





# 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 I<sup>2</sup>CNER

○市岡 春輝<sup>1</sup>、神谷 和孝<sup>2</sup>、小椎尾 謙<sup>1,2,3</sup>、高原 淳<sup>1,2,3</sup>

## Introduction



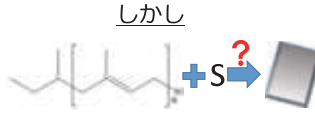
異なる材料の複合 = マルチマテリアル

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

➡ 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

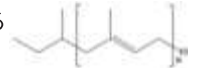


加硫接着の反応機構の詳細は明らかになっていない

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

## This Work

天然ゴムの主成分であるポリイソプレン



➡ 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 |
|---------|-----------|-----------|-------------|-------------|------------|
| ポリイソプレン | 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         | 2         | 2           | 2           | 0          |
| 鉄ナノ粒子   | 0         | 0         | 8           | 8           | 0          |

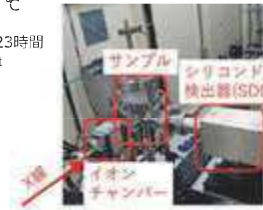
メノウ乳鉢混合



### ● 加熱条件

温度: 170 °C  
加熱時間: 4, 6, 9, 12, 23時間  
雰囲気: Ct

### ● 測定条件 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



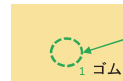
佐賀LS BL06  
測定元素: 鉄  
測定吸収端: K殻  
検出器: イオンチャンバー  
測定時間: 15 min  
測定手法: 透過法

## Results and Discussion

### X線吸収分光測定

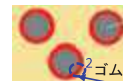
#### ● 硫黄K殻吸収端近傍構造 (S K-edge XANES)

#### S K-edge XANES解析



1. 接着剤(ゴム)中の加硫反応を追跡

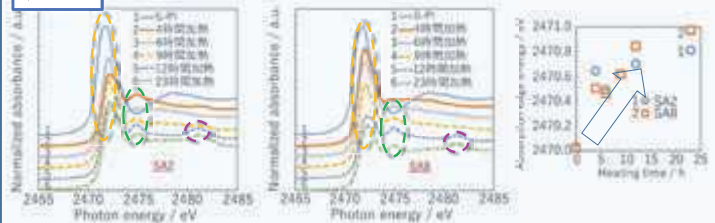
#### Fe K-edge XANES解析



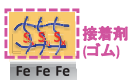
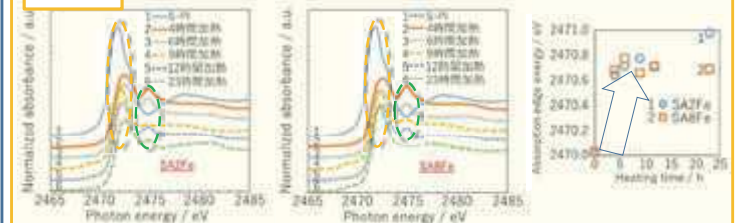
2. 被着体(鉄粒子)とゴム界面の反応を追跡

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

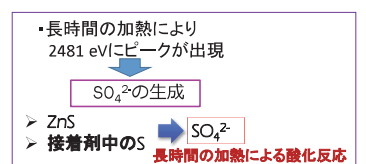
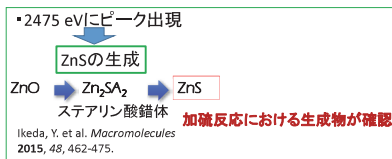
鉄なし



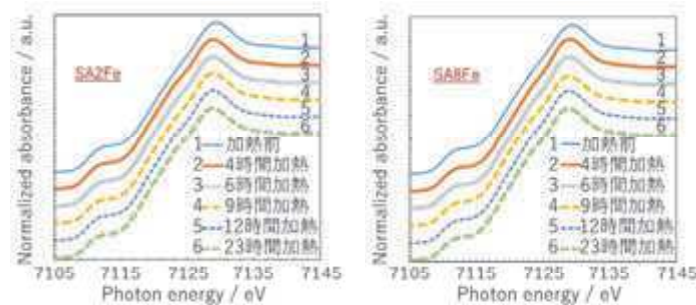
鉄あり



● 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  
Chauviret, R. et al. Chem. Phys., 1997, 223, 2-3.



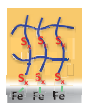
#### ● 鉄K殻吸収端近傍構造 (Fe K-edge XANES)



● 吸収端エネルギーの低下  
酸化被膜の還元 → 硫化鉄の生成  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → FeS

鉄は硫黄を介して炭素と結合可能

加硫接着反応の解明につながる



## 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