

RS1402

加硫反応におけるスルフィド結合様形態変化の解析 Analysis of variation of sulfidic linkages during vulcanization

池田裕子^a, 岸 亮太^a, 宇佐美亮太^a, Tohsan Atitaya^b
Yuko Ikeda^a, Ryota Kishi^a, Ryota Usami^a, Tohsan Atitaya^b

^a 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科, ^b 京都工芸繊維大学 VL
^a Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology
^b Venture Laboratory, Kyoto Institute of Technology

イソプレンゴムに酸化亜鉛, ステアリン酸, *N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド, 硫黄を混練りし, 熱プレス時間を変量して作製した硫黄架橋イソプレンゴムを溶媒抽出に供して未反応の硫黄と加硫促進剤を除去し, 室温下, 立命館大学 SR センターのシンクロトロン放射光硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (S K-edge XANES) 測定を行った. 硫黄 K 殻の吸収端ピークが 2472eV 付近で確認でき, 熱プレス時間が長くなるに伴いそのピークトップのエネルギーは高エネルギー側へシフトする傾向にあることが判った. これは硫黄の連鎖数が熱プレス時間の増加に伴い減少していることを示唆した. 溶媒抽出と S K-edge XANES 測定を組み合わせることにより, 熱プレス時間による硫黄架橋ゴム中のスルフィド結合様式の変化を同定することができた. 現在, 定量分析を検討し, 物性との相関を探究している.

Sulfur K-edge X-ray absorption near-edge structure (S K-edge XANES) measurement was conducted at room temperature in the SR center of Ritumeikan University to evaluate a kind of the sulfidic linkage in solvent-extracted sulfur cross-linked isoprene rubbers. The vulcanizates were prepared by heat-pressing of the rubber compounds containing zinc oxide, stearic acid, *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfonamide and sulfur. The sulfidic linkage varied to become shorter during curing. It was estimated that chain scission process might be occurred. The S K-edge XANES measurement will be of use for evaluating a characteristic of the sulfidic linkages in the sulfur cross-linked rubber by combining the solvent extractions technique. Quantitative analyses on the fraction of poly-, di- and mono-sulfidic linkages are now challenging in order to study a relationship between the structure and mechanical properties of the vulcanizates.

Keywords: Sulfidic Linkage / Sulfur K-edge XANES / Isoprene Rubber / Solvent Extraction

背景と研究目的:

ゴム材料の多くは生ゴムを「架橋」することにより製造されている。「硫黄架橋 (加硫)」は 1839 年に Goodyear によって発見されて以来, 今なお最も汎用で重要な架橋方法である^{1)~6)}. 加硫は硫黄を架橋剤として用いる反応であり, 硫黄とともに加硫促進剤や加硫促進助剤等と組み合わせてゴムの三次元網目が形成される. その架橋構造は単一ではなく, モノスルフィド結合, ジスルフィド結合, ポリスルフィド結合, C-C 結合等から成ると報告されている^{7)~9)}. これら架橋セグメントにおける硫黄連鎖数が耐熱性や機械物性等の材料物性に大きく寄与するため, 加硫ゴムの硫黄連鎖数の特徴や各スルフィド結合それぞれの割合を調べることは高性能ゴム材料の設計に極めて重要となる.

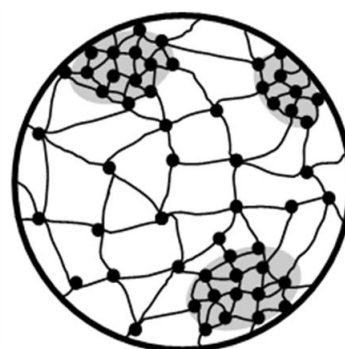


Fig.1 Speculated morphology of IR vulcanizate.

加硫ゴム中の硫黄連鎖数を調べる手法として、加硫ゴムを溶媒抽出後に水素化リチウムアルミニウムで処理する化学分析がある¹⁰⁾。しかし、この手法はモノスルフィド結合とポリスルフィド結合の分離は可能だがジスルフィド結合を分離できない。また、各種チオールとアミンを用いてジスルフィド結合とポリスルフィド結合を選択的に開裂することにより硫黄連鎖数を調べることも可能である¹¹⁾が、チオール類の刺激臭や試薬の安全性に問題が残る。そのほか近年では、硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (S K-edge XANES) 測定が用いられるようになってきた。S K-edge XANES 測定は、非破壊測定が可能であり、試料に含まれる硫黄原子近傍の原子数、種類などの局所構造に関する情報が得られる。ただし、硫黄原子の K 殻吸収端のエネルギーは軟 X 線領域にあり、シンクロトロン放射光に代表される高強度 X 線発生源を用いて高真空中で測定することが必要となる。

これまで、様々なゴム試料に対して S K-edge XANES 測定による硫黄原子の分析が行われてきた¹³⁻²⁰⁾。すなわち、硫黄の K 殻 X 線吸収端スペクトルの吸収端ピーク位置が硫黄の連鎖数により変化する¹²⁾ことを利用して、そのエネルギー位置とピーク形状等から試料中の硫黄連鎖数とその割合が評価されてきた。しかし、これらの研究では未反応の硫黄や硫黄系加硫促進剤の S K-edge XANES 結果への影響については議論されておらず、加硫ゴムの特性化の点で問題がある。特に、架橋におけるスルフィド結合様式がゴム材料物性に大きく影響することから、この点を検討することは重要となる。

そこで本研究では、合成イソプレンゴム (IR) の硫黄架橋体について、溶媒抽出により未反応の硫黄および促進剤を除去した後に S K-edge XANES 測定を行い、スルフィドセグメントの硫黄連鎖について検討した。特に、Fig.1 に示す我々の研究室で明らかにした硫黄架橋 IR の網目不均一構造²¹⁾の各相に対応するモデル試料を作製して、溶媒抽出した IR 加硫物の硫黄結合様式について検討したので報告する。

実験：

IR は JSR(株)製 IR2200 を用いた。活性化剤は酸化亜鉛とステアリン酸、ステアリン酸亜鉛を用いた。加硫促進剤は *N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド (CBS)、加硫剤は硫黄(S₈)を使用した。二本ロ

ールを用いて IR と各試薬を種々の割合で混練りし、3 種類のゴムコンパウンドを得た。

IR-ZnO-CBS-S₈ は網目ドメイン相に、IR-ZnSt₂-CBS-S₈ はメッシュ相構造に対応する試料で、IR-ZnO-StH-CBS-S₈ は前述の二相構造を含むと考えられる試料である。

まず、各ゴムコンパウンドを加硫度試験に供し、得られた加硫曲線から異なる加硫時間を選択後、140°C 熱プレスを行って架橋フィルム試料を作製した。

未反応加硫試薬によるスペクトルへの影響を減らすため、得られたフィルム試料に対して溶媒抽出を行った。クロロホルム/アセトン=7:3 (vol%) 混合溶媒中とテトラヒドロフラン中で室温下、24 時間浸漬した後同溶媒による洗浄操作をそれぞれ 2 回繰り返し行った²⁰⁾。

フィルム試料は乾燥後、S K-edge XANES 測定に供した。測定は立命館大学 SR センターの BL-10 で行った。室温減圧下、透過法で検出器はフォトダイオードを用いた。得られた S K-edge XANES スペクトルはソフトウェア Athena を用いて解析した。

モノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合の標準試料は、それぞれオクタデシルスルフィド(ODS)、ジベンジルジスルフィド(DBS)、硫黄を IR に所定量混合して作製した。

結果と考察：

全試料に関して、硫黄 K 殻吸収端ピークが 2472eV 付近で確認でき、熱プレス時間が長くなるに伴いそのピークトップのエネルギーは高エネルギー側へシフトする傾向にあることが判った。例えば、Fig. 2(a) に、IR-ZnO-StH-CBS-S₈ の S K-edge XANES スペクトルを示す。硫黄 K 殻の吸収端ピークトップのエネルギーは、硫黄の連鎖数によりシフトすることが知られており¹²⁾、これは硫黄の連鎖数が熱プレス時間の増加に伴い減少していることを意味する。さらに、吸収端ピークトップのエネルギーのシフト変化を議論するため、Fig.2(b)に S K-edge XANES スペクトルのピークトップのエネルギーと熱プレス時間の関係を示す。また、加硫度試験結果も合わせて示す。破線は DBS の硫黄 K 殻の吸収端ピークトップエネルギー(2472.42eV)を示す。S₈ と ODS のピークトップエネルギーは、それぞれ 2472.24eV、2473.02eV であった。トルク上昇中に対応する熱プレス時間 18 分から 22 分の試料間では、熱プレス時間が

長くなるに伴って吸収端ピークトップのエネルギーは低エネルギー側へシフトしていることが判った。

架橋形成初期における硫黄結合様式は、ジスルフィド結合を示す 2472.42eV よりも高エネルギー、つまりモノスルフィド結合との混合である可能性が示唆された。しかし、熱プレス時間 22 分から 40 分の試料間では、吸収端ピークトップのエネルギーが高エネルギー側へシフトする傾向にあることが判った。これは、加熱により形成される架橋点の硫黄結合様式が、ポリスルフィド結合とジスルフィド結合の混合から、ジスルフィド結合とモノスルフィド結合の混合に変化したことに起因すると考えられる。

なお、3 試料の熱プレス時間 30 分におけるスルフィド結合様式について比較した結果、メッシュ相を担う IR-ZnSt₂-CBS-S₈ とドメイン相を担う IR-ZnO-CBS-S₈ はともにポリスルフィド結合の解裂によりジスルフィド結合が形成される傾向にあった。

本研究により、溶媒抽出したイソプレンゴム加硫物を S K-edge XANES 測定に供した結果、熱プレス時間の変化に伴う硫黄架橋体のスルフィド結合に関する有用な知見を得ることができた。現在、定量分析を検討し、物性との相関を探究している。

謝辞

本研究の一部は、江野科学振興財団の支援を受けました。

参考文献

- 1) A. Y. Coran, "The Science and Technology of Rubber (2nd ed.)", Mark, J. E., Erman, B., F., Eirich, R. Ed., Academic. Press, San Diego, p.339 (1994).
- 2) A. V. Chapman and M. Porter, "Natural Rubber Science and Technology" (Ed: Roberts, A. D. Ed., Oxford University. Press, Oxford, p.511 (1988).
- 3) M. M. Coleman, J. R. Shelton and J. L. Koenig, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **13**, 154 (1974).
- 4) Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 325 (1991).
- 5) G. Wolfman, H. Hasenhidl, F. Burhard and S. Wolf, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **44**, 119 (1991).
- 6) M. R. Krejsa and J. L. Koeng, *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 734 (1981).
- 7) E. Morita, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 393 (1980).
- 8) P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, V. Venkatasubramanian and K. A. Walker, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 592

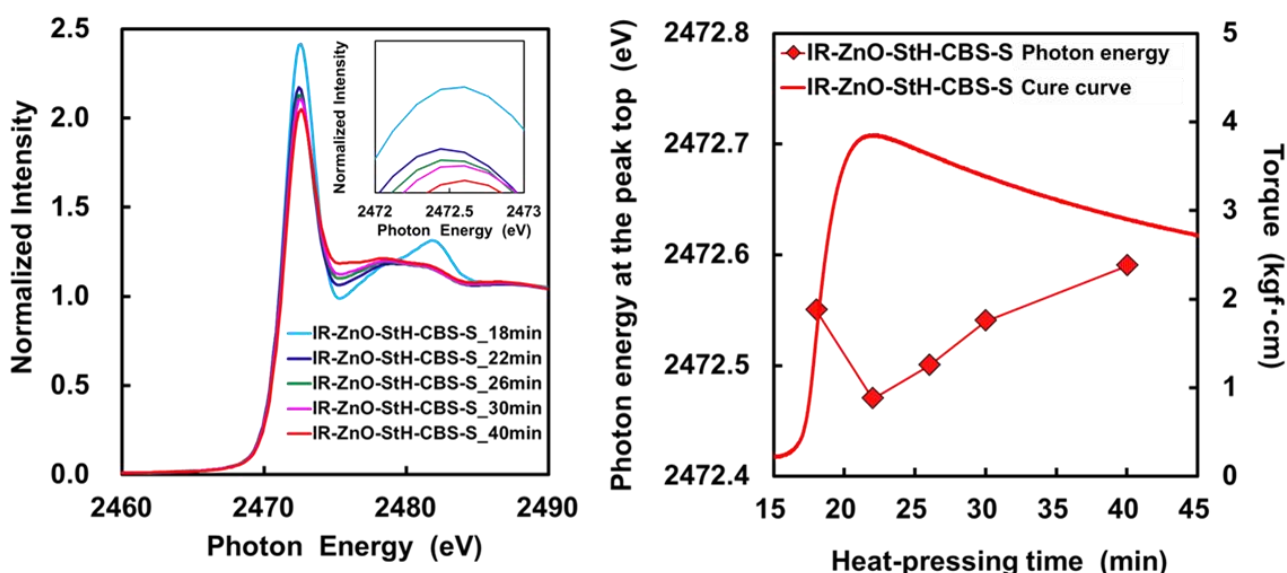


Fig.2 (a) Sulfur K-edge XANES spectra of IR-ZnO-StH-CBS-S₈ samples. (b) relationship between the cure curve and the changes of energy at peak tops in the variable heat-pressing time.

- (2003).
- 9) G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordemeer and B. V. Baarle, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 512 (2004).
 - 10) L. S Merton and S. N. Lester, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 941 (1959).
 - 11) D. S. Campbell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1201 (1969).
 - 12) R. Chauvistré, J. Hormes, E. Hartmann, N. Etzenbach, R. Hosch and J. Hahn, *Chemical Physics*, **223**, 293 (1997).
 - 13) Chauvistré, R.; Hormes, J.; Brück, D.; Sommer, K.; Engels, H. W.: *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **45**, 808 (1992)
 - 14) R. Chauvistre, J. Hormes and K. Sommer, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **47**, 481, (1994).
 - 15) H. Modrow, J. Hormes, F. Visel and R. Zimmer, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 281 (2001).
 - 16) B. Brendebach and H. Modrow, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **55**, 157 (2002).
 - 17) W. Pattanasiriwisawa, J. Siritapetawee, O. Patarapaiboolchai and W. Klysubun, *J. Synchrotron Radiat.*, **15**, 510 (2008).
 - 18) W. Taweepreda, R. Nu-Mard, W. Pattanasiriwisawa and P. Songsiriritthigul, *Journal of Physics: Conference Series*, **190**, No pp. given (2009).
 - 19) A. Tohsan, P. Phinyocheep, S. Kittipoom, W. Pattanasiriwisawa and Y. Ikeda, *Polym. Adv. Technol.*, **23**, 1335 (2012).
 - 20) 安田和敬, トーサン アチタヤ, リムピラット ワンウィッサ, 池田裕子, 溶媒抽出した硫黄架橋イソプレングムのスルフィド構造解析, *高分子論文集*, **72**(1), 16-21(2015).
 - 21) Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42**, 2741-2748 (2009).
- *3 宇佐美亮太, Tohsan Atitaya, 池田裕子, 安田和敬, イソプレングム加硫物の硫黄K殻 XANES分析, 第28回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 発表番号 12P059, 2015年1月12日, 草津市.
- *4 Yuko Ikeda, Yoritaka Yasuda, Ryouta Kishi, Ryouta Usami, Atitaya Tohsan, Analysis of variation of sulfidic linkages during vulcanization, to be submitted to International Journal.

論文・学会等発表と発表予定

- *1 宇佐美亮太, Tohsan Atitaya, 池田裕子, 安田和敬, 加硫における硫黄結合様式の特異化, 日本ゴム協会第26回エラストマー討論会, 発表番号 B-1, P-4, 2014年12月4日, 豊田市(口頭・ポスター発表).
- *2 池田裕子, ゴムの架橋の一考察, 日本ゴム協会第26回エラストマー討論会, 発表番号 A-16, 2014年12月5日, 豊田市(依頼講演).