

卒業論文要旨

熱劣化に伴う SBR 構造変化の解析

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1230181 横内 若菜

1. 緒言

ゴムはタイヤやベルト、運動用品など、幅広い分野で用いられている材料である。優れた性質を持つゴムであっても、繰り返して使用することや、太陽光、熱などによって硬化や軟化といった劣化現象が生じる。これら劣化現象のメカニズムを解明することで、耐久性の高いゴム設計の指針を定めることが可能となるが、ゴムには配合剤が含まれているため、従来のマクロな物性評価を主体とした研究では十分な情報を得ることが困難であった。したがって劣化メカニズムの解明には、劣化に伴う構造変化や力学的特性変化をミクロな視点から解明する必要がある。そのような研究として、これまで、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope : AFM)を用いた、スチレンブタジエンゴム(SBR)⁽¹⁾の熱誘起構造変化のその場観察がなされてきた⁽²⁾。しかし、包括的な熱劣化メカニズムの理解には、局所構造変化の情報だけでなく、ゴムの組成や力学的特性に関する知見も必要になる。そこで本研究では、熱劣化によって生じる SBR の組成変化に関する知見を得ることを目的とした。具体的に、AFM 観察と併せて、表面の局所的構造と化学組成を同時に検出可能な走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)、試料表面に存在する元素の種類、存在量、化学結合状態を検出可能な X 線電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)を用いて、熱によるゴム表面の変化を多角的に解析した。

2. 実験方法

対象試料には、SBR(大同ゴム株式会社提供)を用いた。超音波カッターで厚さ 0.5mm 程度に切り出し、蒸留水、エタノールで超音波洗浄を行った。

AFM 観察では、OXFORD INSTRUMENT 社製の Cypher VRS を用いた。SEM 観察は、新日立社製の FE-SEM、XPS 観察では、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの装置(アルバック・ファイ株式会社)を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 AFM を用いた SBR 表面の観察結果

SBR の加熱に伴う表面構造の変化を、AFM を用いて観察した。図 1(a), (b)にそれぞれ、加熱処理前の SBR の AFM 形状像と位相像、(c), (d)にそれぞれ、200°C で 1 分間の加熱処理を行った SBR の AFM 形状像、位相像を示す。加熱処理前の AFM 形状像[図 1(a)]では、滑らかな表面が広がっているが、加熱処理後の AFM 形状像[図 1(c)]では、表面に複数の輝点構造が形成されることが確認できる。一方、加熱処理後の AFM 位相像[図 1(b), (d)]からは、加熱処理に伴い、形状像を反映した明暗が形成されたことが確認できた。この結果は、加熱に伴い表面の力学的特性が変化していることを示している。今回得られた画像がゴム表面の硬さのみを反映したものであると仮定すると、加熱に伴い生じた輝点は硬化、つまり SBR 表面が加熱によって硬化したと考えられる。しかし、

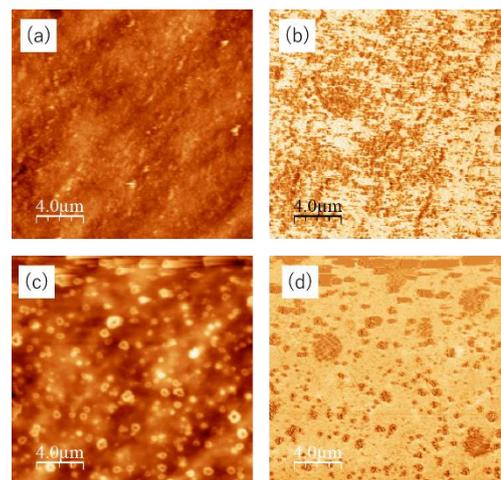


Fig.1 AFM images of SBR surfaces. (a) topography image without heat-treatment. (b) phase image without heat-treatment. (c) topography image after heat-treatment. (d) phase image after heat-treatment.

位相モードで得られる物理量は、同一画像内での相対変化のみである。したがって、加熱前後に伴う表面の硬度変化を検証するには、フォースマッピング測定による機械特性の定量評価が重要であり、今後の課題として挙げられる。

3.2 SEM を用いた SBR 観察

AFM 観察により確認された、加熱に伴う表面構造・力学特性の変化の起源を明らかにするために、SEM を用いて SBR 表面の元素分析を行った。加熱処理後の SBR のエネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy : EDX)の結果を図 2 に示す。表示元素は、炭素、窒素、硫黄、酸素、亜鉛の 5 種である。炭素、窒素、硫黄に関して[図 2(b)-(d)]は、表面全体にわたり均一に分布しており、形状像との相関が確認されなかった。これら 3 つの元素は、試料表面全体に分布している可能性、または EDX の測定条件が最適化されていないため、高感度に検出できなかった可能性がある。今後、再現性の確認を兼ねて、観測条件(特に測定時間)を最適化したうえで、EDX 観察を行う必要がある。一方、酸素、亜鉛に関して[図 2(e), (f)]は、信号が SEM 形状像で確認できる輝点構造部で密に分布していることが確認できる。SBR は作成時に、加硫促進剤として酸化亜鉛を用いている。そのため、この結果は、SBR 表面の輝点構造が、酸化亜鉛から構成されていることを示している。

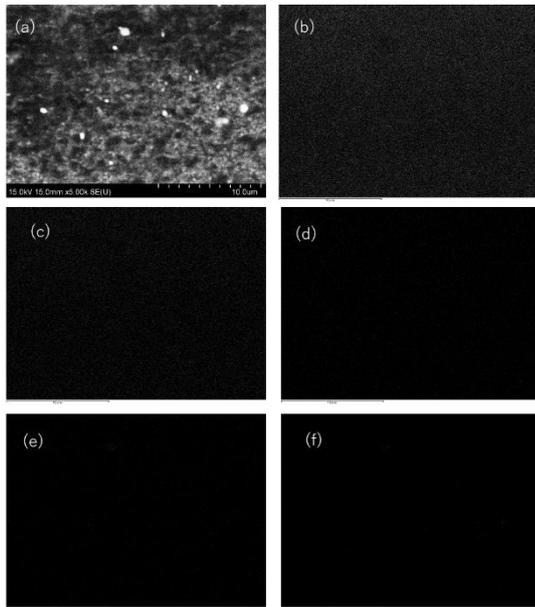


Fig.2 SEM/EDX images of SBR surface after heat-treatment. (a)SEM image. (b)-(f) EDX images. (b) carbon. (c) nitrogen (d) sulfur., (e) oxygen. (f) zinc.

3.3 XPS を用いた SBR 観察

SBR の表面全体の化学組成の変化を明らかにするため、XPS 解析を行った。観察する試料には、加熱処理前の SBR、200°C で 1 時間加熱処理を行った SBR を用いた。

3.3.1 窒素の測定結果に関する考察

加熱前後の SBR 表面の N1s におけるナローズペクトルを図 3 に示す。本 XPS の測定では、EDX 解析で検出された N1s に関して、ピークは現れなかった。SBR に窒素と同程度配合されている硫黄に関してはピークが得られたことから、本結果は、硫黄と窒素の検出感度の違いによるものだと推察される。今後、SBR に配合されているすべての元素を高感度に測定するには、XPS の積算回数を最適化する必要がある。

3.3.2 EPDM との比較に基づいた SBR 熱耐性の考察

加熱前後の SBR 表面の S2p, Zn2p におけるナローズペクトルを図 4(a)-(d) に示す。SBR では加熱に伴うこれらの元素の消滅は確認されなかった。一方、SBR と同じ合成ゴムであるエチレンプロピレンゴム(EPDM)のナローズペクトルを図 5(a)-(d) に示す。EPDM の場合、加熱に伴い、S2p と Zn2p のピークが消滅し、それが繊維状構造の消滅と対応することが確認されている⁽³⁾。しかし、SBR では繊維状構造が確認されていないことから、2つのゴムで検出された S2p, Zn2p のピ

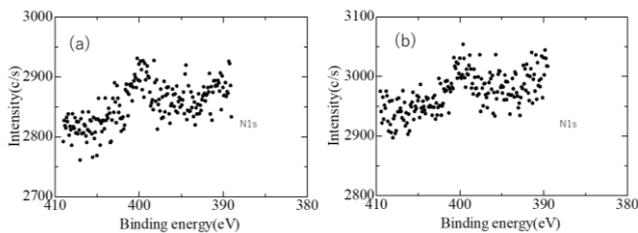


Fig.3 XPS spectra in the N1s region of SBR. (a) without heat-treatment. (b) after heat-treatment.

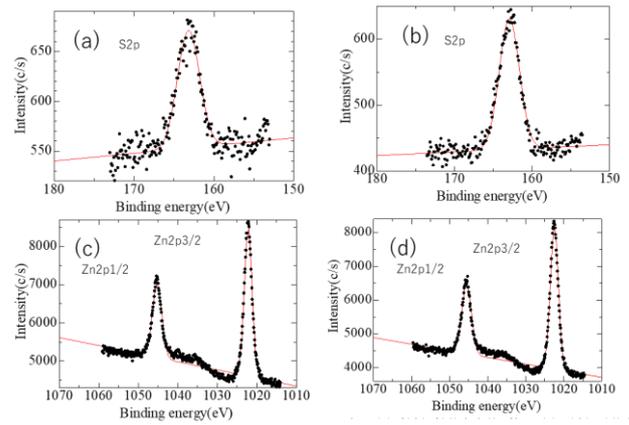


Fig.4 XPS spectra of SBR. (a) S2p region without heat-treatment. (b) S2p region after heat-treatment. (c) Zn2p region without heat-treatment. (d) Zn2p region after heat-treatment.

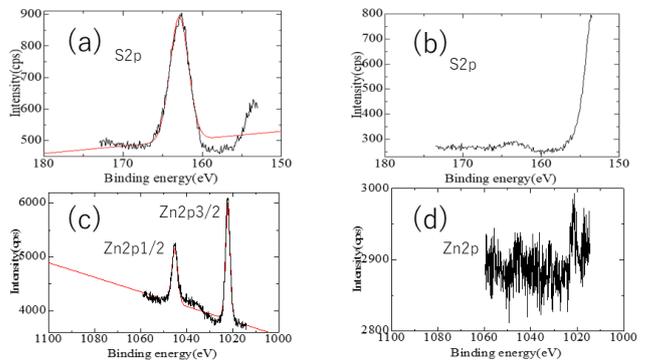


Fig.5 XPS spectra of EPDM. (a) S2p region without heat-treatment. (b) S2p region after heat-treatment. (c) Zn2p region without heat-treatment. (d) Zn2p region after heat-treatment.

ークは、SBR の場合は架橋剤と加硫促進剤、EPDM の場合は架橋剤、加硫促進剤、および繊維状構造に由来すると考えられる。また、SBR、EPDM の XPS スペクトルの結果は、合成ゴムに弾性を与える架橋構造が、SBR では、200°C の環境においても保持され、一方 EPDM では消滅することを示唆している。つまり、SBR における架橋構造の耐熱性は EPDM より優れていると結論できる。

4. まとめと展望

本研究では、加熱による SBR の構造変化を、AFM、SEM、XPS を用いて追跡した。その結果、AFM 像から SBR 表面の微視的構造、力学的特性が変化することを確認した。今後、フォースマッピング測定によって、試料表面の力学特性を定量的に検出することが課題として挙げられる。一方、EDX、XPS では、SBR 表面の化学組成に関して加熱に伴う顕著な変化は確認されなかった。これらについては、EDX、XPS 双方で、最適な観察条件のもと、再現性を確認することが課題として挙げられる。

参考文献

- (1)小松公栄, ゴムのおはなし, 第一版(日本規格協会, 2001)
- (2) 新居宙, “原子間力顕微鏡を用いた SBR の熱劣化解析”卒業論文, 高知工科大学(2020)
- (3)谷澤卓朗, “EPDM 熱劣化に伴う構造変化の解析”卒業論文, 高知工科大学(2022)