

加硫メカニズムにおける酸化亜鉛の役割に関する研究  
—環境適合性ゴム材料の設計のために—

**Study on role of zinc oxide in vulcanization mechanism  
-For design of ecofriendly rubber products-**

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

京都工芸繊維大学  
Kyoto Institute of Technology

加硫イソプレンゴムの加硫反応機構を明らかにすることを目的として、イソプレンゴムにステアリン酸、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を混練した配合物の時分割 Zn K 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行った。その結果、酸化亜鉛の減少と共に硫化亜鉛と考えられる物質が加硫反応によって徐々に増加して生成してくることを見出した。また、中性子散乱測定結果から推定した加硫反応機構を支持する結果を得た。

キーワード： 加硫、ゴム、その場時分割 XAFS

**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な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、申請者らは 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で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、「加硫試薬は加硫で形成される網目不均一構造も制御している」というゴム材料の分野にとって画期的な知見を得た [2]。そこで、本研究では加硫反応の進行に伴うその場条件下、時分割 Zn K 殻 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行い、加硫イソプレンゴム (S-IR) の加硫反応機構をさらに解明し、加硫反応で形成される不均一網目を制御している鍵物質「酸化亜鉛」の役割を探究して世界のゴム工業のゴム製品製造に役立てることを目的として研究を行なった。

**実験：**

S-IR の配合物は、二本ロールを用いてイソプレンゴム (IR) 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) を混練し、作製した。またそのフィルム試料は配合物を 140°C で 30 分間熱プレスして作製した。Zn K 殻 XAFS 測定は、配合物をセルに詰め、SPring-8 の BL14B2 ラインにて室温から約 140°C に昇温させ、その後、140°C の一定条件下、*in situ* 時分割測定をワンスキャン 37 秒ごとに、約 9500~10000eV のエネルギー範囲を測定した。得られたデータのうち 9640~9700eV の範囲について、ソフトウェア Athena を用いて解析した。

### 結果および考察：

図 1 に S-IR の時分割 X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを示す。反応初期に現れている Zn-O 結合を示す 2 つのピークは徐々に小さくなった。それに伴って、新たに、Zn-S 結合に由来するピークが低エネルギー側に現れた。これは、加硫反応によって酸化亜鉛がステアリン酸と反応し、その後、CBS と硫黄との反応により架橋が進行して硫化亜鉛が生成するという既報の反応機構[1]を支持する結果となった。

配合物の熱プレス後のフィルム試料との比較では、室温下のフィルム試料には、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 S-IR フィルム試料のモルフォロジーから推定した反応機構と比較検討した。その結果、二相不均一構造形成[2]と矛盾しないことが判った。

### 今後の課題：

S-IR の加硫反応で生成する反応中間体を明らかにして、加硫反応機構の本質解明に挑戦する。また、通常のゴム配合に比べて加硫促進剤 CBS の量が多い有効加硫配合系や準有効加硫配合系の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の特徴を加硫反応の観点から解明する。

### 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), 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).

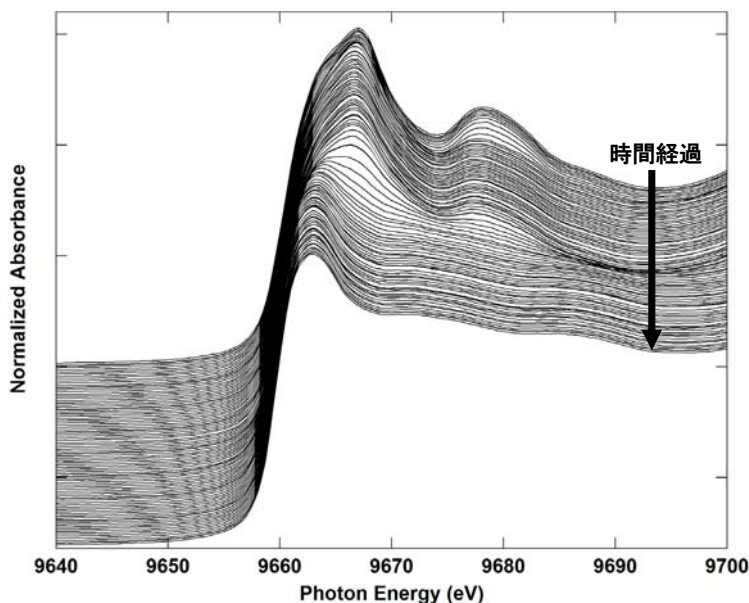


図 1. S-IR の時分割 Zn K 殻 XANES スペクトル。

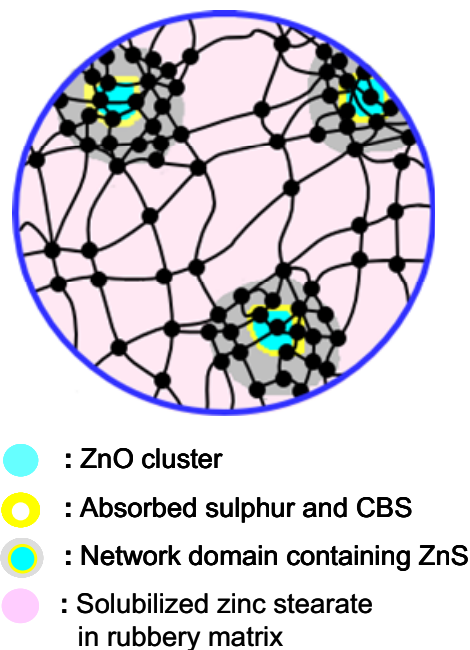


図 2. 小角中性子散乱研究で提案した S-IR フィルムのモルフォロジーの模式図。