



ゴム材料の硫黄 K 吸収端 XAFS 分析

澤田 諭

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, 加硫

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) 法によってゴムの加硫及び硫黄架橋切断時の硫黄の化学状態の変化から硫黄架橋構造の評価を試みた。

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密閉型混練機及びオープンロールによっ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及び転換電子収量法により実施した。未加硫ゴム及び加硫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た。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 2440–2549 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 に未加硫ゴム、加硫ゴム及び試薬処理^[1]によって加硫ゴム中のポリスルフィド架橋を切断したゴム試料の部分蛍光収量法による S K-edge XAFS スペクトルを示す。ゴム試料中に硫黄元素を含む配合剤は硫黄 (S₈) のみであるため、未加硫ゴムの XAFS スペクトルは S₈ のスペクトルと概ね同等と言える。S₈ 由来の 2472 eV 付近にピークを持つ吸収は未加硫の状態から加硫によって減少した。これは、加硫工程でゴム中に硫黄架橋が生成し、S₈ が減少したことを示す。加えて、ポリスルフィド架橋切断によって S₈ 由来の吸収はさらに減少した。同時に S⁴⁺及び S⁶⁺に由来する 2475 eV 及び 2482 eV 付近の吸収の増加が見られ、スルホキシドや SO₄²⁻といった硫黄酸化物の生成が示唆された。

また、部分蛍光収量法よりも検出深さが浅い転換電子収量法では S⁴⁺及び S⁶⁺由来の吸収が大きく、ゴム表面で硫黄酸化物の生成が多いことが示唆された。

4. 参考文献

[1] Campbell, D. S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1969**, *13*, 1201.

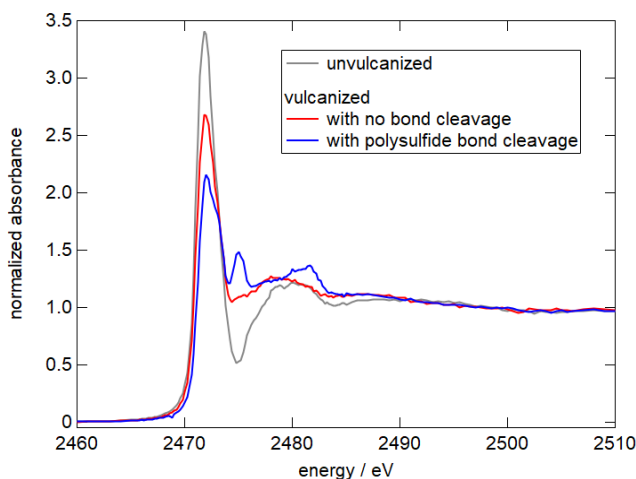


Fig. 1 部分蛍光収量法によるゴム試料の S K-edge XAFS スペクトル