

In situ XAFS 測定による加硫ゴムの二相不均一網目構造の定量分析 Quantitative analysis on two-phase inhomogeneity in vulcanizates by *in situ* XAFS

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 Hashidume^b

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

イソプレングムの高性能化技術の構築を目指して、二相不均一網目構造における網目ドメインとメッシュ網目の割合の定量分析を *in situ* 亜鉛 *K* 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を用いて試みた。その結果、亜鉛含量を変量することにより、不均一構造形成の制御が可能であることが示唆された。

キーワード： 加硫、イソプレングム、*in situ* XAFS 測定、不均一網目構造

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極めて大きな役割を担っている。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、これら我々の生活に必須の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きた[1]。しかし、その網目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、低炭素化時代における安全・安心社会の構築に役立つ高性能ゴム製品製造のために、その解明が急がれている。そのような中、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不足から、世界中で大きな社会問題が生じる懸念が、現実味を帯びてきた。それを防ぐために、化学合成で作る合成天然ゴム(イソプレングム)からの超高性能ゴム材料創成が必須となっている。石油が枯渇していない今、加硫(硫黄架橋)天然ゴムの性能を越える加硫合成ゴムの製造技術を確認することが急がれる。本研究では、近年、我々が新たに解明した「加硫反応機構」[2]を基盤として、合成ゴムの超高性能ゴム材料創成に必須の設計指針を得ることを目的として、*in situ* 亜鉛 *K* 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定により加硫イソプレングムにおける二相不均一網目構造に関する研究を行った。つまり、図 1 に示す網目ドメインとメッシュ網目の割合を評価して、高性能ゴムに必要なモルフォロジー効果を明らかにすることを目的とした。

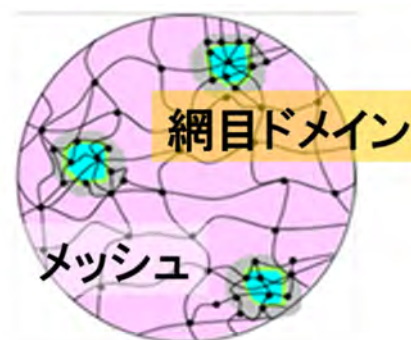


図1. 硫黄架橋イソプレングムの二相不均一網目構造.

実験：

イソプレングム配合物は、室温下、二本ロールを用いてイソプレングムにステアリン酸と酸化亜鉛、加硫促進剤(CBS)と硫黄を混練して作製した。亜鉛元素に関する *K* 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。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 で測定を行った。ステアリン酸亜鉛から作製した系 (IR-ZnSt₂-CBS-S₈) とステアリン酸を含まない系 (IR-ZnO-CBS-S₈) を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* 時分割亜鉛 K 殻 X 線吸収端近傍構造(XANES)測定で得た加熱開始後 15 分の結果を示す。図1に示す二相不均一構造の架橋点が多い領域(網目ドメインと呼称する)と少ない領域(メッシュ網目と呼称する)の割合を評価した結果、前報[3]で報告した配合と比較して酸化亜鉛量を減少させた系では、網目ドメイン領域が減少し、メッシュ網目形成が系全体の約 96%と優先的に起こることが判明した。これは、我々が提案した新規反応中間体“亜鉛複核ブリッジ型二配座錯体”を経由する加硫[4]が進行していることを示した。さらに、その結果は、フーリエ変換赤外吸収スペクトル測定によっても支持された。本結果は、天然ゴムに匹敵する合成天然ゴムの高性能化に有用な知見となった。ただし、今後、時分割測定で得た全スペクトルを解析し、反応の進行による二相の生成の変化と追跡する必要がある。

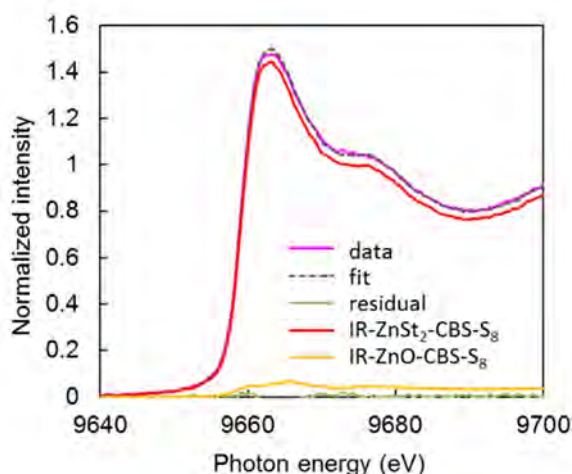


図2. 加熱後 15 分後の XANES スペクトルと二相網目の定量分析結果.

今後の課題：

引き続き *in situ* XAFS スペクトルのデータ解析を行い、図1に示す二相構造の割合を定量分析して、その結果を引張物性や動的粘弾性、および SPring-8 の BL40XU ラインで測定した伸長結晶化挙動と相関付けて、高性能硫黄架橋イソプレンゴムの創成技術の構築を図る。

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, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42**(7), 2741–2748 (2009).
- [3] Y. Yasuda, S. Minoda, T. Ohashi, H. Yokohama, Y. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 971–977 (2014).
- [4] Y. Ikeda, Y. Yasuda, T. Ohashi, H. Yokohama, S. Minoda, H. Kobayashi, T. Honma, *Macromolecules*, **48**(3), 462–475 (2015).