



## 劣化にともなう硫黄の化学状態変化の XAFS 分析

二宮 翔, 西田 凌馬, 西堀 麻衣子  
東北大学

キーワード : テンダーX線, XAFS, 蛍光収量, イソプレンゴム

### 1. 背景と研究目的

自動車用タイヤをはじめ、ゴムは広く世界中で利用されている重要な材料である。一般的にゴムは化学架橋されて使用されており、特に硫黄および反応促進剤による架橋(加硫)が用いられることが多い。また、例えば表面改質に用いられる樹脂として用いられるアクリル系アミンモノマーには、スルホン酸化合物をカウンターアニオンとしてしばしば導入される。両者とも、劣化や特性の低下に硫黄が関与していることが示唆されているものの、詳細は十分理解されていない。本課題では、各種劣化処理を施したゴムおよび樹脂に対する S K-edge XAFS スペクトルを測定し、硫黄の化学状態・局所構造の変化からそれぞれの化学劣化機構の議論を試みた。

### 2. 実験内容

S K-edge XAFS スペクトル測定は、BL6N1 において部分蛍光収量法により実施した。なお、分光結晶は InSb(111)を使用した。放射線によるダメージを軽減するため、大気圧チェンバーを使用するとともに、試料に対する X 線の入射角を約  $60^\circ$  (出射角約  $30^\circ$ ) とした。試料は大気圧 XAFS 用サンプルプレートに、カーボンテープを用いて固定した。

### 3. 結果および考察

劣化処理前の純ゴムに対して S K-edge XAFS スペクトルを繰り返し測定したところ、測定回数が増加してもスペクトル形状は変化しなかった (Fig. 1(a))。したがって、本測定においては放射線による試料へのダメージはほとんどなく、試料に含まれる硫黄そのままの化学状態が評価できることがわかった。なお、本課題で準備した他の合成方法および劣化条件の異なるイソプレンゴム試料においても、放射線によるダメージは確認されなかった。

純ゴムを酸化劣化処理した試料に対する S K-edge XAFS スペクトルは、劣化処理前と比較して、ホワイトラインピーク強度が低下するとともに、 $S^{6+}$ に由来する 2481 eV のピーク強度が増加した (Fig. 1(b))。このことは、劣化処理により S-S および S-C 結合が切断され、 $SO_4^{2-}$ が増加したことを示唆している。

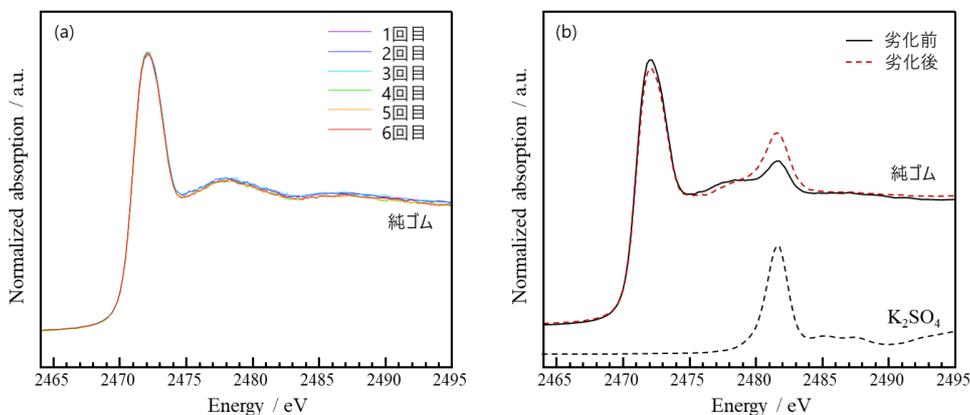


Fig. 1 イソプレンを主成分とした純ゴムに対する S K-edge XAFS スペクトル。

(a) 繰り返し測定による変化、(b) 劣化処理による変化