

卒業論文要旨

EPDM 及び SBR の熱劣化に伴う化学組成変化の解析

Analyses of chemical compositional changes of SBR and EPDM during thermal degradation

システム工学群

極限ナノプロセス研究室 1230091 高橋 遼真

1. 緒言

合成ゴムは、自動車のタイヤ、工業用ホース、各種絶縁材料など幅広い用途に利用されているが、これら環境下では、熱、光、薬品、オゾンなどによって劣化(硬化や軟化など)が生じる。過酷な外部刺激に対して耐久性の高いゴムを設計するには、劣化自体のメカニズムを解明することが重要となる。しかし、ゴムには硫黄、亜鉛、カーボンブラックなどの配合剤が劣化現象と深く関連しており、そのメカニズムは非常に複雑である。したがって、劣化メカニズムの解明には、従来行われてきた巨視的な物性評価だけではなく、劣化に伴う微視的な構造変化やそれに伴う化学組成の変化を理解する必要がある。

この背景のもと、近年、ナノスケールで表面構造を観察できる走査電子顕微鏡(SEM)や、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、代表的な合成ゴムであるスチレンブタジエンゴム(SBR)⁽¹⁾やエチレンプロピレンゴム(EPDM)⁽²⁾を対象に劣化現象の研究が行われた。その結果、200℃程度の加熱に伴って、EPDM ではゴム弾性に重要な架橋構造が崩壊することが示唆された。また、エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)や X 線光電子分光法(XPS)を用いた化学組成解析では、EPDM でのみ加熱に伴い架橋構造を構成する硫黄と亜鉛が消失することが明らかとなった。一方、これら硫黄や亜鉛の消失プロセスについては、ゴム外部への蒸発が原因であることが実験から間接的に示唆されているが、それを実証する結果はまだ得られていない。そこで、本研究では、SBR と EPDM を使用し、上記、合成ゴムの劣化メカニズムの鍵となる硫黄・亜鉛の消失プロセスについて、その妥当性を検証した。

2. 実験方法

2.1 ゴム加熱実験のシステム

対象試料の SBR と EPDM は超音波カッターを用いて、5 mm 程度の正方形で厚さ 0.5 mm に成型した。成型後はゴム表面の不純物を取り除くために蒸留水、エタノールで各 5 分間超音波洗浄を行った。

ゴムの加熱に伴う蒸発成分を解析するために、図 1 に示すようなシステムを構築した。このシステムでは、温度可変ヒーター上にゴムを担持させて、周囲をアルミナ(またはアルミ)の容器で覆っている。本研究で行う加熱実験はヒーターの設定温度を 200℃にした。ヒーター温度が 200℃で安定した後、ゴムを設置して加熱を行った。

2.2 ガス検知管を用いた蒸発成分の測定

加熱の際に蓋をするアルミの容器の側面に 5 mm 程度の穴を開けた。穴には自由に開閉できる蓋を取り付けた。実験では EPDM 加熱中の容器内を、ガス検知管(光明理化学工業株

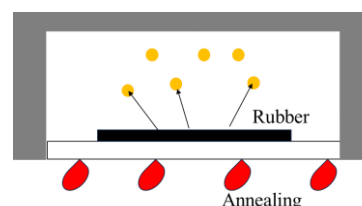


Fig.1 Schematics of the experimental setup.

式会社)を用いて蒸発成分の検出を試みた。

2.3 XPS を用いた蒸発成分の測定

容器内には、ゴムと対抗する位置にシリコン(Si)またはマイカ上の金膜(Au/Mica)を蒸発成分の担持基板として固定した。実験では、ヒーターによりゴムを加熱し、その蒸発成分を基板上に堆積させた。実験後、基板上の堆積物は、XPS(アルバック・ファイ株式会社)を用いて解析した。

3. 実験結果

3.1 EPDM 加熱に伴う蒸発成分のガス検知管測定結果

実験では、二酸化硫黄と硫化水素を対象に EPDM の加熱に伴う蒸発成分のガス検知を行った。表 1 にガス検知実験の測定条件と検知結果を示す。実験では高濃度な蒸発成分を検知するため、加熱するゴム試料の数や、加熱直後から測定までの時間変えての検知を試みた。その結果、表 1 に示すように、検知剤の色の変化は二酸化硫黄、硫化水素とともに確認されなかった。

3.2 Si 基板の XPS 測定結果

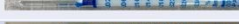
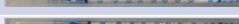
図 2 はゴム加熱前の Si 基板(黒)、および SBR と EPDM から蒸発成分を堆積させた Si 基板(それぞれ赤と青)に対して、硫黄 S2p[図 2(a)]と亜鉛 Zn3p[図 2(b)]のピーク位置付近で XPS 解析を行った結果を示している。加熱前の XPS スペクトルでは、図 2(a)では 168 eV 付近に、図 2(b)では 90 eV 付近にピークが確認される。しかし、両ピークとも加熱後には確認されなかった。

3.3 Au/Mica 基板の XPS 測定結果

3.2 節と同様の実験を Au 基板を用いて行った。図 3 は加熱前の清浄な Au 基板に対して、硫黄 S2p[図 3(a)]と亜鉛 Zn2p[図 3(b)]のピーク位置付近で計測した XPS スペクトル、および EPDM の加熱に伴う蒸発成分を堆積させた Au 基板に対して、硫黄 S2p[図 3(c)]と亜鉛 Zn2p[図 3(d)]のピーク位置付近で計測した XPS スペクトルを示している。図 3 から、硫黄の場合、加熱前後で、それぞれ 162 eV 付近、164 eV 付

Table.1 Measurement conditions, (a), and results of gas detections, (b).

(a)	Target component	Heating temperature [°C]	Inhalation Volume [mL]	Number of samples	Time from heating to measurement[s]
1	SO ₂	200	100	1	200
2				1	200
3				3	200, 600, 1000
4				4	600, 1200, 1800, 2400, 3000, 3600, 4200, 4800, 5400, 6000
5				4	900, 3000, 6000
6				8	200, 3000, 6000
7				8	0, 100, 200, 3000, 6000
8	H ₂ S			8	300, 2700, 5400

(b)	Detector tube after measurement	Detection quantity[%]
Number		
1		0
2		0
3		0
4		0
5		0
6		0
7		0
8		0

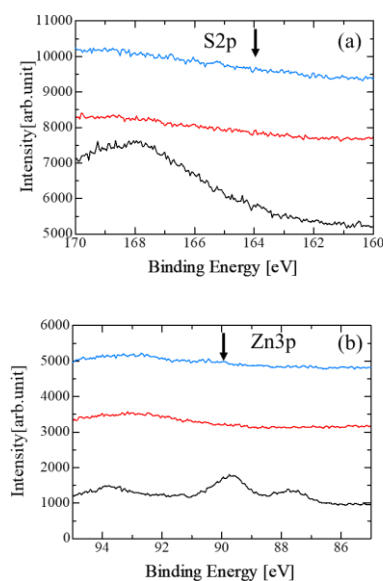


Fig.2 XPS spectra of Si substrate in the S 2p, (a), and Zn 3p, (b), regions before heating (black), after heating of SBR (red) and EPDM (blue).

近にピークが確認された。一方、亜鉛の場合、加熱後のみに、1024 eV と 1045 eV 付近にピークが確認された。これら、硫黄と亜鉛のピーク位置は、各々の束縛エネルギー(S2p:164 eV, Zn2p 3/2:1022 eV, Zn2p 1/2:1045 eV)と一致している。加熱後の Au 基板でのみ亜鉛のピークを検出された結果は、EPDM 加熱に伴って亜鉛が蒸発したことを示している。また、加熱前の清浄な Au 基板でピークが確認されたことは、当初の予想に反する。

4. 考察

4.1 ガス検知管による測定結果に関する考察

ガス検知管を用いた蒸発成分の検出実験では、加熱時間、

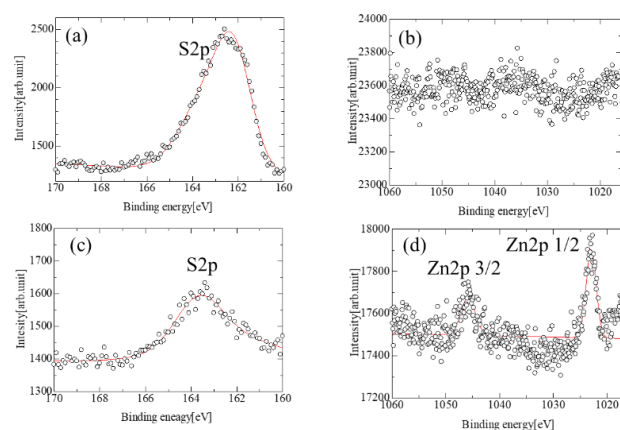


Fig.3 XPS spectra of Au/Mica substrate in the S 2p, (a) and (c), and Zn 2p, (b) and (d), regions before heating, (a) and (b), after heating, (c) and (d), of EPDM.

測定時、加熱するゴム試料数の条件を変えて検出を試みたが、いずれも蒸発成分を検出されなかった。この原因には、加熱に伴って蒸発した成分の量が使用した検知管の検知限度を下回ったためだと考えられる。XPS 測定における加熱時間が4時間であった。一方、ガス検知における加熱時間は6000秒と短時間であった。よって、蒸発した成分の量が少量だったと考えられる。

4.2 Si 基板測定結果に関する考察

EPDM 加熱後の Au/Mica 基板の XPS 測定結果より、EPDM では加熱に伴い硫黄と亜鉛が蒸発することが確認された。しかし、Si 基板での測定結果では硫黄と亜鉛のピークは確認されなかった。この原因には二つの可能性が考えられる。第一に、加熱中に蒸発した硫黄が大気中の酸素(O₂)と結合して硫黄酸化物(SO_x)を形成した可能性がある。硫黄は SO_x となったことでガス化して基板に付着しにくくなったと考えられる。もう一つは Si 基板に形成された酸化膜が硫黄や亜鉛の担持を阻害する可能性が考えられる。酸素は Si と効率的に反応して酸化膜を形成する。酸化膜は非常に安定であるため、

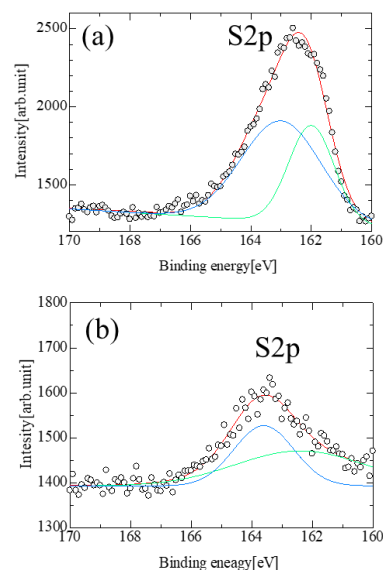


Fig.4 XPS spectra of Au/Mica substrate in the S 2p region before heating, (a), after heating of EPDM, (b).

蒸発成分である硫黄や亜鉛が付着しにくいと考えられる。また、図 2 で確認された加熱前のピークは、加熱後のスペクトルで確認されないため不純物であると考えられる。

4.3 Au/Mica 基板測定結果に関する考察

Au 基板を用いた XPS 測定結果では清浄な Au 基板と EPDM 加熱後の Au 基板でともに硫黄が検出された。清浄な Au 基板でも硫黄のピークが確認された原因は、Au 基板の製造段階で硫黄が含まれた可能性が考えられる。また、EPDM 加熱前後で確認された硫黄のピークの形状が非対称であるため、観察されたピークは複数の硫黄化合物の存在を示唆している。この考察のもと、図 3(a), (c)で示したスペクトルを二種類のガウス関数でフィッティングした結果を図 4 に示す。図 4 より(a)で示されたガウス関数のピークは 163 eV(青)と 162 eV(緑)に特定された。一方、(b)のピークは 163.5 eV(青)と 162 eV(緑)に特定された。この結果は XPS のピークが、二種類の硫黄化合物で構成されていると示している。図 4 の(a), (b)で示された二種類のガウス関数は、EPDM の加熱に伴って高さの比が変化している。これは二種類の硫黄化合物の組成比の変化を示している。EPDM の加熱によって(b)に示す青のガウス関数の成分が増えたと想定すると、その増分は蒸発した硫黄化合物であると考えられる。

5. まとめと展望

本研究では、SBR と EPDM の熱劣化に伴う化学組成変化を比較することを目的とし、二酸化硫黄と硫化水素を対象としたガス検知管を用いて加熱中の硫黄の測定、Si 基板と Au 基板を用いてゴムの蒸発成分の XPS 解析を行った。ガス検知実験では様々な条件で測定を行ったが、硫黄の検出はされなかった。この結果に対して、蒸発した硫黄の量が検知管の検知限度よりも少量であると考えた。一方、XPS 解析の結果から Au 基板を用いた結果からは、EPDM の加熱に伴って硫黄と亜鉛が蒸発していることが示唆された。また、Au 基板を用いた加熱実験では、その XPS スペクトルの詳細な解析から EPDM から硫黄が蒸発していると結論した。

今後は、二硫化炭素といったその他硫化物を対象にガス検知を試みる。さらに、ガス検知、XPS とともに最適な測定条件のもとに再現性の確認をすることが課題である。

文献

- (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)
- (2) 谷澤卓朗, ”EPDM 熱劣化に伴う構造変化の解析”修士学位論文, 高知工科大学(2022)