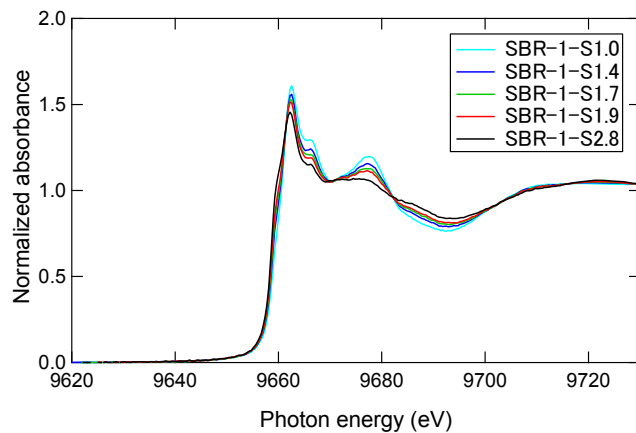
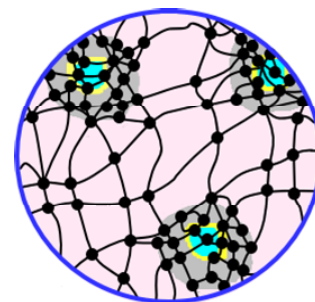


図1. S-SBRのZn K殻XANESスペクトル。

試料番号の数字は硫黄含量を重量%で示す。



- : ZnO cluster
- : Absorbed sulfur and CBS
- : Network domain containing ZnS
- : Solubilized zinc stearate in rubbery matrix

図2. 小角中性子散乱研究で提案した加硫イソプレングムのモルフォロジーの模式図[2].