

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月1日現在

機関番号：14303

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：2365214

研究課題名（和文） 近未来の希少メタル対策：ゴムの加硫の亜鉛フリー化

研究課題名（英文） Study on vulcanization without zinc - Material science for future-

研究代表者

池田 裕子 (IKEDA YUKO)

京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授

研究者番号：10202904

研究成果の概要（和文）：近未来に亜鉛不足によるゴム工業の停滞やゴム製品不足による社会の混乱が懸念される中、硫黄による三次元網目形成反応で酸化亜鉛を用いない金属酸化物系の加硫反応を探究した。その結果、酸化亜鉛と同等の機能をもつ安全かつ豊富な金属酸化物は無いことが判った。今後、金属酸化物を用いないゴムの硫黄架橋技術を確立する必要がある。

研究成果の概要（英文）：A development on a vulcanization method without zinc oxide is necessary to construct our sustainable society in future. A few kinds of metal oxide were investigated as vulcanization catalysis in this study. Unfortunately, however, no metal oxide with safety and richness as resource on the Earth was found to be alternative for zinc oxide. The sulfur cross-linking reaction of rubber by other reagents except metal oxides must be developed as soon as possible.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：(1) ゴム (2) 加硫 (3) 活性化剤 (4) 酸化亜鉛

1. 研究開始当初の背景

「加硫」は、現在もゴム製品製造上の最重要プロセスである。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。現代の交通化社会に必須の大型タイヤや汎用タイヤをはじめ、地震対策用免震ゴムや多くのゴム製品製造に加硫反応は利用されている[1, 2]。

一般に、加硫反応には酸化亜鉛 (ZnO) が使用され、高性能ゴム製造に至っている。しかし、亜鉛鉱石の可採年数は22年程度とされている[3]ことから、現在の水準でゴム製造に亜鉛が消費されるとその不足事態は免れず、ゴム製品の不足は社会に大きな混乱を招くと懸念される。また、タイヤの磨耗による亜鉛微粒子の環境汚染がEUを中心に問題化されつつある。従って、本研究で「ゴムの加硫反応に有効な酸化亜鉛代替物質を探究」し、「亜鉛フリー加硫反応系を新規に開発」

することは、極めて緊急で重要な研究と位置づけられる。

これまでに、種々の金属酸化物のゴム加硫反応における活性化能の報告がある[4]が、カーボンブラックなどの充てん剤を加えた系での研究であり、未だに十分に基礎研究が行われていない。

2. 研究の目的

ゴム材料の硫黄を用いた三次元網目形成反応で、「亜鉛フリー」の新しい加硫反応構築に挑戦する。充てん剤が添加されていないゴムを用いて、近年、筆者らが見出した加硫による二相不均一網目構造形成機構[5]に基づいて酸化亜鉛代替物質の基礎研究を行う。

3. 研究の方法

(1) 酸化亜鉛代替物の可能性の調査

酸化亜鉛を代替する可能性のある金属酸化物 CaO、MgO、CuO、AgO、SnO、NiO、Fe₂O₃ の毒性と可採年数の調査を行った。

(2) 試料作製

ゴム及び試薬は、イソブレンゴム (IR, JSR 社製 IR2200)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化銅 (CuO)、酸化亜鉛 (ZnO)、ステアリン酸亜鉛 (ZnSt₂)、ステアリン酸マグネシウム (MgSt₂)、ステアリン酸銅 (CuSt₂)、ステアリン酸 (StH)、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)、硫黄 (S₈) を使用した。

ゴム配合物は、二本ロールを用いて混練法により上記試薬をそれぞれの割合で混合して作製した。試料コードの括弧の数字は試薬の量を重量部 (phr) で示す。ゴム架橋体は、各ゴム配合物を 140°C、100kg/cm² 压力下で 30 分間熱プレスを行って厚さ約 1 mm のフィルム状架橋シートを得た。

(3) 測定

① 加硫度試験

ゴム配合物をキュラストメータに供し、140°C で加硫度試験を行った。図 1 に示すように試料の加硫度試験により得られた加硫曲線からトルクの上昇が始まる点を取り出し、「加硫開始時間 $t_{s, sam}$ (min)」とした。また、金属化合物を含まない系の加硫開始時間を $t_{s, 0}$ として、金属化合物を添加することでどの程度加硫が早く始まったかの指標となる加硫加速度インデックス T を以下の式で算出した。

$$T(\%) = \frac{(t_{s, 0} - t_{s, sam})}{t_{s, 0}} \times 100 \quad (1)$$

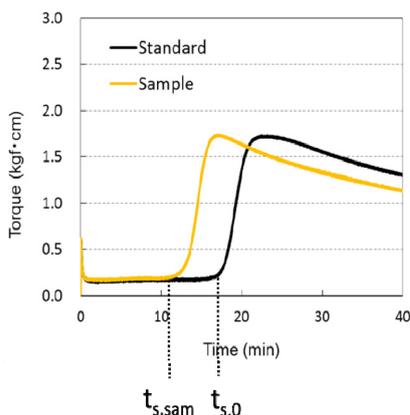


図 1 加硫曲線解析。

② 一軸引張試験

架橋シートより内径 11.6mm、外径 13.6mm、

厚さ約 1mm のリング型試料を打ち抜き、引張試験機を用いて、室温下、引張速度 100mm/min で一軸引張試験を行った。

③ フーリエ変換赤外吸収スペクトル (FT-IR) 測定

ゴム配合物を試料として、ビームスプリッタ KBr、検出器 DLATGS を用いて 140°C 加熱状態下、ATR 法により行った。分解能 4 cm⁻¹、積算回数 32 回で、45 秒ごとに行った。

④ X線吸収端近傍構造 (XANES) 測定

硫黄元素に関する XANES 測定をタイ国シンクロトロン放射光施設で蛍光法により行った。

4. 研究成果

(1) 酸化亜鉛代替可能な金属酸化物の検討

AgO、SnO、NiO には毒性があり、Fe₂O₃、MnO₂、CaO は他の試薬との反応性に問題があった。一方、MgO は酸化物の毒性と可採年数の条件において問題の無い金属酸化物であった。そして、CuO は金属酸化物の毒性という点では問題が無かったが、可採年数が約 30 年であり ZnO より若干長い程度であった。しかし、亜鉛枯渇の場合は CuO も検討する必要がある、本研究では MgO と CuO にターゲットを絞って研究を行った。

(2) メッシュ形成への MgO/StH 系と CuO/StH 系の可能性

最もゴム工業でよく用いられる酸化亜鉛/StH 系への代替可能性について、MgO/StH 系と CuO/StH 系に関して探究した。図 2 にこれらの系と酸化亜鉛/StH 系、金属酸化物を添加していない系の応力-歪曲線を示す。IR-CBS (1)-S (1.5) を基準として考察すると、この試料より大きな応力を示したのは ZnO/StH 系のみであった。MgO や CuO を用いた系は無添加系と応力上昇は同程度であり、伸びは小さくなる傾向にあった。

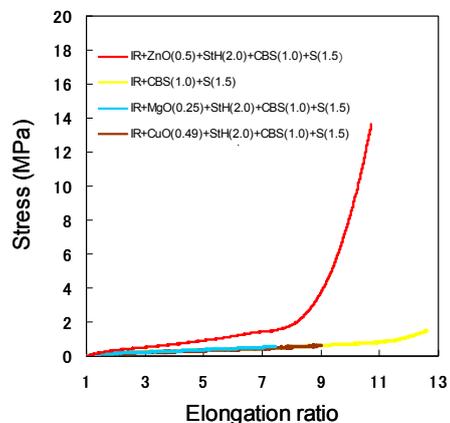


図 2 IR/金属酸化物/ステアリン酸/硫黄/CBS 系加硫物の応力-歪曲線。

図3に試料の加硫曲線を示す。引張物性の結果と同様に酸化亜鉛/StH系のみ加硫によるトルク上昇は大きく、その他の金属酸化物はIR-CBS(1)-S(1.5)と同程度の最大トルクを示した。ただし、MgO/StH系およびCuO/StH系とも加硫開始時間は短くなることが判った。これらの結果は、MgOとCuOには、加硫を速める触媒作用はあるが、加硫反応効率を上げる効果は無いことが明らかとなった。各試料の加硫加速度インデックスは、ZnO/StH系が約5%、MgO/StH系が約52%、CuO/StH系が約49%であった。これらの結果は、金属酸化物/ステアリン酸系において亜鉛を他の金属で代替することは困難であることを示唆した。

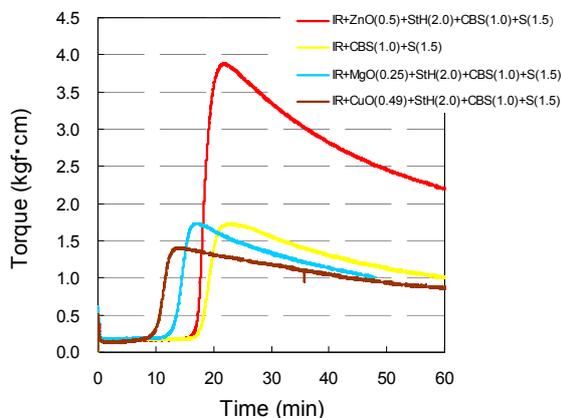


図3 IR/金属酸化物/ステアリン酸/硫黄/CBS系ゴム配合物の加硫曲線。

さらに、StHとの反応の特徴から活性付与の条件を得るために、これらの系に関する時分割FT-IR分析を行った。最も1500~1700 cm^{-1} に顕著な差が現れたので、その領域のスペクトルを比較検討した。その結果、ZnO/StH系では加熱によりステアリン酸亜鉛のカルボキシレートに起因すると考えられる1597 cm^{-1} 付近のピークが現れ、加硫の進行と共にその吸光度が急激に低下して変化することが判った。しかし、MgO/StH系では徐々に1597 cm^{-1} の吸光度が上昇していくのみであった。また、CuO/StH系ではステアリン酸が残留し、ステアリン酸銅への変化はほとんど認められず、1710 cm^{-1} 付近のピークが検出されるのみであった。

FT-IRスペクトルの半定量分析を行った結果もこれらを支持した。すなわち、ZnO/StH系では加熱によりステアリン酸亜鉛が生成し加硫を促進させた後、ステアリン酸に戻るのに対して、MgO/StH系ではステアリン酸マグネシウムは生成するが、それは加硫の進行には寄与していない可能性が高いことが判

った。また、CuO/StH系ではステアリン酸と反応しないことが明らかとなった。このことは、ステアリン酸亜鉛に対してステアリン酸マグネシウムとステアリン酸銅を用いた実験結果からも明らかとなった。従って、金属酸化物の濃度を変量しても大きな効果の増大は期待できないことが示唆された。

また本研究結果は、金属酸化物/ステアリン酸系における酸化亜鉛の特異性がステアリン酸亜鉛に起因することを示した。恐らく酸化亜鉛とステアリン酸から非常に高活性な中間体が生成していると予想される。ゴムの科学と技術において、酸化亜鉛とステアリン酸は極めて汎用に使われている活性化剤であるが、それらの役割については未だ十分には明らかにされておらず、本研究結果はそれを明らかとする一助となった。

我々は、重水素化溶媒膨潤可視化法小角中性子散乱測定から、イソプレンゴムのZnO/StH/CBS/S系の加硫反応では図4に示す二相不均一構造が形成されることを報告した[5]。そして、この二相不均一網目構造のメッシュ形成にはステアリン酸と酸化亜鉛が反応して生成するステアリン酸亜鉛がその制御の鍵物質であることを提案した。

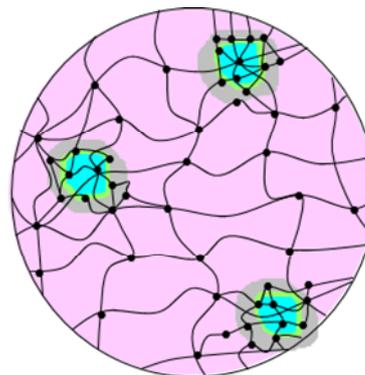


図4 加硫物の網目不均一構造。

今回の研究結果は、汎用のゴムの製造法で有効な亜鉛に代わるゴム網目のメッシュ形成に役立つ“毒性が低くかつ可採年数の長い”金属酸化物は無いことが判った。

(3) 網目ドメイン形成へのMgO系とCuO系の可能性

我々は、SANS分析により図4に示す網目ドメインがZnOの表面に吸着された硫黄とCBSが硫黄架橋反応を起こし、架橋点の多い領域を形成すると予想した[5]。そこで、金属酸化物MgOとCuOに関して、StHは関与しないと考えられる網目ドメイン形成の可能性を探究した。

図5と図6に金属酸化物を用いた系の応力-歪曲線、及び加硫度曲線を示す。ステアリン酸併用系と同様に、ZnOを用いた系のみが引張物性で応力上昇と加硫度曲線のトルク増加を示し、その他の金属酸化物では加硫開始時間が早くはなつたが、応力とトルクの変化は無添加系とほとんど同じであった。各試料の加硫加速度インデックスTは、ZnO系が約0.6%、MgO系が約31%、CuO系が約31%であった。すなわち、MgOとCuOは何らかの触媒作用により加硫開始を早めることはできるが、加硫度自体を増加させる活性はないことが判った。

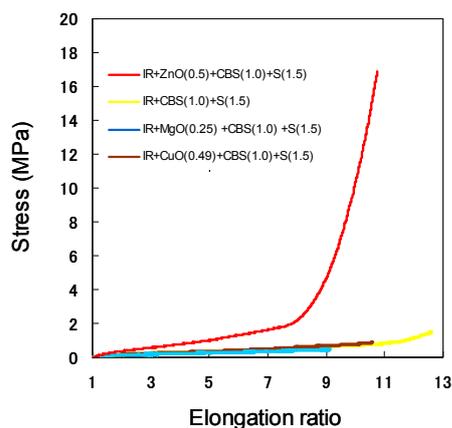


図5 IR/金属酸化物/硫黄/CBS系加硫物の応力-歪曲線。

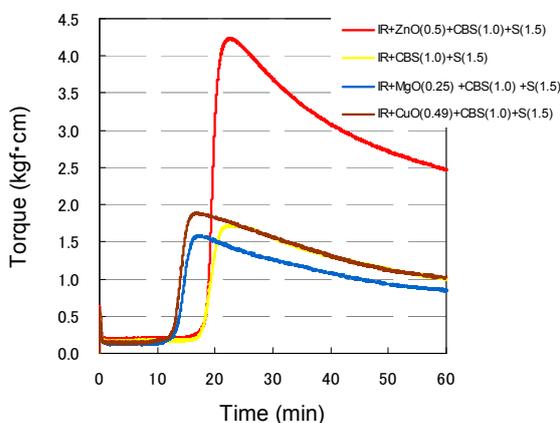


図6 IR/金属酸化物/硫黄/CBS系加硫物の加硫曲線。

硫黄 XANES 測定の結果を図7に示す。興味深いことに、硫黄結合様式は金属の種類によらず、いずれの場合もジスルフィド結合が多いことが判った。引張物性や加硫度の違いと合わせて考察すると、恐らく硫黄架橋反応機構は類似であるが、ZnO系では硫黄架橋反応効率が他の金属酸化物と比較して極めて高いことによると推定できる。

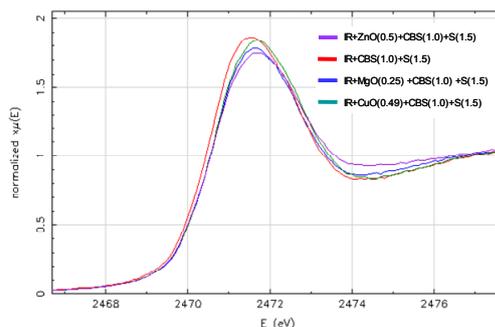


図7 IR/金属酸化物/硫黄/CBS試料の硫黄K殻XANES測定スペクトル。

(4) 総括

本研究の総括として、「ゴムの加硫における酸化亜鉛の役割は極めて重要であり、現在の所、酸化亜鉛代替可能な金属酸化物、特に環境や生物に安全で、かつ、可採年数の大きい金属からなる金属酸化物の確保は困難である」と結論付けられる。ゴム製品を製造する加工工程において、原料ゴムと加硫試薬や補強充てん材との混練によるゴム配合物の作製とそれに続く架橋工程は高スピードで行われている。図3と図6に示す加硫度曲線から明らかなように、酸化亜鉛系では極めて短時間にトルク上昇がおり、三次元網目構造が形成されている。従って、このような極めて高速のゾル-ゲル転移現象を高効率で行うための架橋系の開発は容易ではないと考えられる。

特に、ゴム配合物が三次元化反応が起こる前に製品製造用金型に隅々まで流れ込む必要があり、この観点からは加硫が加熱と同時に一気に起こるのではなく、一定の誘導期間が必要となる。従って、MgOやCuOが示した加硫反応開始時間の短縮は触媒作用があると認められるが、ゴム製造においてはマイナスの要因となる場合がある。

本研究結果は、酸化亜鉛の優秀さを明らかにする結論に至ったが、今後、本研究で得られたデータをもとに酸化亜鉛が示す反応機構を詳細に明らかにする。これは、未だ十分には明らかにされていない「ゴムの加硫の全貌」を明らかにする上で非常に有用であると確信する。その研究成果により、ゴムの三次元化硫黄架橋において「亜鉛は不可欠ではあるが、その必要量を最小限にできる材料設計」へと展開できるからである。従って、本挑戦的萌芽研究成果は、「高性能ゴム材料作製への高効率亜鉛量制御に関する研究」の礎になると確信する。

引用文献

- [1] ゴムの事典, 奥山通夫, 翔谷信三, 西敏夫, 山口幸一編, 朝倉書店, 東京, 2000.

- [2] 池田裕子, 化学と教育, 58(9), 406-409(2010).
- [3] MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2011
URL :<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2011/mcs2011.pdf> (U. S. Geological Survey).
- [4] G. Heideman, J. W. M. Noordermeer, R. N. Datta, Enschede, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, 58, 30(2005).
- [5] 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).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計0件)

[学会発表] (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池田 裕子 (IKEDA YUKO)
京都工芸繊維大学・工芸科学研究科・准教授
研究者番号 : 10202904

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :