



金属ナノ粒子と吸着分子の XAFS 分析 (加硫ゴムにおける加硫反応の NEXAFS 測定 II)

八木伸也^{1,2,3}, 小川智史^{2,3}, 河合均³

1 名古屋大学未来材料・システム研究所, 2 名古屋大学大学院工学研究科, 3 名古屋大学工学部

キーワード：ドデカン, 硫黄粉末, 加硫反応, He-path, Sulfur K 吸収端 NEXAFS

1. 背景と研究目的

実験課題番号 20180526 および 05091 で、スクアレンやドデカンを対象にした加硫反応について調べた結果、入射した X 線によって測定対象である試料中の S-S 結合が切断され、新たに S-O 結合が生成されるという酸化反応が明らかとなった。対策としては、測定位置を測定のたびに換えることや、入射 X 線の強度をあえて減弱させて使用することである。しかしながら上述の知見を得た後に、ゴム協会や加硫タイヤ関連企業で定説のごとく言われている「二重結合部分で架橋する」というスペクトルなどの事実を得ることを考えた。

先の報告書でも述べているように、本研究では、XPS 測定はできないが、He-path を用いた軟 X 線 XAFS 分析を行うことで、チャージアップを心配することなく、試料の化学状態分析が可能な「He-path NEXAFS 測定」を実施した。試料対象としては、スクアレンに替えて「二重結合を持たない炭化水素化合物分子」である“ドデカン”に注目した。ドデカンを選択した理由は、比較的分子量が大きく、沸点が 200°C 以上であることや、常温・常圧で液相であることを考えると、加硫反応(160°C程度)を促しやすいと考えたからである。ドデカン試料中の硫黄粉末の混合量は少なくは無いが、BL6N1 におけるビーム強度の揺らぎや検出器の精度を考察する必要があるため、測定は複数回、また試料作製も複数回実施した。本研究では、二重結合を持たないドデカンが加硫反応をするかどうかを明らかにすることを目的とする。

2. 実験内容

ドデカン及び硫黄粉末(S8)は、片山化学製を使用した。加熱機構付きマグネチックスターラにより、ドデカンと硫黄粉末を混合した試料を 2 ml サイズのバイアル瓶にとり、脱気作業を経た後に 90-160 度の温度で 3 時間の加熱を行ったものを測定試料とした。Sulfur K 吸収端 NEXAFS 測定は、BL6N1 の末端に設置されている He-path、ポリプロピレンの溶液セル、SDD 検出器を用いて部分蛍光収量法で行った。ビームラインの分光結晶は、InSb(111)を利用した。

3. 結果および考察

図 1 は、90°C、140°C、170°C で 3 時間加熱した試料に対して測定した硫黄 K 吸収端 NEXAFS スペクトルを edge-jump で規格化してまとめたものである。特徴的な 2472 eV 付近に見られるピークは、硫黄粉末中の S-S 結合に起因したピークである。この 3 つのスペクトルでは、定性的に 3 つの加熱温度を変えて作製した試料では、ピーク位置は全く変化していなかった。また、ピーク強度も、ほぼ変化していなかった。さらに、ピークの半値幅についても大きな差は無く、90-170°C の温度範囲では目立った差は見られなかった。このたびの再現性チェック測定において、最大 10% 程度のピーク強度の強弱があることが認められたため、今後は継続して、1 つの試料に対しても複数回の XAFS 測定を実施したり、試料作製の再現性をチェックする必要があると考えている。

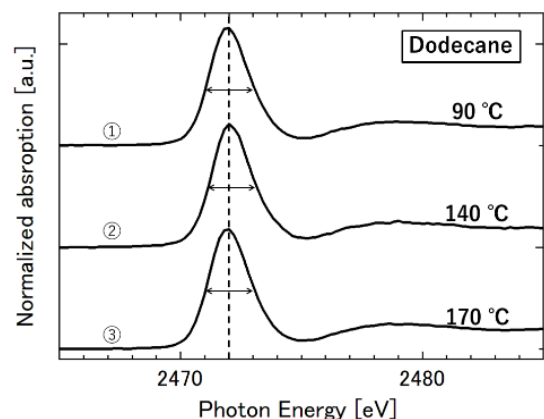


図 1. Dodecane 試料の S K-edge NEXAFS スペクトル