

卒業論文要旨

原子間力顕微鏡を用いた SBR の熱劣化解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1210128 新居 宙

1 緒言

19 世紀半ばから第二次世界大戦までの 100 年にわたり、ゴムの原料は「天然ゴム」が主体であった。しかし、戦後、ゴム需要の急激な増加や、高分子化学および石油化学の飛躍的進歩に伴い、汎用合成ゴム、特殊合成ゴム、ゴムラテックス等の合成ゴムが次々に誕生・発展を遂げ、現在では、それらが原料ゴムの主流を占めている。そして世界で毎年 1500 万トンの膨大な量の原料ゴムが消費されている。特に、この 20 年間の産業発展は著しいものがあり、ゴム材料やゴム製品にも大きな影響を与えている。ゴム製品では、用途の範囲がさらに広がっており、自動車、車両、空港、宇宙、工業用品、建築・土木、海洋、スポーツ・レジャー、医療、粘着剤・接着剤などあらゆる分野で使用されている。

これらの産業における急速な技術革新に伴い、原料ゴムやゴム製品に対する要求が一段と厳しく、より高度になっている。例えば、ゴムの機械的強度、耐熱性、耐油性、耐寒性、耐久性、耐薬品性などの性質の高性能化が求められている⁽¹⁾。これらゴムの高性能化には、「様々な配合で合成したゴムの特性を評価しながら、高性能ゴムの合成法を確立する」といった探索的な研究開発が必要となるが、そのような研究開発の重要な指針を得るためには、ゴム劣化に伴う構造変化や機械的特性の変化をミクロな観点から明らかにする必要がある。

材料の微視的な構造を観察するための代表的な手法に、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM)⁽²⁾ が挙げられる。AFM は、試料局所領域の構造情報だけでなく、力学的応答も得られるという点で大きな特長を持つ。そこで本研究では、AFM を用いて SBR の熱劣化現象をミクロな視点から理解することを目的とした。AFM により、試料加熱に伴うゴム試料表面の局所的な構造変化と力学特性の変化を同時に観察し、両者の相関から材料や製品開発に有用な熱耐性ゴムの設計指針を得ることを最終目標に設定した。

2 実験方法

実験試料には、超音波カッターで厚さ 0.2 mm に切り出した SBR (大同ゴム株式会社提供) を用いた。切り出した試料は、観察前に蒸留水で 5 分間の超音波洗浄を行った。

AFM 観察には、OXFORD INSTRUMENT 社製の Cypher VRS を用いた。測定モードはダイナミックモード⁽³⁾ であり、カンチレバー振動振幅の変調量を検出信号に用いる振幅変調 AFM (Amplitude modulation; AM-AFM) を採用した。

SBR の熱劣化追跡では、表面同一視野の領域に対して、加熱に伴う構造の変化を Topography 像として、また力学特性の変化を位相像として同時に観察した。

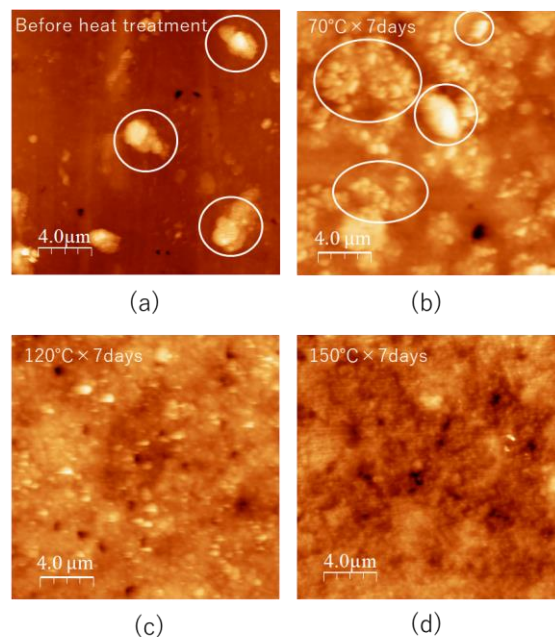


Fig.1 AM-AFM topography images (20 μm $\times$ 20 μm) of SBR surfaces without heat-treatment, (a), and after heat-treatment, (b)-(d). All images are plane filtered.

3 実験結果と考察

3.1 加熱処理条件に依存した SBR の表面構造

はじめに、加熱処理条件に依存した SBR 表面形状の違いを明確にするために、加熱処理を施していない SBR と各条件で加熱処理を施した SBR の表面 (共に蒸留水による超音波洗浄も行っていない) を AFM で観察し、得られた結果の比較を行った。Fig.1 に、加熱処理前、および温度・時間を系統的に変えて加熱した SBR 試料の AFM 像 (topography) を示す。加熱処理を施していない SBR [Fig.1 (a)] では、滑らかな表面上にサイズが数 μm 程度の粒子 (図中に白丸で囲んだ領域) が多数確認された。この粒子状の構造は、70°C $\times$ 7 日の加熱処理を施した SBR [Fig.1 (b)] おいても確認された。一方、120°C $\times$ 7 日の加熱処理を施した表面 [Fig.1 (c)] では、粒子状の構造が大幅に減少し、数 nm 程度の細かな斑点状構造が表面一様に確認された。この斑点形状の構造は、150°C $\times$ 7 日の加熱処理後の表面 [Fig.1 (d)] でも同様に確認された。以上、SBR 表面の構造は 120°C 以上の加熱処理に伴い大きく変化することが明らかとなった。このような結果は、SBR の耐熱限界温度が約 120°C であることとコンシステントである。

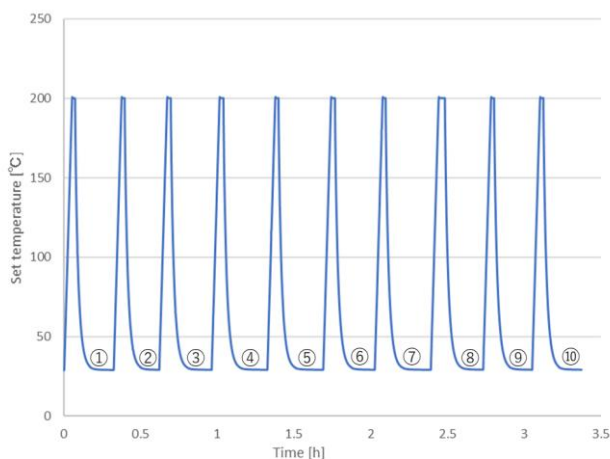


Fig.2 Time-trace during AFM observations. ①-⑩ indicate times at which AFM observations were performed.

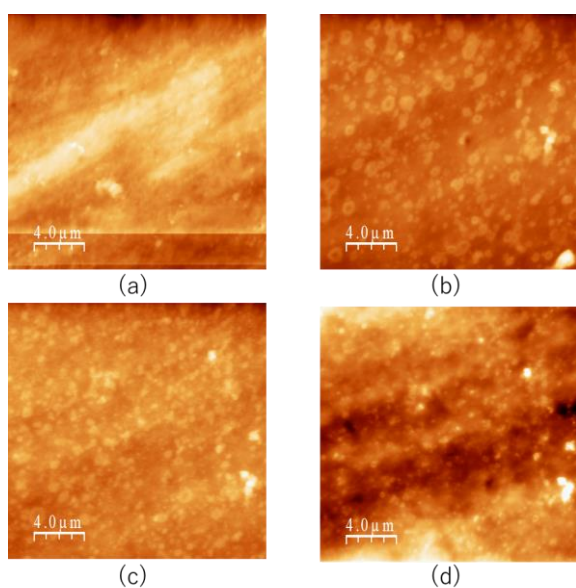


Fig.3 AM-AFM topography images (20 $\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) of SBR surface before, (a), and after, (b)-(d), heat-treatment at 200 $^{\circ}\text{C}$. All images are plane filtered.

3.2 加熱前後の表面同視野領域を室温環境で観察

続いて、加熱に伴う SBR 表面構造の劣化過程を明らかにすることを目的に、同一の SBR 表面(蒸留水による超音波洗浄を行っている)の同一視野領域で、加熱に伴う構造変化の追跡を行った。具体的には、Fig. 2に示すように、設定温度 200 $^{\circ}\text{C}$ で、約 1 分間加熱した SBR 試料を冷ましたのち AFM で観察を行うという工程を計 10 回行った。その結果を Fig. 3 にまとめる。加熱前の SBR 試料表面[Fig. 3 (a)]では、比較的滑らかな表面が形成されているが、蒸留水を用いた超音波洗浄により明るい輝点の数が、Fig. 1 (a) と比べて減少していることが確認できる。この結果から、Fig. 1 (a) で加熱前の SBR 試料上で観察された輝点は、ゴム試料に固有な構造ではなく、表面に付着した不純物であると考えられる。この試料を 1 分間加熱処理した結果、Fig. 3(b)に示すように、表面に多数のリング状構造や斑点構造が現れた、さらに、1 分追加加熱(計 2 分の加熱)を行った表面[Fig. 3 (c)]では、リング状構造や斑点構造のサイズが小さくなっていることが確認された。計 5 分加熱した表面[Fig. 3 (d)]では、斑点形状がさらに小さな

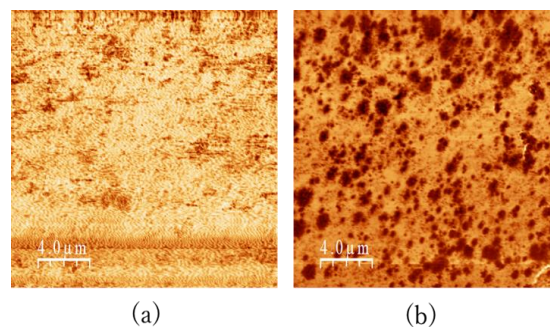


Fig.4 AFM phase images (20 $\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) of SBR surface simultaneously obtained with Fig. 3(a) and (b).

粒上に変化したが、その後の形状像に顕著な変化は確認されなかった。以上の結果より、SBR を 200 $^{\circ}\text{C}$ で加熱した場合、初期段階(加熱後 4 分間)で表面の微視的構造が変化することが明らかになった。

SBR の加熱に伴う表面の力学特性変化を調べるために、加熱初期段階の AFM topography 像[Fig. 3(a), (b)]と同時に取得した AFM 位相像を Fig. 4(a), (b)に示す。本研究で観察した位相像では、コントラストが明るいほうが試料表面が柔らかいことを表している。Fig. 4 から、1 分間の加熱により、表面上にコントラストが暗い斑点形状が出現していることが確認できる。この結果から、加熱に伴って、形状変化と共に、表面の部分的な硬化が発生していると考えられる。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表していないため、加熱前後での力学特性変化は比較できない。したがって、今後の課題として、加熱に伴う力学特性の変化をフォースマッピング測定によって定量的に評価することが挙げられる。

4 まとめと展望

本研究では、AFM を用いて SBR の加熱に伴う表面構造や力学特性の変化を追跡した。その結果、第一に加熱における表面構造変化を同一視野で追跡する方法を確立した。また、本測定手法によって、SBR の表面形状と力学特性は設定温度 200 $^{\circ}\text{C}$ の場合、僅か数分で劇的に変化することを明らかにした。一方で、本研究で観察した位相像は、あくまで、同一画像内での力学特性の分布を定性的に検出することしかできない(異なる画像間で力学特性を比較することができない)。この問題に関しては今後、フォースマッピングでの測定により解決可能だと考えている。

また、本研究では、表面形状や力学特性の変化は追跡できたが、ゴム劣化現象の解明には、観察された各構造の詳細を明らかにする必要がある。この課題は今後、AFM 以外にも電子顕微鏡、X 線光電子分光、X 線回折法等の装置も併用して、表面の組成を多角的に評価することで解決できると期待できる。

参考文献

- (1)小松公栄 著, ゴムのおはなし, 第 1 版, (日本規格協会, 2001)。
- (2)G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber Phys. Rev. Lett. 56 (1986) 930.
- (3)Garcia, R. Perez, R, Surf. Sci. Rep. 47, 197-301 (2002)。