

# 硫黄架橋ポリオレフィンゴム中における 硫黄および亜鉛化合物の $\mu$ -XRF マッピングと XAFS 解析 $\mu$ -XRF Mapping and XAFS Analysis of Sulfur and Zinc Compounds in Vulcanized Polyolefin Rubber

中西 洋平<sup>a</sup>, 黒崎 智史<sup>b</sup>, 金村 繁成<sup>b</sup>, 竹中 幹人<sup>s</sup>  
Yohei Nakanishi<sup>s</sup>, Satoshi Kurosaki<sup>b</sup>, Shigenari Kanemura<sup>b</sup>, Mikihiro Takenaka<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 京都大学, <sup>b</sup> 三井化学(株)

<sup>a</sup> Kyoto University, <sup>b</sup> Mitsui Chemicals, Inc.

微小部 X 線蛍光分析法 ( $\mu$ -XRF) を用いた元素マッピングを用いて、加硫エチレンプロピレンジエン (EPDM) ゴム試料中の硫黄および亜鉛の空間分布像を得た。この空間分布像における亜鉛の存在量が多い箇所では酸化された硫黄の量が多いことが、X 線吸収微細構造分光 (XAFS) スペクトルから示唆された。

キーワード： EPDM ゴム、微小部 X 線蛍光分析、元素マッピング、X 線吸収スペクトル

## 背景と研究目的：

硫黄架橋ゴム (加硫ゴム) においては、架橋剤の硫黄と架橋助剤の亜鉛化合物を用いるが、粘度の非常に高いゴムと硫黄や亜鉛化合物の機械的混練においては、それらの分散の空間的不均一性が避けられない。実際の製品製造過程における架橋構造の制御のためには、硫黄と亜鉛化合物の空間分布が不均一であることを前提とした架橋反応機構・架橋構造の議論が必要となる。

最近、我々は微小部 X 線蛍光分析法 ( $\mu$ -XRF) を用いた元素マッピングにより、混練法の異なる加硫 EPDM ゴム試料中の硫黄および亜鉛の  $\mu\text{m}$  スケールにおける空間分布および関連の解析を行った。その結果、ゴムの混練法が試料中の硫黄および亜鉛の空間分布および共存量に影響を与えることが明らかとなった。また、硫黄および亜鉛の空間分布および相関を高めることでゴムの引張特性が向上することも明らかになった[1]。

今回の研究では、加硫 EPDM ゴム中における架橋構造の結合状態について探るべく、微小部 X 線蛍光分析 ( $\mu$ -XRF) でのマッピング位置における硫黄および亜鉛の量の違いが XAFS スペクトルにどのように反映されるかを追跡した。

## 実験：

1 段目をバンバリーミキサー、2 段目を 6 インチ 2 本ロールミルで混練した、厚み 2 mm の加硫

表 1. 配合組成と混練法

	化合物	重量比
1 段目 (バンバリーミキサー)	EPDM	100
	カーボンブラック	80
	鉱物油	50
	亜鉛華	5
	ステアリン酸	1
2 段目 (6 インチ 2 本ロールミル)	2-Mercaptobenzothiazole	0.5
	Tetramethylthiuram disulfide	1
	硫黄	1.5

EPDM ゴムを試料として用いた。各原料の配合組成は日本工業規格 JIS K 6395 に則り、表 1 に示す通りとした。得られたゴム試料の断面を 200–300  $\mu\text{m}$  程度の厚みで切り取った切片を調製することで  $\mu\text{-XRF}$  測定試料とした。 $\mu\text{-XRF}$  マッピング実験は BL27SU ビームラインを用いて実施した。照射した X 線のエネルギーは 2600 eV であり、ビームサイズは横 15  $\mu\text{m}$   $\times$  縦 15  $\mu\text{m}$  であった。測定試料に 20  $\mu\text{m}$  間隔で 1 秒間ずつ露光して硫黄および亜鉛原子由来の蛍光を検出することにより、横 500  $\mu\text{m}$   $\times$  縦 500  $\mu\text{m}$  の範囲となるマッピング画像を得た。XAFS 測定は 2460–2520 eV の範囲において 0.1 eV 刻みで 2 秒間ずつ露光し、部分蛍光収量法によりスペクトルを得た。

### 結果および考察：

図 1 は加硫 EPDM ゴム中の硫黄および亜鉛原子の  $\mu\text{-XRF}$  マッピング画像である。測定位置によって硫黄や亜鉛の量に濃淡があることを確認した。

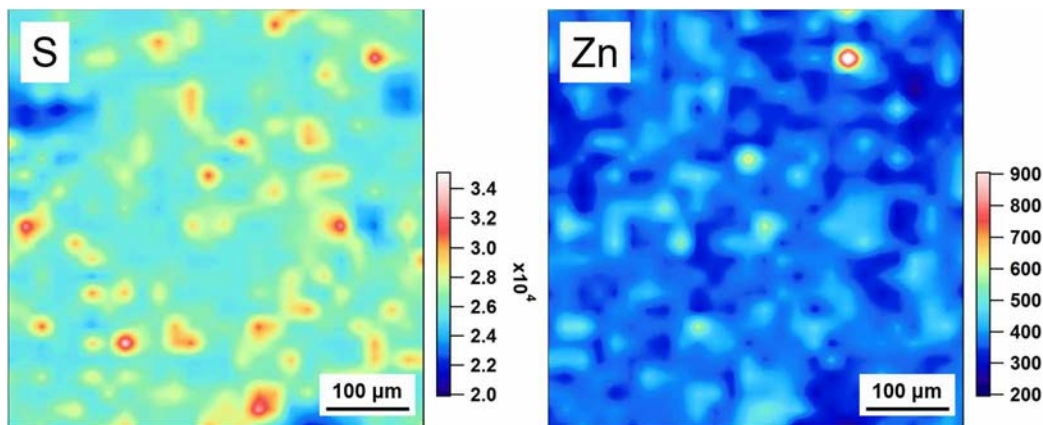


図 1. 加硫 EPDM ゴム試料中の  $\mu\text{-XRF}$  マッピング画像。左が硫黄、右が亜鉛のマッピング像である。

硫黄および亜鉛の空間分布を評価するために、既報[1]にもある相関関数  $C_{i-j}(r)$  を導入して解析を行った。

$$C_{i-j}(r) = \frac{g_{ij}(r)}{\sqrt{g_{ii}(0) g_{jj}(0)}}$$

$$g_{ij}(r) = \frac{\int_0^{D_x} \int_0^{D_y} \int_0^{2\pi} \eta_i(\mathbf{v}) \eta_j(\mathbf{v} + \mathbf{r}) d\theta dx dy}{\int_0^{D_x} \int_0^{D_y} dx dy}$$

$$\eta_i(\mathbf{v}) = I_i(\mathbf{v}) - \langle I_i(\mathbf{v}) \rangle$$

ここで、 $I_i(\mathbf{v})$  は位置  $\mathbf{v}$  における蛍光検出強度を、 $D_x$ 、 $D_y$  はそれぞれマッピング像の走査範囲を意味している。図 2 は測定した試料の硫黄および亜鉛の自己相関関数および相互相関関数のグラフである。解析の結果、今回のゴム試料中の硫黄および亜鉛の空間分布は、既報[1]で報告されている加硫 EPDM ゴム試料と同程度に均一であったことに加え、硫黄と亜鉛の相関の程度を表している  $C_{S-Zn}(0)$  の値も正となっていた。これは加硫 EPDM ゴム試料中において硫黄の多く存在している箇所にも亜鉛も多く共存

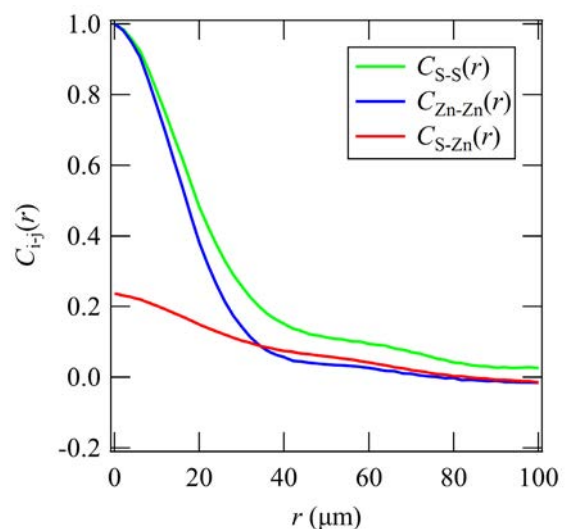


図 2. 加硫 EPDM ゴム試料の相関関数。緑線、青線がそれぞれ硫黄、亜鉛の自己相関関数、赤線が硫黄と亜鉛の相互相関関数を指す。

していることを意味している。

図1に示したマッピング像において、亜鉛の存在量が異なっている箇所におけるそれぞれの XAFS スペクトルを取得した。図3はその XAFS スペクトルのプロットである。プロット作成にあたり、2460 eV と 2520 eV の検出値の差が1となるように規格化を行った。位置によらず 2473 eV に鋭い吸収ピークが観測されているが、文献[2]によれば  $S_8$  分子由来のピークであると解釈できる。また、図中の矢印で示した箇所 (2482 eV) には+6 価の硫黄に関するピークが見られる。亜鉛の存在量が多い領域の方がピーク強度が高くなっており、亜鉛の存在量が多くなることで酸化された硫黄の量が多くなることが示唆された。

#### 参考文献：

- [1] Y. Nakanishi, K. Mita, K. Yamamoto, K. Ichino, M. Takenaka, *Polymer* **218**, 123486 (2021).
- [2] I.J. Pickering, R.C. Prince, T. Divers, G.N. George, *FEBS Lett.* **441**, 11–14 (1998).

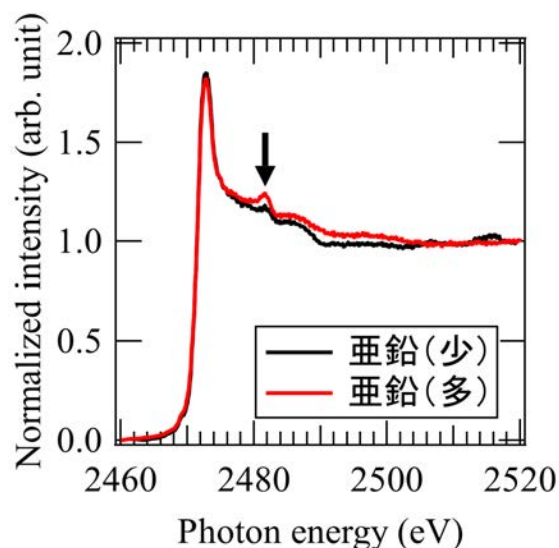


図2. 加硫 EPDM ゴム試料の XAFS スペクトル。黒線、赤線がそれぞれ亜鉛の存在量が少ない箇所、多い箇所でのスペクトルである。