

卒業論文要旨

原子間力顕微鏡を用いた EPDM の熱劣化解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1210104 谷澤 卓朗

1 緒言

ゴムは大気中、高温環境など様々な環境下で、タイヤ、ホース、ベルトなど多彩な用途に利用されている。そのため、酸素、紫外線、熱などによる、ゴムの硬化、軟化、ひび割れといった劣化を如何に低減させて、ゴムの耐久性を向上させるか、解決すべき課題の1つに挙げられる。この課題解決には、劣化現象のメカニズム解明が重要となるが、従来のマクロな物性評価を主体とした研究アプローチでは、複雑な劣化反応に関する情報を得ることが困難であった。一方、近年、分析技術の進歩に伴い、ミクロなレベルで劣化現象を評価することが可能になった。そのような分析装置の一つに原子間力顕微鏡 (AFM) が挙げられる⁽¹⁾。AFM は金属・半導体・絶縁体などの様々な試料表面を、ナノレベルで分析する手法として広く用いられている。そこで本研究では AFM を用いてゴムの熱劣化現象をミクロな視点から解明することを目的とする。上記目的の実現にあたって、本論文では、エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)⁽²⁾ を対象ゴムとして選定し、加熱に伴う表面構造変化を AFM リアルタイム観察により追跡する方法の確立を行った。また、AFM 観察結果に基づき、EPDM 表面のミクロな構造、および力学特性が、加熱に伴いどのような過程を経て変化するのかを明らかにした。

2 実験方法

本研究では AFM として、Oxford Instrument 社の Cypher VRS を使用した。本装置にはヒーターが搭載されており、低ドリフト設計のもと、同一視野での観察を維持しつつ、常温 ~ 200 °C の範囲で温度を変化させることが可能である。対象試料は株式会社大同ゴム様から提供していただいた EPDM を使用した。測定法には、形状像と位相像が取得できる AC モード (AM-AFM モード)、形状像とヤング率像が取得できる高速フォースマッピングモードを採用した。観察では、加熱前の試料観察から表面形状を明確に後、加熱に伴う表面の時間変化を同一視野でリアルタイム観察した。

3 実験結果と考察

3.1 各加熱条件による EPDM の表面形状

はじめに、株式会社大同ゴム様から提供していただいた熱処理を行っていない EPDM、および加熱条件が 70 °C × 96h、100 °C × 72h、70 °C × 7 日、100 °C × 7 日、120 °C × 7 日、150 °C × 7 日、の試料を対象に、それぞれの表面形状を測定した。図 1 に熱処理を行っていない EPDM の典型的な AFM 形状像を示す。未処理の表面上には繊維状の構造が確認された。一方、図 2 には加熱処理を施した EPDM の形状像を示す。図 2(a)、(b) から、70 °C での焼成では、焼成時間に依らず、未処理の表面と同様の維状構造が観察された。つまり、70 °C の熱処理では、EPDM の表面構造は保持されることが明らかである。一方、焼成温度が 100 °C の場合、72 h の加熱 [図 2(c)] では、一部に未処理の EPDM 面と同様の繊維状構造

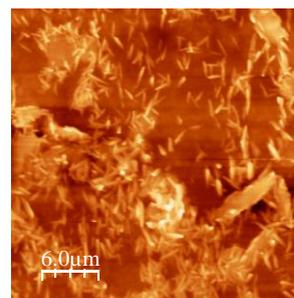


Fig. 1 AFM topography image of EPDM surface without heat-treatment.

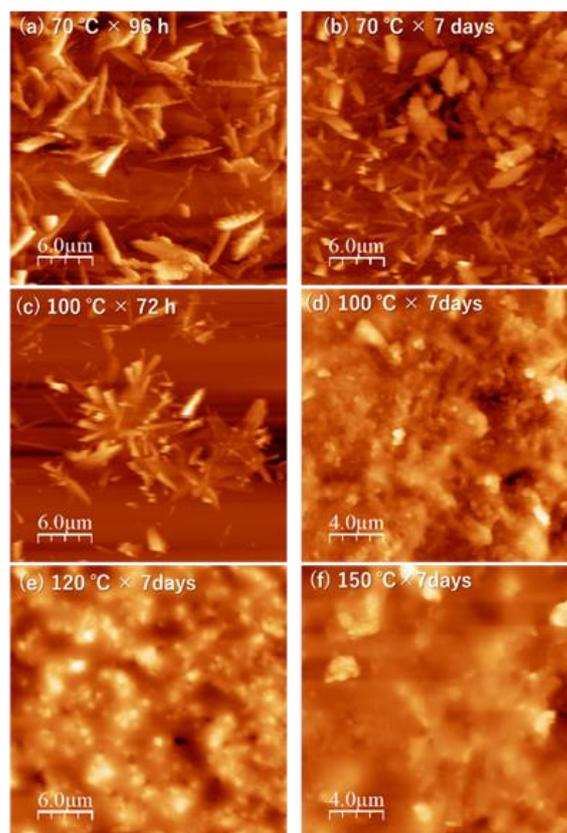


Fig. 2 AFM topography images of EPDM surface after heat-treatment.

が確認されたが、7 日の加熱 [図 2(d)] では、繊維状構造が確認できなかった。また、さらに焼成温度を上げた場合 [図 2(e)、(f)] においても、ともに繊維状構造が確認されなかった。以上の結果から、EPDM では、安全耐熱温度 (130 °C) 以下であっても、ミクロな表面構造は変化することが明らかである。

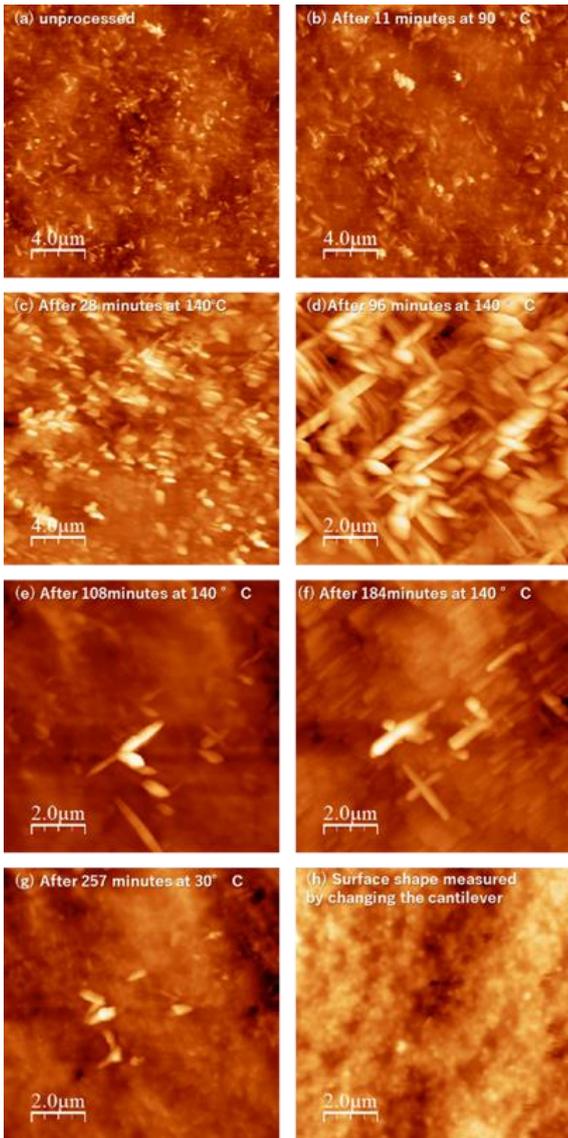


Fig. 3 (a)-(f) Real time AFM images of EPDM surface during heat-treatment. (g) AFM images of EPDM surfaces after heat-treatment. (h) was observed with different tip from that used for (a)-(g).

3. 2 繊維状構造のリアルタイム変化

加熱に伴う EPDM 表面のリアルタイム観察結果を示す。図 3 は、各加条件による EPDM の表面形状を示す。ただし、図 3(h) のみ、同一視野ではないが、カンチレバーを変えて同じ試料を観察した結果を示している。90℃での加熱[図 3(b)]では、未処理[図 3(a)]における繊維状構造が保持されているが、140 °Cでの加熱を行った際には、図 3(c) , (d)にて、各繊維構造が全体的に拡大してイメージされている。このような画像コントラストは、探針劣化による典型的なアーティファクトだと考えられる。一方、さらに同じ温度で加熱を続けると、108 分以降の画像[図 3(e) , (f)]で繊維状構造自体が消滅していることが確認できる。この効果は、探針劣化に伴うアーティファクトでは説明できないため、表面構造自体の変化を反映していることが明らかである。この構造は、加熱温度を室温に戻した際[図 3(g)]においても同様に確認された。

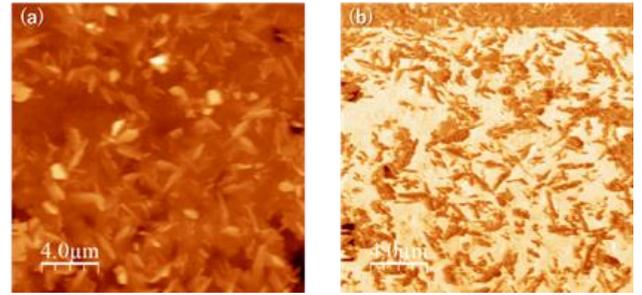


Fig. 4 AFM topography image, (a) , and phase image, (b) , of EPDM surface before heat-treatment. (a) and (b) were observed simultaneously at the same area.

3. 3 繊維状構造の力学特性

図 4 に EPDM(未処理)表面に見られる繊維状構造の形状像, (a) , および同一の視野で観察した位相像, (b) , を示す。図 4(a)の繊維状構造が図 4(b)では暗くなっていることが確認できる。本結果は、繊維状構造は他の表面と比べて固いことを示している。ただし、今回測定した位相像は、同一画像内の力学特性の分布を定性的にしか表していない。したがって、今後は、フォースマッピングモードを用い、繊維状構造の消失に伴うミクロな硬さ定量的な変化を測定し、それが、マクロなゴムの力学特性とどのように関連するのかを明らかにすることが課題として挙げられる。

4 まとめと今後の展望

本研究では、AFM を用いて EPDM 表面を観察した上で、その構造やミクロな物性が、加熱によりどのように変化するかを観察した。株式会社大同ゴム様から提供していただいた EPDM の観察結果から、未処理の表面に見られる繊維状構造が加熱によって消失していることが明らかになった。その結果をもとに加熱に伴う試料表面変化の測定を行ったところ、繊維状構造が時間経過とともに変形している瞬間を確認できた。今後は、今回の形状変化に伴うミクロな力学特性の変化をフォースマッピングモード測定により定量的に明らかにすることが第一の課題として挙げられる。また、AFM 以外の装置[走査電子顕微鏡 (SEM) , X 線解析 (XRD) , X 線光電子分光法 (XPS)]も併用して、ゴム表面の原子組成も含めた詳細な構造を明らかにすることも重要な課題として検討している。

文献

- (1)G. Binnig, C.F. Quate, Phys.Rev. Lett, VOLUME 56, NUMBER 9, 930, 1986.
- (2) 小松公栄 著, ゴムのおはなし, 第 1 版, (日本規格協会, 2001).