ゴムからの硫黄ガスの放出特性の推定[†]

南 谷 林太郎*

Estimation of Emission Characteristics of Sulfur Gas from Rubber

by

Rintaro MINAMITANI*

Silver, a typical material used in electronic devices, corrodes in sulfur gas emitted from rubber. To evaluate this corrosion damage of silver, we have established a new method for estimating the two emission characteristics of sulfur gas from rubber: initial sulfur-emission concentration and decrease rate of emission. Firstly, we used a long-term silver-corrosion test with rubber at 70–30°C to investigate the emission mechanism and emission characteristics of sulfur gas from free sulfur, i.e., non-linked sulfur, in rubber. This investigation showed that the free sulfur in rubber is consumed by crosslink reaction between rubber chains and by sulfur-gas emission. The sulfur-consumption rate is controlled by the crosslink reaction at 70–50°C, while it is controlled by sulfur-gas emission at 30°C. The emission characteristics at the temperature that the sulfur-consumption rate is controlled by sulfur-gas emission (i.e., 30°C) can be estimated by corrosion analysis considering sulfur-gas diffusion and the corrosion reaction of sulfur gas on silver. Secondly, we investigated the relationship between the amount of free sulfur and the emission characteristics. This investigation found that the amount of free sulfur can be calculated by integrating concentration of sulfur-gas emission. Given that result, we were able to establish a new method for estimating emission characteristics from the amount of free sulfur by chemical analysis and the initial concentration of sulfur-gas emission by a short-term silver-corrosion test with rubber.

Key words: Silver, Corrosion, Rubber, Emission gas, Sulfur gas, Free sulfur

1 緒 言

銀は、電気的特性に優れているため電子部品の配線材やめっき材等に用いられる。ゴムは、防振材や封止材等に用いられる。ゴムの種類によっては加硫剤として硫黄を含むものがあり、この加硫ゴムから放出される微量な還元性硫黄ガス (S_8 , H_2S , OCS , CS_2 など) により銀が腐食することが報告されている。¹⁾ 銀配線や銀めっきのわずかな腐食損傷は、電子部品の電気特性または磁気特性を変動させて、電子装置の故障または誤動作の原因となる。そこで銀配線や銀めっきの腐食寿命を把握するために、ゴム共存環境での銀の腐食速度を推定する方法を確立することが要求された。

硫黄ガス環境での銀の腐食に関しては、銀の腐食速度を決定する要因が硫黄ガスの拡散と共に銀の腐食反応であることを解明して、硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析により腐食速度を推定する方法を確立した。²⁾ この推定方法をゴム共存環境での評価に適用する場合、ゴムからの硫黄ガスの放出特性が必要となる。ゴム共存環境での硫黄ガスの放出に関しては、ゴムから放出される硫黄ガス濃度を銀の腐食量から相対評価する方法が報告されている。¹⁾ この報告では放出量の絶対値を推定する方法について言及していない。そこでゴムから放出される初期硫黄ガス濃度を銀の腐食量から推定する方法を確立した。³⁾ この方法ではゴムからの放出による硫黄ガス濃度の減衰を考慮していないため、硫黄ガス濃度を過大評価してい

る。一方硫黄ガスの放出源であるゴム中の遊離硫黄(架橋に寄与していない硫黄)は、JIS K6234⁴⁾で測定法が確立されている。しかし遊離硫黄量をゴムから放出される硫黄ガス濃度に換算する方法についての報告は見当たらない。

本研究では、ゴム共存系での銀の腐食速度を推定するために、ゴムからの硫黄ガスの放出特性を求めることを目的とする。そこでゴムからの放出による硫黄ガス濃度の減衰を考慮するために、長期に亘るゴム共存銀腐食試験を実施した。まず得られた銀の腐食厚さの経時的変化から、既報の腐食解析²⁾を用いてゴムから放出される硫黄ガス濃度の経時的変化を算出した。つぎにガス放出の影響因子としてゴム架橋反応の進行による遊離硫黄の消費に注目して、ゴム中の遊離硫黄から放出される硫黄ガスの放出メカニズムを解明した。さらに遊離硫黄量とゴムから放出される硫黄ガス濃度との関係式を導出し、その放出特性の短期での推定方法を確立した。

2 試 験

2・1 試料

ゴム試験片として遊離硫黄量の異なる3種類のEPDM (Ethylene Propylene Diene Monomer rubber) 板 (板厚 4.3 ~ 5.8mm), EPDM-A, EPDM-B, EPDM-C を $\phi 15\text{mm}$ の円柱状に切断した後、エタノール脱脂したものを用いた。銀試験片として銀板 (純度 99.9%, 板厚 1mm) を $\phi 15\text{mm}$ に切断した後、SiC 研磨紙 #1000 で研磨、アセトン脱脂したものを用いた。

[†] 原稿受理 平成 20 年 2 月 25 日 Received Feb. 25, 2008 ©2008 The Society of Materials Science, Japan

* 正 会 員 (株)日立製作所機械研究所 〒312-0034 ひたちなか市堀口, Mech. Eng. Res. Lab., Hitachi Ltd., Horiguchi, Hitachinaka, 312-0034

ゴム試験片の形状、重量、遊離硫黄量を Table 1 に示す。遊離硫黄量は、EPDM-A が 0.31wt% と最も多く、EPDM-B、EPDM-C の順で少ない。ゴム試験片の遊離硫黄量は、JIS K6234⁴⁾ に準じて測定した。すなわち遊離硫黄をソックスレー抽出法⁵⁾により硫黄化合物としてアセトン抽出した。その抽出液を酸分解させて単離の遊離硫黄を含む溶液を作成し、遊離硫黄を誘導結合プラズマ質量分析装置（堀場製作所製 JOBIN YVON ULTIMA2）により定量化した。⁶⁾

本報告ではゴムからの硫黄ガス放出の影響因子としてゴム架橋反応の進行による遊離硫黄の消費に注目しており、ゴム試験片における架橋密度の経時変化を調べることとした。ゴムは架橋反応が進行して架橋密度（ゴムの単位体積中に存在する架橋点の数）が高くなると、それに伴い弾性率も高くなる。⁷⁾そこでインデンテーション試験（島津製作所製 MTCM-500 特型、120°円すい圧子、20mN 負荷）を実施し、押し込み深さから弾性率の経時変化を調べた。70、50、30℃環境に3ヶ月間曝露したゴム試験片について、初期値（曝露前）に対して正規化した押し込み深さを Fig. 1 に示す。押し込み深さは、高温になるほど低下する傾向を示し、また70℃環境に曝露した EPDM-A で 50%、EPDM-B、EPDM-C で 10% 低下している。70～30℃環境に曝露したゴムは、弾性率が增大しており、架橋反応の進行が認められた。架橋反応の進行程度（弾性率の増大）は、EPDM-A が最も大きく、EPDM-B、EPDM-C の順で小さい。

2・2 腐食試験方法

ゴムを共存させた銀腐食試験の概要を Fig. 2 に示す。アルミニウム製試験容器（内寸法 $\phi 15\text{mm} \times 7\text{mm}$ ）の下面にゴム試験片を、上面に銀試験片を設置した後、試験容器本体と容器上板をボルト締結した。この状態で試験

Table 1 Details of rubber specimens.

Type	Thickness (mm)	Weight (g)	Free sulfur (wt%)
EPDM-A	4.25-4.32	1.03-1.11	0.31
EPDM-B	5.66-5.71	1.07-1.12	0.16
EPDM-C	5.56-5.79	0.80-0.83	0.09

Fig. 1 Indentation depth on rubber exposed for 12 weeks (120℃ cone indenter; 20mN).

Fig. 2 Schematic diagram of silver-corrosion test with rubber.

容器を恒温槽（70、50、30±2℃）内に3ヶ月間（12週間）曝露し、1週間間隔で銀板のみを交換した。

銀板の表面に形成された腐食生成物の形態を走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ製 S-4000、以下 SEM と称する）により観察し、その腐食生成物の厚さ（以下腐食皮膜厚さと称する）をカソード還元法⁸⁾により測定した。カソード還元法では、試験後の銀板を窒素脱気した 0.1N-KCl 水溶液（25℃）中でカソード電流密度 -0.025～0.1mA/cm² の条件下で定電流電解する。後述するようにゴム共存環境で形成される銀の腐食生成物は Ag₂S であり、その腐食皮膜厚さ t_1 (nm) は式 (1) で与えられる。

$$t_1 = M_{\text{Ag}_2\text{S}} i t / (z \rho_{\text{Ag}_2\text{S}} F) \times 10^4 \quad (1)$$

$M_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は Ag₂S 皮膜のモル重量（247.8g/mol）、 i は還元電流密度（mA/cm²）、 t は還元時間（s）、 z は腐食皮膜 1 分子の還元に関与する電子数（2eq/mol）、 $\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は Ag₂S の密度（7.32g/cm³）、 F はファラデー定数（96485C/eq）である。

2・3 放出ガス解析方法

硫黄ガス環境での銀の腐食速度を硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析により推定する方法²⁾、さらにゴムから放出される硫黄ガス濃度をこの腐食解析の逆問題解析により推定する方法³⁾について述べる。

2・3・1 腐食解析方法 ゴムから放出される硫黄ガスは、試験容器内の空間を拡散し、銀表面に到達する。銀は、その表面に衝突した硫黄ガスとある一定の確率で反応（腐食）する。⁹⁾ここでは、硫黄ガスの拡散挙動と硫黄ガスによる腐食反応挙動とを、Fig. 3 に示す集中定数系を用いて定式化する。

ゴム表面から銀表面までの硫黄ガスの拡散抵抗 R_{dif} (s/kg) は、式 (2) で与えられる。

$$R_{\text{dif}} = 1/\lambda_{\text{S}_8} (L/A) \quad (2)$$

Fig. 3 Schematic diagram of diffusion model concerning silver corrosion reaction.

ここで、 λ_{S_8} は硫黄ガスの物質移動率 (kg/m s)、 L はゴム (硫黄源) から銀までの距離、 A は断面積 (m^2) である。物質移動率 λ_{S_8} は、拡散係数 D_{S_8} (m^2/s)、比重量 γ (kg/m^3) と $D = \lambda_{S_8}/\gamma$ の関係がある。硫黄ガスの物質移動率 λ_{S_8} は $4.38 \times 10^{-6} \text{kg/m s}$ (70°C)、 $4.133 \times 10^{-6} \text{kg/m s}$ (50°C)、 $3.879 \times 10^{-6} \text{kg/m s}$ (30°C) となる。²⁾

硫黄ガスに対する銀の腐食反応確率を考慮するため、銀の実表面に対し仮想表面を定義して、実表面-仮想表面間に硫黄ガスの腐食反応抵抗を追加する。硫黄ガスの腐食反応抵抗 R_{cr} (s/kg) は、式 (3) で与えられる。⁹⁾

$$R_{cr} = 1/\left[\gamma_{S_8} \sqrt{(kT/2\pi m_{S_8})}\right]/A \quad (3)$$

ここで、 γ_{S_8} は硫黄ガスに対する銀の腐食反応確率、 k はボルツマン定数 ($1.381 \times 10^{-23} \text{J/K}$)、 T は絶対温度 (K)、 m_{S_8} は硫黄ガス分子の質量 ($1.661 \times 10^{-27} \text{kg}$)、 A は衝突面の面積 (m^2) である。硫黄ガスに対する銀の腐食反応確率としては、単体硫黄共存試験から推定した $\gamma_{S_8} = 3 \times 10^{-5}$ ($30 \sim 70^\circ\text{C}$) を採用した。²⁾

境界条件としては、銀の表面およびゴム表面での硫黄ガス濃度が挙げられる。実表面では衝突した未反応の硫黄ガスが存在しているため硫黄ガス濃度を正の値、仮想表面では硫黄ガスが全て反応するため硫黄ガス濃度をゼロとする。一方ゴム表面では、ゴムに依存して硫黄ガス濃度は異なる値をとる。最も厳しい環境はゴムに代わり単体硫黄を配置した場合であり、単体硫黄の飽和蒸気圧に相当する硫黄ガスが放出される。単体硫黄表面の硫黄ガス濃度 C_{S_8} は、 $1.43 \times 10^{-5} \text{kg/kg}$ (70°C)、 $2.13 \times 10^{-6} \text{kg/kg}$ (50°C)、 $2.24 \times 10^{-7} \text{kg/kg}$ (30°C) となる。²⁾

銀表面での硫黄ガスの流束 J ($\text{kg/m}^2\text{s}$) は、ゴムからの硫黄ガスの放出ガス濃度 C_{rub} (kg/kg) を用いて式 (4) で表される。

$$J = C_{rub}/(R_{dif} + R_{cr})/A \quad (4)$$

ここで硫黄ガス環境での銀の腐食反応 $16\text{Ag} + \text{S}_8 = 8\text{Ag}_2\text{S}$ ^{10), 11)} より、銀は硫黄ガス 1mol と反応して硫化銀 8mol を生成する。銀の腐食皮膜厚さの形成速度 (以下銀の腐食速度と称する) w (m/s) は、式 (5) で与えられる。

$$w = 8 \cdot C_{rub}/(R_{dif} + R_{cr})/A \cdot M_{\text{Ag}_2\text{S}}/\rho_{\text{Ag}_2\text{S}} \quad (5)$$

ここで、 $M_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は Ag_2S のモル質量 (kg/mol)、 $\rho_{\text{Ag}_2\text{S}}$ は硫化銀の密度 (kg/m^3) である。

2・3・2 放出ガス解析方法 硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析の逆問題として、腐食試験で得られた銀の腐食速度から、ゴムから放出される硫黄ガス濃度を推定する。銀は、硫黄ガスに加えて H_2S 、 OCS 、 CS_2 などの還元性硫黄ガスにより腐食する。¹²⁾ 本方法で推定するゴムから放出される硫黄ガス濃度は、全ての還元性硫黄ガスの等価 S_8 硫黄ガス濃度とする。ゴムからの放出硫黄ガス濃度 C_{rub} (kg/kg) は、式 (6) で与えられる。

$$C_{rub} = w \cdot (R_{dif} + R_{cr}) A / (8 M_{\text{Ag}_2\text{S}} / \rho_{\text{Ag}_2\text{S}}) \quad (6)$$

ここでは、最も厳しい環境としてゴムと銀板が接触している距離 $L = 0$ (拡散抵抗 $R_{dif} = 0$) での硫黄ガスの放出特性を推定対象とする。距離 $L = 0$ での硫黄ガスの流束

($J = C_{rub}/R_{cr}/A$) は、距離 $L = L$ でのそれ ($J = C_{rub}/(R_{dif} + R_{cr})/A$) に比べて、 $(R_{dif} + R_{cr})/R_{cr}$ 倍大きな値となる。距離 $L = 0$ での腐食試験から算出した放出硫黄ガス濃度に対する試験時間を $R_{cr}/(R_{dif} + R_{cr})$ に短縮することにより、距離 $L = 0$ での硫黄ガスの放出特性を推定できる。

3 試験結果

3・1 腐食試験結果

試験開始後 1 週間目に曝露した銀板の表面に形成された腐食生成物の SEM 観察結果を Fig. 4 に示す。2 週間目以降に曝露した銀板表面に形成された腐食生成物は 1 週間目のそれと同様の腐食形態であり、ここでは省略する。EPDM-A 共存環境では、全面に粒状ですき間を有する腐食生成物が観察され、温度が高いほど粒径が大きくなった。EPDM-B 共存環境では EPDM-A 共存環境に比べて粒径の小さい腐食生成物が、EPDM-C 共存環境ではさらに粒径の小さい腐食生成物が局所的に形成された。硫黄ガス濃度が高い環境で腐食生成物の粒径が大きくなるという試験結果²⁾より、放出硫黄ガス濃度は EPDM-A が最も高く、EPDM-B、EPDM-C の順に低くなると推定される。

銀板の表面に形成された腐食生成物の XMA 分析で Ag および S が検出されたこと、また銀板のカソード還元測定でカソード還元電位が Ag_2S の電位 (-623mV vs. SHE)⁸⁾ 付近を示したことから、いずれのゴム共存環境で銀表面に形成された腐食生成物も Ag_2S と同定した。これより銀の腐食皮膜厚さを式 (1) に基づき定量化した。1 週間ごとに曝露した銀板の腐食皮膜厚さと曝露した時期の関係を Fig. 5 に示す。銀の腐食皮膜厚さは、EPDM-A 共存環境で最も厚く、EPDM-B、EPDM-C 共存環境の順に薄くなった。いずれのゴムでも曝露した時期が遅くなるに従い、銀の腐食皮膜厚さが薄くなった。

硫黄ガス環境で銀の腐食皮膜厚さは、時間に比例して増加する。^{10), 11)} Fig. 5 に示した 1 週間ごとの銀板の腐食厚さを累積することにより、ゴム共存環境中での銀板の腐食皮膜厚さの経時変化を Fig. 6 に示す。いずれのゴム共存環境でも時間の経過に伴い銀の腐食速度が低下した。

Fig. 4 Scanning-electron micrographs of corrosion product on silver plate No.1 (exposed for 1 week).

EPDM-A 共存環境では、温度が高くなるに従い腐食厚さが増大した。一方 EPDM-B, EPDM-C 共存環境では、70℃での腐食厚さが 50℃, 30℃での腐食厚さと大小関係が逆転した。

3・2 腐食解析結果

Fig. 5 に示した 1 週間ごとの銀板の腐食皮膜厚さを、式 (6) を用いて単位時間にゴムから放出される硫黄ガス濃度に変換した結果を Fig. 7 に示す。ここでは、ゴムと銀板が接触している距離 $L = 0$ (拡散抵抗 $R_{\text{diff}} = 0$) での硫黄ガスの放出特性を推定した。いずれのゴム共存環境でも、温度が高いほど初期放出ガス濃度は高いが、時間と共に急減した。

材料からの放出ガスの減衰挙動は指数関数モデルで表すことができ、放出ガス濃度 C (kg/kg) と時間 t (s) の関係は式 (7) で与えられる。¹³⁾

$$C = C_0 \cdot e^{-k_0 t} \quad (7)$$

ここで C_0 は初期放出ガス濃度 (kg/kg), k_0 は減衰定数 (1/s) である。放出ガス濃度の対数と試験時間は直線関係にある場合は、放出ガス濃度の減衰挙動は式 (7) の指数関数モデルに従う。いずれのゴムでも 30℃の試験結果では、放出ガス濃度の対数と試験時間は直線関係にある。一方 70℃, 50℃の試験結果では、試験前半と後半でそれぞれ別の直線関係を示した。

4 考 察

4・1 硫黄ガスの放出メカニズム

ゴム共存環境では、ゴム中の架橋に寄与していない遊離硫黄が硫黄ガスとして放出し、この硫黄ガスにより銀が腐食する。ゴム共存環境で銀表面に形成された腐食生成物は、すき間のある粒状の Ag_2S であることから、保護性が低く硫黄ガスの拡散障壁として機能しないと推定される。このことは、銀の腐食反応が銀の硫化反応であり、

腐食皮膜厚さが時間に比例して増大するという報告と一致する。^{10), 11)} Fig. 6 で銀の腐食速度が時間と共に低下する挙動は、ゴム中からの硫黄ガスの放出によりゴム中の遊離硫黄が減少することが要因のひとつと考えられる。

Fig. 6 で示したゴム共存環境での銀の腐食皮膜厚さの経時変化の結果で、EPDM-B では 2 週目で、EPDM-C では 4 週目で、70℃環境での銀の腐食皮膜厚さが 50℃環境でのそれと大小関係が逆転した。ゴム中の架橋に寄与していない遊離硫黄 (単体硫黄) は温度が高いほど蒸気圧が高いため¹⁴⁾ 硫黄ガスとして放出され易く、銀の腐食皮膜厚さも増大することが予想される。Fig. 7 で示した

Fig. 6 Thickness change of corrosion product on silver plate.

Fig. 5 Thickness of corrosion product on silver plates (each exposed for 1 week).

Fig. 7 Concentration change of sulfur-gas emission from rubber.

放出ガス濃度の経時変化の結果では、温度が高いほど初期放出ガス濃度が高く、また放出ガス濃度の減衰定数も高い。温度が高いほど初期放出ガス濃度が高くなることは、遊離硫黄の蒸気圧の温度依存性から説明される。しかし温度が高い70℃環境での放出ガスの減衰定数は過大な値であり、硫黄ガスが放出される以外の要因で遊離硫黄が消費されていると考えられる。

そこでガス放出の影響因子として、ゴム架橋反応の進行による遊離硫黄の消費に注目した。硫黄架橋は、原料ゴムと硫黄の化学反応であり、一般に120～200℃に加熱して行われる。硫黄架橋では架橋温度係数は約2であり、架橋温度が10℃上昇すると加硫速度は約2倍になる⁷⁾したがってゴム中に余剰の硫黄（遊離硫黄）が存在していれば、常温での長期曝露でも余剰の硫黄による架橋反応が進行することがあり得る。Fig. 1に示したように本試験の温度環境に曝露したゴム試験片でも架橋反応が進行しており、ゴム中の遊離硫黄が架橋反応で消費され、ゴムから放出される硫黄ガス濃度が低下すると考えられる。Fig. 7においてEPDM-Aは70℃に12週間曝露後でも 1×10^{-7} kg/kg程度の硫黄ガスが放出され続けているのに対し、EPDM-Bは3週間後、EPDM-Cは5週間後に硫黄ガスの放出が 1×10^{-9} kg/kg以下となった。遊離硫黄量が多いEPDM-Aでは、架橋反応が進行したため弾性率が大幅に増大したのに対し、遊離硫黄量が少ないEPDM-B、EPDM-Cでは、遊離硫黄の枯渇により架橋反応が停止したため弾性率がわずかに増大したと考えられる。ゴムからの硫黄ガスの放出を評価する場合、架橋反応の進行による遊離硫黄の消費を考慮する必要がある。

Fig. 7において試験前半と試験後半で放出ガスの減衰定数（グラフの傾き k_0 ）が異なる値をとることに注目し、試験前半（1～3週間目）データを用いて求めた減衰定数 k_1 、試験後半（10～12週間目）データを用いて求め

た減衰定数 k_2 のアレニウスプロットをFig. 8に示す。なお30℃のデータは変化量が少なく前半と後半を区別できなかったが、後述の理由により1～12週目のデータを後半データとして算出した。試験前半の減衰定数 k_1 、試験後半の減衰定数 k_2 から求めた硫黄ガス放出の活性化エネルギー E_1 、 E_2 をTable 2に示す。減衰定数 k_1 から求めた活性化エネルギー E_1 は101～123kJ/mol、減衰定数 k_2 から求めた活性化エネルギー E_2 は31～49kJ/molとなった。70℃環境に曝露したEPDM-Aでは、12週目でも架橋反応が終了しておらず減衰定数を過大評価したため、活性化エネルギー E_2 が49kJ/molと大きめの値となった。架橋反応の温度係数2（架橋温度10℃上昇で加硫速度2倍⁷⁾の場合、70℃での活性化エネルギーは約70kJ/molとなる。また拡散の活性化エネルギーは20kJ/mol程度であることが知られている。これより、試験前半の減衰定数 k_1 は架橋反応の減衰定数に対応し、試験後半の減衰定数 k_2 が本来の硫黄ガスの放出の減衰定数に対応していると考えられる。

Fig. 8での試験前半（1～3週間目）のデータを用いて推定した初期放出ガス濃度 C_0 の温度依存性をFig. 9に示す。ゴムに代わり、単体硫黄から放出される硫黄ガス濃度も併記した。いずれのゴムでも、初期放出ガス濃度の対数と絶対温度の逆数の間には直線関係が得られた。ゴムからの初期放出ガス濃度の温度依存性は、単体硫黄から放出される硫黄ガス濃度のそれと同様の傾向を示しており、ゴム中の遊離硫黄が蒸気圧に対応して放出していると考えられる。

以上より、供試EPDMゴム中の遊離硫黄は、ゴムから硫黄ガスとして放出されると同時に、ゴム中で架橋反応に消費される。温度が高い70～50℃環境の遊離硫黄の消費速度は、減衰定数が大きい架橋反応に律速されるが、温度が低い30℃環境では減衰定数の大小関係が逆転して放出に律速されられると考えられる。遊離硫黄の消費速度が硫黄ガスの放出に律速される温度環境では、長期腐食試験データに基づく硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析を用いることで、硫黄ガスの放出特性として初期ガス濃度、硫黄ガスの減衰定数を求めることができる。また架橋反応に律速される温度環境では、架橋反応の減衰定数を求めることができる。

4・2 硫黄ガスの放出特性の推定

ゴムからの硫黄ガスの放出特性は、硫黄ガスの消費が放出に律速される30℃での腐食試験に基づき推定できる。ただし30℃程度の低温度環境では腐食量が少ないため、3ヶ月程度の長期試験が必要となる。そこで遊離硫黄測定と腐食試験とを併用して短期間でゴムから放出される硫黄ガスを推定する方法を検討した。

前述のようにゴム中の遊離硫黄量は、JIS K6234⁴⁾により測定法が確立されている。しかし遊離硫黄量とゴムから放出される硫黄ガス濃度との関係について明らかにされていない。そこでまずゴムから放出される硫黄ガス濃度から遊離硫黄量を算出する方法について検討した。EPDM-A、EPDM-B、EPDM-Cにおいて、Fig. 9に示し

Fig. 8 Arrhenius plot of decrease rate of sulfur-gas emission from rubber.

Table 2 Activation energy of sulfur-gas emission.

Type	E_1 (kJ/mol)	E_2 (kJ/mol)
EPDM-A	-	49
EPDM-B	123	31
EPDM-C	101	33

Fig. 9 Temperature dependence of initial concentration of sulfur-gas emission from rubber.

た初期放出ガス濃度 C_0 , Fig. 7 から求めた放出ガス濃度の減衰定数 k_2 を式 (7) に代入して求めた硫黄ガスの放出特性を Fig. 10 に示す. この放出硫黄ガス濃度曲線の積分値は, ゴムから放出される硫黄ガス濃度の積算値であり, 遊離硫黄に対応する量である. ゴムからの放出ガス濃度が $1 \times 10^{-9} \text{ kg/kg}$ 以下で遊離硫黄が枯渇すると仮定して, 放出硫黄ガス濃度曲線の積分区間を $0 \sim t = 2 \times 10^6 \text{ s}$ とした. 遊離硫黄量 W_{FS} は式 (8), (9) で与えられる.

$$W_{FS} = S \cdot R_{cr} / m_{ru} \quad (8)$$

$$S = -C_0 / k_2 \cdot [e^{k_2 \cdot t} - 1] \quad (9)$$

ここで, S は放出硫黄ガス濃度曲線の積分値 (kg/kg/s), m_{ru} はゴム試験片質量 (kg) である. 測定した遊離硫黄量と推定した遊離硫黄量の関係を Fig. 11 に示す. 測定値は, 推定値と同じく傾き 1 の直線関係にあるが, 原点から 0.06wt% 程度外れており, これは, 腐食試験の測定誤差, 遊離硫黄の測定誤差が原因と考えられる.

以上より, JIS K6234⁴⁾により測定した遊離硫黄量は,

Fig. 10 Estimated concentration change of sulfur-gas emission from rubber.

腐食試験から求めた初期ガス濃度とその減衰定数からなる放出特性を用いて推定できる. 本試験では試験前半 (1 ~ 3 週間目) のデータを用いて初期放出ガス濃度を推定した. そこで短期腐食試験 (1 か月程度) に基づく硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析により初期放出ガス濃度を, JIS K6234 により遊離硫黄量を求めれば, 式 (8), (9) から遊離硫黄の消費速度が硫黄ガスの放出に律速される温度環境での減衰定数を算出できる.

5 結 言

ゴム中の遊離硫黄から放出される硫黄ガスの放出メカニズムを解明し, その放出特性を推定する方法を確立した.

(1) 供試 EPDM ゴム中の遊離硫黄は, ゴムから硫黄ガスとして放出されると同時に, ゴム中で架橋反応に消費される. 温度が高い 70 ~ 50°C 環境の遊離硫黄の消費速度は, 減衰定数大きい架橋反応に律速されるが, 温度が低い 30°C 環境では減衰定数の大小関係が逆転して放出に律速される.

(2) 遊離硫黄の消費速度が硫黄ガスの放出に律速される温度環境では, 長期腐食試験データに基づく硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析を用いることで, 硫黄ガスの放出特性として初期ガス濃度, 硫黄ガスの減衰定数を求めることができる. また架橋反応に律速される温度環境では, 架橋反応の減衰定数を求めることができる.

(3) JIS K6234 に基づく遊離硫黄量は, 腐食試験から求めた初期ガス濃度とその減衰定数からなる放出特性を用いて推定できる. さらに遊離硫黄の測定と短期腐食試験データに基づく硫黄ガスの拡散と腐食反応を考慮した腐食解析とを併用することで, ゴムの放出特性を短期間 (1 か月程度) で推定する方法を確立した.

参 考 文 献

- 1) O. Hiramoto, "Corrosion test method for electronic devices and materials", Electrochemistry, Vol.73, pp.160-163 (2005).
- 2) R. Minamitani, "Estimation of corrosion rate of silver exposed to sulfur vapor", Zairyo-to-Kankyo, Vol.56, pp.265-271 (2007).
- 3) R. Minamitani, "Estimation of concentration of sulfur gas

Fig. 11 Relationship between estimated and measured amount of free sulfur.

- released from rubber”, Zairyo-to-Kankyo, Vol.57, pp.96-101 (2008).
- 4) JIS K6234 : 1998, “Rubber-Determination of free sulfur”, Japanese Industrial Standards Committee (1998).
 - 5) JIS K6229 : 2007, “Rubber-Determination of solvent extract”, Japanese Industrial Standards Committee (2007).
 - 6) N. Kamiyasu and S. Nakano, “Method for determination of free sulfur in rubber”, JP2003-302394 (2003).
 - 7) T. Kaneko, J. Furukawa and S. Yamashita, “Trial manufacture of slide rule for vulcanization”, NIPPON GOMU KYOKAISHI, Vol.33, pp.915-922 (1960).
 - 8) S. J. Krumbein, B. Newell and V. Pascucci, “Monitoring environmental tests by coulometric reduction of metallic control samples”, Journal of Testing and Evaluation, Vol.17, pp.357-367 (1989).
 - 9) L. Volpe and J. Peterson, “The atmospheric sulfidation of silver in a tubular corrosion reactor”, Corrosion Science, Vol.29, pp.1179-1187 (1989).
 - 10) B. T. Reagor and J. D. Sinclair, “Tarnishing of Silver by Sulfur Vapor : Film Characteristics and Humidity Effects”, Journal of Electrochemical Society, Vol.128, pp.701-705 (1981).
 - 11) J. D. Sinclair, “Tarnishing of Silver by Organic Sulfur Vapors : Rates and Film Characteristics”, Journal of Electrochemical Society, Vol.129, pp.33-44 (1982).
 - 12) J. P. Franey, G. W. Kammlott and T. E. Graedel, “The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases”. Corrosion Science, Vol.25, pp.133-143 (1985).
 - 13) T. Nonaka, N. Okawa, K. Ohashi and K. Takeda, “Emission gas analysis”, SUMITOMO KAGAKU, Vol.2005, pp.63-71 (2005).
 - 14) The Chemical Society of Japan, “Kagaku Binran (Handbook of Chemistry), Basic 4th Ed”, pp.II177-180 (2004) Maruzen.