

シンクロトロン X 線と中性子から明らかにする不均一網目構造が及ぼす 加硫ゴムの繰り返し変形挙動

Effect of network inhomogeneity on cyclic deformation behavior of vulcanizates revealed by synchrotron X-ray and neutron scattering systems

池田 裕子, 大橋 巧, 浅井 華子
Yuko Ikeda, Takumi Ohashi, Hanako Asai

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構造が明らかとなった加硫イソプレンゴムの網目不均一性がどのようにゴムのリアルタイムの“繰り返し変形挙動”に影響するのかを明らかにするために、時分割広角 X 線回折 (WAXD) / 引張試験同時測定を行った。その結果、網目ドメインが大きい試料ほど結晶化速度が遅く結晶化の程度も小さい傾向は、繰り返し変形を行っても変化は無いこと、また、網目ドメインが大きい試料ほど繰り返し過程における伸長結晶化は再現性良く起こる傾向にあることが判った。

キーワード： Vulcanizate, Strain-induced crystallization, Cycle deformation, Network inhomogeneity

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な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 BL-40XU 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、特に、酸化亜鉛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、SANS 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網目不均一性がどのように、ゴムのリアルタイムの“繰り返し変形挙動”に影響しているのか、繰り返し変形に伴う構造の変化がどのように力学物性に影響するのかを明らかにすることを目的として実験を行った。得られる知見は、ゴム工業界から求められている加硫ゴムの本質であり、加硫ゴムの科学と技術の発展に新局面をもたらすと期待される。

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、加硫促進剤、硫黄を変量させて混練後、140 °C 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

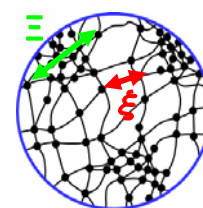


図 1. 加硫ゴムの不均一網目構造の模式図。

京大物性研究所の 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 (ξ) と網目ドメインの大きさ (ξ') を評価した。また、時分割 WAXD/繰り返し引張試験同時測定は SPring-8 の BL-40XU ビームラインにて室温下で行った。引張速度 100 mm/min で伸長比 $\alpha=0.25$ ごとに X 線を照射して WAXD 測定を行った ($\alpha=L/L_0$ 、 L_0 と L はそれぞれ伸長前後の試料の長さを示す)。各伸長比における二次元 WAXD パターンを解析し、伸長結晶化により生じた結晶の 200 面からの反射ピークの強度より、結晶化度の一つの相対的指標となる Normalized I_{200} を算出した。

結果および考察：

メッシュサイズが同じで、網目ドメインが大きくなることによってオーバーオール網目鎖密度が増加する硫黄架橋イソプレンゴム (S-IR) について検討を行った。いずれの試料においても繰り返し変形によって第一サイクルではヒステリシスロスが大きくなったが、第二サイクル以降は繰り返し変形を加えてもほとんど変化は無かった。また、網目ドメインが小さいほど、応力-歪曲線には大きな違いは認められなかった。これに対応する伸長結晶化挙動は、応力-歪挙動と同様に、第二サイクル以降で大きな変化は認められなかった。図 2 に一例として、メッシュサイズが約 3nm と同じで網目ドメインの大きさが S-IR-A が約 31nm、S-IR-B が約 92nm の試料の伸長結晶化挙動を比較して示す。

網目ドメインが大きい試料ほど結晶化速度が遅く、結晶化の程度も小さい傾向は、繰り返し変形を行っても変化は無かった。また、網目ドメインが大きい試料ほど、2 回目以降の伸長結晶化の再現性は良い傾向にあった。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繰り返し変形に伴う伸張結晶化挙動にも影響し、力学物性を特徴付けていることが判った。ゴム材料の耐久性向上に役立つ知見となった。

今後の課題：

今後、さらにデータを詳細に解析し、伸長結晶化したセグメントの影響だけでなく、配向したアモルファスセグメントの影響も探究する。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).

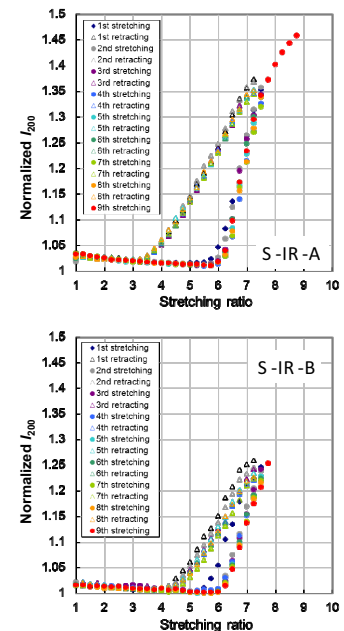


図 2. 繰り返し引張物性に伴う伸長結晶化挙動