

2022（令和4）年度 修士学位論文

EPDM 熱劣化に伴う構造変化の解析

Surface structural change in thermal degradation of EPDM

2023年3月3日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻
知能機械工学コース

1255016 谷澤 卓朗

稲見 栄一 准教授

目次

第1章 序論.....	1
1.1 緒言	1
1.2 本論文の構成.....	1
第2章 AFM、SEM、XPS、及びゴムの概要	2
2.1 走査プローブ顕微鏡	2
2.2 原子間力顕微鏡(AFM)	2
2.2.1 原子間力	2
2.2.2 原子間力の検出(光てこ法).....	4
2.2.3 AFM の動作モード	4
2.2.4 ダイナミックモード	5
2.2.5 振幅変調方式 AFM(AM-AFM)	6
2.2.6 AFM の各種モード	7
2.3 走査型電子顕微鏡(SEM).....	10
2.4 X線光電子分光法(XPS)	10
2.5 ゴムの概要.....	11
2.5.1 原料ゴムの種類.....	11
2.5.2 エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)	12
2.5.3 配合剤	13
2.5.4 ゴムの劣化について	14
2.6 加熱に伴う EPDM 表面構造の変化	16
第3章 実験方法	18
3.1 対象試料.....	18
3.2 SEM を用いた EPDM 表面の観察.....	18
3.3 XPS を用いた EPDM の測定	19
3.4 AFM を用いた EPDM 表面の観察	20

第4章 実験結果と考察.....	21
4.1 各種測定装置を用いた繊維状構造の観察	21
4.1.1 SEMを用いたEPDM表面の観察.....	21
4.1.2 加熱前後におけるEPDM表面の組成変化.....	21
4.1.3 加熱前後におけるEPDM内部の組成変化.....	22
4.1.4 繊維状構造の消滅プロセスに関する考察	23
4.1.5 EPDMとSBRに含まれる硫黄と亜鉛に対する考察.....	24
4.2 繊維状構造が存在しない表面における加熱変化の観察	25
4.2.1 AFMを用いたEPDM表面の形状および力学特性変化の観察.....	25
4.2.2 円状構造に対するSEM測定.....	27
4.2.3 円状構造の化学組成に関する考察.....	29
第5章 まとめと今後の展望	30
謝辞.....	31

第1章 序論

1.1 緒言

ゴムはタイヤ、ホース、コンベアベルトなどの工業製品や、スポーツ用品、医療機器などの幅広い用途で利用されており、使用される環境も大気中や薬品中、高温環境など様々である。そのため、これらの各種環境下においてゴムはオゾン、薬品、熱などによって劣化を受けて物性が低下する[1.1]。これらの劣化を低減させて、ゴムの耐久性を向上させるには、劣化現象のメカニズム解明が重要となる。しかしながら、私たちが目にするタイヤなどのゴム製品には、原料ゴムの他に耐久性を向上させるために、硫黄やカーボンブラックなどの配合剤が含まれている[1.2]。そのため、劣化プロセスは複雑で、従来の劣化に伴うマクロな物性変化計測に留まった研究だけでは、そのメカニズムの解明は困難である。一方、近年、分析技術や評価技術が進歩により、ミクロサイズでの劣化解析が可能となり、ゴムに関する研究においても原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)といった装置が用いられるようになった。特に、代表的な合成ゴムであるエチレンプロピレンゴム(EPDM)を対象とした先行研究では、AFM 観察により表面に繊維状構造の存在が確認され、それが加熱により消失する事が明らかにされた[1.3]。しかし、繊維状構造を構成する元素、消失プロセスなどは未だ明らかになっていない。そこで、本研究では上記繊維状構造の消滅を含めた熱誘起構造変化を微視的観点から解明することを目的とする。本論文には、上記目的の実現にあたって、AFM、SEM、およびX線光電子分光(XPS)を活用して、EPDMの加熱に伴う構造及び組成の変化を微視/巨視双方の観点から多角的に解析した結果をまとめる。

1.2 本論文の構成

本論文の構成は次の通りである。続く第2章ではAFM、SEM、XPS技術の概要をまとめるとともに、ゴムの概要について述べる。第3章では対象試料、使用装置及び実験方法について述べる。第4章では実験結果と考察について述べる。第5章ではまとめと今後の展望について述べる。

参考文献

- [1.1]太智重光,各種ゴムの劣化機構,日本ゴム協会誌,第91巻,第12号(2018)
- [1.2]奈良功夫,トコトンやさしいゴムの本,第1版,(日刊工業新聞社,2011)
- [1.3]谷澤卓朗,原子間力顕微鏡を用いたEPDMの熱劣化解析,卒業論文,高知工科大学(2020)

第2章 AFM、SEM、XPS、及びゴムの概要

本章では、本研究で用いた AFM、SEM、XPS の概要と動作原理、及びゴムの概要について述べる。

2.1 走査プローブ顕微鏡

走査プローブ顕微鏡(SPM)とは、図 2.1 のように先端が鋭く尖った探針(プローブ)で試料表面をなぞるように走査し、表面の微小領域における形状や様々な物性を測定する顕微鏡である。SPM は探針を試料表面に近接させた際、探針が検出する物理量によって走査型トンネル顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM) の2つに大別される。STM は探針-試料間に流れるトンネル電流を検出するのに対し、AFM は探針-試料間に働く相互作用力(原子間力)を検出することによって試料表面の形状や物性を測定する。

2.2 原子間力顕微鏡(AFM)

典型的な AFM の基本構造を図 2.2 に示す[2.1]。通常の AFM では、梁の一端に探針が取り付けられたカンチレバーを使用し、探針と試料の間に働く原子間力によるカンチレバーのたわみや振動の変化を、カンチレバーに照射したレーザーにより検出する。カンチレバー背面に照射されたレーザーの反射光は、ミラーを介してフォトディテクターへ入射する。フォトディテクターは2分割または4分割されており、カンチレバーのたわみによる反射光の角度変化を、各ディテクターにおける入射光強度の相対値として検出する。これは光てこ法[2.2]と呼ばれる。このようにカンチレバーのたわみや振動の変化を検出しつつ、一方で、カンチレバー・試料はピエゾ素子等を用いて三次元的に精密走査することで、表面の凹凸や物性に関する情報を nm~ μm の分解能で取得できる。

2.2.1 原子間力

本節では AFM 観察で重要な原子間力について説明する。探針を試料表面に近づけること

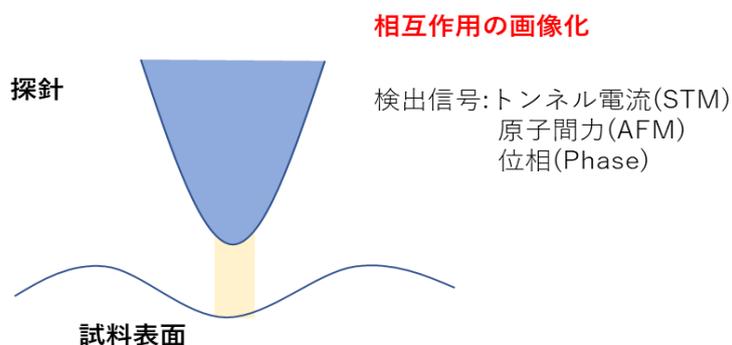


図 2.1 SPM の概要

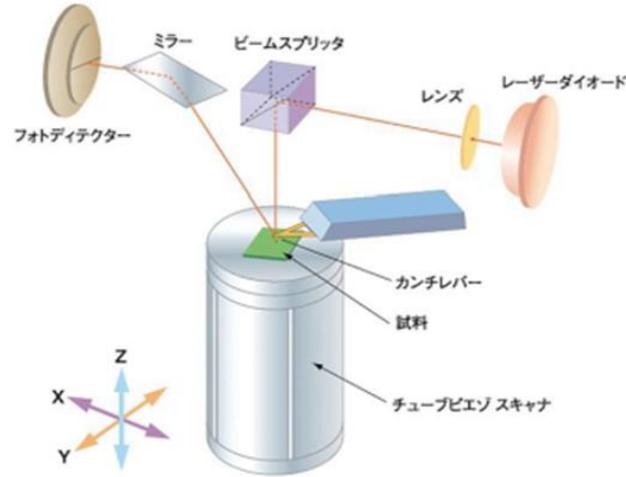


図 2.2 原子間力顕微鏡(AFM)の基本構成[2.1]

により探針-試料間に生じる原子間力は、2 物体間の相互作用モデルにより説明できる。まず、2つの無極性原子間の相互作用について考える。このときの2原子間に働くポテンシャルはレナードジョーンズポテンシャル[2.3]より以下の式で表される。

$$U(z) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

ただし、 ϵ は結合手がもつ結合エネルギー、 z は原子間距離、 σ は $U(z) = 0$ となる2原子間の距離である。式(2.1)において、12乗の項が斥力ポテンシャル、6乗の項が引力ポテンシャルを表している。このポテンシャルを z で一階微分すると以下のように力が導出される。

$$F(z) = \frac{\partial U(z)}{\partial z} = 4\epsilon \left[12 \left(\frac{\sigma^{12}}{z^{13}} \right) - 6 \left(\frac{\sigma^6}{z^7} \right) \right] \quad (2.2)$$

次に、1つの原子と試料表面との間に働く相互作用を考える。このときのポテンシャルは式(2.2)を表面全体で積分すると求められる。ただし、表面の原子間密度を ρ_0 、原子と表面間の距離を d 、面直方向を z 、探針直下の表面を原点とした動径半径を x とすると、ポテンシャルは次式で表される。

$$U(d) = 4\pi\epsilon\sigma^3\rho_0 \left[\frac{1}{45} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^9 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^3 \right] \quad (2.3)$$

力は式(2.3)を距離に関して微分すると求められ

$$F(d) = 4\pi\epsilon\sigma^2\rho_0 \left\{ \frac{1}{5} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^4 \right\} \quad (2.4)$$

と表される。次に探針と試料表面との間に働く相互作用を考える。探針先端の曲率半径を R_0 として、探針先端の形状を放物線 $[z = -(1/2R_0)x^2 - d]$ で近似したとき、ポテンシャルは

$$U(d) = \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\rho_0R_0 \left\{ \frac{1}{210} \left(\frac{\sigma}{d} \right)^7 - \frac{1}{6} \left(\frac{\sigma}{d} \right) \right\} \quad (2.5)$$

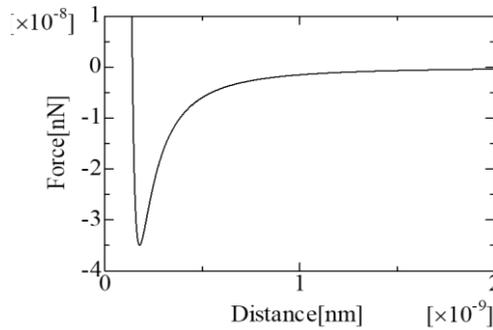


図 2.3 探針-試料間距離と原子間力の関係

となる。力は式(2.5)を距離に関して微分すると

$$F(d) = \frac{2}{3}\pi^2\epsilon\sigma^4\rho_0^2R_0\left\{\frac{1}{30}\left(\frac{\sigma}{d}\right)^8 - \left(\frac{\sigma}{d}\right)^2\right\} \quad (2.6)$$

となる。典型値として $R_0 = 10 \text{ nm}$, $\epsilon = 0.371 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$, $\sigma = 0.25 \text{ nm}$ を式(2.6)に代入した際の探針-試料間距離と力の関係は図 2.3 のように表される。図 2.3 から、距離が近づくにつれファンデルワールス力による引力が大きくなり、ある点を超えるとパウリの排他率による斥力が支配的になることが確認できる。

2.2.2 原子間力の検出(光てこ法)

微小な原子間力の検出には、2.2 節で述べたようにカンチレバーを用いる。ばね定数 k のカンチレバーに対し垂直方向に力 F をかけると、変位 $\Delta z = F/k$ のたわみが生じる。例えば、ばね定数 2 N/m のカンチレバーに対して 2 nN の力をかけた場合、変位は 1 nm と非常に微小であり、直接観測することは困難である。このような微小なたわみに対して光てこ法を用いることで感度よく検出できる。光てこ法の概要図を図 2.4 に示す。カンチレバーの長さを l 、カンチレバーからフォトディテクターまでの距離を d とおくと、カンチレバーのたわみ Δz に対し、レーザースポット変位 Δa は、

$$\Delta a = \frac{2d}{l}\Delta z \quad (2.6)$$

と表すことができる。例えば、典型的な値として、(2.6)式に $l = 100 \text{ }\mu\text{m}$ 、距離 $d = 10 \text{ mm}$ を代入すると、レーザースポットの変位は、カンチレバーの変位に対し 200 倍となり、カンチレバーの微小なたわみがレーザースポット変位として増幅されることが確認できる。

2.2.3 AFM の動作モード

AFM の動作モードはカンチレバーの励振の有無により、ダイナミックモードとコンタクトモードに分類される。コンタクトモードではカンチレバーに対する励振は行わず、探針-試料間に働く原子間力によるカンチレバーのたわみが一定になるようフィードバック制御を行う。しかし大気中では、試料表面が汚染され原子間力以外に凝着力が働き、横に引きずり

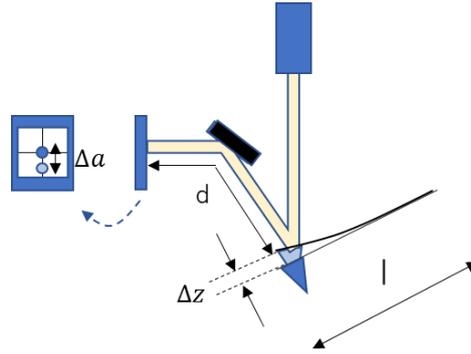


図 2.4 光てこ法によるカンチレバーのたわみ検知の概要図

線のようなノイズが入った画像が得られる場合がある。また、動きやすい試料、柔らかい試料の測定には不向きである。一方、ダイナミックモードでは外力によりカンチレバーを共振周波数付近で振動させているため、探針が試料を引っかくことが少なく、動きやすい試料や吸着性のある試料に向いている。さらにダイナミックモードはカンチレバーの励振特性変化の検出方法の違いにより、振幅変調方式(AM-AFM)と周波数変調方式(FM-AFM)に分けられる。以下では本研究で用いたダイナミックモードと AM-AFM の原理、動作を説明する。

2.2.4 ダイナミックモード

ダイナミックモードでは、カンチレバーを piezo 素子やレーザーを用いて振動させながら測定を行うのでカンチレバーの振動特性が重要となる。カンチレバーは有効質量 m ばね定数 k の調和振動子モデルに近似できる。ここでカンチレバーを振動させる外力 F_{ext} と探針-試料間の相互作用力 F_{int} がカンチレバーに働いている場合、カンチレバーのつりあいの位置からの変位 z に対して運動方程式

$$mz'' + \gamma z' + kz = F_{\text{ext}} + F_{\text{int}} \quad (2.7)$$

が成り立つ。ただし、 γ はカンチレバーの変位速度に比例する減衰定数を表し、相互作用力は $F_{\text{int}} > 0$ を斥力とする。相互作用力がないとき ($F_{\text{int}} = 0$)、カンチレバーに角周波数 ω 、振幅 A の外力 $F_{\text{ext}} = A_{\text{ext}} \cos \omega t$ を加えると、定常解 $z(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$ の振幅 A 位相 φ は以下のように求まる。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 - \gamma^2\omega^2}} \quad (2.8)$$

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\gamma\omega}{m\omega^2 - k} \right) \quad (2.9)$$

A, φ の外力の角周波数依存性を図 2.5 の(1)に示す。 $\gamma \ll \sqrt{2km}$ が成り立つとき

$$f_0 \equiv \frac{\omega_0}{2\pi} \equiv \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (2.10)$$

で与えられる $f_0(\omega_0)$ を (自由振動時の) 共振 (角) 周波数と呼び、この周波数で振幅 A は最

大値を取る。また、振幅が最大値の $1/\sqrt{2}$ 倍となる角周波数 $\omega_{\pm}(\omega_{+} > \omega_{-})$ を用いて、カンチレバーの共振ピークの鋭さを表す Q 値は

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\omega_{+} - \omega_{-}} = \frac{m\omega_0}{\gamma} \quad (2.11)$$

と定義される。共振周波数 f_0 および、Q 値で特性付けられる振動特性のことを Q カurveと呼ぶ。次に、力勾配 $k_{\text{int}} = -(\partial F_{\text{int}}/\partial z)$ を用い、微小な相互作用力 $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ が働いていると考える。 $k_{\text{int}} > 0$ の場合、試料近接時($z < 0$) に対し $F_{\text{int}} > 0$ のため斥力領域に対応し、一方、 $k_{\text{int}} < 0$ 場合は引力領域に対応する。式(2.10) の k を $k + k_{\text{int}}$ に置き換えることで、力が働いているときの共振周波数

$$f'_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{\text{int}}}{m}} \quad (2.12)$$

が得られ、Q カurveは引力領域では図 2.5 の(2)、斥力領域では図 2.5 の(3)のように変化する。ダイナミックモードでは、この Q カurveの変化に伴う励振特性の変化を検出することで、探針-試料間相互作用力が働いていることを検知する。

2.2.5 振幅変調方式 AFM(AM-AFM)

AM-AFM は探針-試料間相互作用力による Q カurveの変化を振幅の変化から検出する。微小な探針-試料間相互作用力 $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ が働いているとき式(2.8)は

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2}} \sim \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \left[1 + k_{\text{int}} \frac{m\omega^2 - k}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \right] \quad (2.13)$$

となるため、振幅変化 ΔA は、

$$\Delta A = k_{\text{int}} \frac{A_{\text{ext}}(m\omega^2 - k)}{[(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.14)$$

と表され、相互作用力 k_{int} に比例することがわかる。ただし、近似として k_{int} の 1 次項のみ

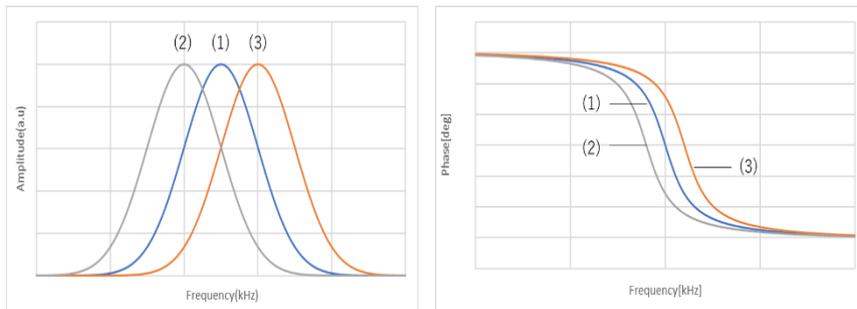


図 2.5 カンチレバーの共振周波数付近の振動特性

を扱った。実際の動作では、一定の周波数で振動しているカンチレバーの振幅減少を試料への近接とみなし、減少した振幅が一定となるように高さフィードバック動作が行われる。

2.2.6 AFM の各種モード

AFM は形状像の取得と同時に、試料表面の硬さや粘弾性といった物性を反映した画像を取得できるモードが各種存在する。以下に本実験で使用した位相モード、フォースカーブ測定について説明する。

位相モード

位相モードでは、カンチレバーの振動の加振信号に対する検出信号の位相差を検出し、画像化する。式(2.9)の γ が試料表面の力学的性質（硬さ、粘弾性など）によって変化し、 φ もそれに伴って変化することで位相差が生じる[図 2.6]。この信号から、試料表面の力学的性質を反映した画像が得られる。ただし、これは絶対値ではなく同一画面内での相対的変化量を表しているため、異なる位置での画像と比較することは難しい。また、凹凸が急激に変化する場所でも位相差は変化するので、取得した際の位相像には試料表面の力学的性質だけでなく形状由来の情報が含まれているということも注意する必要がある。

フォースカーブ測定

フォースカーブ測定は試料のある点で探針-試料間の距離を変えながらカンチレバーのたわみを検出することで試料表面の形状や粘弾性を測定する（図 2.7）。横軸に試料表面に対する法線方向のカンチレバーの移動距離 z 、縦軸にカンチレバーの反り d をとったものがフォースカーブであり、図 2.8 に軟らかい試料と硬い試料でのフォースカーブをそれぞれ実線と点線で示す。これを接触力学モデルにあてはめるために、試料変形量 D と荷重 F の関係に変換する必要がある。 F 、 D はそれぞれ斥力、押し込む方向を正としている。荷重 F に関しては、カンチレバーのバネ定数 k を用いて

$$F = kd \tag{2.15}$$

で表される。一方、試料変形量 D は、カンチレバーと試料が接触した時点でのカンチレバ

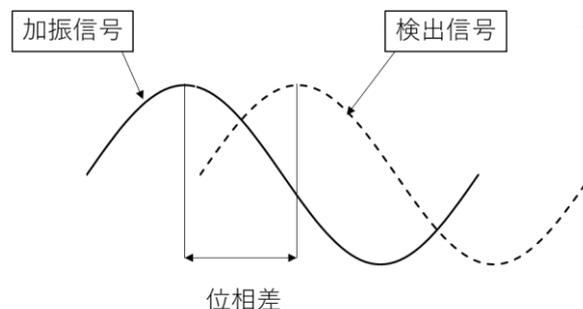


図 2.6 加振信号に対する検出信号の位相差

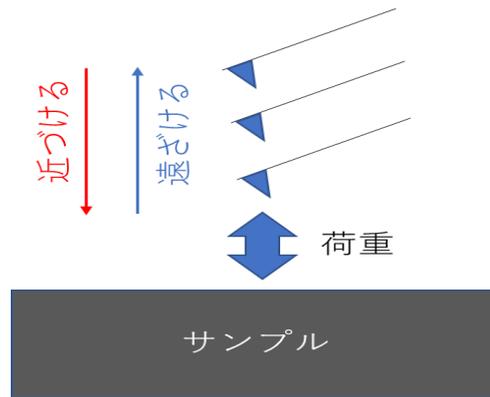


図 2.7 フォースカーブ測定イメージ

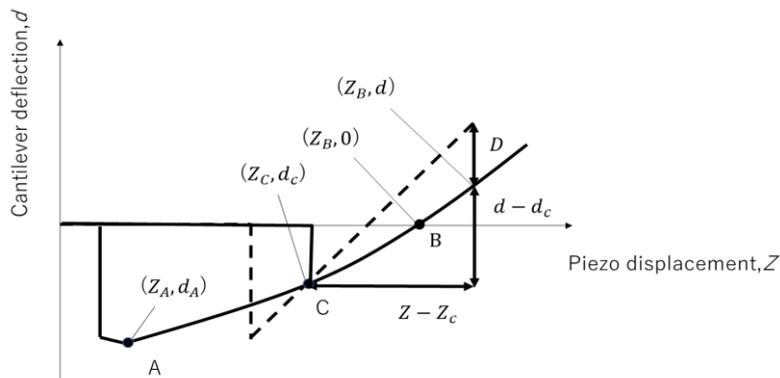


図 2.8 ピエゾ素子変位とカンチレバーの反りの

位置 Z_c と反り d_c とを用いて

$$D = (Z - Z_c) - (d - d_c) \quad (2.16)$$

で表される。式(2.15)と式(2.16)から得られた荷重 F と変形量 D の関係を図 2.9 に示す。探針-試料間の距離が近づくと、原子間力により即座にカンチレバーが試料に引き込まれる。硬い試料ではその後、荷重を加えても試料が変形しない。一方で、軟らかい試料では荷重の増加に従い、試料の変形が生じる。大気中のゴム試料の場合、探針と試料の間に働く凝着力の影響が大きくなる。そのため、一般に、フォースカーブ測定では、その効果を取り入れた JKR 接触力学モデル[2.4]が、 D と F の関係式として適用される。探針を半径 R の剛体球、試料を単位面積当たりの凝着エネルギー w を持つ換算弾性率 K の弾性体平面と仮定した場合の JKR の関係式は、接触半径 a を用いて以下の式で表される。

$$F = \frac{K}{R} a^3 - 3\pi w R - \sqrt{6\pi w R F + (3\pi w R)^2} \quad (2.17)$$

$$D = \frac{a^2}{3R} + \frac{2F}{3aK} \quad (2.18)$$

次に、換算弾性率 K は、試料、カンチレバーのヤング率をそれぞれ E_1 , E_2 、ポアソン比を

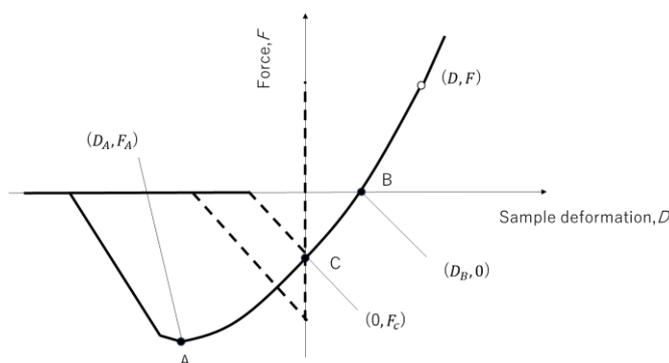


図 2.9 試料変形量と荷重の関係

それぞれ ν_1, ν_2 とすると以下の式で表される。

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (2.19)$$

式(2.17)と式(2.18)は複雑で F と D の陽関数として表すことができないので、単純にカーブフィッティングを行えない。そこで 2 点法[2.5]を用いる。この特別な 2 点は、図 2.9 において凝着による引力が最大になる点 A と、凝着による引力と弾性応答による斥力が釣りあう点 B である。この場合、点 A での荷重 F_A は

$$F_A = -\frac{3}{2} \pi w R \quad (2.20)$$

で表される。この際の変形量を D_A として、点 B の試料変形量を D_B とすると、JKR の関係式から換算弾性率 K が以下のように得られる。

$$K = \left(\frac{1 + 16^{1/3}}{3} \right)^{3/2} \frac{F_A}{R^{1/2} (D_B - D_A)^{3/2}} \quad (2.21)$$

試料に対してカンチレバーが十分に硬い場合、 $E_1 \ll E_2$ とみなせるので式(2.19)は

$$E_1 = \frac{3}{4} (1 - \nu_1^2)^2 K \quad (2.22)$$

と表すことができ、試料のポアソン比 ν_1 を仮定することで試料のヤング率 E_1 を求めることができる。

フォースマッピング

フォースカーブ測定を試料上の 2 次元平面で多点観測を行うことで試料表面の凹凸を画像化することができ、これはフォースマッピングと呼ばれている。非常に有用な測定法であるが、測定に時間がかかるという問題がある。例えば、スキャナの z 動作速度を 1Hz で測定する場合、1 本のフォースカーブ測定に 1 秒かかり、 256×256 点のマッピングを行うと約 18 時間を要する。この問題を解決するために開発されたのが高速フォースマッピングである。これは最大数 kHz での動作が可能であり、 256×256 点のマッピングも数分で完了する。それだけでなく、弾性率等を 2 次元平面にマッピングすることで、試料の力学的物性

分布が高分解能でかつ定量的に得られる。

2.3 走査型電子顕微鏡(SEM)

走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)は nm~ μm サイズでの表面形状を電子線の照射により可視化する顕微鏡である。SEM の基本構造は図 2.10 に示すように、電子を放出する電子銃、放出された電子を集束させる電子レンズと対物レンズ、集束された電子線を試料表面の観察領域に対して走査するための偏向器、試料から発生した二次電子を検出する検出器から成る。試料に電子線を照射すると、電子線からエネルギーを受け取った試料内原子の内殻電子が励起されて内殻電子に空孔が生じる。このとき原子外部に放出される電子を二次電子と呼び、凹凸構造によって放出量が変わるため、これを検出することによって試料表面の形状が観察される。また、内殻に空孔を持つ状態はエネルギー的に不安定であるため、外殻の電子が内殻の空孔に遷移する。このとき内殻と外殻のエネルギー差は特性 X 線やオーグエ電子の放出によって消費される。特性 X 線は元素により固有のエネルギーを持つので、これを測定することにより試料表面に含有される元素を定性・定量的に解析できる。このように電子線の照射によって元素分析を行う手法や装置はエネルギー分散型 X 線分光(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy:EDX,EDS)と呼ばれ、元素分析まで行える SEM は分析型走査電子顕微鏡(SEM-EDX または SEM-EDS)と呼ばれる。

2.4 X 線光電子分光法(XPS)

X 線光電子分光法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)は、X 線照射により試料表面から放出される光電子の運動エネルギーを測定することで、試料表面(数 nm 程度の深さ)を構成する元素の種類・存在量・化学結合状態を分析する手法である。電子の束縛エネルギー E_b は照射 X 線のエネルギー $h\nu$ と光電子の運動エネルギー E_k から以下のように求められる。

$$E_b = h\nu - E_k \quad (2.23)$$

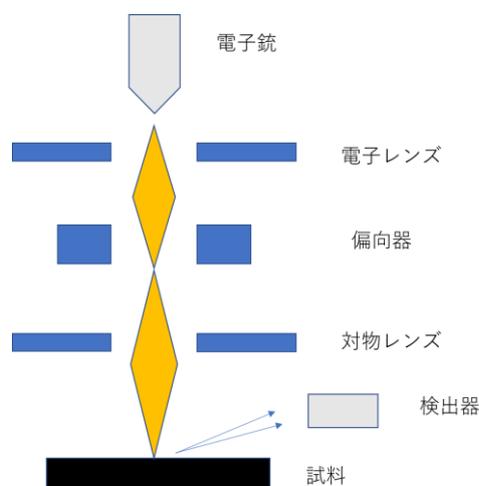


図 2.10 SEM の概要図

ここで、 $h\nu$ は既知であるので、 E_k を測定することにより E_b を求めることが出来る。 E_b は元素および電子状態に固有な値であるため、この値から試料表面を構成する元素の同定および化学結合状態の分析が行える。式(2.23)は金属などの導電体試料に対しては成り立つが、ゴムなどの絶縁体試料では光電子の放出により試料表面に正電荷が溜まるため成り立たない。この現象は帯電効果と呼ばれ、試料表面から放出される光電子の運動エネルギー $h\nu$ が減少するため、束縛エネルギー E_b が増加して測定される。従って、正確な束縛エネルギーを得るには、帯電効果による見かけ上の増加分の補正や、帯電効果を抑えるために低エネルギーの電子ビームの照射などを行う必要がある。

2.5 ゴムの概要

ゴムとは、小さい力で変形しやすく、加えた力の方向に大きく伸縮し、力を取り除くと元の形状に戻る性質（ゴム弾性）を有した高分子あるいはその材料である。ゴムの弾性変形は天然ゴムや合成ゴムと呼ばれる原料ゴム内に存在する高分子鎖という細長いひも状の集合体が絡み合っていることに由来している。ゴムを構成する高分子鎖 1 本の長さは $1\mu\text{m}$ 程度で、それらが互いに絡み合い、球状のコイル（ランダムコイル）を形成している。しかし、原料ゴムだけでは絡み合っている高分子鎖は外力により簡単に解け、力を除いた後も元の形には戻らない。そこで、高分子鎖どうしを結び付けるために加硫と呼ばれる硫黄を加えて加熱処理を施す工程を行う。すると、力を加えても高分子鎖どうしの結びつきが保持される。力が加わっていない場合のゴムの高分子鎖は不規則に配列しておりエントロピーが高い状態である。しかし、外部から力が加えられ変形すると、高分子鎖が規則性を持ちエントロピーが低下する。エントロピーが高い状態はエネルギーが低く安定した状態であるため、規則的に配列された高分子鎖は元の不規則な配列に戻ろうとする。これが「エントロピー弾性」と呼ばれるゴムの弾性変形メカニズムである。しかし、これは理想的な変形メカニズムであり、実在のゴムでは「架橋構造はマクロ的不均一に形成されている」、「完全な弾性体ではなく粘性を持ち合わせている」、「配合剤によりミクロ不均一構造が形成されている」といった理由により、より複雑な変形メカニズムが生じる。

2.5.1 原料ゴムの種類

原料ゴムは原料と製造方法の違いにより天然ゴムと合成ゴムに大別される。天然ゴム(NR)は、代表的なへべア樹など、数種のゴムの木が分泌する樹液（ラテックス液）を乾燥固化させたものである。耐摩耗性、弾性に優れた性能を発揮し、タイヤなどを含め様々な用途で使用されている。ただし、性能や品質が合成ゴムと比べて不安定であるという問題がある。合成ゴムは石油から精製されるナフサが原料であり、化学構造の異なる様々な特性を有したゴムが存在する。JIS 規格による合成ゴムの定義は、「1 種類又は 2 種類以上の単量体を重合して得られる原料ゴム」となっており、主要な規格だけでも数十種類、市場に出ている合成ゴムとしては 100 種類近く存在し、耐摩耗性・耐熱性・耐オゾン性・耐薬品性などの

各種耐性を持った合成ゴムが開発されている。また、合成ゴムは化学構造の違いによりジエン系と非ジエン系に大別される（図 2.11 参照）。

(1) ジエン系

ジエン系ゴムはポリマー主鎖に二重結合をもち、化学的には反応性に富み、硫黄で容易に加硫できる特徴がある。しかしながら化学的な安定性を欠くために、耐候性・耐オゾン性・耐熱老化性はよくない。

(2) 非ジエン系

非ジエン系ゴムはポリマー主鎖に二重結合をもたない、あるいはもっていても極めてわずかであり、耐候性、耐オゾン性、耐熱老化性が優れている。

2.5.2 エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM)

EPDM はエチレンプロピレンゴムという名称で呼ばれることが多いが、この名称の場合、エチレンとプロピレンの 2 元共重合体である EPM を指すことになる。その EPM に対して硫黄加硫を可能にするために第 3 成分としてジエン（図 2.12 の D 部分）を導入し不飽和結合したものが EPDM である。第 3 成分であるジエンの主なものとして、シクロペンタンジエン(DCP)、1-4 ヘキサレンジエン(HD)、エチリデンノルボルネン(ENB)の 3 種類が有る。重合工程に於いてシクロペンタジエンは分離しやすいことから重合条件の設定が難しく、1,4-ヘキサジエンは反応性が低いため生産性が劣る。これらの理由より、現在、市販されている殆どの EPDM のジエン部分ではエチリデンノルボルネンが最も用いられている。EPDM は合成ゴムの中でも耐候性、耐老性や耐オゾン性、耐熱性に比較的優れた性質を示すタイプで、他にも耐寒性や耐水性も兼ね備え、電気特性も高い。耐薬品性についてはかなり優れており、高濃度の無機酸やアルカリの溶剤、極性液体に強い。またゴム材料としては、粘着性や接着性があまりない。欠点としては、耐油性や残留塩素に劣り、引き裂き強さや耐摩耗性が他の合成ゴムに比べて弱い。図 2.13 に EPDM の物性を示す。用途としては、ホース・防振ゴム・高圧用ケーブル等がある。また、EPDM の加硫方法は硫黄加硫と過酸化物加硫が存在し、この二つの違いにより耐熱性が大きく変化する。硫黄加硫での最高使用温度は 70°C程度であるのに対し、過酸化物加硫では 150°C程度となる。

区分	名称
ジエン系	ブタジエンゴム：BR(Polybutadiene Rubber)
	スチレン・ブタジエンゴム：SBR(Styrene-Butadiene Rubber)
	ニトリルゴム：NBR(Acrylonitrile-Butadiene Rubber)
	クロロプレングム：CR(Chloroprene Rubber)
	イソプレングム・IR(Isoprene Rubber)
非ジエン系	エチレンプロピレンゴム：EPD,EPDM(Ethylene Propylene Rubber)
	ブチルゴム：IIR(Isobutylene-Isoprene Rubber)
	シリコーンゴム：Q(Silicon Rubber)
	ふっ素ゴム：FKM(Fluorine Rubber)

図 2.11 代表的な合成ゴム

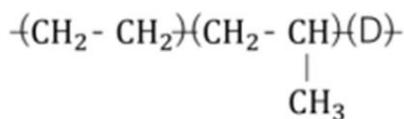


図 2.12 EPDM の化学構造

		EPDM
主な特徴		耐老化性、低オゾン性、電気的性質がよい
用途		ホース ベルト
機械特性	可能なJIS硬さ範囲	30~90
	引張強さ (kg/cm ²)	50~200
	伸び (%)	100~800
	反発弾性	○
	引き裂き強さ	△
	圧縮永久歪み	○
	耐摩耗性	○
物理的性質	耐屈曲亀裂性	○
	耐熱性(最高使用温度)	150
	耐寒性(ぜい化温度)	-40~-60
	耐老化性	◎
	耐オゾン性	◎
	耐光性	◎
	耐炎性	×
ガス透過性	15	
耐放射線性	○	

図 2.13 EPDM の物性

2.5.3 配合剤

配合剤とはゴム材料を製造する際に、加硫の促進や加工性の向上、強度や弾性率といった物性向上などを目的に使用される材料のことである。優れたゴム製品を作るためには、配合剤の種類や量を適切に選定する必要がある。以下では配合剤として主に使用される架橋剤・補強材について述べる。

架橋剤

架橋剤とは架橋を起こすための配合剤であり、従来から硫黄または硫黄化合物が主に使用されていた。しかし、近年では硫黄以外のパーオキサイドや金属酸化物などを用いた架橋方法が開発されており、耐熱性や耐酸化性を高めることができるといったメリットがある。また、硫黄を用いた架橋を行う際に硫黄が多すぎると、架橋工程後に硫黄成分がゴム表面に抽出される場合がある。これはブルームと呼ばれ、架橋剤の量や架橋時間が適正でない場合に起こる現象であるが、一般的にはゴム本来の物性を低下させるような影響は無いとされている。

補強材

補強材はゴムの引張強度や弾性といった物性の向上を目的として使用される配合剤である。主な補強材としてカーボンブラック・シリカ・炭酸カルシウム・クレーなどが存在する。以下では、研究対象試料に含まれているカーボンブラックについて述べる。カ

カーボンブラックは炭素を原料とした黒色の微粒子であり、車のタイヤから工業用ゴム材料といった幅広いゴム製品の充填剤として使用されてきた。カーボンブラックを配合することで得られるメリットとして、強度上昇・耐久性や耐摩耗性の向上・導電性の向上、などがあげられる。カーボンブラック配合によるゴムの物性向上のメカニズムであるが、カーボンブラックの表面にバウンドラバーと呼ばれる高分子の吸着層が形成されることが原因であると考えられている。バウンドラバーは厚さ 2nm のガラス状態の分子鎖層（以後 GH 層と呼ぶ）と、その外側を 3~8nm の分子鎖層（以後 SH 層と呼ぶ）の 2 層によって形成されている（図 2.14） [2.6]。実際のゴム材料内に存在するカーボンブラックは粒子一つ一つが散らばって分布するのではなく、10~20 個程度の粒子が SH 層を連結部として、非球状の集合体として形成されている。SH 層内の分子鎖は架橋されていないため、ゴムの大変形時に引き伸ばされ伸び切り状態となる。この伸び切った分子鎖が SH 相内に多数生じることで、SH 層は元の無配向分子鎖集団から伸び切り分子鎖集団へと変化し、はるかに高密度、高弾性、高強度体に変化し、ゴムに加わる応力を支える役割を果たす。

2.5.4 ゴムの劣化について

ゴムは熱、光、オゾンなどによって劣化し、弾性や引張強度などの物性が低下する。その中でも本研究の観察対象である熱によって起こる劣化について以下に述べる。

アウトガス

アウトガスとは、ゴム材料にストレスを与えた際に発生するガスのことである。ストレスの種類はいくつかあるが一番代表的なのは「熱」である。例えば、合成ゴムでは 60 ~ 80°C の温度雰囲気において、ゴム中の添加剤やポリマーなどが揮発することによって生み出される [2.7]。

熱酸化劣化

熱酸化劣化とは熱によって酸化反応が促進される劣化反応である。ゴムに対し熱が作用するとゴム自体が熱を吸収し分子運動が激しくなる。その運動は、作用している熱の

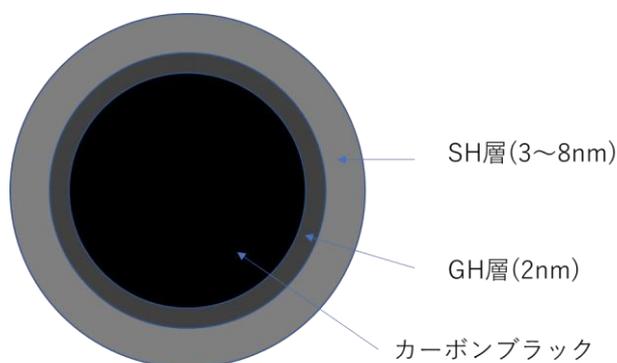


図 2.14 バウンドラバーの構造

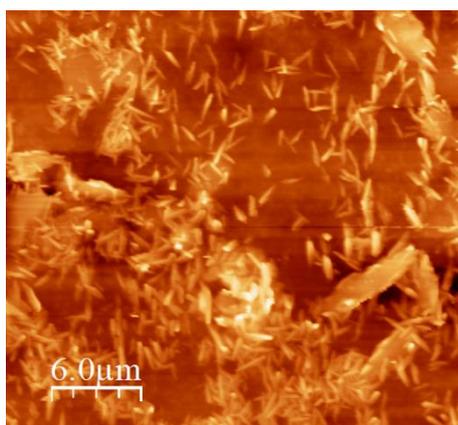


図 2.15 EPDM の形状像

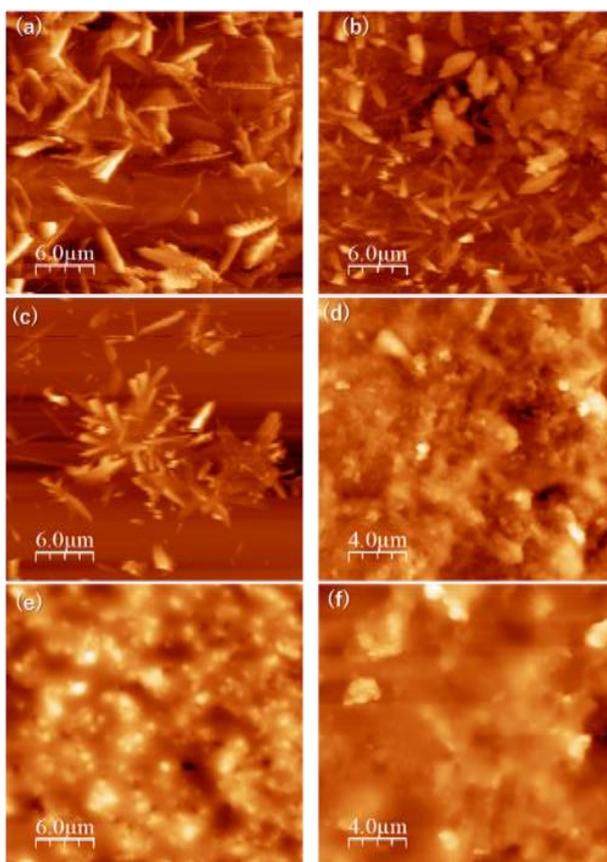


図 2.16 EPDM の形状像[(a)70 °C×96 h、(b)70 °C×7 日、(c)100 °C×72 h、(d)100 °C×7 日、(e)120 °C×7 日、(f)150 °C×7 日]

温度と時間経過と共に変化する。初期にはミクロブラウン運動が生じ、さらに熱が加わるとマクロブラウン運動へと変化していく。ミクロブラウン運動時には、合成ゴムは良好な弾性を保持しているが、マクロブラウン運動時へ移行すると共に、分子全体での振動現象などに発展し劣化発生の起点となる。マクロブラウン運動時に酸素などが供給さ

れると、急激な温度上昇を伴う水素引抜き反応と酸化反応が生じ、分子間運動はますます激しくなり、最終的にはポリマーの化学結合が分子運動に耐え切れなくなり、分子鎖切断などを生じることとなる。これが、一般的にゴムが軟らかくなるような軟化劣化現象として確認される。又、酸化反応によって架橋反応が生じ、ゴム本体の硬化からクラック発生、さらに崩壊へとつながるケースもある[2.7]。

2.6 加熱に伴う EPDM 表面構造の変化

EPDM の熱劣化現象に関して、これまで原子間力顕微鏡を用いた微視的構造解析の研究が行われた[2.8]。図 2.15 に先行研究で得られた EPDM 表面の AFM 像を示す。EPDM 表面には典型的な構造として図で確認されるような繊維状構造が存在する。この試料を各条件で加熱した結果を図 2.16 に示す。図 2.16 の(a),(b)から、70 °Cでの焼成では焼成時間に

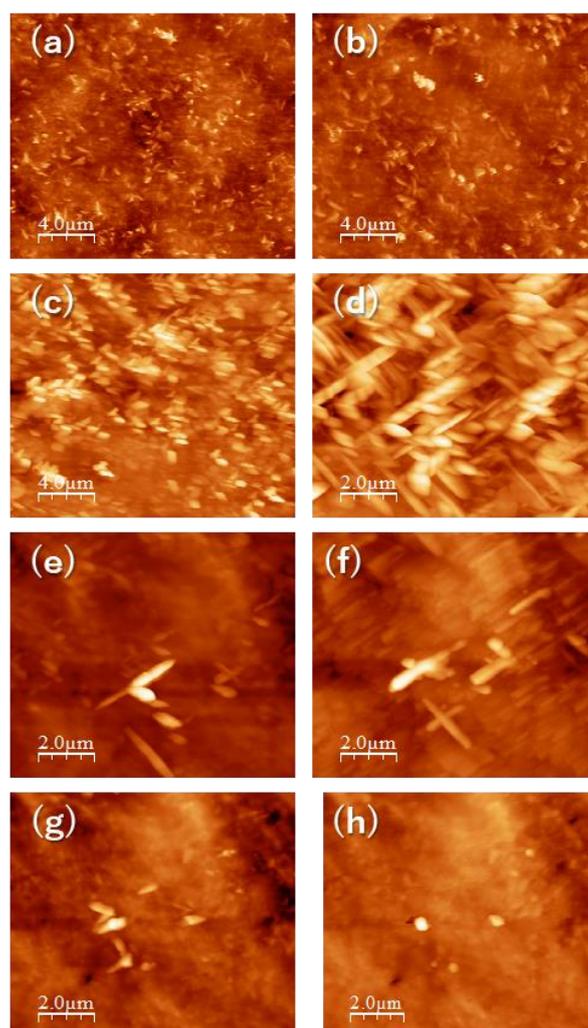


図 2.17 EPDM の表面形状[(a)未処理、(b)90 °Cで 11 分後、(c)140 °Cで 28 分後、(d)140 °Cで 96 分後、(e)140 °Cで 108 分後、(f)140 °Cで 184 分後、(g)30 °Cで 257 分後、(h)30°Cで 265 分後]

依らず、未処理の表面と同様の繊維状構造が観察された。一方、焼成温度が 100 °C の場合、72 h の加熱[図 2.16(c)]では、一部に未処理の EPDM 面と同様の繊維状構造が確認されたが、7 日の加熱[図 2.16(d)]では、繊維状構造は確認されなかった。また、さらに焼成温度を上げた場合[図 2.16(e),(f)]においても、ともに繊維状構造は確認されなかった。したがって、EPDM 表面に存在する繊維状構造は 100 °C×72 h、100 °C×7 日、120 °C×7 日、150 °C×7 日の加熱条件において消失すると考えられる。さらに、図 2.17 は、加熱に伴う表面構造変化を同一領域で AFM 観察した結果を示している。図から、繊維状構造は加熱時間の経過とともに変形し、最終的には消失していることが確認できる。以上の結果から、EPDM 表面には典型的な構造として繊維状構造が存在しており、それらは加熱により消失することが明らかになった。

参考文献

- [2.1] 秦 信宏 著,走査型プローブ顕微鏡入門,第 1 版(株式会社オーム社, 2013)
- [2.2] G. Meyer and N. M. Amer, Appl. Phys. Lett. 53, 1045 (1988).
- [2.3] C. Kittel,キッテル固体物理学入門,第 8 版,(丸善, 2005)
- [2.4] K.L. Johnson, K. Kendall, A. DRoberts, Proc. R. Sac. Lond, 324, 301(1971)
- [2.5] Sun. Y. Akhremitchev, B. Walker, G. C.Langmuir, 20, 5837 (2004)
- [2.6] 深堀美英,ゴムのカーボンブラック補強解明の新展開 (下) ,日本ゴム協会誌,第 83 巻,第 6 号(2010)
- [2.7] 中村勉, 大武義人, 合成ゴム材の劣化について, 空気調和・衛生工学, 第 79 巻, 第 11 号.
- [2.8] 谷澤卓朗,原子間力顕微鏡を用いた EPDM の熱劣化解析,卒業論文,高知工科大学(2020)

第3章 実験方法

本章では、本研究で用いた試料、装置、及び実験手法について述べる。

3.1 対象試料

本研究では、株式会社大同ゴム様から提供していただいた EPDM を対象試料とした。提供していただいた EPDM は株式会社大同ゴム様により引張試験、老化試験が行われている。その試験結果を図 3.1 に示す。図より、温度が高い条件ほど引張強さ、伸び変化率ともに低下し、硬くなっていることが確認できる。EPDM は AFM、SEM、XPS の各種装置にて測定する際に、超音波カッターを用いて 2~4mm サイズの正方形、厚さ 0.2~0.4mm に加工した(図 3.2)。さらに加工後は、蒸留水、メタノールを用いて超音波洗浄を 5 分間行った。

3.2 SEM を用いた EPDM 表面の観察

EPDM の SEM 観察には、株式会社日立ハイテクノロジーズ製の走査型電子顕微鏡 (SU8020) を使用した。図 3.3 に試料ホルダに EPDM を取り付けた一例を示す。EPDM と試料ホルダはカーボンテープで固定した。

試験項目	EPDM	試験条件
引張試験	引張強さ (MPa)	20.4
	伸び (%)	430
	硬さ (Hs)	79
老化試験	引張強さ変化率 (%)	+8.8
	伸び変化率 (%)	-1.2
	硬さ変化	±0
	引張強さ変化率 (%)	-6.4
	伸び変化率 (%)	-27.9
	硬さ変化	+1
	引張強さ変化率 (%)	+3.4
	伸び変化率 (%)	-10.5
	硬さ変化	±0
	引張強さ変化率 (%)	-12.7
	伸び変化率 (%)	-39.5
	硬さ変化	+1
	引張強さ変化率 (%)	-3.9
	伸び変化率 (%)	-44.2
	硬さ変化	+3
引張強さ変化率 (%)	-39.2	
伸び変化率 (%)	-82.6	
硬さ変化	+8	

図 3.1 EPDM の物性表

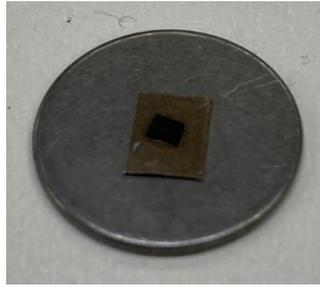


図 3.2 EPDM の加工サイズ

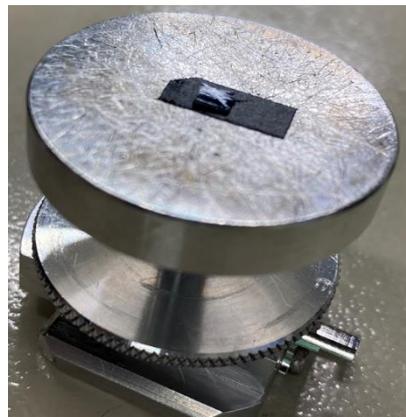


図 3.3 試料ホルダに EPDM を取り付けただ一例

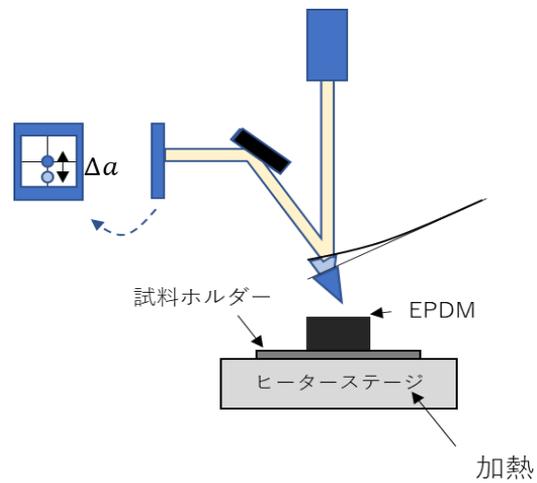


図 3.4 cypher VRS の装置構

3.3 XPS を用いた EPDM の測定

EPDM の XPS 測定は九州シンクロトロン光研究センター様と共同で行った。XPS 装置 (アルバック・ファイ株式会社) のエネルギー範囲は 40eV~1500eV、光子数は 10^8 ~

Model	AC160TSA-R3	AC240TSA-R3
LoT#	872216	973615
Lever		
Material	silicon	Silicon
Coating	Cr/Au(5/65)	Cr/Au(5/65)
Tip		
Material	Silicon	Silicon
Coating	none	None
Radius	7nm	7nm
Lever f(kHz)	300(200-400)	70(50-90)
K(N/m)	26(8.4-57)	2(0.6-3.5)

図 3.5 使用カンチレバーのパラメータ

10^9 (photons/sec)、ビームサイズは $1.5\text{mm} \times 0.6\text{mm}$ である。

3.4 AFM を用いた EPDM 表面の観察

EPDM の AFM 観察には、Oxford Instrument 社の Cypher VRS を使用した。本装置には、試料ステージに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。しかし、図 3.4 のように EPDM を試料ホルダーに取り付け、ヒーターステージに乗せて温度を制御するため、EPDM 表面の温度と設定温度が同じにはならない事に注意しなければならない。試料と試料ホルダは銅テープで固定した。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(FFM)を採用した。カンチレバーは Oxford instruments 社のカンチレバー[図 3.5]を使用し、探針を取り付ける際のカンチレバーホルダーは Cypher 901.78 GAS CANTILEVER HOLDERASSEMBLY を使用した。

第4章 実験結果と考察

本章では、AFM、SEM、XPS 測定により得られた結果を示すとともに、その考察を述べる。

4.1 各種測定装置を用いた繊維状構造の観察

4.1.1 SEM を用いた EPDM 表面の観察

AFM で観察された EPDM 表面上の繊維状構造を SEM で同定を行った。測定の際、加速電圧は 15kV、エミッション電流は 10 μ A に設定した。図 4.1 に(a)SEM 観察された形状像を示す。(b)には、SEM 像との比較のために、AFM にて観察された繊維状構造の形状像を示す。図から、SEM 像においても、AFM 形状像と同様の繊維状構造が確認できる。より詳細に構造の比較を行うために形状像に対して高さ解析を行い、繊維状の構造一本あたりの幅を求めた。図 4.1(c)、(d) には、それぞれ(a)、(b)中に示したラインに沿って、繊維状構造の短手方向に沿った信号プロファイルを解析した結果を示している。双方のプロファイルで、共に繊維状構造に対応したピークが確認できる。ピークの半値幅を繊維状構造の幅と定義し、複数個所にて同様の解析を行い、平均値を求めた。その結果、(a)では 0.34 μ m、(b)では 0.33 μ m となった。平均値が近い値であることから、SEM で観察された繊維状構造は AFM で観察されたものと同じの構造であると結論できる。さらに、繊維状構造を構成する元素を同定するため、図 4.1(a)と同一の領域で、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)を行った。図 4.2 に(a)形状像、(b)硫黄、(c)亜鉛の分布画像を示す。図より形状像で観察された繊維状構造付近で硫黄と亜鉛に由来する信号が密に分布していることが確認できる。この結果をさらに定量的に示すため、図 4.2(a)に示す繊維状構造の領域(領域 I)と繊維状構造がない領域(領域 II)にて、原子組成率比(atom%)を解析した結果を図 4.2(d)にまとめる。表より、領域 I における S と Zn の組成量(S : 1.21%, Zn : 1.28%)は領域 II(S : 0.34%, Zn : 0.25%)の 3 倍ほど高いことが確認できる。以上の結果は、繊維状構造が硫黄と亜鉛から構成されていることを示している。

4.1.2 加熱前後における EPDM 表面の組成変化

上述の通り、AFM および SEM 観察から、EPDM 表面には硫黄と亜鉛から成る繊維状構造が形成されており、この繊維状構造は加熱により表面局所領域から消失することが明らかとなった。このような結果は、繊維状構造が加熱に伴い①表面上を拡散、もしくは②表面上から消失(バルクへの拡散・脱離等)したことを示している。これら二つのプロセスのいずれが正しいかを明らかにするために、EPDM 表面広域での原子組成率比を XPS により計測した。図 4.3 はそれぞれ加熱前(赤)、200 $^{\circ}$ C \times 1h で加熱後(青)の EPDM に対して、(a) S と(b)Zn の付近で測定した XPS スペクトルを示している。図から、加熱前には、S と Zn のピークがそれぞれ 163eV、1023eV と 1046eV 付近に形成されているが、それらは加熱後

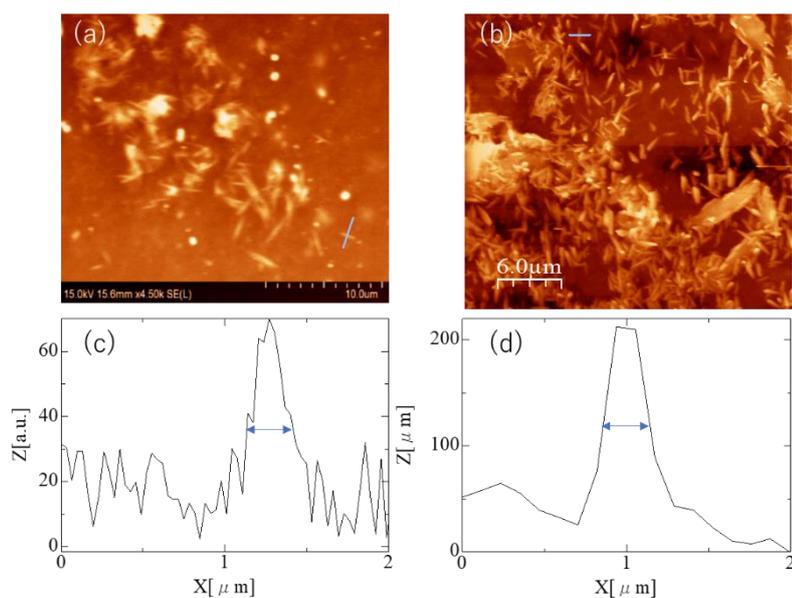


図 4.1 EPDM の形状像と高さ解析結果[(a)、(c)SEM、(b)、(d)AFM]

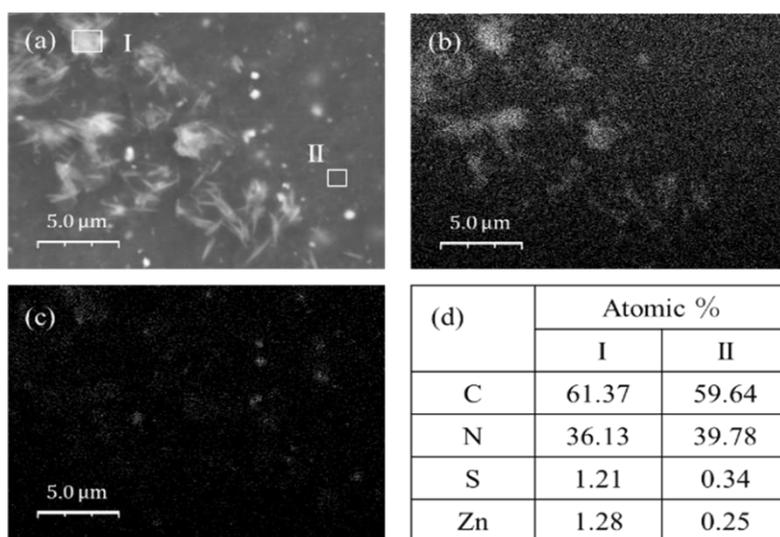


図 4.2 (a)形状像、各元素の分布像[(b)S,(c)Zn]、(d)領域 I,II における原子組成率比に消失していることが確認できる。この結果は、加熱に伴い S と Zn (つまり繊維状構造) が②表面上から消失したことを示している。

4.1.3 加熱前後における EPDM 内部の組成変化

XPS 測定の結果から、加熱により EPDM 表面上から S と Zn が消失する事が明らかになった。しかし、前節で述べたように、S と Zn が消失するプロセスには、バルクへの拡散および EPDM 表面からの離脱の可能性が残されており、図 4.3 からは明らかにできない。そこで、加熱前後の EPDM 試料に対して、超音波カッターを用いて、内部を切り出し、得られた表面に対して XPS 測定を行った。図 4.4 に加熱前 (赤)、200°C×1h で加熱後 (青) の

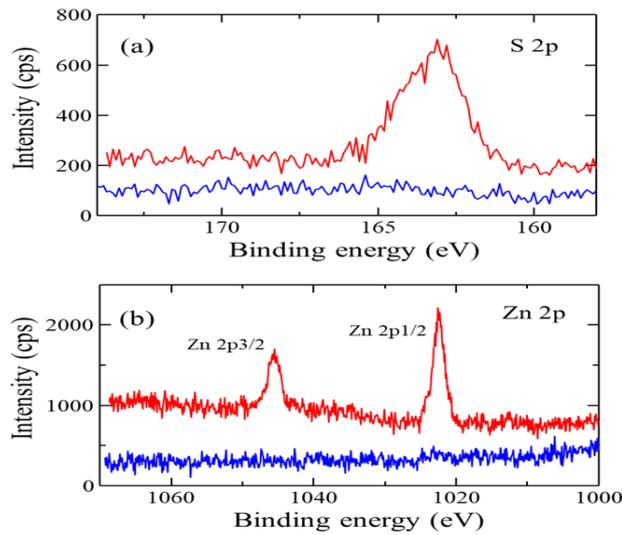


図 4.3 EPDM の XPS スペクトル加熱前(赤)、加熱後(青)[(a)S、(b)Zn]

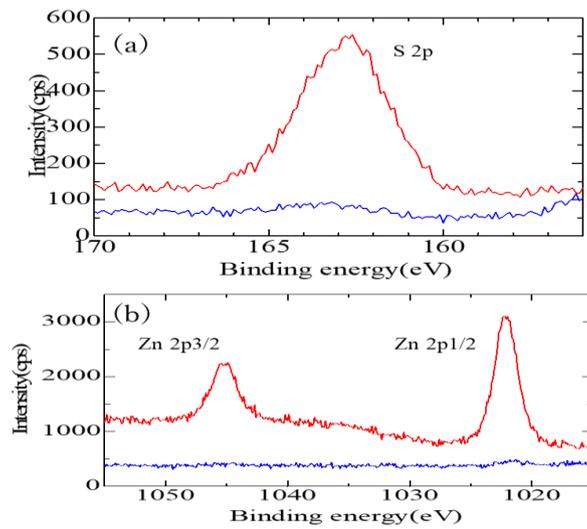


図 4.4 EPDM 内部を切り出した表面の XPS スペクトル
加熱前(赤)、加熱後(青)[(a)S、(b)Zn]

EPDM に対して、(a)S と (b)Zn の付近で測定した XPS スペクトルを示す。図から、加熱前には、S と Zn のピークがそれぞれ 163eV、1023eV と 1046eV 付近に形成されているが、それらは加熱後に消失していることが確認できる。この結果は、加熱に伴い S と Zn がバルク内部においても消失したことを示している。つまり、加熱により表面上から消失した S と Zn はバルク内への拡散ではなく脱離したと結論できる。

4.1.4 繊維状構造の消滅プロセスに関する考察

本研究では、SEM(EDX)観察から、EPDM 表面上に形成された繊維状構造が硫黄と亜鉛から成ることを明らかにした。この結果は、以下の硫黄の結晶化現象から説明できる。粉末

状の硫黄は加熱により融解し、その後、冷却により結晶化する。EPDM 等の合成ゴムの製造には、粉末状の硫黄を加えて高温で加熱する工程(加硫)が含まれる。その際、加硫反応せずに残った硫黄が液化し、表面上で結晶化した結果、繊維状構造が形成されたと考えられる。また、亜鉛は粉末状の酸化亜鉛として配合されており、加硫を促進する役割を担っている。そのため、加硫反応せずに残った亜鉛が硫黄の結晶化とともに繊維状構造として表面に形成されたと考えられる。一般的に、このような硫黄や亜鉛などの配合剤がゴム表面に析出される現象はブルーミングとして知られており、ゴムの物性には影響を与えないと考えられている。

4.1.5 EPDM と SBR に含まれる硫黄と亜鉛に対する考察

以上の結果および考察から、繊維状構造は硫黄と亜鉛によって構成されていることを明らかにしたが、繊維状構造以外の領域においても硫黄と亜鉛は加硫剤(加硫促進剤)として存在しているはずである。なぜなら、加硫に使われずに残った S と Zn (繊維状構造) 以外にも、加硫反応し本来の加硫剤(加硫促進剤)としての役割を果たす S と Zn が存在していると考えられるからである。これを示す結果として図 4.5 に EPDM と同じ合成ゴムであるスチレンブタジエンゴム(SBR)を対象に、SEM 観察を行った際の(a)形状像と、SBR 加熱前後

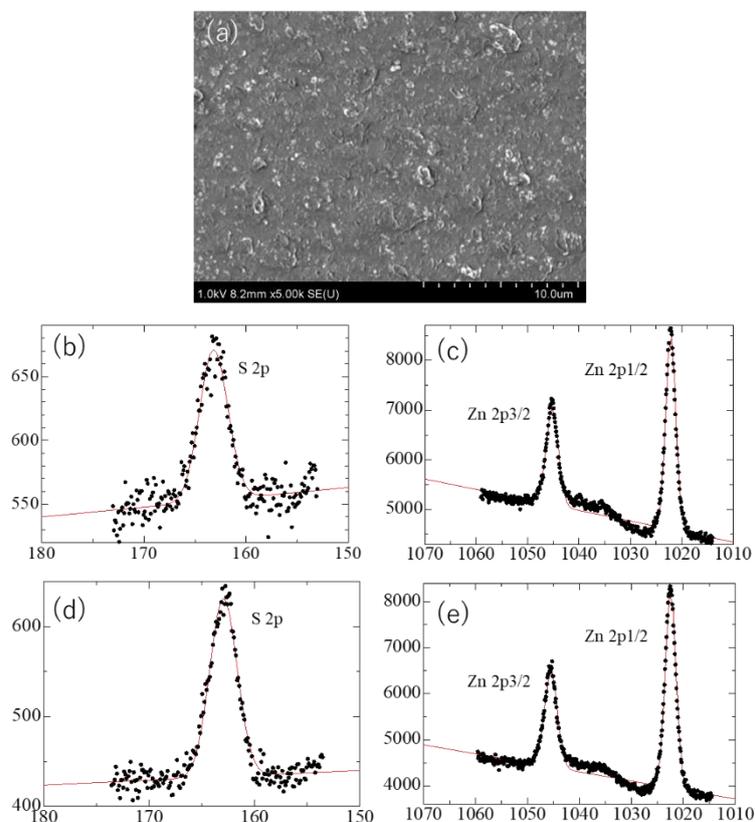


図 4.5 SBR の(a)SEM 像と XPS ナROWSPEクトル
[加熱前(b)S、(c)Zn、加熱後(d)S、(e)Zn]

における S, Zn 付近の XPS スペクトル[加熱前(b)S,(c)Zn、加熱後(d)S,(e)Zn]を示す[4.1]。(a)に示すように、SBR では繊維状構造が観察されないが、(b)、(d)にて S と Zn のピークが確認できる。この結果は、架橋剤および加硫促進剤として存在している S と Zn が XPS 測定にて検出されることを示している。以上の結果より、XPS 測定による EPDM の S と Zn のスペクトルには繊維状構造だけでなく、加硫剤(加硫促進剤)も含まれていると推察できる。本論文でも述べたが、加硫材および加硫促進剤(S, Zn)は高分子鎖同士を結び付け、ゴム弾性を向上させる役割を担っている。この S と Zn (ゴム表面および内部に存在)が $200^{\circ}\text{C}\times 1$ 時間の加熱によって消失したという XPS の結果から、EPDM ではゴム表面だけでなくゴム内部において、架橋剤の消失に由来した劣化が生じ、弾性が低下していると考えられる。また、図 4.5(c),(d)にて S, Zn のピークが確認できることから、 $200^{\circ}\text{C}\times 1\text{ h}$ の加熱条件において、SBR では S, Zn は消失しないことが明らかとなった。このように、EPDM と SBR にて加熱による S, Zn のピーク消失の有無に違いが生じる理由として、化学反応性の違いが考えられる。SBR は二重結合をもつジエン系であり、化学的反応性が優れているため、S と Zn と反応する際に、強固な架橋組織を形成する。そのため、SBR 内の S と Zn は加熱後も消失することなく、加硫剤(加硫促進剤)として存在していると考えられる。一方、EPDM は二重結合を持たない、あるいは二重結合が極めて微量な非ジエン系であるため、化学反応性に乏しい。そのため、EPDM の架橋組織は SBR の架橋組織ほど強固ではなく、加硫剤(加硫促進剤)としての S, Zn は加熱により容易に消失すると考えられる。また、EPDM は化学的反応性が弱いため、加硫に使われなかった S と Zn が繊維状構造として表面に析出すると推察できる。一般的に、EPDM は SBR より耐熱性に優れているとされているが、以上の結果および考察より、 200°C という加熱温度においては、EPDM でのみ加硫剤(加硫促進剤)に由来する劣化が生じていると結論できる。

4.2 繊維状構造が存在しない表面における加熱変化の観察

4.2.1 AFM を用いた EPDM 表面の形状および力学特性変化の観察

EPDM 表面の熱誘起プロセスの内、繊維状構造の消失以外の現象を解析するため、繊維状構造が存在しない表面領域を対象とした加熱に伴う構造変化を AFM により観察した。図 4.6 に同一視野での AFM 形状像[(a)加熱前、(b) $200^{\circ}\text{C}\times 30$ 分で加熱]、さらに、図 4.6(c)-(f)に、(b)の測定後、カンチレバーを変えて表面上の複数領域を観察した AFM 形状像を示す。(b)では加熱前の形状像(a)では存在しなかった円状の構造が確認できる。また、(c)~(f)より測定位置を変えた場合でも同様に円状構造が確認できた。この結果より EPDM を $200^{\circ}\text{C}\times 30$ 分で加熱した場合、表面上に $2\sim 4\mu\text{m}$ サイズの円状構造が複数個所にて形成されることが明らかになった。図 4.7 に EPDM 表面に見られる円状構造の(a)形状像、および同一視野で観察された(b)位相像を示す。(a)の円状構造が(b)では暗く観察されており、これは円状構造が他の表面と比べて硬いことを示している。再現性の確認と円状構造の加熱

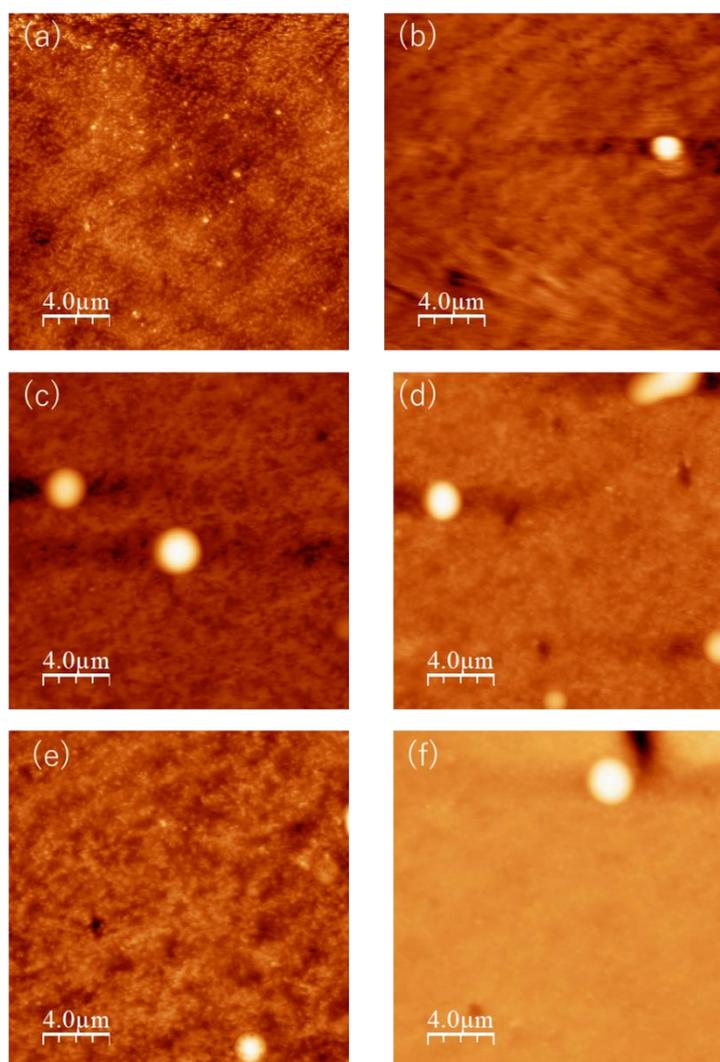


図 4.6 同一視野での形状像[(a)加熱前、(b)200°C×30 分で加熱]、
カンチレバーを変えて測定した形状像(c)～(f)

に伴う変化を観察するために、ヒーターを用いて 200°C×30 分で加熱を行った EPDM 試料を作成し、AFM 観察を行った。図 4.8 に同一視野での形状像[(a)加熱前、(b)200°C×30 分で加熱後]と(a)、(b)それぞれの位相像(c)、(d)を示す。図 4.8(a)の形状像では円状構造が確認できるがその位相像[図 5.3(c)]では円状構造と他の表面との明暗の差が無い、つまり硬さの差が小さいことが確認できる。この結果は、硬い円状構造の表面を軟らかいゴム層が覆っていることが原因であると考えられる。一方、図 4.8(b)では、加熱前の形状像(a)において確認された円状構造に変化は見られなかったが、画像左下に円状構造に類似した構造が新たに生じていることが確認できる。位相像[図 4.8(d)]から、この構造は他の領域に比べて暗く観察、つまり硬いことが確認できる。図 4.6 で確認された円状構造と図 4.8(b)で確認される構造が同一であることは断定できないが、以上の結果は、少なくとも、EPDM を 200°C で加熱すると、時間の経過とともに円状構造や円状構造に類似した硬い構造物が構築され

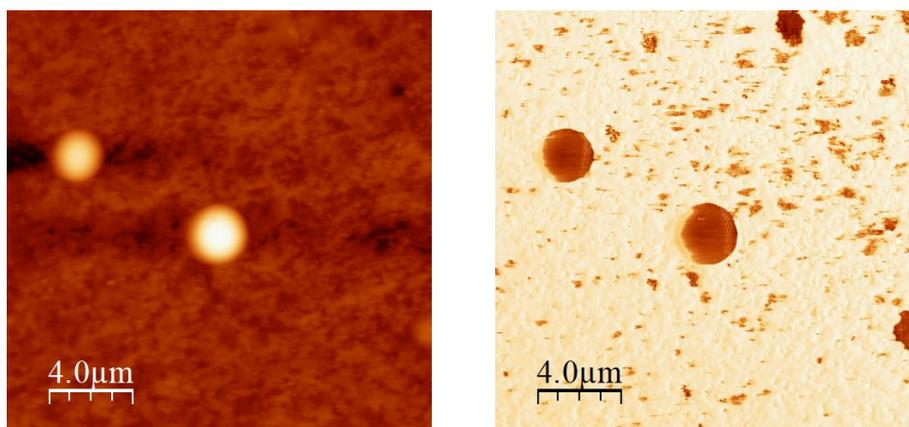


図 4.7 円状構造の(a)形状像、(b)位相像

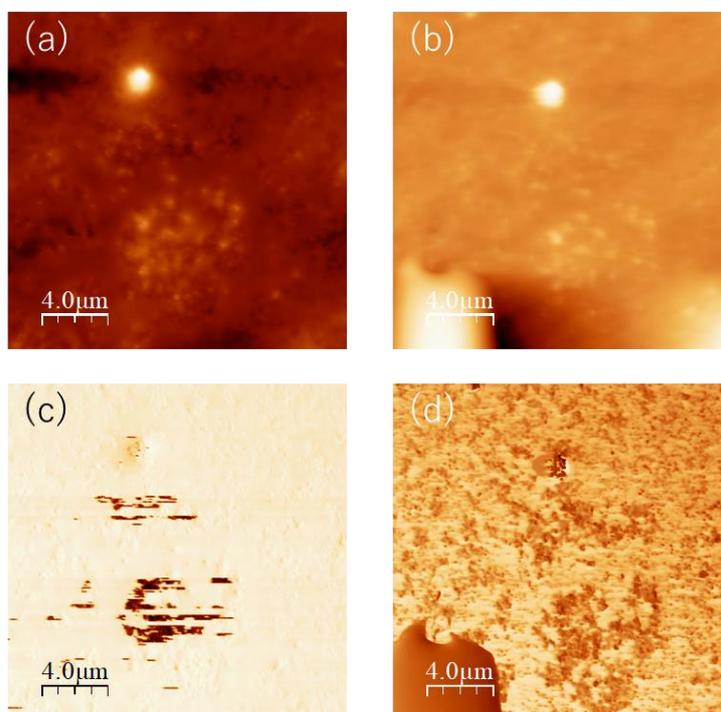
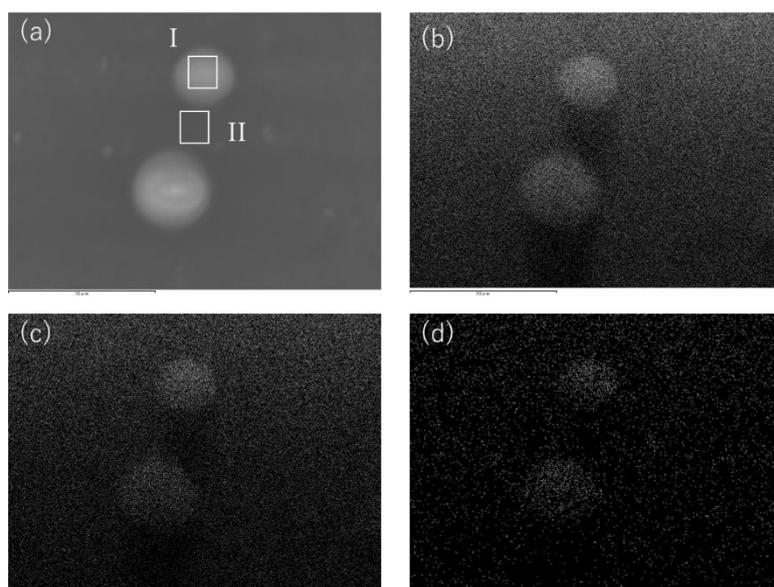


図 4.8 同一視野での形状像と位相像[(a),(c)200°C×30 分で加熱後、(b),(e)200°C×1 時間で加熱後]

ることを示している。

4.2.2 円状構造に対する SEM 測定

AFM で観察された円状構造の構成元素を明らかにするため、SEM を用いて EDX 測定を行った。図 4.9 に(a)形状像、(b)炭素、(c)窒素、(d)酸素の分布像を示す。図より形状像で観察される円状構造上付近で炭素、窒素、酸素が多く分布しており、円状構造の下部(領域 II)においては炭素、窒素の分布量が少ないことが確認できる。この結果をさらに定量的に示すため、図 4.9(a)において円状構造の領域(領域 I)と円状構造がない領域(領域 II)にて、



(e)	Atomic%	
	I	II
C	39.87	41.92
N	55.92	57.13
O	4.06	0.38
S	0.06	0.23
Zn	0.10	0.33

図 4.9 (a)形状像、各元素の分布像[(b)C,(c)N,(d)O]、
(d)領域 I,II における原子組成率比

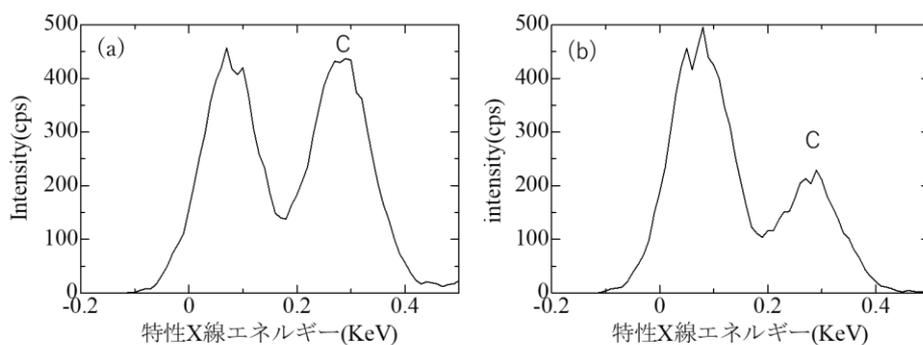


図 4.10 C 付近のスペクトル[(a)領域 I,(b)領域 II]

原子組成率比(atom%)を解析した結果を図 4.9(e)にまとめる。表より、領域 I における O の組成量 4.06%は領域 II における 0.38%の 10 倍ほど高いことが確認できる。図 4.10 に EDX 測定によって得られた C 付近のスペクトル[(a)領域 I (b)領域 II]を示す。(a) のピーク値は 400 程度であるのに対し、(b)は 200 程度である。この結果は領域 I の炭素量が(b)領域 II より多いことを示している。以上の結果は、円状構造が炭素、窒素、酸素によって構成されていることを示している。

4.2.3 円状構造の化学組成に関する考察

円状構造が炭素によって構成されるメカニズムとしてカーボンブラックの凝縮が考えられる。AFM 測定から円状構造は他の表面より硬いという結果が得られ、SEM 測定から円状構造には炭素が多く含まれており、円状構造周辺の炭素量が少なくなっていることが明らかになった。本論文でも述べたが、カーボンブラックの周りはバウンドラバーと呼ばれる硬い層で覆われている。そのため、加熱によってカーボンブラックが凝縮して、他の表面と比べて硬い円状構造が形成されると考えられる。また、窒素と酸素は加硫促進剤に含まれており、カーボンブラックと同様に凝集することで、円状構造として構成されていると考えられる。これらの考察から、円状構造が炭素、窒素、酸素によって構成されていると考えられる。

参考文献

[4.1]横内若菜, 熱劣化に伴う SBR 構造変化の解析, 卒業論文,高知工科大学(2022)

第5章 まとめと今後の展望

AFM、SEM 観察から EPDM 表面には硫黄と亜鉛から成る繊維状構造が存在し、それが加熱によって表面の局所領域から消失することを明らかにした。さらに XPS 測定から、繊維状構造は加熱により熱拡散するのではなく、表面上から消失することを明らかにした。以上の結果は、硫黄の結晶化現象に基づき合理的に説明可能であることを示し、繊維状構造は加硫反応に使われなかった硫黄であると結論した。繊維状構造が存在しない表面を対象とした AFM 観察から、EPDM を 200°C で加熱すると時間の経過に伴い、硬い円状構造が生じることが明らかになった。また SEM 観察から円状構造は炭素、窒素、酸素より構成されていることが明らかになった。しかし、加熱による円状構造の生成が劣化にどのような影響を与えるかは明らかになっていない。そのため、円状構造と円状構造以外の表面、加熱前後による表面の硬さ変化を定量的に比較するため、AFM を用いてフォースマッピング測定を行う必要があると考える。また、200°C という加熱温度においての劣化の有無、劣化の程度を明らかにするため、引張試験も併せて行い、物性を評価することも今後の課題に挙げられる。

謝辞

本研究を行うにあたり、終始適切な助言を下され、また丁寧に指導して下さった稲見栄一准教授に心から感謝の意を表し、厚く御礼申し上げます。

株式会社大同ゴム様からは研究対象試料である EPDM の提供がありました。厚く御礼を申し上げ、感謝する次第です。

本研究を遂行するにあたり、様々な御支援、御助言を頂きました、九州シンクロトロン光研究センター、小林英一氏に深く御礼申し上げます。

本研究の過程において、また学生生活全般にわたり、様々な場面でお世話になりました、極限ナノプロセス研究室の皆さんに深く感謝します。