

**加硫ゴムの伸長結晶化**  
**—不均一網目構造が及ぼす加硫ゴムのダイナミクス—**  
**Strain-induced crystallization of vulcanizates**  
**- Effect of network inhomogeneity on dynamics of vulcanizates -**

池田裕子, 伊坂雄太, 土方健介, 東谷仁史  
 Yuko Ikeda, Yuta Isaka, Kensuke Hijikata, Norihito Higashitani

京都工芸繊維大学  
 Kyoto Institute of Technology

小角中性子散乱測定を用いて網目不均一構造が明らかとなった加硫イソプレンゴムの伸張結晶化挙動を引張試験と同時に測定にした結果、伸張結晶化開始ひずみはメッシュサイズに依存して変化すること、伸張結晶化速度は網目ドメインの大きさに依存することが判った。また、加硫の配合により硫黄架橋形態と同時に網目不均一性も変化し、それらが伸張結晶化挙動や引張物性に影響していることが明らかとなった。

キーワード： Strain-induced crystallization、Network inhomogeneity、Vulcanizate

**背景と研究目的：**

地震対策用の免震ゴムの性能向上、タイヤの燃費向上、飛行機、トラックなど大型タイヤの耐久性改善など、これらに極めて深く関わっているのが「ゴムの加硫反応」である[1]。実際、加硫プロセスは、現在でもゴム製品加工工程として製品の半分以上を占める重要な加工工程である。1839年に Goodyear によって発見されて以来、多くの加硫試薬の研究開発が行われ、今日に至っている。しかし、その複雑な反応と機械的混練による加工法のため、技術者の経験と勘に基づいて行われてきた部分が多く、未だ「加硫」について十分には明らかにされていない。我々は、SPring-8のBL40XUを利用した高速時分割X線測定により、硫黄架橋天然ゴムとパーオキサイド架橋天然ゴムの伸張結晶化挙動の違いから、加硫ゴムには網目不均一性があることを推定し[2,3]、最近、小角中性子散乱(SANS)測定を用いて世界で初めて加硫ゴムの網目不均一性を定量分析した[4]。そして、さらにゴムの加硫試薬が網目不均一構造形成の制御因子であることを明らかにした[4]。そこで、ゴム網目の不均一性がゴム材料のダイナミクス、特に伸張結晶化挙動にどのように影響しているかを明らかにすることを目的として本研究を行った。本要旨では、硫黄架橋形態の異なる試料の結果を報告する。

**実験：**

試料は、イソプレンゴム(IR)にステアリン酸と酸化亜鉛(ZnO)、加硫促進剤、硫黄を変量させて混練後、140℃で熱プレスして作製した。これらの網目不均一性は、重水素化トルエンで平衡膨潤させた試料について東京大学物性研究所のSANS-UでSANS測定を行って、図1に示すゴムマトリックスのメッシュサイズ( $\xi$ )と網目ドメインの大きさ( $\Xi$ )を評価した。また、時分割広角X線回

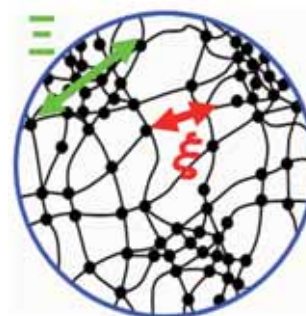


図1 加硫ゴムの不均一網目構造の模式図.

折/引張試験同時測定はリング型試料を SPring-8 の BL40XU ビームラインにおいて室温下、引張速度 100 mm/min、伸長比  $\alpha=0.5$  ごとに X 線を照射して行った ( $\alpha=L/L_0$ ,  $L_0$  と  $L$  はそれぞれ伸長前後の試料の長さを示す)。波長は 0.832 Å、カメラ長は 195mm であった。各伸長比における二次元広角 X 線回折(WAXD)パターンを解析して、結晶化度の指標である Crystallinity index(CI)と配向したアモルファスセグメントの指標である Oriented amorphous index(OAI)を算出した。

### 結果および考察：

オーバーオール網目鎖密度が類似で、ポリスルフィド結合に富む硫黄架橋 IR 試料(S-IR-P)とモノスルフィド結合に富む硫黄架橋 IR 試料(S-IR-M)の伸張結晶化挙動のひずみ依存性を図2に示す。両試料を比較した結果、既報の知見[4]と一致して、マトリックスのメッシュサイズ( $\xi$ )が小さく、網目ドメインの大きさ( $\Xi$ )が大きい S-IR-M の方が、伸張結晶化開始ひずみは僅かに小さく、相対的結晶化速度は大きくなることが判った。また、両試料の引張物性と伸張結晶化挙動の比較から、網目ドメインが大きく、結晶化指標の大きい S-IR-M が高モジュラス性を与えること、しかし、破断伸びと破断強度は S-IR-P の方が大きいことが明らかとなった。これまで、ゴムの科学と技術において硫黄架橋形態の違いのみから、さまざまに議論されてきた力学物性であるが、本研究の結果、加硫の配合の違いが図1に示す網目不均一構造に影響を与え、その特徴ある構造も伸張結晶化挙動に影響し、力学物性を特徴付けていることが判った。

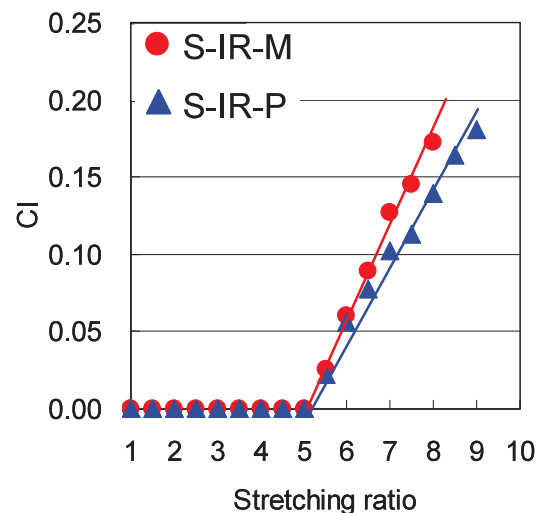


図2 S-IR-MとS-IR-Pの結晶化度の指標 (CI) のひずみ依存性.

### 今後の課題：

本実験では、種々の加硫イソプレンゴム試料について、破断伸びに至る伸張結晶化挙動をシンクロトロン放射光施設において引張試験と同時にリアルタイムに測定したので、引き続き、データ解析を進める。今後、繰り返し変形に伴う構造と物性の相関を明らかにして、網目不均一性と構造変化および、それが与える力学物性の変化について検討を加える。得られる知見は、人類の生活にとって当たり前となっているゴム材料のイノベーションに役立ち、かつ、地球にやさしいソフトマター、ゴム材料の進化に貢献するであろう。

### 参考文献：

- [1] Science and Technology of Rubber, 2nd Ed., J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich., eds, Academic Press, San Diego, 1994.
- [2] Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya: Strain-induced crystallization of peroxide-crosslinked natural rubber, *Polymer*, **48**, 1171-1175(2007).
- [3] Y. Ikeda, Y. Yasuda, K. Hijikata, M. Tosaka, S. Kohjiya: Comparative study on strain-induced crystallization behavior of peroxide cross-linked and sulfur cross-linked natural rubber, *Macromolecules*, **41**(15), 5876-5884(2008).
- [4] Y. Ikeda, N. Higashitani, K. Hijikata, Y. Kokubo, Y. Morita, M. Shibayama, N. Osaka, T. Suzuki, H. Endo, S. Kohjiya, Vulcanization: New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering, *Macromolecules*, **42**(7), 2741-2748(2009).