マイクロサンプリング質量分析法による 半導電性ゴムの表面劣化解析

加 藤 久 雄

Surface Degradation Analysis of Semi-conductive Rubber by Micro Sampling Mass Spectrometry

Hisao KATOH (Chemical Products Operations, Canon Inc., 4202 Fukara, Susono, Shizuoka 410-1196, Japan)

Micro sampling mass spectrometry (μ -MS) is a newly developed small area microanalysis method. It gives information on the chemical structure of polymers by means of direct mass. It also gives information on the scission and crosslinking of rubber molecules based on TIC (Total Ion Chromatogram) peak shift.

The degradation analysis of NBR and epichlorohydrin rubber was carried out by infrared micro spectroscopy and μ -MS. Samples were prepared by three different treatments, heat as well as ultraviolet (UV) and electron beam (EB) radiations. It was found for NBR vulcanizates that the heat treatment induced the oxidation, scission and crosslinking of rubber molecules. By the UV treatment, chain scission and crosslinking accompanied by a slight oxidation were induced. The EB treatment enhanced the crosslinking, however, the extent of oxidation was negligible. For epichlorohydrin rubber vulcanizates, the heat treatment accelerated chain scission rather than crosslinking. On the other hand, the oxidation and crosslinking were induced by the UV and EB treatments.

The surface of a semi-conductive NBR roller was covered with oxides and low molecular weight compounds after the roller durability test. Furthermore, crosslinking was induced in the layer under them.

Key Words : μ -MS, Surface Degradation, Semi-conductive Rubber, Crosslinking, Chain Scission

1. 緒 言

アクリロニトリル-ブタジエンゴム (NBR) とエピクロロヒドリンゴムは電子写真装置において、帯電ローラー、現像ローラー及び転写ローラーのような半導電性を有するローラーに多く使用されている (図1)。これらのローラーは放電や高温高湿といった厳しい条件下で使用されることが多く、このような場合、ゴム弾性が失われ、表面の硬化もしくは軟化が生じることがある。

これまでNBRやエピクロロヒドリンゴムの表面劣化に関して、多くの方法で劣化解析が行われてきた。例えばNBRに85～140℃の熱をかけた場合、表面に水酸基、カルボニル基、エステル基が生成され、表面モジュラスが増加する¹⁾。また、エピクロロヒドリンゴムでは、熱劣化メカニズムは2段階あり、最初に自動酸化が生じ、続いて酸化によって発生した塩化水素による分解反応で軟化する²⁾。

これらの劣化解析を進める方法としての顕微赤外分光法は、赤外顕微鏡を用いて微小試料の赤外吸収スペクトルを測定する分析法であり、主として官能基に関する情報が得られ、化合物の種類の推定が可能であるのと共に、酸化等

の組成変化を知ることができる^{1, 3, 4)}。しかしながら、この手法では化合物の厳密な同定までは困難である。そこで顕微赤外分光法で分析できる程度の微小試料の質量分析ができれば、より詳しい解析が可能となる。マイクロサンプリング

図1 電子写真装置

加藤 久雄；キヤノン(株)化成成品事業本部機能部品開発センター(〒410-1196 静岡県裾野市深良4202)、主幹研究員。1987年京都工芸繊維大学大学院繊維学専攻修士課程修了、同年横浜ゴム(株)入社、1997年キヤノン(株)入社、現在に至る。専門はゴム分析。日本ゴム協会分析研究分科会副主査。

図2 μ -MSの概略図

リング質量分析法(μ -MS)は1 ng程度の微小試料のマススペクトルを直接測定する手法であり、組成情報に加え、ゴムの架橋や分子切断に関する情報が得られる⁵⁻⁷⁾。

ここでは μ -MSの詳細を述べるとともに、その応用例として、NBRとエピクロロヒドリン加硫ゴムを種々の条件で劣化させた場合の表面劣化解析結果をまとめた。

2. マイクロサンプリング質量分析法(μ -MS)

2.1 マイクロサンプリング質量分析法の装置と原理

μ -MSでは、顕微赤外分光法と同じように採取した微小試料をプローブに付けて質量分析装置のイオン化室に直接挿入する。そして試料を急速に加熱、昇温してガス化させたものに、電子線を照射してイオン化させ、質量検出器でマスフラグメントを得る。得られたマススペクトルを解析することにより、化学構造や質量に関する情報を得ることができる(図2)。 μ -MSの基本原理は直接試料導入法(Direct Insertion, DI)と同じであるが、横軸となる温度が正確で、1000 °C以上まで昇温可能であるためポリマーの分解やガス化温度の高い試料も測定できる。

2.2 マイクロサンプリング質量分析法の特徴

①ナノグラムオーダーの試料測定が可能である。

質量分析において従来の直接挿入法では解析するのに十分なトータルイオンクロマトグラム(Total Ion Chromatogram, TIC)を得るために必要な試料重量は μ g以上であるのに対し、 μ -MSではngで充分解析可能なデータを得ることができる。微量分析法の比較を図3に示す。

②試料前処理なしでカルボン酸塩やポリマーのような難揮発性化合物のマススペクトルを得ることができる。

一般的なDI法の最高到達温度は400 °Cであるため、ポリマーのような難揮発性化合物をそのまま測定することはできない。ポリマーの場合は熱分解装置でポリマーをガス化しやすい低分子量に分解し、GC/MSで分析する。 μ -MSは1000 °C以上の昇温が可能であるため、前処理なしで難揮発性であるポリマーの直接分析が可能である。

③昇温過程でガス化温度の差を利用することにより混合物

図3 微量分析法の比較

の各成分のマススペクトルを得ることができる。

DI法では一定の昇温速度での昇温ですら実温度は正確ではなく、最大到達温度も400 °C程度であるため、混合物を各成分に分離することは困難である。これに対し μ -MSでは各成分の揮発温度の違いから混合物の各成分のマススペクトルを得ることが可能である。温度は1000 °Cまで一定の昇温速度で上げることができ、横軸温度が正確であることから、 μ -MSは熱クロマトグラムとして利用することができる。

④ナノグラムオーダーの試料量中の微量成分についての情報を得ることができる。

DI法では試料は石英から成るセルに充てんされるのに対し、 μ -MS法では試料はセルを用いず直接測定されるため、わずかな汚れも除去することができ、TICに明らかなピーク形状として表われない微量成分についての議論が可能になる。

3. μ -MSのゴム分析への応用⁸⁾

μ -MSは質量分析装置をGCとは接続せずに単独で用い、試料をDEP(Direct Exposure Probe)プローブの先端フィラメントに直接付着させることで行った。通常DI法では試料をプローブ先端のカップに保持するが、DEPプローブは先端がフィラメントであり、フィラメント上の試料にダイレクトに熱が伝わるため非常に感度よく測定することが可能である。試料の温度制御はフィラメントに電流を流すことで行い、昇温はフィラメント電流上昇速度を10 mA/sで制御した。これは約10 °C/sの昇温速度に値する。ゴム分析を行うには、まず光学顕微鏡下で剃刀もしくはバイオカッター等を用いて20~50 μ m角程度のゴム片を採取し、注意深くフィラメントの中央部付近に乗せる。フィラメントの昇温速度は各フィラメントによって若干ばらつくので、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)のガス化温度を基準にして補正した。ここで、ガス化温度はTG-DTAを用いて昇温速度100 °C/min条件で重量減少50 %時の温度とした。

エピクロロヒドリンゴムのトータルイオンクロマトグラ

図4 (a) エピクロロヒドリンゴムのトータルイオンクロマトグラム
(b) TIC 270 °C ピークのマススペクトル
(c) TIC 403 °C ピークのマススペクトル

ム(TIC)を図4(a)に示す。図より270 °Cと403 °Cに二つのピークが検出された。270 °Cの小さなピークはそのマススペクトル(図4(b))から4,4'-チオビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)を示し、403 °Cの主ピークはエピクロロヒドリンゴムを示している。(図4(c))このように μ -MSの温度クロマトグラムによって2成分を分離することができた。

次にNBR原料ポリマー、未加硫ゴム、加硫ゴムのTICの比較を図5に示す。ここで配合処方(NBR 100 重量部に対して、酸化亜鉛 5, ステアリン酸 1, 加硫促進剤 MBT 1, MBTS 2, 硫黄 1.2 重量部とした。図よりそれぞれ主ピークの温度は417 °C, 403 °C, 448 °Cであった。未加硫ゴムでは原料ポリマーよりも主ピークが低温側にシフトしており、ゴム練りにより分子切断が生じていることが考えられる。実際に原料ポリマーと未加硫ゴムのGPC分析より、各分子量 M_w は標準ポリスチレン試料換算でそれぞれ444,000と374,000であった。また、加硫ゴムの主ピ

図5 NBR原料、未加硫ゴム、加硫ゴムのトータルイオンクロマトグラム

図6 エピクロロヒドリンゴムにおける T_{50} , T_{90} で急冷させた試料と二次加硫試料のトータルイオンクロマトグラム

図7 TICピーク温度と架橋密度の関係

ークは未加硫ゴムに対し高温側にシフトしており、架橋によりガス化温度が上昇していることがわかる。

次にエピクロロヒドリン加硫ゴムを用いて架橋度と μ -MSにおけるガス化温度の関係を調べてみた。ここでエピクロロヒドリンの配合処方は、エピクロロヒドリンゴム100 重量部に対して、酸化亜鉛 5, ステアリン酸 1, 加硫促進剤TMTM 1, MBTS 2, 硫黄 1.2重量部とした。架橋度を変化させた試料はレオメーターの T_{50} , T_{90} の時間で急冷したものと、160 °C 30分加硫後160 °C 2時間で二次加硫したものを用いた。 μ -MSの結果、ガス化温度はそれぞれ416 °C, 420 °C, 424 °Cとなり、加硫時間の増加とともにTICピークが高温側へ移動するのがわかる(図6)。TICピーク温度とFlory-Rehner式⁹⁾より算出した架橋密

図8 NBR加硫ゴムの顕微IRスペクトル

図9 NBR加硫ゴムのTICの比較

度の関係を図7に示す。TICピーク温度と架橋密度が相関していることから、 μ -MSにより微小試料の架橋密度の変化を評価できることがわかる。

4. 半導電性ゴムの表面劣化解析

4.1 NBR及びエピクロロヒドリンゴムの表面劣化解析⁸⁾

NBRとエピクロロヒドリン加硫ゴムシート(3 cm(W) × 3 cm(L) × 2 mm(T))を180 °Cのオーブン中で4時間、8時間処理したものを熱処理試料、254 nm、0.5 kWの紫外線を空气中で室温30分照射(2700 mJ/cm²)したもの及び60分照射(5400 mJ/cm²)したものをUV処理試料、さらに電子線照射装置を用いて、窒素ガス中(酸素濃度300 ppm)で加速電圧150 kV、1000 KGy及び3000 KGyの条件で電子線照射したものをEB処理試料とした。各試料の表面劣化分析は μ -MSと、ZnSe結晶板を用いた顕微IRを使用し、試料採取はゴムシート表面から約20 μ m厚の部分を取り、 ϕ 20 μ m程度の大きさとした。

NBR加硫ゴムの顕微IR結果を図8に示す。熱処理によりカルボニル基、カルボキシ基(1650 ~ 1730 cm⁻¹)及びエステル基(1200 cm⁻¹)の吸収が増大している^{1,4)}。これ

に対してUV及びEB処理では熱処理ほどの変化はなく、酸化によるNBRの構造変化が熱処理>UV処理>EB処理の順で生じていることがわかる。次に μ -MS分析の結果を図9に示す。熱処理においてTICのピーク位置が高温側に移動すると共に、ピークの低温側にショルダーが現われている。UV処理では照射量の増加に伴ってTICピークが高温側に移動する。また、僅かではあるが低温側にショルダーが現われている。EB処理の場合は高温側へのピーク移動のみが観察された。以上の結果から、NBR加硫ゴム表面は、熱処理により酸化と分子切断及び架橋密度の増加が生じていることが考えられる。これに対してUV処理とEB処理では、酸化や分子切断よりも架橋の進行が著しいことがわかる。

エピクロロヒドリン加硫ゴムで同様の実験を行った結果を図10、11に示す。カルボニル基及びカルボキシ基(1650 ~ 1730 cm⁻¹)の吸収ピーク強度は、UV処理>EB処理>熱処理の順で大きく増加している。 μ -MSの結果から、熱処理によりTICピークは低温側へシフトするのに対して、UV及びEB処理で高温側へシフトする。特にEB処理でシフト量が多い。これらの結果から、熱処理が架橋の進行よりも分子切断を加速し、UV及びEB処理が酸化による架橋を促進させていることが考えられる。

4.2 NBRゴムローラーの表面劣化解析⁶⁾

複写機やLBP(Laser Beam Printer)等の電子写真装置に使用されている半導電性ゴムローラーの耐久性評価手段として図12に示すように、金属製シリンドラーにゴムローラーを接触させた状態で、数百~数千ボルトの電圧を印加してローラーを回転させる空回転試験法がある。このような試験機でNBRベースのローラーの耐久試験を行うとローラー表面にき裂が生ずることがある。このき裂発生メカニズムについて、劣化解析を行った。ここでNBR配合処方ではNBR 100重量部に対して、酸化亜鉛 5、ステアリン酸 1、カーボンブラック 1、炭酸カルシウム 40、加硫促進剤MBT 1、MBTS 2、DPTT 1、硫黄 1重量部とした。このコンパウンドを使用して芯金をセットし

図10 エピクロロヒドリン加硫ゴムの顕微IRスペクトル

図11 エピクロロヒドリン加硫ゴムのTIC比較

図12 空回転試験機

た金型加硫を行い、二次加硫を加えたものを研磨し、ローラーを作製した。

このローラーを長時間通電空回転するとローラー表面に図13に示すようなき裂が発生した。耐久試験後のローラーをバイオカッターで表面0～数 μm 採取した部分を最表面、さらにその下層を数 μm 程度削り取った部分を表層、1.5 mm削り取った部分を内部とし、これら3点について $\mu\text{-MS}$ と顕微ATR-IRを用いて分析した。結果を図14に示す。内部のスペクトルからは2924, 2853, 2237, 970 cm^{-1} の吸収がNBRに、1440, 872 cm^{-1} の吸収が CaCO_3 に帰属される。これに対して最表面は酸化劣化とみられる3330, 1720, 1120 cm^{-1} の吸収の増加とともに1600 cm^{-1} の吸収の大きな増加がみられた。また最表面を取り除いた表層では、3330, 1720, 1600, 1120 cm^{-1} の吸収がわずかに増加している。ポリアクリロニトリルは比較的低温で環化反応を起こしラダー状ポリマーを形成すると言われている¹⁰⁻¹²⁾ (図15)。ここで1600 cm^{-1} の吸収ピークが C=N の吸収に帰属されることから¹¹⁾、ローラー最表面のNBRが構造変化を起こしていることが考えられる。この

図13 き裂発生部の電子顕微鏡写真

図14 ローラー最表面、表層、内部の顕微ATR-IRスペクトル

現象を確かめるために、NBRを窒素雰囲気中で250 $^{\circ}\text{C}$ 10分及び350 $^{\circ}\text{C}$ 30分の熱処理を行い、表面の顕微ATR分析を行った(図16)。熱処理温度の増加にともない、2237, 970 cm^{-1} のピークが減少し、1600 cm^{-1} のピークが増大していることから、図15に示した構造変化が生じていることがわかる。次に最表面、表層、内部のTICピーク比較を図17に示す。内部における480 $^{\circ}\text{C}$ のピークは、マススペクトル(図18(a))より $m/z = 79, 91, 105, 117, 131, 145$ 等のフラグメントが検出されNBRに帰属される。これに対して、表層ではピークトップが500 $^{\circ}\text{C}$ に移動するのとともに高温側にショルダーが存在し、ピークがブロード

図15 ポリアクリロニトリルの熱的構造変化¹⁰⁾

図16 熱処理NBRのATR-IRスペクトル

化している。表層480℃のピーク及び高温側のピークのマススペクトル(図18(b))も図18(a)と同等であることから、高温側のピークはNBRの架橋が進行したものであると考えられる。さらに、最表面は低温側から高温側にわたってピークがブロード化している。380℃のショルダー部分のマススペクトルは内部480℃ピークのものとは異なったフラグメントが検出された(図18(c))。正確な帰属は困難であるが、アクリロニトリルの環化物を含む劣化生成物であると考えられる。

以上の結果より、ローラー内部1.5 mmのゴム状態と比較して、最表面はNBRの酸化変成物やアクリロニトリルの環化物を含む劣化生成物で覆われており、これらを取り除いた表層はNBRの酸化変成物と架橋が進行したNBRであることがわかった。通常、通電しない空回転ではき裂の発生もなく、アクリロニトリルの環化物ができることはない。通電による温度上昇またはローラーと金属シリンダー間の放電が原因で、最表面においてNBRの構造変化が生じていることが予想される。

5. ま と め

μ -MSをゴム分析に適用することで、ゴムの種類、添加剤、分子切断、架橋密度の情報を得ることができた。さらに、 μ -MSと顕微IRを使用して半導電性ゴムの表面劣化解析を行った結果、ゴムの種類や劣化条件によって、組成や架橋度の変化が異なることがわかった。

以上のように μ -MSは微小部の有機分析に大変有用であり、測定時間が5分程度と分析効率の上でとても魅力的である。今後、この手法がゴム分析において多くの課題解決の役に立つことを期待している。

References

- 1) Celina, M.; Wise, J.; Ottesen, K.D.; Gillen, T.K.; Clough, L.R.: *Polym. Degrad. Stab.*, **60**, 493 (1998)
- 2) Yamada, M.; Arai, S.; Masuda, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **46**, 404 (1973)
- 3) Kuramasu, H.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **67**, 798 (1994)
- 4) Kawashima, T.; Ogawa, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **75**, 257 (2002)

図18(a) 内部TIC 480 °Cピークのマスマスペクトル
 (b) 表層TIC 500 °Cピークのマスマスペクトル
 (c) 最表面TIC 380 °Cピークのマスマスペクトル

- 5) Kamoto, R.; Ishida, H.; Nippon Bunseki Kagakukai 42nd Annual Meeting, 547 (1993)
- 6) Katoh, H.: Nippon Gomu Kyokai Gomu Gijyutsu Symposium Youshisyu, **73**, 21 (2000)
- 7) Kamoto, R.; Takano, K.: Nippon Gomu Kyokai Elastomer Tsuronkai Youshisyu, **14**, 218 (2001)
- 8) Katoh, H.; Kamoto, R.; Murata, J.: *e-J. Soft Mater.*, **2**, 20 (2006)
- 9) Flory, P.J.; Rehner, J.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943)
- 10) Sasabe, H.: "Shin·Doudensei Koubunshi Zairyou", CMC, Tokyo, p.135, Figure 4.6 (1987)
- 11) Grassie, N.; Mcneill, C.J.: *J. Polym. Sci.*, **27**, 207 (1958)
- 12) Geiderikh, A.M.; Davydov, E.B.; Krentsel, A.B.; Kustanovich, M.I.; Polak, S.L.; Topchiev, V.A.; Voitenko, M.R.: *J. Polym. Sci.*, **54**, 621 (1961)

日本語表記参考文献

- 2) 山田実, 新井重治, 増田泰士: 日本ゴム協会誌, **46**, 404 (1973)
- 3) 倉増一: 日本ゴム協会誌, **67**, 798 (1994)
- 4) 川島哲哉, 小川俊夫: 日本ゴム協会誌, **75**, 257 (2002)
- 5) 嘉本律, 石田英之: 日本分析化学会 第42回年会, 547 (1993)
- 6) 加藤久雄: 日本ゴム協会 ゴム技術シンポジウム, **73**, 21 (2000)
- 7) 嘉本律, 高野香: 日本ゴム協会エラストマー討論会要旨集, **14**, 218 (2001)
- 10) 雀部博之: 新・導電性高分子材料, シーエムシー, 東京, p.135, 図4.6 (1987)

図17 ローラー最表面, 表層, 内部のトータルイオンクロマトグラム