高木 隆一・伊藤 眞義*

ESR Information during Tensile Deformation of Vulcanizates

Ryuichi TAKAGI, Masayoshi ITO* (Graduate School of Chemical Sciences and Technology, Tokyo University of Science, 1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601, Japan)* itma56@rs.kagu.tus.ac.jp

Electron spin resonance (ESR) and wide angle X-ray diffraction (WAXD) measurements under the tensile deformation were carried out for H-NBR, NBR and SBR vulcanizates with varying cross-link densities to discuss on the changes of network structure during tensile deformation. The H-NBR vulcanizates showed a strain-induced crystallization at room temperature, but the NBR and SBR vulcanizates did not. At a given stress, the radical concentration determined by ESR measurements was higher for H-NBR vulcanizates than for NBR and SBR vulcanizates. The degree of strain-induced crystallization at a given strain was likely to increase with the decrease of crosslink density. These results suggested that the strain-induced crystallization of H-NBR vulcanizates was accompanied by the partial breakdown of network structure in the vulcanizates.

(Received on December 21, 2009)

(Accepted on May 31, 2010)

Key Words : Strain-induced crystallization, H-NBR, ESR, WAXD, Radical concentration, Network structure

1. 緒 言

ある種のジエン系ゴム架橋試料が示す伸長変形下での結晶化挙動は、結晶化がゴム材料の高ひずみ下における力学物性に大きな影響を与えている可能性があることから長年にわたって研究が続けられており、その結果が数多く報告されている¹⁻⁵⁾。最近では高輝度X線源に引張試験機を装着することにより変形過程での結晶化挙動がリアルタイムで得られるようになり、伸長結晶化機構解明に大きな前進をもたらした⁶⁾。架橋密度が伸長結晶化に与える影響^{7, 8)}、ゴム分子鎖の化学構造が伸長結晶化に与える影響^{9, 10)}などが明らかになり、これらに基づいて伸長過程における結晶化機構が提案されている。ここで提案された結晶化機構は、分子鎖の引き伸ばしによる配向結晶化が基本であり、結晶性高分子の塑性変形過程における伸長結晶化機構と類似である。しかしゴム架橋試料では分子鎖間が化学的に結合されており、伸長変形過程における架橋点間分子鎖の引き伸ばしは容易に達成できるものの、引き伸ばされた分子鎖の伸長方向への並進移動は困難であり、三次元の規則的

配列を達成するには大きな困難を伴う可能性がある。Tosakaらは⁸⁾天然ゴム加硫試料の伸長変形下での高輝度X線回折測定結果から、引き伸ばされたゴム分子鎖が結晶化の核となり、そこから伸長結晶化が進行することを提案している。しかし、この結晶化機構でも伸長時におけるゴム分子鎖の並進移動は必要であり、さらなる検討が必要と考えられる。

架橋ゴム材料の伸長変形過程では、分子鎖の滑りや化学結合の切断が生じる可能性がある。これらが分子鎖の伸長方向における並進移動を容易にし、伸長過程において分子鎖が三次元の規則的配列を達成する上で重要な役割を担っている可能性がある。我々は、架橋ゴムの伸長変形過程で発生する化学結合切断を定量的に扱うために、電子スピン共鳴 (ESR) 装置に引張試験機を装てんした装置を作製した¹¹⁾。この装置により、架橋ゴム材料は、伸長変形過程で材料中のネットワーク構造破壊が生じ、多量のラジカルが発生することが確認された^{11, 12)}。

アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) は伸長結晶化挙動を示さないものの、その部分水素化ゴムである水素化ニトリルゴム (H-NBR) は顕著な伸長結晶化挙動を示すことが知られている¹³⁾。本研究ではこれら二種類のゴムと伸長結晶化挙動が認められていないスチレンブタジエ

*東京理科大学大学院理学研究科
(〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3)

ンゴム (SBR) を用いて加硫試料を作製し、それらについて伸長変形下での広角 X 線回折測定と ESR 測定、および応力-ひずみ曲線の測定から伸長変形下におけるネットワーク構造の変化を調べ、伸長結晶化との関連を検討することを目的とした。

2. 実 験

2.1 原料

原料ゴムとして、水素化ニトリルゴム (H-NBR; Zetpol 2020, $M_w = 3.6 \times 10^5$, $T_g = -29^\circ\text{C}$, アクリロニトリル含有量 36.2 %, 日本ゼオン(株)), アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR; Nipol 1042, $M_w = 3.5 \times 10^5$, $T_g = -38^\circ\text{C}$, アクリロニトリル含有量 33.5 %, 日本ゼオン(株)), 乳化重合スチレンブタジエンゴム (SBR; Nipol 1502, $M_w = 4.7 \times 10^5$, $T_g = -52^\circ\text{C}$, スチレン含有量 23.5 %, 日本ゼオン(株)) を用いた。

架橋剤として硫黄, 加硫促進剤として N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアゾリルスルフェンアミド (CBS) を, 加硫促進助剤として酸化亜鉛とステアリン酸を使用した。配合表を Table 1 に示した。なお, H-NBR について水素添加率が 95 % を超えると, 硫黄架橋が十分に行われないため, 水素添加率 90 % のゴムを使用した。また, すべての試料において, 架橋形態が類似になるように硫黄と加硫促進剤 (CBS) の比を固定し, 試料を作製した。

2.2 試料作製

Table 1 に示した所定の混合比を有するコンパウンドを密閉式ミキサー (LABOPLASTOMILL 50 MR 東洋精機製) を用いて作製した。まず, ミキサーの温度を 50°C に設定し, 原料ゴムを 1 分間素練りした後, 酸化亜鉛とステアリン酸を加えて 2 分間混合しマスターバッチ 1 を得た。マスターバッチ 1 に架橋剤および架橋促進剤を加えて 50°C で 2 分間混合した後室温まで放冷しマスターバッチ 2 を得た。得られたマスターバッチ 2 を 160°C , 40 MPa でプレス加硫することで測定用試料を得た。なお, 加硫時間はすべての試料で 30 分とした。

2.3 測定

2.3.1 引張試験

引張試験は, (株)オリエンテック製引張試験機 (RTC-1210) を用いて行った。測定条件は室温下, 引張速度 50 mm/min とした。(株)ダンベル製 SD 型レバー式試料裁断機 (SDL-100) を用いて加硫ゴムシートから JIS-K-6251 ダンベル 3 号の形状を有する試料を切り出し測定に用いた。

引張試験から得られた応力-ひずみ曲線の微小変形領域の勾配と, 1 本の分子鎖の両末端間距離の確率分布がガウス分布に従うと仮定して導き出された古典ゴム弾性論の理論式に従い, 網目鎖密度 ν_e (mol/cm³) を算出した。

2.3.2 ESR 測定

ESR 測定は, 日本電子(株)製 ESR スペクトロメーター (JES-FA 200) に自作の引張試験機を装てんしたものを用いて, 室温, 共鳴周波数 9.45 GHz の条件のもと伸長変形下で行なった。g 値は Mn²⁺ マーカーの 3 番目と 4 番目の信号から, また試料中のフリーラジカル濃度は, 外部標準物質として 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPOL) 水溶液を用い, そのピーク積分値から算出した。これらに関する詳細は前報で報告済みである¹²⁾。測定用試料として, 加硫ゴムシートを約 1 mm × 4 mm × 100 mm の短冊状に裁断したものを使用した。

2.3.3 広角 X 線測定

室温における広角 X 線回折測定は, 理学電機社製 X 線発生装置 RINT 2500 を用いて行った。Ni フィルターで単色化された Cu-K α 線 (50 kV, 300 mA, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) を, 試料の引張変形方向を赤道方向として照射し, イメージングプレート (IP) 法により回折像を得た。また, 引張/WAXD 同時測定は, 伸長変形中でも試料の同一箇所に X 線が照射できるように一軸伸長延伸機の両端試料グリップ部が反対方向に同じ速さで移動可能な自作の装置を用いて行った。

Table 1 Formulation of the compounds

Ingredient	Weight per hundred rubber								
	H-NBR1	H-NBR2	H-NBR3	NBR1	NBR2	NBR3	SBR1	SBR2	SBR3
HNBR	100	100	100	—	—	—	—	—	—
NBR	—	—	—	100	100	100	—	—	—
SBR	—	—	—	—	—	—	100	100	100
Zinc oxide	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Stearic acid	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Sulfur	1	2	3	1	1.5	2	1	1.5	2
CBS	1	2	3	1	1.5	2	1	1.5	2
Total	107	109	111	107	108	109	107	108	109
Crosslink density $\nu_e \times 10^4$ (mol/cm ³)	3.19	3.56	3.84	2.24	2.69	3.12	2.14	2.42	2.93

3. 結果および考察

3.1 伸長変形挙動

Figures 1～3は、種々の架橋密度を有するH-NBR, NBRおよびSBR加硫試料について、室温における真応力-ひずみ曲線の実測値と、(1)式¹⁴⁾で示される古典的ゴム弾性理論にもとづいた計算値を示したものである。

$$\sigma = \nu_e RT (a^2 - 1/a) \quad (1)$$

ここで σ は真応力, R は気体定数, T は絶対温度, a は延伸比 (L/L_0) である。

すべての試料が示す実測値の共通点は、架橋密度の増加に伴い一定ひずみにおける応力は増加する一方、破断ひずみは低下することである。これらは、架橋ゴムに認められる典型的な挙動である。実測曲線を計算から得た曲線と比較した場合、小ひずみ領域 (<50%) における実測値は計

Figure 1 Stress-strain curves at room temperature for H-NBR vulcanizates (filled : observed, line : calculated) .

Figure 2 Stress-strain curves at room temperature for NBR vulcanizates (filled : observed, line : calculated) .

算値とはほぼ一致した。しかし、高ひずみ領域における実測値はひずみ増加とともに計算値から大きくずれるようになり、両者の差はゴム種と架橋密度に依存した。各ゴムにおいて、両者の差は架橋密度低下にともない大きくなり、その程度はH-NBRにおいてより顕著であった。

計算値を得るために使用した(1)式は、平衡熱力学を用いた古典的ゴム弾性論により導かれたものである。一方、本研究で得られた実測値は熱力学的非平衡状態で得られたものであり測定条件に依存した値である。従って、Figures 1～3のデータのみで実測値の計算値からのずれを論じることが困難である。しかし、両者の差が明らかに架橋密度に依存していることを考慮すると、伸長変形過程で分子鎖間絡み合いの解きほぐしや化学架橋点の切断などネットワーク構造の変化も両者の差を生じる一因になっている可能性がある。

3.2 伸長変形にともなうネットワーク構造変化

加硫ゴムに伸長変形を加えた場合、ゴム分子鎖の切断や架橋構造の破壊によってポリエニル型炭素ラジカルや一いし数個の硫黄が結合した硫黄ラジカルが発生する^{15, 16)}。しかし、これら発生したラジカル種の寿命は比較的短く、かつそれらが運動する場の物理的状态や温度に依存するためそれらの定量的扱いは困難である。我々は、伸長変形で発生したラジカルについて発生直後からの挙動を観察するために伸長変形下でのESR測定を行うための装置を自作し、それで得られた結果の報告を行った^{11, 12)}。本研究でもこの装置を用いて伸長変形下での測定を行った。

Figures 4 (a) および (b) は、NBR1およびH-NBR1の室温における伸長変形に伴うESRスペクトルの変化を示したものである。なお、各スペクトルは伸長変形過程でESRキャビティ内の試料体積が減少することによる信号強度低下を前報¹²⁾にしたがって補正したものである。NBR1の場合、ひずみ増加に伴いスペクトル強度は増加す

Figure 3 Stress-strain curves at room temperature for SBR vulcanizates (filled : observed, line : calculated) .

るものの、その形状は変わらず、 g 値として2.004を有する吸収スペクトルが認められた。我々は以前、伸長変形した硫黄架橋ポリイソプレン (IR) のESR測定を行った。その結果、伸長したIR硫黄架橋試料中には硫黄ラジカルと炭素ラジカルが存在すること、炭素ラジカルの g 値は2.004であるものの、硫黄ラジカルの g 値は使用する加硫助剤の影響を受け、CBSでは2.004、Tetramethylthiuramdisulfide (TMTD) では2.014であることを報告した¹⁵⁾。本研究で使用了加硫助剤はCBSであることを考慮すると、NBR1が示したESR吸収に関与するラジカルは炭素および硫黄ラジカルと推定される。NBRおよびSBRはいずれの架橋密度においてもFigure 4 (a) で示したスペクトル同様 g 値として2.004を有する単一の吸収スペクトルを示した。一方、H-NBR1はFigure 4 (b) からわかるように g 値として2.004を有する大きな吸収とその低磁場側にもう一つの吸収を示した。これらの吸収は、ひずみ0%でも認められ、さらにひずみ増加に伴いスペクトル強度も増加したことから、試料作製時および伸長変形過程で発生した複数のラジカル種によるものと考えられる。しかし、本研究においてそれらのラジカル種を同定するまでには至っておらず現在スペクトル解析を行って検討中である。なお、本研究ではFigure 4 (b) のような複数のラジカル種からなるスペクトルを用いたラジカル濃度の計算は、吸収スペクトル全体の積分値を用いて行い、ラジカル種すべてを含む濃度として表した。

いずれの試料もひずみ0%で明確なESR吸収が認められたが、これは試料作製時の混練り過程でゴム分子鎖がせん断力によって一部切断されて発生した炭素ラジカルの中でライフタイムの長いラジカルが試料中に存在しているためと考えられる¹⁵⁾。なお、ポリエニル型炭素ラジカルのライフタイムはアルキル鎖長に依存すると考えられるが、その詳細は現在不明である。

Figures 5~7は、種々の架橋密度を有するH-NBR、NBRおよびSBRについて室温で変形させることにより発

生したラジカルの濃度 (ΔC_R) をひずみに対してプロットしたものである。なお、 ΔC_R は、ESRスペクトルを用いて算出したものであり、変形したひずみにおけるラジカル濃度からひずみ0%におけるラジカル濃度を差し引いた値である。今回用いた装置では、一定ひずみにおけるESRスペクトルを得るために約1分を要した。この間に伸長変形により発生したラジカルの一部は停止反応により消滅してしまう可能性がある。従って、ここで用いた ΔC_R 値は伸長変形により発生したラジカル量の絶対値を表しているものではなく、伸長変形により発生したラジカルの中で約1分後に残存しているラジカル量に対応している。本報ではこれを発生したラジカル量と表現することにする。

いずれの試料ともひずみの増加にともない ΔC_R の増加が認められるが、その傾向はゴム種と架橋密度に大きく依存していることがわかった。

Figure 5で示したH-NBRにおける ΔC_R とひずみの関係はFigure 6および7でそれぞれ示したNBRおよびSBRのそれらとは異なっていることが認められる。第一点は、測

Figure 5 Relation between radical concentration (ΔC_R) and strain at room temperature for H-NBR vulcanizates.

Figure 4 ESR spectra for NBR1 (a) and H-NBR1 (b) obtained at room temperature and different strains.

定したひずみの範囲内において ΔC_R がNBRやSBRのそれらに比較して約10倍高い値を示していることである。その結果、低ひずみ領域からひずみ増加にともなう ΔC_R の増加が明確に認められた。第二点は、架橋密度の高いH-NBR 2および3における ΔC_R はひずみ増加とともに単調増加を続けるのに対し、架橋密度の低いH-NBR 1における ΔC_R はひずみ100～300 %でほぼ一定値を示した後、ひずみ増加とともに再び増加することである。

NBRとSBRでは伸長によるラジカル発生量(ΔC_R)がH-NBRのそれに比較して少ないため ΔC_R とひずみの関係は、 ΔC_R が増加し始めるひずみは架橋密度低下にともない高ひずみ側にシフトしていることと、その後の ΔC_R のひずみ増加に伴う変化は単調増加であることは明らかである。

ひずみとラジカル発生量との関係は、化学的架橋点に作用する応力とそれらの点における化学結合エネルギーに依存する。そこで、すべてのゴム種において、 ΔC_R の架橋

Figure 6 Relation between radical concentration (ΔC_R) and strain at room temperature for NBR vulcanizates.

Figure 7 Relation between radical concentration (ΔC_R) and strain at room temperature for SBR vulcanizates.

密度依存性が明確になるひずみ200%における力が ΔC_R に与える影響を検討した。

Figure 8は、H-NBR、NBRおよびSBRについて200 % ひずみにおける応力とそれにより発生したラジカル量(ΔC_R)の関係をプロットしたものである。課せられた応力が一定の場合、H-NBRはSBRやNBRに比較してより多くのラジカルを発生していることがわかる。本研究ではすべての試料において硫黄量を変えて架橋密度を調整したものの、いずれの場合でも硫黄/CBSは一定であり、加硫温度と時間も同一としたので試料間での架橋形態の違いはほとんどないものと思われる。しかし、Figure 8からわかるように同一応力近傍においてH-NBRはNBRやSBRに比較してより多くのラジカルを発生している。

化学結合の切断点はいずれの試料でも炭素-炭素、炭素-硫黄、硫黄-硫黄のいずれかであり架橋形態が類似であるならば同一の力学条件下における化学結合切断量はほぼ等しくなると考えられる。しかしながらH-NBRのみが伸長による化学結合切断が顕著であることの一因は、H-NBRにおける架橋構造がSBRやNBRに比較して不均一でありネットワーク構造中での応力集中のため構造の一部が破壊されやすいのではないかと考えられる。H-NBRにおける分子鎖中の不飽和結合数は水素付加によりNBRより少ない。これがネットワーク構造不均一性の原因になっている可能性がある。ネットワーク構造の均一性と架橋形態との関係が検討され、過酸化物による架橋は均一性の高いネットワーク構造を形成するとの提案がなされている¹⁷⁾。今後過酸化物架橋試料でも同様の測定を行い今回得られた硫黄架橋試料との比較を行うことによりこの問題をさらに検討する予定である。

Figure 5 で認められるように架橋密度の低いH-NBR 1においてひずみ増加に伴う ΔC_R の増加がほとんど認められないひずみ領域(100～300 %)が存在する。Figure 1

Figure 8 Plot of radical concentration (ΔC_R) at 200 % strain against stress for various vulcanizates.

で示した応力-ひずみ曲線からもわかるように、この領域において実測された応力値は計算値を大きく下回っている。これらの事実は、H-NBR1においてひずみ増加に伴うネットワークの変形が単純なアフィン変形の仮定では表現できないことを示唆しており、後節で伸長結晶化との関係から考察する。

3.3 伸長結晶化挙動とESR情報との関係

本研究で用いた伸長変形条件下では、加硫NBRおよびSBRとも伸長結晶化挙動を示さなかった。一方、加硫H-NBRには伸長結晶化挙動が認められた。

Figure 9は、加硫H-NBRについて室温における応力-ひずみ曲線と一定ひずみで得た広角X線回折プロファイルを示したものである。なお、一定ひずみ下におけるX線照射時間は約5分であり、この間で応力緩和が認められたため得られたプロファイルは一定応力下のものではない。

H-NBR3の到達ひずみは約270 %であったことからH-NBR3のプロファイルはひずみ250 %のものであり、他の試料はひずみ300 %時のプロファイルである。なお、H-NBR1の到達ひずみは約500 %であったことから450 %におけるプロファイルも参考のため示した。

ひずみ0 %ではいずれの試料でも非晶相からのハローしか認められないが、ひずみ250 ~ 300 %では結晶相からの回折像が認められた。図からもわかるように、結晶相からの回折強度は弱く、かつブロードであったためその定量的解析はできなかった。しかし、300 %ひずみにおいて応力の小さいH-NBR 1は応力の大きいH-NBR 2よりもわずかながら強い回折強度と高い配向度を示していることが認められる。また、もっとも架橋密度の高いH-NBR3のプロファイルには結晶相からの回折がわずかししか認められない。H-NBR 1の450 %ひずみにおけるプロファイルは300 %ひずみ時に比較して結晶相からの回折強度および配向度が増

大していることが認められる。これらの結果の中で注目すべき点は、250 ~ 300 %ひずみにおいて架橋密度の大きい試料における伸長結晶化の程度が架橋密度の小さい試料よりわずかに低いことである。

最近シンクロトン放射光の利用が比較的容易になったことが一因となり、この設備を利用した天然ゴム (NR) やその水素化ゴム (H-NR)、ポリイソプレン (IR) の伸長結晶化に関する研究結果が数多く報告されるようになった^{6-10, 18)}。この設備では、定量解析が可能な回折像が得られることから結晶、非晶両相で生じている伸長にともなう構造変化に関する情報が得られ、その結果に基づいた結晶化のメカニズムも提案されている¹⁰⁾。これらの中で本研究の結果を考察する上で重要な実験事実は、硫黄架橋NRの一定ひずみにおける配向結晶化度が架橋密度増加に伴い増加することである^{7, 8)}。伸長結晶化は引き伸ばされ特定方向に配向した分子鎖集合体が核となり、そこからランダム鎖がエピタキシー的に結晶成長に関与するとする結晶化のメカニズムが提案されている⁸⁾。これに従えば、架橋密度増加にともない架橋点間分子鎖長が短くなり伸長による分子鎖引き伸ばし効率が向上した結果、結晶核全体の体積が増大するゆえ伸長結晶化度が増大すると理解できる。

しかし、Figure 9から判断する限り、H-NBRでは架橋密度増加にともなう応力増加が伸長結晶化を促進させるという結論は得られない。このことは、架橋ゴムについて伸長結晶化のメカニズムを分子鎖の引き伸ばしと配向の程度だけで説明することが困難であることを示唆している。

前節で述べたように伸長結晶化能をもたないNBRとSBRに共通な現象として、伸長変形にともなう試料内のラジカル濃度増加がH-NBRのそれに比較してかなり小さいことである。このことは、伸長結晶化挙動を示したH-

Figure 9 Stress-strain curves and selected WAXD patterns for H-NBR vulcanizates.

NBRのネットワーク構造がNBRやSBRのそれらより伸長変形過程で破壊されやすいことを示している。ネットワーク構造の破壊により伸長方向への分子鎖並進移動の自由度が増した結果、結晶核を形成するために重要な分子鎖の三次元の規則的配列が容易になったと推定することができる。しかし、ネットワーク構造の破壊が伸長結晶化の必要条件かどうかに関しては現段階で不明である。

H-NBRがNBRに比較して伸長変形による顕著なネットワーク構造破壊を示す理由は現在のところ不明である。NBRとH-NBRでは架橋サイトの分布に差がある可能性があり、両者で架橋構造の均一性が異なることが考えられる。架橋構造の不均一性はネットワーク構造上に応力分布の不均一性を生み出し、それがゴム分子鎖の切断や架橋構造の破壊に影響を与えている可能性がある。これらに関して現在検討中である。

NRの不飽和結合部を部分的に水素化した水素化NRの伸長結晶化能はNRのそれに比較して劣ることが報告されている¹⁸⁾。NR分子鎖を部分的に水素化することにより伸長結晶化能が低下する理由として、水素化により1,4-シスイソプレンの繰り返し単位長が短くなったためと考えられている。しかし、NBRの分子鎖を部分的に水素化したH-NBRではまったく逆の現象が認められ、水素化により伸長結晶化能が増大した。分子鎖の水素化によりジエンゴムの化学構造が変化するため結晶相に組み込まれている分子鎖長が変化することがある。結晶性高分子における熱結晶化能は繰り返し単位長が長くなるにつれて低下することが報告されている¹⁹⁾。これが結晶化挙動に大きな影響を与えている可能性があり、繰り返し単位長とゴム分子鎖の伸長結晶化能に関して詳細な検討が必要と思われる。

4. 結 論

加硫ゴムの伸長変形過程におけるネットワーク構造変化と伸長結晶化との関連性について検討をすることを目的とし、水素化ニトリルゴム (H-NBR)、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR) および乳化重合スチレンブタジエンゴム (SBR) 加硫試料の室温における引張試験および伸長変形下での広角X線回折とESR測定を行った結果、下記の結論が得られた。

1) 高ひずみ領域における実測応力-ひずみ曲線とゴム弾性理論式から得られた曲線のずれがひずみ増加とともに大きくなり、その程度はH-NBRにおいて顕著であり、さらに架橋密度依存性が認められることや、この領域ではラジカルの発生が認められることから、高ひずみ領域では物理

的、化学的架橋点の部分的崩壊が起こりネットワーク構造の変化が生じていることがわかった。

2) H-NBRは、NBRやSBRに比較して伸長変形過程において顕著な化学結合切断によるラジカルの発生が認められ、その量は同一応力においてNBRやSBRに比較して約10倍多いものであった。

3) 三種類のゴムの中でH-NBRのみが伸長結晶化挙動を示し、その程度は架橋密度増加とともにわずかながら低下しこれまで報告されている天然ゴムの伸長結晶化とは異なる挙動が認められた。

4) 1) ~ 3) の実験事実より、ゴム架橋体における伸長結晶化はネットワーク構造の変化をともなっていることが示唆されたが、この変化が結晶化の必要条件かどうかは現段階で不明である。

References

- 1) Flory, P.J.: *J Chem Phys.*, **15**, 397 (1947)
- 2) Luch, D.; Yen, G. S. Y.: *J. Polym. Sci.*, **11**, 467 (1973)
- 3) Mitchell, G.R.: *Polymer*, **25**, 1562 (1984)
- 4) Mandelkern, L.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, G61 (1993)
- 5) Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M.: *Polymer*, **41**, 5423 (2000)
- 6) Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B.S.; Murakami, S.; Senoo, K.; Kohjiya, S.: *Macromolecules*, **35**, 6578 (2002)
- 7) Tosaka, M.; Kohjiya, S.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Scis, I.; Hsiao, B.S.: *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 711 (2004)
- 8) Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Scis, I.; Hsiao, B.S.: *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004)
- 9) Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B.S.; Murakami, S.; Tosaka, M.; Poompradub, S.; Ikeda, Y.: *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **42**, 956 (2004)
- 10) Toki, S.; Hsiao, B.S.: *Macromolecules*, **36**, 5915 (2003)
- 11) Funatsu, J.; Takagi, R.; Ito, M.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2795 (2009)
- 12) Takagi, R.; Funatsu, J.; Ito, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 11 (2008)
- 13) Kubo, Y.; Hashimoto, K.; Watanabe, N.: *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **40**, 118 (1987)
- 14) Gert, R. Strobl: "The physics of Polymers", Springer - Verlag, Berlin Heidelberg, Chapter 7 (1996)
- 15) Funatsu, J.; Ito, M.: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 369 (2008)
- 16) Ito, M.; Isago, H.; Suzuki, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1385 (2008)
- 17) Ikeda, Y.; Kohjiya, S.: *Nihon Reorji Gakkaishi*, **36**, 9 (2008)
- 18) Ikeda, Y.; Phinyocheep, P.; Kittipoom, S.; Ruancharoen, J.; Kokubo, Y.; Morita, Y.; Hijikata, K.; Kohjiya, S.: *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1608 (2008)
- 19) Okui, N.; Sakai, T.: *Polym. Bull.*, **16**, 79 (1987)

日本語表記参考文献

- 12) 高木隆一, 船津惇司, 伊藤眞義: 日本ゴム協会誌, **81**, 11 (2008)
- 15) 船津惇司, 伊藤眞義: 高分子論文集, **65**, 369 (2008)
- 17) 池田裕子, 梶谷信三: 日本レオロジー学会誌, **36**, 9 (2008)