

X線吸収分光測定による加硫接着反応過程における 硫黄の化学状態追跡

市岡春輝¹、○神谷和孝²、小椎尾 謙^{1,3}、高原 淳^{1,3}

¹九大院工、²九大先導研、³WPI-I2CNER

【緒言】

天然ゴムと金属の接着には加硫接着と呼ばれる手法が用いられるが、その接着機構の解明は殆ど行われていない。本研究は、ポリイソプレンおよび鉄の加硫接着反応過程における硫黄の化学状態変化の解明を目的とする。

【実験】

被接着体（鉄）と接着剤（架橋ゴム）間界面積を確保するため、鉄ナノ粒子をイソプレン中に添加した。この加硫接着反応試料を混合後、170°Cで種々の時間(4~23時間)加熱反応したこの試料について、九大ビームラインにて硫黄 K 吸收端の X 線吸収分光測定(XAS)を行った。

【結果および考察】

図 1 は、種々の時間加熱したポリイソプレンゴムの加硫接着反応中に鉄ナノ粒子を添加した混合試料の硫黄 K 吸收端近傍構造スペクトルである。加熱後の試料では、2472 eV の吸収端エネルギーが高エネルギー側へシフトし、ホワイトラインの強度の低下が観測された。高エネルギー側へのシフトは、硫黄の連鎖数の減少を、強度の低下は硫黄間のみの結合から、硫黄と別の原子との結合へ変化したことを見出す。これらのことから、ポリスルフィド結合を持つ硫黄単体が減少し、硫黄と別の原子間で新たなスルフィド結合が生成したと考えられる。また、加熱時間の増加とともに 2475 eV 付近に ZnS 由来のピーク、2482 eV 付近に SO₄²⁻由来のピークが出現した。これらより、加硫接着反応過程において、ZnS が形成され、加熱時間のさらなる増加により、反応過程で形成された ZnS、または、架橋したポリスルフィド結合の酸化反応が起こったと推測される。鉄ナノ粒子を接着剤と混合し被接着体と架橋ゴム間の界面を増加させた試料について、XAS 測定による加硫接着反応追跡により、加硫接着の進行および界面に形成される化学結合の評価が可能であることが示唆された。

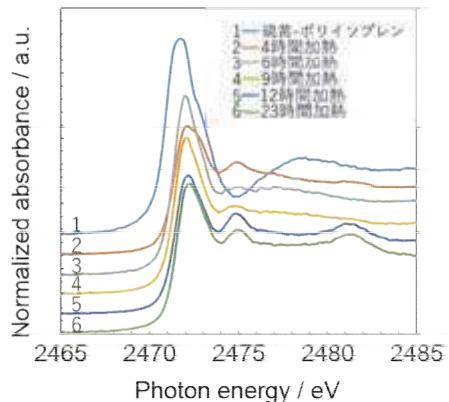


図 1 加硫接着反応過程の S K-edge XANES スペクトルの時間変化



X線吸収分光測定による加硫接着反応過程における 硫黄の化学状態追跡

¹九大院工、²九大先導研、³WPI I²CNER
○市岡 春輝¹、神谷 和孝²、小椎尾 謙^{1,2,3}、高原 淳^{1,2,3}

Introduction



https://tire.bridgestone.co.jp/runflat/s001rf/index.html
http://www.drbworld.com/jp/business/conveyor-belt-and-system/conveyor-or-belt.php

過酷な条件で使用されるゴム製品では補強のためにスチールコードが組み込まれる

異なる材料の = マルチ複合

➡ 材料間の強い接着が必要

ゴムとスチールコードの接着は加硫接着が主流

➡ 加硫接着の反応機構を知ることは重要

これまでの研究
オージェ電子分光やX線光電子分光などによる分析が行われてきた

しかし



加硫接着の反応機構の詳細は明らかになっていない

This Work

天然ゴムの主成分であるポリイソブレン



➡ 加硫接着反応を分析

目的

X線吸収分光測定によって
化学状態を解析し
加硫接着の反応機構を解明する

Experiment

●ゴム混合物の調製

	SA2 / phr	SA8 / phr	SA2Fe / phr	SA8Fe / phr	S-P1 / phr
ポリイソブレン	100	100	100	100	100
酸化亜鉛	10	10	10	10	0
硫黄	8	8	8	8	8
ステアリン酸	2	8	2	8	0
鉄ナノ粒子	0	0	8	8	0

メノウ乳鉢
混合

●加熱条件

硫黄K殻X線吸収端近傍構造(S K-edge XANES)解析



佐賀LS BL06
測定元素：硫黄
測定吸収端：K殻
検出器：イオンチャンバー
およびSDD
測定時間：20 min
測定手法：蛍光法

鉄K殻X線吸収端近傍構造(Fe K-edge XANES)解析

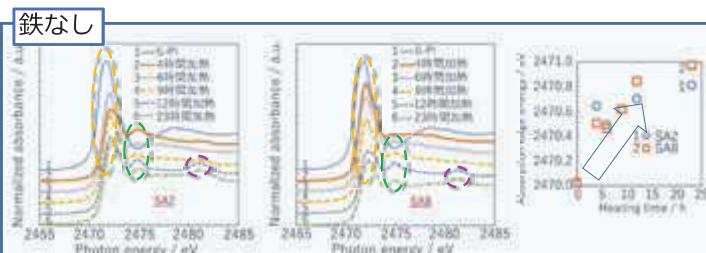


佐賀LS BL06
測定元素：鉄
測定吸収端：K殻
検出器：イオンチャンバー
測定時間：15 min
測定手法：透過法

Results and Discussion

X線吸収分光測定

●硫黄K殻吸収端近傍構造(S K-edge XANES)



S K-edge XANES解析

1. 接着剤(ゴム)中の
加硫反応を追跡

Fe K-edge XANES解析

2. 被着体(鉄粒子)と
ゴム界面の反応を追跡

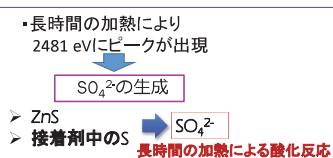
混合物に鉄粒子(粒径25 nm)を8 phr 添加
→ 接着界面を増やし界面の反応を見る

鉄なし

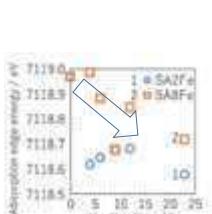
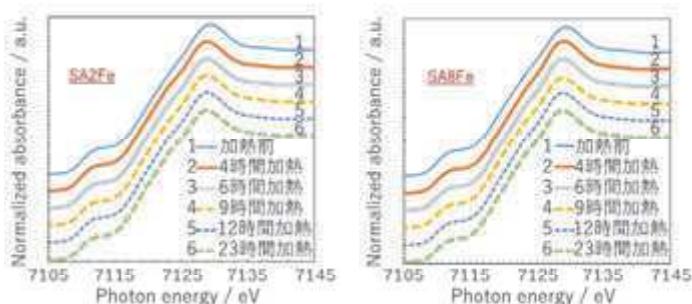
鉄あり

接着剤
(ゴム)
Fe Fe Fe

・吸収端エネルギーの高エネルギーシフト
硫黄の酸化およびポリスルフィド結合の連鎖数減少
Chauviste, R. et al. *Chem. Phys.*, 1997, 223, 2-3.



●鉄K殻吸収端近傍構造(Fe K-edge XANES)



Conclusions

ゴム中で観測された反応

硫黄が反応し新たなスルフィド結合を形成
鉄ナノ粒子の有無に関わらずZnSが生成
鉄の酸化被膜が還元

XANES解析を用いた反応追跡により
加硫接着反応におけるゴム内部の反応および
界面に形成される化学結合の評価が可能