

# 天然ゴムの加硫に関する基礎研究 —超高性能材料創生への鍵—

京都工芸繊維大学 分子化学系 池田裕子

## 1. はじめに

天然ゴムや合成ゴムがゴム材料として社会に役立っている最大の要因は、ゴム分子が三次元網目構造を形成しているからである。歴史的には、加硫（硫黄架橋）が発見されて初めてゴムは有用なゴム材料となり、現在でも多くのゴム材料が硫黄による架橋反応によって製造されている。従って、ゴムの化学において最も重要な架橋反応は、加硫である。しかし、今なお加硫の反応機構は十分には解明されておらず、21世紀の低炭素社会構築に役立つゴム材料作製には、加硫の深化が重要となっている。一方天然ゴムは、現在、様々なゴム製品に使われており、特に、タイヤにおいては大型トラック用タイヤや飛行機用タイヤなどの素材として安全走行・飛行のため必要不可欠なものとなっている。そして地震対策用の免震システムの要としても天然ゴムは欠かせない物質である。外科手術用ゴム手袋などの医療材料においても、ピンホールのない数十 $\mu\text{m}$ の厚さの柔らかくて伸びの大きいゴム弾性に富む筒状製品を作るには、天然ゴムラテックスが必要である。これらは、化学合成された合成ゴムでは代替不可能な用途である<sup>1-4)</sup>。従って、天然ゴムの加硫の反応機構を明らかにして、次世代の超高性能天然ゴム材料創生の鍵を得ることは重要である。

本研究では、天然ゴムの加硫の特徴を天然ゴムに含有されている非ゴム成分のうち、脂肪酸に着目して実験を行ったので報告する。なお、それに先立ち、合成天然ゴム（イソプレンゴム）をモデル試料として用いた研究結果<sup>5-7)</sup>、特に、昔から加硫促進剤として用いられてきた酸化亜鉛とステアリン酸から生成する新規反応中間体について、本研究の背景を成す重要な局面を含むことから次項に概説する。

## 2. 研究の背景

加硫は既に約175年の歴史を持ち、今なお、我々の生活に必要な多くのゴム製品製造の要の技術である。1839年に、グッドイヤーによって加硫は発明された<sup>8)</sup>。その後、硫黄に加えてマグネシウムなど多くの金属化合物が街の発明家たちによって試みられ、結果的に残ったのは酸化亜鉛（ZnO）であった。しかし、その役割は単なる充填剤と見なされていた可能性がある。1906年、オーエンスレーガーにより無機化合物を大きく越えるアニリンの加硫反応促進作用が見いだされ、さらに翌年、アニリンの揮発性を避けてジフェニルチオ尿素が開発され<sup>9)</sup>タイヤ工業界からも注目を集めた。フォードT型車の発売が1908年であったことから、自動車産業の到来と一致して加硫促進剤は開発された<sup>3,4)</sup>。オーエンスレーガーのブレイクスルーは硫黄・有機加硫促進剤系による加硫の急速な発展をもたらした。その後、加硫の研究は生産性向上の観点から新規有機加硫促進剤の開発に集中した<sup>10,11)</sup>。1970年代にはベンゾチアゾールスルフェンアミド（CBS）系加硫促進剤を代表例とする硫黄・有機加硫促進剤・ZnO・ステアリン酸系によるゴムの加硫技術が確立し、スルフェンアミド系が特にタイヤ用の主流となって現在に至っている。しかし、これらの有機加硫促進剤の展開の多くは、試行錯誤による膨大な数のトライアルによる経験がもたらした結果であり<sup>12,13)</sup>、ゴムの加硫技術は1970

年代には成熟したが、以後 30 年を越えてその状態に留まったままである<sup>7)</sup>。その主要因は、加硫の反応機構が十分に解明されていなかったことであると考えられる。

ZnO とステアリン酸は、ゴムの加硫に必須の試薬であるにもかかわらず長く促進「助剤」と位置づけられてきた。それらの役割も十分には解明されてこなかったが、硫黄・スルフェンアミド系促進剤加硫では、一般に次のように

考えられている。「まず、 $Zn^{2+}$  と  $2C_{17}H_{35}COO^-$  より成る錯体が形成されてゴムマトリックスに溶解し、 $Zn^{2+}$  の配位子座に硫黄と反応した有機促進剤からのアニオンフラグメントが配位し、反応性中間体が形成されて加硫反応 (C-S 結合生成) が進行する。そして最終的に亜鉛は脱離して ZnS となる<sup>12,13)</sup>」とするものである。ZnS が検出されていたので化学的知見と対応するこの説明が広く受け入れられてきた。しかし、この機構における反応性中間体の構造の解明は極めて困難であり、「高分子量のゴムマトリックスが反応媒体 (溶媒) であるから、不安定中間体の構造決定は不可能ではないか?!」がゴム研究者の一般的な考えであった。

しかし、近年になってシンクロトロン放射光による時分割 X 線その場測定や小角中性子散乱 (SANS) 測定をゴムの研究に導入する<sup>14-18)</sup>中で開けてきた。特に、参考論文 15 において加硫試薬の変量実験により加硫反応における不均一網目構造形成における ZnO の重要性が明らかにされたことがスタートラインとなった。すなわち、SANS による研究から、図 1 に示すような網目不均一構造が形成されていること、硫黄と加硫促進剤との量比を同じにしてそれらの量を増やして網目鎖密度を大きくしても、ZnO とステアリン酸の量が同じであるならば、形成される架橋マトリックスのメッシュサイズ ( $\xi$ ) は同じであり、架橋点が多く存在する網目ドメイン ( $\Xi$ ) の大きくなることなどが明らかにされた。

さらに興味深いことに、これらの結果は加硫試薬が三次元化反応を担っているだけでなく、ZnO が加硫で形成される網目不均一構造を制御しているというゴムの科学において新しい概念が示唆された。この構造形成については、シンクロトロン放射光を利用した *in situ* 時分割亜鉛 K 殻 X 線吸収端構造 (XAFS) 測定によりメッシュ網目形成と網目ドメイン形成の 2 つの反応が平行に生じていることも図 2 に示すように明らかになっている<sup>18)</sup>。これらの結果は、ゴム科学者や技術者が

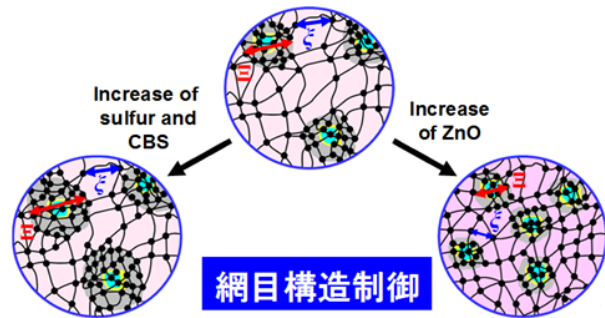
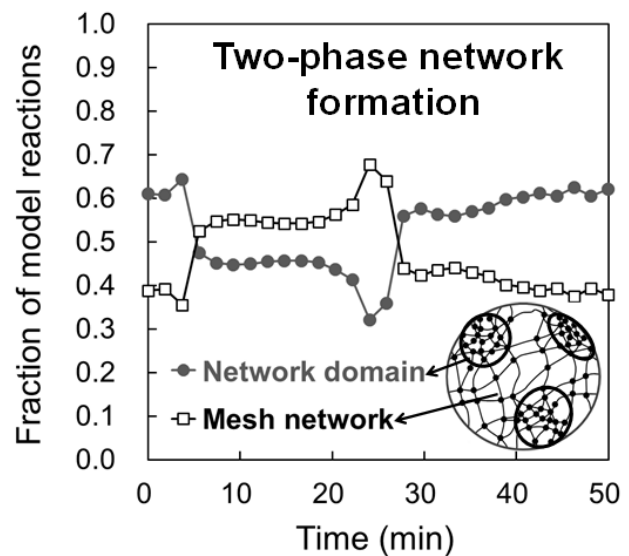


図1 ZnO/ステアリン酸/CBS系加硫における網目不均一制御の概念図<sup>15)</sup>。



予想もしなかったことであった。

さて、ゴム中、適当な条件下で ZnO はステアリン酸と反応し、亜鉛原子 1 個に対してステアレート基 2 個が結合しステアリン酸亜鉛  $Zn(OOCC_{17}H_{35})_2$  が生成する。これは化学の常識である。しかし、系の温度をゴムの加硫温度付近まで上昇させると、亜鉛とステアレート比が 1:1 の物質になることが *in situ* 時分割亜鉛 K 殻 XAFS 測定で示唆された<sup>5)</sup>。亜鉛の配位数は 4 であることも報告されている。さらに、ATR 法時分割フーリエ

変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 分析の *in situ* 測定によりゴム配合物の加熱下における赤外吸収スペクトル変化が追跡され、ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体が生成していることも示唆された。実際のこの中間体構造については、複核か、三核か、多核か、あるいはそれらの混合物かという点で実験データでの裏付けは取られていないが、亜鉛/カルボキシレートから成る有機金属構造体は加水分解しやすい傾向にあるという報告<sup>19)</sup>や生体内で亜鉛複核ブリッジ型二配座構造が酵素反応の一つの重要な役割を担っている<sup>20)</sup>という参考文献があり、「複核」の可能性が高いと考えられている。溶液中での均一系反応とは異なり、固形ゴムに固体の試薬を機械的に混合するゴムの加工プロセスでは加硫試薬の不均一性は常に問題であるにもかかわらず、ZnO とステアリン酸濃度が同じであれば生成するメッシュサイズが同じと言う SANS 測定の結果や、極めて早いゲル化の挙動からこの複核ブリッジ型二配座構造が最も妥当であると考えられた。図 3 に示す加硫系のトルク上昇から判るように、ゴム配合物が金型内に行き渡ったちょうど良い頃合いに一気に加硫反応が進み、タイヤなどのゴム製品ができるのは、ゴムの製

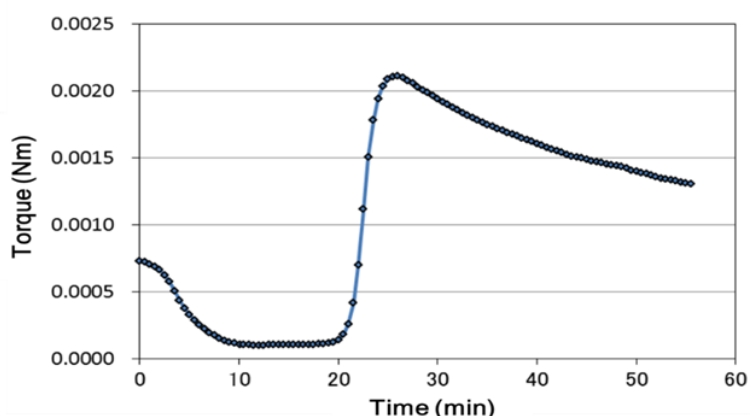


図3 イソプレンゴムにZnOを0.5重量部(phr)、ステアリン酸を2phr、CBSを1phr、硫黄を1.5phr配合した系の加硫曲線。35°Cから144°Cまで約10分間で昇温させた後、144°C一定での測定結果。文献(5)のSupporting informationより引用。

### Infrared spectra of COO<sup>-</sup> stretching bands

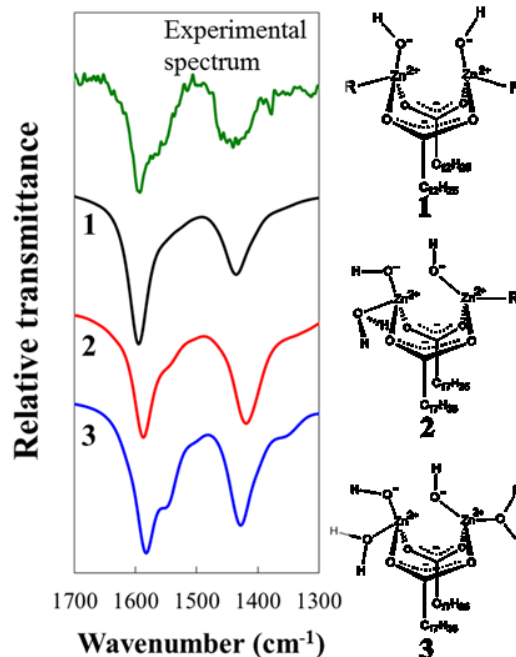


図4 イソプレンゴムにZnOを0.5phrとステアリン酸を2phr配合した系の144°CにおけるFT-IR結果と計算結果の比較。置換基によるカルボキシ基の吸収シフト変化に着目した。構造でRはゴム鎖を示す<sup>5)</sup>。

造業には好都合である。適当な待ち時間（スコーチタイム）の後に、極めて迅速に進行するこの三次元網目形成反応挙動が、酵素活性が触媒する生体反応と類似であるというユニークな結論が提出されている。

これらの結果は、さらに計算化の手法を用いて同定された。量子論に基づいた電子状態とエネルギー計算の対象は長い間比較的小さな分子に限られていたが、最近ではコンピュータのハードウェアとソフトウェアの目覚ましい進歩により、急激にその対象を拡大しつつある。そのような中で、Gaussian09<sup>21)</sup>を用いて、密度汎関数法により構造計算に基づく赤外吸収スペクトルの振動数計算の結果（理論値）と実測値との比較を行い、加硫反応における中間体の同定が行われた。図4に示すように、実験系のFT-IR測定を支持する理論計算から求めたスペクトルが得られた。つまり、理論スペクトルの実験データとの一致は、Zn<sup>2+</sup>がOHかH<sub>2</sub>Oかゴム鎖に結合した複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体の存在を理論的にも支持したものであった。

では、天然ゴムに含まれている非ゴム成分の一つである脂肪酸の場合、酸化亜鉛との反応で何が形成されるのか？ 本報告では、この点について述べる。

### 3. 実験

#### 3. 1 試料

天然ゴムのモデルゴムとしてイソプレングムに数種の脂肪酸を配合した。ゴム配合物は、イソプレングムに二本ロール機を用いて酸化亜鉛 (ZnO) およびステアリン酸 (StH)、あるいは、パルミチン酸 (PaH)、リノール酸 (LiH) をそれぞれ混練して作製した。硫黄とCBSを混練した系についても作製した。

#### 3. 2 フーリエ変換赤外分光測定

(株)島津製作所製フーリエ変換赤外分光光度計 IRPrestige-21 を使用してフーリエ変換赤外分光 (FT-IR) 測定を行った。ビームスプリッターはKBrを使用し、波数範囲 4000-400 cm<sup>-1</sup> でパワースペクトル測定を行った。測定温度は昇温した後、約 144 °C でホールドした。

#### 3. 3 動的粘弾性試験

(株)UBM社製動的粘弾性測定装置 MR-500 を使用し、平行プレートを用いて周波数 1 Hz で、せん断条件下で動的粘弾性試験 (DMA) を行った。測定温度は昇温した後、約 144 °C でホールドした。

#### 3. 4 示差走査熱量測定

(株)リガク製 高感度示差走査熱量計 DSC8230 を使用して示差走査熱量 (DSC) 測定を行った。窒素雰囲気下で、測定温度は昇温した後、144 °C でホールドした。

#### 3. 5 *in situ* 時分割亜鉛 K 殻 X 線吸収微細構造測定

亜鉛元素に関する K 吸収端の透過法 XAFS 測定は、加熱用セルに配合物を装てんし、SPring-8 の BL14B2 ラインにて 144 °C で時分割測定を行った。得られたデータは、ソフトウェア Athena を用いて解析した。

#### 4. 結果と考察

図5に、イソプレンゴムに ZnO と共にそれぞれ3種類の脂肪酸を混練した試料を 144 °C に加熱して測定した亜鉛 K 殻 XAFS 結果を示す。いずれのスペクトルもほとんど同じ形状を示した。加硫の初期で生成する反応中間体の Zn-XANES スペクトルはいずれも、ステアリン酸と酸化亜鉛から生成する物質の Zn-XANES スペクトル類似していたことから、天然ゴム中で起こる加硫の場合も、既報の反応中間体<sup>5)</sup>と類似の

構造の物質が生成していることが明らかとなった。このことは、同試料の FTIR スペクトルにおいて橋かけ構造の脂肪酸による C=O 特性吸収帯が共通して検出されたことから支持された。これらの亜鉛錯体のスペクトルは、イソプレンゴムに ZnO とステアリン酸と CBS と硫黄を混練した系の加硫反応前のスペクトルとよく一致し、加硫反応が進行すると、スペクトルが変化することも判った。この変化は、PaH および LiH の場合でも同様に見られた。DMA と DSC の結果も類似の傾向を示し、従って、天然ゴムの加硫反応機構は、イソプレンゴムと基本的には同じであることが示唆された。本結果は、天然ゴムの加硫の本質を解明する上で有用な知見となった。

今後、さらに DSC や DMA のデータと合わせて詳細に分析して論文発表を行う予定である。

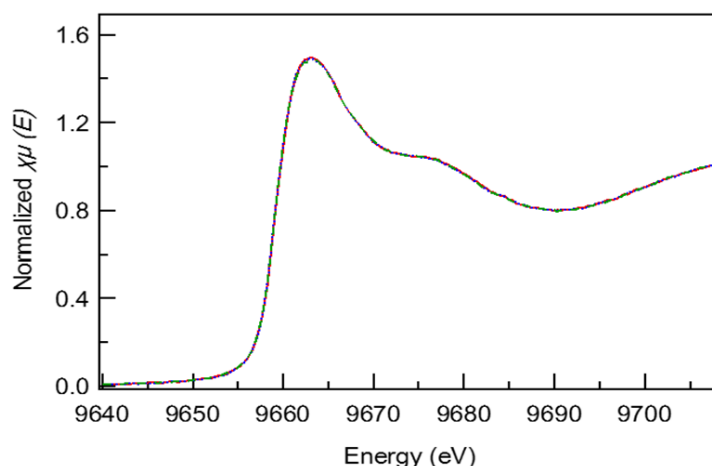


図5 酸化亜鉛とステアリン酸、パルミチン酸およびリノール酸を配合した試料の144 °C における Zn-XAFSスペクトル。

**謝辞** 本研究は、公益財団法人江野科学振興財団の研究助成により行われた。ここに感謝の意を示す。

#### 参考文献

- 1) 糊谷信三, ゴム材料科学序論, 日本バルカー工業(株), 1995.
- 2) 池田裕子, 化学と教育, **58**(9), 406 (2010)
- 3) こうじや信三, 「ゴムの歴史」, 京都大学学術出版会,(2013)
- 4) S. Kohjiya, *Natural Rubber: From the Odyssey of Hevea Tree to the Age of Transportation*, Smithers RAPRA, Shrewsbury (2015)
- 5) Y. Ikeda, Y. Yasuda, T. Ohashi, H. Yokohama, S. Minoda, H. Kobayashi, T. Honma, *Macromolecules*, **48**, 462 (2015)
- 6) アメリカ化学会広報誌「プレスパック」(PressPac), 2015年2月11日号記事

- 7) 池田裕子, 小林久芳, 糊谷信三, *化学*, **170**(6), 19 (2015)
- 8) C. Goodyear, *Gum-Elastic and Its Varieties, with a Detailed Account of Its Application and Uses and of the Discovery of Vulcanization*, Published for the author, New Haven (1855)
- 9) G. Oenslager, *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 232 (1933)
- 10) 渡辺 隆、大原正樹, *日本ゴム協会誌*, **56**, 678 (1983)
- 11) 日本ゴム協会編, 「*ゴム工業便覧*」第四版、日本ゴム協会(1994), 第I編、第7章
- 12) L. Bateman, ed., *The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances*, Maclaren & Sons, London (1963)
- 13) A. D. Roberts, ed., *Natural Rubber Science and Technology*, Oxford University Press, Oxford (1988)
- 14) T. Karino, Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Kohjiya, M. Shibayama, *Biomacromolecules*, **8**,693 (2007)
- 15) Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **42**, 2741 (2009)
- 16) T. Suzuki, N. Osaka, H. Endo, M. Shibayama, Y. Ikeda, H. Asai, N. Higashitani, Y. Kokubo, S. Kohjiya, *Macromolecules*, **43**, 1556 (2010)
- 17) Y. Ikeda, *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*, eds., S. Kohjiya and Y. Ikeda, Woodhead Publishing, Oxford, Ch.4 (2014)
- 18) Y. Yasuda, S. Minoda, T. Ohashi, H. Yokohama, Y. Ikeda, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 971 (2014)
- 19) J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15834 (2009)
- 20) G. Parkin, *Chem. Rev.*, **104**, 699 (2004)
- 21) *GaussView 5*, Gaussian Inc.