

EPDM 熱劣化に伴う構造変化の解析

Surface structural change in thermal degradation of EPDM

知能機械工学コース

極限ナノプロセス研究室 1255016 谷澤 卓朗

1. 緒言

ゴムは工業製品、スポーツ用品、医療機器など様々な用途・環境下で利用されている。しかしながら、これら環境下のゴムは、オゾン、薬品、熱などの影響で物性が経時的に低下してしまう⁽¹⁾。劣化を低減させて、ゴムの耐久性を向上させるには、劣化現象の機構解明が重要となる。一般に、ゴム製品には、原料ゴムの他に物性を向上させるための配合剤(硫黄やカーボンブラックなど)が含まれるため、劣化プロセスは複雑であり、従来のマクロな物性計測だけでは、研究が困難であった。一方、近年の分析評価技術の進歩に伴い、ミクロスケールでの材料解析が可能となった。特に、原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などの装置の発展により、ゴムの構造と併せて局所的な力学特性や化学組成も解析可能となった⁽²⁾。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⁽³⁾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(図 1)。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されていない。そこで、本研究では EPDM を対象に、上記の繊維状構造の消滅を含めた熱誘起構造変化の機構解明を目的とする。具体的には、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を行った。

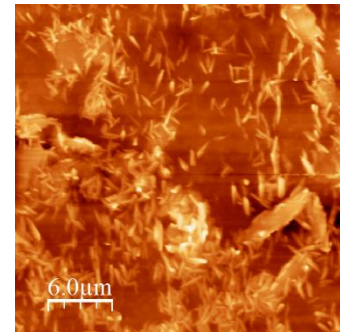


Fig.1 AFM topography image of EPDM surface.

2. 実験方法

EPDM は各種装置で測定する際、超音波カッターを用いて 2~4 mm 四方、厚さ 0.2~0.4 mm に成型した。成型後の試料は、蒸留水、メタノールで超音波洗浄を 5 分間行った。加熱に伴うゴム表面構造の変化は、AFM(Oxford Instrument 社、Cypher VRS)にて観察を行った。本装置の試料台には加熱機構が備わっており、最高 200℃の環境下でゴム表面の局所構造と力学特性の変化を実時間追跡できる。加熱前後のゴム表面の局所化学組成、ゴム全体に渡る化学組成は、それぞれ SEM(日立ハイテック社、SU8020)および XPS(アルバック・ファイ株式会社)を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 SEM を用いた繊維状構造の観察

先行研究⁽³⁾で AFM 観察された EPDM 上の繊維状構造に対して、SEM を用いた化学組成の解析を行った。図 2(a)に、加熱前の EPDM の SEM 観察を示す。図から、SEM 像においても、AFM 像と同様の繊維状構造が確認できる。統計的な形状解析から、繊維 1 本の幅は、約 0.34μm と AFM(約 0.33μm)と同様の結果が得られた。したがって、SEM で観察された繊維状構造は AFM で観察されたものと同一の構造であると結論できる。図 2(b), (c)に、図 2(a)と同一の領域で、エネルギー分散型 X 線分光(EDX)を行った結果[(b)は硫黄, (c)は亜鉛の分布]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。図 2(d)には、図 2(a)中の繊維状構造の領域(I), お

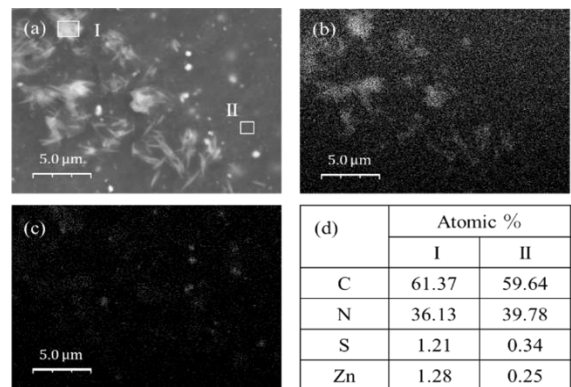


Fig.2 (a) SEM image of EPDM surface before heating. (b, c) EDX image of S, (b), and Zn, (c), in the same area of (a). (d) Atomic % of C, N, S, and Zn, analyzed within the areas labeled I and II in (a).

よび繊維状構造がない領域(II)にて解析した化学組成率比(atom%)をまとめている。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された。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す。

3.2 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いること、さらに、AFM 観察から、繊維状構造が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。以上の結果は、繊維状構造が加熱に伴い①表面上を拡散、もしくは②表面から消失(バルクへの拡散・脱離等)したことを示唆する。これら 2 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 表面広域での化学組成率比を XPS により計測した。図 3 はそれぞれ加熱前(赤)、200℃×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 付近に確認できるが、それらは加熱後に消失している。この結果は、加熱によって S

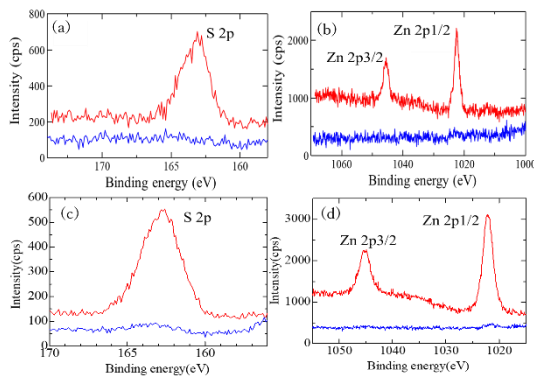


Fig.3 XPS spectra of EPDM in the S 2p, (a, c), and Zn 2p, (b, d), regions before (red) and after (blue) heating. For (c) and (d) the surface was bared by cutting off the sample (red) after cleaning, and (blue) after heating. For clarity, the curves are offset from each other.

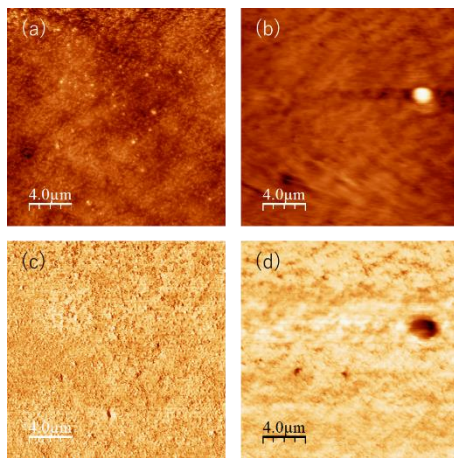


Fig.4 (a, b) AFM topography images of EPDM surface before and after heating. (c, d) Phase image acquired at the same region in (a, b), respectively.

と Zn(つまり繊維状構造)が②表面から消失したことを示す。

3.3 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 表面から S と Zn が消失する事を示した。しかし、前節の通り、S と Zn の消失プロセスには、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、それらを図 3(a), (b)からは明らかにできない。そこで、加熱前後の EPDM の内部を超音波カッターで切り出し、得られた表面に対して XPS 測定を行った。図 3 に加熱前(赤)、200°C×1h で加熱後(青)の EPDM に対して、(c)S と(d)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、それらは図 3(a), (b)と同様に、加熱後に消失していることが確認できる。この結果から、加熱に伴い S と Zn がバルク内部においても消失した、つまり、S と Zn はゴム外部へ消失したと結論できる。

3.4 繊維状構造の消滅プロセスに関する考察

本研究では、図 2 より、EPDM 表面上の繊維状構造が硫黄と亜鉛から成ることを示した。この結論は、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う。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す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。

3.5 EPDM の加硫剤および加硫促進剤に対する考察

以上より、繊維状構造は硫黄と亜鉛から構成されると結論したが、EPDM の製造工程を踏まえると、硫黄と亜鉛は本来の加硫剤(加硫促進剤)としても存在するはずである。実際に、EPDM と同じ合成ゴムであるスチレンブタジエンゴム(SBR)では、S と Zn は架橋剤および加硫促進剤の成分として XPS で検出されている⁽⁴⁾。つまり、EPDM においても XPS で検出された S と Zn のピークは、繊維状構造だけでなく、加硫剤(加硫促進剤)にも由来しており、それらが 200°C×1 時間の加熱により消失したと考えられる。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。したがって、図 3, 4 から、EPDM ではゴム表面・内部において、架橋剤の消失に由来した劣化が生じ、弾性が低下したと結論できる。

3.6 繊維状構造以外の表面に対する AFM 観察

EPDM 表面の熱誘起プロセスの内、硫黄や亜鉛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に、加熱に伴う構造変化を AFM により観察した。図 4 に同一視野での AFM 形状像(a)加熱前、(b)200°C×30 分で加熱]と(a), (b)に対応する位相像(c), (d)を示す。(a), (b)より、加熱によって 2μm 程度の円状構造が生じていることが確認できる。また、(d)では円状構造の領域が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。

3.7 円状構造に対する SEM/EDX 観察

図 4 の円状構造の化学組成を SEM-EDX により測定した。図 5 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(領域 I)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。

3.8 円状構造の形成機構に関する考察

円状構造が炭素から構成される原因にはカーボンブラック(CB)の粉末の凝縮が考えられる。本研究の対象試料である EPDM には物性向上を目的に、CB(炭素の粉末)が配合されており、製造過程において CB の周りはバウンドラバーと呼ば

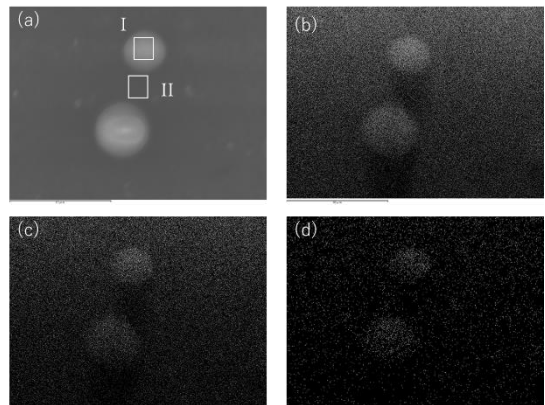


Fig.5 (a) SEM image of EPDM surface before heating. (b-d) EDX image of C, (b), N, (c), and N, (d), in the same area of (a).

れる硬い層で覆われる。そのため、加熱によって CB 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、CB と同様に凝集することで、円状構造を構成すると考えられる。

4. まとめと今後の展望

AFM, SEM, および XPS 測定により、EPDM 表面には硫黄と亜鉛から成る繊維状構造が存在し、それらは、加熱により、ゴム外部へ消失することを示した。また、硫黄の結晶化現象に基づき考察を行い、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。さらに XPS 測定からは、EPDM では加熱にともない加硫剤や加硫促進剤も同時にゴム外部へ消失し、それが弾性率の低下等の劣化を引き起こすことを示した。一方、EPDM 表面では、加熱に伴い、炭素、窒素、酸素より構成される円状構造も形成されることを明らかにした。現状、円状構造の生成とゴム劣化の相関は明らかではないため、今後は、加熱前後による表面硬さの定量的な変化を AFM フォースマッピングにより解析し、それを巨視的な引張試験の結果と比較することが課題に挙げられる。

5. 参考文献

- (1) 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) 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.
- (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)
- (4) 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)