

長鎖を有する炭化水素化合物の硫化反応のXAFSによる分析

TOYO TIRES



八木伸也、小川智史、塚田千恵、水谷剛士、上林 宏*、大江裕彰*
名古屋大学、*東洋ゴム工業株式会社



背景・経緯・目的・工夫点

天然ゴムは長鎖の炭化水素化合物を基本構成としており、その鎖間を硫黄から成る鎖「ポリスルフィド」が硫化(加硫)反応を通して架橋構造を取ることで有用なゴム材料に生まれ変わる(図1参照)。しかしながらゴムの加硫反応が発見されて以来、170年以上が経った今でもポリスルフィドの架橋構造の長さや加硫点の制御が困難であり、制御ができていない状態である。

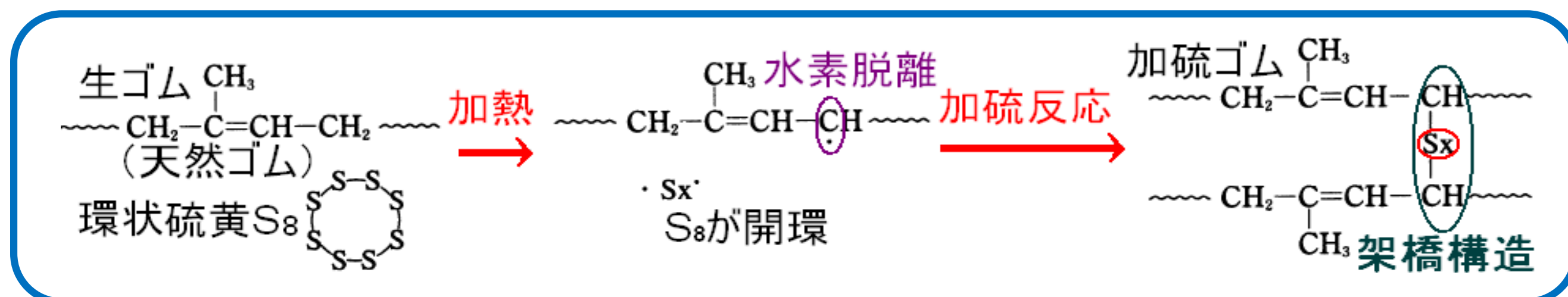


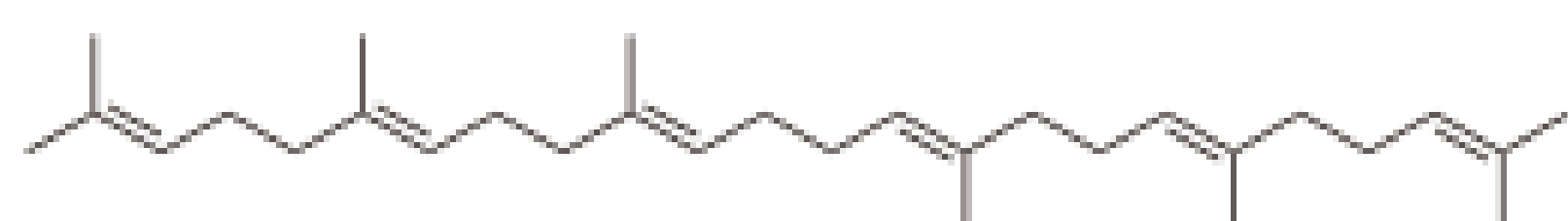
図1:ゴムの加硫反応及び架橋構造.

本研究課題は、不純物が極めて少なく、そして粘度が比較的低い炭化水素化合物である「スクアレン(図2)」に注目し、スクアレンを天然ゴムの代替試料として用いる。まずスクアレンと硫黄粉末(S₈)の加硫反応について、加熱温度や時間に依存した架橋構造に関する化学状態変化を明らかにする。更には、反応触媒として添加している「酸化亜鉛」の反応活性と劣化についての知見をXAFS法で明らかにすることを目的とする。

(工夫する点)

原材料の酸化亜鉛については、硬X線を利用するためXAFS測定においては困難点は存在しないが、硫黄粉末が溶解されているスクアレンについては、常温・常圧環境下において溶液試料であるため、軟X線利用においてはHeパssystemと簡易溶液セルを用いる。

試料調整・実験



スクアレン (Squalene: C₃₀H₅₀)

図2:スクアレンの分子構造.

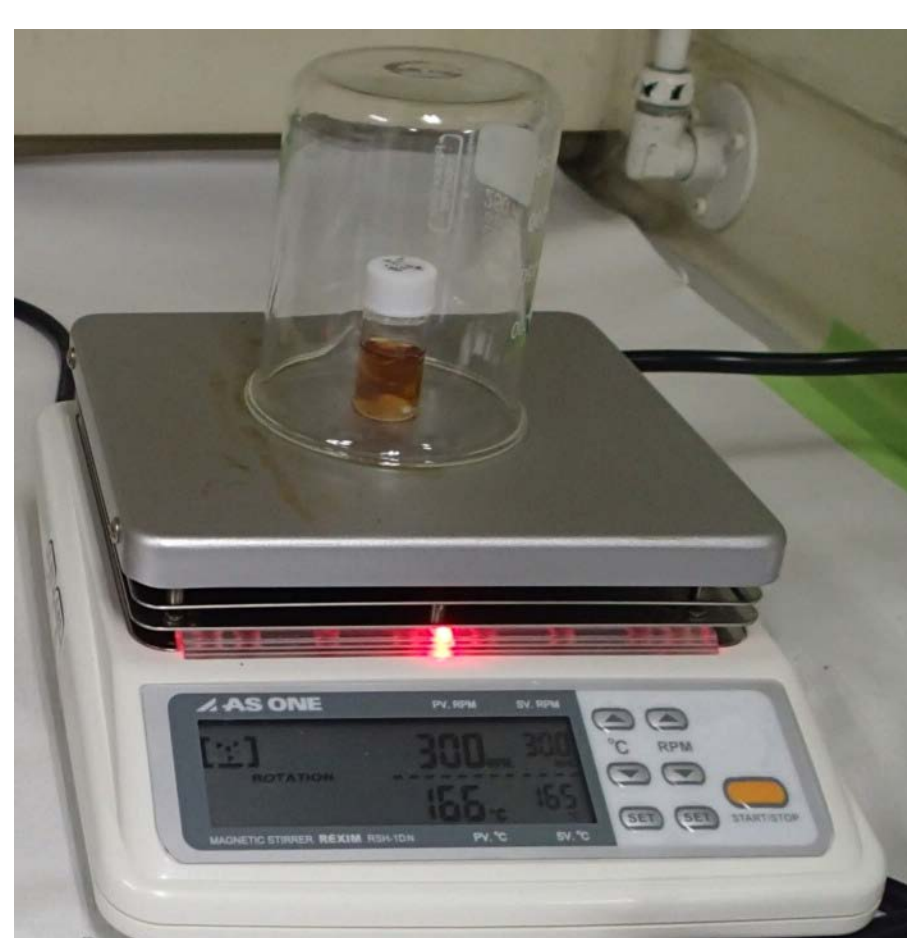


図3:スクアレンと硫黄粉末の加熱.

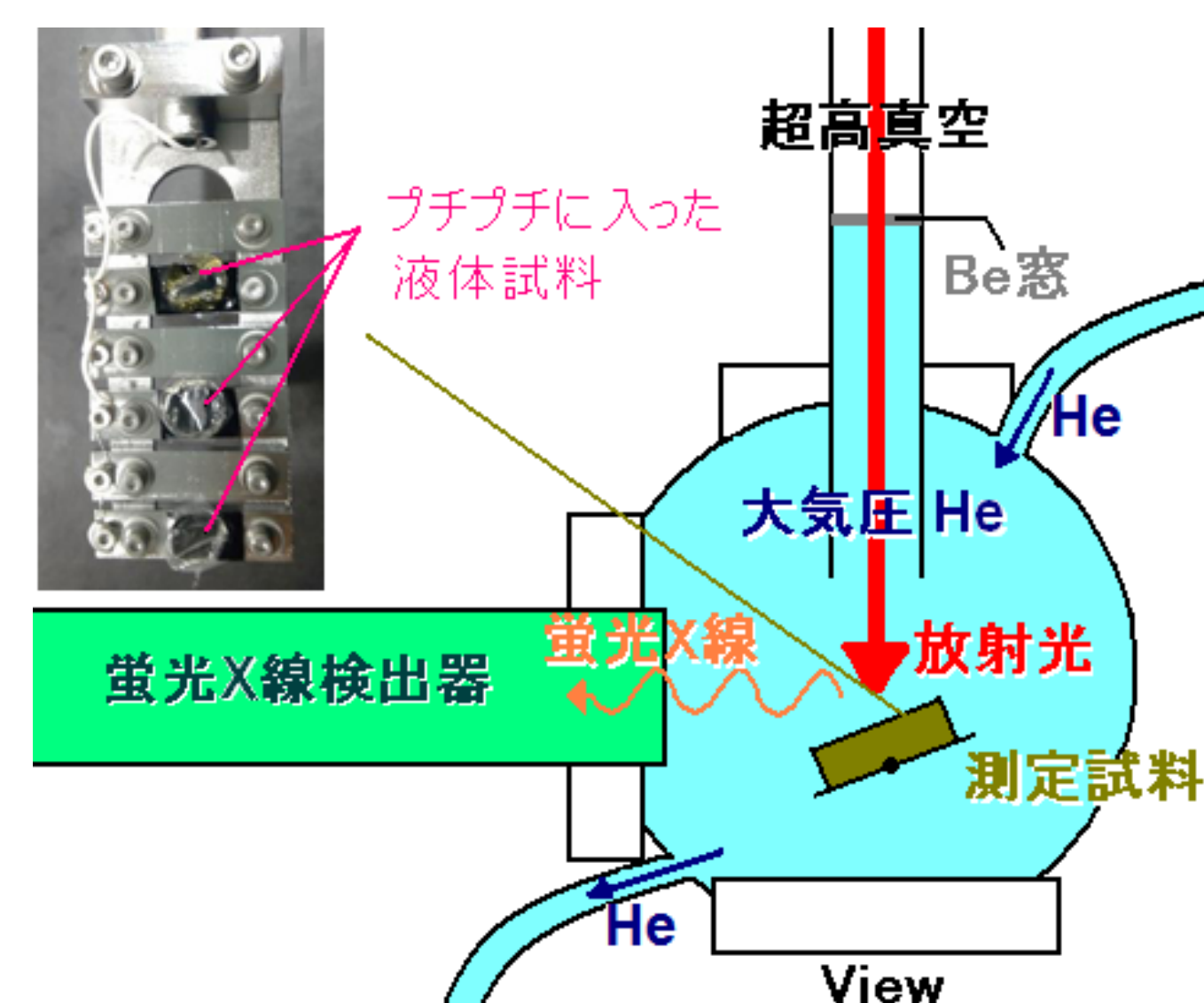


図4:試料ホルダ及びHeパssystemの概念図.

結果

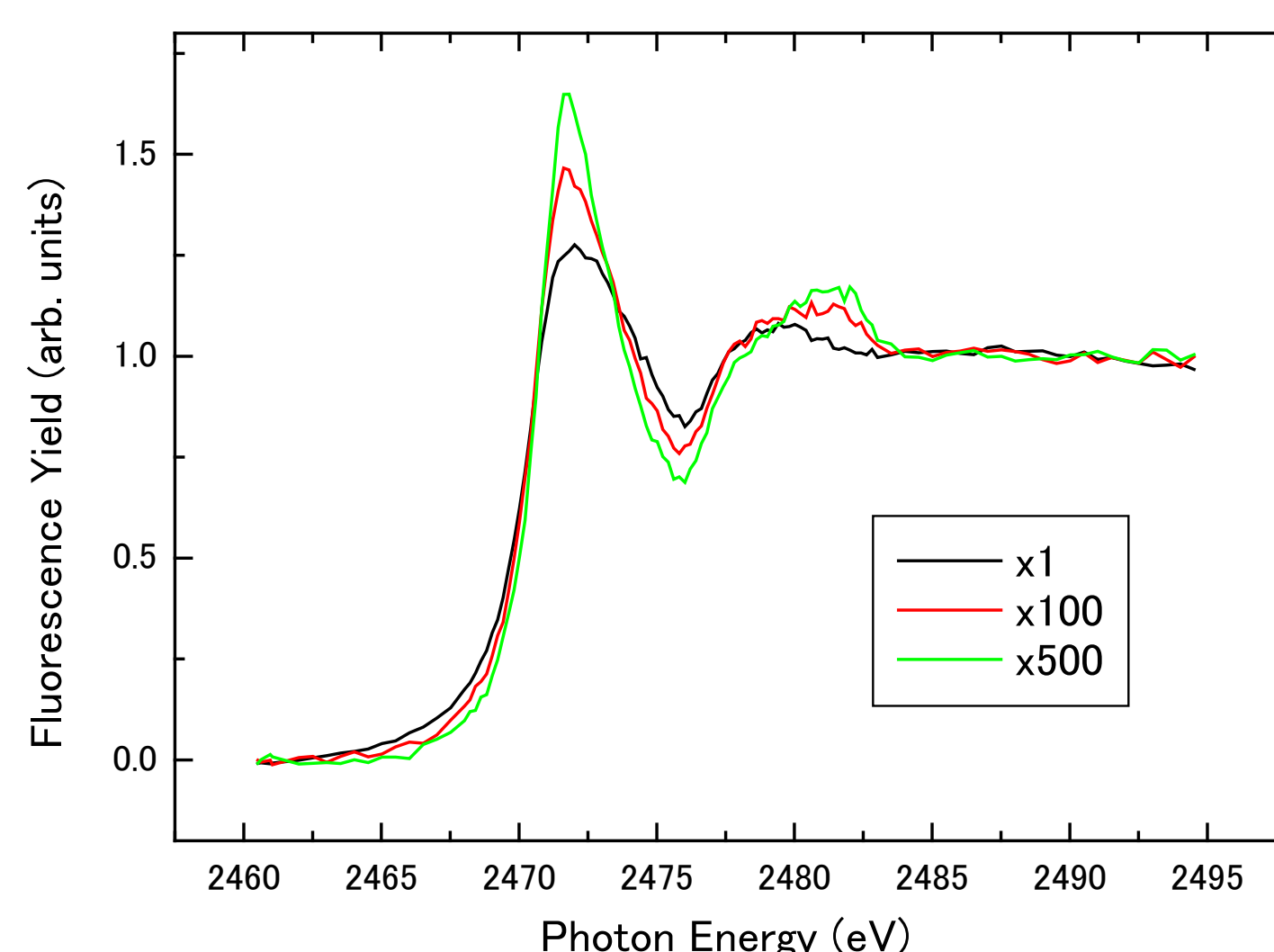


図5:結晶子サイズに依存した硫黄粉末(S₈)試料の硫黄K吸収端NEXAFS.

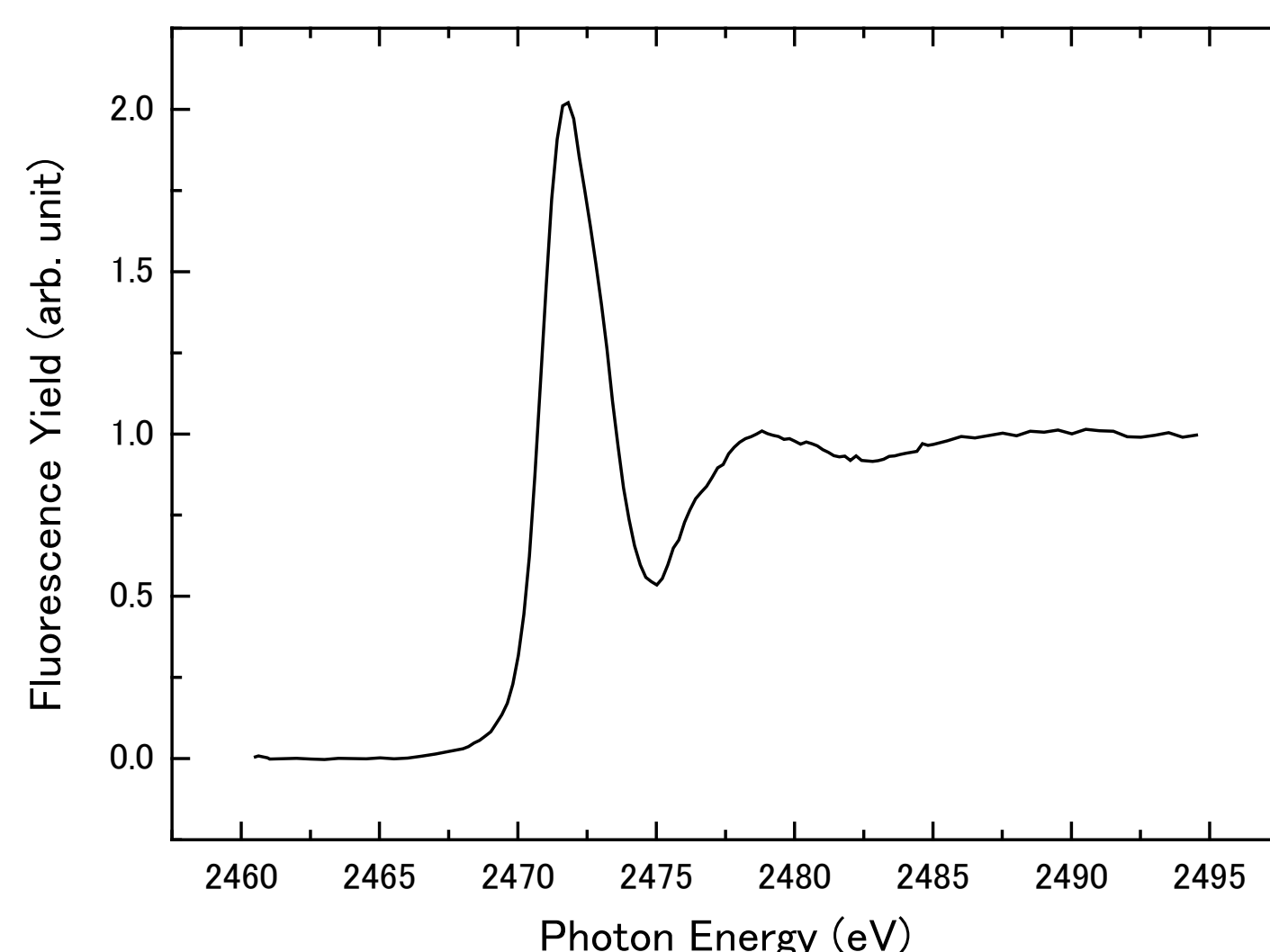


図6:スクアレン中に分散した硫黄粉末(S₈)試料に対する硫黄K吸収端NEXAFS.

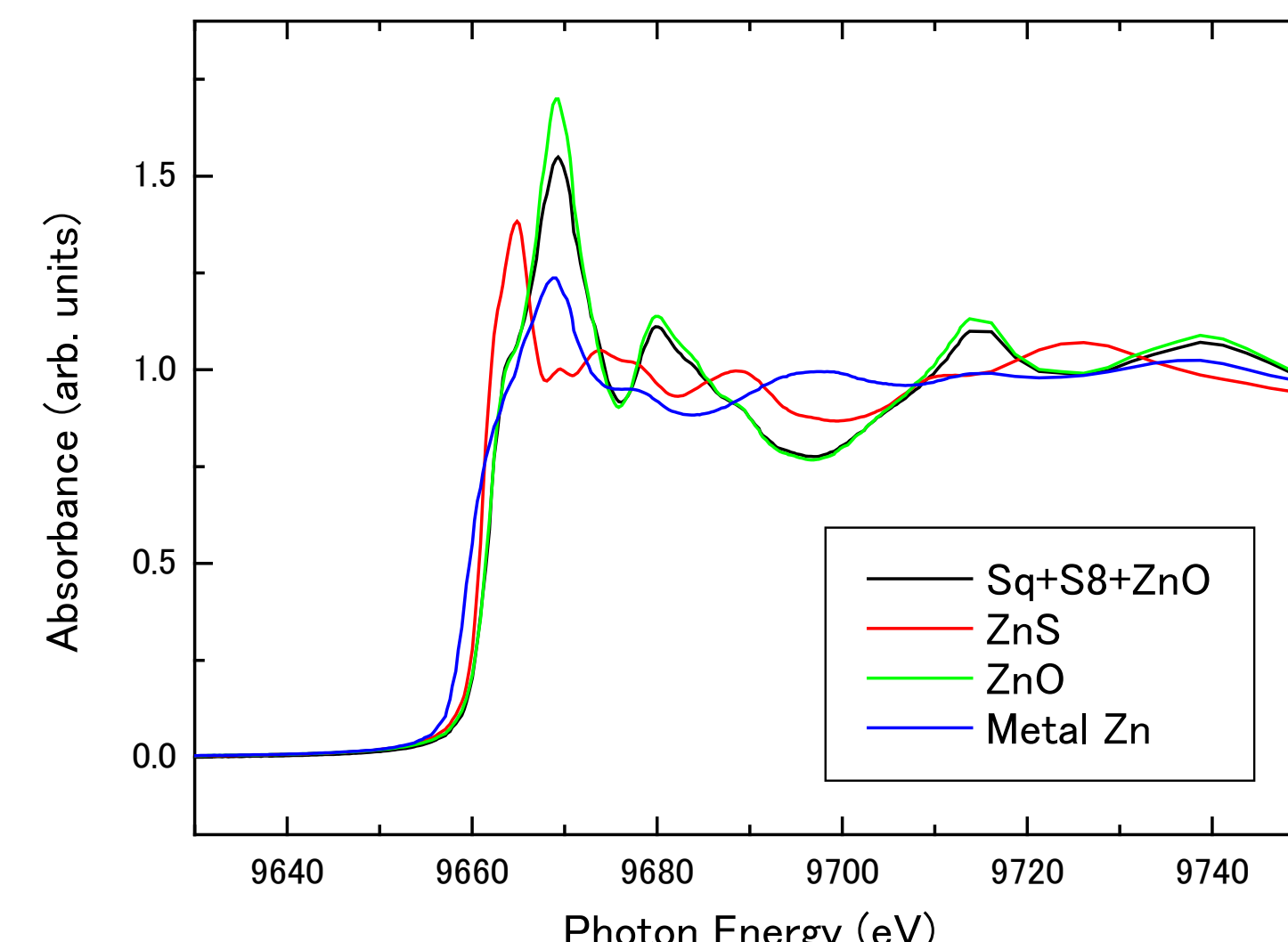


図7:スクアレン中に硫黄粉末(S₈)と酸化亜鉛を分散し反応させた試料に対する亜鉛L吸収端NEXAFS. 標準試料スペクトルも含む.

- ・絶縁体粉末や溶液試料であってもHeパssystem利用でXAFSスペクトルの取得は可能である.
- ・結晶子サイズが小さくなる程、自己吸収効果は小さくなる.
- ・溶液中に分散した硫黄粉末は自己吸収効果を示さない.
- ・スクアレン、硫黄粉末、酸化亜鉛の混合物は、加硫反応後には酸化亜鉛の一部が硫化亜鉛に変化していると考えられる.

期待される効果・社会的インパクト

- ・Heパssystemを軟X線領域で用いることで、絶縁体試料や溶液試料についてもチャージアック効果が起こりにくい条件でのXAFS測定が可能である.
- ・加硫反応自体をHeパssystem中で実施できる工夫をすれば、in-situ条件下での加硫反応を詳細に分析できる.
- ・Heガス中に他の反応性ガスを混合する工夫を行えば、他の試料系においても十分に対応が可能である.
- ・軟X線ビームライン(BL6N1)と硬X線ビームライン(BL5S2)の相互利用によって多くの知見が得られる.