

R1428

加硫反応におけるスルフィド結合様式変化の解析 (1), (2)

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

池田裕子^a, 岸 亮太^a, 榊 優太^a, Tohsan Atitaya^a, 小川雅裕^b, 太田俊明^b
Yuko Ikeda^a, Ryota Kishi^a, Yuta Sakaki^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、架橋シートを作製し溶媒抽出を行ったあと、硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (sulfur K-edge XANES) 測定を透過法により行い、スルフィド結合様式変化を追跡した。加硫反応が進行するにともない、特に加硫戻りにおいて硫黄結合連鎖数が減少していることが示唆された。この結果は、蛍光法で測定した in situ sulfur K-edge XANES 結果とほぼ一致した。

In order to clarify a sulfur cross-linking reaction of rubber, sulfur K-edge XANES measurement was conducted at room temperature for seven samples of solvent-extracted sulfur cross-linked isoprene rubbers. It was revealed that a number of sulfur atom in the generated sulfidic linkage in the vulcanizates slightly decreased with the progress of vulcanization. This decrease was clearly observed in the reversion in the sulfur cross-linking reaction. This result was in agreement with that obtained by in situ sulfur K-edge XANES measurement.

Keywords: Rubber, Vulcanization, S K-XANES, Extraction

背景と研究目的: 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。本研究グループでは今までに、加硫反応中で in situ に硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (sulfur K-edge 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てきた。しかし in situ 測定では、未反応試薬の影響も考慮しなければならない。そこで、本研究では未反応物の影響を除くために加流シートを作成し、溶媒抽出を行って未反応物を取り除き、透過法 sulfur K-edge XANES 測定を行うことによって、加流反応のスルフィド結合様式変化を追跡したので報告する。

実験: IR は JSR(株)製 IR2200 を用いた。活性化剤は酸化亜鉛とステアリン酸、ステアリン酸亜鉛を用いた。加硫促進剤は 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(CBS)、加硫剤は硫黄(S₈)を使用した。二本ロールを用いて IR と各試薬を混練りし、ゴムコンパウンドを得た。

まず、各ゴムコンパウンドを加硫度試験に供し、得られた加硫曲線から異なる加硫時間を選択後、140°C熱プレスを行って 7 種類の異なるプレス時間の架橋フィルム試料を作製した。

未反応加硫試薬によるスペクトルへの影響を減らすため、得られたフィルム試料に対して溶媒抽出を行った。アセトン/クロロホルム混合溶媒中で室温下、浸漬した後に同溶媒による洗浄操作をそれぞれ繰り返し行い、その後テトラヒドロフランを用いて同様の抽出操作を行った。

フィルム試料は乾燥後、S K-edge XANES 測定に供した。測定は立命館大学 SR センターの BL-10 で行った。室温減圧下、透過法で検出器はフォトダイオードを用いた。得られた S K-edge XANES スペクトルはソフトウェア Athena を用いて解析した。

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の標準試料は、それぞれオクタデシルスルフィド(ODS)、ジベンジルジスルフィド(DBS)、硫黄を IR に所定量混合して作製した。

結果と考察： Fig. 1 に抽出後の架橋シート of S K-edge XANES 測定結果を示す。僅かに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、加硫曲線におけるトルクが上昇する際には吸収端エネルギーがすでにジスルフィド結合を示すエネルギー領域にあることがわかった。つまり、トルクが上昇する領域ではジスルフィド結合が優先して形成したことを示唆している。加硫戻りの領域ではさらに吸収端エネルギーが上昇したことから、スルフィド結合が開裂してモノスルフィド結合が生成したと考えられる。これらの結果は、蛍光法で測定した *in situ* S K-edge XANES 結果とほぼ一致した。今後、定量分析を検討し、物性との相関を探究する。

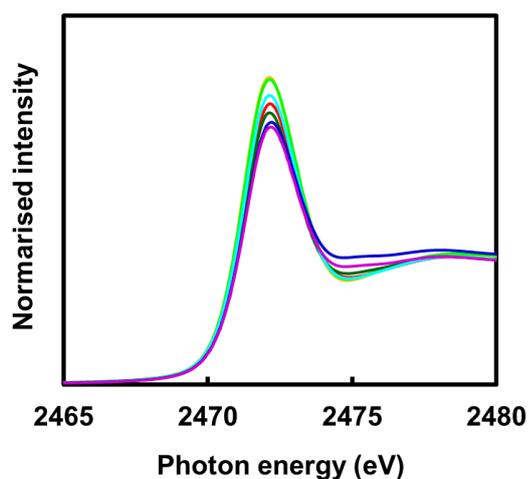


Fig.1 Sulfur K-edge XANES spectra of extracted IR films. The samples were prepared by heat-pressing for different times according to the cure curve.

謝辞

本研究の一部は、江野科学振興財団の支援を受けました。

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).

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 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).