

2024（令和6）年度 修士学位論文

微視的構造と化学組成に基づく  
合成ゴムの熱劣化メカニズムの解明

Investigation of the thermal degradation mechanism of  
synthetic rubber using microstructural and chemical  
Composition analysis

2025年2月10日

高知工科大学大学院 工学研究科基盤工学専攻  
航空宇宙工学コース

1275044 横内 若菜

指導教員 稲見 栄一

## 目次

第一章 序章 .....	1
1.1 緒言.....	1
1.2 走査型プローブ顕微鏡の概要 .....	1
1.3 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM) .....	2
1.3.1 概要 .....	2
1.3.2 カンチレバー.....	2
1.3.3 相互作用力 .....	3
1.3.4 光てこ法.....	4
1.3.5 AFM の動作モード .....	5
1.3.6 振幅変調方式原子間力顕微鏡(AM-AFM) .....	8
1.3.7 走査モード .....	9
1.4 X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS).....	11
1.5 赤外吸収分光法(infrared absorption spectrometry: IR) .....	12
1.6 ゴムについて .....	12
1.6.1 概要 .....	12
1.6.2 合成ゴム .....	13
1.6.3 エチレンプロピレンゴム(EPDM) .....	13
1.6.4 スチレンブタジエンゴム(SBR) .....	14
1.6.5 合成ゴムの劣化メカニズム.....	14
1.6.6 先行研究.....	15
第二章 実験方法.....	19
2.1 対象試料.....	19
2.1.1 合成ゴム .....	19
2.1.2 Si 基板、Au/Mica 基板.....	20
2.2 実験装置 .....	21
2.2.1 AFM .....	21
2.2.2 XPS.....	21
2.2.3 ガス検知管 .....	22
2.2.4 IR.....	22
第三章 実験結果と考察.....	23
3.1 加熱に伴うゴムの化学組成変化.....	23
3.1.1 XPS を用いた化学組成変化の解析 .....	23
3.1.2 IR を用いた化学組成変化の解析 .....	27
3.1.3 ゴム加熱前後の化学組成変化に関する考察.....	28

3.2 ゴム蒸発成分の測定 .....	28
3.2.1 XPS を用いたゴム蒸発成分の組成解析.....	28
3.2.2 ガス検知管による硫黄化合物の特定.....	30
3.2.3 加熱に伴う EPDM、SBR の蒸発成分に関する考察.....	31
3.3 加熱に伴う機械特性変化の解明.....	32
3.4 化学組成変化に伴う機械特性の変化に関する考察.....	34
第四章 まとめと展望 .....	36
謝辞.....	37

# 第一章 序章

## 1.1 緒言

合成ゴムは、タイヤやベルト、絶縁体といった工業用品から生活用品まで、幅広い分野で用いられる素材である。しかし、優れた性質を持つゴムでも、太陽光や熱といった使用環境により、硬化、軟化、ひび割れといった劣化現象が生じ、機能が低下してしまう。より耐久性の高い合成ゴムの設計には、これら劣化現象の解明が課題として挙げられる。しかし、ゴムには硫黄や酸化亜鉛、カーボンブラックといった複数の配合剤が含まれ、それらが劣化メカニズムを複雑にしてしまう。したがって劣化メカニズムの理解には、従来の巨視的な物性評価に加え、劣化に伴う微視的な構造変化や化学組成の変化も併せて理解する必要がある。近年、分析評価技術の進歩に伴い、原子間力顕微鏡(AFM)や走査型電子顕微鏡(SEM)などの装置が開発され、ゴムの構造と併せて局所的な力学特性や化学組成の分析も可能となった。先行研究では、これらの分析技術を活用して、エチレンプロピレンゴム(EPDM)の熱劣化解析が行われ、その結果、加熱に伴い、EPDMの表面および内部に存在する硫黄と亜鉛が消失することが明らかにされた[1.1][1.2]。この消失プロセスでは、硫黄と亜鉛はゴムの外部に蒸発した可能性が示唆されているが実証はされていない。さらに、硫黄と亜鉛の消滅がEPDMの機械特性に及ぼす影響についても未解明のままである。そこで、本論文では、加熱に伴うミクロな機械特性変化および化学組成変化の解明を行うことを目的とする。上記目的の実現にあたり、EPDMとスチレンブタジエンゴム(SBR)を比較することで、両ゴムの熱耐性の違いについてもまとめる。

本論文の構成は次の通りである。第一章では、本節以降で本研究に関連する基礎的な知見として、AFM、X線光電子分光法(XPS)、赤外吸収分光法(IR)、およびゴムの概要について述べる。第二章では、対象試料、使用装置および実験方法について述べる。第三章では、実験結果と考察について述べる。第四章では、本研究の総括と今後の展望について述べる。

## 1.2 走査型プローブ顕微鏡の概要

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)は、プローブと呼ばれる先端が鋭く尖った探針を試料表面に接近させて走査し、探針・試料の間に働く物理量を検出することで、微小領域の表面形状や物性を測定する顕微鏡の総称である。SPMの代表例には、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: STM)や原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)が挙げられる。STMは金属探針と試料の間に流れるトンネル電流を検出することで試料表面の形状を測定する。一方、AFMは、探針と試料表面間に働く原子間力を検出することで、試料表面の形状や物性を測定する。

## 1.3 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)

### 1.3.1 概要

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)は、探針と試料表面間に働く原子間力を検出することで、表面の形状や物性を測定する顕微鏡である。AFMの基本構造を図1.1に示す。AFMの探針は、カンチレバーと呼ばれる小さな板バネの先端に取り付けられている。カンチレバーの背面に照射されたレーザー光は、ミラーを経てフォトディテクタに入射する。フォトディテクタは上下で2分割、または上下左右で4分割されており、カンチレバーの変位(たわみ)によって変化する反射光の角度を、分割されたディテクタの入射光強度の相対値として検出する。この検出法は光てこ法と呼ばれる(1.3.4節にて詳述)[1.3]。このように、AFMではカンチレバーのたわみや振動の変化を高い精度で検出しながら、探針を試料表面上で水平に走査することで、試料表面の形状を取得できる。

### 1.3.2 カンチレバー

カンチレバーは、AFMで用いられる小さな部品であり、探針、カンチレバー、支持基盤が一体の構造となっている。カンチレバーの背面はレーザーの反射率を高めるために、平坦で滑らかな面に加工されており、光反射コートが施されている。また、様々な測定に対応するために、長さ10~400  $\mu\text{m}$ 、幅2~50  $\mu\text{m}$  (短冊型のカンチレバーの場合)、厚さ0.1~5  $\mu\text{m}$ 程度の多彩なサイズのカンチレバーが使用されている。カンチレバー材料としては、一般に、単結晶シリコン、窒化シリコン、酸化シリコンなどが用いられる。一方、探針の先端は、相互作用力を検出する部分であり、AFMプローブの中でも特に重要な役割を担う。先端が尖っているほど、試料表面の小さな領域の相互作用力を検出できるため、より高分解能での測定が可能となる。そのため、高分解能測定を行う際には、探針先端の形状が重要な要素となる。しかし、実際の測定では、走査を繰り返すことによって探針が摩耗し、先端曲率半径がカタログ値よりも大きくなってしまふ場合がある。また、汚れの付着により探針先端の形状が変化し、横分解能やコントラストが低下する場合もある。同じ試料を測定しているにもかかわらず

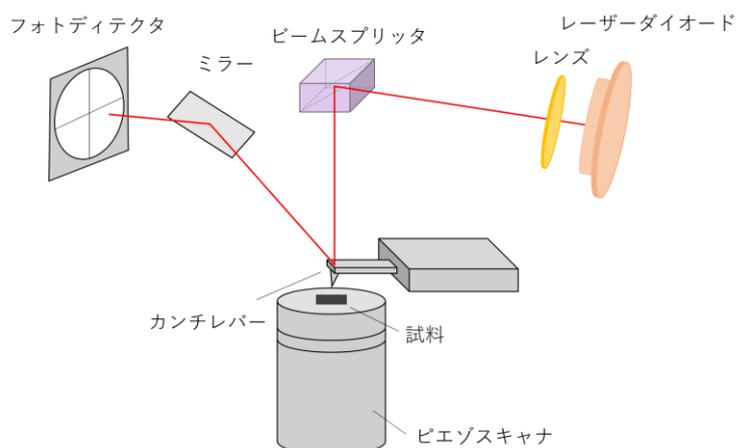


図 1.1 原子間力顕微鏡(AFM)の基本構造

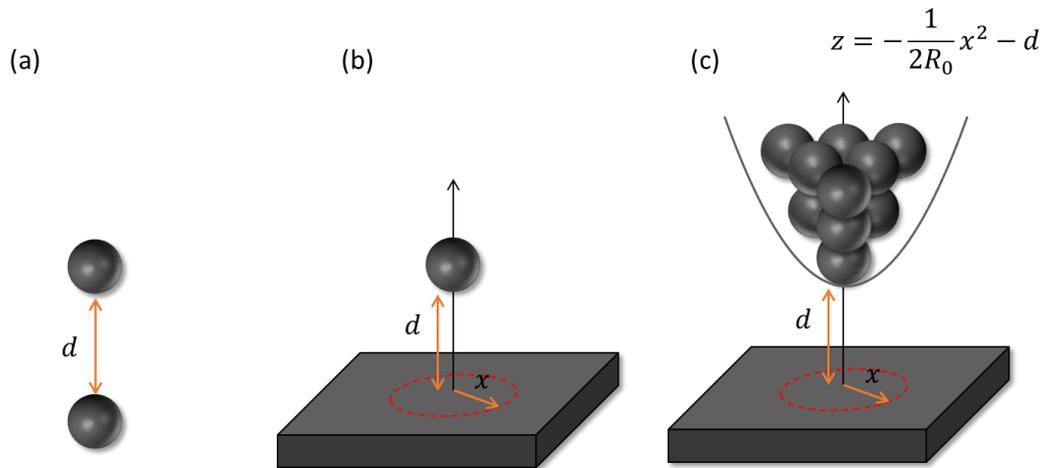


図 1.2 二点間の相互作用モデル[(a)無極性 2 原子間に働く相互作用、(b)無極性原子と表面に働く相互作用、(c)探針と表面に働く相互作用]

らず、取得画像のサイズやシャープさが低下した場合には、プローブを新しいものに交換し、測定品質を確保する必要がある[1.3]。

### 1.3.3 相互作用力

探針を試料表面に近づけると、様々な相互作用力が働く。具体的には、ファンデルワールス力、パウリ斥力、化学結合力、静電気力などが存在し、これらは総称して原子間力と呼ばれる。本節では、探針と試料表面間に、ファンデルワールス力とパウリ斥力のみが作用している場合を仮定し、それらの相互作用力について述べる。

まず、図 1.2(a)に示すような 2 つの無極性原子間に働く相互作用を考える。このポテンシャルは、レナードジョーンズポテンシャル[1.4]として知られており、次式で表される。

$$U_{LJ}(z) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{z} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{z} \right)^6 \right] \quad (1)$$

ここで、 $\varepsilon$ は結合手が持つ結合エネルギー、 $z$ は原子間距離、 $\sigma$ はポテンシャルが極小値をとる際の原子間距離を表す。式(1)における 12 乗の項は斥力ポテンシャル、6 乗の項は引力ポテンシャルを表している。このポテンシャル $U_{LJ}(z)$ を原子間距離 $z$ で 1 階微分すると、2 原子間に働く力 $F_{LJ}(z)$ が次式で求まる。

$$F_{LJ}(z) = -\frac{\partial U_{LJ}}{\partial z} = 4\varepsilon \left[ 12 \frac{\sigma^{12}}{z^{13}} - 6 \frac{\sigma^6}{z^7} \right] \quad (2)$$

次に、図 1.2(b)に示すような単原子と原子数密度 $\rho_0$ で無限に原子が並んだ試料表面との間に働く相互作用を考える[1.5]。この場合、ポテンシャル $U_{LJ}(d)$ は、1 次元から 3 次元に拡張されるので、式(2)を $x$ と $z$ に対して積分することで得られる。二物体の距離を $d$ とすると、式(1)は次のように、書き換えられる。

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

このポテンシャル $U_{LJ}(d)$ を二物体間の距離 $d$ で微分すると、相互作用力 $F_{LJ}(d)$ は以下のようになる。

$$F_{LJ}(d) = 4\pi\epsilon\sigma^3\rho_0 \left[ \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^{10} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^4 \right] \quad (4)$$

最後に、図 1.2(c)に示すような探針と試料表面に働く相互作用を考える。先端探針の曲率半径を $R_0$ とし、探針先端の断面を放物線 $z = -(1/2R_0)x^2 - d$ と近似すると、ポテンシャル $U_{LJ}(d)$ は次のように表される。

$$U_{LJ}(d) = \frac{2}{3}\pi^2 R_0 \epsilon \sigma^5 \rho_0^2 \left[ \frac{1}{210} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^7 - \frac{\sigma}{d} \right] \quad (5)$$

式(5)を距離 $d$ で微分すると、相互作用力 $F_{LJ}(d)$ は、

$$F_{LJ}(d) = \frac{2}{3}\pi^2 R_0 \epsilon \sigma^4 \rho_0^2 \left[ \frac{1}{30} \left( \frac{\sigma}{d} \right)^8 - \left( \frac{\sigma}{d} \right)^2 \right] \quad (6)$$

となる。典型値として、式(6)に $R_0 = 20 \text{ nm}$ 、 $\epsilon = 0.01 \text{ eV}$ 、 $\rho_0 = 5.0 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ 、 $\sigma = 0.25 \text{ nm}$ を代入した場合の力と探針-試料間の距離との関係を図 1.3 に示す。この結果から、探針が試料表面に近づくにつれて、ファンデルワールス力による引力が増大し、さらに距離が近づくるとパウリの排他率による斥力が支配的になることが理解できる。

### 1.3.4 光てこ法

光てこ法とは、カンチレバーの背面にレーザー光を照射し、その反射光の位置の変化を光検出器によって検出することで、カンチレバーのたわみ量やねじれ量を検出する方法である。ばね定数 $k$ のカンチレバーに対して垂直方向の力 $F$ が加わると、フックの法則に従い、変位 $\Delta z = F/k$ のたわみが生じる。例えば、ばね定数 $k = 5 \text{ N/m}$ のカンチレバーに対して、 $F = 2 \text{ nN}$ の力が加わると、変位は $\Delta z = 10 \text{ nm}$ となる。しかし、このような変位は極めて小さいため、直接測定することが困難である。そこで、探針と試料表面間に働く原子間力の検出

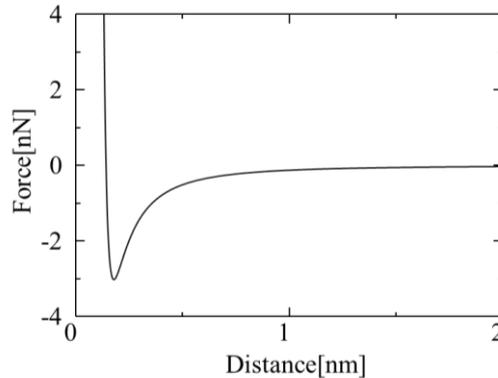


図 1.3 探針-試料表面間の距離と相互作用力の関係

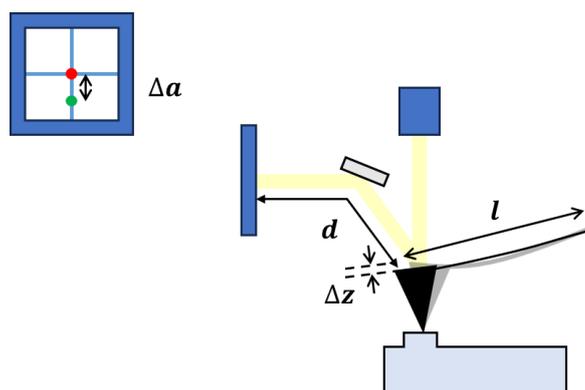


図 1.4 光てこ法によるカンチレバーのたわみ検出の概要図

には、光てこ法が用いられる。図 1.4 に光てこ法によるカンチレバーのたわみ検出の概要を示す。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までの距離を $d$ とすると、ディテクタ上でのレーザースポットの変位 $\Delta a$ は、次のように表される。

$$\Delta a = \frac{2d}{l} \Delta z \quad (7)$$

例として、 $l = 100 \mu\text{m}$ の長さのカンチレバーに対し、距離 $d = 10 \text{ mm}$ とすると、レーザースポットの変位はカンチレバーの変位に対して約 200 倍に増幅される。これにより、光てこを用いることで、微小な変位量をより高感度に検出できる。

### 1.3.5 AFM の動作モード

AFM の動作モードは、コンタクトモード(DC モード、静的モード)とダイナミックモード(共振モード、AC モード、動的モード)に大別される[1.3]。

#### 1.3.5.1 コンタクトモード

コンタクトモードは、カンチレバーの反り具合から原子間力を静的に検出する方法である。カンチレバーを試料表面に近づけると、微小な斥力により、カンチレバーがたわむ。このたわみが一定となるようにフィードバック制御を行い、そのフィードバック量をコンピュータに取り込むことで、試料表面の凹凸情報を画像化する(図 1.5)。斥力が一定なことから、力一定モードとも呼ばれる。コンタクトモードは原理がシンプルで、使い勝手が良いため、かつては AFM では標準的なモードとして広く使用されていた。しかし、粒子やナノ材料のような動きやすい試料や、ポリマーや生体分子などの柔らかい試料表面上では、凝着力の影響を受け、画像にノイズが入りやすくなるといった欠点も挙げられる。

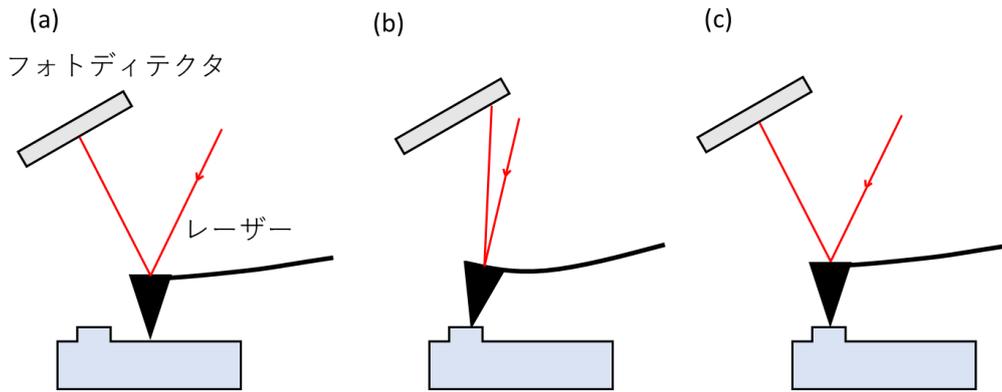


図 1.5 コンタクトモードの観察例[(a)基準の反り、(b)カンチレバーのたわみ検出、(c)フィードバック後基準の反り]

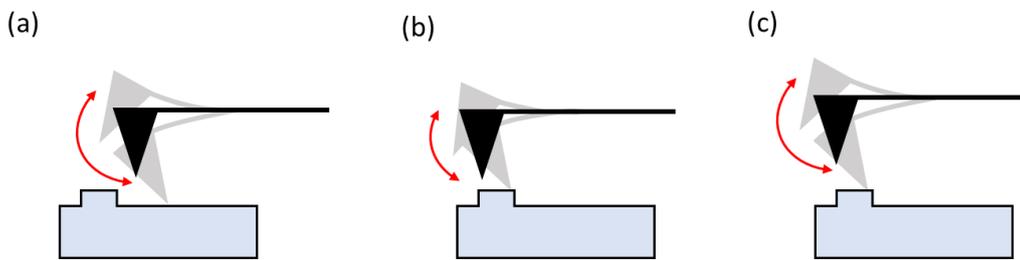


図 1.6 ダイナミックモードの観察例[(a)基準の振幅、(b)振幅の変化検出、(c)フィードバック後基準の振幅]

### 1.3.5.2 ダイナミックモード

ダイナミックモードでは、カンチレバーに縦方向の励振を加え、共振周波数周辺で振動させる。この状態で探針が試料表面に接近すると、カンチレバーの振幅が変化する。この振幅が一定になるようフィードバック制御を行うことで、試料表面の情報を取得する(図 1.6)。ダイナミックモードでは、走査時に探針が試料表面を引っかくことが少ないため、動きやすい試料や柔らかい試料の観察に適している。

ダイナミックモードでは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  $F_{\text{ext}}$  と、探針と試料表面間の相互作用力  $F_{\text{int}}$  がカンチレバーに働いている場合、カンチレバーに働く力は、カンチレバーの変位  $z$  として、以下の式で表される。

$$m\ddot{z} + \gamma\dot{z} + kz = F_{\text{ext}} + F_{\text{int}} \quad (8)$$

ここで、 $\gamma$  はカンチレバーの変位速度に比例する減衰定数であり、相互作用力は  $F_{\text{int}} > 0$  を斥力としている。(8)式において、相互作用力がない場合( $F_{\text{int}} = 0$ )の振動特性を考える。カンチレバーに角周波数  $\omega$ 、振幅  $A$  の外力  $F_{\text{ext}} = A_{\text{ext}} \cos \omega t$  を加わると、変位  $z(t)$  の定常解は  $z(t) = A \cos(\omega t + \phi)$  と表される。この場合、振幅  $A$  と位相  $\phi$  は(8)式を用いて、以下のように与えられる。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \quad (9)$$

$$\phi = \tan^{-1}\left(\frac{\gamma\omega}{m\omega^2 - k}\right) \quad (10)$$

減衰定数が小さい場合( $\gamma \ll \sqrt{2km}$ )の共振周波数 $f_0$ は、以下のように求まる。

$$f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (11)$$

この共振周波数では、振幅は最大値 $A$ を示す。ここで、共振の鋭さを表す機械的 $Q$ 値は、振幅が最大値の $1/\sqrt{2}$ 倍となる周波数 $\omega_{\pm} = (\omega_+ > \omega_-)$ とすると、以下のように定義される。

$$Q \equiv \frac{\omega_0}{\omega_+ - \omega_-} = \frac{m\omega_0}{\gamma} \quad (12)$$

図 1.7(a)のように共振周波数 $f_0$ と $Q$ 値で表せる振動特性を $Q$ カーブという。 $Q$ 値が高い場合、カンチレバーが共振点付近で振幅が大きく変化し、AFM 観察の感度が向上する。

次に、小振幅(カンチレバー振動振幅の範囲で力の勾配が一定とみなせる場合)の近似を行う。力勾配 $k_{\text{int}} = -\partial F_{\text{int}}/\partial z$ を用い、相互作用力 $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ が働いている状況を想定する。この場合、式(11)の $k$ を $k + k_{\text{int}}$ と置き換えることで、共振周波数は以下のように変化する[1.6]。

$$f' = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k + k_{\text{int}}}{m}} \quad (13)$$

図 1.7(b)に探針と試料表面間の相互作用力によるカンチレバーの振動特性の変化を示す。図中の実線、破線はそれぞれ、相互作用がない場合、引力が働く場合に対応している。相互作用力が働くと、共振周波数がシフトする。シフトの方向は、力が引力の場合は負の方向で、斥力が働く場合は正の方向となる。ダイナミックモードではこの $Q$ カーブの変化に伴う励振特性の変化を検出することで、探針と試料表面間に働く相互作用力を測定する。

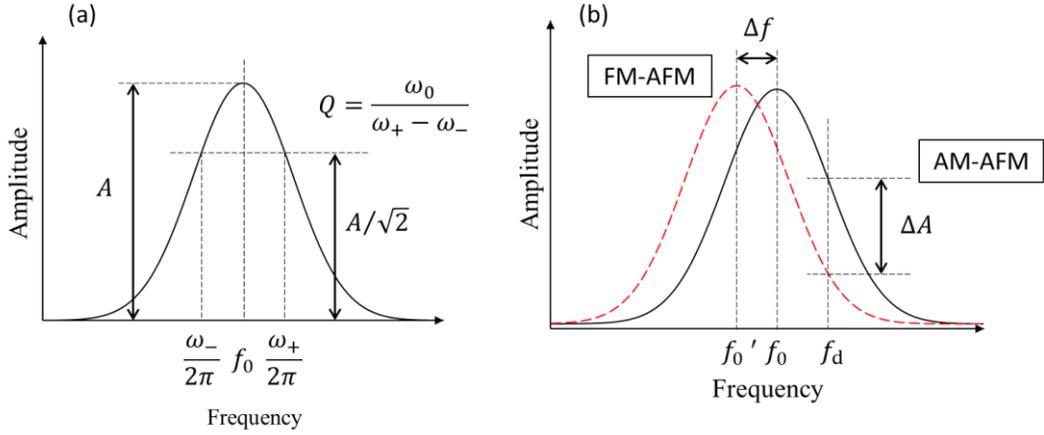


図 1.7 カンチレバーの振動特性[(a)共振周波数と Q 値の関係、(b)カンチレバー振動の周波数依存性]

### 1.3.6 振幅変調方式原子間力顕微鏡(AM-AFM)

ダイナミックモードでの励振特性の変化の検出には、FM-AFM と AM-AFM が存在する。FM-AFM では、カンチレバーを一定の振幅  $A$  で振動させながら共振周波数の変化  $\Delta f$  を検出する。一方、AM-AFM ではカンチレバーを一定の周波数 ( $f_d$ ) で振動させて振幅の変化  $\Delta A$  を検出する。本節では本研究で用いた AM-AFM の原理について説明する。AM-AFM は、探針と試料表面間に働く相互作用力による Q カーブの変化を振幅の変化から検出する方法である。探針と試料表面間に微小な相互作用力  $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$  が働いている場合、式(9)に記述される振幅  $A$  は、次式で表される。

$$A = \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k - k_{\text{int}})^2 + \gamma^2\omega^2}} \quad (14)$$

さらに、 $F_{\text{int}}$  が微小である ( $F_{\text{int}} = -k_{\text{int}}z$ ) と仮定すると、式(9)は、さらに以下のように表すことができる。

$$A \approx \frac{A_{\text{ext}}}{\sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2}} \left[ 1 + k_{\text{int}} \frac{m\omega^2 - k}{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2} \right] \quad (15)$$

この時、振動の変化  $\Delta A$  は、

$$\Delta A = k_{\text{int}} \frac{A_{\text{ext}}(m\omega^2 - k)}{\left[ \sqrt{(m\omega^2 - k)^2 + \gamma^2\omega^2} \right]^3} \quad (16)$$

となり、力勾配に比例する。実際の AM-AFM では、カンチレバーの振幅減少を試料表面への接近と捉え、減少した振幅が一定となるように高さフィードバックを行う。

### 1.3.7 走査モード

AFM では試料表面の形状像だけでなく、硬さ、粘弾性、凝着力といった表面の力学特性も測定し、画像化できる。以下に本実験で使用したフォースカーブ測定、フォースマッピングについて述べる。

フォースカーブ測定は、試料表面の1点において探針と試料間の距離を変化させながら、探針に働く力(カンチレバーのたわみ)を測定する方法である(図 1.8)。この手法により、試料表面の力学特性を評価できる。図 1.9 には、軟らかい試料と硬い試料におけるフォースカーブ応答の模式図を、図 1.10 には試料変形量 $D$ と荷重 $F$ の関係を、それぞれ実線と破線で示している。横軸はカンチレバーの反り量 $d$ 、縦軸はカンチレバーの移動距離 $Z$ である。試料の力学特性を得るためには、これを試料変形量 $D$ と荷重 $F$ の関係に変換する必要がある。まず、荷重 $F$ に関しては、カンチレバーのばね定数 $k$ を用いて次式で求められる。

$$F = kd \quad (17)$$

次に、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ーの位置 $Z_c$ とたわみ $d_c$ を用いて、次式で表される。

$$Z - Z_c = (d - d_c) + D \quad (18)$$

ここで、荷重 $F$ は斥力を、変形量 $D$ はカンチレバーを押し込む方向を正とする。カンチレバーが試料表面に近づくと、表面張力によりカンチレバーが試料表面に引き込まれるジャンプインが起こる。この応答は、試料の硬さによって異なる。硬い試料の場合、ジャンプイン後、荷重を加えても試料が変形しない。一方、軟らかい試料では荷重の増加に伴い、試料の変形が大きくなる。

本実験で用いるゴム試料の測定では、凝着力による影響が大きいいため、得られた試料変形量 $D$ -荷重 $F$ の関係式に JKR 接触力学モデル[1.8]を適用する。このモデルでは、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ている。このとき、接触半径 $a$ と試料変形量 $D$ は、以下の式で与えられる。

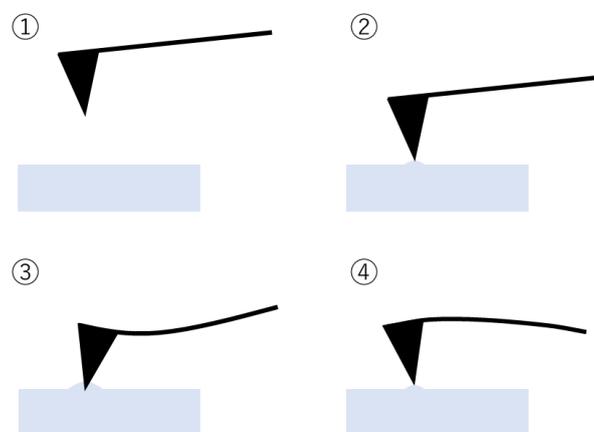


図 1.8 フォースカーブ測定の観察例

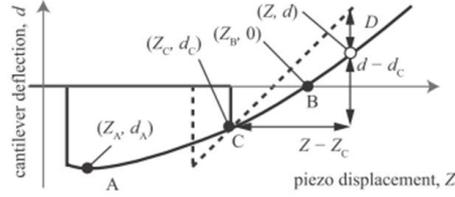


図 1.9 ピエゾ素子変位とカンチレバーの変位の関係[1.7]

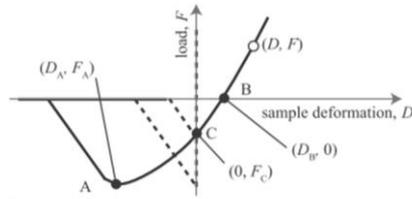


図 1.10 試料変形量と荷重の関係[1.7]

$$a^3 = \frac{R}{K} \left( F + 3\pi w R + \sqrt{6\pi R F + (3\pi w R)^2} \right) \quad (19)$$

$$D = \frac{a^2}{3R} + \frac{2F}{3aK} \quad (20)$$

ただし、上式における換算弾性率 $K$ は、試料、カンチレバーのヤング率を $E_1$ 、 $E_2$ 、ポアソン比を $\nu_1$ 、 $\nu_2$ を用いて、次式で定義される。

$$\frac{1}{K} = \frac{3}{4} \left( \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right) \quad (21)$$

JKR 接触力学モデルで与えられた数式から弾性率を求めるため、2点法[1.9]を用いる。この方法では、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合う点 B を用いる。まず、点 A における最大凝着力 $F_A$ は、

$$F_A = -\frac{3}{2} \pi w R \quad (22)$$

と表される。これを式(19)、(20)に代入すると、点 A での試料変形量 $D_A$ は次のように求められる。

$$D_A = -\frac{1}{3} \left( \frac{F_A^2}{K^2 R} \right)^{1/3} \quad (23)$$

次に点 B では、引力と斥力が釣り合うため、 $F = 0$ となる。これを式(19)、(20)に代入すると、点 B での試料変形量 $D_B$ は、次のように求まる。

$$D_B = \frac{1}{3} \left( \frac{16F_A^2}{K^2 R} \right)^{1/3} \quad (24)$$

式(23)、(24)を連立すると、換算弾性率 $K$ に関して、次のような式が得られる。

$$K = \left( \frac{1 + 16^{1/3}}{3} \right)^{3/2} \frac{F_A}{\sqrt{R(D_A - D_B)^3}} \quad (25)$$

ここで、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(21)よりヤング率 $E_1$ は次のように与えられる。

$$E_1 = \frac{3}{4}(1 - \nu_1^2)^2 K \quad (26)$$

この結果から、試料のポアソン比 $\nu_1$ 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。

フォースカーブを試料表面で場所を変えながら多点で取得し、試料表面形状とその機械的特性をマッピングする手法をフォスマッピング、あるいはフォスボリューム測定という。接触力学モデルを適用し、弾性率等を2次元平面にマッピングすることで、試料表面の力学物性分布を高分解能かつ定量的に可視化することができる。

#### 1.4 X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)

X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)は、試料表面にX線を照射し、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、表面を構成する元素の種類、濃度、化学結合状態に関する情報を得る手法である。この手法は、一般に試料表面の数nm以下に存在する元素の情報を得ることができる。XPSの原理を図1.11に示す。X線を試料に照射すると、光電効果により、物質から光電子が放出される。この際、照射X線のエネルギーを $h\nu$ 、そこから放出された光電子の運動エネルギーを $E_k$ 、その電子が原子に束縛されていた結合エネルギーを $E_b$ 、試料の仕事関数を $\phi$ とすると、それらの関係は、以下の式で表される。

$$E_b = h\nu - E_k - \phi \quad (27)$$

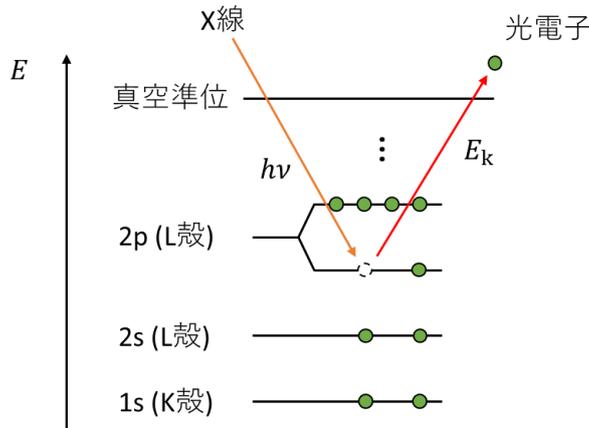


図 1.11 XPS の原理

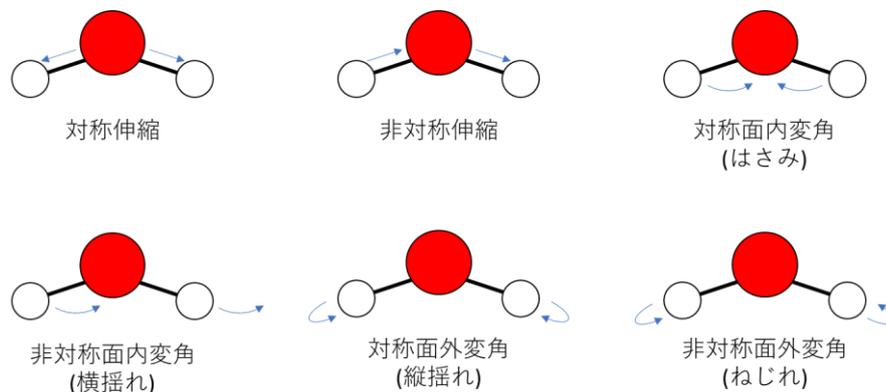


図 1.12 赤外分光における振動の種類

結合エネルギー $E_b$ は、元素の種類や電子状態などに依存した特定の値を持つため、これを求めることで試料表面の組成を分析できる。さらに、光電子の強度は、その元素の濃度に比例するため、構成元素の相対的な比率も求めることができる。

## 1.5 赤外吸収分光法(infrared absorption spectrometry: IR)

赤外吸収分光法(infrared absorption spectrometry: IR)は試料に赤外光を照射し、透過または反射した光を測定することで、試料の構造・組成を解析する手法である。原子同士の結合は、硬く結合されているわけではなく、ある程度の柔軟性を持つ。この結合に赤外領域のエネルギーを与えると、赤外線が吸収され、化学結合に特有の振動が誘発される。赤外分光法で観察される振動の種類を図 1.12 に示す。結合振動は、対称伸縮、非対称伸縮、対称面内変角(はさみ)、非対称面内変角(横揺れ)、対称面外変角(縦揺れ)、非対称面外変角(ねじれ)の6種類に分けられる。原子間結合が吸収する波長や強度は、原子の種類や結合状態に固有であるため、吸収エネルギーを分析することで化学結合の種類や特性を特定できる。

## 1.6 ゴムについて

### 1.6.1 概要

ゴムとは、小さい外力で変形しやすく、高伸張性(100%以上)を示し、外力を取り除くと短時間でほぼ元の形に回復する性質(ゴム弾性)を有する高分子あるいはその材料を指す。ゴムがこのようなゴム弾性を持つ理由は、ゴムの主成分である高分子物質(原料ゴム)が、細長い鎖のような形をした集合体が互いに絡み合いながら存在していることに由来する。ゴムを構成する高分子鎖は  $1\ \mu\text{m}$  程度の長さを持ち、それらが互いに絡み合い、球状のコイルを形成してゴム内に存在している。この原料ゴムに対して、硫黄を加えて加熱を行う加硫と呼ばれる工程を施すと、ゴム分子鎖と硫黄が化学反応を起こして結合し、ゴム弾性体が形成される。この分子鎖同士の化学結合を架橋という。ゴム製品は、引張強さが要求されるため、通

常は加硫ゴムの状態で使用される。また、硫黄のほかにも、加硫促進剤、補強性充填剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤等を混ぜ合わせ、複合材として製造される。

原料ゴムの主成分は大きく 2 種類に分類される。天然ゴムはゴムの樹から得られる樹液を原料とし、合成ゴムは石油やナフサを原料に作られた合成される。以下に本研究で用いた合成ゴムについて記述する。

### 1.6.2 合成ゴム

合成ゴムは石油やナフサ(原油を蒸留して分離した石油製品)を原料として、化学的に製造される工業製品である。その特徴は、使用する原料に応じてさまざまな特性を付与できる点にある。合成ゴムは化学構造の違いにより、以下に示すジエン系と非ジエン系に大別される。

#### (1) ジエン系

不飽和ゴムの一種であり、ポリマーの主鎖に二重結合を含む構造を有する。そのため、硫黄による加硫が容易に行えるが、対候性、耐オゾン性、耐熱劣化性は他の合成ゴムと比較して劣る。

#### (2) 非ジエン系ゴム

ポリマーの主鎖に二重結合を含まない、またはごくわずかにしか含まない合成ゴムである。その特性として、対候性、耐オゾン性、耐熱劣化性に優れている点が挙げられる。

### 1.6.3 エチレンプロピレンゴム(EPDM)

エチレンプロピレンゴム(EPDM)の構造式を図 1.13 に示す。EPDM はエチレンとプロピレンの共重合体である EPM と、さらに架橋用ジエンモノマーを加えた三元共重合体の EPDM の 2 種類に分類される。EPDM のジエンモノマーには、エチリデンノルボルネン、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエンが用いられる。

EPDM は以下のような特徴を持つ[1.10]。

- (1) 耐熱性、耐候性、耐オゾン性に優れる
- (2) 比重が合成ゴムの中で最も小さい
- (3) 耐薬品性、電気特性が良好
- (4) 耐油性に劣る
- (5) 加硫が容易で硫黄加硫ができる

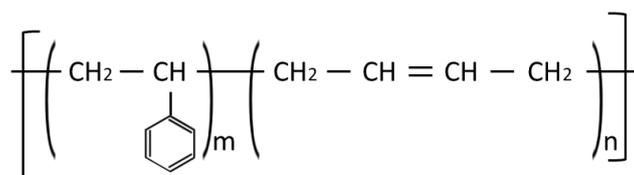


図 1.13 EPDM の構造

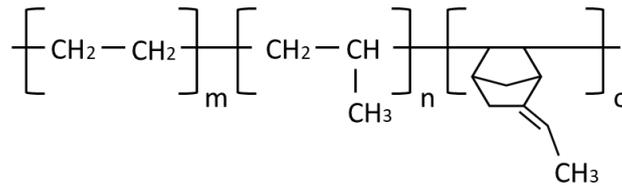


図 1.14 SBR の構造

### 1.6.4 スチレンブタジエンゴム(SBR)

スチレンブタジエンゴム(SBR)の構造式を図 1.14 に示す。SBR は、スチレンとブタジエンを共重合して得られる合成ゴムであり、重合方法には、ラジカル重合によって製造される乳化重合 SBR(E-SBR)と、アニオン重合によって製造される溶液重合 SBR(S-SBR)の二種類に分類される。E-SBR の特徴を以下に示す[1.10]。

乳化重合 SBR(E-SBR)

- (1) 天然ゴムと比べて品質が均一で異物の混入が少なく、加硫速度のばらつきも少ない
- (2) 天然ゴムのような超高分子量(分子量 100 万以上)成分が少ないので、加工が容易でコストが低い
- (3) 耐老化性、耐熱性、耐摩耗性が天然ゴムより優れる
- (4) 加工性、コスト、物性のバランスが良い
- (5) 粘着性、反彈性率、耐寒性が劣る

次に溶液重合 SBR(S-SBR)の特徴を示す。E-SBR と同様の性質があり、さらに次の特徴が加味される。

- (1) ゴム表面が平滑であり、工業用部品の製造に適している
- (2) 動的特性に優れる
- (3) 屈曲き裂に強く、低温特性に優れる

### 1.6.5 合成ゴムの劣化メカニズム

合成ゴム製品は、光や熱などの使用環境により物理的、化学的な劣化が生じ、本来の物性を失うことがある。ここでは、劣化現象の一つであり、本研究の対象である熱酸化劣化について述べる。ゴム分子はブラウン運動を行い、細長い鎖状の分子が絡み合った構成をしている。このため、分子全体としては移動や回転を伴わず、固体的な振る舞いを示す。しかし、個々の分子鎖では熱運動によって結合周囲の分子が無秩序に回転し、局所的なブラウン運動を行う。この局所的な運動は、ミクロブラウン運動と呼ばれる。ゴムに熱が作用すると、熱吸収に伴って分子の運動が活発化し、ミクロブラウン運動からマクロブラウン運動へと移行する。ミクロブラウン運動の段階ではゴム弾性は保持されるが、マクロブラウン運動へ発展すると、分子全体が振動し、材料としての性質が大きく変化する。さらに、この状態で酸素が加わると、分子運動が一層激しくなり、最終的にポリマーの化学結合が分子運動に耐えられなくなり、分子切断が生じる。また酸化反応の進行に伴い架橋反応が進行し、ゴム本

体が硬化する。この硬化が進むと、内部応力によってクラックが発生し、最終的にはゴムが崩壊する[1.11]。

### 1.6.6 先行研究

本項では、EPDM の熱劣化に伴う構造・化学組成の変化に関する解析について、先行研究を紹介する[1.1][1.2]。図 1.15 に、EPDM 表面の AFM 形状像を示す。加熱前の EPDM 表面には、図で確認されるような繊維状構造が典型的な形態として存在していることが明らかになっている。一方、図 1.16 に、EPDM の加熱に伴う表面構造の変化を同一視野で測定した AFM 形状像を示す。図から、繊維状構造は加熱に伴い消滅することが確認できる。この繊維状構造は、合成ゴムを製造する際に配合された硫黄および酸化亜鉛のうち、加硫反応に使用されなかった硫黄と亜鉛が表面に析出したものであると考えられている。

さらに先行研究では、繊維状構造(硫黄と亜鉛)の消滅プロセスを明らかにするため、XPS を用いて EPDM の表面および試料内部の測定が行われた。図 1.17 および図 1.18 に EPDM 表面および内部の加熱前(赤)と加熱後(青)に対して、(a) S、(b) Zn のエネルギー領域付近で測定した XPS スペクトルを示す。これらの図から、加熱後の EPDM 表面および内部の両方で、S2p および Zn2p に由来するピークが消滅することが確認された。以上の結果から、EPDM 表面に存在する繊維状構造(硫黄と亜鉛)は、加熱に伴い内部や表面に拡散しているわけではなく、ゴム外部へ蒸発していると結論付けられている。

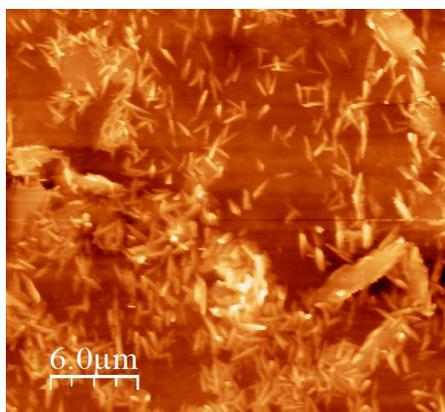


図 1.15 EPDM の形状像[1.1]

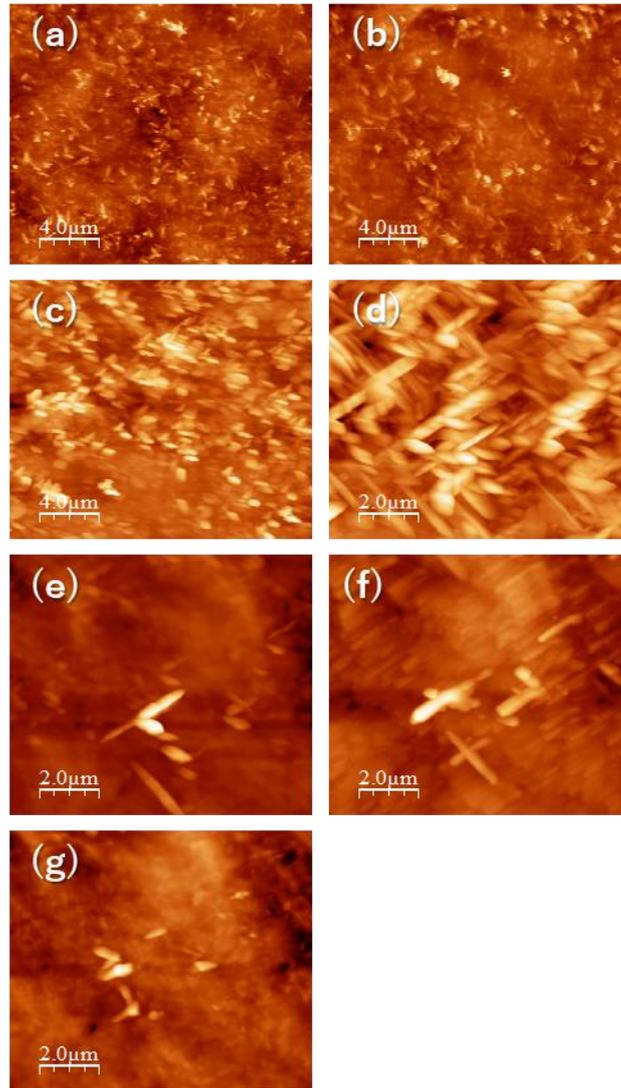


図 1.16 EPDM の表面形状[(a)未処理、(b)90℃で 11 分後、(c)140℃で 28 分後、(d)140℃で 96 分後、(e)140℃で 108 分後、(f)140℃で 184 分後、(g)30℃で 257 分後、(h)30℃で 265 分後][1.1]

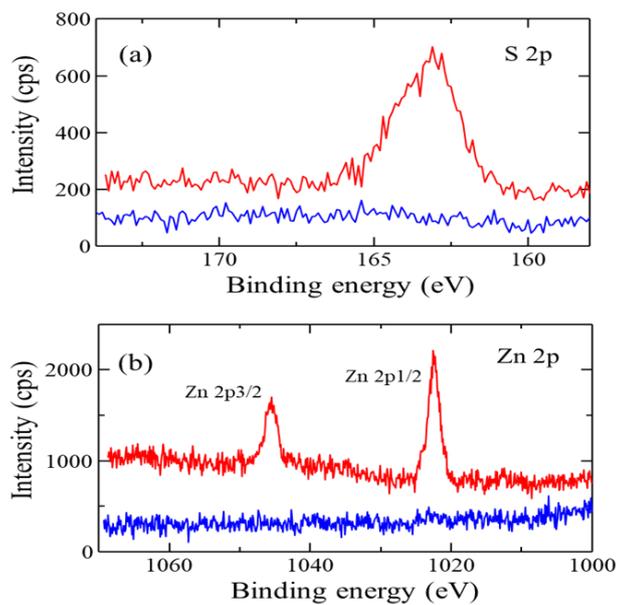


図 1.17 EPDM 表面加熱前(赤)、加熱後(青) [1.2]

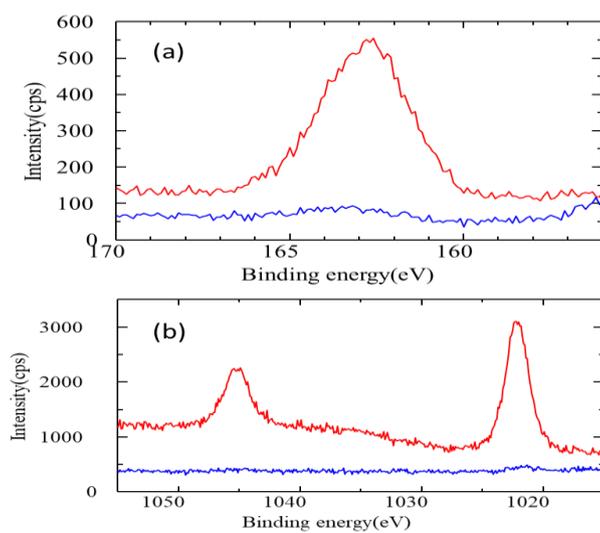


図 1.18 EPDM 内部加熱前(赤)、加熱後(青) [1.2]

## 参考文献

- [1.1] 谷澤卓朗, 原子間力顕微鏡を用いた EPDM の熱劣化解明, 卒業論文, 高知工科大学(2020).
- [1.2] 谷澤卓朗, EPDM 熱劣化に伴う構造変化の解析, 修士論文, 高知工科大学(2022).
- [1.3] 秋永広幸, 走査型プローブ顕微鏡入門 (オーム社, 2013).
- [1.4] C. Kittel, キittel 固体物理学入門, 第 8 版 (丸善, 2005).
- [1.5] Jacob N. Israelachvili, *Intermolecular and Surfaces*, Academic Press (2011).
- [1.6] 木村知玄, “原子間力顕微鏡を用いた有機半導体グレイン/電極界面の局所電気特性評価” 博士論文, 京都大学 (2006).
- [1.7] 藤波想, 中嶋健, 西敏夫, “AFM フォースマッピング測定と JKR 解析を基にした新規粘弾性測定手法” 博士論文, 84, 171-175(2011).
- [1.8] Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D.:*Proceedings of the Royal Society of London A*, 324, 301 (1970).
- [1.9] Sun, Y.; Akhremitchev, B.; Walker, G. C.:*Langmuir*, 20, 5837-5845 (2004).
- [1.10] 小松公栄, ゴムのおはなし, 第一版 (日本規格協会, 2001).
- [1.11] 中村勉, “合成ゴムの劣化について”,  
<https://www.kinki-shasej.org/upload/pdf/kankyous269nakamura.pdf> (参照 2024.09-05).

## 第二章 実験方法

本章では、本実験に用いた試料、実験装置、及び測定方法について述べる。

### 2.1 対象試料

#### 2.1.1 合成ゴム

本研究で使用した EPDM および SBR は、株式会社大同ゴム様から提供を受けた。使用した原料ゴムは JSR EP51 (JSR 株式会社)、SUMITOMO SBR 1502 (住友化学株式会社)である。配合の詳細を表 2.1 に示す。配合物を混練した後、EPDM では150°C × 40min、SBR では150°C × 30min の加硫処理を行い、加硫ゴム試料を調整した。引張試験および老化試験は株式会社大同ゴム様が実施し、その結果を表 2.2 に示す。

表 2.1 EPDM および SBR の配合

Component	Composition (phr)	
JSR EP-51	100	
SBR 1502		100
酸化亜鉛2種	5	3
ステアリン酸	1	1
シースト3	40	50
硫黄	1.5	1.75
ノクセラーM	0.5	
ノクセラーTT	1	
サンセラーNS-G		1

表 2.2 EPDM および SBR の引張試験、老化試験

試験項目		測定値		試験状況
		SBR	EPDM	
引張試験	引張強さ (MPa)	26.4	20.4	JIS K 6251 23°C
	伸び (%)	450	430	
	硬さ (Hs)	69	79	JIS K 6253-3 タイプAデュロメータ
老化試験	引張強さ変化率 (%)	±0	+8.8	JIS K 6257 70°C × 96時間
	伸び変化率 (%)	-15.6	-1.2	
	硬さ変化	+3	±0	
	引張強さ変化率 (%)	-12.9	-6.4	JIS K 6257 100°C × 72時間
	伸び変化率 (%)	-44.4	-27.9	
	硬さ変化	+8	+1	
	引張強さ変化率 (%)	-4.5	+3.4	JIS K 6257 70°C × 7日
	伸び変化率 (%)	-21.1	-10.5	
	硬さ変化	+3	±0	
	引張強さ変化率 (%)	-21.6	-12.7	JIS K 6257 100°C × 7日
	伸び変化率 (%)	-55.6	-39.5	
	硬さ変化	+8	+1	
	引張強さ変化率 (%)	-68.8	-3.9	JIS K 6257 120°C × 7日
	伸び変化率 (%)	-94.4	-44.2	
	硬さ変化	+17	+3	
引張強さ変化率 (%)	測定不能	-39.2	JIS K 6257 150°C × 7日	
伸び変化率 (%)	測定不能	-82.6		
硬さ変化	+24	+8		

試料は、超音波カッター(本多電子製)を用いて 5 mm 四方、厚さ 0.5 mm に成形した。その後、蒸留水、エタノールでそれぞれ 5 分間超音波洗浄を行った。

### 2.1.2 Si 基板、Au/Mica 基板

XPS 測定では、合成ゴムの加熱時に発生するガス成分の検出を目的として、図 2.1 に示すシステムを用いて、基板にガス成分を蒸着させた。基板には、Si 基板および Au/Mica 基板を使用し、それぞれ 10 mm 四方に成形した。Si 基板は成型後に蒸留水、アセトン、エタノールの順でそれぞれ 5 分間の超音波洗浄を行い、その後 30 分間 UV オゾン洗浄を施した。Au/Mica 基板では洗浄は行わなかった。

表 2.3 に作製した基板の試料 ID を示す。加熱の際、EPDM および SBR をそれぞれ 4 つずつ使用し、200°C × 4h の加熱を行った。

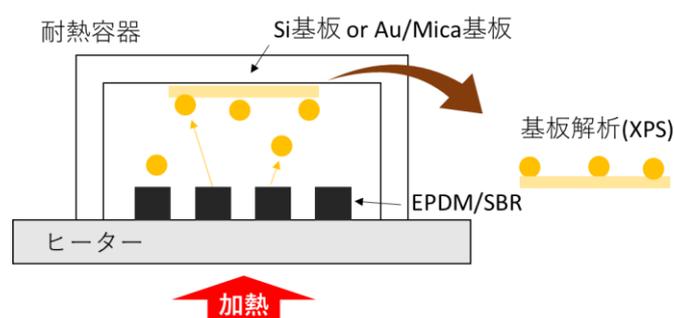


図 2.1 XPS 測定試料の作製

表 2.3 XPS 測定に用いた基板の試料 ID

試料ID	基板条件	加熱条件	加熱試料の個数
Si1	清浄基板	200°C × 4h	4
Si2	EPDM加熱後基板		
Si3	SBR加熱後基板		
Au1	清浄基板	200°C × 4h	4
Au2	EPDM加熱後基板		
Au3	SBR加熱後基板		

## 2.2 実験装置

### 2.2.1 AFM

AFM 測定には、Oxford Instrument 株式会社の Cypher VRS を使用した。本装置は、試料ステージにヒーターが搭載しており、同一視野を維持しながら、試料の加熱観察が可能である。カンチレバーは、バネ定数 2 N/m の低抵抗シリコンカンチレバー(AC240TSA-R3、Oxford Instrument 社製)を用いた。カンチレバーの詳細を表 2.4 に示す。表面形状の測定は AM-AFM mode を採用した。

### 2.2.2 XPS

XPS 測定は、九州シンクロトロン光研究センターに設置の装置(アルバック・ファイ株式会社製)を用いた。エネルギー範囲は 40 eV~1500 eV、光子数は  $10^8 \sim 10^9$  (photons/sec)、ビームサイズは 1.5 mm × 0.6 mm である。

表 2.4 カンチレバー詳細

Model	AC240TSA-R3
LoT#	9045112
Lever	
Material	Silicon
Coating	Cr/Au (5/65)
Tip	
Material	Silicon
Coating	none
Radius	7 nm
Lever f (kHz)	70 (50-90)
K (N/m)	2 (0.6-3.5)

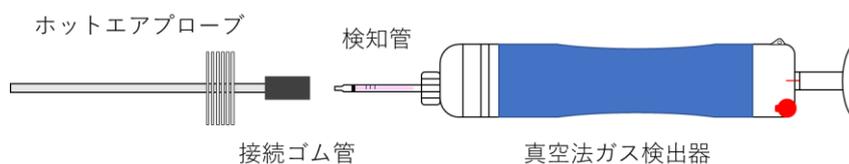


図 2.2 ガス検知管の概要

### 2.2.3 ガス検知管

ガス検知管の概要を図 2.2 に示す。ガス採取器には光明理化学工業株式会社の北川式ガス採取器 AP-20 を使用した。検知管の先端にはホットエアプローブ SF-40 型(光明理化学工業株式会社)を連結させた。ガス検知管の実験システムを図 2.3 に示す。合成ゴムを加熱する際、試料を覆うアルミホイルの容器に 1 cm 程度の自由に開閉できる穴を設け、そこから蒸発したガス成分を採取した。本実験で用いた検知管(光明理化学工業株式会社)を表 2.5 にまとめる。

### 2.2.4 IR

IR 測定では、日本分光株式会社の MMCT-100-VIR を用いた。配置は透過で行い、実験はすべて室温環境下で行った。

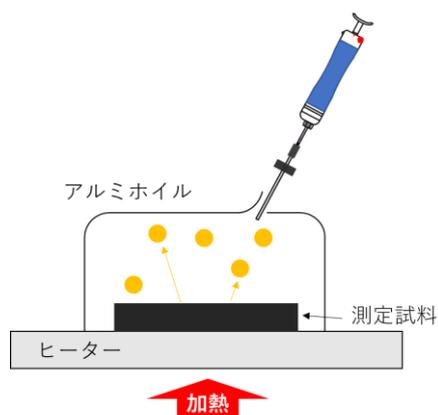


図 2.3 ガス検知管実験システム

表 2.5 ガス検知管詳細

Tube No.	103SB	120SM	141SB	141SC	103SG
Lot No.	193063	254103	425053	19014	265073
測定対象成分	二酸化硫黄	硫化水素	二硫化炭素	二硫化炭素	二酸化炭素中二酸化硫黄
測定範囲	0.02~0.3%	0.05~0.6%	2~50ppm	0.1~3.0ppm	0.5~25ppm
試料採取量	100mL	100mL	200mL	400mL	100mL
測定時間	1分間	1分間/100mL	2分間/100mL	2.5分間/100mL	2分間/100mL
検知管の変色	白色→橙色	白色→こげ茶色	桃色→黄色	淡紫色→淡黄色	青紫色→白色
検知限度	10ppm	0.001%	0.3ppm	0.02ppm	0.09ppm
使用温度範囲	0~40°C	0~40°C	0~40°C	0~40°C	0~40°C
湿度の影響	なし	なし	なし	なし	0~90%RH

### 第三章 実験結果と考察

本章では、XPS、ガス検知管、IR、AFM 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。

#### 3.1 加熱に伴うゴムの化学組成変化

##### 3.1.1 XPS を用いた化学組成変化の解析

###### 3.1.1.1 加熱前後による SBR 表面・内部の化学組成変化

加熱に伴う SBR 表面広域での化学組成を明らかにするため、XPS 測定を実施した。図 3.1 に加熱前(赤)、200°C × 1h で加熱後(青)の SBR に対して、(a)S、(b)Zn のエネルギー領域で測定した XPS スペクトルを示す。加熱前の SBR 表面では 163 eV、1022 eV、1045 eV のエネルギー付近でピークが確認された。一方加熱後の SBR 表面では、163 eV、170 eV、1023 eV、1046 eV のエネルギー付近にピークが確認された。

次に、SBR 試料の内部の化学組成変化を調べるため、加熱前後の SBR 試料に対して、超音波カッターを用いて内部を切り出し、新たに露出した表面に対して XPS 測定を実施した。図 3.2 に加熱前(赤)、200°C × 1h で加熱後(青)の SBR に対して(a)S と(b)Zn のエネルギー付近

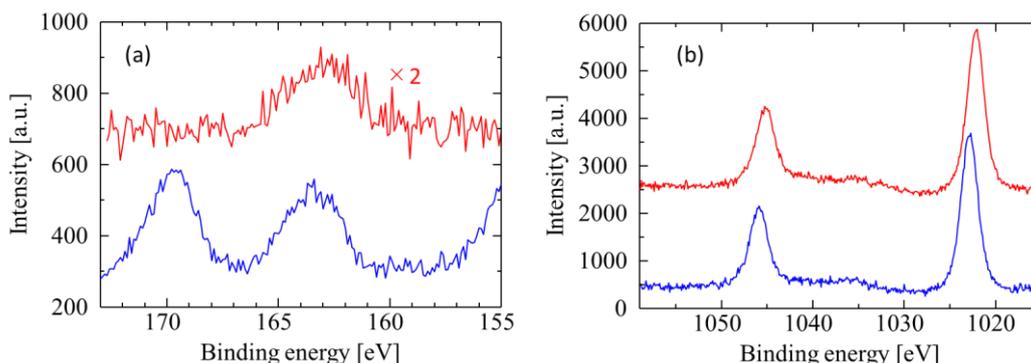


図 3.1 SBR の XPS スペクトル加熱前(赤)、加熱後(青)[(a)S、(b)Zn]

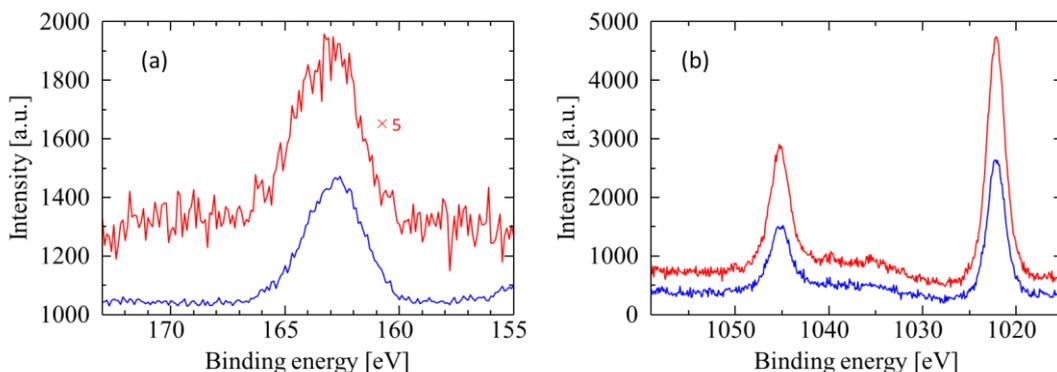


図 3.2 SBR 内部を切り出した表面の XPS スペクトル加熱前(赤)、加熱後(青)[(a)S、(b)Zn]

で測定した XPS スペクトルを示す。加熱前の SBR では 163 eV、1022 eV、1045 eV のエネルギー付近でピークが確認された。一方、加熱後の SBR では、163 eV、1022 eV、1046 eV のエネルギー付近でピークが確認された。これらピークの位置は、それぞれ硫黄、亜鉛の束縛エネルギー  $S_{2p_{1/2}}$  : 163.6 eV、 $S_{2p_{3/2}}$  : 162.5 eV、 $Zn_{2p_{1/2}}$  : 1044.9 eV、 $Zn_{2p_{3/2}}$  : 1021.8 eV と近い値を示している。

以上の結果から、SBR では加熱を行っても表面、そして内部に S と Zn が存在していることが明らかとなった。一方、SBR では加熱後の表面でのみ、 $S_{2p}$  のエネルギー領域で 170 eV のピークが確認された。このピークは S-O 結合によるケミカルシフトのエネルギーと一致している。つまりこの結果は、加熱後の SBR では表面で S が酸化反応を起こしていることを示唆している。

### 3.1.1.2 SBR 表面・内部における酸化反応に関する考察

XPS 測定では、SBR 加熱後の表面でのみ、S の酸化反応が確認された。ゴム表面で発生する酸化反応には、以下に示す二つのプロセスが考えられる。一つ目は、大気中の  $O_2$  とゴム表面の S による酸化反応である。ゴム試料の加熱は大気中で行うため、SBR 表面に存在する S が  $O_2$  と反応し、酸化反応が起こったと考えられる。実際、加熱時に大気中にないゴム内部の  $S_{2p}$  のエネルギー領域で測定した XPS スペクトルでは、170 eV 付近のピークは確認されなかった[図 3.2 参照]。二つ目は、未反応の S が加熱に伴い加硫促進剤と反応し、酸化反応を引き起こすプロセスである。ゴム内部に存在する O の成分は、加硫促進剤の酸化亜

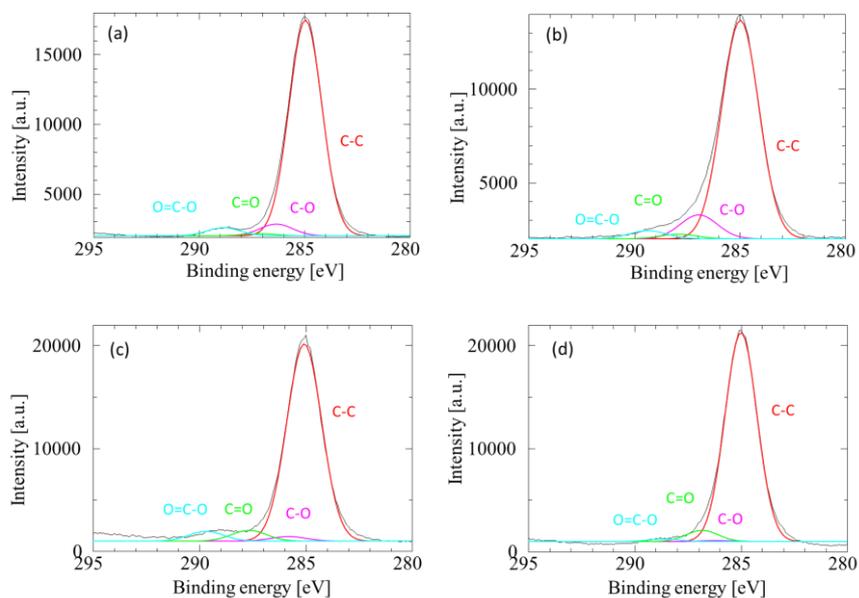


図 3.3 SBR の  $C_{1s}$  領域 XPS スペクトル[(a)加熱前表面、(b)加熱後表面、(c)加熱前内部、(d)加熱後内部]

表 3.1 SBR の C1s 領域のピークフィッティング割合

	Area%			
	SBR表面		SBR内部	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
C-C	90.73	85.66	86.71	93.83
C-O	4.98	9.34	3.79	0.31
C=O	0.82	1.82	5.18	4.86
O=C-O	3.47	3.18	4.33	1.00

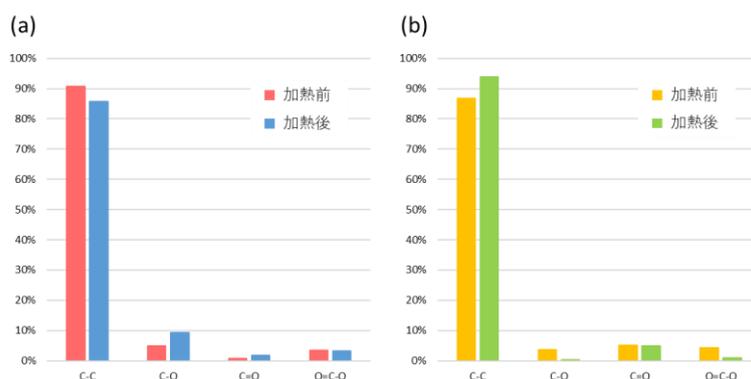


図 3.4 SBR の C1s 領域のピークフィッティング割合[(a)表面、(b)内部]

鉛やステアリン酸などである。このうち、反応に用いられていない O の成分が加熱とともに S と酸化反応を起こしたと考えられる。しかし、加硫促進剤に由来する反応であれば、加熱後の SBR 内部でもピークが確認されるはずである。したがって、このプロセスが生じる可能性は低いと考えられる。

先行研究から、SBR で確認される S のピークは、架橋構造に由来すると考えられている [1.2]。このことから、本実験で確認された S の酸化反応は、ゴム分子鎖の酸化反応と同等であると推察される。よって、SBR 表面では、加熱に伴い、C の酸化反応も発生していることが予想される。そこで、C1s エネルギー領域で測定した XPS スペクトルのピークに対して、ガウスフィッティングを行い、ピーク分離を行った。図 3.3 に SBR の(a)加熱前表面、(b)加熱後表面、(c)加熱前内部、(d)加熱後内部における C1s エネルギー領域の XPS スペクトルを示す。また、それぞれのピーク割合を表 3.1 に、ピーク割合の分布を図 3.4 に示す。これらのピークは、それぞれ C-C (284.6 eV)、C-O (286.1 eV)、C=O (287.4 eV)、O=C-O (288.8 eV)に近い値を示している。SBR 表面では、加熱を行うことにより、C-C 結合の割合が 5.07%減少しており、C-O 結合、C=O 結合のピーク割合はそれぞれ、4.36%、1%増加したことが確認できる。この結果から、SBR 表面では、S と C の酸化反応が同時に発生していることが明らかになった。次に、SBR 内部では、加熱に伴い、C-O 結合、O=C-O 結合の割合がそれぞれ 3.48%、3.33%減少しており、C-C 結合の割合が約 7.21%増加することが確認される。この結果から、SBR では加熱に伴い、ゴム内部に存在する O が表面上に析出していると考えられ

る。以上の結果から、SBR 表面上で確認された S、C の酸化反応は大気中の O<sub>2</sub> およびゴム内部から析出した O<sub>2</sub> に由来するものであることが推察される。

同様の解析を EPDM でも行った。図 3.5 に EPDM の(a)加熱前表面、(b)加熱後表面、(c)加熱前内部、(d)加熱後内部における C1s エネルギー領域の XPS スペクトルを示し、それぞれ

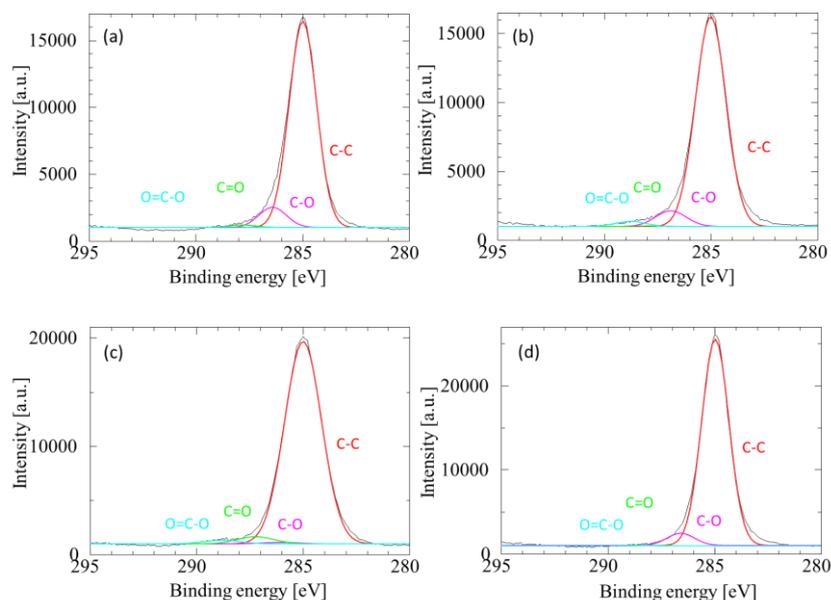


図 3.5 EPDM の C1s 領域 XPS スペクトル[(a)加熱前、(b)加熱後、(c)加熱前内部、(d)加熱後内部]

表 3.2 EPDM の C1s 領域のピークフィッティング割合

	Area%			
	EPDM表面		EPDM内部	
	加熱前	加熱後	加熱前	加熱後
C-C	89.67	91.19	94.68	94.16
C-O	8.84	6.64	0.60	5.59
C=O	1.21	0.14	3.15	0.14
O=C-O	0.28	2.03	1.56	0.07

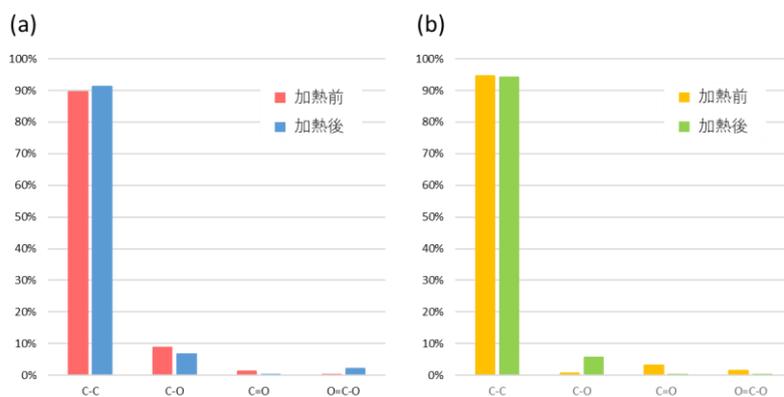


図 3.6 EPDM の C1s 領域のピークフィッティング割合[(a)表面、(b)内部]

のピーク割合を表 3.2、図 3.6 に示す。EPDM 表面では、C-C 結合の割合が、C-O 結合、C=O 結合、O=C-O 結合の割合に対して、1.52%増加している。試料の加熱は、EPDM でも SBR と同様に大気中で行っている。つまりこの結果は、EPDM 表面で大気中の O<sub>2</sub> が、S や C の酸化反応ではなく、別の反応に用いられていること示している。先行研究から、EPDM では加熱に伴い、表面および内部から S と Zn が消滅するということが明らかになっている[1.1]。このことから、大気中の O<sub>2</sub> は S および Zn と結合し、ゴム表面から解離する反応に用いられていることが推察される。また、EPDM 内部では C-C 結合の割合変化は、0.52%とわずかであるが、C と O の結合状態の割合は C-O 結合、C=O 結合、O=C-O 結合の割合は、それぞれ、4.99%増加、3.01%減少、1.49%減少していることが確認できる。これは EPDM 内部に存在する、未反応であった加硫促進剤の結合状態の変化に由来すると考えられる。

### 3.1.2 IR を用いた化学組成変化の解析

合成ゴムを加熱した際の化学組成の変化を更に詳しく調べるため、IR 測定を行った。図 3.7(a)に EPDM の加熱前(黒)、および加熱後(赤)、図 3.7(b)は SBR の加熱前(黒)、および加熱後(赤)で測定した IR スペクトルを示す。EPDM および SBR のいずれにおいても 1000~2000 cm<sup>-1</sup>、3500~4000 cm<sup>-1</sup>にはノイズが確認された。一方、SBR では加熱を行っても、スペクトルの形状に変化が確認されなかったのに対し、EPDM では加熱によって 2800 cm<sup>-1</sup>~3000 cm<sup>-1</sup>の吸収度が減少していることが明らかとなった。そこで、波数 2500cm<sup>-1</sup>~3500 cm<sup>-1</sup>

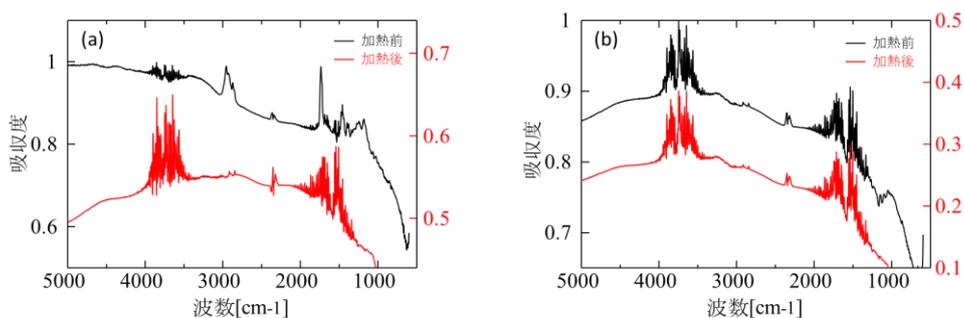


図 3.7 IR スペクトル[(a)EPDM、(b)SBR]

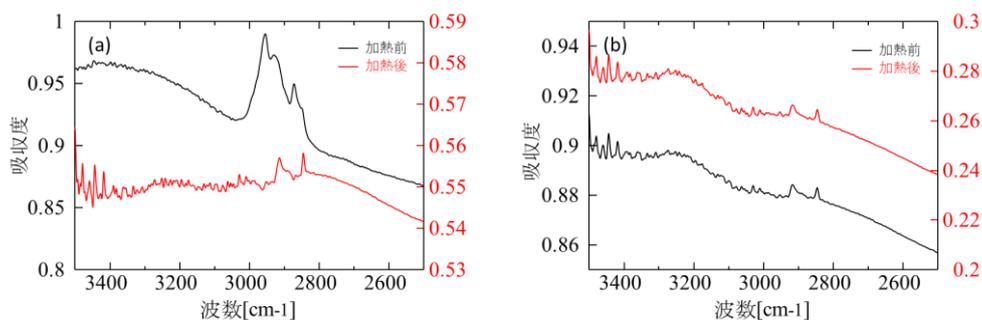


図 3.8 2500~3500cm<sup>-1</sup>における IR スペクトル[(a)EPDM、(b)SBR]

の範囲に注目し、詳細な IR スペクトルを測定した。その結果を図 3.8 に示す。2840 $\text{cm}^{-1}$ ～3000  $\text{cm}^{-1}$ は C-H 伸縮振動に起因する領域である。EPDM では加熱後にこの領域の吸収度が減少していることから、C-H の含有量が減少していることが示唆される。

### 3.1.3 ゴム加熱前後の化学組成変化に関する考察

EPDM では、加熱に伴い、C-H の含有量が減少することが明らかになった。EPDM は、加熱に伴い表面および内部から S および Zn が消滅することから、C-H 結合の減少が S や Zn の消滅に関係すると考えられる。今回行った IR 測定では 1000～2000  $\text{cm}^{-1}$ 、3500～4000  $\text{cm}^{-1}$ にはノイズが確認された。このため、3.1.2 節で述べた C と O の結合状態の変化を解析することができなかった。ノイズの発生原因としては、測定試料が厚すぎて、赤外光が十分に通過できなかったことが挙げられる。C と O の結合状態の変化をより定量的に評価するため、試料を薄く作成し、再度測定を行う必要がある。

## 3.2 ゴム蒸発成分の測定

### 3.2.1 XPS を用いたゴム蒸発成分の組成解析

#### 3.2.1.1 Si 基板に蒸着させたゴム蒸発成分の測定結果

EPDM および SBR の熱劣化に伴う S、Zn の消滅プロセスを明らかにするため、合成ゴムを加熱する際に発生した蒸発成分を担持させた基板を作成し、それに対して XPS 測定を実施した。図 3.9 に Si 清浄基板(黒)、EPDM 加熱後基板(赤)、SBR 加熱後基板(青)における(a) S、(b) Zn のエネルギー付近で測定した XPS スペクトルを示す。図から、EPDM 加熱後基板、SBR 加熱後基板の両方で S2p<sub>1/2</sub> : 163.6 eV、S2p<sub>3/2</sub> : 162.5 eV、Zn3p<sub>1/2</sub> : 91.4 eV、Zn3p<sub>3/2</sub> : 88.6 eVに由来するピークは確認されなかった。このことは、EPDM および SBR の蒸発成分を担持させた Si 基板上には硫黄、亜鉛が存在しないことを示している。

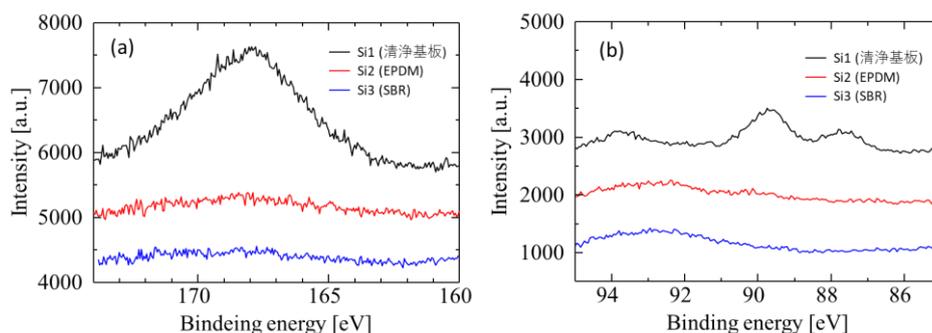


図 3.9 Si 基板の XPS スペクトル[(a)S、(b)Zn]

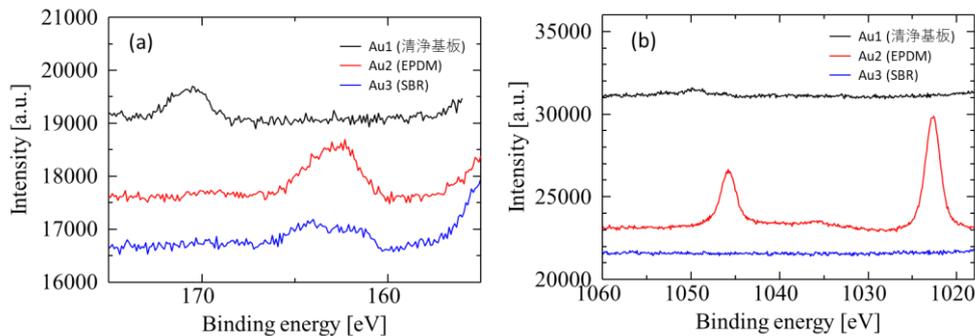


図 3.10 Au 基板の XPS スペクトル[(a)S、(b)Zn]

### 3.2.1.2 Au/Mica 基板に蒸着させたゴム蒸発成分の測定

3.2.1.1 項と同様の実験を Au/Mica 基板を用いて行った。図 3.10 に Au/Mica 清浄基板(黒)、EPDM 加熱後基板(赤)、SBR 加熱後基板(青)に対して(a) S、(b) Zn のエネルギー付近で測定した XPS スペクトルを示す。図から EPDM 加熱後基板では、163 eV、1022 eV、1045 eV のエネルギー付近でピークが確認された。一方、SBR 加熱後基板では、164 eV のエネルギー付近でピークが確認された。これらピークは硫黄、亜鉛の束縛エネルギー S2p<sub>1/2</sub> : 163.6 eV、S2p<sub>3/2</sub> : 162.5 eV、Zn2p<sub>1/2</sub> : 1044.9 eV、Zn2p<sub>3/2</sub> : 1021.8 eV と近い値を示す。この結果から、EPDM 加熱後の Au/Mica 基板には硫黄と亜鉛が蒸着し、SBR 加熱後の基板には硫黄のみ蒸着していることが示された。

### 3.2.1.3 ゴム蒸発成分の XPS 測定結果に関する考察

Au/Mica 基板において、EPDM 加熱後基板では S と Zn のピークが確認され、一方、SBR 加熱後基板では S のピークが確認できた。しかし、Si 基板では、EPDM、SBR のいずれの場合もピークが確認されなかった。この要因として、Si 基板表面に形成される自然酸化膜の影響が考えられる。Si は大気中に放置されると、表面に約 1 nm 程度の自然酸化膜(SiO<sub>2</sub>)が形成される。この自然酸化膜は、化学的に安定であり、蒸発成分の基板表面への蒸着を妨げ

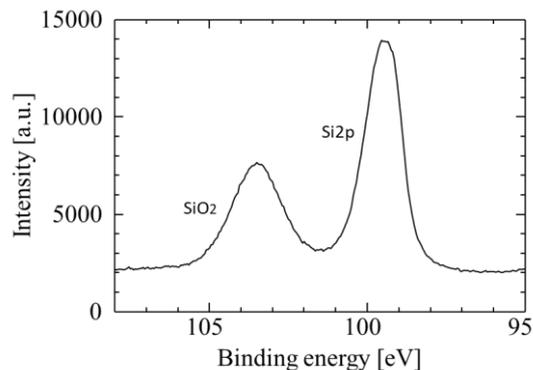


図 3.11 Si 基板の XPS スペクトル[Si 清浄表面]

る可能性がある。その結果、Si 基板では、S および Zn のピークが確認されなかったと考えられる。実際、図 3.11 に示すように Si エネルギー付近で測定した XPS スペクトルでは、Si2p の束縛エネルギー99 eV付近のピークに加え、103.5 eVのエネルギー付近にピークを確認できる。このピークは、SiO<sub>2</sub> によるケミカルシフトに対応しており、Si 基板上に酸化膜が形成されていることを示している。

一方、Au はイオン化傾向が小さく、酸化しにくい金属である。そのため、Au/Mica 基板上では酸化膜が形成されず、蒸発成分が基板表面に蒸着することが可能であり、S および Zn のピークが確認されたと考えられる。

### 3.2.2 ガス検知管による硫黄化合物の特定

図 3.10 に示す XPS 測定の結果から、蒸発成分には硫黄化合物が含まれることが示された。しかし、スペクトルの信号が弱すぎたため、精密なスペクトル解析が困難であり、硫黄化合物の詳細な特定には至らなかった。そこで、ガス検知管を用いて EPDM および SBR から蒸発した硫黄化合物の特定を行った。表 3.3 に加熱によるガス検知実験の検出結果[(a) EPDM、(b) SBR]を示す。実験では、ゴムから蒸発するガス成分を増やすため、8 個のゴムを同時に加熱した。二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>)、硫化水素(H<sub>2</sub>S)、二酸化炭素中二酸化硫黄(SO<sub>2</sub>/CS<sub>2</sub>)を検出するガス検知管では、EPDM、SBR いずれの測定時間においてもガス成分は検出されなかった。一方、二硫化炭素(CS<sub>2</sub>)を検出するガス検知管では、300 秒加熱後に EPDM では 3.0 ppm以上、SBR では 0.3~0.5 ppmのガスを検知した。より正確に蒸発量を特定するため、CS<sub>2</sub> の測定範囲が 2~50 ppmのガス検知管を利用し、さらに試料の個数を 4 個、測定時間を 100 秒にして再度測定を行った。その結果を表 3.4 に示す。また上記の結果と併せて図 3.12 にガ

表 3.3 ガス検知管実験結果[(a)EPDM、(b)SBR]

(a) EPDM 試料ID	対象成分	加熱温度[°C]	検知量	対象試料数	測定時間[s]
E1	二酸化硫黄	200	なし	8	100,200,3000,6000
E2	硫化水素		なし		300,2700,5400
E3	二酸化炭素中 二酸化硫黄		なし		300,2700,5400
E4	二硫化炭素		3.0ppm以上		300
(b) SBR 試料ID	対象成分	加熱温度[°C]	検知量	対象試料数	測定時間[s]
S1	二酸化硫黄	200	なし	8	100,200,3000,6000
S2	硫化水素		なし		300,2700,5400
S3	二酸化炭素中 二酸化硫黄		なし		300,2700,5400
S4	二硫化炭素		0.3~0.5ppm		300

表 3.4 CS<sub>2</sub> ガス検知管実験結果

試料ID	対象成分	加熱温度[°C]	検知量	対象試料数	測定時間[s]
E5	二硫化炭素	200	35~40ppm	4	100
S5			2~5ppm		

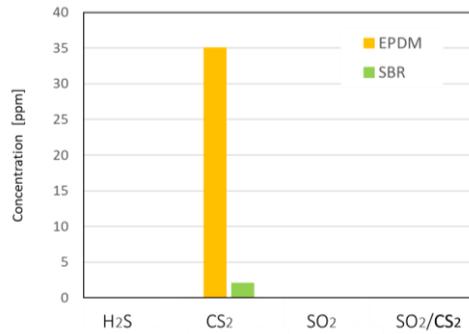


図 3.12 ガス検知管実験の検出量

ス検知管における検出量を示す。EPDM では 35~40 ppm、SBR では 2~5 ppm のガスを検出し、EPDM では SBR と比べ、より多くの CS<sub>2</sub> が蒸発していることが確認できる。

### 3.2.3 加熱に伴う EPDM、SBR の蒸発成分に関する考察

XPS 解析[図 3.10 参照]から、EPDM では加熱後に S と Zn の蒸発が確認されたが、SBR では S のみの蒸発が確認された。この違いは、ガス成分の蒸発量が原因であると考えられる。SBR では、加熱後の表面および内部に S と Zn が残存しており、Au/Mica 基板上では S のみが検出された。また、ガス検知管を用いた実験[図 3.12 参照]では、EPDM の方が SBR と比較して、多量の CS<sub>2</sub> が検知された。このことから、SBR でも S の蒸発は発生しているものの、その量が EPDM と比べ少ないため、加熱後も試料表面や内部に S が残留していると考えられる。同様に、Zn 成分も蒸発しているが、蒸発量が極めて少量であるため、XPS では検知されなかったと考えられる。

EPDM と SBR で加熱による S および Zn の蒸発量に差が生じた理由としては、両ゴムの化学活性度の違いが挙げられる。SBR と EPDM に関して、加熱に伴う架橋構造の変化に関する理論モデルをそれぞれ図 3.13(a), (b) に示す。ジエン系ゴムである SBR は非ジエン系ゴムである EPDM と比較して化学活性度が高い。このため、SBR ではより強固な架橋構造が形成されやすく、同じ条件で加熱を行っても、その大半の架橋構造が保持されていると考えられる。一方、EPDM では SBR と比べて化学活性度が低いため、加熱による架橋構造の崩壊が生じやすい。この結果、EPDM では加熱後に S と Zn がより多く蒸発したと考えられる。以上の結果から、ゴムに弾性を与える架橋構造の崩壊は、EPDM の方が生じやすいと結論できる。

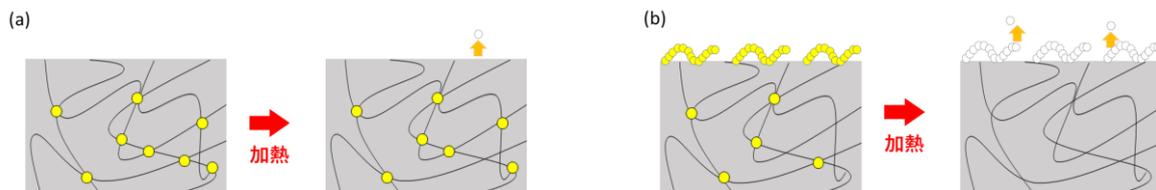


図 3.13 加熱による架橋構造の変化の理論モデル[(a)SBR、(b)EPDM]

### 3.3 加熱に伴う機械特性変化の解明

加熱によるゴムの化学組成の変化が機械特性にどのような影響を与えるかを調べるため、AFM を用いて力学特性の変化を解析した。図 3.14 に、EPDM の AM-AFM モードで得られた形状像[(a)加熱前、(b)加熱後]を示す。図 3.14 の点 1 上で測定された典型的なフォースカーブを、図 3.15[(a)加熱前、(b)加熱後]に示す。赤線が押し込み過程、青線が引き離し過程である。このフォースカーブに JKR モデルを当てはめることで、ヤング率を導出した。点 1 から点 8 までの JKR 理論を用いて得られたヤング率を図 3.16(a)に示す。加熱前後のヤング率は 200 MPa 以下の値を示した。測定した 8 点のヤング率の平均値は、JKR モデルでは、加熱前が 52.56 MPa、加熱後が 43.73 MPa となり、加熱前と比べ、加熱後の表面でヤング率が低下する結果になった。

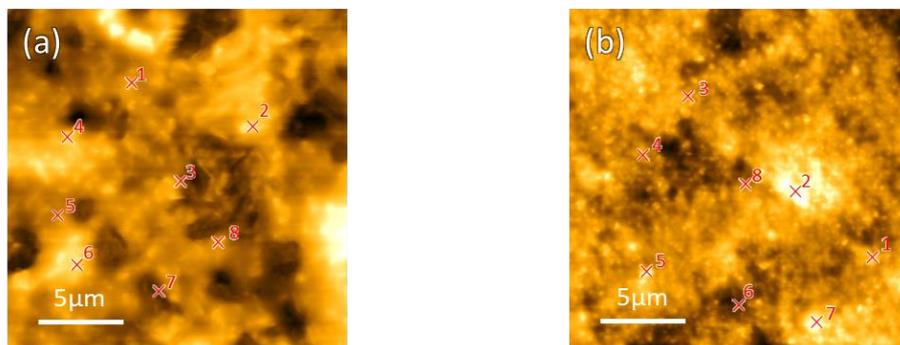


図 3.14 EPDM 表面の形状像[(a)加熱前、(b)加熱後]

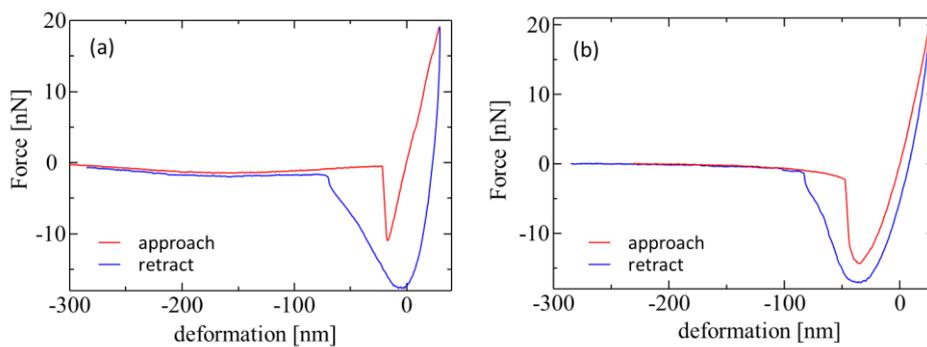


図 3.15 EPDM 表面(図 3.14 の点 1 上)でのフォースカーブ[(a)加熱前、(b)加熱後]

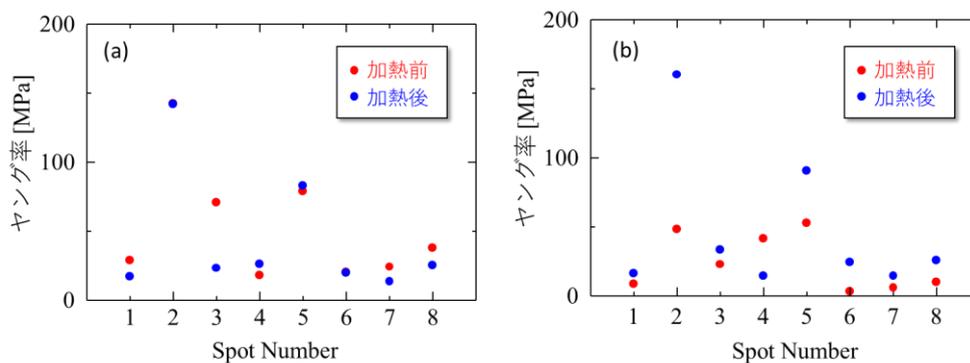


図 3.16 EPDM 表面(図 3.14 の点 1~8 上)のヤング率[(a)JKR モデル、(b)DMT モデル]

次に同様の測定を SBR でも行った。図 3.17 に SBR の AM-AFM モードで得られた形状像 [(a)加熱前、(b)加熱後]を示す。また、図 3.17 の点 1 上で測定された典型的なフォースカーブを、図 3.18[(a)加熱前、(b)加熱後]に示す。SBR 表面の点 1 から点 8 までで得られたヤング率を図 3.19(a)に示す。8 点のヤング率の平均値は、JKR モデルでは、加熱前が49.59 MPa、加熱後が1.53 GPaとなり、加熱に伴い、ヤング率が 20 倍以上大きくなっていることが明らかになった。

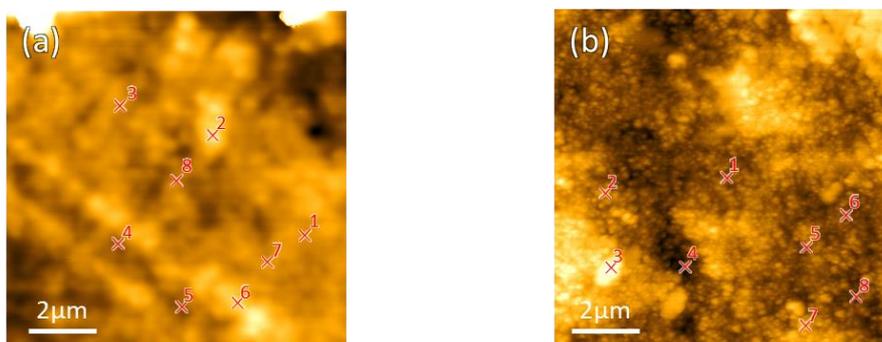


図 3.17 SBR 表面の形状像[(a)加熱前、(b)加熱後]

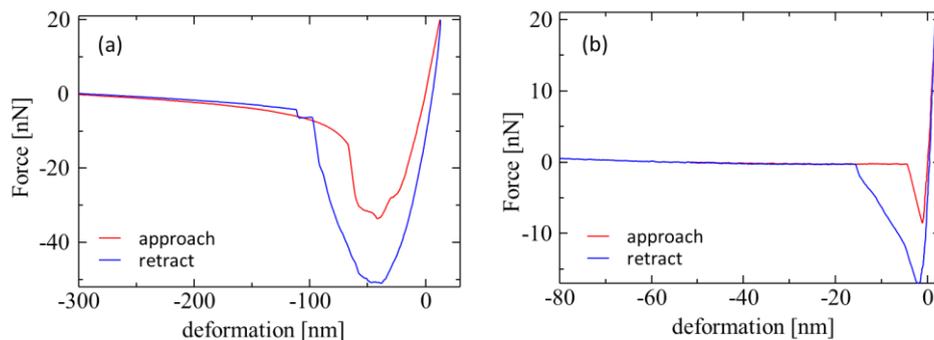


図 3.18 SBR 表面(図 3.17 の点 1 上)でのフォースカーブ[(a)加熱前、(b)加熱後]

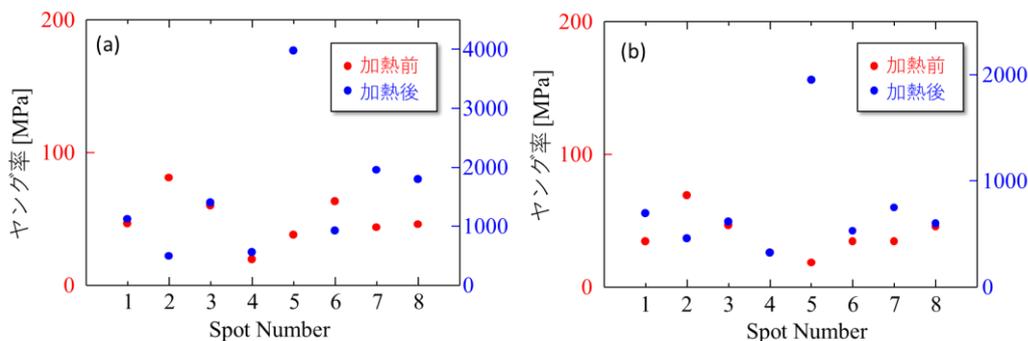


図 3.19 SBR 表面(図 3.14 の点 1~8 上)ヤング率[(a)JKR モデル、(b)DMT モデル]

今回の実験において、フォースカーブ測定において重要となるカンチレバーの校正が不十分であった。そのため、JKR 理論を用いて得られた値の信憑性は低い。得られたフォースカーブに対し、凝着のある系で用いることのできる DMT モデルでもヤング率の導出を行った。図 3.16(b)に EPDM のヤング率を示す。DMT モデルでは、測定した 8 点のヤング率の平均値は、加熱前が 24.08 MPa、加熱後が 47.33 MPa となり、加熱後の表面のヤング率の方が大きくなった。このことから、本実験で得られた EPDM のヤング率においては、引き続き吟味が必要であるといえる。

同様に、SBR でも DMT モデルを用いてヤング率の導出を行った。図 3.19(b)に SBR のヤング率を示す。DMT モデルでは、加熱前が 38.43 MPa、加熱後が 738.65 MPa となり、JKR モデルと同様に、加熱後のヤング率が 20 倍ほど大きくなることを確認できる。上述したように、理論から導出された値の信憑性は低いものの、2 つの理論において 20 倍ほどのヤング率の変化が確認されたことや、フォースカーブの形状にも明らかに変化が見られることから、SBR では加熱に伴い、ヤング率が増加していることが明らかである。

### 3.4 化学組成変化に伴う機械特性の変化に関する考察

SBR の加熱に伴うヤング率の変化と、3.1.1.2 項で述べた S の酸化反応に関する考察から、加熱に伴う SBR 表面の機械特性の変化について考察を行う。3.1.1.2 項では、加熱に伴い、表面上の架橋構造を構成する S が大気中の  $O_2$  と反応している、すなわちゴム分子鎖の酸化反応が起こっていると考察した。しかし、AFM を用いた測定では、SBR は、加熱に伴い表面のヤング率が増加することが確認された。これは、SBR 表面で架橋反応が進んだことによるものであると考えられる。硫黄によって架橋されたゴムは、図 3.20 に示すように多様な架橋構造を形成する。これら架橋構造のうち、SBR では、ジスルフィド架橋、ポリスルフィド架橋に用いられていた硫黄結合が、加熱により解離し、SBR 分子鎖に再結合した結果、ヤング率が増加したと考える。つまり、SBR 表面の S の酸化反応は、分子鎖の再結合に用いられなかった S が表面上に析出し、酸化反応を起こしたと推察される。

本実験では、ゴム表面に対してフォースカーブ測定を行った。上記で示した再架橋が、表面のみではなく、内部でも起こっているかを明らかにするため、SBR 内部の局所的な力学特性変化も解明する必要がある。

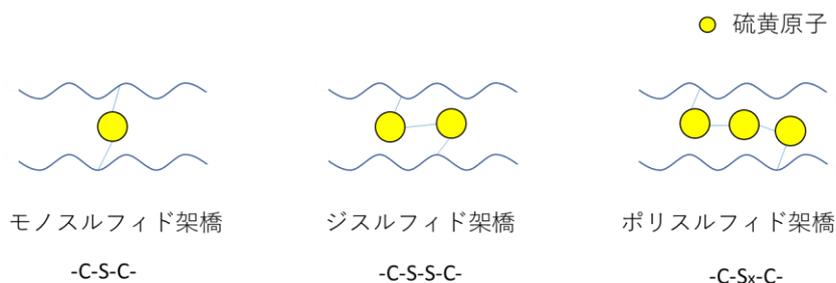


図 3.20 硫黄架橋構造[(a)モノスルフィド架橋、(b)ジスルフィド架橋、(c)ポリスルフィド架橋]

一方、EPDM では、SBR と比べ、ヤング率の明らかな増加は確認されなかった。このことから、EPDM では加熱に伴う架橋構造が発生しなかったことを示唆している。これは、上述した化学活性度の違いが原因であると推察される。SBR はジエン系ゴムであり、化学活性度が優れているため、解離した S が効率的に架橋反応を起こしていると考えられる。一方、EPDM でも硫黄結合の解離が発生するが、化学活性度が劣るため、架橋構造を形成せず、CS<sub>2</sub>としてゴム外部で蒸発したと考えられる。また、EPDM では、加熱に伴い Zn の蒸発が確認されたが、SBR では確認されなかった。この結果の原因も、架橋反応の進行が関係していると考えられる。本実験で用いた EPDM および SBR には、加硫促進剤として酸化亜鉛 (ZnO)が利用されている。SBR では、加熱に伴い残留していた ZnO が加硫促進剤として S の再架橋に用いられたため、蒸発が確認されなかったと推察される。一方、EPDM では再架橋反応が発生していないため、加熱に伴い、Zn が蒸発したと考えられる。以上の結果から、EPDM と SBR における機械特性の変化は、硫黄を介した架橋構造の変化に由来すると結論付ける。

## 第四章 まとめと展望

本論文では、加熱に伴うミクロな機械特性の変化、化学組成変化の解明を行うことを目的とし、AFM、XPS、IR、ガス検知管を用いた実験を行った。その結果、EPDMでは加熱に伴い硫黄と亜鉛が蒸発すること、SBRではEPDMと比べ少量の硫黄が蒸発していることが明らかになった。さらに、SBRでは加熱に伴いヤング率が増加していることが示唆されている。この結果は、EPDMでは加熱に伴い架橋構造が崩壊すること、SBRでは架橋に用いられていた硫黄が解離した後、再度架橋構造を構成したことを示しており、両ゴムの化学活性度の違いからも矛盾なく説明することができる。

今後は、架橋構造の崩壊や再結合がゴムの熱劣化にどのように影響を与えるかを明らかにするため、IRを用いて、結合状態の変化をより詳細に明らかにする必要がある。また、本論文で導出されたヤング率は、定性的には信頼できるものの、ゴム表面の数点のみで導出されたことに加え、カンチレバーの校正が不十分であったため、定量的な値の信憑性は低い。カンチレバーの校正を行い、多点でフォースカーブを取得し、機械的特性をマッピングできるフォースマッピング測定を行うことも課題に挙げられる。

## 謝辞

本論文の作成にあたり、多くの方々にご指導ご鞭撻を賜りました。

豊富な知識と経験の下、指導教員として終始熱心なご指導を下さった稲見栄一教授に深く感謝しますとともに、御礼申し上げます。

大同ゴム株式会社様には、対象試料である EPDM、SBR の試料提供をしていただきました。厚く御礼申し上げます。

九州シンクロトン光研究センター小林英一様には、本論文の作成にあたり、副査として適切な御助言を賜りました。ここに感謝の意を表します。

最後に、極限ナノプロセス研究室の皆さまには、本論文の執筆にあたり、多くの御助言、激励をいただきました。ここに誠意の意を表します。