

## 加硫反応中に形成するスルフィド結合種の時分割追跡

## Time-resolved sulfur K-edge XANES study on sulfidic linkages during vulcanization

池田裕子<sup>a</sup>, 大橋巧<sup>a</sup>, 岸 亮太<sup>a</sup>, 榊 優太<sup>a</sup>, 宮地皓佑<sup>b</sup>, 小川雅裕<sup>c</sup>, 太田俊明<sup>c</sup>  
 Yuko Ikeda<sup>a</sup>, Takumi Ohashi<sup>a</sup>, Ryota Kishi<sup>a</sup>, Yuta Sakaki<sup>a</sup>, Kosuke Miyaji<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>c</sup> and  
 Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>京都工芸繊維大学大学院, <sup>b</sup>京都工芸繊維大学, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School, Kyoto Institute of Technology <sup>b</sup>Kyoto Institute of Technology  
<sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

イソプレンゴム (IR) に加硫試薬を混合したゴムコンパウンドを試料として、140°C加硫反応中での *in situ* 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。その結果、加硫反応が進行するにともない硫黄結合連鎖数に変化していることが判った。また、試薬の配合を変えることにより時間変化に伴うスルフィド結合に関する変化の傾向が異なることが判った。

*In situ* sulfur K-edge XANES measurement was conducted at 140°C in a sulfur cross-linking reaction of isoprene rubber. As a result, it is revealed that the number of sulfidic linkage changed with proceeds of vulcanization. Furthermore, by changing the composition and combination of rubber reagents, a tendency of the variation was different with the previous results.

**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。その中でも硫黄を架橋剤とする「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し<sup>1)~3)</sup>、それらに関する知見を得ることは高機能性ゴム材料を得るために重要である。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<sup>4)</sup>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* で観察することが困難である。そこで本研究では加硫反応中で *in situ* による硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (XANES) 測定を蛍光法により行い、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に酸化亜鉛、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することによって得た。時分割硫

黄K殻XANES測定は、立命館大学SRセンターのBL-10にて行った。分光結晶はGe(111)を用い、蛍光X線収量法にて測定を行った。エネルギー軸の校正には、粉末K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>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。ヒーターを140°Cまで昇温させ、140°C一定条件下において

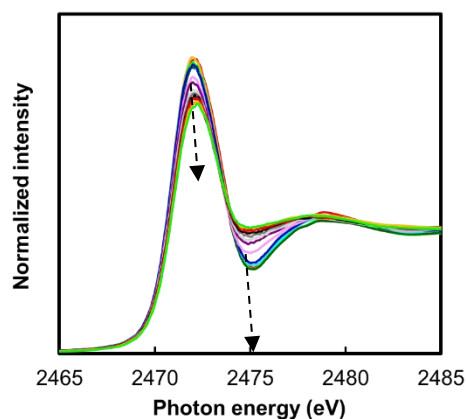


Fig.1 *in situ* S-XANES spectra of IR compound during vulcanization. The arrows show a progress of the reaction.

て、また、時分割XANES測定におけるデータの取り込みは4分間隔で測定を行なった。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。

**結果および考察** 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。本測定では加熱初期から架橋反応初期まで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位置することが判った。そして、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、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も判った。これらの結果から、ゴムコンパウンドを作製する場合の加硫試薬の配合の違いがスルフィド結合種の変化に影響を及ぼすことが判った。つまり、加硫反応が単一ではなく、加硫試薬の組成や組み合わせによって幾つかの機構があることが示唆された。ゴムの科学と技術の展開を推進する上で重要な知見となるであろう。

#### **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 (予定)**

日本ゴム協会 2016 年度研究発表会 (発表予定).