

長岡技術科学大学大学院 工学研究科

博士後期課程 博士論文

天然ゴムの促進硫黄加硫における水の効果

2023年 材料工学専攻

著者： 赤堀弥生

指導教員： 河原成元

# 目次

<b>第一章 序論</b> .....	1
1.1. 天然ゴムの組成および成分 .....	3
1.2. 加硫 .....	3
1.3. 天然ゴムの加硫に及ぼす水およびタンパク質の影響 .....	9
1.4. 脱タンパク質天然ゴム .....	10
1.5. 加硫天然ゴムの解析 .....	11
1.6. ゴム状態 NMR 法の原理および加硫天然ゴムの解析 .....	11
1.7. 本研究の目的 .....	13
1.8. 本論文の構成 .....	13
1.9. 引用文献 .....	14
<b>第二章 加硫天然ゴムの架橋構造に及ぼす水の影響</b> .....	17
2.1. 緒言 .....	17
2.2. 実験概要 .....	17
2.2.1. 試薬 .....	17
2.2.2. 試料 .....	19
2.2.3. 測定 .....	22
2.3. 結果および考察 .....	23
2.3.1. 窒素含有率および含水率 .....	23
2.2.3. 加硫曲線 .....	23
2.3.2. 物性 .....	27
2.3.3. 架橋構造 .....	28
2.4. 結論 .....	33
2.5. 引用文献 .....	34
<b>第三章 加硫天然ゴムの架橋点の形成に及ぼす水の影響</b> .....	36
3.1. 緒言 .....	36
3.2. 実験概要 .....	38
3.2.1. 試薬 .....	38

3.2.2.	試料.....	38
3.2.3.	測定.....	39
3.3.	結果および考察.....	43
3.3.1.	窒素含有率および含水率.....	43
3.3.2.	加硫曲線.....	44
3.3.3.	加硫で生成する低分子化合物.....	45
3.4.	結論.....	53
3.5.	引用文献.....	55
<b>第四章</b>	<b>加硫天然ゴムの架橋点の構造に及ぼす水の影響.....</b>	<b>56</b>
4.1.	緒言.....	56
4.2.	実験概要.....	58
4.2.1.	試薬.....	58
4.2.2.	試料.....	58
4.2.3.	測定.....	59
4.3.	結果.....	61
4.3.1.	窒素含有率および含水率.....	61
4.3.2.	加硫速度.....	61
4.3.3.	架橋構造.....	61
4.4.	結論.....	72
4.5.	引用文献.....	74
<b>第五章</b>	<b>総括.....</b>	<b>75</b>
5.1.	結論.....	75
5.2.	本研究の含意および理論的貢献.....	76
5.3.	研究の限界と今後の課題.....	76
	研究業績.....	78
	謝辞.....	79

## 図目次

Figure 1-1. Formation of MBTS from TBBS. ....	4
Figure 1-2. Formation of MBT from MBTS.....	4
Figure 1-3. Formation of ZnMBT from MBT and $Zn^{2+}$ .....	5
Figure 1-4. Formation of ZnMBT polysulfide from ZnMBT and sulfur. ....	5
Figure 1-5. Formation of crosslink precursor.....	5
Figure 1-6. Reaction of crosslink precursor and formation of crosslinking junction.....	6
Figure 1-7. Reaction scheme for the sulfur vulcanization of natural rubber. ....	7
Figure 1-8. Vulcanization stage. ....	7
Figure 1-9. Schematic illustration of zinc stearate.....	8
Figure 1-10. Formation of C—C linkages by peroxide vulcanization. ....	8
Figure 1-11. HMQC spectra for natural rubber vulcanizate obtained by rubber state $^{13}C$ -NMR spectroscopy. ....	12
Figure 2-1. Assignments of crosslinking junctions of natural rubber vulcanizates.....	18
Figure 2-2. Procedure to prepare DPNR latex from HANR latex.....	20
Figure 2-3. The nitrogen content determined by Kjeldahl method and water contents determined by Karl Fischer method.....	24
Figure 2-4. Cure curves for (A) non-filler, (B) carbon black-filled, and (C) silica-filled compounds.....	25
Figure 2-5. Stress-strain curves for (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates.....	26
Figure 2-6. Relationship between swelling degree and nitrogen content of (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates. ....	28
Figure 2-7. Ratio of mono-, di- and poly-sulfide bonds and amount of bonding sulfur of (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates.....	29
Figure 2-8. $^{13}C$ -NMR spectrum for carbon black-filled vulcanizate. ....	31
Figure 2-9. $^{13}C$ -NMR spectra ranging from 30 to 70 ppm for carbon black-filled vulcanizates prepared from (A) natural rubber, (B) DPNR(U), (C) DPNR(E), (D) PFNR, and (E) Pureprena. ....	31
Figure 2-10. Plot of intensity ratio (%) of the signal at 57.3 ppm <i>versus</i> nitrogen content for carbon black-filled vulcanizates. The intensity ratio was estimated by deviding intensity of signal at 57.3 ppm by that of signal at 23 ppm .....	32
Figure 3-1. Reaction scheme of accelerated sulfur vulcanization.....	37
Figure 3-2. Procedure to extract and determine the lower molecular weight compounds. ....	41
Figure 3-3. Cure curves for DRY, RH100 and WET compounds. ....	43

Figure 3-4. Concentration of TBBS for DRY, RH100 and WET vulcanizates determined by HPLC. .....	44
Figure 3-5. Concentration of MBT and ZnMBT (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates, determined by UV-vis spectroscopy. The concentration was plotted against vulcanization time together with cure curve.....	46
Figure 3-6. Amount of sulfur linking to rubber for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates.....	48
Figure 3-7. Concentration of Zn <sup>2+</sup> for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates, determined by ICP atomic emission spectrometry. The concentration was plotted against vulcanization time together with cure curve. ....	49
Figure 3-8. Concentration of MBTS for DRY, RH100 and WET vulcanizates, determined by HPLC. ....	51
Figure 3-9. Reaction scheme of vulcanization: A) vulcanization without water and B) vulcanization with water .....	54
Figure 4-1. Assignments of (A) signal at 50 and 50.5 ppm, and (B) signal at 57.3 and 58 ppm to crosslinking junctions. ....	57
Figure 4-2. <sup>13</sup> C-NMR spectrum for DRY vulcanizate.....	62
Figure 4-3. <sup>13</sup> C-NMR spectra ranging from 30 to 70 ppm for DRY, RH100 and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of (A) <i>t</i> <sub>10</sub> , (B) <i>t</i> <sub>50</sub> , (C) <i>t</i> <sub>95</sub> and (D) 30 min. ....	62
Figure 4-4. Intensity of signals at 50 and 50.5 ppm for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates. The intensity was plotted against vulcanization time together with cure curve. .....	65
Figure 4-5. Intensity of signals at 57.3 and 58 ppm for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates. The intensity was plotted against vulcanization time together with cure curve. .....	66
Figure 4-6. Crosslink density of DRY, RH100 and WET vulcanizates. The crosslink density was plotted against vulcanization time together with cure curve.....	69
Figure 4-7. Stress – strain curves for DRY and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of (A) <i>t</i> <sub>10</sub> and (B) 30min.....	71
Figure 4-8. Reaction scheme of vulcanization: (A) vulcanization with water, and (B) vulcanization without water. ....	73

## 表目次

Table 1-1. List of abbreviations. ....	2
Table 2-1. Compounding formulation. ....	21
Table 2-2. Hardness of non-filler, carbon black filled and silica filled vulcanizates. ....	27
Table 3-1. Compounding formation. ....	39
Table 3-2. Condition for high-performance liquid chromatography. ....	42
Table 3-3. Nitrogen content of natural rubber and DPNR. ....	42
Table 3-4. Water content of DPNR. ....	42
Table 3-5. Characteristic time of low-molecular-weight compounds for preparation of DRY, RH100 and WET vulcanizates. ....	52
Table 4-1. Compounding formation. ....	59
Table 4-2. Water content of DRY, RH100 and WET rubbers. ....	61
Table 4-3. Characteristic time of DRY, RH100 and WET compounds. ....	61
Table 4-4. Crosslink density determined after reaction with $\text{LiAlH}_4$ , ratio of crosslink density and amount of sulfur linking to rubber for DRY, RH100 and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of $t_{10}$ and 30 min. ....	70

## 第一章 序論

水は、天然ゴムの加硫や物性に影響を及ぼす可能性がある。例えば、加硫が開始する時間（加硫開始時間）および最適加硫時間は水の影響により短くなり、生成物である加硫天然ゴムの物性および耐老化性は低下することが報告されている<sup>1-5</sup>。加硫開始時間や最適加硫時間は、加硫機構を特徴づけるパラメータであるため、これらの変化は加硫機構の変化を反映し、それによる生成物の構造の変化をもたらす可能性がある。生成物である加硫天然ゴムの構造が変化すると製品の品質はばらつくため、水が加硫や物性に及ぼす影響を解明し、加硫を精密制御することにより品質のばらつきを抑えることは工学において重要な課題である。

水は、天然ゴムが生合成されるときには反応媒体であり、直径約 1  $\mu\text{m}$  のゴム粒子がパラゴムノキ (*Hevea brasiliensis*) の中を循環するときには分散媒として重要な役割を担う。パラゴムノキに傷をつけ、天然ゴムをラテックスとして取り出した後、水は不要となり、乾燥工程で除去される。しかしながら、水は、天然ゴムに含まれるタンパク質や脂質等の非ゴム成分と強く相互作用するため、完全に除去されることはない。それ故、残存する水を定量し、水の量と天然ゴムの加硫や物性との関係を定量的に検討することが望まれる。

これまでの研究では、水は、加硫を促進する役割を担い、天然ゴム製品の物性に影響を及ぼすことが報告された<sup>1-5</sup>。また、水と相互作用するタンパク質も加硫を促進し、物性に影響を及ぼすことが報告された<sup>6-14</sup>。しかしながら、過去の研究では、水およびタンパク質が加硫を促進するという現象が報告されただけであり、水が加硫や物性に及ぼす影響は定量的に検討されたとは言い難い。さらに、タンパク質の影響と水の影響とが同時に検討されてきたため、水の影響は未だに解明されていない。それ故、タンパク質を取り除き、水が加硫に及ぼす影響を定量的に解析する必要がある。

脱タンパク質化天然ゴム (DPNR) は、タンパク質を除去した精製天然ゴムであり、製法によって残存するタンパク質の量を変えることができる<sup>15-24</sup>。それ故、タンパク質の量が異なる DPNR を用いて加硫試験や物性試験を行い、得られた結果をタンパク質の量がゼロに外挿することによりタンパク質の影響にとらわれることなく水が加硫に及ぼす影響を検討することができる。また、DPNR を用いて架橋点の構造やその形成に重要となる低分子化合物の生成と水の量との関係を検討することにより、水が加硫や物性に及ぼす影響を総括的に解明できると考えられる。

本研究では、まず、タンパク質とともに増減する水が、加硫天然ゴムの架橋構造と物性に及ぼす影響を検討した。次に、DPNR を用いて、ゴムに含まれる水が加硫で生じる低分子化合物に及ぼす影響を検討した。最後に、ゴムに含まれる水が加硫で形成される架橋点の構造に及ぼす影響をゴム状態 NMR 法<sup>25-34</sup>により解析し、水が加硫で担う役割を考察した。本論文で用いる略号を Table 1-1 に示す。

**Table 1-1. List of abbreviations.**

Abbreviation	Explanation
CBS	<i>N</i> -Cyclohexyl-2-benzothiazolylsulfenamide
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DPNR	Deproteinized natural rubber
DPNR (E)	Deproteinized natural rubber prepared with enzyme
DPNR (U)	Deproteinized natural rubber prepared with urea
DSC	Differential scanning calorimetry
FG	Field gradient
HANR	High ammonia natural rubber latex
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
ICP	Inductively Coupled Plasma
IR	Isoprene rubber
MAS	Magic angle spinning
MBT	2-mercaptobenzothiazole
MBTS	Mercaptobenzothiazole disulfide
NMR	Nuclear magnetic resonance
PFNR	Protein free natural rubber
TBBS	<i>N</i> -( <i>tert</i> -Butyl)-2-benzothiazolesulfenamide
TME	2,3-dimethyl-2-butene
UV- <i>vis</i>	Ultraviolet-Visible
ZDMC	Zinc dimethyldithiocarbamate
Zn <sup>2+</sup>	Zinc ion
ZnMBT	Zinc 2-mercaptobenzothiazole



## 1.1. 天然ゴムの組成および成分

天然ゴムは、パラゴムノキによって生合成される植物由来のポリマーである。このゴムは、タンパク質や脂質から構成される生体膜で覆われた平均直径約 1  $\mu\text{m}$  のゴム粒子としてラテックスに分散している<sup>35-39</sup>。ラテックスは乳管を通過してパラゴムノキの中を循環し、水はラテックスの分散媒として重要な役割を担う。それ故、天然ゴムは、パラゴムノキの乳管に傷をつけることによりラテックスとして水と共に採取される。ラテックスは酢酸やギ酸を用いて凝固され、固形分だけが水と分離されて回収される。回収された固形分はオーブンを用いて乾燥され、水を取り除くことにより天然ゴムとして工業生産される。このようにして生産される天然ゴムは、*cis*-1,4-ポリイソプレンを主成分とし、非ゴム成分を約 6 w/w%含んでいる。非ゴム成分は、パラゴムノキの代謝物であるタンパク質、脂質および糖などであり、水と強く相互作用することが知られている。

水は、乾燥工程で天然ゴムから取り除かれるが、種々の工程で再び天然ゴムに取り込まれる。例えば、水は、アミノ酸と水素結合を形成するため<sup>40</sup>、タンパク質から完全に取り除くことは難しい。天然ゴムのタンパク質含有率は約 2 w/w%であり<sup>41,42</sup>、天然ゴムの製法に依存して変化するため、タンパク質含有率が変わると残存する水の量も変わる。それ故、天然ゴムの含水率は、製法に依存して変化すると考えられる。

DPNR は、天然ゴムからタンパク質を除去した精製天然ゴムである。その含水率は、タンパク質含有率が低いため、低いことが知られている<sup>43-46</sup>。これに対して、スキムラバーは、タンパク質を多く含む漿液から製造される低級の天然ゴムであり、タンパク質含有率および含水率は共に高い。また、水は脂質との親和性に優れており、水が取り除かれると貯蔵硬化が起こることが報告されている<sup>47</sup>。このように、水は、タンパク質や脂質等の非ゴム成分と相互作用するため、乾燥工程で取り除かれても、湿度の高い環境で保管することにより再び天然ゴムに取り込まれる<sup>48-50</sup>。

## 1.2. 加硫

加硫は、ゴムに酸化亜鉛、ステアリン酸、加硫促進剤および硫黄を加え、ゴム分子鎖に硫黄を結合した架橋点を形成する反応である。天然ゴムは、加硫していないと流動するため実用性に劣るが、加硫して架橋ネットワークを形成すると優れたゴム弾性を示す製品になる。加硫は、アメリカで Charles Goodyear が 1839 年に、イギリスで Thomas Hancock が 1842 年にそれぞれ特許を出願して以降、試行錯誤と経験の蓄積により飛躍的に向上してきた。

天然ゴムの加硫機構は、炭素-硫黄 (C-S) 結合による架橋点が形成されることを前提として基本的な概念が構築されている。1946 年、Farmer ら<sup>51</sup>は、ジヒドロミルセンと硫黄との反応を検討し、天然ゴムの酸化反応からの類推により、硫黄のホモリシスによって生じた硫黄ラジカルがゴムに生じた炭素ラジカルと再結合することにより C-S 結合が形成されると推定した。一方、Bateman ら<sup>52</sup>は、1958 年、同様の実験を行い、Zn 錯体が硫黄のへ

テロリシスを誘発し、生じた  $S^+$  および  $S^{\cdot}$  が *cis*-1,4-イソプレン単位の二重結合と反応することにより C-S 結合が形成されると推定した。現在、Coran<sup>53,54</sup> によって提唱された、Farmer のラジカル機構に Bateman のイオン機構を組み合わせた協奏機構が一般的に広く支持されている。

Coran の加硫機構では、C-S 結合による架橋点の形成は、段階的に進行する。まず、スルフェンアミド系の加硫促進剤である TBBS が、硫黄-窒素 (S-N) 結合間でホモリシスを起こすことにより、MBT の前駆体である MBT ラジカルおよびアミンラジカルを生成する。MBT ラジカルは、再結合することにより MBTS を生成するか TBBS と反応することにより MBTS およびアミンラジカルを生成する。Figure 1-1 に MBTS の生成反応スキームを示す。

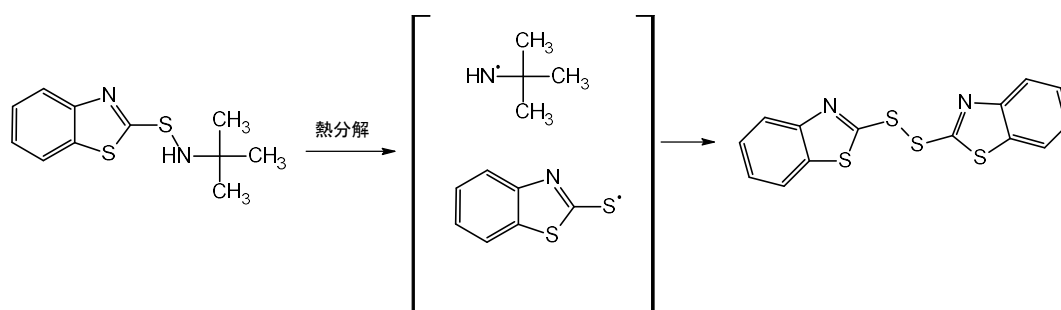


Figure 1-1. Formation of MBTS from TBBS.

MBTS は、硫黄-硫黄 (S-S) 結合間でホモリシスを起こすことにより、MBT ラジカルを生成する。生じた MBT ラジカルは、*cis*-1,4-イソプレン単位のアリル位の水素を引き抜き、MBT として安定化する (Figure 1-2)。

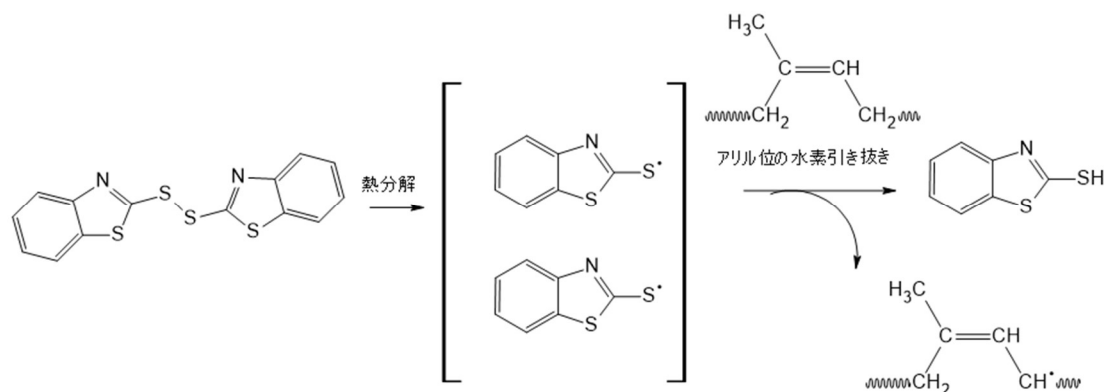
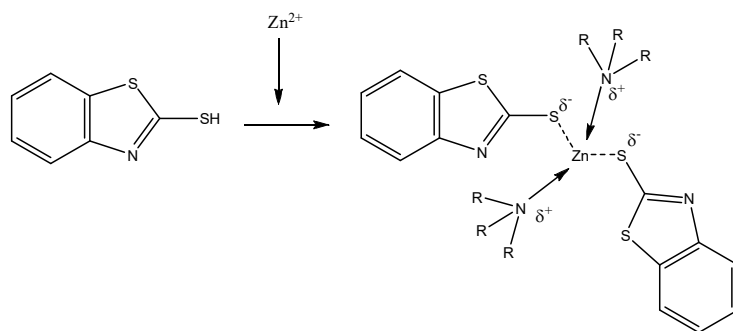


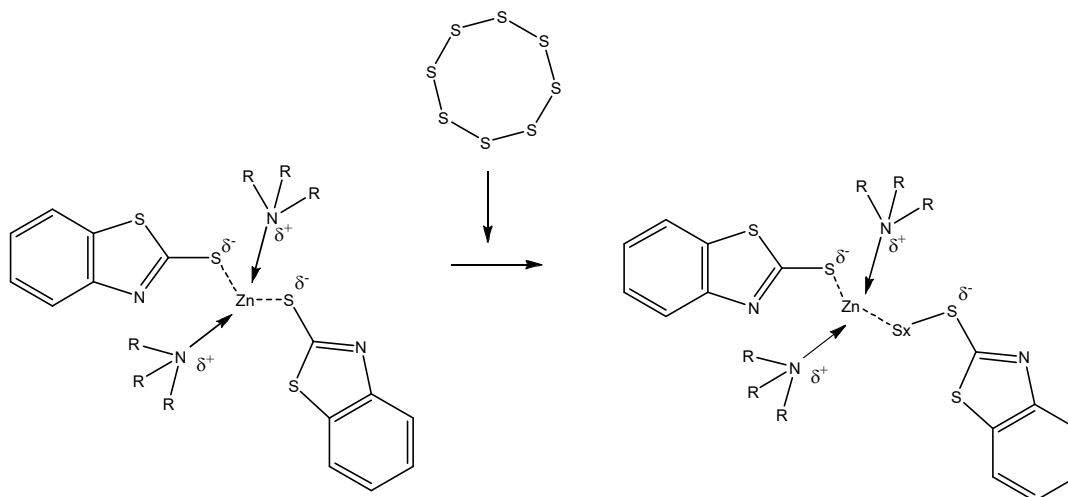
Figure 1-2. Formation of MBT from MBTS.

MBT は、酸化亜鉛とステアリン酸との反応で生成したステアリン酸亜鉛と反応し、ZnMBT を生成する。MBTS は酸化亜鉛と反応しないため、分解して MBT を生成してから ZnMBT を生成する<sup>55,56</sup>。Figure 1-3 に ZnMBT の生成反応スキームを示す。



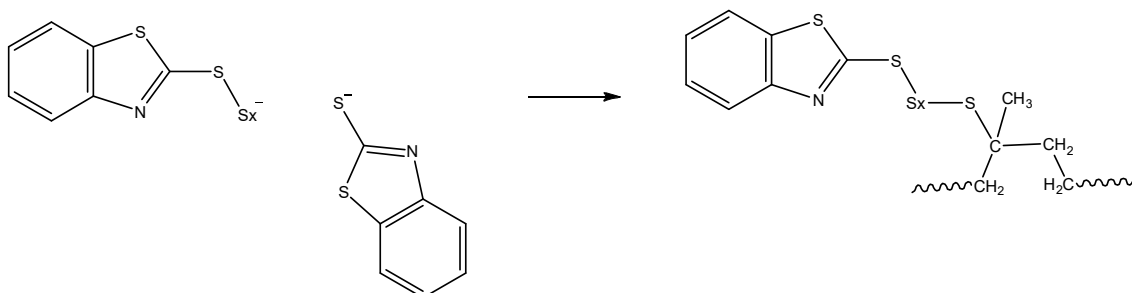
**Figure 1-3. Formation of ZnMBT from MBT and  $Zn^{2+}$ .**

硫黄は、八員環の  $S_8$  として存在し、求核性の攻撃によりヘテロリシスを起こすことにより ZnMBT に取り込まれ、ZnMBT 硫化物を生成する (Figure 1-4)。



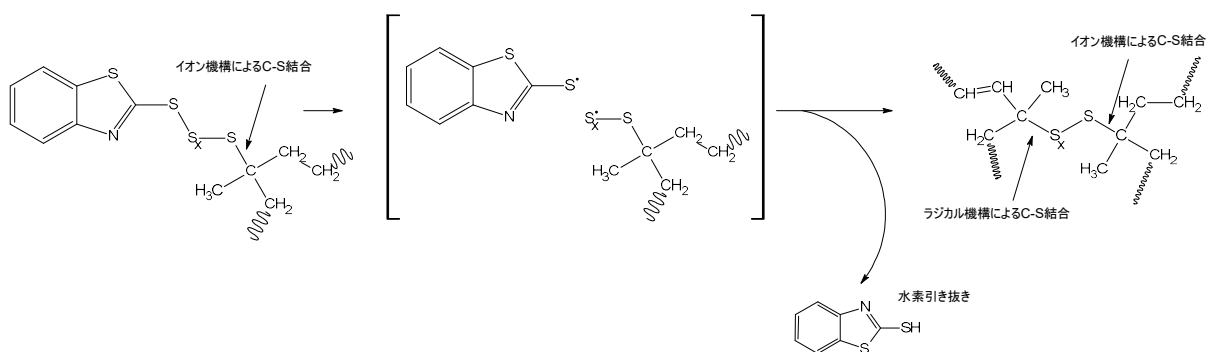
**Figure 1-4. Formation of ZnMBT polysulfide from ZnMBT and sulfur.**

ZnMBT 硫化物のポリスルフィドは、Zn によって電荷の偏りが生じているため、ヘテロリシスを起こす。硫化亜鉛を放出することにより生じた S<sup>-</sup>は、ゴム分子鎖に付加し、ベンゾチアゾール部を末端とするポリスルフィドまたはモノスルフィドがゴム分子鎖に結合した架橋前駆体を形成する。Figure 1-5 に架橋前駆体の生成反応スキームを示す。



**Figure 1-5. Formation of crosslink precursor.**

架橋前駆体中のポリスルフィドはホモリシスを起こし、MBT ラジカルおよびゴム分子鎖に結合したポリスルフィドラジカルを生じる。ポリスルフィドラジカルは、他のゴム分子鎖に付加し、架橋点を形成する。MBT ラジカルはゴム分子鎖に付加するか、ゴム分子鎖のアリル位から水素を引き抜き、MBT に変換される。Figure 1-6 に架橋点の形成反応スキームを示す。



**Figure 1-6. Reaction of crosslink precursor and formation of crosslinking junction.**

加硫は、Morrison ら<sup>57</sup>によって低分子化合物の生成に応じて3つの反応ステージに分類された (Figure 1-7)。さらに、Ghosh ら<sup>58</sup>によって加硫曲線のトルクの変化に対応する3つの反応ステージに分けられた (Figure 1-8)。最初のステージは、加硫開始からトルクが上昇し始める変曲点までの期間であり、加硫誘導期と呼ばれる。加硫誘導期では、温度上昇による *cis*-1,4-ポリイソプレンの粘度の低下、ゴム分子鎖の切断によるトルクの低下および低分子化合物の生成やそれらがゴム分子鎖と結合することによるトルクの上昇とが拮抗し、トルクは見かけ上変化しない。例えば、ステアリン酸、酸化亜鉛および加硫促進剤が反応することにより MBTS、MBT および Zn 錯体などの低分子化合物が生成し、それらがゴム分子鎖に結合する期間であると考えられる。2つ目のステージは、トルクが急激に上昇して最大トルクに到達するまでの期間である。ここでは、MBT、ZnMBT および硫黄が反応し、ゴム分子鎖と結合することにより、架橋前駆体や架橋点が形成される。このステージでは、架橋前駆体と架橋点の形成が *cis*-1,4-ポリイソプレンのゴム分子鎖切断を上回ることによりトルクが急激に上昇する。3つ目のステージは、架橋構造中のポリスルフィドがホモリシスを起こす期間である。

C-S 結合による架橋点の形成において重要な低分子化合物は、Zn 錯体である。Zn 錯体は、イオン機構によってC-S結合による架橋点を形成するのに必要不可欠である。これまで、Bateman ら<sup>52</sup>や Kruger ら<sup>59</sup>により、Zn 錯体は Figure 1-3 の構造やアミンが配位した構造を形成すると推定された。しかしながら、現状では、Zn 錯体が単離されていないため、その構造は特定されていない。Figure 1-9 にこれまでに提案された Zn 錯体の推定構造を示す。

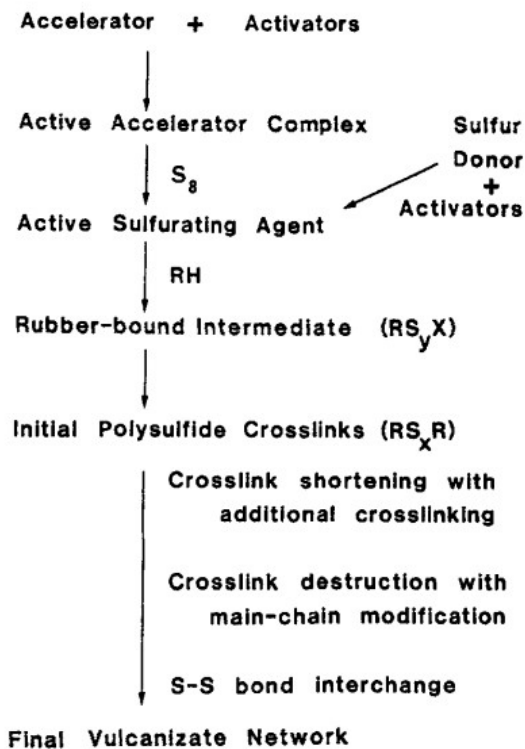


Figure 1-7. Reaction scheme for the sulfur vulcanization of natural rubber. <sup>57</sup>

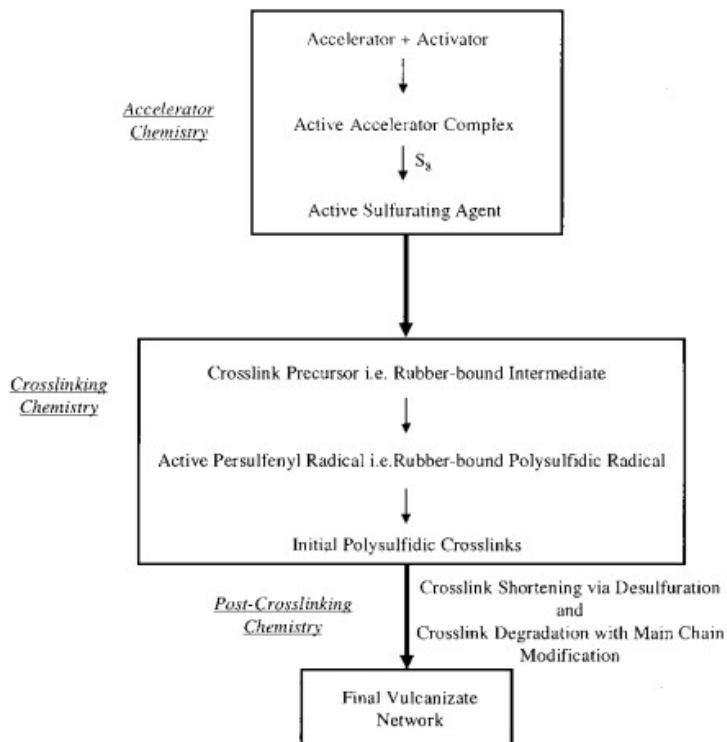
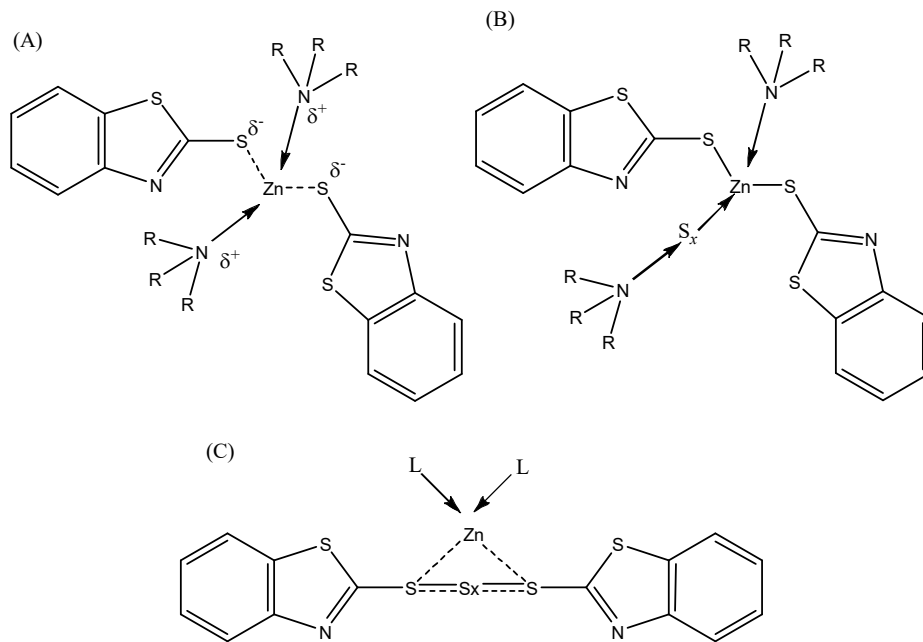
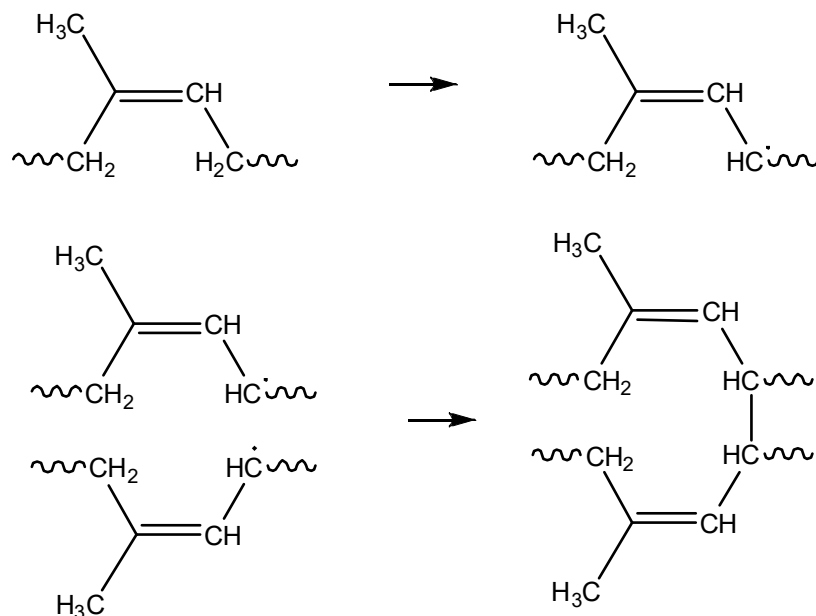


Figure 1-8. Vulcanization stage. <sup>58</sup>



**Figure 1-9. Schematic illustration of zinc stearate.**

: (a; Bateman<sup>52</sup>, b; Krebs<sup>59</sup>, c; Ghosh<sup>58</sup>)



**Figure 1-10. Formation of C – C linkages by peroxide vulcanization.**

架橋点は、Figure 1-1 から Figure 1-8 に従えば、C – S 結合になるはずであるが、C – C 結合になる可能性もある。例えば、放射線架橋や過酸化ジクミル (DCP) を用いた過酸化物架橋では、C – C 結合による架橋点が形成されている。Figure 1-10 に C – C 結合による架橋点の形成を模式的に示す。C – C 結合による架橋点は、放射線架橋および過酸化物架橋だけでなく、酸化亜鉛やステアリン酸を用いない硫黄加硫でも形成することが報告されてい

る。Manikら<sup>60</sup>やDogadkinら<sup>61</sup>は、Zn錯体が形成されない配合で調製された加硫天然ゴムについて、生成物の構造を解析し、C-C結合による架橋点が形成されることを報告した。さらに、ステアリン酸を加えるとZn錯体が形成されるため、C-S結合による架橋点が形成されると報告した。すなわち、Zn錯体が形成される配合では、天然ゴムは、C-C結合による架橋点を形成することではなく、C-S結合による架橋点を形成することにより架橋されると考えられる。

### 1.3. 天然ゴムの加硫に及ぼす水およびタンパク質の影響

天然ゴムに含まれる水やタンパク質は、天然ゴムの加硫で重要な役割を担っていると考えられる。なぜなら、加硫天然ゴムの物性は、天然ゴムに特有な非ゴム成分の影響により、加硫合成IRの物性よりも優れているからである。さらに、水やタンパク質が天然ゴムの加硫を促進することも<sup>1-10</sup>、これらが加硫に影響を及ぼす重要な因子であることを裏付けている。それ故、水やタンパク質が天然ゴムの加硫に及ぼす影響を解明することは極めて重要である。

天然ゴムのタンパク質は、加硫に影響を及ぼす因子として精力的に研究されてきた。これまでの研究では、タンパク質は、天然ゴムの加硫における誘導期間を短くし、架橋点の形成を促すことが報告された<sup>6-10</sup>。また、Kadir<sup>11</sup>およびAmnuaypornsrir<sup>12</sup>は加硫DPNRの引張強度および硬度は加硫天然ゴムのそれらよりも低下し、膨潤度は増加することを報告した。一方、榊ら<sup>13</sup>は加硫DPNRと加硫天然ゴムの力学物性の間にほとんど差異は認められないと報告した。さらに、Sarkawir<sup>14</sup>は、DPNRにシリカを配合し、60℃におけるtanδがシリカの配合量に依存して低下することを報告した。しかしながら、これらの研究では、タンパク質やシリカと強く相互作用する水の影響は無視されており、加硫に及ぼすタンパク質やシリカの影響も解明されたとはいえない。

水は、以前から、加硫に影響を及ぼすことが懸念されてきた。例えば、タイヤ業界では、コンパウンドの含水率が高くなると加硫時にスコーチを引き起こし、タイヤの外観は損なわれることが問題とされてきた<sup>1,2</sup>。一方、学界では、いくつかの研究グループによって水が天然ゴムの加硫に及ぼす影響が検討された。例えば、児玉ら<sup>3</sup>は、含水率の異なる天然ゴムの加硫曲線を比較し、最大トルクの30%に到達する時間は、含水率が高くなるほど短くなることを報告した。Butlerら<sup>4</sup>や仲山ら<sup>5</sup>は、含水率の異なる天然ゴムの加硫を評価し、加硫開始時間は含水率が高くなるほど短くなることを報告した。

水がステアリン酸、酸化亜鉛および加硫促進剤に及ぼす影響もいくつか報告されている。Lueckenら<sup>63</sup>は、加硫促進剤であるTBBSの分解が水によって促され、MBTSの生成が促進されることを報告した。また、Krugerら<sup>64</sup>は、水、酸化亜鉛およびステアリン酸の混合物をDSCで昇温することにより、ステアリン酸と酸化亜鉛との反応がより低温で起こることを報告した。一方、Shumaneら<sup>65</sup>は、TMEに水を加えてZDMCとの反応を解析し、ZDMCの分解が抑制されることを報告した。しかしながら、過去の研究では、水が配合剤に及ぼ

す影響は、開放系もしくは常圧で検討されたため、加硫のモデル実験として引用することはできない。なぜなら、ゴムの加硫は、1.5 MPa 以上の高圧および 130 °C から 190 °C の高温で密閉された環境において行われているからである。水は、化学反応の進行を左右するだけでなく、温度や圧力で性質を変える<sup>66</sup>ため、水が高温高圧で配合剤の反応に及ぼす影響を実証的に検討することは重要である。

水が加硫に及ぼす影響をこれまでの研究で解明できなかった原因として、天然ゴムの精製が不十分であったことや架橋点を詳細に解析できなかったことが挙げられる。水はタンパク質と強く相互作用するため、天然ゴムから水のみを除去することは難しい。一方、タンパク質は、これまでに報告された DPNR の製法<sup>15-19,22-24</sup>を用いることにより、天然ゴムから容易に除去できる。それ故、DPNR を用いて、架橋点の構造を解析することによりタンパク質の影響にとらわれることなく水の影響を検討できると考えられる。さらに、含水率を変えた DPNR を用い、高温高圧で加硫した加硫天然ゴムの配合剤の反応および架橋点の構造を解析することにより、水が加硫に及ぼす影響は明らかになると考えられる。

#### 1.4. 脱タンパク質天然ゴム

DPNR は、ラテックスにタンパク質変性剤および界面活性剤を加え、インキュベーションしてから遠心分離することにより、ゴム粒子の表面に存在するタンパク質を除去した精製天然ゴムである。これまで、DPNR は種々の製法により調製されてきた。例えば、タンパク質分解酵素による脱タンパク質化は、酵素反応を利用し、古くから行われてきた<sup>15-17</sup>。Malaysian Rubber Board は、天然ゴムラテックスにタンパク質分解酵素を加え、適切な温度と pH で 24 時間から 72 時間インキュベーションすることによりタンパク質を分解し、得られたラテックスを水蒸気と接触させてゴムを凝固することにより DPNR を調製した。Malaysian Rubber Board によって開発された DPNR は、窒素含有率 0.07 w/w% の Pureprena として商業的に販売されている。また、田中ら<sup>13</sup>は、天然ゴムラテックスにタンパク質分解酵素とドデシル硫酸ナトリウムを加え、遠心分離を 3 回行うことにより窒素含有率が 0.02 w/w% の DPNR を調製した。一方、河原ら<sup>18,19</sup>は、尿素をタンパク質変性剤として使用し、タンパク質を取り除く製法を開発した。この方法では、天然ゴムラテックスに尿素および界面活性剤を加え、室温でインキュベーションすることによりタンパク質は変性され、ゴム粒子の表面から分離された。得られたラテックスを遠心分離することによりタンパク質を取り除き、窒素含有率が 0.01 w/w% から 0.02 w/w% の DPNR を調製した。尿素を用いた DPNR の製法は、酵素による製法と比較して、簡便でありながら、窒素含有率を大幅に低減できる非常に効率的な方法である。その他にも、Baur ら<sup>20</sup>による KOH 水溶液を用いて加水分解することにより脱タンパク質化する製法や、Mahendra ら<sup>21</sup>による Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のナノ粒子を用いてタンパク質を物理的もしくは化学的に吸着除去させる製法など様々なタンパク質除去技術が報告されている。最近、河原ら<sup>22-24</sup>は、尿素と界面活性剤とともにアセトンなどの極性有機溶媒を加えることにより、天然ゴムからタンパク質を完全に除去す



る手法を開発した。得られた精製天然ゴムは、窒素含有率が 0.00 w/w%であり、タンパクフリー天然ゴム (PFNR) と呼ばれている。

DPNR および PFNR を本研究で用いることにより、タンパク質の影響を小さくまたは無視して、水が加硫に及ぼす影響を検討することができると考えられる。

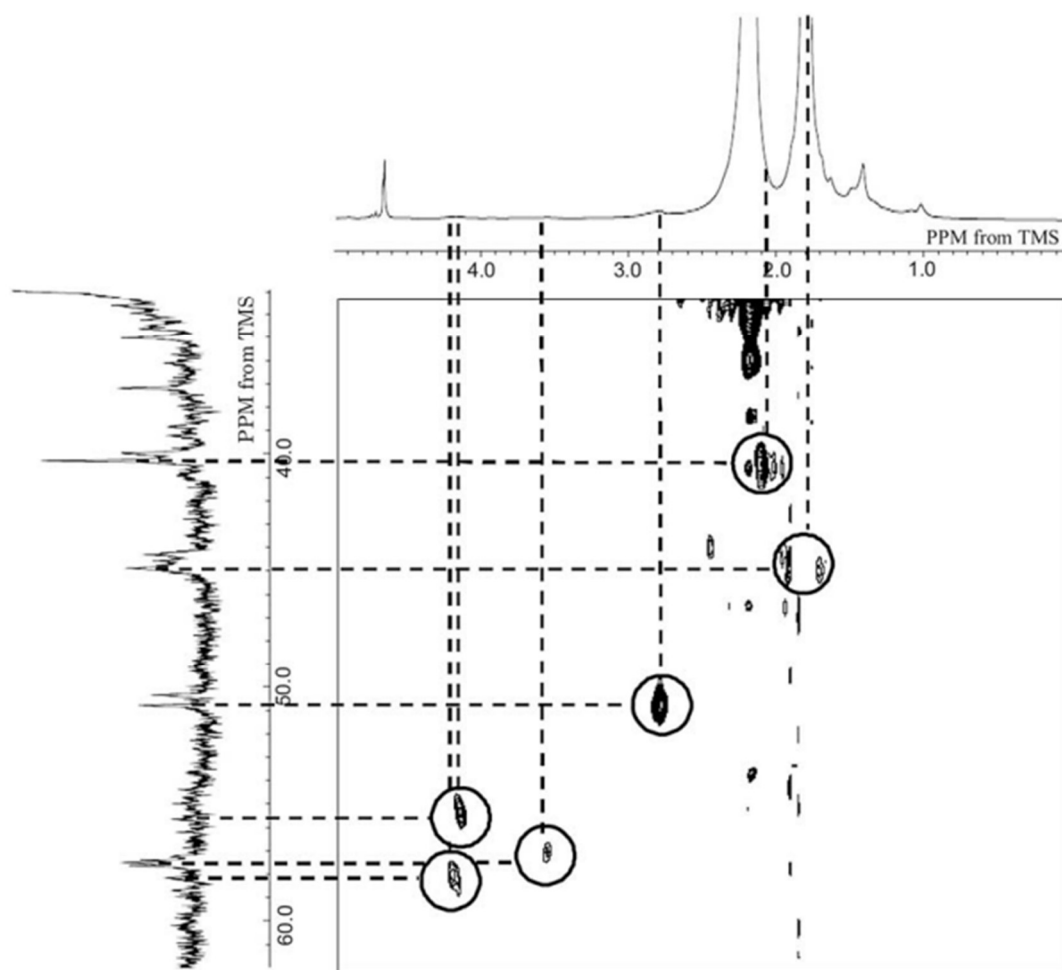
### 1.5. 加硫天然ゴムの解析

加硫天然ゴムの解析は、これまで様々な分析技術を用いることにより行われてきた。例えば、架橋が形成される過程は加硫で生成する低分子化合物を解析することにより検討された。1959年、Scheeleら<sup>67</sup>は、加硫時間に対する未反応硫黄の量を測定し、反応速度の解析を行った。一方、Campbellら<sup>68,69</sup>は、1964年、スルフェンアミド系の加硫促進剤を用いて調製した加硫天然ゴムから低分子化合物を抽出し、UV-vis 分光法やイオンクロマトグラフを用いて解析することにより、抽出物には MBT、ZnMBT、Zn<sup>2+</sup>および未反応硫黄などが含まれていることを見出した。Sullivanら<sup>70</sup>は、加硫天然ゴムから低分子化合物を抽出し、HPLCを用いて解析することにより MBT、MBTS、TBBS および未反応硫黄などが含まれていることを確認した。TME などのモデル化合物は、生成する低分子化合物とゴム分子鎖との反応を推定するため、多くの研究者によって使用された<sup>71-73</sup>。さらに、配合剤の複雑な反応を明らかにするため、DSC を用いた低分子化合物の解析も行われた<sup>74-77</sup>。Parksら<sup>78,79</sup>は、NMR 法により、推定にとどまっていた架橋前駆体の存在を実証的に解析した。これらの研究成果は、加硫機構の構築に大きく貢献した。

過去の成果に基づいて考察すると、水は、加硫開始時間を短くする効果があり、加硫誘導期から架橋が形成される反応ステージにおいて、低分子化合物の生成に影響を及ぼしていると推定される。それ故、これらの反応ステージにおいて低分子化合物を定量的に解析することは重要であると考えられる。

### 1.6. ゴム状態 NMR 法の原理および加硫天然ゴムの解析

NMR 法は、原子核がもつ磁気的な性質を利用して分子構造を決定する解析法である。硫黄に結合した架橋点としての炭素は、化学的環境がアルキル基に結合した炭素とは異なるため、NMR 法により炭素の置換基の数や隣接する原子核の種類を化学シフトの違いとして解析できる。これまでの研究では、固体状態 NMR 法を加硫天然ゴムに応用し、架橋点の構造を解析する試みが行われた。例えば、Koenigら<sup>80-81</sup>は、高出力デカップリングおよび MAS を用いた固体状態 NMR 法により、ゴムを加硫することにより現れる小さな <sup>13</sup>C-NMR シグナルを検出した。さらに、加硫機構に基づいて形成されると推定される架橋点の構造に関して化学シフトを見積もり、固体状態 NMR 法により得られた実測値と照らし合わせることでより小さなシグナルを帰属した。一方、Gronskiら<sup>82</sup>は、DEPT 測定を行うことにより <sup>13</sup>C-NMR スペクトルに現れた小さなシグナルを実証的に帰属した。しかしながら、ゴムは、固体としては分子運動が活発であり、液体としては分子運動が緩慢であるた



**Figure 1-11. HMQC spectra for natural rubber vulcanizate obtained by rubber state  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy.**<sup>25</sup>

め、固体状態 NMR 法および溶液状態 NMR 法により十分に構造解析することはできなかった。2000 年、河原らは、ラテックス NMR 法を開発し<sup>83</sup>、 $^1\text{H}$  および  $^{13}\text{C}$ -NMR 測定を行うことにより加硫天然ゴムの架橋点の構造を解析した (2007 年)<sup>84</sup>。加硫天然ゴムの 50、50.5、57.3 および 58 ppm のシグナルをそれぞれ硫黄と結合した 3 級炭素および 4 級炭素、硫黄と結合したアリル位の 3 級炭素および 4 級炭素に帰属した<sup>25</sup>。さらに、2009 年、磁場勾配高速マジック角回転 (FG-MAS) 固体状態 NMR 法 (ゴム状態 NMR 法) を加硫天然ゴムに応用し、架橋点の構造を分子レベルで定量的に解析する分析手法を開発した<sup>25-34</sup>。ゴム状態 NMR 法では、20 kHz の MAS により双極子-双極子相互作用を大幅に低減させ、高分解能  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルおよび高分解能  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルが得られるようになった。さらに、2 次元 NMR 測定により NMR スペクトルに現れるシグナルを実証的に架橋点に帰属できるようになった。Figure 1-11 にゴム状態 NMR 法により得られた HMQC スペクトルを示す<sup>25</sup>。

## 1.7. 本研究の目的

天然ゴムは、植物から作られる持続可能なグリーン資源であり、物性が合成ゴムと比較して各段に優れていることから、タイヤを始めとする広範囲な分野で用いられている。特に、高い耐久性や強靱性およびサステナブル資源が求められるタイヤ産業において、天然ゴムは、今後もますます需要が拡大すると期待されている。天然ゴムの加硫は、例えば、タイヤの性能を決定する非常に重要な工程であるため、天然ゴムの加硫に及ぼす因子を研究することはタイヤ業界にとって非常に重要である。

本研究では、これまで着目されてこなかった水に焦点をあて、水が加硫に及ぼす影響を解明することを目的とする。これは、水の影響を明らかにすることにより加硫機構、加硫技術の向上および加硫の最適化に貢献するとともに、ゴムの加硫に関する様々な問題を解決する足掛かりになると考えられるため、学術的にも社会的にも重要な研究である。

## 1.8. 本論文の構成

本論文は5章からなり、水が天然ゴムの加硫に及ぼす影響を検討した。

第2章では、天然ゴム、タンパク質含有率が異なる DPNR および IR を加硫し、架橋点の構造と物性との関係を検討した。フィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填ゴムを作製し、含水率および窒素含有率をカールフィッシャー法およびケルダール法により求めた。天然ゴム、DPNR および IR は最適加硫時間で加硫し、膨潤度、架橋形態、ゴム結合硫黄量、架橋点の構造を膨潤法、燃焼法およびゴム状態 NMR 法により解析した。加硫天然ゴムの架橋構造を詳細に解析することにより、タンパク質と水が架橋構造の形成に及ぼす影響を検討し、物性との関係を評価した。

第3章では、含水率が異なる DPNR を加硫し、生成した低分子化合物を解析することにより、加硫機構における低分子化合物の反応を検討した。まず、尿素および界面活性剤を用いて調製した DPNR を調湿してから加硫時間を変えて加硫することにより、加硫 DPNR を作製した。次に、有機溶媒を用いて加硫 DPNR から低分子化合物を抽出し、含水率および加硫時間に依存する TBBS、MBTS、MBT、 $Zn^{2+}$ 、ZnMBT およびゴム結合硫黄の量を UV-vis 分光法、HPLC、ICP 発光分光分析法および燃焼法により求めた。加硫 DPNR から抽出した低分子化合物の量を含水率および加硫時間に対して解析することにより、水が架橋点の形成に及ぼす影響を検討した。

第4章では、含水率が異なる DPNR から調製した加硫 DPNR の架橋点の構造を解析した。第3章で調製した加硫 DPNR の架橋点の構造をゴム状態 NMR 法により解析し、架橋密度および架橋形態を膨潤法で測定した。加硫 DPNR の架橋点の構造、架橋密度および架橋形態を第3章で求めたゴム結合硫黄量と関係づけて解析することにより、水が天然ゴムの加硫機構に及ぼす影響を検討した。

第5章では、第2章から第4章の研究成果を総括し、水が天然ゴムの加硫に及ぼす影響をまとめた。

1.9. 引用文献

1. 近藤寛朗, 日本ゴム協会誌 **2017**, 90, 415-422.
2. M. C. S. Perera, T. A. S. Siriwardena, *Jl. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka* **1985**, 64, 1-6.
3. 児玉総治, 日本ゴム協会誌 **1979**, 52, 529-530.
4. J. Butler, P. K. Freakley, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 374-384.
5. 仲山 和海, 齊藤 貴之, 大武 義人, 日本ゴム協会誌 **2010**, 83, 331-336.
6. K. Suchiva, T. Kowitteerawut, L. Srichantamit, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1495-1504.
7. Y.-C. Wei, G.-X. Liu, Hui-Feng Zhang, F. Zhao, M.-C. Luo, S. Liao, *Polymer* **2019**, 183, 121911.
8. P.-Y. Wang, Y. Chen, H.-L. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 3255-3259.
9. B. L. Zhang, H. H. Huang, Y. Z. Wang, L. Ding, Y. Liang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2018**, 134, 130-135.
10. Y.-H. Zhan, Y.-C. Wei, J.-J. Tian, Y.-Y. Gao, M.-C. Luo, S. Liao, *Scientific report* **2020**, 10, 16417.
11. A. A. S. A. Kadir, *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 537-548.
12. S. Amnuayporn Sri, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 3524-3531.
13. T. Sakaki, Y. Hioki, M. Kojima, A. Kuga, Y. Tanaka, 日本ゴム協会誌 **1996**, 69, 553-556.
14. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chem. Technol.* **2014**, 87, 103-119.
15. F. W. Perrella, A. A. Gaspari, *Methods* **2002**, 27, 77-86.
16. B. L. Archer, Proc. Int. Rubber Conf. Kuala Lumpur 2, 532 **1975**.
17. W. S. E. Fernando, P. A. J. Yapa, P. P. Jayasinghe, *Kauts. Gummi Kunstst.* **1985**, 38, 1010.
18. S. Kawahara, W. Klinklai, H. Kuroda, Y. Isono, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 181-184.
19. W. Klinklai, T. Saito, S. Kawahara, K. Tashiro, Y. Suzuki, J. T. Sakdapipanich, Y. Isono, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 93, 555-559.
20. X. Baur, J. Rennert, Z. Chen, *Allergy* **1997**, 52, 306-311.
21. I. P. Mahendra, M. K. Linh, N. N. Thang, V. T. Thuy, L. T. Trang, L. X. Thinh, N. T. H. Phuong, N. T. Ha, N. T. Thuong, S. Kawahara, Y. Yamamoto, P. T. Nghia, *J. Braz. Chem. Soc.* **2021**, 32, 320-328.
22. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, P. T. Nghia, S. Kawahara, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 23, 825-828.
23. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, *Colloid Polym Sci.* **2012**, 290, 331-338.
24. 河原成元, 山本祥正, 日本ゴム協会誌 **2019**, 92, 446-452.
25. S. Kawahara, O. Chaikumpollert, S. Sakurai, Y. Yamamoto, K. Akabori, *Polymer* **2009**, 50, 1626-1631.
26. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, *Polym. J.* **2012**, 44, 772-777.
27. 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2012**, 85, 347-353.
28. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, S. Kawahara, *Kautsch. Gummi Kunst.* **2013**, 66, 28-33.

29. 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2014**, 87, 344-350.
30. S. Kawahara, *Polymers* **2016**, 65, 229-230.
31. 山本祥正, 斎藤貴之, 河原成元, ぶんせき **2018**, 6, 215-222.
32. S. Kawahara, Y. Yamamoto, T. Saito, “Rubber-state NMR Spectroscopy,” Chapter 8 in R. Zhang, T. Miyoshi, P. Sun, Eds, “NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers”, *Royal Society of Chemistry.*, **2019**.
33. M. Yamano, Y. Yamamoto, T. Saito, S. Kawahara, *Polymer* **2021**, 235, 1-9.
34. T. Saito, M. Yamano, K. Nakayama, S. Kawahara, *Polym. Test.* **2021**, 96, 107130.
35. W. G. Wren, *Rubber Chem. Technol.* **1942**, 15, 107–114.
36. D. J. Siler, M. G. Tanrikulu, K. Cornish, A. E. Stafford, T. A. Mckeon, *Plant Physiol. Biochem.* **1997**, 35, 881-889.
37. C. C. Ho, T. Kondo, N. Muramatsu, H. Ohshima, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 178, 442-445.
38. K. Cornish, D.F. Wood, J.J. Windle, *Planta.* **1999**, 210, 85-96.
39. K.e Nawamawat, J. T. Sakdapipanicha, C. C. Ho, Y. Ma, J. Song, J. G. Vancso, *Colloids Surf., A.* **2011**, 390, 157–166.
40. J. F. Zayas, *Functionality of proteins in food*, Chapter 3, Springer Berlin, Heidelberg, **1997**, 76-133.
41. G. J. Mulder, *J. prakt. Chem.* **1839**, 16, 129-152.
42. 青柳康夫, 日本食生活学会誌 **1998**, 9, 20-24.
43. S. J. Skinner, T. J. Drakeley, *Rubber Chem. Technol.* **1932**, 5, 222-231.
44. D. H. Andrews, J. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.* **1924**, 46, 640–650.
45. 大北 忠男, 日本ゴム協会誌 **1937**, 10, 538-541.
46. L. T. Huyen, 程 傲然, 山本 祥正, 河原 成元, 日本ゴム協会誌 **2020**, 93, 293-299.
47. 田中康之, E. A. Hwee, *高分子* **1997**, 46, 816-819.
48. C. R. Boggs, J. T. Blake, *Ind. Eng. Chem.* **1926**, 18, 224-232.
49. R. Rittiron, W. Seehalak, *J. Innovative Opt. Health Sci.* **2014**, 7, 1-6.
50. A. G. Thomas, K. Muniandy, *Polymer* **1987**, 28, 408-415.
51. E. H. Farmer, F. W. Shipley, *J. Polym. Sci.* **1946**, 1, 293-304.
52. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, *J. Chem. Soc.* **1958**, 581, 2866-2879.
53. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 679-688.
54. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 689-697.
55. F. W. H. Kruger, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2643-2649.
56. M. Shumane, M. H. S. Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 86, 1516-1531.
57. N. J. Morrison, M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **1984**, 57, 63-85.
58. P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, V. Venkatasubramanian, K. A. Walker, *Rubber Chem. Technol.* **2003**, 76, 592-693.

59. H. Krebs, *Rubber Chem. Technol.* **1957**, 30, 962–971.
60. S. P. Manik, S. Banerjee, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 1311-1326.
61. B. Dogadkin, M. Fenldstein, A. Dobromyslova, V. Shkurina, M. Kalpunov, *Rubber Chem. Technol.* **1954**, 27, 920–924.
62. C. M. Kok, V. H. Yee, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 341-345.
63. J. J. Luecken, A. B. Sullivan, *Elastomerics* **1981**, 113, 34-38.
64. F. W. H. Kruger, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2643-2649.
65. M. Shumane, M. H. S. Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1516-1531.
66. N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2725–2750.
67. W. Scheele, A. Franck, *Rubber Chem. Technol.* **1959**, 32, 139–149.
68. R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 635-649.
69. R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 650-667.
70. A. B. Sullivan, C. J. Hann, G. H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 488-501.
71. M. Geysler, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, 55, 215-224.
72. M. Geysler, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, 60, 431-437.
73. B. Morgan, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 76, 1377–1385.
74. M. H. S. Gradwell, M. J van der Merwe, *Rubber Chem. Technol.* **1998**, 72, 1377-1385.
75. F. W. H. Kruger, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2661–2667.
76. M. H. S Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 169–176.
77. M. H. S Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, 51, 177–185.
78. C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, W. L. Cox, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 572–587.
79. C. R. Parks, D. K. Parker, D. A. Chapman, *Rubber Chem. Technol.* **1972**, 45, 467–480.
80. A. M. Zaper, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* **1987**, 60, 252–277.
81. M. R. Krejsa, J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* **1993**, 66, 73–82.
82. W. Gronski, H. Hasenhindl, B. Freund, S. Wolff, *Kautschuk Gumi Kunststoffe.* **1991**, 44, 119-123.
83. S. Kawahara, Y. Isono, K. Washino, T. Morita, Y. Tanaka, *Rubber Chem. Technol.* **2001**, 74, 295–302.
84. J. Ukawa, S. Kawahara, J. Sakai, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, 45, 1003-1009.

## 第二章 加硫天然ゴムの架橋構造に及ぼす水の影響

### 2.1. 緒言

タンパク質の含有率に比例して増減する天然ゴムの水は、タンパク質とともに加硫天然ゴムの架橋構造に影響を及ぼす可能性がある。なぜなら、水と強い親和性を示すタンパク質を天然ゴムから除去すると、加硫誘導期は長くなり、引張強度や硬度などの力学物性が低下すると報告されているからである<sup>1-7</sup>。それ故、タンパク質が天然ゴムの加硫に及ぼす影響を検討するだけでなく、水が及ぼす影響も検討することが望まれている。このような検討は、生成物である加硫天然ゴムの構造とタンパク質含有率および含水率との関係を解析することにより行うことができる。

加硫天然ゴムの架橋構造は、架橋密度、架橋形態および架橋点の構造などにより特徴づけることができる。これらは、相互に関係しているため、加硫に関する研究を行う際には、総括的に検討を行う必要がある。例えば、架橋密度の低下は、引張強度や硬度などの力学物性の低下を引き起こすことが報告されている<sup>8</sup>。

これまでの研究では、タンパク質が天然ゴムの物性に及ぼす影響は数多く報告されてきた。しかしながら、加硫天然ゴムの構造と物性の関係におけるタンパク質および水の影響はほとんど報告されなかった。これは、従来の技術では、架橋点の構造を定量的に解析することが困難であったことによる。最近、ゴム状態 NMR 法が開発され、加硫天然ゴムの架橋点の構造を定量的に解析できるようになった<sup>9-18</sup>。例えば、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルにおける 57.3 および 58 ppm のシグナルは、ラジカル機構で形成される硫黄に結合したアリル位の 4 級炭素および 3 級炭素にそれぞれ帰属された<sup>18</sup> (Figure 2-1 (A))。また、50 および 50.5 ppm のシグナルはイオン機構で形成される *cis*-1,4-イソプレン単位の炭素二重結合に硫黄が直接付加した 3 級および 4 級炭素に帰属された<sup>18</sup> (Figure 2-1 (B))。

本章では、天然ゴム、タンパク質含有率が異なる DPNR および合成シスポリイソプレン (IR) を加硫し、力学物性および架橋構造を解析した。とりわけ、加硫天然ゴムの架橋点の構造をゴム状態 NMR 法により定量的に解析し、膨潤度や架橋形態を測定することにより得られた結果と合わせて架橋構造を多角的に解析することにより、タンパク質含有率に比例して増減する水が加硫に及ぼす影響を検討した。

### 2.2. 実験概要

#### 2.2.1. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 98.0 %) および尿素 (99.0 %) はキシダ化学社製のものを用いた。リン酸二水素ナトリウム脱水物 (99.5 %)、アセトン (99.5 %)、ベンゼン (99.5 %)、トルエン (99.5 %)、2-プロパンチオール (97.0 %)、水素化リチウムアルミニウム (LiAlH<sub>4</sub>, 92.0 %)、濃硫酸 (96.0 %)、水酸化ナトリウム (97.0 %)、ホウ酸 (99.5 %)

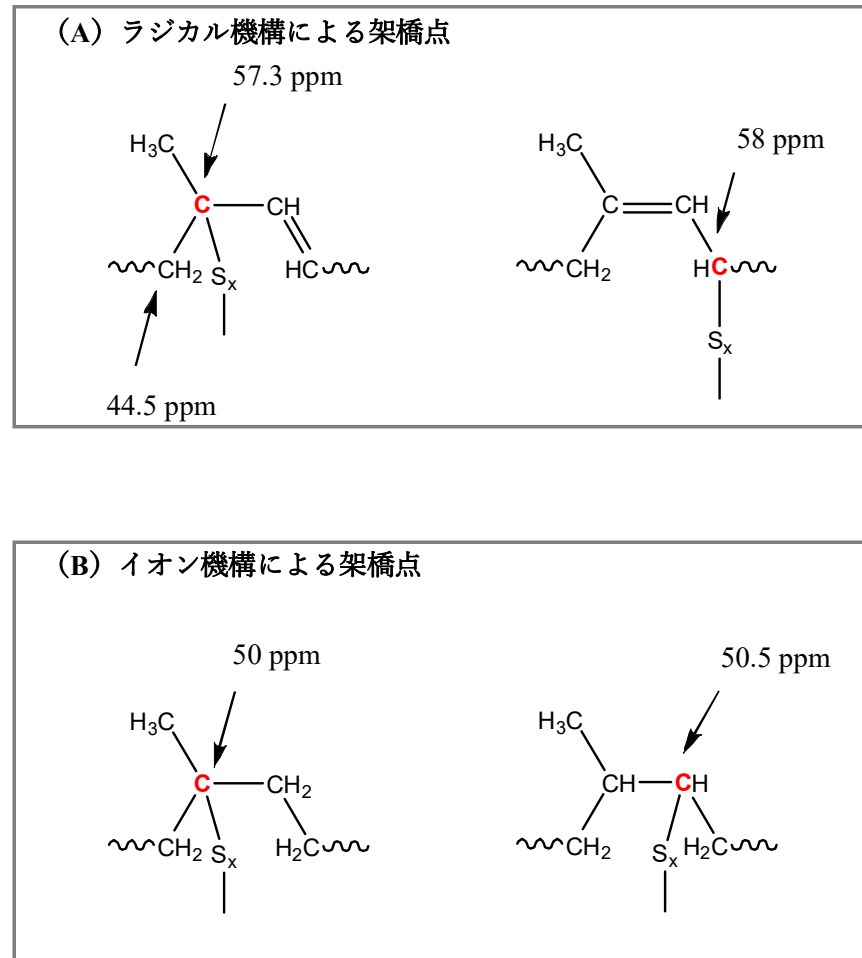


Figure 2-1. Assignments of crosslinking junctions of natural rubber vulcanizates

: (A) 57.3 ppm and 58 ppm *via* radical pathway and (B) 50 ppm and 50.5 ppm *via* ionic pathway.<sup>18</sup>



およびメチルレッド (0.4 g/L) は関東化学社製のものを用いた。ピペリジン (98.0 %)、硫酸 (0.005 M)、硫酸カリウム (99.0 %)、硫酸銅 (97.5 %)、セレン (99.0 %) は、富士フィルム和光純社製のものを用いた。タンパク質分解酵素は市販のアルカリプロテアーゼ (2.4 L FG Alcalase; Novozymes, Bagsværd, Denmark) を用いた。

天然ゴムラテックスは市販の HANR ラテックス (Sime Darby-HA; Sime Darby Berhad, Kuala Lumpur, Malaysia)、合成シスポリイソプレンは日本ゼオン社製 Nipol IR2200、市販の DPNR は Pureprena (Malaysian Rubber Board, Kuala Lumpur, Malaysia) を用い、購入したものを精製せずに使用した。酸化亜鉛は正同化学工業社製のものを用いた。ステアリン酸は日油社製のものを用いた。カーボンブラックおよびシリカはそれぞれ東海カーボン社製および東ソー・シリカ社製のものを用いた。老化防止剤 (6PPD) および TBBS は大内新興化学工業社製のものを用いた。ワックスは日本精織社製のものを用いた。オイルは ENEOS ホールディングス社製のものを用いた。シランカップリング剤は Bis [3-(triethoxysilyl) propyl] tetrasulfide (Si69; Evonik Industries, Essen, Germany) を用いた。硫黄は鶴見化学工業社製のものを用いた。

## 2.2.2. 試料

### 2.2.2.1. DPNR の調製

DPNR ラテックスは、HANR ラテックスから、尿素と SDS を用いてタンパク質を除去した DPNR (U) ラテックス<sup>19</sup>、尿素、アセトンと SDS を用いて完全にタンパク質を除去した PFNR ラテックス<sup>20</sup>、および酵素と SDS を用いてタンパク質を除去した DPNR (E) ラテックス<sup>21</sup>の3種類を調製した。Figure 2-2 に DPNR を調製するための手順を示す。

DPNR (U) および PFNR ラテックスは、乾燥ゴム含量 (DRC) を 30 w/w% に希釈した HANR ラテックスに、それぞれ、0.1 w/w% の尿素と 1.0 w/w% の SDS および 0.1 w/w% の尿素、1.0 w/w% の SDS と 2.5 w/w% のアセトンを加え、室温で 90 分間インキュベーションした。DPNR (E) ラテックスは、DRC を 30 w/w% に希釈した HANR ラテックスを 10 w/w% リン酸二水素ナトリウムで pH 9.2 に調整し、0.04 w/w% のタンパク質分解酵素を加え、37 °C で 12 時間インキュベーションした。インキュベーションしたラテックスは、30 分間、15 °C、10<sup>4</sup> g の遠心分離によりゴム分と漿液に分離した。回収したゴム分は DRC を 30 w/w% に調整して SDS 水溶液に再分散し、1 時間攪拌してから遠心分離を行う一連の操作を 3 回繰り返し、DPNR ラテックスを調製した。1 回目、2 回目および 3 回目の再分散時の SDS 濃度は、それぞれ 0.5 w/w%、0.1 w/w% および 0.1 w/w% とした。調製した DPNR ラテックスは、それぞれ DPNR (U) ラテックス、PFNR ラテックス、DPNR (E) ラテックスとした。

アズキャスト膜は、DRC を 30 w/w% に調整した HANR ラテックス、DPNR (U) ラテックス、PFNR ラテックス、DPNR (E) ラテックスをバットに展開し、50 °C のオーブンで 24 時間乾燥することにより作製した。その後、一週間真空乾燥することにより得られた原料

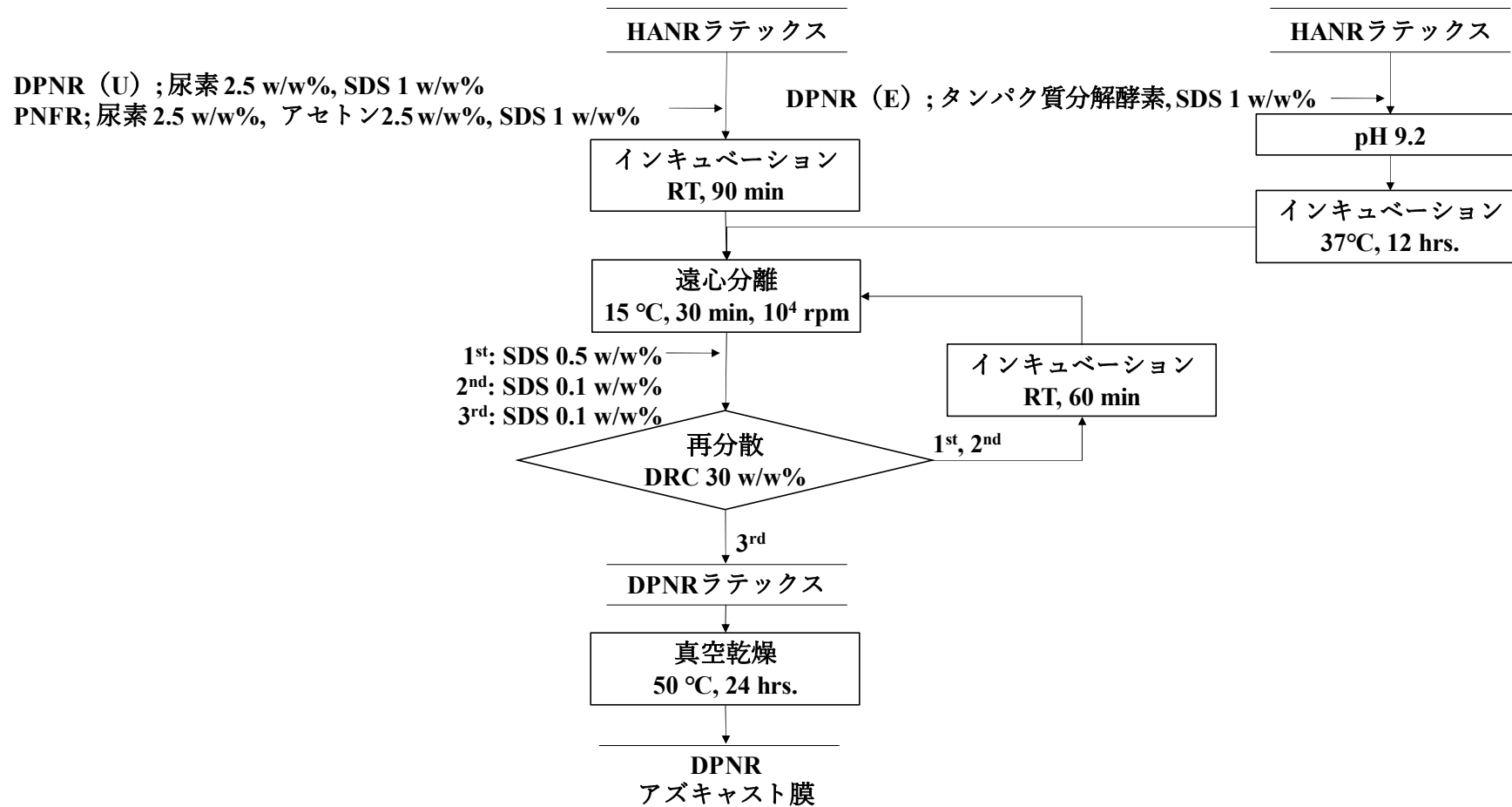


Figure 2-2. Procedure to prepare DPNR latex from HANR latex.

**Table 2-1. Compounding formulation.**

Ingredient	Non-filler phr	Carbon black filled Phr	Silica filled phr
Rubber	100	100	100
Carbon black	-	45	5
Silica	-	-	50
Stearic acid	3	3	1
Zinc oxide	5	5	5
Anti-aging agent	2	2	2
Wax	-	-	1
Oil	6	6	6
Si69	-	-	4
TBBS	0.7	0.7	1.8
Sulfur	2	2	1.8

ゴムを天然ゴム、DPNR (E)、DPNR (U)、PFNR ゴムとした。

#### 2.2.2.2. マスターバッチコンパウンドの配合および混合、加硫

マスターバッチのコンパウンドは、東洋精機製作所製のインターナルミキサーおよび神戸製鋼社製の 2 本ロールミルを用いて作製した。Table 2-1 にマスターバッチコンパウンドの配合処方を示す。原料ゴムは、天然ゴム、DPNR (E)、DPNR (U) および PFNR、Purepurena、および IR を用いた。コンパウンドは、フィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填の 3 種類を作製した。シリカ充填コンパウンドは、シランール基の影響により加硫が抑制されるため、TBBS および硫黄の量を調整し、架橋密度が同等になるように作製した。

素練りは原料ゴム（天然ゴム、DPNR (E)、DPNR (U) および PFNR、Purepurena、および IR）を開始温度 60 °C、ローター回転数 50 rpm で 30 秒間行い、酸化亜鉛、ステアリン酸、カーボンブラック、シリカ、ワックス、老化防止剤、オイル、シランカップリング剤などの配合剤を順次加え、2分間混合した。さらに、ラムを上下したのち2分間混合し、得られたコンパウンドを 130 °C以下で放出することにより A 練コンパウンドを作製した。A 練コンパウンドは、ロールを用いて硫黄および TBBS を加え、同じ回数くり返しを行った後、4 mm ゲージを通してシート出しすることにより B 練コンパウンドを作製した。B 練コンパウンドは、常温で 24 時間静置した後、マスターバッチコンパウンドとした。フィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填コンパウンドは、原料ゴムを用いたマス

ターバッチコンパウンドからそれぞれ作製した。

加硫ゴムは、マスターバッチコンパウンドを、JIS 規格 K 6352 に基づき、油圧プレスで 150℃、30 分間加硫することにより厚さ 2 mm のシートとして作製した。マスターバッチコンパウンドを用いて加硫したゴムをそれぞれフィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムとした。

## 2.2.3. 測定

### 2.2.3.1. 窒素含有率

原料ゴム（天然ゴム、DPNR (U)、PFNR、DPNR (E)、Purepurena）の窒素含有率は、マレーシアゴム研究所試験法 B7 に準拠し、ケルダール法で求めた。触媒混合物は、硫酸カリウム、硫酸銅およびセレンを重量比 15 : 2 : 1 とし、乳鉢で粉碎混合することにより調製した。ゴムに含まれる窒素は、ゴム 0.1 g に触媒混合物 0.65 g および 2.5 ml の濃硫酸を加え、柴田科学社製のケルダール窒素分解器で 90 分間加熱分解することにより、硫酸アンモニウムに変換した。さらに、硫酸アンモニウムは、67.0 w/v% の水酸化ナトリウム 5 ml および水 30 ml を加え、柴田科学社製の蒸留装置を用いた水蒸気蒸留により、アンモニアに変換し、4.0 w/w% のホウ酸水溶液 10 ml に捕集した。得られた留分は、メチルレッド指示薬を数滴加え、0.005 M の硫酸を用いて滴定した。

### 2.2.3.2. 含水率

原料ゴム（天然ゴム、DPNR (U)、PFNR、DPNR (E)、Purepurena）の含水率は、原料ゴムを、ISO 12492:2012 に基づき、日東精工アナリテック社製の水分測定装置 CA-310 を用い、カールフィッシャー法により求めた。

### 2.2.3.3. 加硫速度

マスターバッチコンパウンドの加硫速度は、ASTM 規格 D2084 に準拠し、上島製作所社製の FDR VR-3110 を用い、150℃で測定した。加硫曲線から得られた最小トルクを  $M_L$ 、最大トルクを  $M_H$  と定義した。

### 2.2.3.4. 硬度

加硫ゴムの硬度は、ASTM 規格 D2240 に準拠し、タイプ A デュロメータを使用して室温で測定した。

### 2.2.3.5. 引張試験

加硫ゴムの引張試験は、JIS 規格 K6251-7 に準じて、ダンベル 3 型の試験片を用いて行った。歪に対する応力は、島津製作所社製の AGS-5kNG を用い、クロスヘッドスピードを 500 mm/min として室温で測定した。

#### 2.2.3.6. ゴム結合硫黄量

加硫ゴムは、アセトンを用い 80 °C で 12 時間ソックスレー抽出を行い、真空乾燥機で 24 時間乾燥させた。その後、加硫ゴムのゴム分子鎖に結合した硫黄は、JIS K 6233-3:1998 に準じて燃焼法により測定した。

#### 2.2.3.7. 架橋構造

加硫ゴムは、80 °C、12 時間でアセトンを用いてソックスレー抽出し、真空乾燥機で 24 時間乾燥させた後、膨潤度、架橋密度、架橋形態の測定を行った。加硫ゴムの膨潤度は、トルエンを溶媒として膨潤法により測定した。加硫ゴムの架橋密度は、Flory-Rehner の式を用い<sup>22</sup>、膨潤度から求めた。加硫ゴムの架橋形態は、宇都宮ら<sup>23</sup>や中内ら<sup>24</sup>の報告に準じて測定した。ここで、高分子-溶媒相互作用パラメータは、天然ゴムとトルエンの文献値 (0.43) を用いた<sup>25</sup>。

#### 2.2.3.8. ゴム状態 NMR 法

加硫ゴムの架橋点の構造は、ゴム状態 NMR 法により測定した。ゴム状態 NMR 測定は日本電子社製の NMR 分光器 ECA400 を用い、<sup>13</sup>C について 100 MHz で行った。加硫ゴムは、不純物や非ゴム成分によるノイズを避けるため、アセトンを用い 80 °C で 12 時間ソックスレー抽出を行った。その後、1 週間減圧乾燥を行い、冷凍粉碎した。<sup>13</sup>C-NMR 測定は、FG-MAS プローブを用い、4 mmφ のサンプルチューブに粉碎した加硫ゴムを充填し、マジック角回転 15 kHz、繰り返し時間 5 s で行った。

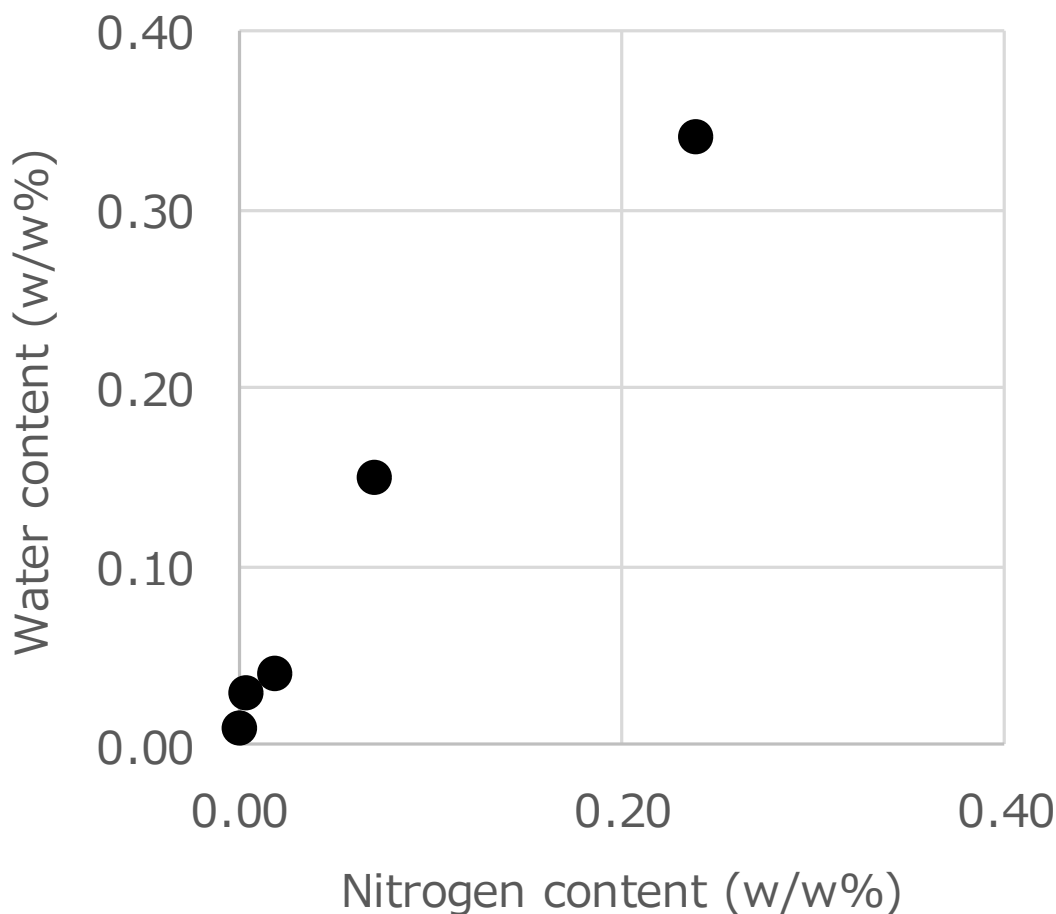
### 2.3. 結果および考察

#### 2.3.1. 窒素含有率および含水率

Figure 2-3 に原料ゴム (天然ゴム、DPNR (U)、PFNR、DPNR (E) および Pureprena) の窒素含有率と含水率との関係を示す。ここで、タンパク質含有率は、窒素含有率に 6.25 を乗じて見積もることができる<sup>26, 27</sup>。天然ゴム、DPNR (U)、PFNR、DPNR (E) および Pureprena の窒素含有率は、それぞれ 0.24 w/w%、0.019 w/w%、0.00 w/w%、0.0032 w/w% および 0.070 w/w% であった。一方、原料ゴムの含水率は、それぞれ 0.34 w/w%、0.04 w/w%、0.01 w/w%、0.03 w/w% および 0.15 w/w% であった。ゴムの窒素含有率および含水率は、ゴムを調製する方法の違いを反映して、異なる値を示した。ゴムの含水率は、窒素含有率と良好な正の相関を示し、窒素含有率の約 1.4 倍に比例して変化することがわかった。これにより、天然ゴムからタンパク質を除去すると、含水率も比例して低下することが明らかとなった。

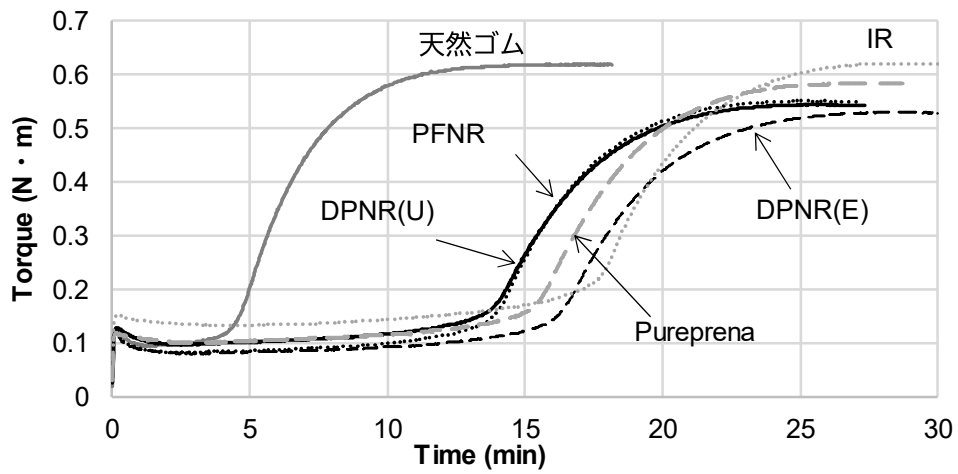
#### 2.2.3. 加硫曲線

Figure 2-4 に全ての配合処方コンパウンドのトルクの加硫時間依存性を示す。全ての配

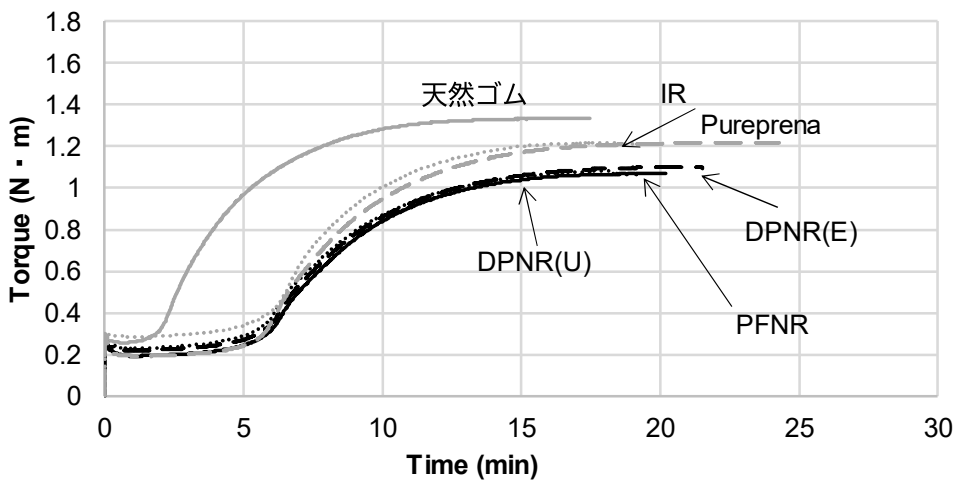


**Figure 2-3. The nitrogen content determined by Kjeldahl method and water contents determined by Karl Fischer method.**

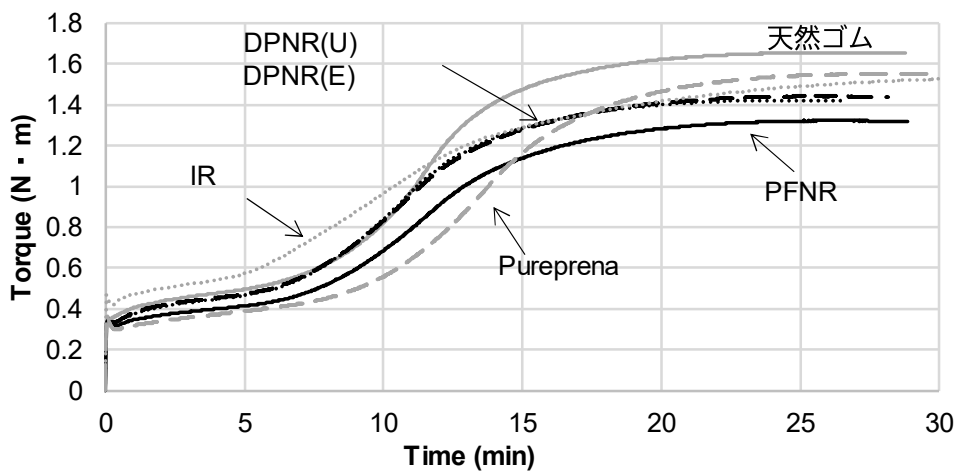
合処方コンパウンドのトルクは、加硫開始後急激に増加し、最大トルク  $M_H$  を示した後一定となった。ここで、トルクが増加し始める時間、最大トルク  $M_H$  の 10% になる時間、最大トルクの 95% になる時間をそれぞれ加硫開始時間、スコーチ時間および最適加硫時間と定義する。フィラー未充填およびカーボンブラック充填コンパウンドの加硫開始時間、スコーチ時間および最適加硫時間は、天然ゴムで短く、天然ゴム以外の原料ゴムでタンパク質の含有率に依存して長くなった。一方、シリカ充填コンパウンドの加硫開始時間、スコーチ時間および最適加硫時間は、全ての原料ゴムでほぼ同じであった。これは、シリカ充填コンパウンドの加硫は、Si69 によって加硫が促され、タンパク質の影響が小さくなったためであると考えられる<sup>26</sup>。天然ゴムの最大トルク  $M_H$  は、全ての配合処方、天然ゴム以外の原料ゴムより高い値であった。さらに、カーボンブラック充填およびシリカ充填コンパウンドの DPNR (U)、PFNR、DPNR (E)、Pureprena の最大トルク  $M_H$  は、IR とほぼ同じ値であった。これにより、最大トルク  $M_H$  の値は、タンパク質の量が減ると小さくなる



(A)



(B)



(C)

Figure 2-4. Cure curves for (A) non-filler, (B) carbon black-filled, and (C) silica-filled compounds.

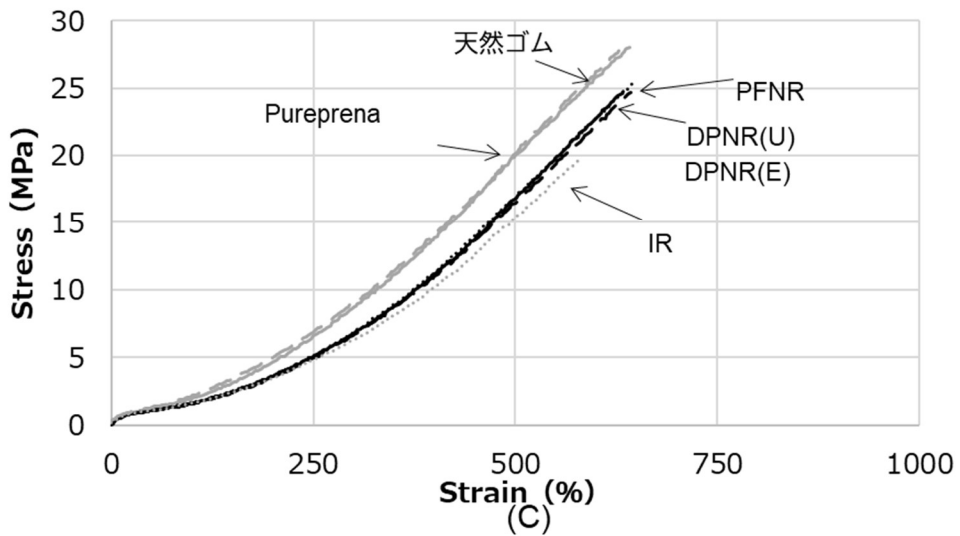
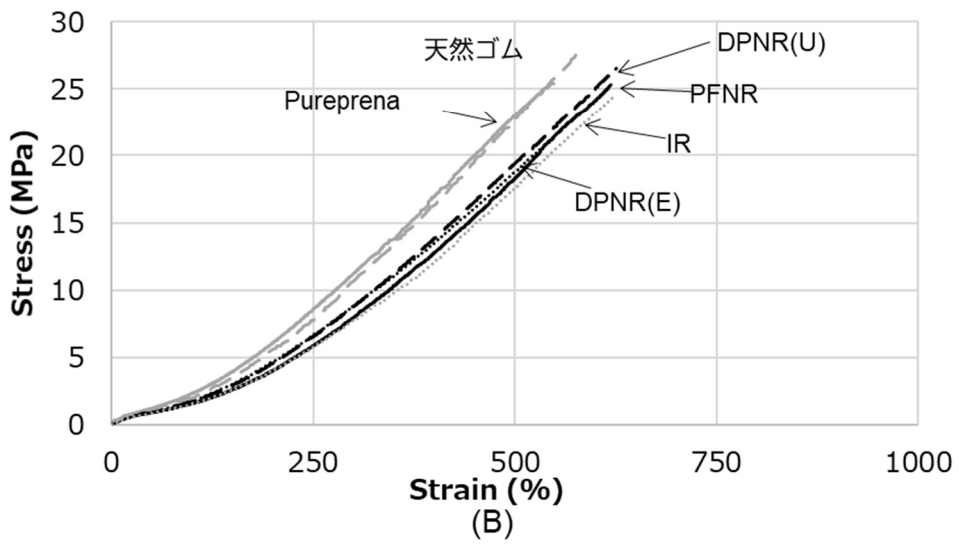
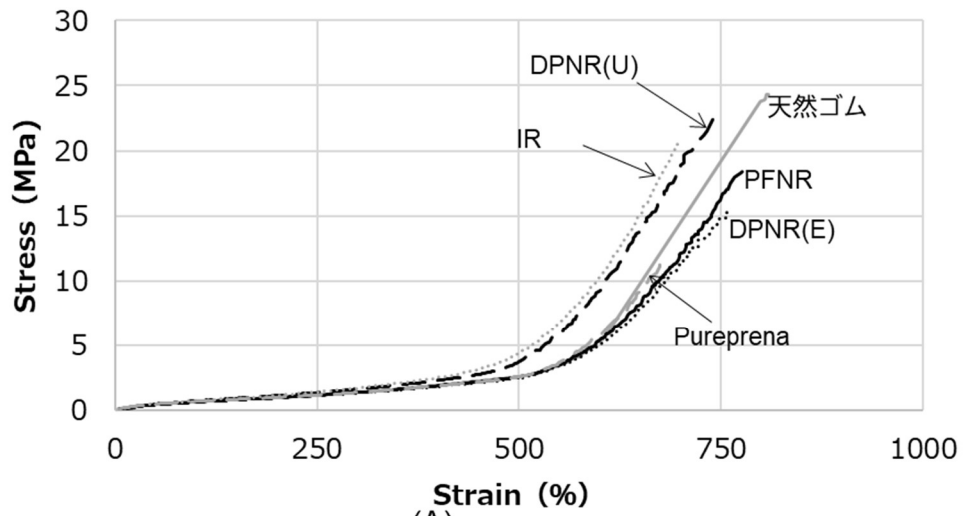


Figure 2-5. Stress-strain curves for (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates



**Table 2-2. Hardness of non-filler, carbon black filled and silica filled vulcanizates.**

	Non-filler	Carbon black filled	Silica filled
Natural rubber	33.1	60.8	59.8
DPNR (U)	28.8	55.5	58.0
DPNR (E)	31.8	55.5	58.1
PFNR	30.2	55.1	56.6
Pureprena	30.4	55.6	60.8
IR	31.1	56.3	58.1

ることが明らかとなった。

### 2.3.2. 物性

Figure 2-5 に全ての配合処方に加硫ゴムの応力-歪み曲線を示す。全ての配合処方の加硫ゴムの応力は、歪みの増加に比例してシグモイド状に増加した。フィラー未充填加硫ゴムの応力-歪み曲線は緩やかに上昇したが、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの応力-歪み曲線は急激に増加した。この応力-歪み曲線の違いは、補強材であるフィラーの影響によると考えられる。フィラー未充填加硫ゴムの応力-歪み曲線はタンパク質の量に対して不規則に変化し、加硫天然ゴムの引張強度は他のゴムよりも高くなった。カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムでは、加硫天然ゴムと加硫 Pureprena の応力の値は、歪に対して他のゴムより大きくなり、タンパク質の量が減ると小さくなった。カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの天然ゴムの引張強度は、他のゴムと比較して高くなった。歪 100%における応力 ( $M_{100}$ ) は架橋密度に比例するため、窒素含有率の低い加硫ゴムの  $M_{100}$  の値が小さくなったのは架橋密度が低下したことによると考えられる。一方、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの引張強度は、フィラー未充填加硫ゴムの引張強度と比べ、ゴムの違いによる差は小さかった。これは、カーボンブラックやシリカの補強作用が強く影響し、タンパク質の影響が小さくなったためであると考えられる。

Table 2-2 に全ての配合処方の加硫ゴムの硬度を示す。フィラー未充填およびカーボンブラック充填加硫ゴムの硬度は、加硫天然ゴムで最も高く、加硫 PFNR で最も低くなった。特に、カーボンブラック充填加硫ゴムの硬度は、加硫天然ゴムで他のゴムよりも約 5 ポイント高くなった。この結果は過去の報告と一致し<sup>28</sup>、硬度はタンパク質の量が減ると小さくなることが確認された。また、シリカ充填加硫ゴムの硬度は、タンパク質の量に依存し、加硫天然ゴムおよび加硫 Pureprena で高くなり、加硫 PFNR で最も低くなった。

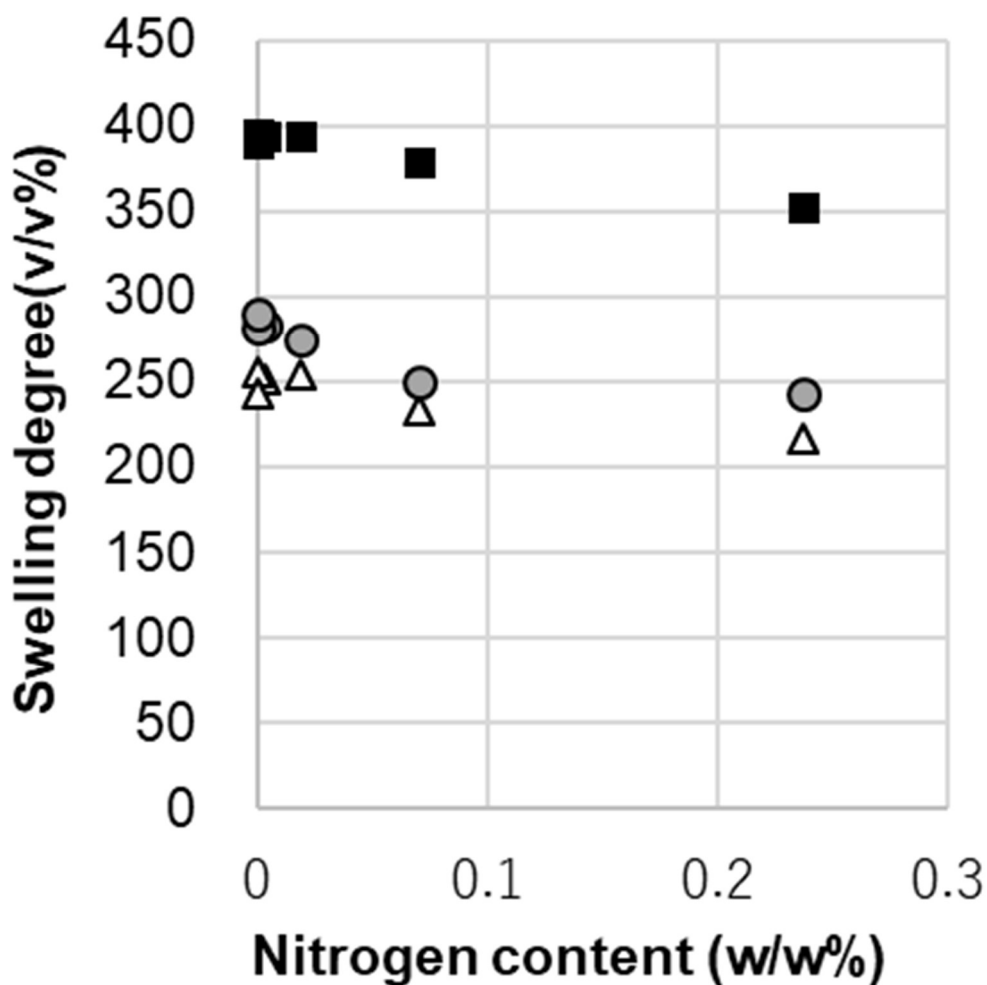


Figure 2-6. Relationship between swelling degree and nitrogen content of (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates.

■ non-filler, △ carbon black-filled and ● silica-filled compounds.

### 2.3.3. 架橋構造

Figure 2-6 に全ての配合処方に加硫ゴムの膨潤度と窒素含有率との関係を示す。フィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの膨潤度は、窒素含有率が高くなると架橋密度が高くなることを反映して低下した<sup>29, 30</sup>。フィラー未充填加硫ゴムの膨潤度は、同じ窒素含有率で比較すると、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの膨潤度より約 100 % 高くなった。一方、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの膨潤度は、同じ窒素含有率で比較すると、ほぼ同じであった。これにより、加硫ゴムの膨潤度はフィラーの効果により低下することが示唆された。

Figure 2-7 に全ての配合処方に加硫ゴムの窒素含有率とポリ、ジおよびモノスルフィド結合の比率およびゴム結合硫黄量との関係を示す。フィラー未充填およびカーボンブラック

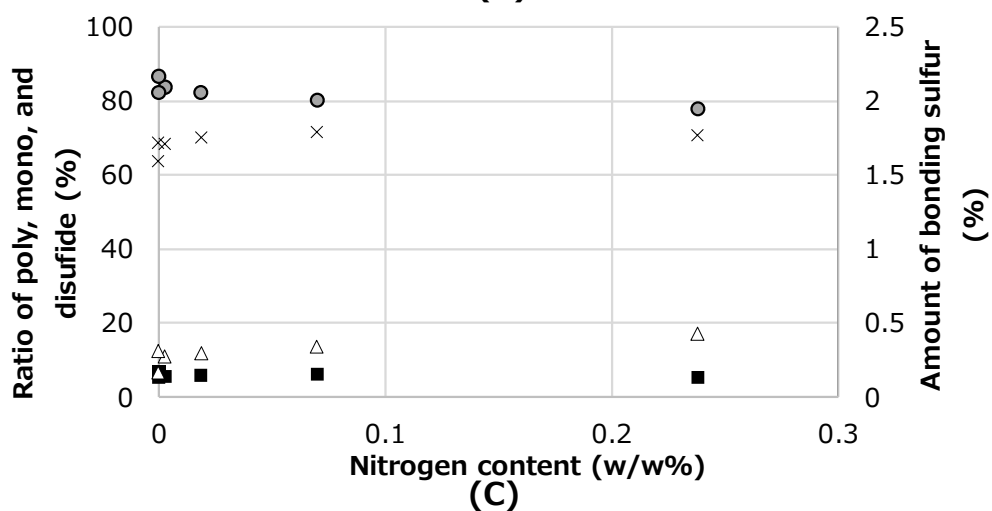
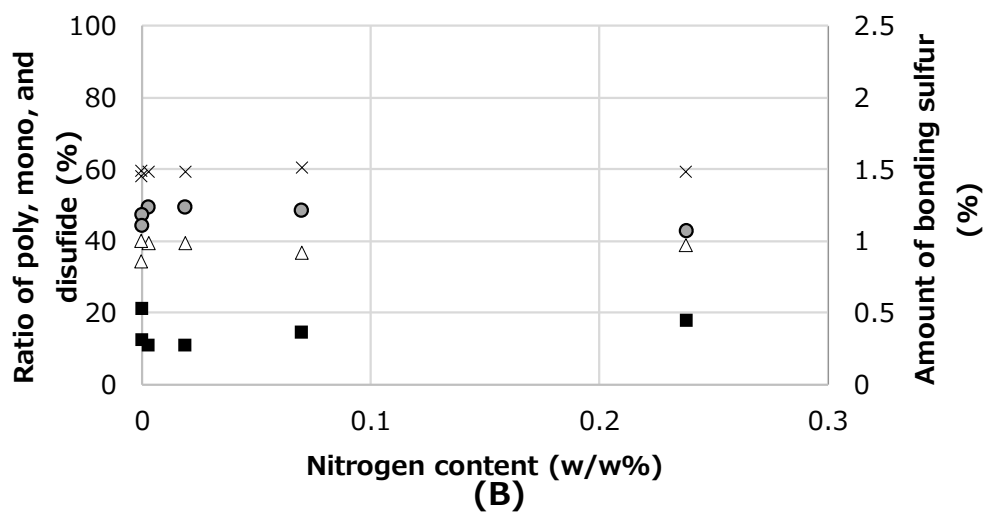
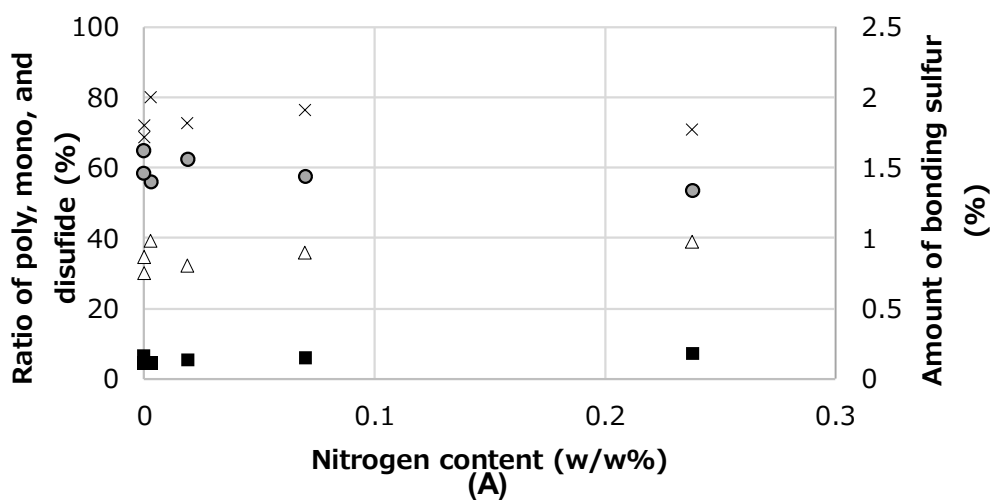


Figure 2-7. Ratio of mono-, di- and poly-sulfide bonds and amount of bonding sulfur of (A) non-filler, (B) carbon black-filled and (C) silica-filled vulcanizates.

:  $\Delta$ ; polysulfide (mol/cc),  $\bullet$ ; disulfide (mol/cc),  $\blacksquare$ ; monosulfide (mol/cc),  $\times$ ; amount of bonding sulfur to rubber (%)

充填加硫ゴムのポリ、ジおよびモノスルフィド結合の比率は、それぞれ約 50 w/w%、40 w/w%、10 w/w%であり、窒素含有率が変化してもほぼ同じであった。同様に、シリカ充填加硫ゴムのポリ、ジおよびモノスルフィド結合の比率は、全てのゴムで、それぞれ約 80 w/w%、15 w/w%、5 w/w%であり、窒素含有率が変化してもほぼ同じであった。シリカ充填加硫ゴムはフィラー未充填およびカーボンブラック充填加硫ゴムとは異なり、ポリスルフィド結合の比率が高く、ジおよびモノスルフィド結合の比率が低くなった。これは、シリカ充填加硫ゴムに硫黄を含む Si69 が添加されたことにより、TBBS と硫黄の比率が他の配合処方調製された加硫ゴムとは異なったためであると考えられる。一方、フィラー未充填、カーボンブラック充填およびシリカ充填加硫ゴムのゴム結合硫黄量は、それぞれ 1.8 w/w%、1.5 w/w%および 1.8 w/w%であり、窒素含有率が変化してもほぼ同じであった。これにより、加硫ゴムのポリ、ジおよびモノスルフィド結合の比率およびゴム結合硫黄量は、窒素含有率に依存せず一定であることが明らかとなった。

Figure 2-8 にカーボンブラック充填加硫天然ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。図中の 23、26、32、125、135 ppm 付近に示される 5 つの主要なシグナルは、それぞれ *cis*-1,4-イソプレン単位のメチル基 (C5)、メチレン基 (C4)、メチレン基 (C1)、メチン基 (C3) および 4 級炭素 (C2) に帰属した。

Figure 2-9 に 30 から 70 ppm の領域を拡大した  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。全てのカーボンブラック充填加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには 35、40、44、50、50.5、57.3、58 および 63 ppm に小さなシグナルが現れた。ここで、40 ppm のシグナルは、*trans*-1,4-イソプレン単位の C4 に帰属される。既報に基づき、50 および 50.5 ppm のシグナルは硫黄に結合した 4 級炭素および 3 級炭素に帰属し、57.3 および 58 ppm のシグナルは硫黄に結合したアリル位の 4 級炭素および 3 級炭素に帰属した<sup>18</sup>。ここで、57.3 ppm のシグナルは、ラジカル機構で形成される架橋点の構造であると考えられている。カーボンブラック充填加硫天然ゴムの 57.3 ppm のシグナルの強度は、他のカーボンブラック充填加硫ゴムのシグナルと比較して低くなった。そこで、57.3 ppm のシグナルに注目し、強度と窒素含有率との関係を定量的に解析するため、式 (2-1) を用い、*cis*-1,4-イソプレン単位のメチル基に帰属される 23.5 ppm のシグナルに対する相対強度を見積もった。

$$\text{Signal Intensity } I_{57.3} = \frac{I_{57.3}}{I_{23.5}} \times 100 \quad \text{式 (2-1)}$$

ここで、 $I_{57.3}$  : 57.3 ppm の積算値

$I_{23.5}$  ppm : 23.5 ppm の積算値

Figure 2-10 に 57.3 ppm のシグナル強度と窒素含有率との関係を示す。57.3 ppm のシグナル強度は、窒素含有率に比例し、窒素含有率が低くなると高くなった。Coran<sup>32, 33</sup> が提唱する加硫理論に基づく、加硫はイオン機構およびラジカル機構で生じる。例えば、ラジ

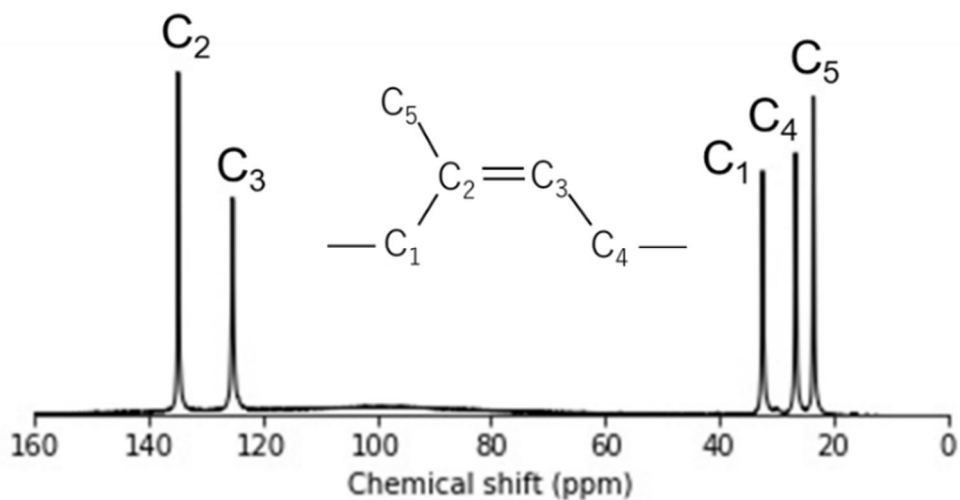


Figure 2-8.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for carbon black-filled vulcanizate.

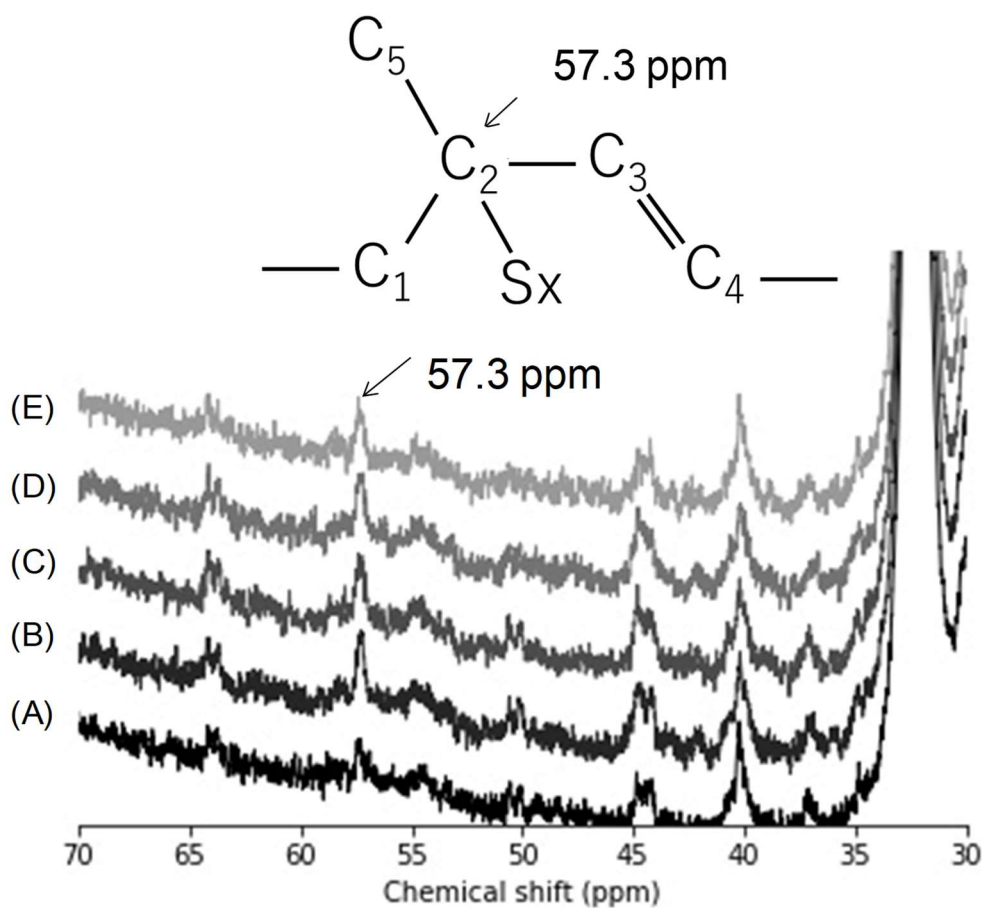
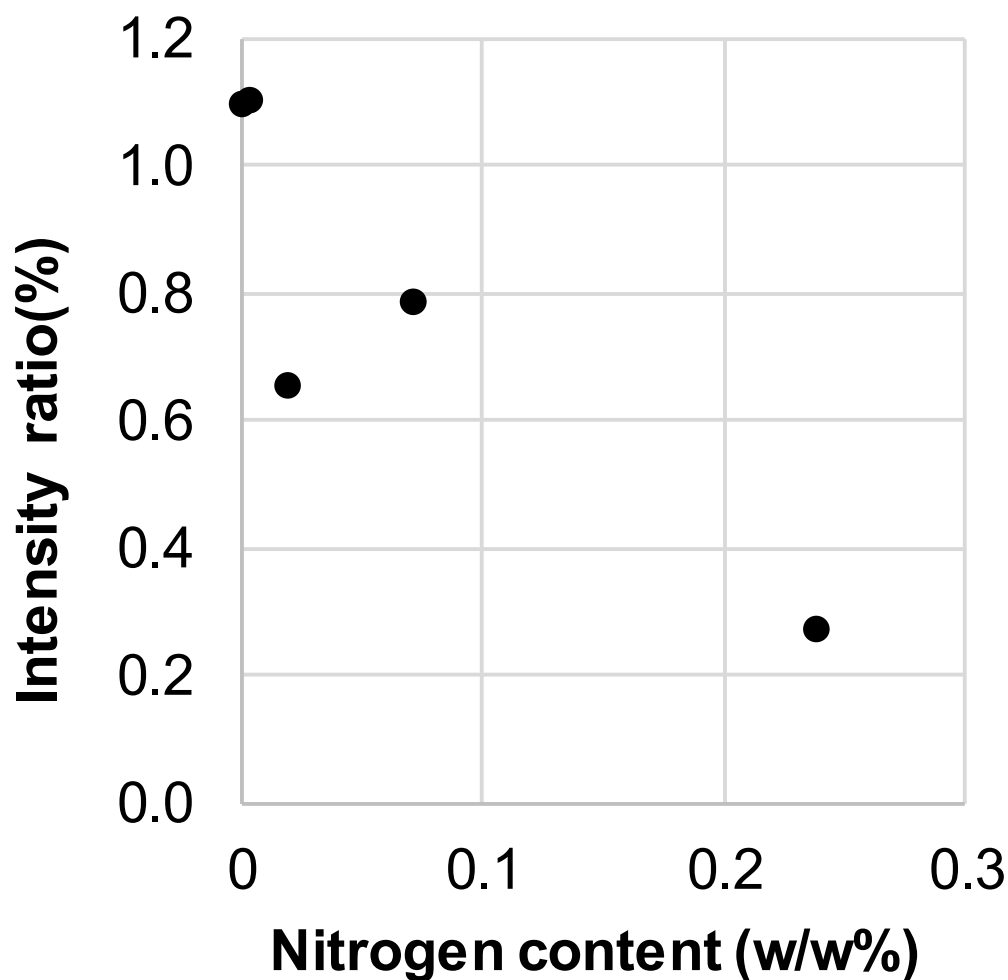


Figure 2-9.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ranging from 30 to 70 ppm for carbon black-filled vulcanizates prepared from (A) natural rubber, (B) DPNR(U), (C) DPNR(E), (D) PFNR, and (E) Pureprena.



**Figure 2-10. Plot of intensity ratio (%) of the signal at 57.3 ppm versus nitrogen content for carbon black-filled vulcanizates. The intensity ratio was estimated by deviding intensity of signal at 57.3 ppm by that of signal at 23 ppm**

カル機構による架橋点の生成は、ゴム分子鎖に結合した架橋前駆体中のポリスルフィドのホモリシスから始まる。生成した硫黄ラジカルは、*cis*-1,4-イソプレン単位のアリル炭素の水素を引き抜き、アリル位の炭素ラジカルを生成する。水素引き抜きにより生成した *cis*-1,4-イソプレン単位のアリルラジカルは、3級炭素ラジカル、2級炭素ラジカル、1級炭素ラジカルの3種類である。アリル位の3級炭素ラジカルは、3つのラジカルの中で最も安定であるため、より優先的に生成する。アリル位の3級炭素ラジカルは、硫黄ラジカルと再結合し、硫黄に結合したアリル位の4級炭素の架橋点を形成すると考えられる<sup>35</sup>。

ここで、架橋密度、架橋点の構造および加硫形態を比較すると、矛盾する変化が生じていることがわかる。窒素含有率が低くなると、架橋点に由来する 57.3 ppm のシグナル強度は高くなったが、膨潤度が高くなり架橋密度は低下した。これは、タンパク質の影響と水

の影響という二つの異なる要因が重なり、架橋構造の変化を引き起こしているためであると考えられる。これにより、第二章では、タンパク質および水は、天然ゴムの加硫に影響を及ぼしているが、互いに相互作用しているためそれぞれの役割を分けて検討できないことが明らかとなった。

#### 2.4. 結論

天然ゴム、DPNR (U)、PFNR、DPNR (E)、Purepurena および IR の含水率は、窒素含有率と良好な正の相関を示し、窒素含有率より約 1.4 倍高くなった。フィラー未充填、カーボンプラック充填およびシリカ充填コンパウンドの最大トルク  $M_H$  の値は、天然ゴムで最も高くなり、窒素含有率が低くなると減少した。加硫開始時間は、フィラー未充填およびカーボンプラック充填コンパウンドでは天然ゴムが他の原料ゴムよりも早く、シリカ充填コンパウンドでは全てのゴムで同じであった。フィラー未充填、カーボンプラック充填およびシリカ充填加硫ゴムの硬度や引張強度は、加硫天然ゴムで最も高くなり、窒素含有率が低くなると低くなった。膨潤度は、窒素含有率が高くなると架橋密度が高くなることを反映して低下した。ゴム結合硫黄量と架橋形態の比率は、全ての配合処方では、窒素含有率に関わらず一定であった。一方、ゴム状態 NMR 法により検出された架橋点に由来する 57.3 ppm のシグナルの強度は、窒素含有率が高くなると生成する C-S 結合量が減ることを反映して低下した。膨潤度、架橋形態の比率、ゴム結合硫黄量および架橋点の構造の変化から、相互の関係に規則性が見いだせず矛盾が生じた。これは、窒素含有率が高くなると量が増える水が加硫に影響をおよぼし、物性が低下する原因になったものと考えられる。これにより水は、タンパク質とともに、加硫に重要な役割を果たすことが明らかとなった。

## 2.5. 引用文献

1. K. Suchiva, T. Kowitteerawut, L. Srichantamit, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1945-1504.
2. P. Y. Wang, Y. Chen, H. L. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 105, 3255-3259.
3. B. L. Zhang, H. H. Huang, Y. Z. Wang, L. Ding, Y. Liang, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* **2018**, 134, 130-135.
4. A. A. S. A. Kadir, *Rubber Chem. Technol.* **1994**, 67, 537-548.
5. S. Amnuaypornsrri, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 118, 3524-3531.
6. T. Sasaki, Y. Hioki, M. Kojima, A. Kuga, Y. Tanaka, 日本ゴム協会誌 **1996**, 69, 553-556.
7. S. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, *Rubber Chem. Technol.* **2014**, 87, 103-119.
8. B. Erman, J. Mark, M. Roland, *The Science and Technology of Rubber Fourth Edition*, Elsevier Inc. Waltham, **2013**
9. S. Kawahara, O. Chaikumpollert, S. Sakurai, Y. Yamamoto, K. Akabori, *Polymer* **2009**, 50, 1626-1631.
10. S. Kawahara, ACS Symp. Ser. 1077; Washington, DC, **2011**, 29
11. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, *Polym. J.* **2012**, 44, 772-777.
12. 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2012**, 85, 347-353.
13. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, S. Kawahara, *Kautsch. Gummi Kunst.* **2013**, 1077, 475-494.
14. 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2014**, 87, 344-350.
15. 河原成元, 高分子 **2016**, 65, 229-230.
16. 山本祥正, 斎藤貴之, 河原成元, ぶんせき **2018**, 6, 215-230.
17. S. Kawahara, Y. Yamamoto, T. Saito, "Rubber-state NMR Spectroscopy," in *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers*, Royal Society of Chemistry, **2019**
18. M. Yamano, Y. Yamamoto, T. Saito, S. Kawahara, *Polymer* **2021**, 235, 1-9.
19. S. Kawahara, W. Klinklai, H. Kuroda, Y. Isono, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 181-184.
20. F. W. Perrella, A. A. Gaspari, *Methods* **2002**, 27, 77-86.
21. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, *Colloid Polym. Sci.* **2012**, 290, 331-338.
22. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**.
23. 宇都宮忠, 中内秀雄, 内藤壽夫, 井上栄, 日本ゴム協会誌 **1995**, 68, 544-550.
24. 中内秀雄, 日本ゴム協会誌 **2002**, 75, 73-78.
25. M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1943**, 44, 431-443.
26. G. J. Mulder, *J. prakt. Chem.* **1839**, 16, 129-152.
27. 青柳康夫, 日本食生活学会誌 **1998**, 9, 20-24.
28. S. Sarkawi, W. K. Dierkes, J. W. M. Noordermeer, *Eur. Polym. J.* **2013**, 49, 3199-3209.
29. S. Kaewsikoun, S. Kumarn, J. Sakdapipanich, T 2020 IOP Conf. Ser.: *Mater. Sci. Eng.* **2019**, 773.
30. R. Chollakup, R. Tantatherdtam, W. Smitthipong, K. Rungsanthien, P. Suwanruji, K. Sriroth, S.



- Radabutra, S. Thanawan, M.-F. Vallat, M. Nardin, K. Mougin, *Adv. Mater. Res.* **2013**, 844, 345-348.
31. W. W. Schloman, Jr., V. H. Teetor, D. T. Ray, *Rubber Chem. Technol.* **2016**, 79, 631-640.
  32. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 679-688.
  33. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 689-697.
  34. S. Kawahara, O. Chikumpollert, Y. Yamamoto, *Netw. Polym.* **2012**, 33, 259-266.
  35. W. Choi, *Soft Matter.* **2006**, 2, 47-55.

### 第三章 加硫天然ゴムの架橋点の形成に及ぼす水の影響

#### 3.1. 緒言

水は、天然ゴムの加硫で低分子化合物の生成に影響を及ぼし、架橋点の形成で重要な役割を担っている可能性がある。なぜなら、ゴムに含まれる水は、天然ゴムの加硫開始時間およびスコーチ時間を早めることが報告されているからである<sup>1-3</sup>。さらに、第2章では、ゴムに含まれる水が、タンパク質とともに架橋密度、架橋点の構造および架橋形態に影響を及ぼしていることが見出された。架橋点は、配合剤の反応で生成する低分子化合物がゴム分子鎖と結合した後、数ステップの反応を経て形成されることが知られている<sup>4-6</sup>。それ故、低分子化合物を解析することにより、架橋点の形成に及ぼす水の影響が明らかになると考えられる。例えば、酸化亜鉛、ステアリン酸および加硫促進剤が反応することにより生成するZn錯体は、C-S結合による架橋点の形成に必要な低分子化合物である<sup>4</sup>ため、Zn錯体の生成量と含水率の関係を求めることにより水が加硫に及ぼす影響は明らかになると考えられる。

Zn錯体は、常圧の水の影響により生成反応の開始温度が下がることが報告されている<sup>7</sup>。しかしながら、ゴムが加硫されるような高温高压では、水は、加水分解作用が強くなる<sup>8</sup>ためZn錯体の生成を阻害し、C-S結合による架橋点の形成を抑制する可能性がある。一方、水は、加硫開始時間およびスコーチ時間を早めることが報告されている<sup>1-3</sup>ため、C-S結合による架橋点の形成を抑制する代わりに、C-C結合による架橋点の形成を促進する可能性がある。

C-S結合による架橋点は、Zn錯体を介したイオン機構およびラジカル機構によって形成される<sup>5,6</sup> (Figure 3-1)。この反応で生成する低分子化合物は、MBT、ZnMBT、MBTSおよびZn錯体であり、加硫ゴムをベンゼンなどの有機溶媒に浸漬することにより抽出される<sup>9-11</sup>。これまでの研究では、加硫におけるMBT、ZnMBT、MBTSおよびZn錯体の生成および水が加硫に及ぼす影響はそれぞれ検討されたが、水が低分子化合物の生成に及ぼす影響は検討されなかった。これは、Zn錯体の定量が困難であったことによると考えられる。例えば、Zn錯体の構造は未だに決定されていない。

Zn錯体は、Zn<sup>2+</sup>として検出することにより、その構造に依らず定量することができる。例えば、ICP発光分光分析法により、Zn<sup>2+</sup>はppmオーダーの高分解能で定量することができる。それ故、DPNRに水を加えてから加硫し、抽出した低分子化合物のZn<sup>2+</sup>を定量することにより、C-S結合の生成で重要な役割を担うZn錯体の生成に及ぼす水の影響を検出することができる。さらに、加硫DPNRに結合した硫黄（ゴム結合硫黄）を定量することにより、水がC-S結合の生成に及ぼす影響を裏付けることができる。

第3章では、加硫で生成する低分子化合物に焦点を絞り、含水率の異なるDPNRを加硫して得られるZn錯体等の低分子化合物およびゴム結合硫黄をICP発光分光分析法、UV-vis

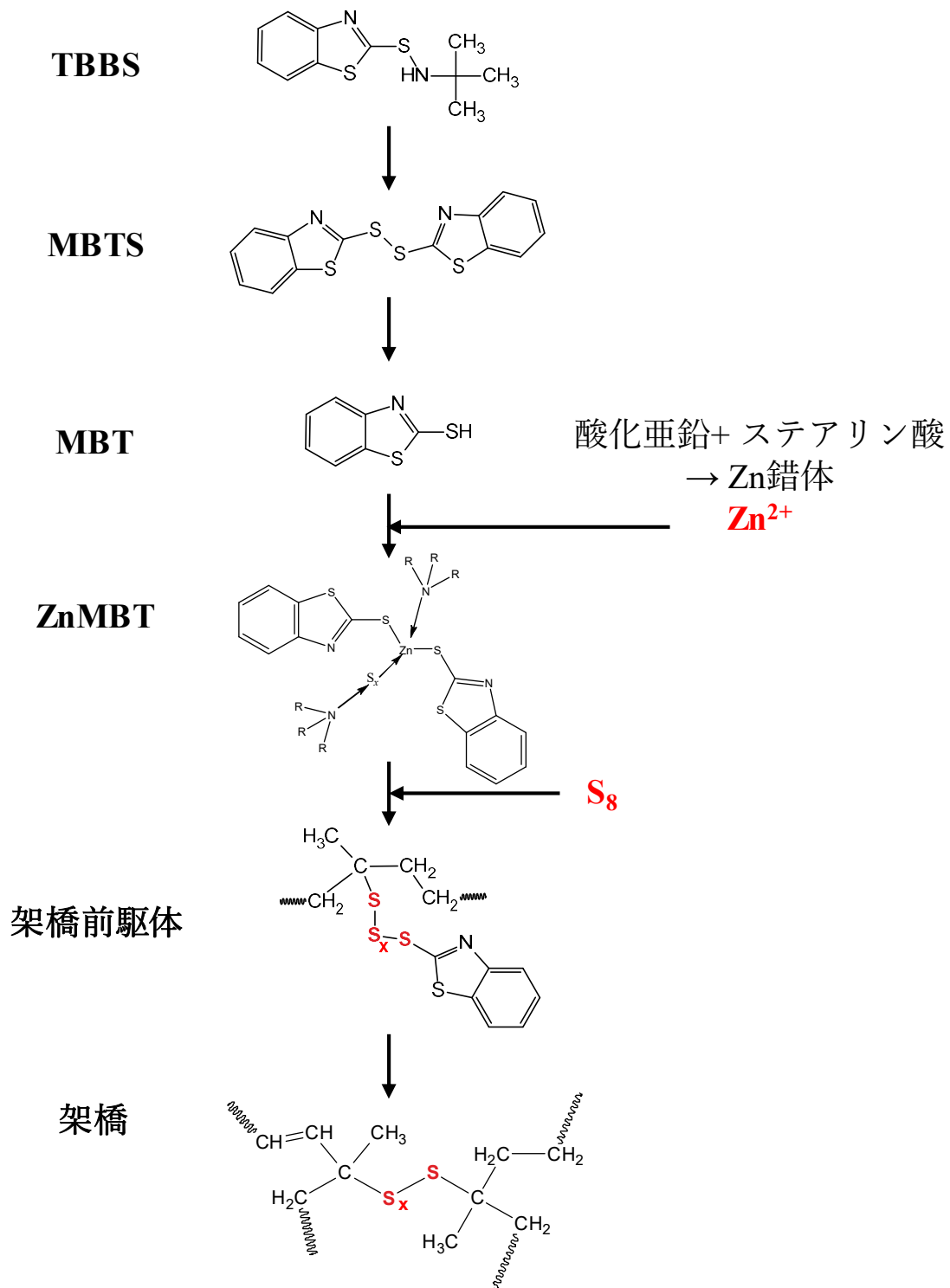


Figure 3-1. Reaction scheme of accelerated sulfur vulcanization.

分光法、HPLC および燃焼法により解析し、架橋点の形成に及ぼす水の影響を検討した。

## 3.2. 実験概要

### 3.2.1. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 98.0) および尿素 (99.0 %) はキシダ化学社製のものを用いた。硫酸カリウム (99.0 %)、硫酸銅 (97.5 %)、セレン (99.0 %)、硫酸 (0.005 M) は富士フィルム和光純薬社製のものを用いた。濃硫酸 (96.0 %)、水酸化ナトリウム (97.0 %)、ホウ酸 (99.5 %)、メチルレッド (0.4 g/L)、ベンゼン (99.5 %)、水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH, 0.05 mol L<sup>-1</sup> (N/20))、酢酸 (99.7 %)、塩酸水溶液 (HCl, 1 mol L<sup>-1</sup> (1 N))、Zn 標準液 (Zn-1000)、メタノール (99.8 %)、ジオキサソ (99.9 %)、アセトニトリル (99.9 %) は関東化学社製のものを用いた。MBT (99.0 %)、ZnMBT (97.0 %)、MBTS (96.0 %)、TBBS (97.0 %) は東京化成工業社製のものを用いた。

天然ゴムラテックスは、市販の HANR ラテックス (Sime Darby-HA; Sime Darby Berhad, Kuala Lumpur, Malaysia) を用いた。酸化亜鉛は正同化学工業社製のものを用いた。ステアリン酸は日油社製のものを用いた。TBBS は大内新興化学工業社製のものを用いた。硫黄は鶴見化学工業社製のものを用いた。

### 3.2.2. 試料

#### 3.2.2.1. DPNR の調製

DPNR ラテックスは、乾燥ゴム含量 (DRC) を 30 w/w% に希釈した HANR ラテックスに 0.1 w/w% の尿素および 1.0 w/w% の SDS を加え、室温で 90 分間インキュベーションした。その後、30 分間、15 °C、10<sup>4</sup> g で遠心分離することによりゴム分と漿液に分離した。回収したゴム分は DRC を 30 w/w% に調整して SDS 水溶液に再分散し、1 時間攪拌してから遠心分離を行う一連の操作を 3 回繰り返し、DPNR ラテックスを調製した<sup>12,13</sup>。1 回目、2 回目および 3 回目の再分散時の SDS 濃度は、それぞれ 0.5 w/w%、0.1 w/w% および 0.1 w/w% とした。

アズキャスト膜は、DRC を 30 w/w% に調整した DPNR ラテックスをバットに展開し、50 °C のオーブンで 24 時間乾燥することにより作製した。その後、24 時間真空乾燥させ、得られた原料ゴムを DPNR とした。

#### 3.2.2.2. DPNR の含水率の調整

DPNR の含水率は、3 つの湿度の異なる条件下にアズキャスト膜を静置し、DRY、RH100 および WET ゴムを作製した。DRY ゴムは 25 °C の真空乾燥機に 4 日間アズキャスト膜を静置することにより作製し、RH100 および WET ゴムは 25 °C で相対湿度 100 % の恒温槽に 3 週間静置および 25 °C の水に 3 日間浸漬することによりそれぞれ作製した。

**Table 3-1. Compounding formation.**

Ingredient	phr
Rubber	100
Stearic acid	0.5
Zinc oxide	5
TBBS	0.7
Sulfur	3.5

### 3.2.2.3. マスターバッチコンパウンドの配合および混合、加硫

マスターバッチのコンパウンドは、東洋精機製作所製のインターナルミキサーおよび神戸製鋼社製の 2 本ロールミルを用いて作製した。Table 3-1 にマスターバッチコンパウンドの配合処方を示す。配合は、ゴム重量 100 に対する各種配合剤の重量部とし、phr 表記で示す。

原料ゴム (DRY、RH100 および WET ゴム) を開始温度 60 °C、ローター回転数 50 rpm で 30 秒間混合し、酸化亜鉛、ステアリン酸を順次加えて、2 分間混合した。さらに、ラムを上下したのち 2 分間混合し、得られたコンパウンドを 130 °C 以下で放出することにより、A 練コンパウンドを作製した。A 練コンパウンドは、ロールを用いて硫黄および TBBS を加え、同じ回数くり返しを行った後、4 mm ゲージを通してシート出しすることにより、B 練コンパウンドを作製した。B 練コンパウンドは、常温で 24 時間静置した後マスターバッチコンパウンドとした。含水率の異なる DPNR (DRY、RH100 および WET ゴム) を用いたマスターバッチコンパウンドをそれぞれ DRY、RH100 および WET コンパウンドとした。

加硫は、水圧プレスと 2 mm の角窓型モールドを用い、150 °Cで行った。加硫時間は、1 分から 20 分まで 1 分間隔で、20 分から 30 分まで 5 分間隔とした。加硫した加硫ゴムは、速やかに氷水に投入し、加硫の進行を停止させた。マスターバッチコンパウンド (DRY、RH100 および WET コンパウンド) を用いた加硫ゴムをそれぞれ DRY 加硫ゴム、RH100 加硫ゴムおよび WET 加硫ゴムとした。

### 3.2.3. 測定

#### 3.2.3.1. 窒素含有率

原料ゴム (DRY、RH100、WET ゴム) の窒素含有率は、マレーシアゴム研究所試験法 B7 に準拠し、ケルダール法で求めた。触媒混合物は、硫酸カリウム、硫酸銅およびセレンを重量比 15 : 2 : 1 とし、乳鉢で粉碎混合することにより調製した。ゴムに含まれる窒素は、ゴム 0.1 g に触媒混合物 0.65 g および 2.5 ml の濃硫酸を加え、柴田科学社製のケルダール窒素分解器で 90 分間加熱分解することにより、硫酸アンモニウムに変換した。さらに、硫酸アンモニウムは、67.0 w/v%の水酸化ナトリウム 5 ml および水 30 ml を加え、柴田科学社製

の蒸留装置を用いた水蒸気蒸留により、アンモニアに変換し、4.0 w/w%のホウ酸水溶液 10 ml に捕集した。得られた留分は、メチルレッド指示薬を数滴加え、0.005 M の硫酸を用いて滴定した。

### 3.2.3.2. 含水率

原料ゴム (DRY、RH100、WET ゴム) の含水率は、日東精工アナリテック社製の水分測定装置 CA-310 を用い、ISO 12492:2012 に基づき、カールフィッシャー法により求めた。

### 3.2.3.3. 加硫速度

加硫速度は、ASTM 規格 D2084 に準拠し、上島製作所社製の FDR VR-3110 を用い、150 °C で測定した。

### 3.2.3.4. 低分子化合物の抽出、単離および定量

Figure 3-2 に加硫ゴムから低分子化合物の抽出、単離および定量の手順を示す。

MBT、ZnMBT、Zn 錯体およびゴム結合硫黄量は、Campbell ら<sup>9,10</sup> の手順に従い、加硫ゴムから抽出および単離した。1 g の加硫ゴムを約 2 mm 角に裁断し、100 ml のベンゼンに 16 時間浸漬させた。ベンゼンに可溶性成分が含まれる溶液を「ベンゼン抽出液」とし、ベンゼンに不溶性成分を「沈殿物」として、分離した。MBT および Zn 錯体はベンゼン抽出液から単離し、ZnMBT およびゴム結合硫黄は沈殿物から単離した。ベンゼンから取り出した沈殿物は、真空乾燥機で 24 時間乾燥させてから用いた。

#### MBT

0.05 mol/L の NaOH 水溶液に等量のベンゼン抽出液を加え、混合溶液を作製した。混合溶液は、1 分間激しく振り混ぜてからしばらく静置し、有機層と NaOH 水溶液層に分離した。液液界面に残る濁りや泡は、19,000 rpm で 10 分間遠心分離することにより除去した。MBT を含む NaOH 水溶液層を採取し、酢酸を加えてから、MBT を定量した。MBT は、日立製作所社製の UV-vis 分光法 UV-3300 を用い、326 nm のピーク吸収強度を測定し、MBT 標準溶液で作成したキャリブレーション曲線を用いることにより定量した。

#### Zn 錯体

1 mol L<sup>-1</sup> の HCl 水溶液にベンゼン抽出液を等量加え、混合溶液を作製した。混合溶液は 1 分間激しく振り混ぜてからしばらく静置し、有機層と HCl 水溶液に分離した。液液界面に残る濁りや泡は、室温で 19,000 rpm、10 分間遠心分離することにより除去した。Zn 錯体を Zn<sup>2+</sup> として含む HCl 水溶液を採取して Zn<sup>2+</sup> を定量した。HCl 水溶液に残存する有機溶媒は、150 °C で数分間加熱することにより気化させ、完全に除去した。Zn<sup>2+</sup> は、島津製作所社製の ICP 発光分光分析法 CPS-8000 を用いて測定し、Zinc 標準液で作製した検量線を用い

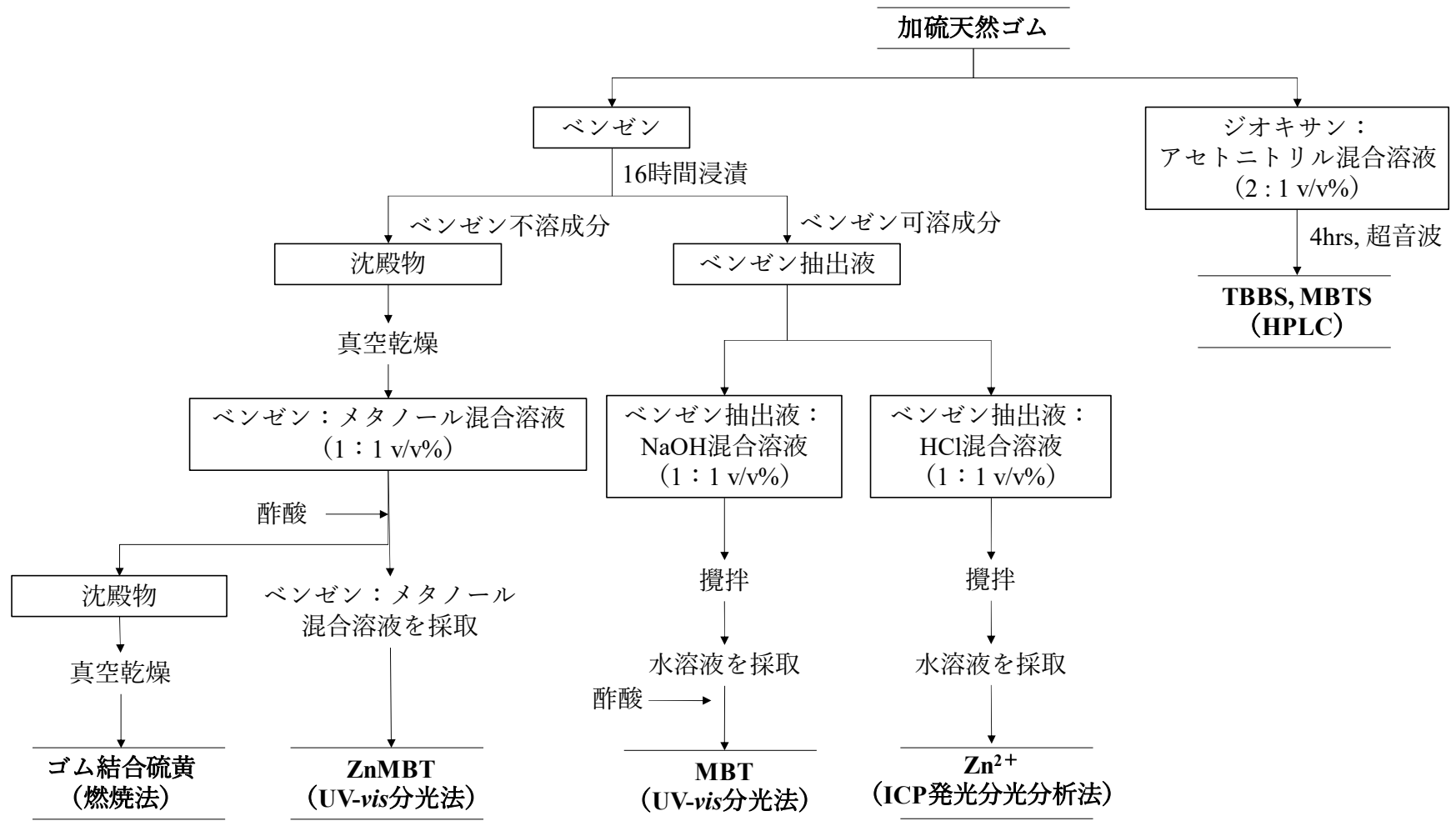


Figure 3-2. Procedure to extract and determine the lower molecular weight compounds.

**Table 3-2. Condition for high-performance liquid chromatography.**

Column	Zorbax-C18 Rx 5 $\mu$ m, 25 cm $\times$ 4.6 mm
Flow rate	1.5 ml/min
Mobile phase	A line = 20 % Acetonitrile : Water 80 % (vol%) / Acetic acid 0.005 M B line = 100 % Acetonitrile / 0.005 M Acetic acid
Temperature	40 $^{\circ}$ C

**Table 3-3. Nitrogen content of natural rubber and DPNR.**

Nitrogen contents (w/w%)	
Natural rubber	0.29
DPNR	0.020

**Table 3-4. Water content of DPNR.**

	Water contents (w/w%)		
	DRY	RH100	WET
DPNR	0.019	0.82	4.2

ることにより定量した。

#### ZnMBT

メタノール：ベンゼン＝1：1溶液に沈殿物を加え、30分間の予備膨潤を行った。その後、沈殿物を含む溶液に酢酸を加え、ZnMBTをMBTに変換した。沈殿物を取り除き、ZnMBTは、UV-vis分光法により326 nmのピーク吸収強度を測定した。ZnMBTの標準試薬を用いて検量線を作成し、ZnMBTを定量した。

#### ゴム結合硫黄

沈殿物からZnMBTを除去した後、24時間真空乾燥させ、JIS K 6233-3:1998に準じて燃焼法により測定した。

#### TBBS および MBTS

TBBS および MBTS は、Sullivan ら<sup>11</sup>の手順に従い、加硫ゴムから抽出した。0.5 g の加硫ゴムをジオキササン：アセトニトリル＝2：1溶液に浸漬し、超音波を4時間与えることにより、加硫ゴムからTBBSおよびMBTSを抽出した。TBBSおよびMBTSの濃度は、TBBSおよびMBTSの標準試薬を用いて検量線を作製し、島津製作所社製のHPLC Prominence



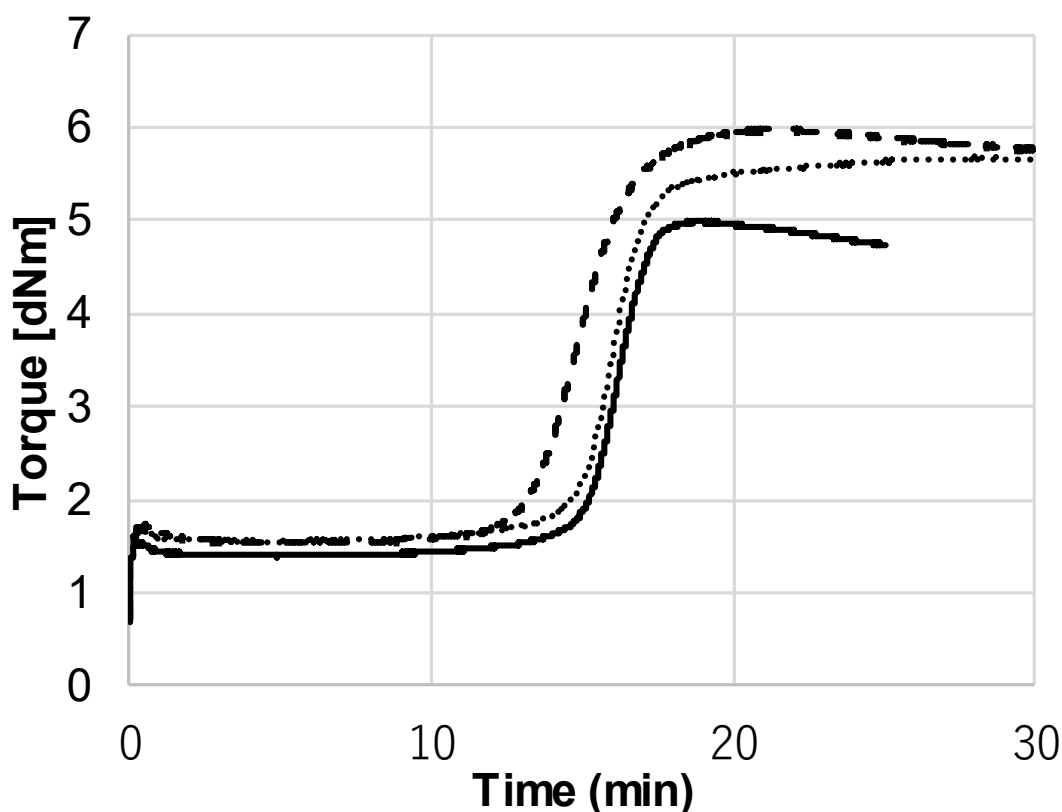


Figure 3-3. Cure curves for DRY, RH100 and WET compounds.

: (solid line) torque of DRY sample; (dotted line) RH100 sample; (broken line) WET sample.

を用いることにより定量した。Table 3-2 に HPLC の測定条件を示す。

### 3.3. 結果および考察

#### 3.3.1. 窒素含有率および含水率

Table 3-3 に天然ゴムおよび DPNR の窒素含有率を示す。ここで、タンパク質含有率は窒素含有率に 6.25 を乗じて見積もることができる<sup>12, 13</sup>。窒素含有率は天然ゴムで 0.29 w/w% であり、DPNR で 0.02 w/w%であった。窒素含有率の値から見積もったタンパク質含有率は、脱タンパク質化により 1/50 から 1/1000 に減少した。それ故、本研究で用いた DPNR のタンパク質含有率は無視できるほど低いため、タンパク質がゴムの加硫に及ぼす影響は無視できると判断した。

Table 3-4 に原料ゴム (DRY、RH100、WET ゴム) の含水率を示す。DRY、RH100 および WET ゴムの含水率は、保管条件に応じて異なり、それぞれ 0.02 wt/wt%、0.84 wt/wt% および 4.24 wt/wt%であった。DRY ゴムの含水率は極めて低く、DRY ゴムを用いたコンパウンドの加硫は水の影響を受けないと判断した。一方、RH100 および WET ゴムの含水率は高かったことから、DRY ゴムと比較することにより、ゴムに含まれる水が加硫に及ぼす影響

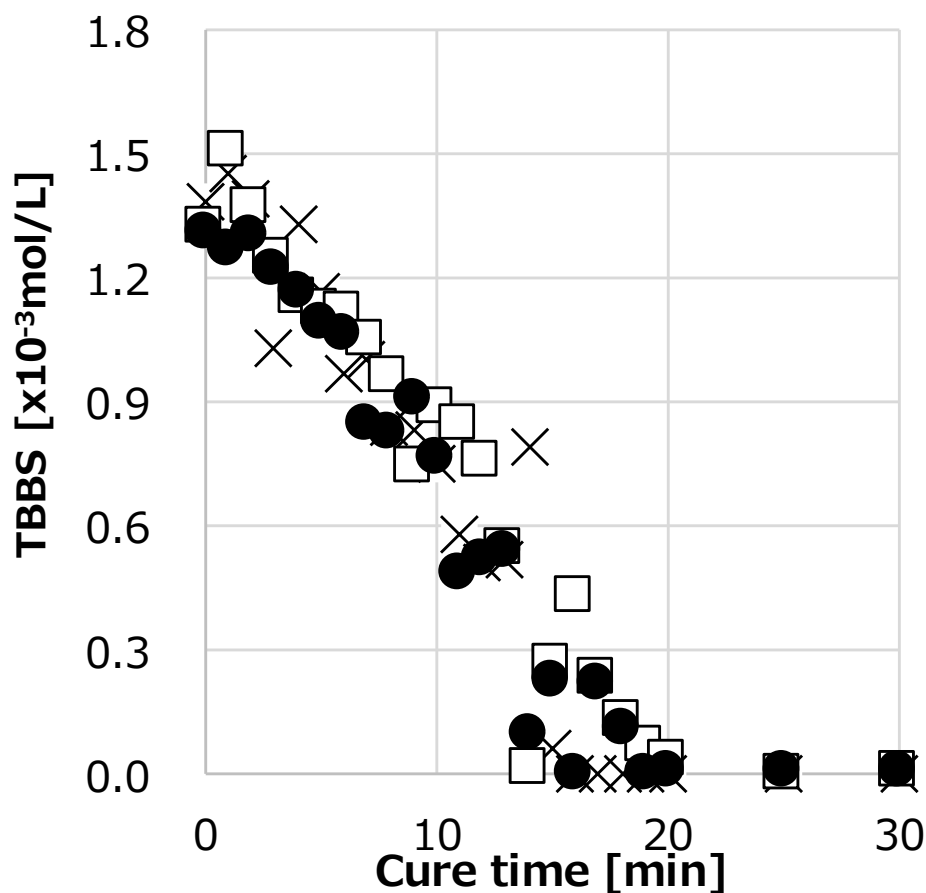


Figure 3-4. Concentration of TBBS for DRY, RH100 and WET vulcanizates determined by HPLC.

: (×) DRY sample; (□) RH100 sample; (●) WET sample.

を評価することができると考えられる。

### 3.3.2. 加硫曲線

Figure 3-3 に DRY、RH100 および WET コンパウンドの加硫時間に対するトルクをプロットした加硫曲線を示す。DRY コンパウンドのトルクは、加硫し始めてから 10 分までは加硫誘導期であることを反映して、1.4 dNm で一定であった。加硫し始めてから 10 分が過ぎたあたりから、トルクは徐々に上昇し、14 分で急激に増加し、18 分で最大トルクの 5.0 dNm に到達した。一方、RH100 および WET コンパウンドのトルクは、加硫誘導期では 1.5 dNm であったが、それぞれ 13 分および 12 分で急激に増加し、最大トルクである 5.7 dNm および 6.0 dNm に到達した。これらの結果から、加硫開始時間は含水率が高くなると短くなり、RH100 および WET コンパウンドの最大トルクおよび最小トルクはそれぞれ DRY コンパウンドより高くなることが分かった。トルクの値は架橋密度に比例するため、加硫ゴムの架橋密度は、DRY、RH100、WET 加硫ゴムの順に高くなると考えられる。

### 3.3.3. 加硫で生成する低分子化合物

Figure 3-4 に DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの TBBS 濃度の加硫時間への依存性を示す。DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの TBBS 濃度は、加硫時間に対してほぼ同じ傾きで低下し、加硫し始めてから 18~20 分で完全に消費された。これにより、TBBS のラジカル分解は、150 °C で速やかに進行し、水の影響を受けないことが分かった。すなわち、TBBS が分解することにより生じる MBT の前駆体としての MBT ラジカルと *tert*-ブチルアミンラジカルは、水の影響を受けないことが示唆された。

Figure 3-5 に DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの MBT 濃度および ZnMBT 濃度の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。Figure 3-5 (A) に示すように、DRY 加硫ゴムの MBT 濃度は、加硫誘導期から徐々に上昇し、加硫し始めてから 14 分で急激に上昇し、15 分で最大濃度  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達し、低下した。DRY 加硫ゴムの MBT が最大濃度に到達した時間は、トルクが立ち上がった加硫開始時間の直後であった。一方、DRY 加硫ゴムの ZnMBT 濃度は、加硫し始めてから 7 分より徐々に上昇し始め、14 分で急激に上昇し、18 分で最大濃度  $1.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達してから低下した。DRY 加硫ゴムの ZnMBT 濃度の急激な上昇は、MBT 濃度の急激な上昇およびトルクが急激に立ち上がる加硫開始時間とほぼ一致した。これに対して、Figure 3-5 (B) および (C) に示すように、RH100 および WET 加硫ゴムの MBT 濃度は、DRY 加硫ゴムの MBT 濃度の上昇よりも遅れ、それぞれ加硫し始めてから 9 分および 11 分で徐々に増加し始め、18 分および 19 分で最大濃度  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  および  $0.76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達してから低下した。RH100 および WET 加硫ゴムの MBT が最大濃度に到達した時間は、トルクが上昇する途中であり、DRY 加硫ゴムの場合よりもわずかに遅れた。一方、RH100 および WET 加硫ゴムの ZnMBT 濃度は、DRY 加硫ゴムの ZnMBT 濃度の増加よりも遅れ、それぞれ加硫し始めてから 14 分および 15 分で徐々に増加し始め、30 分で  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  および  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達し、DRY 加硫ゴムのように低下することはなかった。MBT 濃度および ZnMBT 濃度が上昇し始める時間や MBT 濃度が最大に到達する時間は、含水率が高くなると遅くなった。さらに、含水率が高くなると、ZnMBT 濃度が急激に上昇する時間は、MBT 濃度が急激に上昇する時間やトルクが急激に立ち上がる加硫開始時間よりも遅くなった。ZnMBT の形成遅延は、ZnMBT が MBT と Zn 錯体との反応で生じる低分子化合物であり<sup>15, 16</sup>、含水率が高くなると MBT と Zn 錯体の反応が抑制されたことによると説明される。

Figure 3-6 に DRY、RH100 および WET 加硫ゴムのゴム結合硫黄量の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。Figure 3-6 (A) に示すように、DRY 加硫ゴムのゴム結合硫黄量は、加硫誘導期から徐々に増加し、加硫し始めてから 14 分から 19 分にかけて急激に増加し、約  $0.60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達した。加硫誘導期におけるゴム結合硫黄量の増加率は  $0.013 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  であったが、14 分から 19 分にかけて増加率は  $0.066 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  であり、約 5 倍高くなった。DRY 加硫ゴムのゴム結合硫黄量が急激に増加する時間は、トルクが急激に立ち上がる加硫開始時間とほぼ同じであった。一方、Figure 3-6 (B) に示されるよう

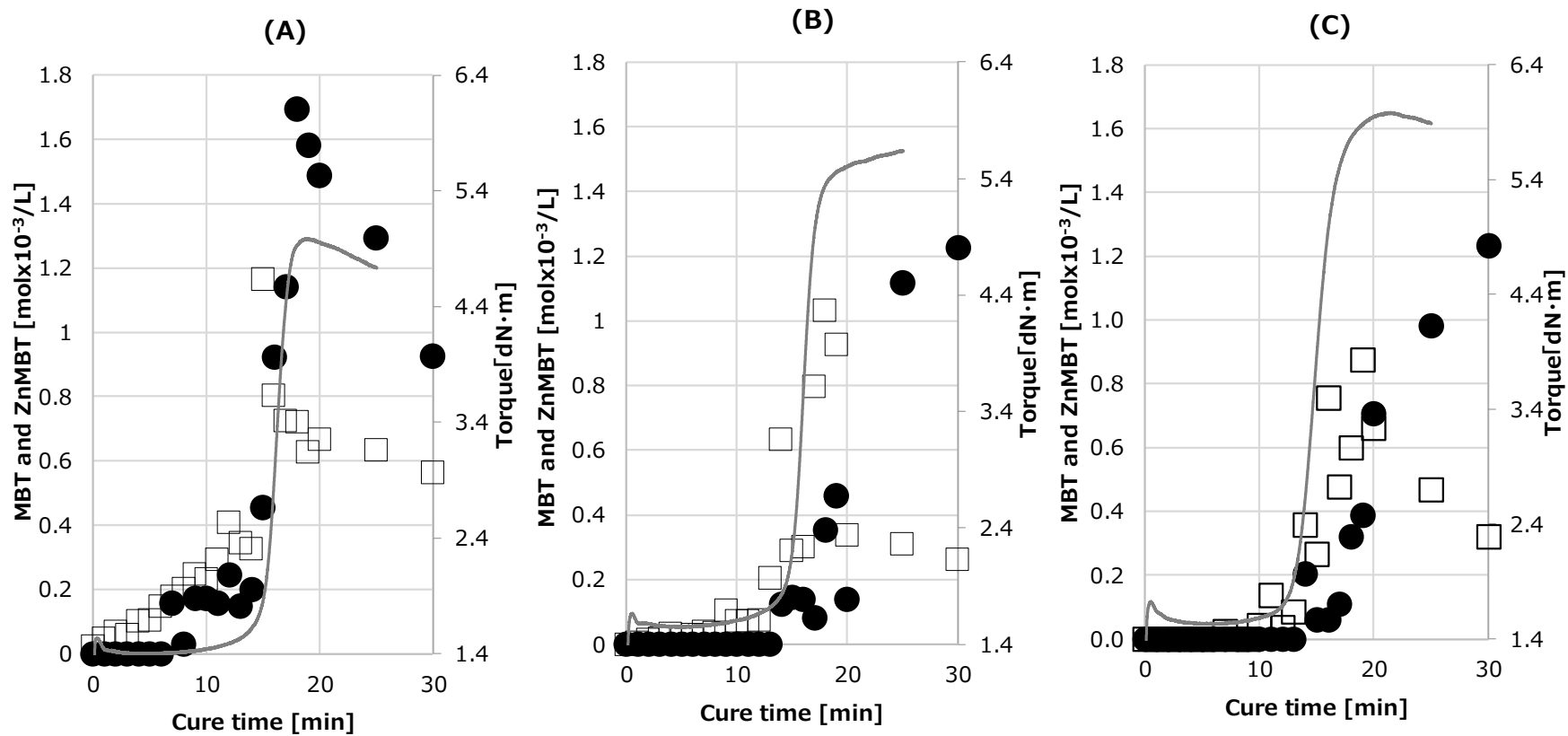


Figure 3-5. Concentration of MBT and ZnMBT (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates, determined by UV-vis spectroscopy. The concentration was plotted against vulcanization time together with cure curve.

: (gray solid line) torque of cure curve; ( $\square$ ) concentration of MBT; ( $\bullet$ ) concentration of ZnMBT.

に、RH100 加硫ゴムのゴム結合硫黄量は、加硫誘導期から徐々に増加し、加硫し始めてから 17 分より急激に増加し、30 分で  $0.72 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  となった。加硫誘導期のゴム結合硫黄量の増加率は  $0.0058 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$  であったが、加硫し始めてから 17 分以降の増加率は  $0.11 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$  であった。RH100 加硫ゴムのゴム結合硫黄量が急激に増加する時間は、トルクが急激に上昇する加硫開始時間よりも約 3 分間遅れた。これに対して、Figure 3-6 (C) に示されるように、WET 加硫ゴムのゴム結合硫黄量は、DRY および RH100 加硫ゴムとは異なり、加硫誘導期が過ぎた 11 分から徐々に増加し、20 分から急激に増加し始め、30 分で  $0.75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  となった。加硫し始めてから 20 分以降のゴム結合硫黄量の増加率は  $0.094 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}\text{min}^{-1}$  であった。WET 加硫ゴムのゴム結合硫黄量が急激に増加する時間はトルクが立ち上がる加硫開始時間より約 5 分間遅れた。

ここで、Figure 3-5 および Figure 3-6 の結果を比較しながら考察を行う。加硫誘導期におけるゴム結合硫黄量の増加率は、含水率が高くなるとわずかに低下した。含水率が高くなると、ゴム結合硫黄量が急激に増加する時間は遅くなったが、加硫し始めてから 30 分でのゴム結合硫黄量は含水率が高くなるほど高くなった。さらに、ゴム結合硫黄量が急激に増加する時間は、含水率にかかわらず、ZnMBT が急激に増加する時間と一致した。ZnMBT は、硫化 ZnMBT を形成し、硫黄のヘテロリシスおよびこれに続く硫黄イオンと *cis*-1,4-イソプレン単位との反応を促し、架橋前駆体および架橋点を形成する。架橋前駆体および架橋点の形成は、ゴム結合硫黄量で表される。すなわち、ZnMBT の生成が遅れたことにより、架橋前駆体や架橋点の形成が遅れたと考えられる。

さらに、トルクとゴム結合硫黄量の変化とを比較することにより、架橋形成の過程を推測することができる。例えば、加硫誘導期のトルクは一定であり、ゴム結合硫黄量は、含水率が低くなると高くなったが、全体的に低かった。これは、加硫誘導期において、*cis*-1,4-ポリイソプレンのゴム分子鎖切断と低分子化合物および架橋点の生成とが拮抗したため、トルクが一定であったと解釈できる。一方、低分子化合物が *cis*-1,4-ポリイソプレンのゴム分子鎖に結合し、架橋前駆体や架橋点の形成がゴム分子鎖の切断を上回ると、トルクはゴム結合硫黄量の増加とともに上昇すると説明される。しかしながら、含水率が高くなると、架橋前駆体や架橋点が形成される前にトルクは急激に上昇し、明らかに矛盾が生じた。これは、C-S 結合による架橋点とは異なり、他の結合による架橋点 (C-C 結合) が形成されたことによると考えられる。すなわち、ゴムの含水率が高くなると、C-C 結合による架橋点の形成が示唆された。

Figure 3-7 に DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $\text{Zn}^{2+}$  濃度の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。Figure 3-7 (A) に示されるように、DRY 加硫ゴムの  $\text{Zn}^{2+}$  濃度は、加硫し始めた直後から上昇し、15 分で最大濃度  $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達し、20 分で  $0.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  へ急激に低下した。さらに、加硫し始めてから 30 分で  $\text{Zn}^{2+}$  濃度は  $0.066 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  となり、加硫し始めた直後と同程度まで低下した。DRY 加硫ゴムの  $\text{Zn}^{2+}$  が最大濃度に到達する時間はトルクが立ち上がる加硫開始時間と一致した。Figure 3-7 (B) に示されるように、

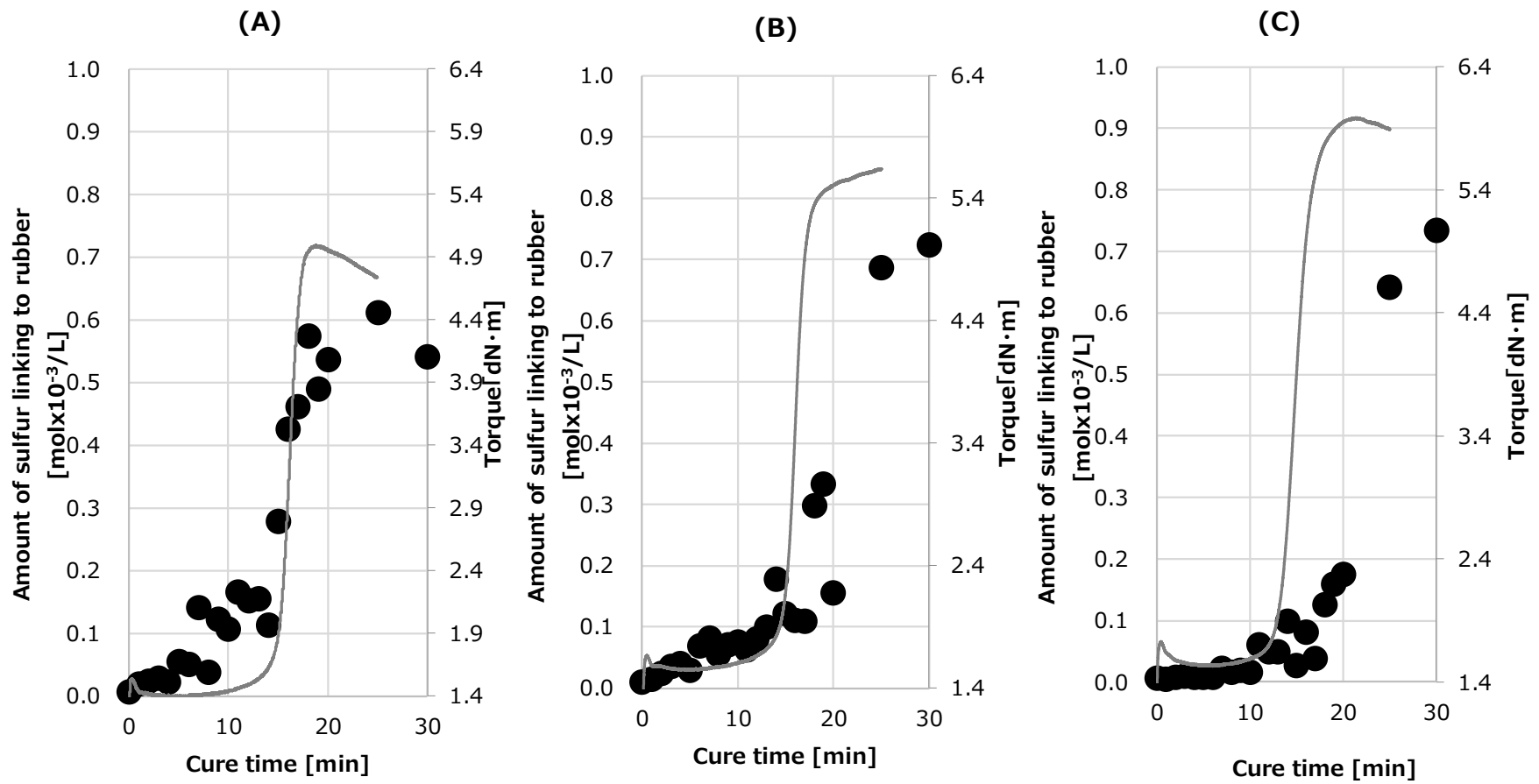


Figure 3-6. Amount of sulfur linking to rubber for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates.

: (gray solid line) torque of cure curve; (●) sulfur linking to rubber.

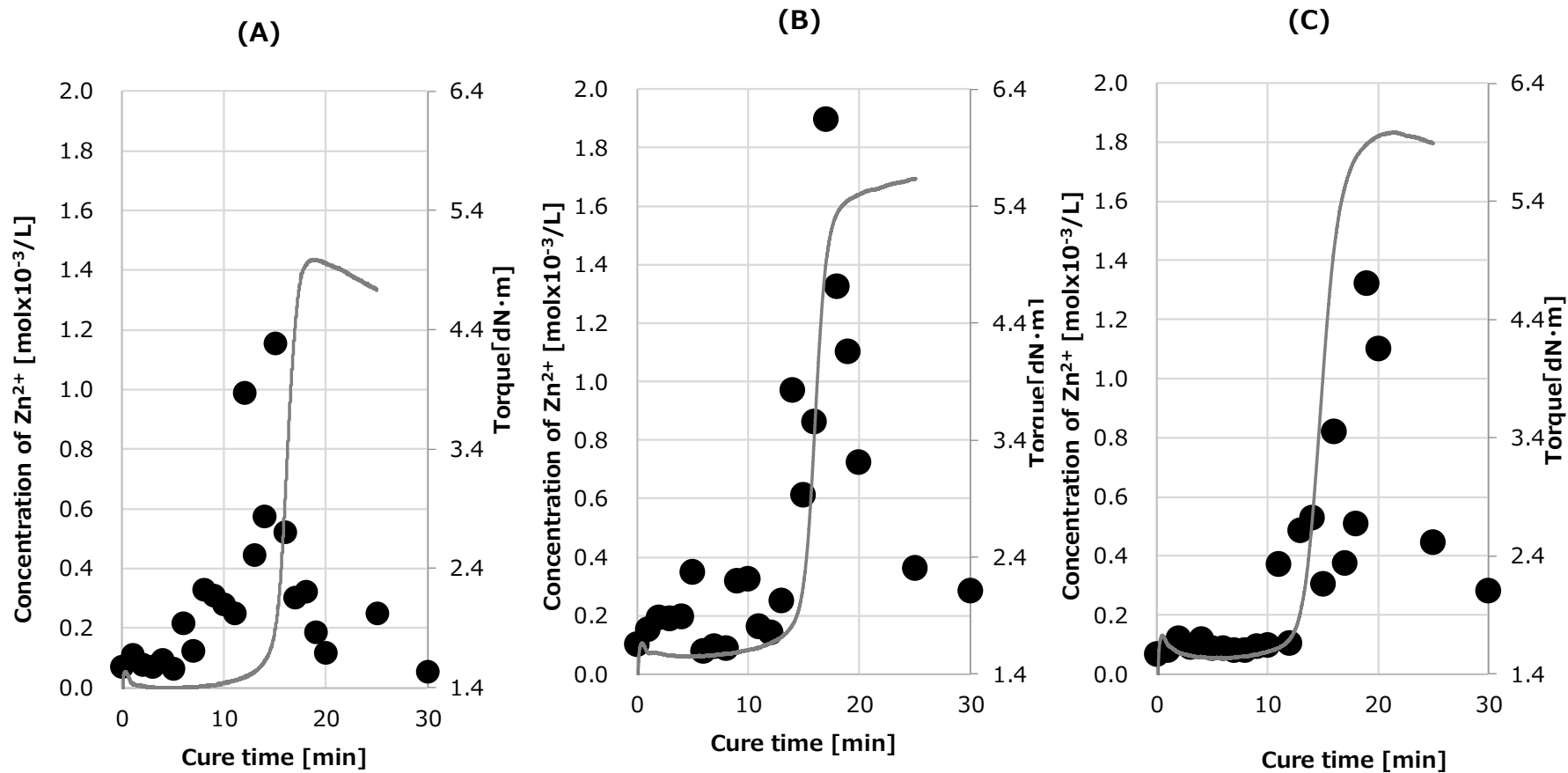


Figure 3-7. Concentration of  $Zn^{2+}$  for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates, determined by ICP atomic emission spectrometry. The concentration was plotted against vulcanization time together with cure curve.

: (gray line) torque of cure curve; (●) concentration of  $Zn^{2+}$ .

RH100 加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度は、加硫し始めてから徐々に上昇し、13分で急激に上昇した。RH100 加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度は、加硫し始めてから17分で最大濃度  $1.9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達し、その後減少した。加硫し始めてから30分の  $Zn^{2+}$ 濃度は  $0.29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  であり、DRY 加硫ゴムよりも高くなった。RH100 加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度が最大濃度に到達する時間は、DRY 加硫ゴムとは異なり、トルクが急激に上昇する加硫開始時間より遅かった。一方、WET 加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度は、Figure 3-7 (C) に示されるように、加硫し始めてから11分に初めて上昇し、19分に最大濃度  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  に到達してから低下した。加硫し始めてから30分のRH100加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度は  $0.29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  であり、RH100と同様に、DRY 加硫ゴムよりも高くなった。WET 加硫ゴムの  $Zn^{2+}$ 濃度が最大に到達する時間は、トルクが急激に上昇する加硫開始時間よりも5分間遅れた。 $Zn^{2+}$ が検出され始める時間と最大濃度に到達する時間は、ゴムの含水率が高いほど遅くなった。 $Zn^{2+}$ はステアリン酸と酸化亜鉛の反応で生成される低分子化合物であり、水は  $Zn^{2+}$ の生成を阻害することが分かった。これは、高温高压の水が強い加水分解作用<sup>8</sup>を示すことにより、ステアリン酸亜鉛の生成が困難になったためであると説明される。さらに、 $Zn^{2+}$ が最大濃度に到達する時間は、含水率にかかわらず、ZnMBTおよびゴム結合硫黄量が急激に増加する時間とほぼ同じであった。Coran<sup>5,6</sup>が提案した加硫機構に基づくと、 $Zn^{2+}$ はMBTと反応してZnMBTを形成するため、架橋前駆体や架橋点の形成で重要な役割を担う低分子化合物である。すなわち、 $Zn^{2+}$ の生成が抑制されたことにより、ZnMBTの生成およびゴム結合硫黄の形成が抑制されたものと考えられる。以上の考察により、水は、 $Zn^{2+}$ の生成を阻害し、C-S結合による架橋点の形成を抑制することが明らかになった。

Figure 3-8にDRY、RH100およびWET加硫ゴムのMBTS濃度の加硫時間依存性を示す。DRY、RH100およびWET加硫ゴムのMBTS濃度は、加硫し始めた直後から上昇し、最大値に到達して低下した。DRY、RH100およびWET加硫ゴムのMBTS濃度は、それぞれ加硫し始めてからそれぞれ7分、10分および11分で最大となり、MBTSの最大濃度はそれぞれ  $0.052 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $0.13 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  および  $0.21 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  であった。RH100およびWET加硫ゴムのMBTSの最大濃度は、DRY加硫ゴムの約3倍および約4倍であり、最大濃度に到達する時間は含水率が高くなると遅くなった。DRY加硫ゴムのMBTSは加硫し始めてから約12分で完全に消費されたが、RH100およびWET加硫ゴムのMBTSは加硫し始めてから約14分で完全に消費された。さらに、DRY加硫ゴムのMBTS濃度は最大に到達した後穏やかに低下したが、RH100およびWET加硫ゴムのMBTS濃度は最大に到達した直後急激に低下した。常圧では、TBBSは、水の存在下、MBTSの生成を促すことが知られている<sup>17</sup>。これと同様に、本研究では、水は天然ゴムの加硫において高温高压でMBTSの生成を促進する効果があることが分かった。MBTSは、TBBSがホモリシスすることにより生じたMBTラジカルの再結合およびMBTラジカルとTBBSとの反応により生成すると考えられている。それ故、本研究において水の存在によりMBTSの生成が促進された事象は、MBTの生成が阻害されたことを示唆する。さらに、生成したMBTSの濃度の急激な



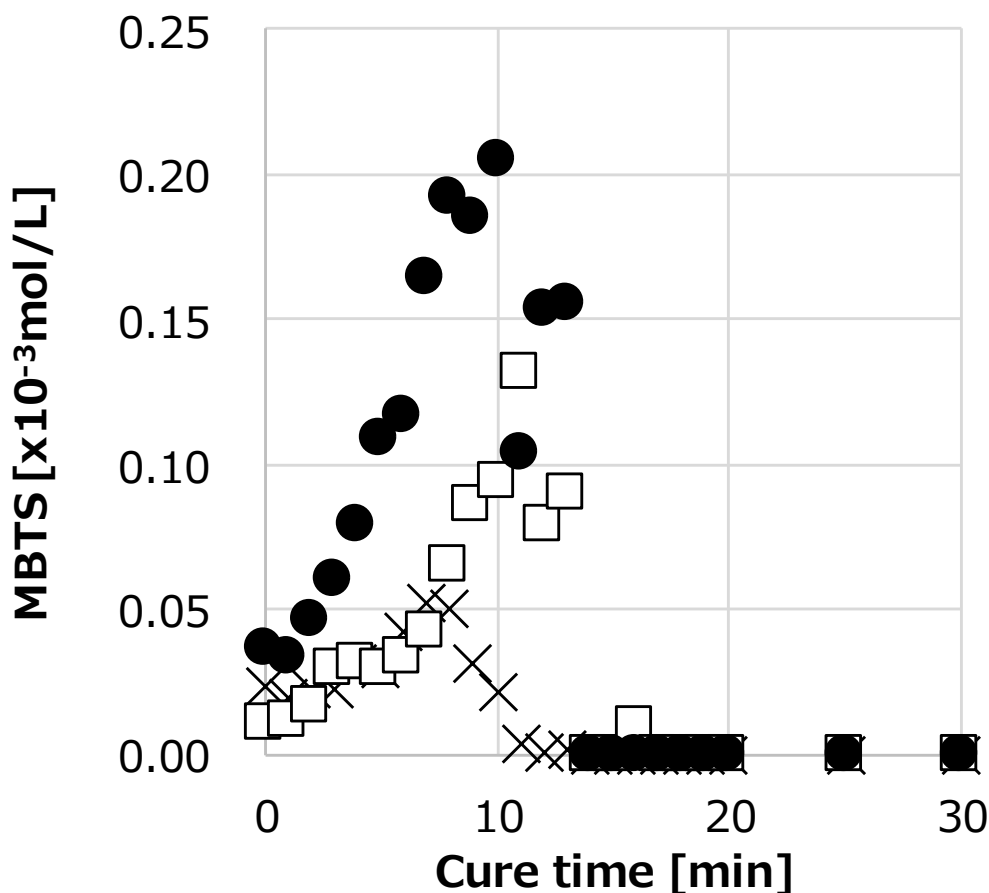


Figure 3-8. Concentration of MBTS for DRY, RH100 and WET vulcanizates, determined by HPLC.

: (x) DRY vulcanizate. ; (□) RH100 vulcanizate; (●) WET vulcanizate.

低下は、MBTS のホモリシスが急速に生じたことを反映し、多量に生じた MBT ラジカルが *cis*-1,4-イソプレン単位の水素を引き抜き、多量の炭素ラジカルを生じたと考えられる。炭素ラジカルは、硫黄ラジカルと容易に再結合するが、硫黄ラジカルが存在しないと、別の炭素ラジカルと再結合することにより C-C 結合を形成すると考えられる。Figure 3-6 より、水が存在しないと、ゴムの結合硫黄量の増加は加硫開始時間と一致するが、水が存在すると、ゴム結合硫黄量の増加は加硫開始時間より遅れることが分かった。すなわち、水は MBTS の生成を促し、MBTS のホモリシスによって多量の MBT ラジカルが生じ、その結果、炭素ラジカルの生成と再結合による C-C 結合の形成を促進したと考えられる。

Table 3-7 に加硫開始からトルク (dN m) が急激に増加し始めた加硫開始時間 ( $t_{V}^{\text{onset}}$ )、ZnMBT (mol L<sup>-1</sup>) が最初に検出された時間 ( $t_{\text{ZnMBT}}^{\text{first}}$ )、ゴム結合硫黄量 (mol L<sup>-1</sup>) が急激に増加し始めた時間 ( $t_{S}^{\text{onset}}$ )、トルク (dN m) が最大値  $M_H$  の 95% に達した時間 ( $t_V^{95}$ ) および硫黄の結合量が最大値に達した時間 ( $t_S^{95}$ ) を示す。DRY 加硫ゴムでは、ZnMBT が検出された後、トルクが急激に上昇し、ゴム結合硫黄量は急激に増加した。ここで、 $t_V^{95}$  は、

**Table 3-5. Characteristic time of low-molecular-weight compounds for preparation of DRY, RH100 and WET vulcanizates.**

	time (min)		
	DRY	RH100	WET
$t_V^{\text{onset}}$	14	13	12
$t_{\text{ZnMBT}}^{\text{first}}$	7	14	14
$t_S^{\text{abrupt}}$	14	17	20
$t_V^{95}$	17	18	18
$t_S^{95}$	18	22	22

$t_V^{\text{onset}}$ : the time at which torque (dN·m) began to increase abruptly.

$t_{\text{ZnMBT}}^{\text{first}}$ : the time at which ZnMBT (mol L<sup>-1</sup>) was first detected.

$t_S^{\text{onset}}$ : the time at which the amount of sulfur linked to the rubber (mol L<sup>-1</sup>) began to increase abruptly.

$t_V^{95}$ : the time at which torque (dN·m) reached 95 % of the maximum.

$t_S^{95}$ : the time at which the amount of sulfur linked to the rubber (mol L<sup>-1</sup>) reached 95 % of the maximum.

$t_S^{95}$  とほぼ同じであった。したがって、DRY 加硫ゴムに形成された架橋点の構造は、*cis*-1,4-イソプレン単位の炭素ラジカルと ZnMBT および S<sub>8</sub> から生じた架橋前駆体との反応により形成された C-S 結合によるものと考えられる。一方、RH100 および WET 加硫ゴムのトルクは ZnMBT が検出される前に急激に上昇し、ゴム結合硫黄量は ZnMBT が検出された後に急激に増加した。それ故、 $t_V^{95}$  は  $t_S^{95}$  より短くなり、 $t_S^{\text{abrupt}}$  とほぼ同じであった。これらの結果から、含水率が低いと主に C-S 結合の架橋点が形成されるが、含水率が高いと C-C 結合による架橋点が形成され、その後、C-S 結合による架橋点が形成されることが明らかとなった。

本研究で得られた結果を基に、天然ゴムの加硫機構を Figure 3-9 に示す。加硫機構は、(A) ゴムに水を含まない加硫と (B) 水を含む加硫の 2 つに分けられる。加硫機構 (A) では、ZnMBT が S<sub>8</sub> と反応して Zn 錯体を生成し、Zn 錯体と硫黄の複合物が *cis*-1,4-イソプレン単位と反応することにより架橋前駆体を形成する。架橋前駆体の S-S 結合は、ホモリシスすることにより硫黄ラジカルを生じ、水素引抜きにより生じた別の *cis*-1,4-イソプレン単位の炭素ラジカルと反応して C-S 結合の架橋点を形成する。一方、加硫機構 (B) では、水素引抜きにより生じた *cis*-1,4-イソプレン単位のアリル位の炭素ラジカルが再結合することにより C-C 結合の架橋点を形成する。その後、加硫温度で *cis*-1,4-ポリイソプレンのゴム分子鎖切断および加硫機構 (A) の反応が起こることにより C-S 結合の架橋点が形成され、C-C 結合による架橋点は C-S 結合による架橋点に置き換わる。つまり、水は、TBBS 等のスルフェンアミド系の加硫促進剤を用いた天然ゴムの加硫において、低分子化合物の

生成に強く影響を及ぼし、C-C結合の架橋点の形成を促す。このC-C結合は、*cis*-1,4-ポリイソプレンのゴム分子鎖切断と炭素ラジカルと硫黄ラジカルの反応により、C-S結合に置き換わると考えられる。

#### 3.4. 結論

水が、天然ゴムの加硫で架橋点の形成に及ぼす影響を明らかにするため、含水率の異なるDPNRを加硫し、加硫で生成する低分子化合物を詳細に解析した。DPNRの調湿は、25℃の真空乾燥機で4日間乾燥、25℃で相対湿度100%の恒温槽に3週間静置、25℃で3日間水に浸漬させ、それぞれをDRY、RH100およびWETゴムの原料ゴムとした。DRY、RH100およびWETの原料ゴムを用いてフィラー未充填のコンパウンドを混合し、150℃で加硫して得た。加硫で生じる低分子化合物は、抽出・単離したのち、ICP発光分光分析法、HPLCおよびUV-vis分光法により定量した。

DPNRの窒素含有率は0.020 w/w%であり、含水率は、保管条件に応じて異なり、0.019 wt/wt%、0.84 wt/wt%および4.24 wt/wt%であった。DPNRの含水率が高くなると、加硫誘導期は短縮し、加硫の立ち上がりは早くなった。TBBSは含水率に関わらず一様に低下し、TBBSの分解は水の影響を受けなかった。MBTおよびZnMBTの生成は、水の影響を受け、含水率が高くなると生成が遅延した。ゴム結合硫黄量は、含水率が高くなると抑制され、架橋前駆体や架橋点の形成が遅延することが予測された。ステアリン酸と酸化亜鉛の反応で生じるZn<sup>2+</sup>は、水の影響を受け、生成が抑制されることが明らかになった。このZn<sup>2+</sup>の遅延がZnMBTおよびゴム結合硫黄の増加を抑制したと考えられる。一方、TBBSから誘導されるMBTSは、水の影響を受けると生成量が増加することが明らかになった。MBTSの増加は、MBTの前駆体であるMBTラジカルの生成と炭素ラジカルを生成し、炭素ラジカルの再結合を促す。すなわち、水は、天然ゴムの硫黄加硫促進において、イオン反応およびラジカル反応を経て生じる低分子化合物に作用し、C-C結合およびC-S結合による架橋点の形成に強く影響することが明らかになった。

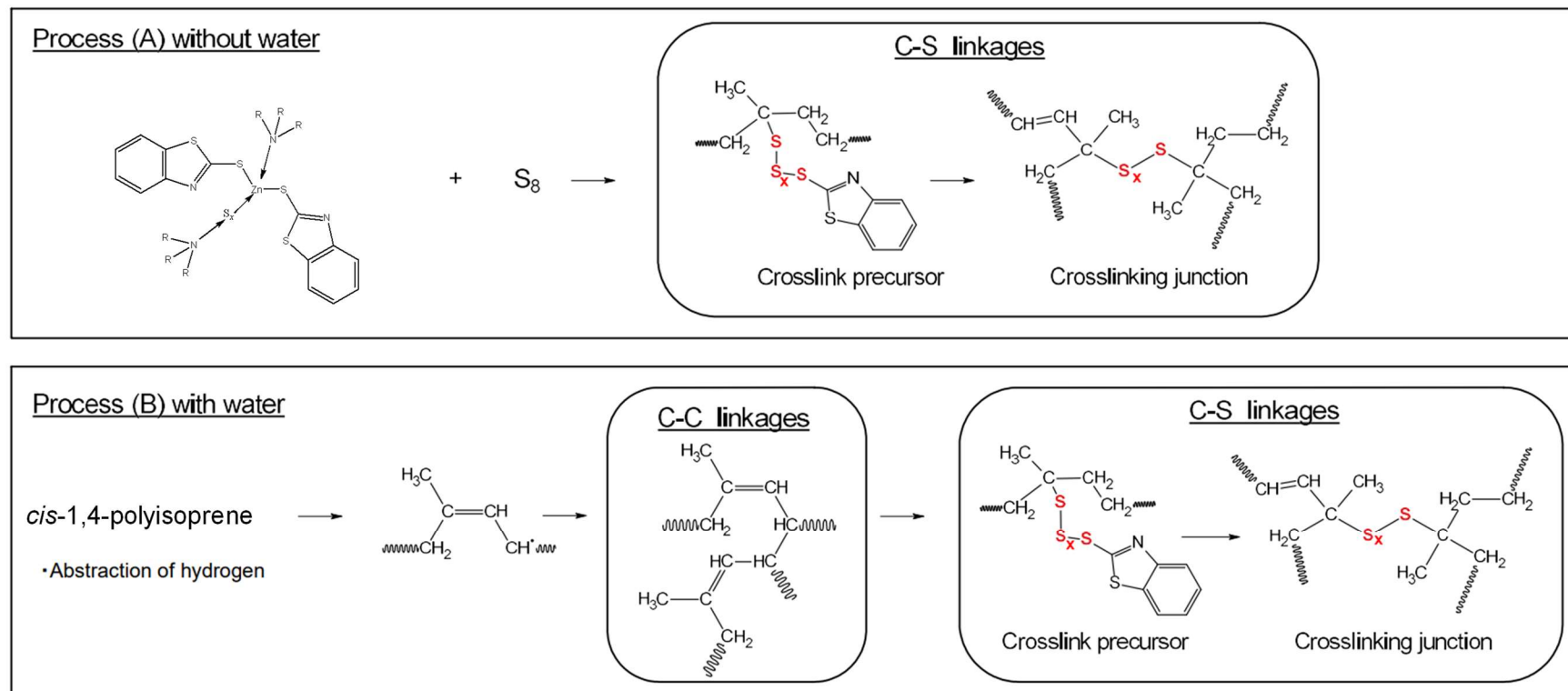


Figure 3-9. Reaction scheme of vulcanization: A) vulcanization without water and B) vulcanization with water

### 3.5. 引用文献

1. 児玉総治, 日本ゴム協会誌 **1979**, 52, 529-530.
2. J. Butler, P. K. Freakley, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 374-384.
3. 仲山和海, 齊藤貴之, 大武義人, 日本ゴム協会誌 **2010**, 83, 331-336.
4. L. Bateman, C. G. Moore, M. Porter, *J. Chem. Soc.* **1958**, 581, 2866-2879.
5. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 679-688.
6. A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 689-697.
7. M. Shumane, M. H. S. Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1516-1531.
8. N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2725-2750.
9. R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 635-649.
10. R. H. Campbell, R. W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 650-667.
11. A. B. Sullivan, C. J. Hann, Gorge H. Kuhls, *Rubber Chem. Technol.* **1992**, 65, 488-501.
12. S. Kawahara, W. Klinklai, H. Kuroda, and Y. Isono, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 181-184.
13. O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, P. T. Nghia, S. Kawahara, *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 23, 825-828.
14. G. J. Mulder, *J. prakt. Chem.* **1839**, 16, 129-152.
15. 青柳康夫, 日本食生活学会誌 **1998**, 9, 20-24.
16. F. W. H. Kruger, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42, 2643-2649.
17. M. Shumane, M. H. S. Gradwell, W. J. McGill, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 1516-1531.

## 第四章 加硫天然ゴムの架橋点の構造に及ぼす水の影響

### 4.1. 緒言

水は、天然ゴムの加硫に影響を及ぼし、C-C 結合による架橋点の形成を促す可能性がある。なぜなら、*cis*-1,4-イソプレン単位の水素引抜きで生じる炭素ラジカルは、硫黄ラジカルとだけではなく炭素ラジカルとも再結合する可能性があるからである。例えば、水は、TBBS や CBS 等のスルフェンアミド系の加硫促進剤から誘導される MBTS の生成を促すことが報告されている<sup>1</sup>。さらに、第3章では、水は、Zn 錯体の形成を阻害するため、C-C 結合による架橋点の形成を促すことが示唆された。これらの結果は、MBT の前駆体である MBT ラジカルが、MBTS から短時間で多量に生成し、*cis*-1,4-イソプレン単位のアリル位の水素を引き抜くことにより、多量の炭素ラジカルが生成されたことによると考えられる。すなわち、多量に生成した炭素ラジカルの再結合により、C-C 結合による架橋点が主に形成されたものと推定される。この仮説を検証するためには加硫天然ゴムの架橋点の構造を精緻に解析し、加硫機構を解明する必要がある。

加硫天然ゴムの架橋点の構造は、ゴム状態 NMR 法により、定量的に解析することができる<sup>2,9</sup>。ゴム状態 NMR 法では、約 20 kHz で試料管を高速マジック角回転することによりスペクトルの分解能を上げ、実証的に加硫天然ゴムの一次構造を解析することができる。加硫天然ゴムの一次構造を明らかにすることができれば、逆合成法により加硫機構を解明できる。過去の研究では、山野ら<sup>10</sup>は、ゴム状態 NMR 法により加硫天然ゴムの架橋点の構造を解析し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに現れる 50 および 50.5 ppm のシグナルはイオン機構で形成される *cis*-1,4-イソプレン単位 of 炭素二重結合に硫黄が直接付加した 3 級および 4 級炭素に帰属した。また、57.3 および 58 ppm のシグナルは、ラジカル機構で形成される硫黄と結合したアリル位の 4 級炭素および 3 級炭素に帰属した (Figure 4-1)。

最近、柏原ら<sup>11</sup>は、700 MHz の溶液状態 NMR 法により加硫天然ゴムの架橋点の構造を解析し、<sup>13</sup>C-NMR スペクトルに現れる 50 ppm のシグナルは、エピスルフィドが結合した炭素に帰属した。しかしながら、この研究では、酸化亜鉛およびステアリン酸を加えずに調製した加硫天然ゴムを用いているため、得られたシグナルは種々の副反応を含むラジカル機構によって形成された架橋点に由来するものと考えられる<sup>12,13</sup>。一方、酸化亜鉛、ステアリン酸および加硫促進剤を加えて調製した加硫天然ゴムの架橋点は、Zn 錯体を介してイオン機構に続くラジカル機構によって形成されることが考えられる<sup>14,15</sup>。これらの違いは、ゴム状態 NMR 法により架橋点の構造をイオン機構とラジカル機構とに分けて実証的に解析することにより、明確になると考えられる。

第4章では、加硫天然ゴムの架橋点の構造に及ぼす水の影響に着目し、含水率が異なる DPNR を加硫し、架橋構造を検討した。架橋点の構造はゴム状態 NMR 法により解析し、膨潤法により求めた架橋密度や架橋形態の解析結果と合わせて水が架橋点に及ぼす影響を検

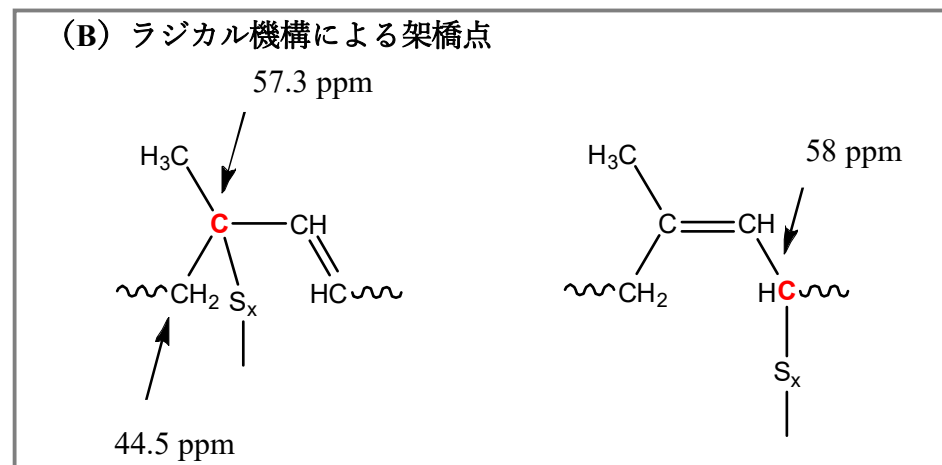
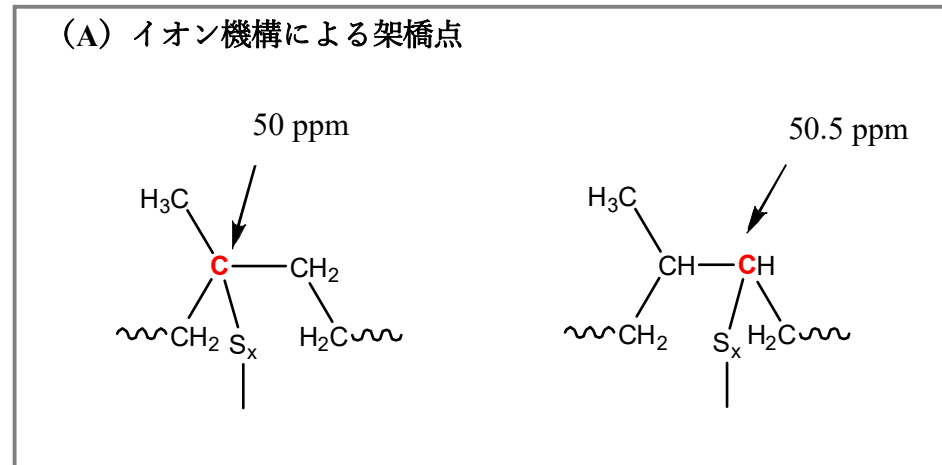


Figure 4-1. Assignments of (A) signal at 50 and 50.5 ppm, and (B) signal at 57.3 and 58 ppm to crosslinking junctions. <sup>10</sup>

討した。

## 4.2. 実験概要

### 4.2.1. 試薬

ドデシル硫酸ナトリウム (SDS, 98.0 %) および尿素 (99.0 %) はキシダ化学社製のものを用いた。アセトン (99.5 %)、ベンゼン (99.5 %)、トルエン (99.5 %) および水素化リチウムアルミニウム ( $\text{LiAlH}_4$ , 92.0 %)、濃硫酸 (96.0 %)、水酸化ナトリウム (97.0 %)、ホウ酸 (99.5 %)、メチルレッド (0.4 g/L) は関東化学社製のものを用いた。硫酸 (0.005 M)、硫酸カリウム (99.0 %)、硫酸銅 (97.5 %)、セレン (99.0 %) は、富士フィルム和光純社製のものを用いた。

天然ゴムラテックスは、市販の HANR ラテックス (Sime Darby-HA; Sime Darby Berhad, Kuala Lumpur, Malaysia) を用いた。酸化亜鉛は正同化学工業社製のものを用いた。ステアリン酸は日油社製のものを用いた。TBBS は大内新興化学工業社製のものを用いた。硫黄は鶴見化学工業社製のものを用いた。

### 4.2.2. 試料

#### 4.2.2.1. DPNR の調製

DPNR ラテックスは、乾燥ゴム含量 (DRC) を 30 w/w% に希釈した HANR ラテックスに 0.1 w/w% の尿素および 1.0 w/w% の SDS を加え、室温で 90 分間インキュベーションした。その後、30 分間、15 °C、 $10^4 \text{g}$  で遠心分離することによりゴム分と漿液に分離した。回収したゴム分は DRC を 30 w/w% に調整して SDS 水溶液に再分散し、1 時間攪拌してから遠心分離を行う一連の操作を 3 回繰り返し、DPNR ラテックスを調製した。1 回目、2 回目および 3 回目の再分散時の SDS 濃度は、それぞれ 0.5 w/w%、0.1 w/w% および 0.1 w/w% とした。

アズキャスト膜は、DRC を 30 w/w% に調整した DPNR ラテックスをバットに展開し、50 °C のオーブンで 24 時間乾燥することにより作製した。その後、一週間真空乾燥することにより得られた原料ゴムを DPNR とした。

#### 4.2.2.2. DPNR の含水率の調整

DPNR の含水率は 3 つの異なる湿度でアズキャスト膜を静置することにより制御し、DRY、RH100 および WET ゴムを作製した。DRY ゴムは 25 °C の真空乾燥機に 4 日間アズキャスト膜を静置することにより作製し、RH100 および WET ゴムは 25 °C、相対湿度 100 % の恒温槽に 3 週間静置および 25 °C の水に 3 日間浸漬することによりそれぞれ作製した。

#### 4.2.2.3. マスターバッチコンパウンドの配合および混合、加硫

マスターバッチのコンパウンドは、東洋精機製作所製のインターナルミキサーおよび神戸製鋼社製の 2 本ロールミルを用いて作製した。Table 4-1 にマスターバッチコンパウンド



**Table 4-1. Compounding formation.**

Ingredient	phr
Rubber	100
Stearic acid	0.5
Zinc oxide	5
TBBS	0.7
Sulfur	3.5

の配合処方を示す。配合は、ゴム重量 100 に対する各種配合剤の重量部とし、phr 表記で示す。

原料ゴム (DRY、RH100、WET ゴム) は、開始温度 60 °C、ローター回転数 50 rpm で 30 秒間混合し、酸化亜鉛、ステアリン酸を順次加えて 2 分間混合した。ラムを上下したのち、さらに 2 分間混合し、得られたコンパウンドを 130 °C 以下で放出することにより、A 練コンパウンドを作製した。A 練コンパウンドは、ロールを用いて硫黄および TBBS を加え、同じ回数切り返しを行った後、4 mm ゲージを通してシート出しすることにより、B 練コンパウンドを作製した。B 練コンパウンドは、常温で 24 時間静置した後、マスターバッチコンパウンドとした。含水率の異なる DPNR の原料ゴムを混合して得られたマスターバッチコンパウンドをそれぞれ DRY、RH100 および WET コンパウンドとして作製した。

加硫ゴムは、水圧プレスと 2 mm の角窓型モールドを用い、150 °C で行った。マスターバッチコンパウンドの加硫は、150 °C のレオメーター測定した加硫曲線から得られたトルク値の最大値を  $M_H$  とし、 $M_H$  の 10 %、50 % および 95 % のトルク値に到達するそれぞれ  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  および  $t_{95}$  (min) で行った。さらに、30 分間加硫したゴムも得た。加硫ゴムは、加硫後、速やかに氷水に浸漬し、加硫の進行を停止させた。得られた加硫物はそれぞれ DRY、RH100 および WET 加硫ゴムとした。

#### 4.2.3. 測定

##### 4.2.3.1. 窒素含有率

原料ゴム (DPNR) の窒素含有率は、マレーシアゴム研究所試験法 B7 に準拠し、ケルダール法で求めた。触媒混合物は、硫酸カリウム、硫酸銅およびセレンを重量比 15 : 2 : 1 とし、乳鉢で粉碎混合することにより調製した。ゴムに含まれる窒素は、ゴム 0.1 g に触媒混合物 0.65 g および 2.5 ml の濃硫酸を加え、柴田科学社製のケルダール窒素分解器で 90 分間加熱分解することにより、硫酸アンモニウムに変換した。さらに、硫酸アンモニウムは、67.0 w/v% の水酸化ナトリウム 5 ml および水 30 ml を加え、柴田科学社製の蒸留装置を用いた水蒸気蒸留により、アンモニアに変換し、4.0 w/w% のホウ酸水溶液 10 ml に捕集した。得られた留分は、メチルレッド指示薬を数滴加え、0.005 M の硫酸を用いて滴定した。

#### 4.2.3.2. 含水率

原料ゴム（DRY、RH100、WET ゴム）の含水率は、ISO 12492:2012 に基づき、日東精工アナリテック社製の水分測定装置 CA-310 を用い、カールフィッシャー法により求めた。

#### 4.2.3.3. 加硫速度

マスターバッチコンパウンドの加硫速度は、ASTM 規格 D2084 に準拠し、上島製作所社製の FDR VR-3110 を用い、150 °C で測定した。

#### 4.2.3.4. ゴム結合硫黄量

加硫ゴムは、アセトンを用い 80 °C で 12 時間ソックスレー抽出を行い、真空乾燥機で 24 時間乾燥させた。その後、ゴム分子鎖に結合したゴム結合硫黄量は、JIS K 6233-3:1998 に準じて燃焼法により測定した。

#### 4.2.3.5. 架橋構造

加硫ゴムは、アセトンを用い 80 °C で 12 時間ソックスレー抽出し、真空乾燥機で 24 時間乾燥させた後、膨潤度、架橋密度、架橋形態の測定を行った。加硫ゴムの膨潤度は、トルエンを溶媒として膨潤法により測定した。加硫ゴムの架橋密度は、Flory-Rehner の式を用い<sup>16</sup>、膨潤度から求めた。加硫ゴムの架橋形態は、宇都宮ら<sup>17</sup> や中内ら<sup>18</sup> の報告に準じて測定した。ここで、高分子-溶媒相互作用パラメータは、天然ゴムとトルエン溶液の文献値（0.43）を用いた<sup>19</sup>。

#### 4.2.3.6. ゴム状態 NMR 法

加硫ゴムの架橋点の構造は、ゴム状態 NMR 法により測定した。ゴム状態 NMR 測定は日本電子社製の NMR 分光器 ECA400 を用い、<sup>13</sup>C について 100 MHz で行った。加硫ゴムは、不純物や非ゴム成分によるノイズを避けるため、アセトンを用い 80 °C で 12 時間ソックスレー抽出を行った。その後、1 週間減圧乾燥を行い、冷凍粉碎した。<sup>13</sup>C-NMR 測定は、FG-MAS プロブを用い、4 mmφ のサンプルチューブに粉碎した加硫ゴムを充填し、マジック角回転 15 kHz、繰り返し時間 5 s で行った。

#### 4.2.3.7. 引張試験

加硫ゴムの引張試験は、JIS 規格 K6251-7 に準じて、ダンベル 3 型の試験片を用いて行った。歪に対する応力は、島津製作所社製の AGS-5kNG を用い、クロスヘッドスピードを 500 mm/min として室温で測定した。

**Table 4-2. Water content of DRY, RH100 and WET rubbers.**

Water contents (w/w%)	
DRY	0.02
RH100	0.84
WET	4.24

**Table 4-3. Characteristic time of DRY, RH100 and WET compounds.**

	$t_{10}$ (min)	$t_{50}$ (min)	$t_{95}$ (min)
DRY	14.8	16.2	17.5
RH100	14.7	16.1	19.4
WET	13.2	15.0	18.0

### 4.3. 結果

#### 4.3.1. 窒素含有率および含水率

天然ゴムの窒素含有率は 0.29 w/w%であったが、DPNR の窒素含有率は 0.020 w/w%まで低下した。ここで、窒素含有率は 6.25 を乗じることによりタンパク質含有率に換算される<sup>20, 21</sup>。DPNR のタンパク質含有率は無視できるほど低いため、タンパク質の影響を無視して、水が加硫に及ぼす影響を評価できることを確認した。

Table 4-2 に DRY、RH100、WET ゴムの含水率を示す。DRY、RH100 および WET ゴムの含水率は試料作製条件に対応して変化した。DRY ゴムの含水率は極めて低く、DRY ゴムを用いたコンパウンドの加硫は水の影響を受けないと判断した。

#### 4.3.2. 加硫速度

Table 4-3 に DRY、RH100 および WET コンパウンドの加硫曲線から求めた  $t_{10}$ 、 $t_{50}$  および  $t_{95}$  を示す。RH100 コンパウンドの  $t_{10}$  および  $t_{50}$  は、DRY コンパウンドの  $t_{10}$  および  $t_{50}$  とほぼ同等であった。一方、WET コンパウンドの  $t_{10}$  および  $t_{50}$  は、DRY コンパウンドの  $t_{10}$  および  $t_{50}$  と比較すると、それぞれ 1.6 分および 1.2 分短くなった。RH100 および WET コンパウンドの  $t_{95}$  は、DRY コンパウンドの  $t_{95}$  よりそれぞれ 1.9 分および 0.5 分長くなった。DRY、RH100 および WET コンパウンドの  $t_{10}$  から  $t_{95}$  までに要する時間は、それぞれ 2.7 分、4.7 分および 4.8 分であり、含水率が高くなると長くなった。すなわち、水の影響を受けることにより、加硫開始時間は短くなったが、架橋点の形成に要する時間は長くなった。

#### 4.3.3. 架橋構造

Figure 4-2 にゴム状態 NMR 法により得られた DRY 加硫ゴムの <sup>13</sup>C-NMR スペクトルを示す。23、26、32、125、135 ppm に 5 つの主要なシグナルが確認できた。これらのシグナル

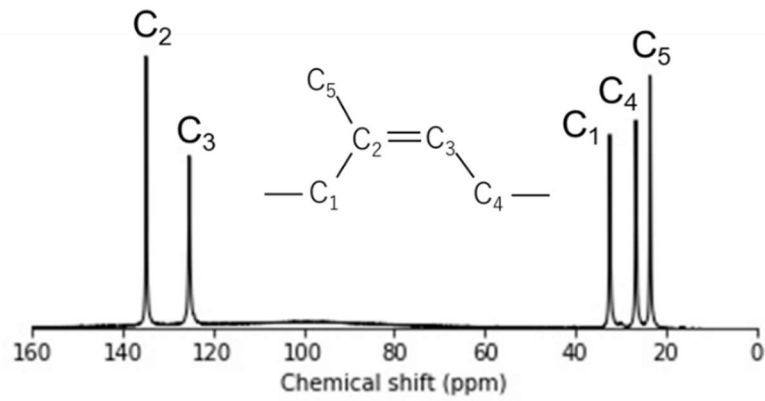


Figure 4-2.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum for DRY vulcanizate.

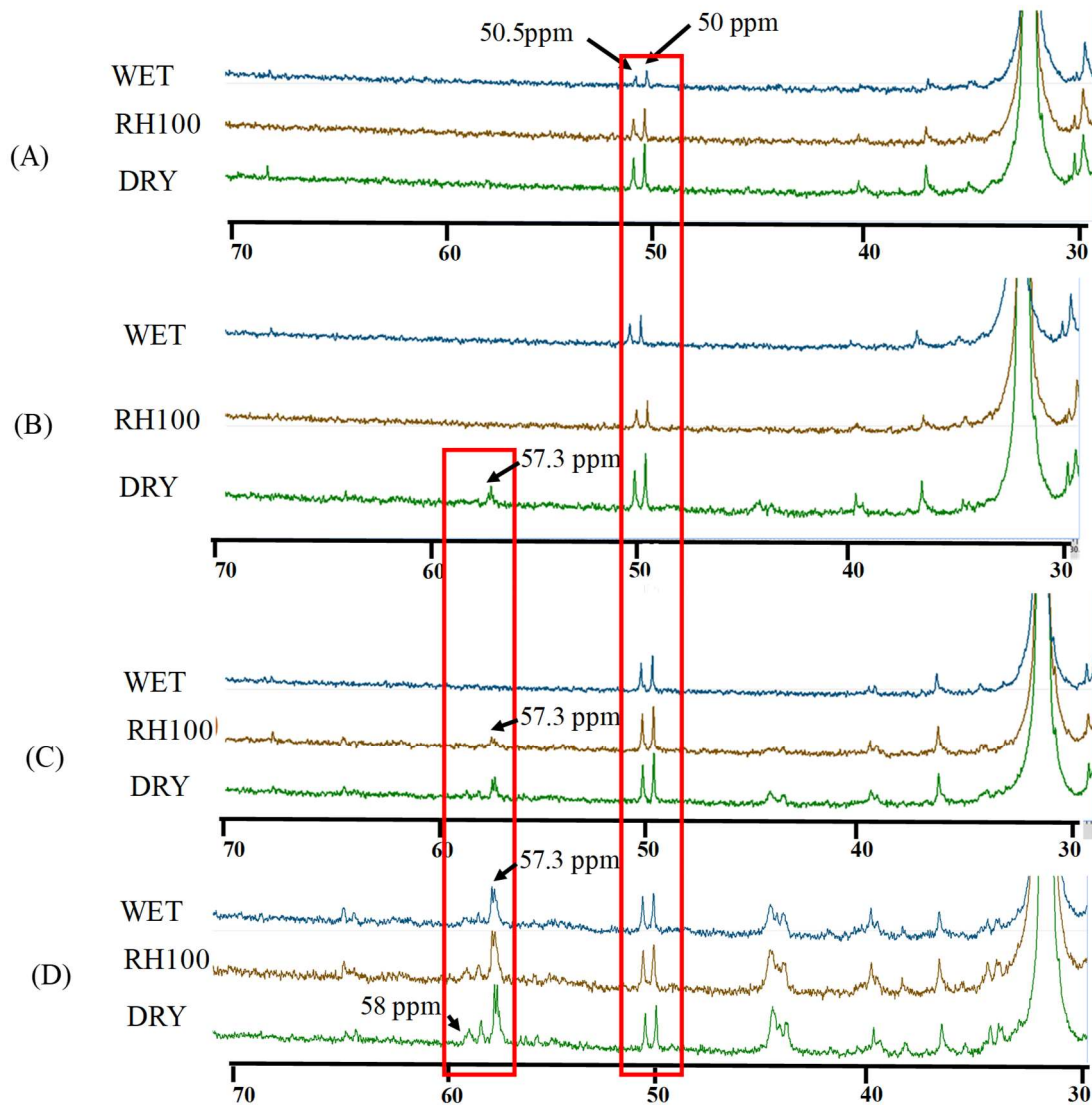


Figure 4-3.  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra ranging from 30 to 70 ppm for DRY, RH100 and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of (A)  $t_{10}$ , (B)  $t_{50}$ , (C)  $t_{95}$  and (D) 30 min.

は、図中に示すように、それぞれ *cis*-1,4-イソプレン単位のメチル基 (C5)、メチレン基 (C4)、メチレン基 (C1)、3級炭素 (C3) および 4級炭素 (C2) に帰属した。

Figure 4-3 に  $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの 30 から 70 ppm を拡大した  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを示す。 $t_{10}$  で加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Figure 4-3 (A)) には、50 および 50.5 ppm にシグナルが現れた。 $t_{50}$  で加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Figure 4-3 (B)) には 50 および 50.5 ppm にシグナルが現れ、 $t_{50}$  で加硫した DRY 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには 44 および 57.3 ppm にシグナルが現れた。また、 $t_{95}$  で加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Figure 4-3 (C)) には  $t_{10}$  や  $t_{50}$  で加硫した加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルと同様に、50 および 50.5 ppm にシグナルが現れ、 $t_{95}$  で加硫した DRY および RH100 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルには 44 および 57.3 ppm にシグナルが現れた。さらに、30 分間加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル (Figure 4-3 (D)) には、44、50、50.5 および 57.3 ppm にシグナルが明瞭に現れ、58 ppm のシグナルが 30 分間加硫した DRY および RH100 加硫ゴムの  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルに現れた。44、50、50.5、57.3 および 58 ppm のシグナルは架橋点に由来するシグナルである。50 および 50.5 ppm のシグナルは、含水率や加硫時間にかかわらず全ての加硫ゴムに現れ、含水率が高くなると強度は低下した。一方、44、57.3 および 58 ppm のシグナルは、加硫後半に現れ、さらに、含水率が高くなると現れる時間が遅くなった。すなわち、水はこれらの架橋点の形成を抑制していると考えられる。

Figure 4-1 に架橋点に由来する 44、50、50.5、57.3 および 58 ppm のシグナルの帰属を示す。Figure 4-1 (A) に示されるように、50 および 50.5 ppm のシグナルは、硫黄に結合した 4 級炭素および 3 級炭素に帰属され、それぞれイオン機構で形成される架橋点である。また、Figure 4-1 (B) に示されるように、57.3 および 58 ppm のシグナルは、硫黄に結合した 4 級炭素および 3 級炭素に帰属され、それぞれラジカル機構で形成される架橋点である。さらに、37 および 44 ppm のシグナルは硫黄に結合した炭素の隣のメチレン基に帰属される。50 と 50.5 ppm のシグナル強度の総和および 57.3 と 58 ppm のシグナル強度の総和から、式 (4-1) および式 (4-2) を用いて、イオン機構で形成される架橋点のシグナルの相対強度 ( $SI_{\text{ionic}}$ ) およびラジカル機構で形成される架橋点のシグナルの相対強度 ( $SI_{\text{radical}}$ ) をそれぞれ見積もった。

$$SI_{\text{ionic}} = (I_{50} + I_{50.5}) / I_{23.5} \times 100 \quad \text{式 (4-1)}$$

$$SI_{\text{radical}} = (I_{57.3} + I_{58}) / I_{23.5} \times 100 \quad \text{式 (4-2)}$$

$SI_{\text{ionic}}$  : イオン機構で形成される架橋点のシグナル強度

$SI_{\text{radical}}$  : ラジカル機構で形成される架橋点のシグナル強度

$I_{50}$ 、 $I_{50.5}$ 、 $I_{57.3}$  および  $I_{58}$  : それぞれ 50、50.5、57.3 および 58 ppm の積算値  
 $I_{23.5}$  : 23.5 ppm の積算値

Figure 4-4 に  $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した DRY 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、それぞれ 0.78 %、1.0 %、0.97 % および 1.0 % であった (Figure 4-4 (A))。DRY 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、 $t_{50}$  まで増加したが、その後 1.0 % 前後の値で推移した。これにより、 $t_{50}$  でイオン機構による反応はほぼ終結したと判断した。一方、 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した RH100 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、それぞれ 0.51 %、0.49 %、0.98 % および 0.88 % であった。RH100 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、 $t_{95}$  まで増加したが、その後 1.0 % 前後の値で推移したため、 $t_{95}$  でイオン機構による反応はほぼ終結したと判断した。これらに対して、 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、それぞれ 0.21 %、0.38 %、0.81 % および 0.96 % であった。WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、加硫時間と共に徐々に増加し、加硫開始から 30 分でイオン機構による反応はほぼ終結したと考えられる。30 分間加硫することにより得られた加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  は、含水率にかかわらず 1.0 % 前後で平衡であったが、 $SI_{\text{ionic}}$  が平衡に到達する時間は含水率が高くなるほど遅くなった。すなわち、イオン機構で形成される C-S 結合による架橋点は、水によって形成が抑制されるが、最終的に同じ値に収束することがわかった。

Figure 4-5 に  $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した DRY 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、それぞれ 0.0 %、0.33 %、0.48 % および 1.7 % であった (Figure 4-5 (A))。DRY 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、 $t_{50}$  から高くなり、トルクの上昇からわずかに遅れて増加した。一方、 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した RH100 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、それぞれ 0.0 %、0.0 %、0.35 % および 1.3 % であり、DRY 加硫ゴムよりも遅れて立ち上がった。RH100 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、 $t_{95}$  から高くなり、トルクが立ち上がる時間に遅れて増加した。さらに、 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫した WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、それぞれ 0.0 %、0.0 %、0.0 % および 0.94 % であり、DRY 加硫ゴムおよび RH100 加硫ゴムよりも遅れて立ち上がった。WET 加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、加硫開始後 30 分から高くなり、トルクの立ち上がる時間より大幅に遅れた。加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、 $SI_{\text{ionic}}$  と同様に、含水率が高くなると、トルクの上昇に遅れて増加することが見出された。また、加硫ゴムの  $SI_{\text{radical}}$  は、 $SI_{\text{ionic}}$  と異なり、平衡に達することがなく、加硫開始から 30 分まで増加し続けた。

加硫ゴムの  $SI_{\text{ionic}}$  の値は、Zn 錯体の量が増えると増加すると考えられる。例えば、Zn 錯体は硫黄のヘテロリシスを促し、ゴム分子鎖に結合してベンゾチアゾール末端のポリスフィドがゴム分子鎖に結合した架橋前駆体を形成する。Zn 錯体がさらに架橋前駆体に作用することにより、架橋前駆体の末端部であるベンゾチアゾールが外れ、ポリスフィドの両末端がゴム分子鎖に結合した架橋を形成する。しかしながら、加硫によって Zn 錯体が消費

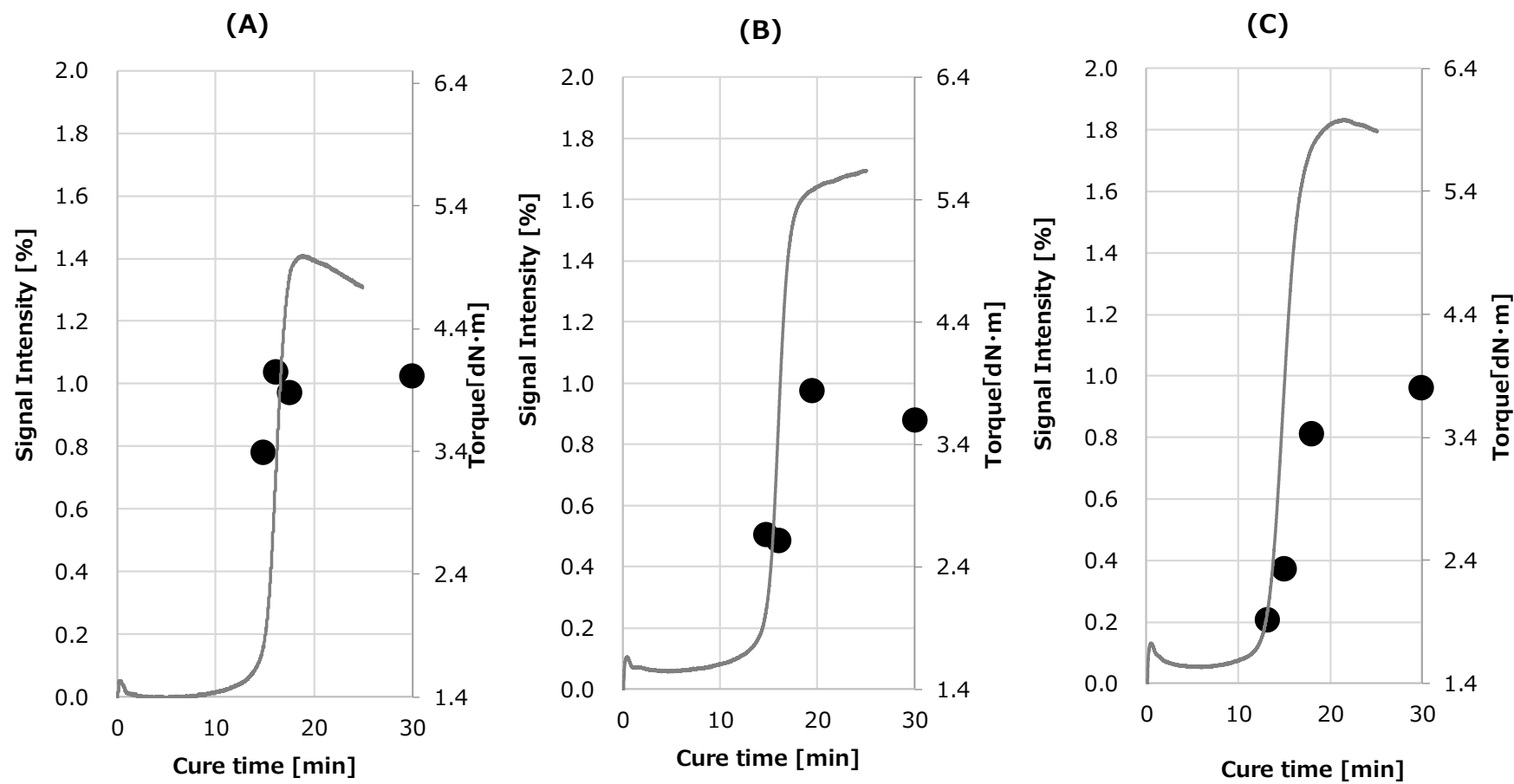


Figure 4-4. Intensity of signals at 50 and 50.5 ppm for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates. The intensity was plotted against vulcanization time together with cure curve.

: (●) the signal intensity; (gray line) cure curve.

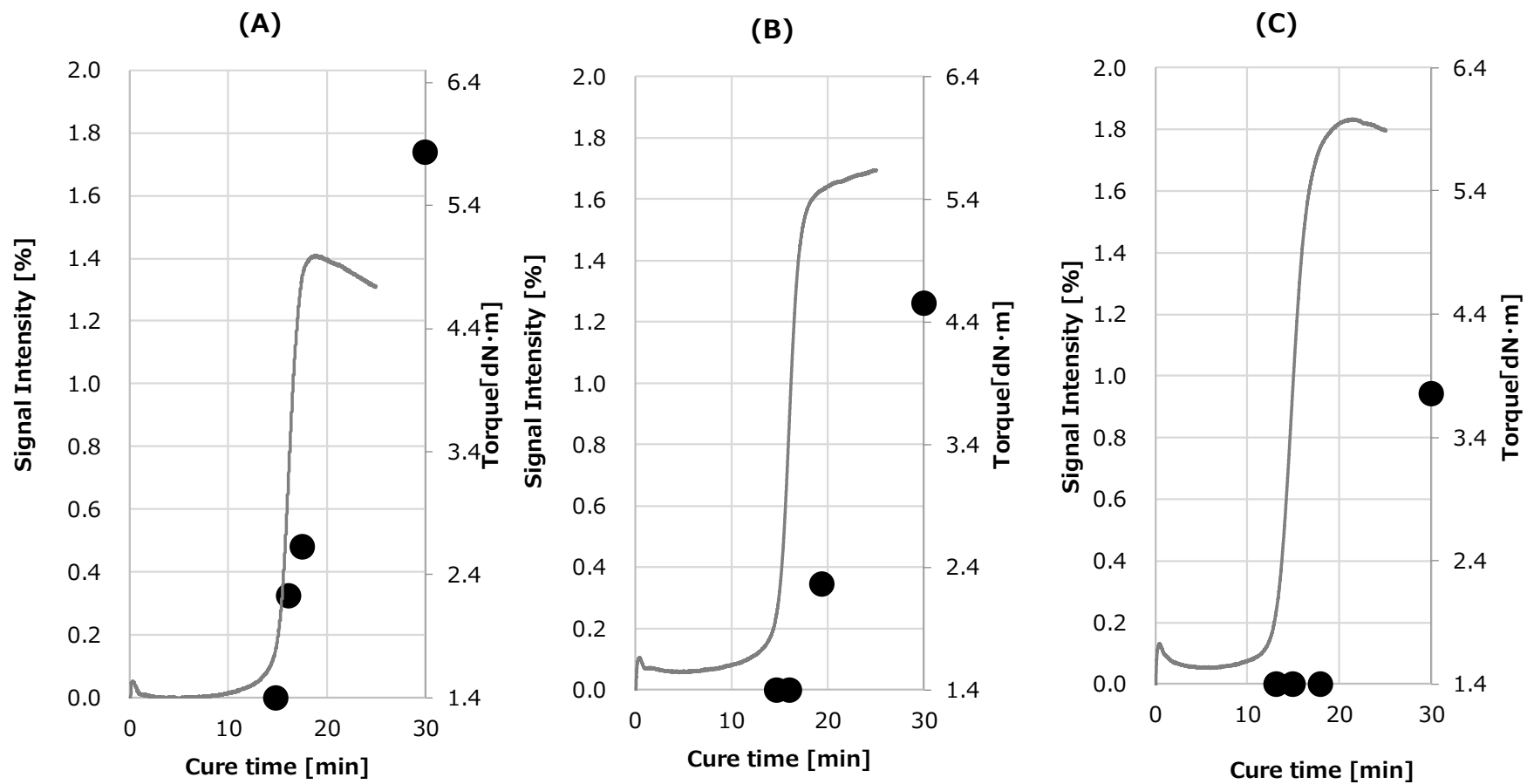


Figure 4-5. Intensity of signals at 57.3 and 58 ppm for (A) DRY, (B) RH100 and (C) WET vulcanizates. The intensity was plotted against vulcanization time together with cure curve.

: (●) the signal intensity; (gray line) cure curve.



されると、イオン機構による C-S 結合の形成は終結する。すなわち、加硫ゴムの  $SI_{ionic}$  の値は Zn 錯体が消費され、イオン機構による反応が終結することにより最大となり、この値は Zn 錯体の量に依存すると考えられる。一方、加硫ゴムの  $SI_{radical}$  は、S ラジカルと炭素ラジカルとの再結合、もしくは、S ラジカルが炭素-炭素二重結合 (C=C) に付加することにより増加する。S ラジカルは、架橋前駆体中のポリスルフィド、もしくは、両末端がゴム分子鎖に結合した架橋中のポリスルフィドがホモリシスすることにより生じる。すなわち、加硫ゴムの  $SI_{radical}$  は、 $SI_{ionic}$  が増加した後に増加し、ポリスルフィドのホモリシスにより、C-S 結合から構成される架橋点が最小単位になるまで継続して増加すると考えられる。架橋の最小単位はモノスルフィド結合 (C-S-C) である。全ての C-S 結合が C-S-C になると、以下の式 (4-3) を用いることにより、最大シグナル強度  $SI_{Max}$  として、理論的に見積もられる。

$$SI_{Max} = \frac{m_{sulfur}/M_{sulfur}}{m_{rubber}/M_{isoprene}} \times 2 \quad \text{式 (4-3)}$$

ここで、 $SI_{Max}$  : 最大シグナル強度 (%)

$m_{Sulfur}$  : 硫黄の配合量、ここでは 3.5 phr

$m_{rubber}$  : ゴムの配合量、ここでは 100 phr

$M_{sulfur}$  : 硫黄の分子量、ここでは 32 g/mol

$M_{isoprene}$  : *cis*-1,4-イソプレン単位の分子量、ここでは 68 g/mol

式 (4-3) を用いると、 $SI_{Max}$  は、15 % と見積もられる。30 分間加硫した DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの  $SI_{ionic}$  および  $SI_{radical}$  の総和は、Figure 4-4 および Figure 4-5 より、それぞれ 2.8、2.0 および 1.9 % である。それ故、さらに加硫が進行することにより、 $SI_{ionic}$  および  $SI_{radical}$  の総和は、15 % まで増加すると考えられる。

加硫ゴムの  $SI_{ionic}$  および  $SI_{radical}$  は、Figure 4-4 および Figure 4-5 で示されているように、水の影響により増加し始める時間が遅くなった。とりわけ、 $SI_{ionic}$  は、第 3 章で述べたように、Zn 錯体の形成が水の影響により阻害され、C-S 結合による架橋点の形成が阻まれたことにより、増加し始める時間が遅くなったと考えられる。一方、 $SI_{radical}$  は、イオン機構で生じる C-S 結合による架橋点の形成が水の影響により抑制されたため、これに続くラジカル機構で生じた C-S 結合による架橋点の形成が遅れ、見かけ上増加が抑制されたと説明される。このように、水は加硫機構に影響を及ぼし、 $SI_{ionic}$  および  $SI_{radical}$  の増加を抑制するため、生成物としての加硫ゴムの架橋構造に強く影響を及ぼすと推定される。例えば、第 3 章では、加硫誘導期において、DRY 加硫ゴムトルクの値が一定であったにもかかわらずゴム結合硫黄量が増えたため、トルクの増加に寄与しない架橋前駆体が形成されたと推定した。すなわち、トルクの立ち上がりは、DRY 加硫ゴムのゴム結合硫黄量が急激に増加したため、 $t_{10}$  で加硫した DRY 加硫ゴムの  $SI_{ionic}$  には生成した架橋前駆体および架橋による C-S 結合

の量が反映されていると予想した。しかしながら、ゴムの含水率が高くなると、ゴム結合硫黄量はトルクが立ち上がった後に遅れて増加した。すなわち、 $t_{10}$ で加硫したWET加硫ゴムの  $S_{\text{ionic}}$  には、架橋前駆体の形成による C-S 結合が反映されていると考えられる。しかしながら、水はトルクが急激に立ち上がる時間を短くするが C-S 結合の形成に要する時間を長くするという矛盾が生じた。これは、水の影響により C-S 結合とは異なる架橋点 (C-C 結合による架橋点) が形成されたことによるものと推定される。

Figure 4-6 に  $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの架橋密度の加硫時間依存性を加硫曲線とともに示す。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた DRY 加硫ゴムの架橋密度は、それぞれ  $6.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $10 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $11 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  および  $8.1 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  であった (Figure 4-6 (A))。DRY 加硫ゴムの架橋密度は、トルクの増減に比例して変化した。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた RH100 加硫ゴムの架橋密度は、それぞれ  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  および  $9.8 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  であった (Figure 4-6 (B))。RH100 加硫ゴムの架橋密度は、トルクの上昇に比例して増加し、加硫開始から 30 分まで低下することがなかった。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより得られた WET 加硫ゴムの架橋密度は、それぞれ  $0.63 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ 、 $4.3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  および  $13 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  であった (Figure 4-6 (C))。WET 加硫ゴムの架橋密度は、DRY および RH100 加硫ゴムと同様に、トルクの変化に対応して高くなった。

加硫ゴムの C-C 結合による架橋は、ゴム分子鎖に結合した硫黄を切断した後、架橋密度とゴム分子鎖に結合する硫黄量を解析することにより、明らかになると考えられる。LiAlH<sub>4</sub> は、還元作用により、加硫ゴムのポリおよびジスルフィド結合 (C-S<sub>x</sub>-C および C-S-S-C) による架橋を S-S 間で切断する。それ故、LiAlH<sub>4</sub> 処理後の加硫ゴムの架橋形態は C-C および C-S-C から構成される。したがって、LiAlH<sub>4</sub> 処理前後の架橋密度を解析することにより、C-C および C-S-C の比率が明らかになる。さらに、ゴム分子鎖に結合する硫黄量を定量することにより、C-C および C-S-C の割合を推測することができる。Table 4-4 に  $t_{10}$  および 30 分間加硫することにより得られた DRY、RH100 および WET 加硫ゴムの LiAlH<sub>4</sub> 処理後の架橋密度 ( $v_{\text{LiAlH}_4}$ ; mol/cc)、LiAlH<sub>4</sub> 処理前後の架橋密度比 ( $v_{\text{ratio}}$ ; %) およびゴム結合硫黄量 ( $S_{\text{LiAlH}_4}$ ; %) を示す。LiAlH<sub>4</sub> 処理前後の架橋密度比は、加硫ゴムを LiAlH<sub>4</sub> で処理前後の架橋密度の比率として以下の式 (4-4) を用いて見積もった。

$$v_{\text{ratio}} = v_{\text{LiAlH}_4} \times 100 / v \quad (\text{式 4-4})$$

ここで、 $v_{\text{ratio}}$  : 架橋密度比 (%)

$v$  : 架橋密度 (mol/cc)

$v_{\text{LiAlH}_4}$  : LiAlH<sub>4</sub> 処理後の架橋密度 (mol/cc)

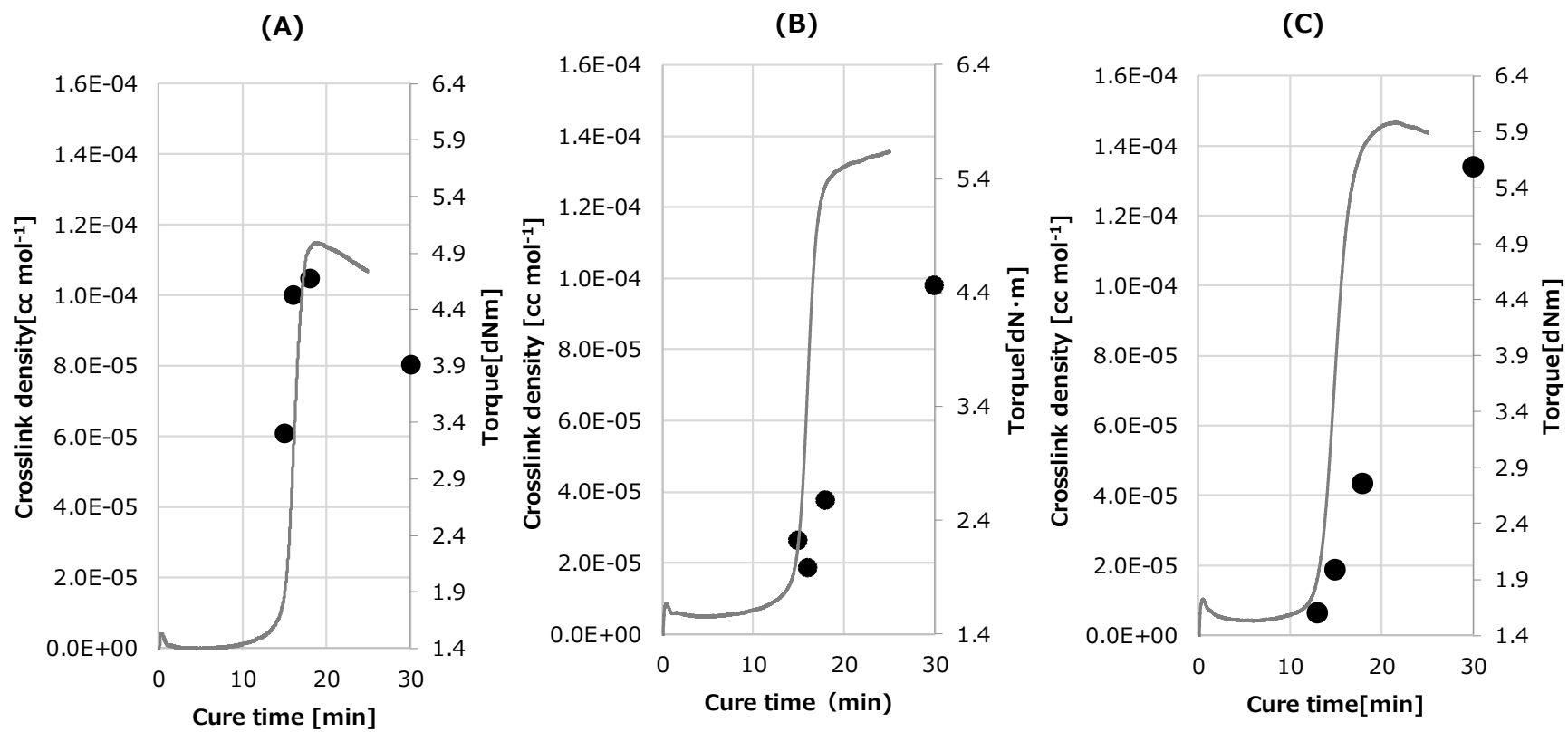


Figure 4-6. Crosslink density of DRY, RH100 and WET vulcanizates. The crosslink density was plotted against vulcanization time together with cure curve.

: (●) the crosslinking density; (gray line) cure curve.

**Table 4-4. Crosslink density determined after reaction with LiAlH<sub>4</sub>, ratio of crosslink density and amount of sulfur linking to rubber for DRY, RH100 and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of  $t_{10}$  and 30 min.**

	$t_{10}$ min			30 min		
	DRY	RH100	WET	DRY	RH100	WET
$\nu_{\text{LiAlH}_4}$	$4.8 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-6}$	$5.6 \times 10^{-6}$	$9.4 \times 10^{-6}$	$10 \times 10^{-6}$	$12 \times 10^{-6}$
$\nu_{\text{ratio}}$	8	14	88	12	10	9
$S_{\text{LiAlH}_4}$	0.43	0.24	0.13	2.25	2.44	2.51
$\nu_{\text{LiAlH}_4} / S_{\text{LiAlH}_4}$	$11 \times 10^{-6}$	$15 \times 10^{-6}$	$43 \times 10^{-6}$	$4.2 \times 10^{-6}$	$4.1 \times 10^{-6}$	$4.8 \times 10^{-6}$

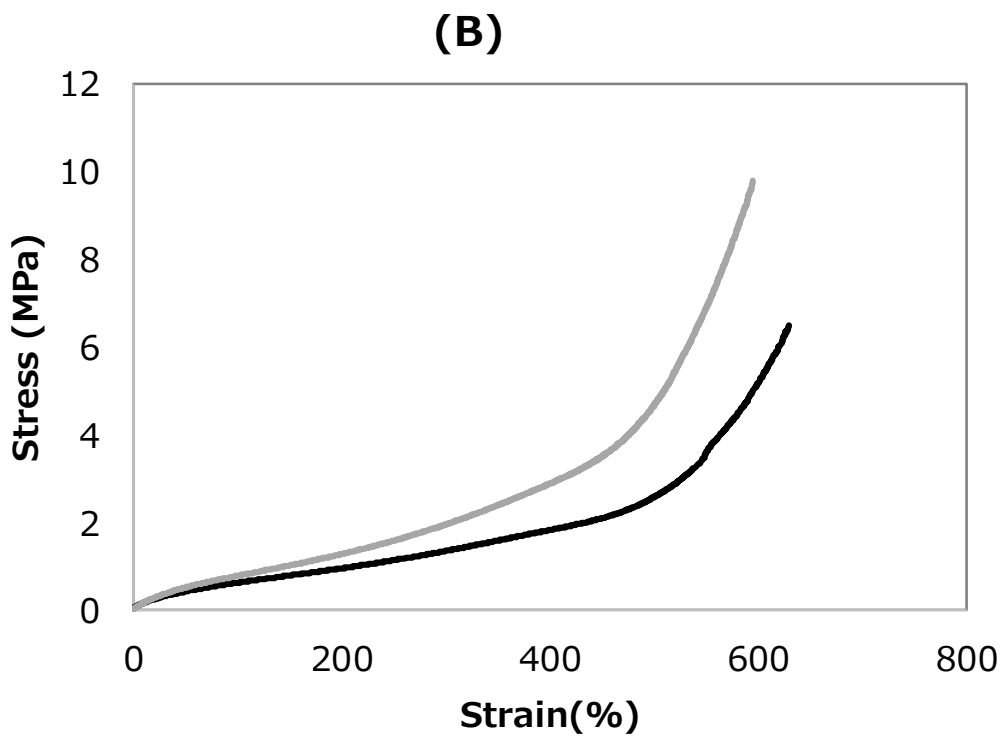
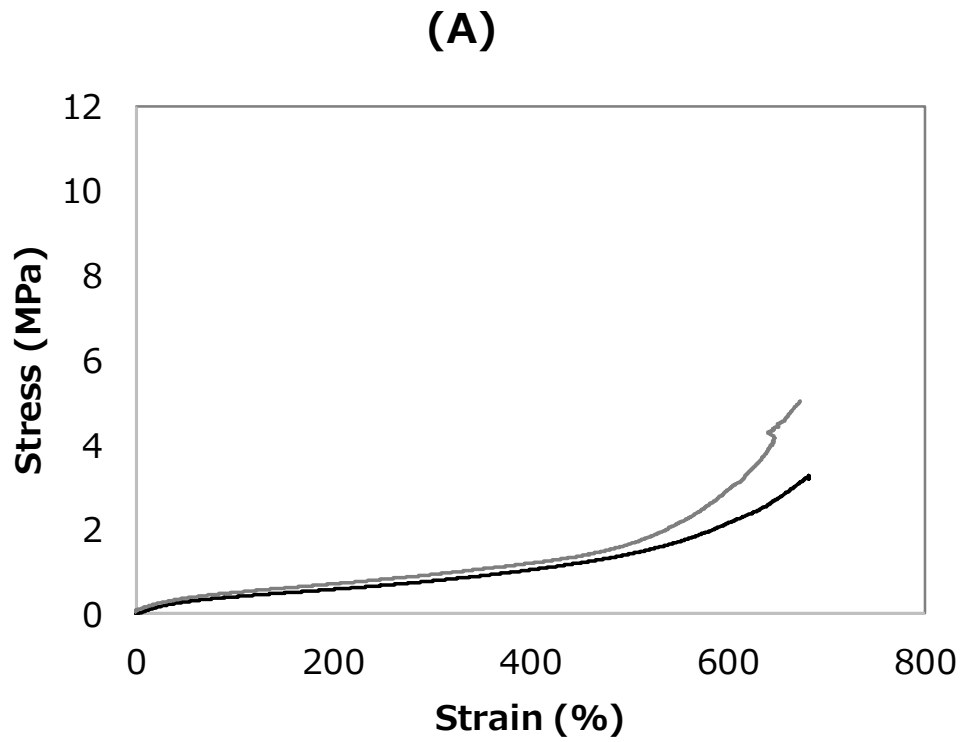
$\nu_{\text{LiAlH}_4}$  : crosslink density determined after reaction with LiAlH<sub>4</sub> (mol/cc)

$\nu_{\text{ratio}}$  : ratio of crosslink density (%)

$S_{\text{LiAlH}_4}$  : amount of sulfur linking to rubber (%)

$t_{10}$  で加硫した加硫ゴムの  $\nu_{\text{LiAlH}_4}$  は、含水率にかかわらずほぼ同じ値であった。 $t_{10}$  で加硫した加硫ゴムの  $\nu_{\text{ratio}}$  は含水率が高くなるほど高くなり、WET 加硫ゴムの  $\nu_{\text{ratio}}$  は DRY 加硫ゴムの  $\nu_{\text{ratio}}$  の約 11 倍になった。さらに、 $t_{10}$  で加硫した加硫ゴムの  $S_{\text{LiAlH}_4}$  は含水率が高くなるほど低くなり、WET 加硫ゴムの  $S_{\text{LiAlH}_4}$  は DRY 加硫ゴムの約 1/4 であった。 $\nu_{\text{ratio}}$  の結果から、 $t_{10}$  で加硫した加硫ゴムは、含水率が高くなると C-S<sub>x</sub>-C および C-S-S-C が少なくなり、C-S-C および C-C による架橋点が多くなることが分かった。さらに、WET 加硫ゴムの架橋形態は、 $S_{\text{LiAlH}_4}$  が DRY 加硫ゴムの  $S_{\text{LiAlH}_4}$  より低かったことから、C-S-C による架橋点が少なくなることが分かった。すなわち、 $t_{10}$  で加硫した WET 加硫ゴムは、C-C による架橋点によって構成されることが裏付けられた。一方、30 分間加硫した加硫ゴムは含水率が高くなると  $\nu_{\text{LiAlH}_4}$  が高くなり、 $\nu_{\text{ratio}}$  が低下した。すなわち、加硫初期の WET 加硫ゴムでは、架橋形態は、主に C-C 結合であったが、30 分間加硫することにより得られた WET 加硫ゴムは、主に C-S<sub>x</sub>-C および C-S-S-C であることが明らかになった。

Figure 4-7 に  $t_{10}$  および 30 分間加硫した DRY および WET 加硫ゴムの応力—歪曲線を示す。加硫ゴムの応力は、歪の増加に比例してシグモイド状に増加した。 $t_{10}$  で加硫した DRY 加硫ゴムおよび WET 加硫ゴムの応力—歪曲線は、500 %の歪まで同じ応力であったが、歪 500 %を超えると応力は WET 加硫ゴムのほうが DRY 加硫ゴムよりも大きくなった (Figure 4-7 (A))。引張強度の値は、 $t_{10}$  で加硫した DRY 加硫ゴムでは 3.0 MPa であったが、 $t_{10}$  で加硫した WET 加硫ゴムでは 5.0 MPa と 1.6 倍大きくなった。一方、30 分間加硫した DRY 加硫ゴムの応力は歪とともに緩やかに上昇して 7.9 MPa で破断し、30 分間加硫した WET 加硫ゴムの応力は歪が大きくなると急激に上昇して 10 MPa で破断した (Figure 4-7 (B))。さらに、30 分間加硫した WET 加硫ゴムの歪 100 %、200 %、300 %、400 %における応力の値は DRY 加硫ゴムよりも大きくなった。30 分間加硫した WET 加硫ゴムの引張強度は DRY



**Figure 4-7. Stress – strain curves for DRY and WET vulcanizates, prepared for vulcanization time of (A)  $t_{10}$  and (B) 30min.**

**: (black line) DRY vulcanizate; (gray line) WET vulcanizate.**

加硫ゴムの引張強度より 1.3 倍高くなった。

結合解離エネルギーは、C-C 結合のほうが C-S 結合より大きいことが知られている。架橋密度は  $t_{10}$  で加硫した WET 加硫ゴムのほうが  $t_{10}$  で加硫した DRY 加硫ゴムよりも低かったため、 $t_{10}$  で加硫した WET 加硫ゴムの引張強度の値が大きくなったのは架橋点が主に C-C 結合によって形成されていたことによると考えられる。一方、30 分間加硫した WET 加硫ゴムの引張強度の値が 30 分間加硫した DRY 加硫ゴムよりも大きかったのは架橋密度が高かったことによると考えられる。

Figure 4-8 に想定される加硫機構を示す。水がない場合、Zn 錯体の作用により、イオン機構による架橋前駆体および C-S 結合が形成される。さらに、架橋前駆体および C-S 結合のポリスルフィドがヘテロリシスにより S ラジカルを生じ、ラジカル機構による C-S 結合が形成されることにより架橋点となる。しかしながら、水が存在すると、Zn 錯体の形成が阻害されるため、イオン機構およびラジカル機構で形成される C-S 結合による架橋点の形成は抑制される。同時に、水は MBTS の生成を促し、MBTS のラジカル分解で生じた MBT ラジカルが *cis*-1,4-イソプレン単位の水素を引き抜くため、炭素ラジカルの急激な増加を引き起こす。生じた炭素ラジカルは再結合することにより、C-C 結合による架橋点が形成される。以上より、水は、C-C 結合による架橋点の形成を促すが、C-S 結合による架橋点の形成を阻害することが明らかとなった。

#### 4.4. 結論

DPNR を調製し、異なる条件で調湿することにより、窒素含有率は 0.020 w/w%、含水率は 0.019、0.84 および 4.2 w/w% の DPNR を調製した。スコーチ時間、半加硫時間、適性加硫時間は、WET コンパウンドのほうが DRY コンパウンドより短くなった。 $t_{10}$ 、 $t_{50}$ 、 $t_{95}$  および 30 分間加硫することにより調製した加硫ゴムの架橋密度は、含水率が高くなるほど低くなり、30 分間加硫した加硫ゴムの架橋密度は、含水率が高くなると高い値であった。加硫ゴムの架橋構造は、ゴム状態 NMR 法により詳細に解析した。

*cis*-1,4-イソプレン単位の C=C に硫黄が直接付加することにより形成される C-S 結合に由来する 50 および 50.5 ppm のシグナルの強度は、ゴムの含水率が高くなると低下した。同様に、*cis*-1,4-イソプレン単位のアリル位の水素を引き抜くことにより生じた炭素ラジカルと硫黄ラジカルが再結合することにより形成される C-S 結合に由来する 57.3 および 58 ppm のシグナルの強度は、ゴムの含水率が高くなると低下した。すなわち、イオン機構およびラジカル機構で形成される C-S 結合の架橋点は、含水率が高くなると形成が阻害されることが見出された。 $t_{10}$  で加硫した加硫ゴムは、含水率が高くなると、C-S<sub>x</sub>-C および C-S-S-C による架橋点の比率が低下し、C-C 結合の比率が高くなった。一方、30 分間加硫した加硫ゴムは、含水率が高くなると、C-S<sub>x</sub>-C および C-S-S-C による架橋の比率がわずかに高くなった。以上より、水は、加硫初期に C-C 結合による架橋点の形成を促し、同時に、C-S 結合による架橋点の形成を阻害することが明らかとなった。

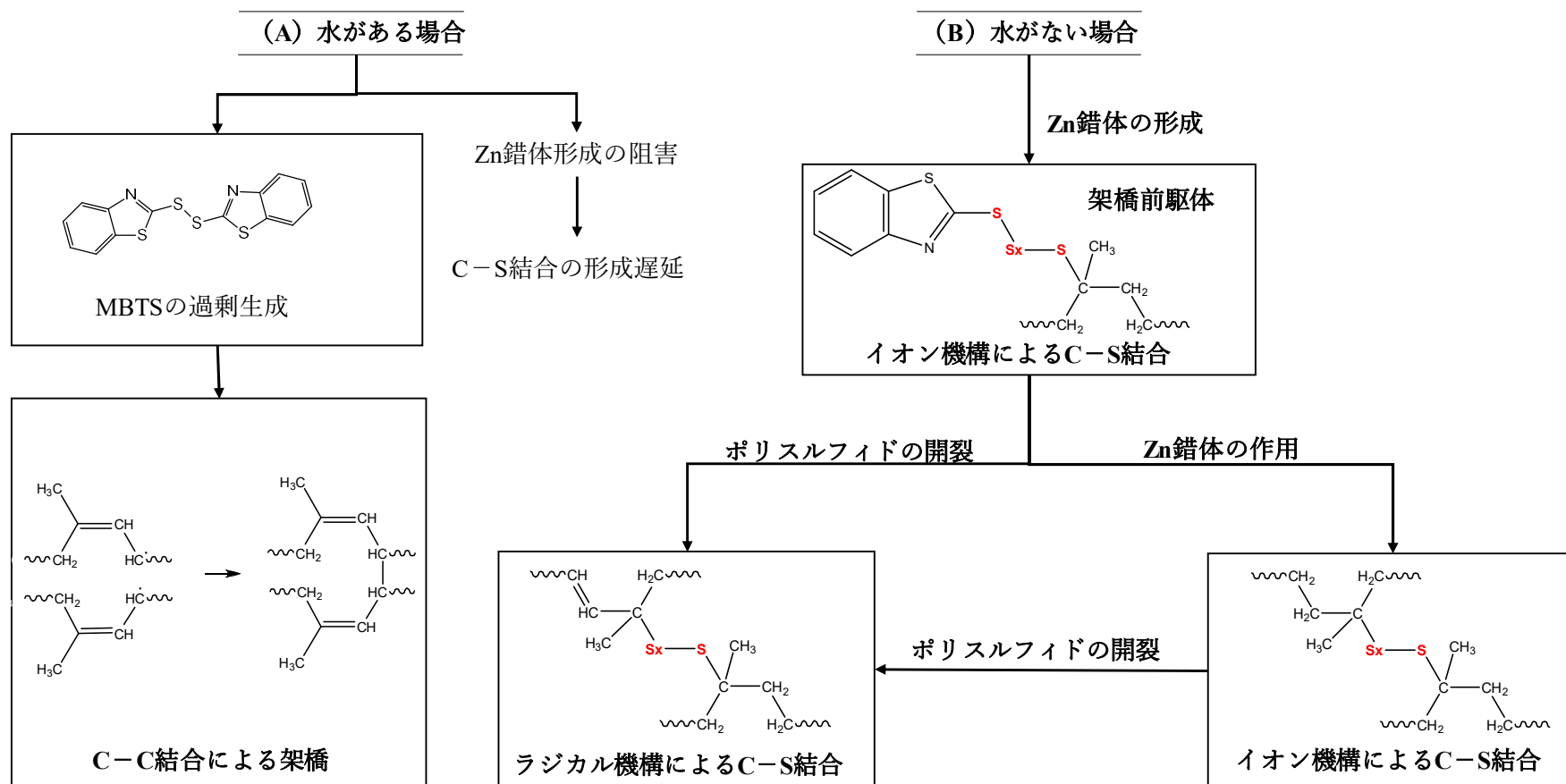


Figure 4-8. Reaction scheme of vulcanization: (A) vulcanization with water, and (B) vulcanization without water.

#### 4.5. 引用文献

- 1 J. J. Luecken, A. B. Sullivan, *Elastomerics* **1981**, 113, 34-38.
- 2 O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, K. Suchiva, S. Kawahara, *Polym. J.* **2012**, 44, 772-777.
- 3 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2012**, 85, 347-353.
- 4 O. Chaikumpollert, Y. Yamamoto, S. Kawahara, *Kautsch. Gummi Kunst.* **2013**, 66, 28-33.
- 5 河原成元, 日本ゴム協会誌 **2014**, 87, 344-350.
- 6 S. Kawahara, *Polymers.* **2016**, 65, 229-230.
- 7 Y. Yamamoto, T. Saito, S. Kawahara, *Bunseki* **2018**, 6, 215-222.
- 8 S. Kawahara, Y. Yamamoto, T. Saito, "Rubber-state NMR Spectroscopy," in *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers*, Royal Society of Chemistry, **2019**.
- 9 S. Kawahara, W. Klinklai, H. Kuroda, and Y. Isono, *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 181-184.
- 10 M. Yamano, Y. Yamamoto, T. Saito, S. Kawahara, *Polymer* **2021**, 235, 1-9.
- 11 K. Kashihara, M. Oouchi, Y. Kodama, T. Arai, M. Horie, T. Kitaura, Y. Ishii, *Biomacromolecules.* **2022**, 23, 4481-4492.
- 12 S. P. Manik, S. Banerjee, *Rubber Chem. Technol.* **1970**, 43, 1311-1326.
- 13 J. R. Wolf, *Rubber Chem. Technol.* **1968**, 41, 1339-1347.
- 14 A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 679-688.
- 15 A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technol.* **1964**, 37, 689-697.
- 16 P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **1953**.
- 17 宇都宮忠, 中内秀雄, 内藤壽夫, 井上栄, 日本ゴム協会誌 **1995**, 68, 544-550.
- 18 仲山和海, 日本ゴム協会誌 **2002**, 75, 73-78.
- 19 M. L. Huggins, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1943**, 44, 431-443.
- 20 G. J. Mulder, *J. Prakt. Chem.* **1839**, 16, 129-152.
- 21 青柳康夫, 日本食生活学会誌 **1998**, 9, 20-24.



## 第五章 総括

### 5.1. 結論

本研究では、天然ゴムの加硫に及ぼす水の影響を検討した。天然ゴムに含まれる水はタンパク質とともに、加硫機構および架橋構造に影響を及ぼすことを見出した。具体的には、水は、天然ゴムの加硫において重要な役割を担う複数の低分子化合物の生成およびそれらが複雑に反応することにより形成される架橋点の構造に影響を及ぼすことを見出した。また、水は、C-C 結合による架橋点の形成を促し、C-S 結合の形成を最適加硫時間以降に遅らせる効果があることを見出した。以下に、各章で得られた結論を述べる。

第 1 章では、序論として、本研究の背景および目的を説明した。天然ゴムの成分および組成について説明し、加硫、加硫に及ぼす水およびタンパク質の影響、脱タンパク質天然ゴム、加硫ゴムの解析、ゴム状態 NMR 法の原理および加硫ゴムの解析、本研究の目的を述べ、研究計画をまとめた。

第 2 章では、天然ゴム、窒素含有率が異なる DPNR および IR を加硫し、タンパク質含有率とともに増減する水が、天然ゴムの加硫で形成される架橋構造および物性に及ぼす影響を検討した。天然ゴムの含水率は、窒素含有率と良好な正の相関を示し、窒素含有率の 1.4 倍であることが示された。物性はタンパク質含有率の低下とともに低下したが、ポリ、ジ、モノスルフィド結合で表される架橋形態の比率およびゴム結合硫黄量はタンパク質含有率に依存しなかった。一方、膨潤度および  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルにおける架橋点に由来する 57.3 ppm のシグナルの強度は、タンパク質の含有率の低下にともない高くなるという矛盾する結果が得られた。タンパク質含有率の低下、つまり、含水率の低下は、架橋構造に不規則な変化をもたらし、物性の低下を導くことが明らかになった。これにより、水は、タンパク質とともに、架橋構造に影響を及ぼすことが明らかとなった。

第 3 章では、ゴムの水が天然ゴムの加硫において重要な役割を担う低分子化合物の生成に及ぼす影響を検討するため、含水率が異なる DPNR を加硫し、生成した低分子化合物を定量的に解析する検討を行った。DPNR の含水率は、DPNR の保管条件を変えて調湿した。加硫 DPNR の TBBS、MBTS、MBT、 $\text{Zn}^{2+}$  および  $\text{ZnMBT}$  などの低分子化合物は、有機溶媒を用いて加硫 DPNR から抽出・分離し、ゴム結合硫黄とともに UV-vis 分光法、HPLC、ICP 発光分光分析法および燃焼法により定量的に解析した。ゴムの含水率が高くなると、 $\text{Zn}^{2+}$  の生成は抑制され、C-S 結合の形成に必要な不可欠な  $\text{ZnMBT}$  などの低分子化合物の生成を遅らせることを見出された。さらに、含水率が高くなると MBT ラジカルの前駆体である MBTS が大量に生成することを見出された。この MBTS はホモポリシスして MBT ラジカルと

なり、ゴム分子鎖のアリル位の水素を引き抜くことにより生じた炭素ラジカル同士の再結合を引き起こすため、水は、C-C 結合による架橋点の形成を促し、C-S 結合による架橋点の形成を抑制することが明らかとなった。

第 4 章では、含水率が異なる DPNR から調製した加硫 DPNR の架橋点の構造を解析した。第 3 章で調製した加硫 DPNR の架橋点の構造をゴム状態 NMR 法により解析し、架橋密度および架橋形態を膨潤法で測定した。さらに、第 3 章で求めたゴム結合硫黄量と関連付けて解析した。DPNR の含水率が高くなると、C-S 結合の架橋点に由来する 50、50.5、57.3 および 58 ppm のシグナル強度は低下した。さらに含水率が高くなると、 $t_{10}$  で加硫した加硫 DPNR は C-C 結合の比率が高くなった。すなわち、含水率が高くなると、加硫初期に C-C 結合による架橋点が形成され、C-S 結合による架橋点の形成は阻害されたことから、水は天然ゴムの促進硫黄加硫における架橋点の形成で重要な役割を担っていることが明らかとなった。

## 5.2. 本研究の含意および理論的貢献

本研究により、水は、C-C 結合の形成を促し、C-S 結合の形成を抑制することが見出された。

これまで、天然ゴムの加硫反応機構は、C-C 結合による架橋点の形成は考慮されず、C-S 結合による架橋点の形成を前提に構築されてきた。例えば、炭素ラジカルは、MBT ラジカルがゴム分子鎖の水素を引き抜くことで生じ、生じた炭素ラジカル同士の再結合で、C-C 結合による架橋点を形成する可能性があるが、加硫反応機構に組み込まれることはなかった。これは、当時の解析技術では、C-C 結合による架橋点を明らかにすることが困難であったためと考えられる。本研究において、加硫に及ぼす水の影響の検討および C-S 結合における架橋点を定量できるゴム状態 NMR 法を用いることで、C-C 結合が加硫初期に形成されることを明らかにした。すなわち、革新的な技術および新しい視座で、天然ゴムの加硫反応を考察することにより、従来、検出が困難であった C-C 結合の形成を裏付けることができた。本研究の成果は、加硫反応機構の理論的な強化に貢献すると考えられる。

## 5.3. 研究の限界と今後の課題

本研究は、天然ゴムに含まれる水が、スルフェンアミド系の TBBS を併用した促進硫黄加硫において、C-C 結合による架橋点の形成を促すことを明らかにした。一方、タイヤ業界では、DPG などのグアニジン系の加硫促進剤も用いられており、DPG を用いた促進硫黄加硫における水の影響は、本研究では検討されていない。しかしながら、本研究のアプローチは、スルフェンアミド系の促進剤を併用した促進硫黄加硫において、水の役割を明確にし、天然ゴムのさらなる高性能化やこれまで未解明であったタンパク質の役割の解明に貢献するものと考えられる。本研究で得られた知見は、今後の天然ゴム産業の発展につな

がることが期待される。

## 研究業績

### 1. 論文

1. Yayoi Akahori, Misao Hiza, Soki Yamaguchi, Seiichi Kawahara, Protein influence on the mechanical properties of NR, *Rubber Chem. Technol.* **2021**, 94, 657–668.
2. Y. Akahori, S. Kawahara, Effect of water on the accelerated sulfur vulcanization of natural rubber, *Polym. Test.* **2023**, 123, 108030.

### 2. 学会発表

1. Yayoi Akahori, Misao Hiza, Souki Yamaguchi, Seiichi Kawahara, “Effect of proteins on the mechanical properties of natural rubber”, International Rubber Conference 2019, England London, 2019年9月4日
2. Yayoi Akahori, Misao Hiza, Souki Yamaguchi, Seiichi Kawahara, “Effect of proteins on the mechanical properties of natural rubber”, 第31回エラストマー討論会, C-15, オンライン開催、2020年11月25日
3. Yayoi Akahori, Misao Hiza, Seiichi Kawahara, “Effect of water on the ioniC–Sulfur vulcanization of natural rubber”, DKG Elastomer Symposium, オンライン開催、2021年7月1日
4. 赤堀弥生、日座操、河原成元、 「天然ゴムの硫黄促進剤加硫に及ぼす水分の影響」、2022年日本ゴム協会年次大会、D-15、オンライン開催、2022年5月30日-31日

## 謝辞

本研究の遂行にあたり、常に適切な御指導、ご助言をいただきました長岡技術科学大学河原 成元教授に心から感謝の意を表します。天然ゴムの魅力と複雑さを、存分にご指導いただきました。研究に向かう姿勢や、研究の初歩から論文の作成まで、時に厳しく、懇切丁寧に、辛抱強くご指導していただきました。深くお礼申し上げます。

社会人博士後期課程への進学で多大なご支援を賜りました、横浜ゴム株式会社には心よりお礼申し上げます。大学院の入学に関しまして、ご尽力を尽くしていただきました、横浜ゴム株式会社 野呂 政樹様、城川 隆様、網野 直哉様に感謝を申し上げます。また、今回の機会をお与えくださり、常に叱咤激励くださいました横浜ゴム株式会社 日座 操様に感謝いたします。

また、本研究の実施にあたっては横浜ゴム株式会社 原料試験部にご協力いただきました。関係者の皆様にお礼申し上げます。

最後に、博士課程への進学に理解を示してくれ、いつも身近で応援し支え続けてくれた家族に心から感謝いたします。