

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

航空宇宙工学コース

極限ナノプロセス研究室 1275044 横内 若菜

1. 緒言

今日、幅広い用途で用いられる合成ゴムは、使用環境により硬化や軟化といった劣化が生じ、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のためには、劣化現象の解明が重要となるが、ゴムには硫黄(S)や酸化亜鉛(ZnO)、カーボンブラックなど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⁽¹⁾⁽²⁾、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。

この様な手法を用いた最近の研究では、エチレンプロピレンゴム(EPDM)の熱劣化解析が行われ、加熱に伴い EPDM の表面および内部に存在する S と Zn が消失することが明らかにされた⁽³⁾⁽⁴⁾。この消失プロセスでは、S と Zn はゴムの外部に蒸発した可能性が示唆されているが、実証には至っていない。また、S と Zn の消失が EPDM の機械特性に及ぼす影響も未解明のままである。そこで、本論文では、EPDM およびスチレンブタジエンゴム(SBR)を対象に、加熱に伴うミクロな機械特性と化学組成の変化を解明することを目的とした。

2. 実験方法

対象試料である EPDM および SBR は、超音波カッターを用いて、5mm 四方、厚さ 0.5mm に成形した。成型後の試料は、蒸留水、エタノールで 5 分間超音波洗浄を行った。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、Au/Mica 基板にガス成分を蒸着させた。加熱をする際には、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。加熱に伴うゴムの化学組成は、XPS(アルバック・ファイ株式会社)、ガス検知管(光明理化学工業株式会社)、ゴム表面の力学特性の変化は、AFM(Oxford Instrument)を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 加熱前後における SBR 表面・内部の化学組成変化

加熱に伴う SBR 表面・内部の化学組成変化を XPS で解析した。図 1 に加熱前表面(赤)、内部(橙)、200°C × 1h で加熱後表面(青)、内部(緑)の SBR における、(a)S 領域、(b)Zn 領域の XPS スペクトルを示す。加熱前後の表面および内部のスペクトルすべてにおいて、S と Zn に由来するピーク(S2p1/2 : 163.6 eV, S2p3/2 : 162.5 eV, Zn2p1/2 : 1044.9 eV, Zn2p3/2 : 1021.8 eV)が確認された。この結果は、SBR では加熱後も表面と内部に S と Zn が残存していることを示している。一方、加熱後の表面でのみ、S-O 結合に対応する 170 eV のピークが確認された。この結果は、SBR 表面では加熱に伴い S の酸

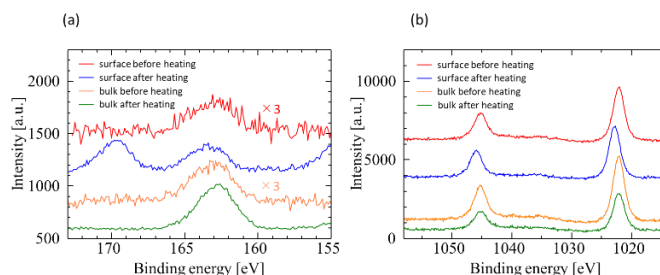


Fig1. XPS spectra of SBR surface and bulk before and after

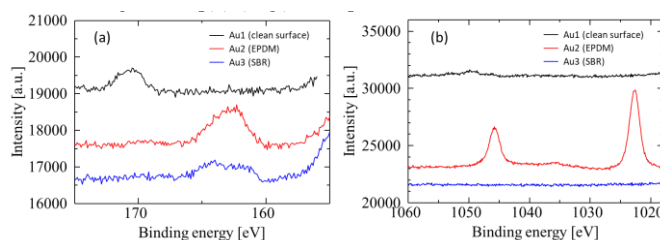


Fig2. XPS spectra of Au/Mica substrate after deposition of volatile components from rubber [(a)S, (b)Zn].

化が進行していることを示唆している。

3.2 ゴム蒸発成分の測定

EPDM および SBR の熱劣化に伴う S および Zn の消滅プロセスを解明するため、合成ゴム加熱時に発生する蒸発成分を担持させた Au/Mica 基板を作成し、XPS 測定を行った。図 2 に、Au/Mica 清浄基板(黒)、EPDM 加熱後の基板(赤)、SBR 加熱後の基板(青)における(a)S 領域、(b)Zn 領域の XPS スペクトルを示す。図から EPDM では S および Zn に由来するピークが、SBR では S に由来するピークが確認された。これにより、加熱に伴い、EPDM では S と Zn が、SBR では S のみが蒸発することが示された。

さらに EPDM および SBR から蒸発した硫黄化合物を特定するため、ガス検知管を用いた分析を行った。その結果を図 3 に示す。分析の結果、EPDM および SBR のいずれにおいても

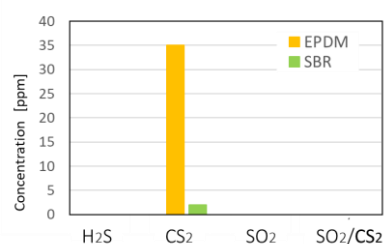


Fig3. Detected gas concentration using detector tubes.

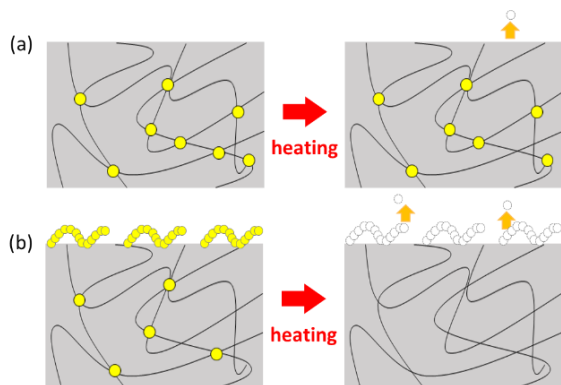


Fig4. Theory of changes in crosslinked structure through thermal degradation [(a)SBR, (b)EPDM].

も CS₂ でのみガスが検出され、その検出量は、EPDM の方が SBR より多いことが確認された。

3.3 加熱に伴う EPDM, SBR の蒸発成分に関する考察

SBR では、加熱後の表面および内部に S と Zn が残存している一方、Au/Mica 基板上では S のみが検出された。また、ガス検知管による分析では、SBR に比べ EPDM の方が多量の CS₂ が検知された。これにより、SBR でも S の蒸発は生じているものの、その量が EPDM より少ないため、加熱後も試料表面や内部に S が残存していると考えられる。同様に、Zn も蒸発している可能性はあるが、その量が極めて少なく、XPS では検知されなかったと考えられる。

EPDM と SBR における S および Zn の蒸発量の差は、両ゴムの化学活性度の違いに起因すると考えられる。加熱に伴う架橋構造の変化に関する理論モデルを図 4 に示す。ジエン系ゴムである SBR[図 4(a)]は、非ジエン系ゴムである EPDM[図 4(b)]に比べて化学活性度が高く、より強固な架橋構造を形成しやすい。そのため、同じ加熱条件下でも SBR の架橋構造は維持されやすく、S や Zn の蒸発量が少ないと考えられる。一方、EPDM は SBR に比べて化学活性度が低く、加熱による架橋構造の崩壊が生じやすい。その結果、加熱により S と Zn がより多く蒸発したと考えられる。

3.4 加熱に伴う機械特性の変化

加熱によるゴムの化学組成の変化が機械特性に与える影響を調べるため、AFM を用いて力学特性を解析した。SBR 上で測定したフォースカーブを図 5[(a)加熱前、(b)加熱後]に示す。この測定を SBR 表面上の 8 点で行い、得られた結果に JKR モデル⁹⁾を適用してヤング率を評価した。その結果、平均ヤング率は、加熱前が 49.59 MPa、加熱後が 1.53 GPa となり、加熱により 20 倍以上増加することが確認された。

一方、同様の測定を EPDM でも行った結果、平均ヤング率は加熱前が 52.56 MPa、加熱後が 43.73 MPa となり、加熱後の表面で低下する傾向が確認された。本実験では、カンチレバーの校正が不十分であったため、JKR 理論に基づくヤング率の絶対値の信頼性は低い。しかし、SBR では加熱に伴うフォースカーブの変化が明確であり、ヤング率の増加自体は定性的に信頼できる結果である。

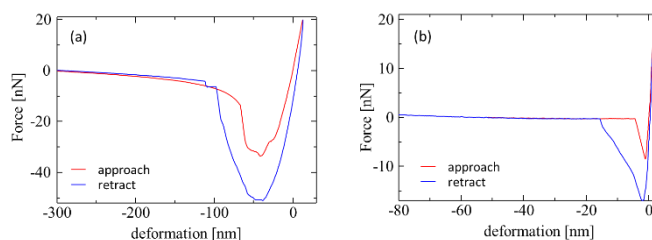


Fig5. Typical force curves measured at a single point on the SBR surface. [(a)before heating, (b)after heating]

3.5 化学組成変化に伴う機械特性の変化に関する考察

AFM を用いた測定では、SBR では、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、加熱によって SBR 表面で架橋反応が進行したためと考えられる。S を介した架橋構造には様々な種類が存在する。SBR では、ジスルフィド架橋やポリスルフィド架橋に関与し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、ヤング率の上昇につながったと考えられる。

一方、EPDM では SBR と異なり、加熱によるヤング率の増加は確認されなかった。これは、加熱に伴う架橋構造の形成が EPDM ではほとんど生じなかったことを示唆している。その要因として、SBR と EPDM の化学活性度の違いが挙げられる。SBR はジエン系ゴムであり、化学活性度が高いため、解離した S が効率的に架橋反応を起こすと考えられる。一方、EPDM でも硫黄結合の解離が生じるが、化学活性度が低いいため架橋構造が形成されにくく、結果として CS₂ としてゴム外部へ蒸発したと考えられる。以上の結果から、架橋構造の形成という観点からは、SBR は EPDM より優れた特性を示すと結論付けられる。

4. 研究のまとめ

本論文では、加熱に伴うミクロな機械特性および化学組成の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 S と Zn が蒸発し、SBR では EPDM と比べ少量の S 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た。この結果は、EPDM では加熱に伴い架橋構造が崩壊し、SBR では架橋に関与した S が解離した後、再架橋が進行したことを示しており、両ゴムの化学活性度の違いによって説明できる。

文献

- (1) Naruse, T.; Hattori, T.; Yamaguchi, Y.; Kanai, T.; Sekiya, T., Mater. Des. **42**, 147 (2012).
- (2) Habeeb Rahiman, K.; Unnikrishnan, G.; Sujith, A.; Radhakrishnan, C. K., Mater. Lett. **59**, 633 (2005).
- (3) 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).
- (4) 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).
- (5) Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D., Proc. R. Soc. Lond. A, **324**, 301 (1970).