



ゴム材料の硫黄 K 吸収端 XAFS 分析 その 2

澤田諭, 前田純平

一般財団法人化学物質評価研究機構

キーワード：硫黄 K 吸収端 XAFS, ゴム, 熱老化

1. 背景と研究目的

ゴムの架橋構造は材料の諸物性に影響を及ぼすため、要求される物性に応じて配合設計・加硫条件の設定が行われている。硫黄架橋系のゴムではモノスルフィド・ジスルフィド・ポリスルフィド架橋といった結合硫黄数の異なる架橋が生成し、それぞれの架橋の熱的・化学的安定性が異なるため、ゴム中のスルフィド架橋の構成比によって材料の物性等も変化する。本研究では、硫黄 K 吸収端 X 線吸収微細構造 (S K-edge XAFS) 法によってゴムの熱処理時の硫黄の化学状態の変化から硫黄架橋構造の変化の評価を試みた。

2. 実験内容

スチレン-ブタジエンゴムをベースポリマーとしてゴムコンパウンドを作製し、160 °C で加硫してゴムシートを得た。S K-edge XAFS スペクトル測定は、BL6N1 において部分蛍光収量法で実施した。測定はゴム試料をサンプルプレートにカーボンテープで固定し、大気圧 XAFS 用チャンバーにサンプルプレートを導入し、He ガスで内部を置換後、試料にエネルギー 2440–2579 eV の X 線を照射し、XAFS スペクトルを得た。分光結晶は Si(111)を使用し、X 線入射角は 20°に設定した。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に未処理 (0h) 及び 120 °C にて 8, 24, 168 h 熱処理した加硫ゴム試料の XAFS スペクトルを示す。未処理試料で見られる 2472 eV 付近の吸光度ピークは主に反結合性軌道 $\sigma^*(\text{S-S})$ への遷移が由来のものと考えられる^[1]。熱処理時間の増大に伴ってこのピーク強度は減少し、168 h 熱処理試料ではわずかに高エネルギーシフトした。これは $\sigma^*(\text{S-C})$ への遷移に由来するものと考えられ、試料の熱老化の進行に従って、ゴム中のポリスルフィド架橋が結合硫黄数の小さい架橋へと転換したためと考えられる。同時に、2475 eV 及び 2482 eV の吸光度が増大し、これらはそれぞれ S^{2+} 及び S^{6+} に由来するものと考えられ、熱老化の進行に従って硫黄の酸化が進行したことが示唆された。

ポリスルフィド架橋の結合硫黄数の小さい架橋への転換や硫黄の酸化の進行を定量的に議論するために、それぞれの化学状態の硫黄を含む標準試料の XAFS スペクトルを使用した線形結合フィッティングを試みたが、熱処理時間が延びるとフィッティングの適合度が低く、上記に示した以外の化学状態の硫黄が生成していることが推察された。

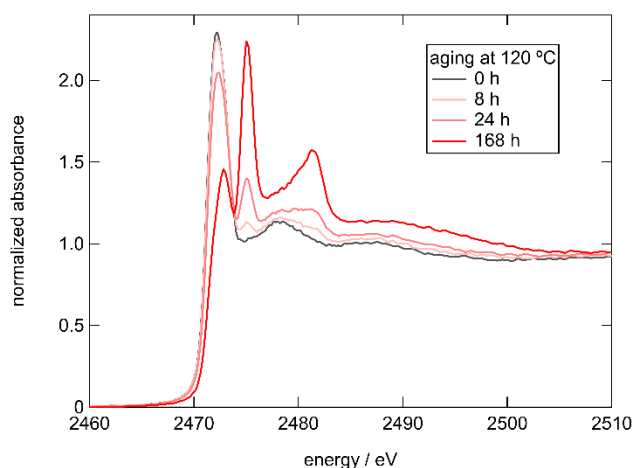


Fig. 1 部分蛍光収量法によるゴム試料の S K-edge XAFS スペクトル

4. 参考文献

[1] Risberg *et al.*, *Dalton Trans.*, **2009**, 3542-3558