

R1410

加硫反応におけるスルフィド結合様態の推移観察 (1), (2)

Observation of sulfidic linkages variation during vulcanization (1), (2)

池田裕子^a, 岸 亮太^a, Tohsan Atitaya^a, 小川雅裕^b, 太田俊明^b
 Yuko Ikeda^a, Ryota Kishi^a, Tohsan Atitaya^b, Masahiro Ogawa^c, Toshiaki Ohta^c

^a 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科, ^b 京都工芸繊維大学 VL, ^c 立命館大学 SR センター

^a Graduate School of Science and Technology, Kyoto Institute of Technology

^b Venture Laboratory, Kyoto Institute of Technology

^c The SR Center, Ritsumeikan University

イソプレンゴムに加硫試薬を混合した汎用加硫系について、140°C加硫反応中で *in situ* に硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を蛍光法により行い、スルフィド結合様式変化を追跡した。結果、加硫反応が進行するにともない硫黄結合連鎖数が減少していることが示唆された。

In situ sulfur K-edge XANES measurement was conducted at 140°C in a sulfur cross-linking reaction of isoprene rubber. It is revealed that a number of sulfur atom in the generated sulfidic linkage decreased with the progress of vulcanization.

Keywords: Rubber, Vulcanization, S K-XANES, *in situ*

背景と研究目的: 多くのゴム材料は生ゴムを「架橋」することによって製造されている。その中でも「硫黄架橋 (加硫)」は最も汎用的で重要な架橋方法である。加硫反応によって形成される網目構造の硫黄結合様式には一般的にモノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合等が存在する^{1)~3)}。ゴム材料に含まれるそれらの結合様式が材料物性に大きく寄与するため、加硫反応における架橋スルフィド結合の形成を明らかにすることはゴム材料科学において重要である。加硫ゴム中の硫黄連鎖数を調べる方法の1つとして、加硫ゴムを溶媒抽出後に水素化リチウムアルミニウムで処理するという例⁴⁾があるが、これらの化学分析手法では、ジスルフィド結合を分離できないといった欠点や、何より加硫反応を *in situ* で観察することは困難である。そこで本研究では加硫反応中で *in situ* に硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を蛍光法により行ってゴムの加硫の特徴を検討したので報告する。

実験: ゴムコンパウンドは二本ロールを用いてイソプレンゴム (IR) に酸化亜鉛、ステアリン酸、硫黄、*N*-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾールスルフェンアミドを混練して作製した。時分割硫黄K殻XANES測定は、立命館

大学SRセンターのBL10にて行った。分光結

晶はGe(111)を用い、測定モードは蛍光X線吸収量法で行った。エネルギー軸の校正には、粉末K₂SO₄を用いた。試料はヒーター上に置いた後アルミ板及びカプトンフィルムで覆って固定した。140°Cまで昇温させ、140°C一定で時分割XANES測定におけるデータの取り込みは4分間隔とした。データ解析はソフトウェアAthenaを用いて行った。同じゴムコンパウンドについて加硫度測定も行った。

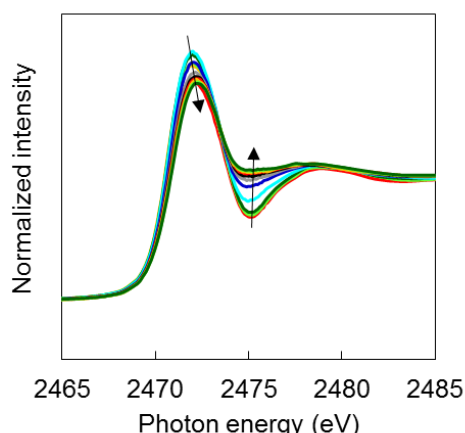


Fig.1 *in situ* S-XANES spectra of IR compound during vulcanization. The arrows show the progress of the reaction.

結果と考察： Fig. 1 に IR コンパウンドの *in situ* S-XANES 測定結果を示す。反応時間の進行に伴うスペクトル変化が観測された。吸収端のピーク位置は硫黄の連鎖数によって変化するが、加熱初期は吸収端のエネルギーがポリスルフィド結合を示すエネルギー領域にあり、反応時間の進行とともに吸収端のエネルギーが高エネルギーシフトして、ジスルフィド結合を示すエネルギー領域へと変化することが判った。つまり、加硫反応の進行とともに硫黄連鎖数が減少しているということが示唆された。これは Fig.2 に示す加硫度測定におけるトルク上昇と相関した。また、配合によりスルフィド結合の変化が変わることも判った。

4E003, 2015 年 1 月 12 日, 滋賀県草津市.

- *2 岸亮太, Tohsan Atitaya, 池田裕子, 安田和敬, 小川雅裕, 太田俊明, *In situ* 蛍光法硫黄 XANES 測定によるゴムの加硫の特性化, 2, 日本ゴム協会 2015 年年次大会, 2015 年 5 月 21 日, 京都市(発表予定).

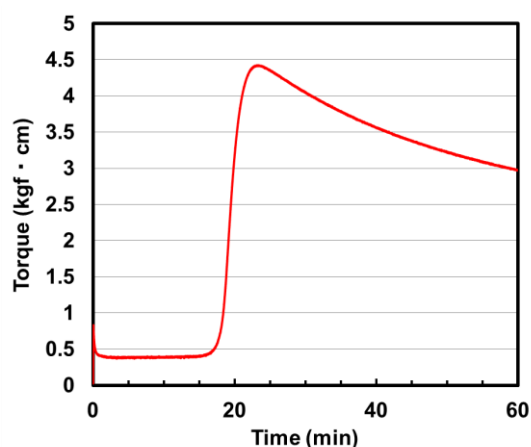


Fig.2 Curing curve of IR compound.

参考文献

- 1) E. Morita, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, 393 (1980).
- 2) P. Ghosh, S. Katare, P. Patkar, J. M. Caruthers, V. Venkatasubramanian and K. A. Walker, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 592 (2003).
- 3) G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordemeer and B. V. Baarle, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 512 (2004).
- 4) L. S Merton and S. N. Lester, *Rubber Chem. Technol.*, **32**, 941 (1959).

論文・学会等発表と発表予定

- *1 岸亮太, Tohsan Atitaya, 池田裕子, 安田和敬, 小川雅裕, 太田俊明, *In situ* 蛍光法硫黄 XANES 測定によるゴムの加硫の特性化, 第 28 回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム, 発表番号