

加硫における硫黄結合様式の特性化

**Characterization on cross-linking segments
in sulfur cross-linked rubber**

池田 裕子, 安田 和敬, トーサン アチタヤ, ツリーテ IPP パッキーリー
Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Atitaya Tohsan, Treethip Phakkeeree

京都工芸繊維大学 工芸科学部 物質工学部門
Department of Chemistry and Materials Technology, Kyoto Institute of Technology

成型時間を変えて作製した加硫イソプレンゴムについて、硫黄 *K* 殻 X 線吸収端近傍構造 (S *K*-edge XANES) 測定を行い、試料中の硫黄結合様式と加熱時間の相関を検討した。その結果、活性化剤として酸化亜鉛を用いた系では加熱時間によらず吸収端ピーク位置はほぼ同じであり、硫黄結合様式はほとんど変化しなかった。しかし、長時間加熱すると恐らく熱劣化による硫黄結合切断により吸収端ピーク位置が高エネルギー側へ若干シフトすることが判った。

A vulcanization time was varied to investigate characteristics of cross-linking segments in sulfur cross-linked isoprene rubber by sulfur *K*-edge X-ray absorption near edge structure (S *K*-edge XANES) measurement. Even the curing time set longer, the peak positions of XANES spectra were almost same, which means that the sulfur cross-linking segments were similar in the samples cured using zinc oxide without stearic acid. However, the further increase of curing time over 40 min brought about the shift of the position to the high energy region.

Keywords: sulfur cross-linking, S *K*-edge XANES, isoprene rubber

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、我々は S-IR 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、網目不均一構造の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]。

そこで本研究では、世界のゴム工業のゴム製品製造に役立てることを目指して、硫黄 *K* 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定により加硫イソプレンゴム (S-IR) の加硫反応機構の解明に役立つ硫黄架橋形態の評価を行なった。

実験： S-IRは、以下の手順で作製した。二本ロールを用いてイソプレングムにステアリン酸や酸化亜鉛、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。その後、硫黄の*K*吸収端エネルギーでX線が透過するように厚さ調整を行い、熱プレスにより数十～数百 μm の厚さの薄膜状に成型し、測定に用いた。

硫黄 *K*-edge XANES測定は、立命館大学SRセンターのBL-10にて行った。分光結晶はInSb(111)を用い、測定モードは透過法、蛍光X線収量法であった。なお、エネルギー軸の較正は、 K_2SO_4 の粉末の測定により、Sulfateのピークを2481.7eVとして行った。

結果および考察： Fig.1 に酸化亜鉛を活性化剤として用いたS-IRの硫黄 *K*吸収端XANES測定結果を示した。下から順に加熱成型時間 20 分、30 分、40 分のスペクトルである。また、S-IR (20 分) のピークトップ位置に合わせて縦に点線を引き、ピークトップ位置を比較した。

まず、加熱成型時間が 20 分もしくは 30 分のスペクトルでは、吸収端のピークトップ位置は約 2472eV 付近にあり、ほぼ同じであった。これは、架橋によって生成した硫黄結合様式が 20 分から 30 分になっても加熱時間にかかわらず一定であったことを示す。通常、加硫促進剤を用いた硫黄架橋においては、モノスルフィド (-S-)、ジスルフィド (-S-S-)、ポリスルフィド (-S_x-)、環状スルフィド、ペンダントスルフィドなどの硫黄結合様式が形成されることが知られている。S-XANES の吸収端位置はそれら形成された結合様式の平均を示すと考えられる。しかし、どのような結合様式をどの程度含んでいるのかについてさらに定量的に検討するには、上記様々な結合様式のモデルのスペクトルが必要であり、これは今後の検討課題である。

一方、加熱時間が 40 分になると吸収端位置は若干高エネルギー側にシフトしていた。これは、架橋が終了したにもかかわらず加熱し続けたために熱劣化により S-S 結合または S-C 結合などが切断され、結合様式が変化したからだと考えられる。

今後、活性化剤や加硫促進剤の変量に伴うスペクトル変化および最適なモデル

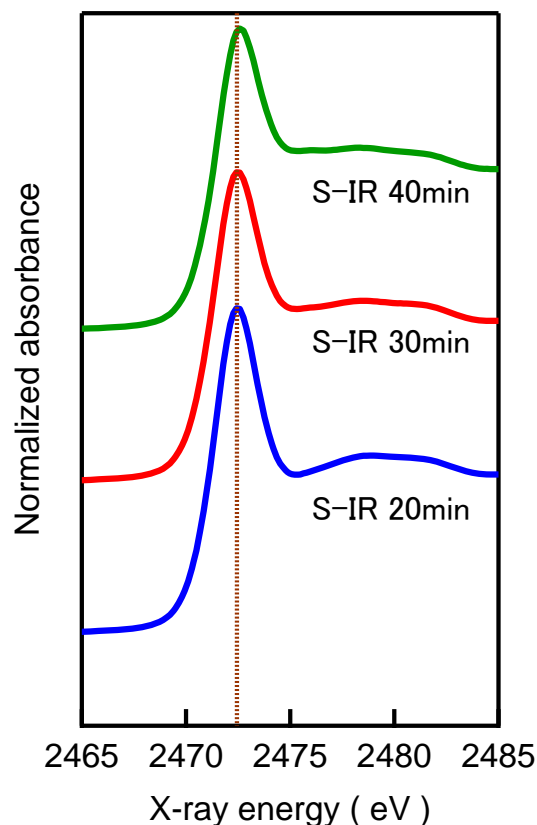


Fig.1 Sulfur *K*-edge XANES spectra of S-IR in various vulcanization time.

のスペクトルを検討することにより、加硫反応に伴うゴム中の硫黄結合様式の変化についてさらに検討を行う。

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

論文・学会等発表（予定）

池田裕子ら，日本ゴム協会エラストマー討論会 12月，2013年（予定）。