

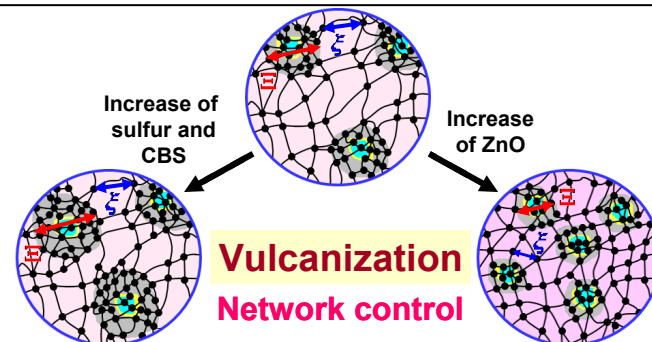
実施課題名: 化学架橋点構造から明らかにするゴムの加硫反応機構

【背景】 高分子説の確立以前から工業化されたゴムの加硫は複雑な硫黄架橋反応で進むことから、未だ、その架橋反応機構の全貌は解明されていない。その様な中、Ikedaらは酸化亜鉛とステアリン酸から複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体が生成することを世界初で報告し(*Macromolecules*, 2015)、それがゴム工業で多用されている加硫促進剤の存在下、酵素反応のように触媒してイソプレンゴムの硫黄架橋を進行させる反応機構を発表した(*Organometallics*, 2019)。さらに、その反応がイソプレンゴムから錯体への電子移動により促進されていること、ゴムの π 電子雲が均一網目形成の要因であることも明らかにした(*Organometallics*, 2022)。この加硫の研究を『ゴム科学と技術の大きなブレークスルー』と成すために、Ikedaらが提案した硫黄架橋反応機構の正しさを証明する必要がある。そこで、加硫ゴムの化学構造分析に有効な固体NMRを用いて、均一性の高い網目を有する加硫ゴムに関してゴム鎖のどの位置で硫黄架橋が生じているかを明らかにする。さらに、膨潤可視化法小角中性子散乱(SANS)測定で明らかにした二相不均一網目構造(*Macromolecules*, 2009)の網目ドメイン内の架橋反応機構を同定するため酸化亜鉛を活性剤として作製した加硫イソプレンゴムの固体NMR研究を行う。そして、2年間の結果を総括し、最も可能性のあるゴムの加硫の反応機構の特徴を提出することを最終目標とする。

【実施内容】 酸化亜鉛とステアリン酸を添加した*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)系加硫イソプレンゴムとステアリン酸亜鉛を添加した網目鎖密度の異なるCBS系加硫イソプレンゴムをBruker700MHz固体NMR測定に供して架橋構造の同定を行った。その結果、硫黄架橋C-S結合とその近傍に由来すると考えられるブロードなスペクトルと環状スルフィド構造形成に至る副反応と考えられる反応の進行を示すスペクトルを検出することができた。そして、Ikedaらが提案した加硫反応機構(*Organometallics*, 2019, 2022)から予想される架橋点とその近傍の化学構造に対して、密度汎関数理論(DFT)計算により ^{13}C の理論ケミカルシフトを算出して実験値と比較した。しかし、硫黄架橋点の化学構造の同定ではいずれの場合も実験値は理論値と十分には一致しなかった。DFT計算に用いる関数を変えて検討を進めている。

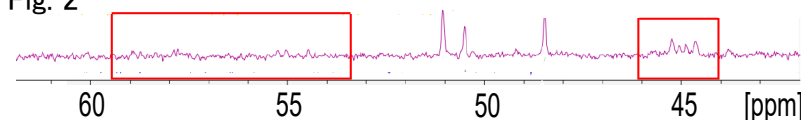
一方、酸化亜鉛を活性剤として作製した加硫イソプレンゴムの固体NMR測定結果をステアリン酸亜鉛を活性剤として作製した加硫イソプレンゴムの固体NMR測定結果と比較検討を行っている。現在、酸化亜鉛系の架橋体の加硫反応機構に関する研究成果をアメリカ化学会(ACS)の国際雑誌に投稿・審査中であり、その論文で提案している複数の硫黄架橋反応機構の内、どの反応で得られる架橋点周りの化学構造が最も本固体NMR測定結果と一致するかを探究中である。

Fig. 1



膨潤可視化法SANS測定で提案した二相不均一網目構造の形成機構。ステアリン酸亜鉛から生成する反応中間体が形成するメッシュ網目で酸化亜鉛表面とその近傍で硫黄架橋が進行し網目ドメインが形成する(Y. Ikeda *et al.*, *Macromolecules*, 2009, 42 (7), 2741-2748. ACSより許諾を得て掲載)。

Fig. 2



ステアリン酸亜鉛を添加したCBS系加硫イソプレンゴムの1D ^{13}C SSNMR スペクトルの一例。

NMR プラットフォーム
実施課題 利用報告書

（課題受付番号）	PF24-01-070			
利用課題名	化学架橋点構造から明らかにするゴムの加硫反応機構			
所属機関	（一般財団法人）生産開発科学研究所			
所属部署				
役職・氏名	役職	学術顧問	氏名	池田裕子
利用実施時期、及び期間	2024 年 4 月 1 日～2026 年 3 月 31 日 総利用日数： 39 日 ☐ 当初計画どおり・ ☒ 当初計画変更 (変更理由) 提案した研究内容を多角的に検討するため。また、申請者らが提案した「硫黄架橋ゴムの加硫反応機構」を総合的に明らかにするため。			

1. 本課題の概要・目的

高分子説の確立以前から工業化されたゴムの加硫は複雑な硫黄架橋反応で進むことから、未だ、その架橋反応機構の全貌は解明されていない。その様な中、報告者らは酸化亜鉛とステアリン酸から複核ブリッジ型二配座亜鉛/ステアレート錯体が生成することを世界初で報告し(Macromolecules, 2015)、それがゴム工業で多用されている加硫促進剤の存在下、酵素反応のように触媒してイソプレンゴムの硫黄架橋を進行させる反応機構を発表した(Organometallics, 2019)。さらに、その反応がイソプレンゴムから錯体への電子移動により促進されていること、ゴムの π 電子雲が均一網目形成の要因であることも明らかにした(Organometallics, 2022)。この加硫の研究を『ゴム科学と技術の大きなブレークスルー』と成すために、報告者らの硫黄架橋反応機構の正しさをさらに証明する必要がある。そこで、加硫ゴムの化学構造分析に有効な固体NMRを用いて、均一性の高い網目を有する加硫ゴムに関してゴム鎖のどの位置で硫黄架橋が生じているかを明らかにする。さらに、膨潤可視可能小角中性子散乱測定で明らかにした二相不均一網目構造(Macromolecules, 2009)の網目ドメイン内の架橋反応機構を同定する一助とするために、酸化亜鉛を活性剤として作製した架橋体についても固体NMR研究を行う。2年間の結果を総括し、最も可能性のあるゴムの加硫の反応機構の特徴を提出することを最終目標とする。

2. 成果の概要

実施内容

酸化亜鉛とステアリン酸を添加した *N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)系加硫イソプレンゴムとステアリン酸亜鉛を添加した網目鎖密度の異なる CBS 系加硫イソプレンゴムを Bruker700MHz 固体 NMR 測定に供して架橋構造の同定を行った。その結果、硫黄架橋 C-S 結合とその近傍に由来すると考えられるブロードなスペクトルと環状スルフィド構造形成に至る副反応の進行を示すスペクトルを検出することができた。そして、報告者らが提案した加硫反応機構(Organometallics, 2019, 2022)から予想される架橋点とその近傍の化学構造に対して、密度汎関数理論計算(ハイブリッド汎関数 B3LYP、基底関数 6-31+G(d,p))により¹³C の理論ケミカルシフトを算出して実験値と比較した。しかし、硫黄架橋点の化学構造の同定ではいずれの場合も実

験値は理論値と十分には一致しなかった。密度汎関数理論計算に用いる関数を変えて検討を進めている。

一方、酸化亜鉛を活性剤として作製した加硫イソプレンゴムの固体 NMR 測定結果をステアリン酸亜鉛を活性剤として作製した加硫イソプレンゴムの固体 NMR 測定結果と比較検討を行っている。現在、酸化亜鉛系の架橋体の加硫反応機構に関する研究成果をアメリカ化学会の国際雑誌に投稿審査中であり、その論文で提案している複数の硫黄架橋反応機構の内、どの反応で得られる架橋点周りの化学構造が最も本固体 NMR 測定結果と一致するかを探究中である。

本課題により得られた成果と当初目標との比較

当初目標は、①酸化亜鉛とステアリン酸を添加したイソプレンゴムの *N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド(CBS)系加硫の反応機構に関して硫黄架橋点の一次構造を定量分析し、提案した加硫反応機構の妥当性を検証する。②現有の量子化学計算データから架橋点の理論ケミカルシフトを算出し実験値との比較により、予想した数種の中で最も正しい硫黄架橋構造を探る。そして、③反応条件が及ぼすゴムの硫黄架橋の特徴を解明することであった。本課題により得られた成果は、未だ、探究途上ではあるが、計画通り①と②を達成しつつある。複雑な反応系を単純化するために、ステアリン酸亜鉛を活性化剤とする加硫イソプレンゴム系も検討することができた。さらに 2025 年度には、酸化亜鉛のみを活性化剤として用いた CBS 系加硫イソプレンゴムの固体 NMR 測定も本申請研究に組み込むことができたので、③の加硫反応条件の違いによる硫黄架橋構造の特徴の解明に至る結果が得られると、十分に期待できる。

成果発表

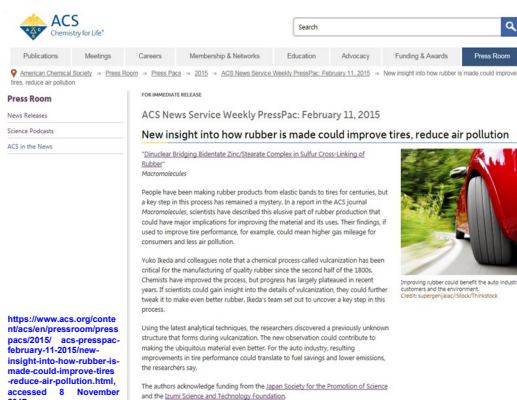
無

今後の展開

現在、「 ^{13}C ケミカルシフトの実験値と理論値との十分な一致が得られていないこと」が最大の課題であるので、ケミカルシフトの理論計算に用いる基底関数を変えて探究を継続する。また、報告者らが提案した加硫の S-C 結合形成パターンが複数あることから、それらの構造に対する理論ケミカルシフトを求め、実験結果と比較する。この方法に加えて加硫反応機構そのものを再検討し、理論値の最適化を図る。特に、3種類の活性化剤を用いた加硫系、すなわち「酸化亜鉛とステアリン酸の混合系」と「ステアリン酸亜鉛系」と「酸化亜鉛系」が及ぼす加硫網目の類似点と相違点を明らかにする。従って、本課題により得られた NMR 技術を用いた応用の一つとして、報告者らが約 20 年にわたり研究している *N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミド系加硫の反応機構の全貌提出につながると期待できる。従って、世界のタイヤ会社において環境適合性の高いタイヤ製造設計に生かされると予想する。

3. 社会・経済への波及効果の見通し

2015 年 2 月 11 日、我々の加硫における新規反応中間体の発見に関する論文が、アメリカ化学会の ACS News Service Weekly PressPac.に「New insight into how rubber is made could improve tires, reduce air pollution」と題した記事で紹介された(右図参照)。本 NMR 研究はその加硫の研究の流れの中で行った課題であり、今後の高性能ゴム網目形成制御を必要とするゴム会社に役立つ知見になるであろう。また、申請者は Springer から「Rubber Vulcanization (仮題)」の本の出版を予定しており、国際雑誌のみならず図書での成果の発信につなぐことができるので、世界のゴム製造に関する技術者や科学者、さらに学生の教科書の内容となり、波及効果は大きいと確信する。



4. 利用における感想(改善要望等を含む)

たいへん手厚い NMR 装置説明や装置利用技術的サポート、さらにデータ解析手法サポートをして頂くことができ、心より感謝する。

5. 今後の NMR プラットフォームに対する期待

本申請研究で得られた結果に基づいて国際学術雑誌への成果報告はできると予想しているが、最終的にデータが不足する場合は、再度申請をさせて頂き、追加測定の手続きをさせて頂ければ幸いである。

6. 成果公開延期の希望の有無

() あり : (○) なし

「あり」の場合理由:

7. その他

通常では使用不可能な超高機能固体 NMR 測定機を利用させて頂くことができ、ゴム科学研究と技術の発展に役立つ知見を世界に発信する所存である。

8. 利用施設

理化学研究所

固体 700MHz

利用期間 1: 2024 年 12 月 12 日～2024 年 12 月 16 日

利用期間 2: 2025 年 1 月 10 日～2025 年 1 月 14 日

利用期間 3: 2025 年 1 月 24 日～2025 年 1 月 28 日

利用期間 4: 2025 年 2 月 13 日～2025 年 2 月 17 日

利用期間 5: 2026 年 2 月 3 日～2026 年 2 月 9 日

利用期間 6: 2025 年 2 月 10 日～2026 年 2 月 16 日

利用期間 7: 2026 年 3 月 19 日～2026 年 3 月 23 日

9. その他の利用施設

無