



長鎖を有する炭化水素化合物の硫化反応の NEXAFS による分析

XAFS study on sulfide reaction of hydrocarbon materials with long carbon chain

八木伸也、小川智史、塚田千恵、水谷剛士、上林 宏、大江裕彰
Shinya YAGI, Satoshi OGAWA, Chie TSUKADA, Tsuyoshi MIZUTANI,
Hiroshi UEBAYASHI, Hiroaki OE

名古屋大学、東洋ゴム工業株式会社
Nagoya University, TOYO TIRE & RUBBER CO.,LTD.

1. 測定実施日

2014 年 7 月 17-18 日 10 時 - 18 時 30 分 (4 シフト), BL5S2

2014 年 7 月 17-18 日 10 時 - 18 時 30 分 (4 シフト), BL6N1

2. 概要

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によって有用なゴム材料に生まれ変わる。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架橋構造の硫黄連結長や架橋点の制御が困難な状態である。

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」に注目し、スクアレンを天然ゴムの代替物質として用い加硫反応について調査する。加硫反応に利用する硫黄粉末(S_8)は硫黄結晶を粉砕したものであり、その粒子サイズによっては XASF 測定の際に「自己吸収効果」が生じてしまう懸念がある。よって、予備実験でスクアレン中に混合する硫黄粉末に対して攪拌および溶液温度を変化させて、まずは軟 X 線を用いた硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定に対する試料を調整し、自己吸収効果を低減できる条件を見出したい。また、硬 X 線を用いた亜鉛 K 吸収端 XAFS 測定については、加硫した材料に対して酸化亜鉛(ZnO) が硫化亜鉛(ZnS)に変化する様子をとらえる。

3. 背景と研究目的

ゴム材料は試料調整が終了した後も徐々に化学状態が変化していると言われており、分析試料の作製直後から、軟 X 線から硬 X 線にわたる量子ビームによる XAFS 分析が可能な環境が非常に重要であると考えた。特に、絶縁体でかつ溶液試料を He 雰囲気下で XAFS 分析が効率よく分析できる放射光施設は重要な位

置を占める。あいちシンクロトロン光センターの軟 X 線を用いた BL6N1 では He パスを用いた NEXAFS 測定によって硫黄 K 吸収端分析が可能であり、硬 X 線を用いた BL5S2 では透過法によって亜鉛 K 吸収端を分析が可能であることから、必要な条件を満たしている。これらのビームラインを用い、硫黄の自己吸収効果の低減について調査し、亜鉛はその化学状態変化について明らかにすることを目的とする。

4. 実験内容

1 : BL6N1 における硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定

測定試料：測定した試料は以下の 3 つである

硫黄粉末試料

硫黄粉末を乳鉢で粉砕した試料

スクアレン中に分散させた溶液試料

測定方法：He パス中で蛍光 X 線を SDD で収量する

2 : BL5S2 における亜鉛 K 吸収端 NEXAFS 測定

測定試料：測定した試料は以下の 2 種類である

ZnO、ZnS、亜鉛板（標準試料として）

加硫材料中に ZnO を混合した試料

測定方法：イオンチャンバを用いた透過法

5. 結果および考察

1 : BL6N1 における硫黄 K 吸収端 NEXAFS 測定

図 1 から、粉砕回数を増やしていくごとに、edge-jump に対する 2472 eV 付近のピーク強度が徐々に大きく成長していることがわかる。これは、粉砕によって硫黄粉末を構成している結晶粒子サイズが小さくなり、自己吸収効果が少なくなってきたことを示してい

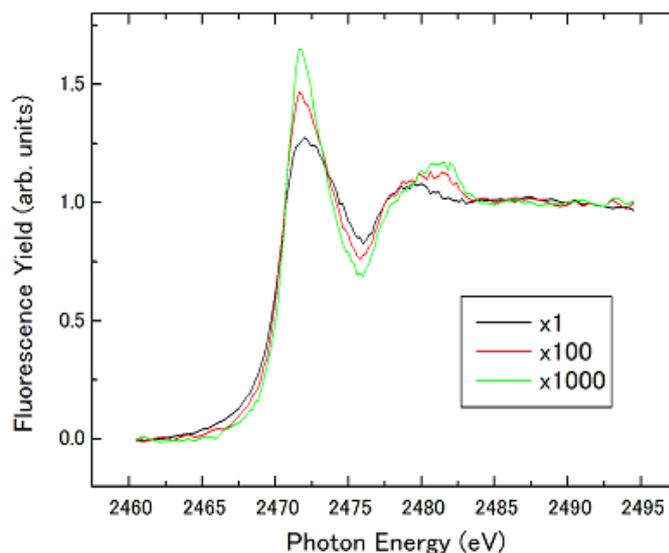


図 1 : 硫黄粉末を乳鉢で 1 回、100 回、1000 回粉砕した試料に対して蛍光収量法で測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトル

る。また 2482 eV 付近には粉碎回数が多くなるにつれて成長するピークが認められる。このピークは、硫黄酸化物(SO₄)に対応する化学状態を有する物質で特異的に見られることから、粉碎時に生じた摩擦熱によって硫黄粉末が部分的に酸化していることが予想される。

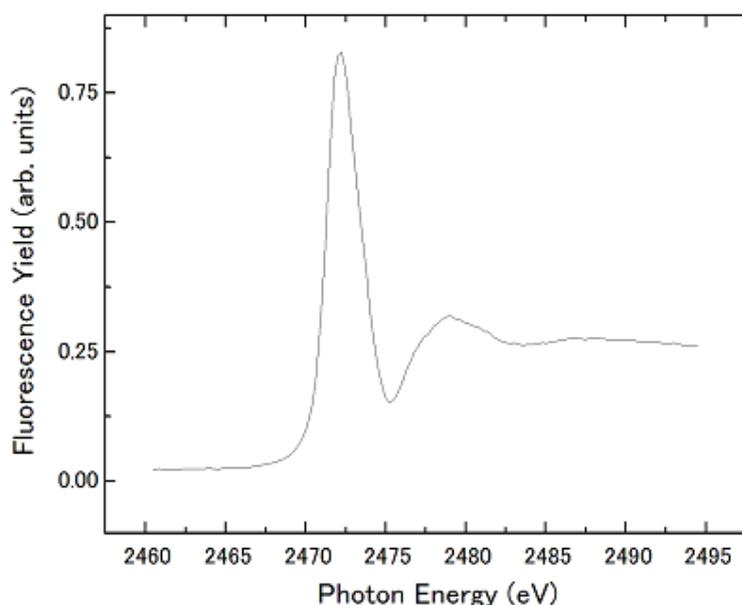


図 2：硫黄粉末をスクアレン中に分散した試料に対して蛍光収量法で測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトル

図 1 と図 2 を比較すると、スクアレン中に分散した試料に対する NEXAFS スペクトルの方が、edge-jump に対するピークの出方が大きいことがわかる。これは、硫黄粉末がスクアレン中で溶解し自己吸収効果をほとんど示さない程度まで分散している事を示している。なお、ここで見えているピークは硫黄粉末の S-S 結合に起因した S1s 軌道から反結合性軌道 *(S-S)への遷移によるものである。

以上の結果より、硫黄粉末による炭化水素化合物の硫化反応を詳細に分析するために、自己吸収効果を無くす必要があり、それはスクアレン中に分散する行為が適当であることがわかった。

2：BL5S2 における亜鉛 K 吸収端 NEXAFS 測定

分析試料中には触媒としての酸化亜鉛が混合されている。スクアレンと硫黄粉末の加硫反応において酸化亜鉛が硫化亜鉛に変化した可能性が指摘されているが、図 3 のスペクトルからは特徴的なスペクトル構造の変化は見られない。しかしながら、分析試料中に亜鉛元素を含んでいる材料は酸化亜鉛しかないとを考慮すると、9670 eV にみられるピークは酸化亜鉛由来といえるが、ピー

ク強度が酸化亜鉛よりも減少している。これは酸化亜鉛の化学状態が他の化学状態に変化したことを示唆している。今後、分析試料に関しては加硫反応温度や時間についての反応パラメータを大きく差をつけて作製することで酸化亜鉛が硫化亜鉛に変化する知見が得られると推測できる。

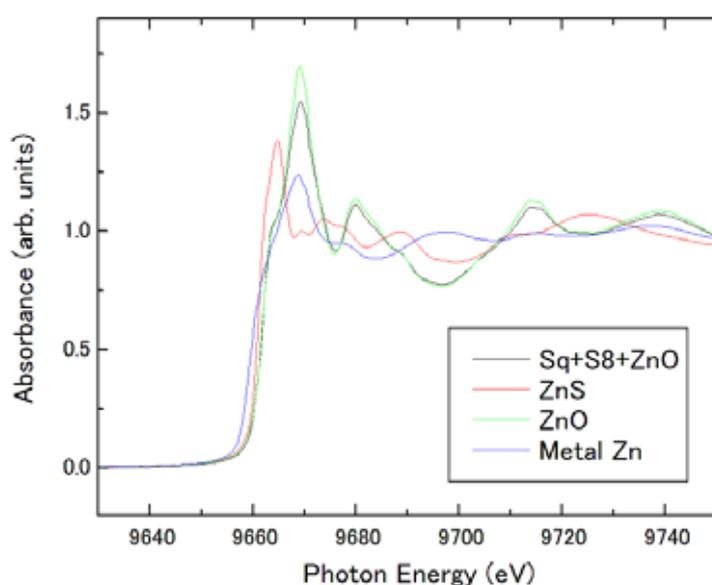


図 3：硫黄粉末をスクアレン中に分散し酸化亜鉛と共に反応させた試料に対して透過法で測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトル。標準試料として、酸化亜鉛、硫化亜鉛、亜鉛板についての NEXAFS スペクトルも edge-jump で規格化してまとめている。

6. まとめ

1：硫黄粉末を用いた炭化水素化合物の硫化反応を詳細に分析するためには、自己吸収の効果を無視できる程に無くす必要がある。本研究結果からは、硫黄粉末をスクアレン中に分散する行為が適当であることがわかり、この試料系を活用する事で自己吸収効果を無視できる条件で加硫反応を分析できることが確認できた。

2：酸化亜鉛が硫化亜鉛に変化する振る舞いは明らかにならなかったが、今後の試料作製パラメータを考えるきっかけができた。

7. 今後の課題

先述したまとめでも述べたように、今後は加硫反応パラメータを変化させながら in-situ 条件で NEXAFS 測定を行う必要があると考えている。