

R1567, R1572

加硫反応中に形成するスルフィド結合の解析 (1), (2)

Study on sulfidic linkages generated during vulcanization reaction of isoprene rubber (1), (2)

池田裕子^a, 榊 優太^b, 宮地皓佑^b, 佐藤智之^b
Yuko Ikeda^a, Yuta Sakaki^b, Kosuke Miyaji^b, Tomoyuki Sato^b^a 京都工芸繊維大学, ^b 京都工芸繊維大学大学院^a Kyoto Institute of Technology, ^b Graduate School, Kyoto Institute of Technology

イソプレンゴムに加硫試薬を混合した *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系加硫ゴムを基に架橋シートを作成し、溶媒抽出を行ったあと、硫黄 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (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。結果、亜鉛 K 殻 XANES 結果との相関により、加硫における硫黄分子による架橋反応の進行を推定することができた。

Sulfur K-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) measurement was carried out at room temperature for sulfur cross-linked isoprene rubber samples after the solvent-extraction by tetrahydrofuran. It was observed that a number of sulfur atom in the generated sulfidic linkage varied with the progress of vulcanization. The combination with zinc K-edge XANES measurement was useful to estimate the vulcanization mechanism of isoprene rubber.

Keywords: Isoprene rubber, Vulcanization, Sulfidic linkage

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スルフィド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 (S-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 S-XANES 測定を行うことによって、加硫反応のスルフィド結合様式変化を追跡した。特に、亜鉛 K 殻 X 線吸収端近傍構造 (Zn-XANES) 測定結果との相関を得るために探究したので報告する。

実験: イソプレンゴム(IR)は JSR (株) 製 IR2200 を用いた。IR に対して酸化亜鉛、*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、ステアリン酸、硫黄 (S₈) を二本ロー

ルによって素練り後、混練りすることでゴムコンパウンドを得た。

まず、得られた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 15 分から 30 分の間で異なる加硫時間を選択後、それぞれの時間に対して 144°C 熱プレスを行うことで架橋フィルム試料を作製した。次に、未反応加硫試薬がスペクトルに及ぼす影響を減らすため、得られたフィルム試料に対して溶媒抽出を行った。抽出に関してはテトラヒドロフラン中で室温下、浸漬した後に同溶媒による洗浄操作をそれぞれの試料に対して繰り返した。その後乾燥させることで抽出フィルム試料を得た。

得られた抽出フィルム試料を S-XANES 測定に供した。測定は立命館大学 SR センター BL-10 軟 X 線 XAFS ビームラインにて行った。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。分光結晶は Ge (111) を使用した。エネルギー軸の校正には K₂SO₄ 粉末を使用した。得られた S-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、ジベンジルジスルフィド、硫黄粉末 を IR に所定量混合して作製した。

結果と考察： Fig. 1 に抽出フィルム試料の測定によって得られた S-XANES スペクトルを示す。反応の進行に伴い、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、本測定の結果では吸収端のエネルギーはジスルフィド結合を示す吸収端付近にあることが判った。このことから、トルクの上昇途中から加硫戻りの領域において反応の進行に伴う吸収端のエネルギー変化はあまり見られず、ジスルフィド結合様式がリッチな状態で反応が進行することが判った。また、Zn-XANES 結果との相関により、加硫における S₈ 分子による架橋反応の進行を推定することができた。

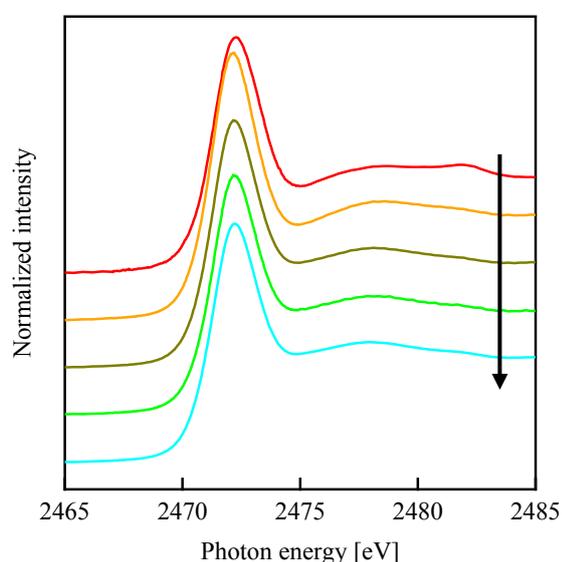


Fig.1 S-XANES spectra of extracted IR films.

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 (予定)

- 1) 榑 優太, 岸 亮太, 小林久芳, 加硫イソプレングムのスルフィド構造解析, 日本ゴム協会 2016 年年次大会, 発表番号 4E003, 2016 年 5 月 19 日, 埼玉県さいたま市.