加硫ゴムの伸長変形下におけるネットワーク構造変化

伊 藤 眞 義

Changes in the Network Structure of Vulcanizates During Tensile Deformation

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) is a powerful technique to study the mechanochemical reactions in deformed polymeric materials including elastomers.

This review gives results of ESR measurements of vulcanizates under tensile deformation. The measurements were carried out by the combination of home-built stretching machine with commercially available ESR spectrometer. The destruction and re-combination of crosslinking structure developed in the vulcanizates were confirmed by the changes of radical concentration during tensile deformation. Further, the degree of strain induced crystallization in vulcanizates was correlated with the partial breakdown of network structure in the vulcanizates.

Key Words : ESR, Tensile Deformation, Radical Concentration, Breakdown of Crosslink Structure, Strain Induced Crystallization

1. 緒 言

ゴム材料は、その特性上大変形下で使用される場合が多い。大変形を受けたゴム材料中の高分子鎖および架橋構造体にはひずみによる大きな力が作用するため、分子鎖切断や架橋構造破壊が起こり、その結果各種ラジカルが発生する可能性がある。これらのラジカル種がゴム材料中で化学反応を引き起こすと、ゴム材料の構造や物性が変化することになるゆえ、変形下で発生したラジカル種の定量的解析は重要である。

Natarajan らは¹⁾、加硫促進剤として *N*-cyclohexylbenzothiazole sulfenamide (CBS) を用いて硫黄架橋した天然ゴムに伸長変形を加えた後ひずみ回復を行った試料について電子スピン共鳴 (ESR) 測定を行いラジカルが存在を確認した。Mead らも²⁾、ポリイソブレンやポリブタジエン過酸化物架橋試料に伸長変形を加えた場合炭素ラジカルが発生することを見出している。筆者らは^{3,4)}、シリカ充てんスチレンブタジエンゴム (SBR) 加硫試料について、ひずみ印加による化学結合切断の可能性を検討した。その結果、充てん系ゴム材料でも変形によるラジカル発生が認められるとともに、その程度は硫黄架橋試料で特に顕著であることを報告した。これらの報告にもとづくと、ゴム材料中に存在する化学結合の一部が変形を受けることにより破断することは明らかである。

化学結合切断によって発生したラジカル種の寿命は種々の要因に支配されるが、室温においてゴム材料中に発生したラジカル種の寿命は一般に短いため⁵⁾、上記研究における ESR 測定は、室温で伸長変形後ただちに -100°C 程度まで冷却してライフタイムを長くした上で行っている。この場合、発生したラジカル種の凍結状態における定量的解析はある程度可能ではあるものの、発生直後からの挙動、特に伸長変形下での挙動を定量的に扱うことはできない。

筆者らは、この問題を解決する方法として、市販の ESR 測定装置に自作の一軸伸長延伸機を取り付け、伸長変形下における ESR 測定を試みた⁶⁾。本稿では、装置および測定法の概略を説明した上で、得られたデータのいくつかを紹介する。

2. 装置と測定法⁶⁾

2.1 一軸伸長延伸機の ESR スペクトロメータへの組み込み

実験に用いた ESR スペクトロメータは、JEOL 製 JES-

伊藤眞義：東京理科大学大学院総合化学研究科嘱託教授，理学博士（〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3）。昭和45年 東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了，昭和47年 東京理科大学理学部助手。専門は高分子材料物性。日本ゴム協会関東支部長。

FA200である．このキャビティ部に延伸機を取り付けることで一軸伸長下でのESR測定を可能にした．Figure 1はその概略図を示したものである．試料を挟み込むクランプをキャビティ外部に設置する必要があることから試料の最小長はキャビティのサイズに依存する．本実験ではクランプ部も含めた最小試料長は110 mmであった．また、クランプ間最大移動距離は、マグネットの形状による制限から本実験では500 mmであった．なお、両クランプとも独立した移動機構を有しており、延伸軸に対して上下同じ速度で延伸することによりキャビティ内の変形がなるべく均一になるようにした．

クランプは、磁場への影響を考慮して非磁性体の金属とセラミックを併用し、最大約20 Nの荷重に耐える構造にした．キャビティ内の温度は、温度制御された窒素ガスを導入することで設定温度に対して $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内に制御可能であった．

2.2 測定方法とデータ補正

キャビティ内の試料形状と体積は伸長変形に伴い変化する．これらの変化のもとでSN比が良好、かつひずみの少ないスペクトルを得るための条件と、得られたスペクトルの補正についてSBR試料を用いて検討した．

伸長変形中はESRスペクトロメータの安定度が低下し、良好なスペクトルを得ることが困難であった．そこで測定は引張り速度をゼロとして行った．したがって、測定は一定ひずみのもとで行うことになり測定中に応力変化が生じた．この変化による g 値の変動は認められなかったが、ラジカル濃度はこの影響を受ける可能性がある．それゆえこの影響をなるべく小さくするために測定を短時間で行う必要があった．そこで、ひずみ10%毎に引張り速度をゼロとして測定を行う場合の磁場掃引時間と積算回数の最適化を検討した．その結果、最低磁場掃引幅は7.5 mTであり、その掃引時間は約20秒であること、積算回数は最低2回必要であることから、あるひずみにおける測定必要時間は約40秒であることがわかった．この時間内におけるラジカル濃度の変化はそのライフタイムを考慮した場合無視できない可能性がある⁵⁾．しかし、これは磁場掃引法による測

定では避けられない問題であり、適切な対処法も見当たらないことから、これに対するラジカル濃度の補正は行わなかった．

ラジカルの検出感度は、キャビティ内の試料位置に依存する．そこで、ラジカル検出感度と試料形状および位置の関係を検討した．用いた試料は厚さ1 mmの加硫シートである．このシートには作製時に発生した比較的長いライフタイムを有するラジカルが含まれており、検出感度の検討を行っている間のラジカル濃度変化は無視できる．長さ20 mm、幅2 mm、厚さ1 mmの試料を用いて検討を行った．静磁場内におけるキャビティの位置と、静磁場に対して垂直方向の試料設置軸の設定を行った後、試料設置軸上で試料を移動させラジカル検出感度最大となる位置を決定し、この点を試料設置軸のゼロ点とした．ゼロ点を中心として設置軸上で試料を移動し、それぞれの点におけるラジカル数の測定を行った．ラジカル濃度は、外部標準として4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radical (TEMPO) 水溶液を使用し、その吸収スペクトル積分値から算出した．次に試料設置軸のゼロ点を中心として軸方向に試料長をかせて、ラジカル数と試料長の関係を調べ、その結果をFigure 2に示した．ラジカル検出感度最大位置から試料設置軸上下方向にそれぞれ20 mmずつまでは試料長の増加にともない信号強度が増大するものの、その後試料長の増加にともなう信号強度の増加は認められなかった．これらの結果から、伸長変形に伴う体積変化に対する信号強度補正は、キャビティ内の検出感度最大位置を中心として上下それぞれ20 mm部分について行えばよいと判断した．なお信号強度補正は、信号強度が上述の40 mmにおける試料体積とほぼ比例関係にあることを利用して行った．

3. 測定例

3.1 伸長変形下におけるESRスペクトル

SBRを用いて過氧化物架橋 (SBR/DCP) と二種類の硫

Figure 1 Schematic image of ESR cavity with drawing machine

Figure 2 Relation between sample length in the cavity and number of spins

黄架橋 (SBR/Sulfur/CBS, SBR/Sulfur/TMTD) 試料を作製し, -20°C での伸長変形によるESRスペクトル変化を観察した. Figures 3~5は, それぞれSBR/DCP, SBR/Sulfur/CBSおよびSBR/Sulfur/TMTDの結果を示したものである. なお, 試料は, Table 1に示した配合表により作製したものであり, スペクトルは伸長による体積変化に対する補正を行ったものである.

各試料ともひずみ0%において明確なESR吸収スペクトルを示した. これは, 試料作製時の混練や架橋操作で発生したラジカルによるものである. SBR/DCP試料 (Figure 3) はひずみ0%から破断にいたるまで g 値として2.004を有する単一吸収を示し, その強度はひずみ増加とともに増加するものの, スペクトル形状には変化が認められなかった. SBR/DCP試料中に発生するラジカル種は炭素-炭素結合の切断で発生する g 値として2.004を有するポリエニルラジカルであることを考慮すると²⁾, 伸長変形にともなうスペクトル強度の増加は, ゴム分子鎖を含むネットワーク構造の一部が伸長変形により破壊されることを示している.

SBR/Sulfur/CBS試料 (Figure 4) も定性的にはSBR/DCP試料と同様, g 値として2.004を有する単一の吸収スペクトルを示す. この試料では主として炭素-炭素結合, 炭素-硫黄結合および硫黄-硫黄結合によりネットワ

ーク構造が構築されている. これらの中で結合エネルギーの最も小さい結合は硫黄-硫黄結合であること, 硫黄ラジカルの中には g 値として2.004を有するラジカル種があることから, Figure 4で認められた吸収はポリエニルラジカルと硫黄ラジカルによるものと考えられる⁵⁾. これらのラジカル濃度も伸長変形増大に伴い増加した.

Figure 5はSBR/Sulfur/TMTD試料について, 伸長変形にともなうESRスペクトルの変化を示したものである. スペクトルは, Figure 3および4に示したそれらとは異なり, g 値として2.014, 2.004および1.978を有する三成分の

Figure 4 ESR spectra for SBR/Sulfur/CBS at -20°C

Figure 3 ESR spectra for SBR/DCP at -20°C

Figure 5 ESR spectra for SBR/Sulfur/TMTD at -20°C

Table 1 Formulation of the compounds and crosslink densities

Ingredient	phr ^{a)}				
	SBR/DCP	SBR/Sulfur/CBS	SBR/Sulfur/TMTD	PD	PS
SBR ^{b)}	100	100	100	-	-
IR ^{c)}	-	-	-	100	100
Zinc oxide	-	3	3	-	3
Stearic acid	-	2	2	-	2
DCP ^{d)}	0.5	-	-	2	-
Sulfur	-	3	3	-	1.5
CBS ^{e)}	-	0.6	-	-	1.5
TMTD ^{f)}	-	-	0.3	-	-
$\nu \text{ e} \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{cm}^3$	-	-	-	1.56	1.46

a) weight per hundred rubber, b) styrene-butadiene rubber, c) 1,4-*cis*-polyisoprene,

d) dicumyl peroxide, e) *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide, f) tetramethylthiuramdisulfide

吸収で構成されている形状を示した。硫黄架橋の場合、使用する加硫助剤種の影響により g 値の異なる数種類の硫黄ラジカルが発現する⁵⁾。現在、スペクトル分解によりこれらのラジカル種について同定を試みているがまだ結論には至っていないので定量的解析は出来ていない。

Figure 3および4のスペクトルからラジカル濃度とひずみの関係を求めその結果をFigure 6に示した。前述したように、ひずみ0 %でも試料作製時に発生したラジカルの存在が認められる。SBR/Sulfur/CBS試料において、ラジカル濃度はひずみ100 %まで緩やかに増加した後、さらなるひずみの増加にともないラジカル濃度は急激に増大した。このようなひずみ増加に伴うラジカル濃度の増加は、我々が以前報告した結果と一致し^{3,4)}、ひずみによって破壊された架橋構造およびゴム分子鎖切断で発生したラジカルによってもたらされた、と考えられる。すなわち、低ひずみ領域では、C-S-CおよびC-S-S-Cの結合エネルギーがC-Cのそれより低い⁷⁾ことが原因で、硫黄を含む結合部の切断が生じる一方、高ひずみ領域ではこれに加え、ゴム分子鎖切断による炭素ラジカル濃度が増加するためひずみ増加に伴うラジカル濃度増加が顕著になったものと考えられる。SBR/DCP試料も伸長変形に伴うラジカル濃度の増加はひずみ50 %付近から認められるようになる。ラジカル濃度が増加を始めるひずみは、変形時、ゴム分子鎖やネットワーク構造に課せられる応力に直接関連し、架橋密度やその均一性に依存すると考えられる。それゆえ、これに関する検討を開始したところである。

3.2 伸長変形下におけるラジカル濃度の時間依存性

前述のように架橋ゴムは、伸長変形によりゴム分子鎖と架橋構造が部分的に破壊され、その結果としてラジカルが発生する。発生したラジカルの化学反応性は、ゴム材料の物性変化に対して重要な役割を担っていると考えられる。そこで、伸長変形で発生したラジカルの反応性について検討を行った。測定に用いた試料はポリイソプレン過酸化物

架橋 (PD) およびポリイソプレン硫黄架橋 (PS) の二種類であり、それらの試料はTable 1に示した配合表に従って作製したものである。

両試料のラジカル濃度は、前節で示した結果同様、ひずみ増加とともに増加するが、この増加は測定時間内の平均値であり、あるひずみで発生したラジカル量から反応により消失したラジカル量が差し引かれた結果を示している。従って、ひずみ増加にともなうラジカル濃度の増加は消失するラジカル量よりも発生するラジカル量が多いことを示している。このことは、ひずみ回復過程で、ひずみ回復とともにラジカル濃度が減少する事実からも支持される。

Figure 7⁶⁾は、PDおよびPS試料を10 mm/minで200 %まで伸長後同速度でひずみ25 %まで回復させた時点でひずみを固定し一定時間ごとのESR測定から得られたラジカル濃度の保持率 (25 %ひずみ到達直後のラジカル濃度を基準) と保持時間との関係を示したものである。ひずみ回復過程ではラジカルの発生よりも反応によるラジカルの消失が主体である。また、その反応速度はラジカル種やラジカル種を取り巻く環境に支配される、と考えられる。実際、Figure 7の結果にも示されているように両試料間で保持率の時間依存性は大きく異なる。PD試料で発生したラジカルは炭素ラジカルであるのに対し、PS試料で発生したラジカルは炭素ラジカルのほかに硫黄ラジカルも含まれている可能性がある。炭素ラジカルはポリエニルラジカルのような比較的安定な共鳴構造をとる可能性があり、その場合の反応性は低い。一方硫黄ラジカルは構造的に不安定であり反応性は高い、と考えられる。このような反応性の違いがFigure 7で示した結果に反映されているものと考えられる。このようなラジカル反応は、伸長変形によって部分的に破壊されたネットワーク構造の修復に関与している可能性があることから、興味ある結果である。

Figure 6 Relation between radical concentration (C_R) and strain for vulcanized SBR

Figure 7 Retention of spin number as a function of time at room temperature for vulcanized IR

3.3 伸長変形によるラジカル濃度変化と結晶化挙動との相関⁸⁾

ある種のジエン系架橋ゴムには伸長変形過程で結晶化挙動が認められる。最近では高輝度X線源に引張り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。架橋密度が伸長結晶化に与える影響、ゴム分子鎖の化学構造が伸長結晶化に与える影響などが明らかになり、これらにもとづいて伸長過程における結晶化機構が提案されている^{9,10)}。しかし、提案されている機構には、前述の伸長変形過程におけるネットワーク構造の部分的崩壊に関する影響が取り込まれていない。ここでは、この問題を検討する上で有用と考えられるデータを紹介する。

Figure 8は、Table 2に示した配合表にもとづいて作製した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SBR架橋試料について、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。ここで、 ΔC_R は200%ひずみにおける実測ラジカル濃度から未延伸試料のラジカル濃度を差し引いた値である。また、一定ひずみにおける応力の違いは、架橋密度の異なる試料を用い

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

ることにより得た。

試料に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。ここで用いた試料はすべて硫黄/CBSの混合比を同じとし、かつ同一条件下で加硫したものであり試料間での架橋形態の違いはほとんどないと思われる。したがって化学結合の切断点は、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応力における化学結合切断量はほぼ等しくなるべきである。しかしながら、H-NBRのみが顕著な化学結合切断を生じる一因は、H-NBRにおけるネットワーク構造が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は破壊されやすいのではないかと考えられる。ちなみにH-NBRは伸長結晶化挙動を示すが、他の二試料は示さない。

天然ゴム (NR) とポリイソプレン (IR) の基本化学構造は同じにもかかわらず両者が示す諸物性には違いが認められる場合が多く、伸長結晶化においてもその程度はNRがIRより顕著であることが知られている。

Figure 9 Plot of radical concentration (ΔC_R) against the strain for IR and NR vulcanizates

Table 2 Formulation of the compounds and crosslink densities

Ingredient	phr ^{a)}								
	H-NBR1	H-NBR2	H-NBR3	NBR1	NBR2	NBR3	SBR1	SBR2	SBR3
H-NBR ^{b)}	100	100	100	-	-	-	-	-	-
NBR ^{c)}	-	-	-	100	100	100	-	-	-
SBR ^{d)}	-	-	-	-	-	-	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 ^{e)}	1	2	3	1	1.5	2	1	1.5	2
$\nu_e \times 10^4 / \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$	3.19	3.56	3.84	2.24	2.69	3.12	2.14	2.42	2.93

a) weight per hundred rubber, b) hydrogenated nitrile rubber, c) acrylonitrile-butadiene rubber,

d) styrene-butadiene rubber, e) *N*-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide

Figure 10 Tension set as a function of initial strain for IR and NR vulcanizates

Figure 9は、類似の架橋密度と架橋形態を有するNRおよびIR加硫試料について室温における伸長ひずみと発生ラジカル量 (ΔC_R) との関係を示したものである。ひずみ増加に伴い ΔC_R は増加するが、その程度はIRよりNRにおいて顕著である。

Figure 10は、Figure 9と同一試料について一定ひずみを課した後の残留ひずみを、課した初期ひずみに対してプロットしたものである。いずれのひずみでもNRの残留ひずみはIRのそれに比較して大きい。Figure 9および10の結果は、前述のネットワーク構造の不均一性にもとづいた説明を支持するものである。さらに、不均一度が高くネットワーク内の応力集中による構造の部分的破壊が顕著な試料ほど伸長結晶化挙動が顕著であることは、伸長結晶化がゴム分子鎖の伸長に加えて、伸長方向への並進移動も関与

していることを示唆している。

4. お わ り に

ゴム材料は、厳しい環境下（力学的）で利用される場合が多いにもかかわらずタフである。しかし、このような環境下におけるゴム材料の化学的安定性は、本稿で述べたように決して高くはない。この一見矛盾した事実の一因を説明してくれるのが伸長変形下でのESR情報である。この方法を用いることによりゴム材料の疲労、劣化に関して定量的解析が進み、それがゴム材料設計にフィードバックされるようになることを期待する。

References

- 1) Natarajan, R.; Reed, P. E.: *J. Polym. Sci. Part A-2*, **10**, 585 (1972)
- 2) Mead, W. T.; Porter, R. S.; Reed, P. E.: *Macromolecules*, **11**, 56 (1978)
- 3) Suzuki, N.; Ito, M.; Yatsuyanagi, F.: *Polymer*, **46**, 193 (2005)
- 4) Ito, M.; Isago, H.; Suzuki, N.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 1385 (2008)
- 5) Funatsu, J.; Ito, M.: *Kobunshi Ronbunshu*, **65**, 369 (2008)
- 6) Takagi, R.; Funatsu, J.; Ito, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **81**, 460 (2008)
- 7) Ossefort, Z. T.: *Rubber World*, **140**, 69 (1959)
- 8) Takagi, R.; Ito, M.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 311 (2010)
- 9) Toki, S.; Hsiao, B. S.: *Macromolecules*, **36**, 5915 (2003)
- 10) Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Scis, I.; Hsiao, B. S.: *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004)

日本語表記参考文献

- 5) 船津淳司, 伊藤眞義: 高分子論文集, **65**, 369 (2008)
- 6) 高木隆一, 船津淳司, 伊藤眞義: 日本ゴム協会誌, **81**, 460 (2008)
- 8) 高木隆一, 伊藤眞義: 日本ゴム協会誌, **83**, 311 (2010)

*

*

*

*

*