

S16030

ゴムのスルフィド結合様式の制御技術の構築

Construction of Control Method for Kinds of Sulfidic Linkages
in Sulfur Cross-Linked Rubbers池田裕子^a, 榊 優太^b, 宮地皓佑^b, 佐藤智之^b
Yuko Ikeda^a, Yuta Sakaki^b, Kosuke Miyaji^b, Tomoyuki Sato^b^a 京都工芸繊維大学, ^b 京都工芸繊維大学大学院^a Kyoto Institute of Technology, ^b Graduate School, Kyoto Institute of Technology

e-mail: yuko@kit.ac.jp

イソプレンゴムに加硫試薬を混合した *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系加硫ゴムを基に架橋シートを作製し、溶媒抽出を行った後、硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を透過法により行い、加硫試薬を変量させたときのスルフィド結合様式変化を追跡した。その結果、亜鉛/ステアレート新規反応中間体により硫黄分子による架橋反応のスルフィド結合様式を制御できる可能性を見出した。

Sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) measurement was carried out using the transmittance method at room temperature for sulfur cross-linked isoprene rubbers, which were subjected to the solvent-extraction by using tetrahydrofuran in order to avoid the effect of raw reagents for the XANES measurement. It was detected that dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex may control a generation of monosulfidic and disulfidic type linkages in the vulcanization.

Keywords: Isoprene rubber, Vulcanization, Sulfidic linkage**背景と研究目的**

ゴム材料の多くは、生ゴムを硫黄架橋させることにより有用なゴム弾性が付与され、高性能材料となる。しかし、その硫黄架橋の反応メカニズムは未だ十分に明らかになっていない。近年我々は、「加硫試薬が単に三次元網目構造付与に関与しているだけでなく、加硫で形成される二相網目不均一構造 (Fig.1) のモルフォロジーを制御している」という重要な知見を世界で初めて報告した[1]。特に、網目不均一構造におけるメッシュサイズが、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が影響すること、硫黄と加硫促進剤の量を量比一定で変えると二相不均一網目形成における加硫反応が変化してメッシュサイズは変ること、また、その変化は ZnO とステアリン酸との反応性やゴムへのステアリン酸亜鉛の溶解性に起因していること発表した。これらの考察を裏付けるために研究を進め、加硫温度において Fig. 2 に示す亜鉛/ステアレート複核錯体構造からなる新規反応中間体の生成を発表した[2]。

本研究では、イソプレンゴムの硫黄架橋反応の解明にあたり、ゴム試薬の配合量を変化させることにより加硫反応の制御技術の確立を探究したので報告する。

実験

イソプレンゴムは、JSR (株) 製 IR2200 を用いた。ゴム

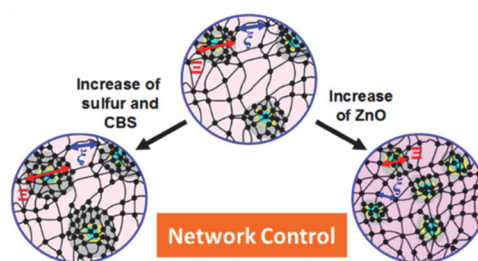
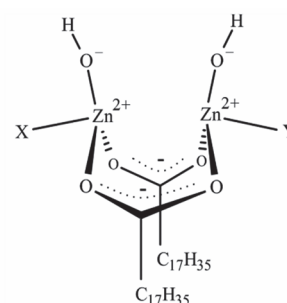


Fig. 1 Inhomogeneity of network in vulcanizates [1].



X and Y = H₂O and/or a rubber segment

Fig. 2 Most possible structure of the dinuclear type bridging bidentate zinc/stearate complex [2].

に対してステアリン酸亜鉛、*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、硫黄を二本ロールにより素練り後、混練りを行った。試薬濃度を変量した試料を用いた。それぞれの試料コードをSample 1とSample 2とする。得られたゴム配合物は加硫度試験に供した。トルク最大値をとる加硫時間を算出し熱プレスを行い、架橋フィルム試料を作製した。そして、未反応加硫試薬のスペクトルへの影響を減らすため、フィルム試料に対してテトラヒドロフランを用いて溶媒抽出を行った。その後乾燥させることで抽出フィルム試料を得て、S-XANES 測定に供した。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モデル試料のXANESスペクトル等を用いた線形結合フィッティングによる定量分析も試みた。測定は立命館大学SR センターBL-10 軟X線XAFSビームラインにて室温、減圧下、透過法で行った。分光結晶はGe (111) を使用した。エネルギー軸の校正にはK₂SO₄ 粉末を使用した。測定により得られたS-XANES スペクトルはソフトウェアAthena を用いて解析した。

結果、および、考察

Sample 1 と Sample 2 の抽出フィルムの S-XANES 測定によって得られたスペクトルを Fig. 3a と 3b に示す。Fig. 3b は、Fig. 3a の拡大図である。トルク最大値における加硫時間において、加硫試薬を増量させることにより吸収端のピーク位置が高エネルギーにシフトすることが判った。僅かな吸収端のピークトップのエネルギー値の変化であったが、モノ、ジ、ポリスルフィド結合の割合を求めた結果、イソプレングム中における新規亜鉛/ステアレート複核錯体の濃度が高い Sample 2 において、モノスルフィド結合やジスルフィド結合様式の硫黄連鎖数が短いスルフィド結合をもたらす知見が得られ、加硫反応の制御に関する亜鉛複核錯体の役割を推定することができた。つまり、反応中間体の亜鉛/ステアレート複核錯体により硫黄分子による架橋反応のスルフィド結合様式を制御できる可能性を見出した。得られた知見は、ゴム工業の革新技術につながり、エコタイヤや高性能免震ゴムなどの安全・安心な低炭素社会構築に役立つゴム製品製造技術に貢献するであろう。今後、さらに他の加硫試薬や補強充填剤によるスルフィド結合形成の影響についても探究する。

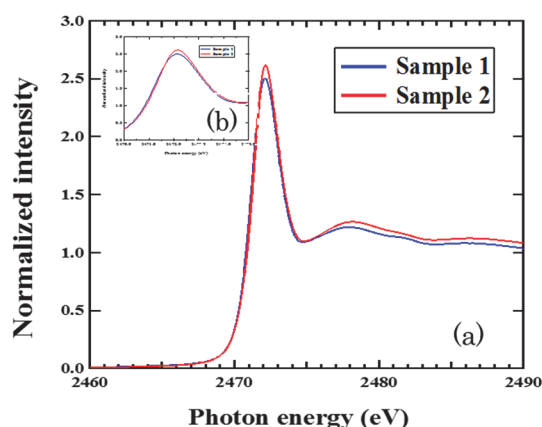


Fig. 3 S-XANES spectra of solvent extracted sulfur cross-linked isoprene rubber films. (b) is an expanded spectra of (a).

参考文献

- [1] 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).
- [2] Y. Ikeda Y. Yasuda, T. Ohashi, H. Yokohama, S. Minoda, H. Kobayashi, *Macromolecules*, **48** (3), 462–475 (2015).

謝辞

本研究は、JST 平成 27 年度先端的低炭素化技術開発 (ALCA) 特別重点技術領域「ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出」の支援を得て行った。

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、日本ゴム協会 2017 年年次大会研究発表会(2017 年 5 月 18 日、名古屋市)での若手発表、および、タイ高分子学会主催 International Polymer Conference of Thailand PCT-7 のゴム科学に関するセッションにて基調講演(2017 年 6 月 1 日、バンコク、タイ王国)、第 66 回高分子討論会での依頼発表・一般発表 (2017 年 9 月松山市) 等を行って発表する予定である。
- ・さらに本研究成果は、特許出願や論文成果として発表を行う予定である。それらにより世界のゴム工業の役立つ知見と成す。