

高性能ゴム材料設計のための加硫反応の in situ 研究 In situ Study on Vulcanization Reaction for Material Design of High Performance Rubber Products

池田 裕子, 安田 和敬, トーサン アチタヤ, 宇佐美 亮太, トゥリーティップ パックキーリー
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Atitaya Tohsan, Ryota Usami, Treethip Phakkeeree

京都工芸繊維大学
Kyoto Institute of Technology

シンクロトロン X 線吸収微細構造測定により、水の影響の少ないゴムを用いて酸化亜鉛/ステアリン酸/ベンゾチアゾールサルフェンアミド系の加硫反応における反応中間体の特性化を 160°C で時分割測定により行った。その結果、イソプレンゴム系で検出したステアリン酸と酸化亜鉛系と類似のスペクトルが得られ、ゴム種が異なっても加硫反応は、同じ中間体を経て進行していることが示唆された。

キーワード： ゴム、加硫反応、X 線吸収微細構造測定、中間体、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。従って、「いかにゴムの加硫反応を制御して性能特性向上につなげるのか」は、環境問題、防災問題、エネルギー問題にも直結している重要な問題となっている。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 [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。ゴムの架橋反応が従来考えられてきたスキームに沿った反応機構とは異なる極めて特異な中間体を経て、巧妙に硫黄架橋が進行することを突き止めた。そこで、本申請研究では水の影響の少ないゴムを用いて、反応中間体を同定することを目標とする。

実験：

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、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) を全部あるいは、幾つかの組み合わせで一定の割合で濃度を変量して混練して作製した。ステアリン酸と酸化亜鉛の代わりに、ステアリン酸亜鉛を配合した系も測定に供した。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 160°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。

結果および考察：

図1に、ステアリン酸と酸化亜鉛、CBS、硫黄を混練した系の時分割亜鉛K殻X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトル結果を示す。in situ 測定で得た時分割スペクトルから抜粋して示す。Derivative aは、反応系を昇温させて160°Cで一定に保持して得たスペクトルであり、イソプレンゴム系で検出したステアリン酸と酸化亜鉛系のスペクトルと類似の結果であった。さらに、温度を一定にして加硫反応を進行させるとイソプレンゴム系で認められたCBSが関与する中間体スペクトルに漸近してゆく傾向も認められた。このスペクトルを図1のDerivative bに示す。これらの結果は、同様の配合系試料を160°Cでin situ 赤外吸収スペクトル測定に供して得た知見と一致した。すなわち、ゴム種が異なっても酸化亜鉛/ステアリン酸/CBS系の硫黄によるゴムの架橋反応は、同じ中間体を経て進行していることが示唆された。ゴムの加硫の本質を解明する上で有用な知見となった。

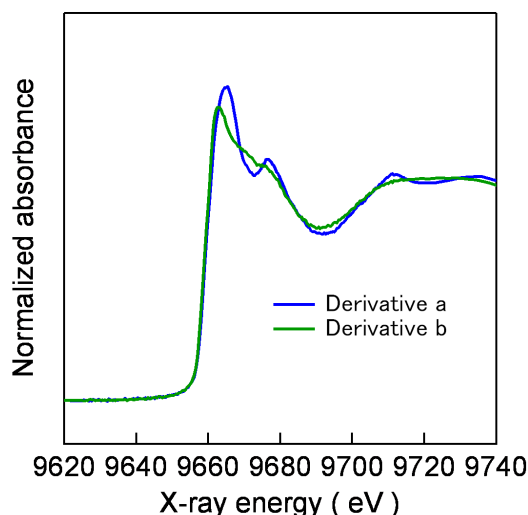


図1. ステアリン酸/酸化亜鉛/CBS/硫黄を配合したゴムの加硫の時分割亜鉛K殻XANES スペクトル

今後の課題：

中間体の化学構造を同定するために、計算科学の手法を取り入れて研究を進める。また、加硫反応の進行に伴って、ゴム中の加硫試薬の濃度や反応副生成物と考えられている硫化亜鉛の濃度などがどのように変化するかを追跡して、加硫反応機構の全貌解明に挑戦する。そして、高性能ゴム材料創生に役立つ加硫反応制御技術を確立する。

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), Chapter 7, P. 339. [Second edition]
- [2] Y. Ikeda, et al., *Macromolecules*, **42**(7), 2741(2009).