



金属ナノ粒子と吸着分子の XAFS 分析 (加硫ゴムにおける加硫反応の NEXAFS 測定 II)

八木伸也^{1,2,3}, 小川智史^{2,3}, 河合均³

1 名古屋大学未来材料・システム研究所, 2 名古屋大学大学院工学研究科, 3 名古屋大学工学部

キーワード：スクアレン, 硫黄粉末, 加硫反応, He-path, Sulfur K 吸収端 NEXAFS

1. 背景と研究目的

実験課題番号 201804076 で、ブタジエンやイソプロピレンの代替としてスクアレンを対象にした加硫反応について調べた。その結果、スクアレン分子中の何処かで架橋反応、すなわち S-C 結合が新たに形成されている結果を得た。その後としては、ゴム協会や加硫タイヤ関連企業で定説のごとく言われている「二重結合部分で架橋する」というスペクトルなどの事実をえることを考えた。

ニ結晶分光器の入れ替えに伴い、フラックス値は大きく増加した。そのために、測定にかかる時間は大きく短縮する結果となったが、過去の NEXAFS データとの整合性を確かめる必要がある。よって、本シフト中では、過去に一定の結果が得られた、スクアレンをゴム分子に見立て、それと硫黄粉末との加硫反応を促した試料に対して Sulfur K 吸収端 NEXAFS 測定を実施し、そのスペクトルの再現性について明らかにすることを考えた。

2. 実験内容

スクアレン(常温・常圧で液相状態を有する炭化水素化合物)及び硫黄粉末(S8)は、片山化学製を使用した。加熱機構付きマグネチックスターラにより、スクアレンと硫黄粉末を混合した試料を 2 ml サイズのバイアル瓶にとり、脱気作業を経た後に 90°C の温度で 3 時間の加熱を行ったものを測定試料とした。Sulfur K 吸収端 NEXAFS 測定は、BL6N1 の末端に設置されている He-path、ポリプロピレンの溶液セル、SDD 検出器を用いて部分蛍光収量法で行った。ビームラインの分光結晶は、InSb(111)を利用した。

3. 結果および考察

図 1 は、90°C で 3 時間加熱した試料に対して、別日程で測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトルを edge-jump で規格化してまとめたものである。その際、黒色スペクトルが先の日程。赤色のスペクトルが後の日程で測定したものである。最大強度で見えている 2472 eV 付近に見られるピークは、硫黄粉末中の S-S 結合に起因したピークである。同じ試料の測定にもかかわらず、2472 eV 付近に見られるピーク強度に有意な差が見られる。これは、分析対象試料の劣化、ビーム強度のふらつき、または検出器側の不安定性かは特定できなかった。

これらの結果から対策としては、「同日内にできるだけ任意の試料系に対する XAFS 測定は、完了しておく方が無難である」ということである。また、放射光利用実験では、マシンタイムに限りがあるため、1 つの試料に対して複数回の XAFS 測定を再現性のチェックをこめて実施することは少ないと考えるが、できるだけ実施することが望ましいと言える。

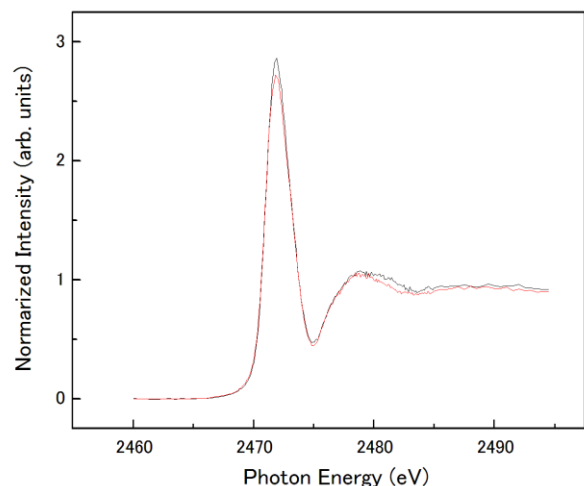


図 1. スクアレン試料の S K-edge NEXAFS スペクトル