

ワユール天然ゴムの加硫に関する研究 Study on Vulcanization of Guayule Natural Rubber

池田 裕子^a, Junkong Preeyanuch^a, 榊 優太^a, 北田 由梨^a, 宮地 皓佑^a, 小森 寛之^b
Yuko Ikeda^a, Preeyanuch Junkong^a, Yuta Sakaki^a, Yuri Kitada^a, Kosuke Miyaji^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.

世界で最もヘベア天然ゴムの代替ゴムとして注目されているワユール天然ゴムの高性能化への指針を示すために、複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体の形成に金属イオン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、加硫の反応中間体の生成に金属イオンが影響を及ぼしていることが判った。

キーワード： 加硫, ワユール天然ゴム, XAFS 測定

背景と研究目的：

免震ゴムや航空機用タイヤ等の製品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なくてはならない材料である。多くのゴム材料は、硫黄架橋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ことから、加硫反応は極めて重要な製造プロセスである。このゴムの硫黄架橋(加硫)反応は、既に約 175 年の歴史を有し、これまで様々な改良が行われ、ゴム製品製造技術は目覚ましい発展を遂げてきた[1]。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おらず、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、その反応機構の解明が急がれている。

一方、現在、使用されている天然ゴムの 98%以上はアジアで採培されているヘベア樹から採取しており、しかも栽培ヘベア樹のほぼ全てはウイッカムがアマゾンのタパジヨス河左岸で採取したものの子孫であるため遺伝子の多様性の点で問題があり絶滅しやすい状況にある。そして、ヘベア天然ゴムの樹には、南アメリカ枯葉病に対する病理学的に有効な対策が未だ確立されていない。このような状況下、近年頻発している地球規模の温室効果による異常気象の発生等により、東南アジアで栽培されるヘベア天然ゴムの生産量が不足し、世界的な社会問題になることが懸念されつつある[2,3]。

現在、天然ゴム産出量の維持は人類にとって極めて重要な課題となっており、自動車関連産業を中心に、その解決への試みが勢いを増してきた。その一つの解決案として、ヘベア代替天然ゴムの実用化が積極的に行われるようになってきた[3]。しかし、天然ゴム中には多種類の非ゴム成分が含まれており、未だに、その成分の全貌は解明されていない。従って、高性能天然ゴム材料製造には、化学的な観点からの硫黄架橋反応を検討する必要がある。

そこで本研究では、ヘベア天然ゴムの代替天然ゴムとして最も有力視されているワユール天然ゴムの有効利用を図るために、亜鉛 K 殻吸収端 X 線吸収微細構造 (Zn K-edge XAFS) 測定を行って、金属イオンが、我々が世界で初めて見出した硫黄架橋における新規反応中間体である“複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体[4]”の生成にどのように影響するかについて、モデル試料を用いて検討したので報告する。

実験：

ワユール天然ゴムのモデルゴムとして、化学合成で得られるイソプレンゴムを本研究では使用した。室温下、二本ロールを用いて酸化亜鉛 (ZnO)、ステアリン酸 (StH) を混練して配合物を得て、さらに、金属イオン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、イソプレンゴムに酸化亜鉛とステアリン酸を添加した系を参

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。各試料コードは金属イオン添加系を IR-M-ZnO-StH、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：

図 1 に Zn K-edge XAFS 測定で得られた IR-M-ZnO-StH と IR-ZnO-StH の吸収端近傍領域の XAFS スペクトルを示す。点線で示す IR-M-ZnO-StH 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、実線で示す IR-ZnO-StH スペクトルとそれぞれ異なっていることが判った。この結果は、我々が報告している加硫の反応中間体“複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体”の生成に金属イオンが影響を及ぼしていることを示唆した。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、ワユレ天然ゴムを有用なゴム材料として加工するために重要となるであろう。

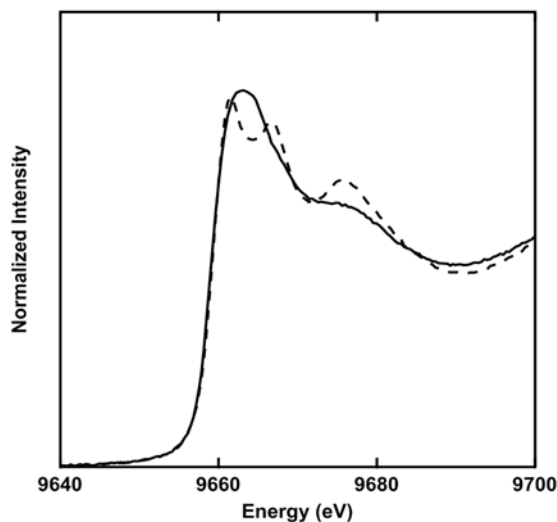


図 1 IR-M-ZnO-StH (点線) と IR-ZnO-StH (実線) の吸収端近傍領域の Zn K-edge XAFS スペクトルの比較。

今後の課題：

得られた XAFS 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、今回の実験結果から示された金属イオンの反応中間体生成に対する影響を明らかにする。また、他の非ゴム成分による影響や硫黄含有系における Zn K-edge XAFS 測定結果の検討を定量的に行う。そして、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、SPring-8 の BL-40XU ラインで行う伸長結晶化挙動分析結果と関連付ける。結果の総括を行い、ヘベア天然ゴムの代替ゴムとなりうるワユレ天然ゴムの高性能化につながる知見を提出する。

参考文献：

- [1] 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.
- [2] Ikeda, Y.; Tohsan, A.; Kohjiya, K.: Renewed Consideration on Natural Rubber Yielding Plants: A Sustainable Development Standpoint, in “Sustainable Development: Processes, Challenges and Prospects”, Nova Science Publishers, New York, Chapter 3, pp. 65-85, 2015.
- [3] Chem. & Eng. News (p.18, April 20, 2015).
- [4] Ikeda, Y.; Yasuda, Y.; Ohashi, T.; Yokohama, H.; Minoda, S.; Kobayashi, H.; Honma, T. *Macromolecules* **2015**, *48*, 462–475.