破壊があぶりだすゴムの正体 (その6) ゴムの正体と統一補強論 (中) : 何が架橋NRの応力立ち上がりをもたらすか

深堀 美英

Fracture Reveals Real Structure and Characters of Rubber Part 6: Real Structure and a Generalized Concept of Rubber Reinforcement (Second): What is the Essence of Stress-upturn in Cross-linked NR ?

Yoshihide FUKAHORI (Queen Mary, University of London) *y777-fukahori@kve.biglobe.ne.jp

The cross-linked phase in real cross-linked rubber behaves as not the non-Gaussian but the Gaussian. The stress-upturn and high tensile strength can be realized by the contribution of the co-continuous uncross-linked phase. The uncross-linked phase changes to the bundle of the extended molecules under large extension at a low temperature and high velocity depending on the molecular packing, which supports the main part of the stress of the system. For NR, due to its high molecular stereo-regularity, the molecular packing in the uncross-linked phase increases greatly as extension increases, and thus the stress-upturn and high tensile strength will be well generated even at room temperature.

(Received on October 20, 2014)

Key Words : Gaussian, Non-Gaussian, Cross-linked Phase, Uncross-linked Phase, Molecular Stereo-regularity, Molecular Packing

1. は じ め に

これまでの議論を通して、実在する架橋ゴムにはマクロ不均一構造に起因する架橋網目相の弱さと、この弱さを補う共連続の非架橋粘性相の強さが共存しており、そのせめぎ合いが架橋ゴムの弱さと強さを決めていることを見てきた。例えば架橋SBRでさえ温度、速度条件を選べば伸長結晶性の架橋NRと同等の応力立ち上がりや破断特性を有することもわかった。そうすると次の疑問点は、“一体、非架橋相内分子鎖のどのような挙動が大幅な強度増大をもたらすか”ということになる。当然、これは架橋NRの伸長結晶化問題と表裏一体をなすものであり、両者を包括する解釈が必要になる。本報では架橋SBRや架橋NRの自己補強をもたらす分子鎖の動きに焦点を当ててみたい。

2. ゴム補強の原理

2.1 破壊の最弱リンク説

破壊や強度問題を考えるとき最も基本となる原理は「破壊の最弱リンク説」である。図1 (a) は引張り方向のどこかに存在する最弱リンク (点線の輪) を示すモデルであり、系中に低強度部が存在すると系の強度はその中の最弱要素の値になることを意味する。一方、最弱リンク説は別の言い方をすれば、低強度体中に高強度部が直列要素として不連続に存在しても系の強度は低強度部で決まり強度増

深堀 美英; ロンドン大学クイーンメリーカレッジ Visiting Academic. 1970年九州大学工学部応用化学科修士卒, 1976年ロンドン大学PhD取得. 1970~2003年 (株) プリヂストン, (株) 一条工務店. 2003~2010年ロンドン大学客員教授, 2011年より現職. 専門は高分子物性, 破壊力学, 免震, 日本ゴム協会エラストマーの補強分科会主査.

図1 最弱リンク (a) および力学的直列モデル (b) と並列モデル (c)

加につながらない、と表現できる。これを力学的直列モデルで表わしたのが図1 (b) である。つまり直列モデル的な不連続分散構造では系の特性としては常に弱い方の特性が現れる。

剛体粒子を充填した系を考えると、粒子の界面近傍のマトリックス中には引張り方向に応力集中が起こり集中応力の総計が系の弾性率増加をもたらす。しかし応力集中はマトリックスのその部分に過剰の応力を発生させるために系はかえって破断しやすくなる。例えば布地に10円玉を貼り付けると布は10円玉近傍から破れやすくなる。これは粒子がカーボンブラック、シリカであろうと、または微結晶であろうと粒子単体としての充填効果は同じである。どのような粒子も系にとっては単なる異物に過ぎないのである。

これに対し、図1 (c) は弱い相と並列に強い相が並んでいる場合であり、強い相が弱い相の弱点を補い、系の強度が飛躍的に増大するケース (力学的並列モデル) である。前報で議論したように、例えマトリックスが弱くてもその中に引張り方向に平行に高強度の棒状 (3次元的にはネットワーク) の連続構造が共存すると、その体積分率に応じて系の強度が増大する。これが低強度体が高強度体に変身するための基本条件であり、実際、架橋SBRではある種の温度、速度条下でそのようなことが起こっている。

2.2 架橋ゴムの補強の本質

本稿のその1とその5で詳しく議論したように、架橋ゴムの補強を考える上でヒントになるのはT.L. Smithの破壊包絡線¹⁾ である。マクロレベルで非常に不均一な網目が形成される実在の架橋ゴムでは破断応力、破断ひずみ共に低い値であるが、そのような架橋ゴムでも、たとえば架橋SBRでも、温度の低下と引張り速度増加によって破断強度が2桁、破断エネルギーが3桁増加する。これは系の粘性効果増大によってもたらされ、そのような著しい粘性効果を発揮できるのは架橋網目相と共連続の非架橋粘性相の

図2 架橋SBRの -35°C における応力～ひずみ曲線の速度依存性²⁾ ; 点線は想定ガウス鎖曲線 (筆者加筆)

存在であることは本講座で何度も述べてきた。このような補強構造は図1 (c) の並列モデルで表わされる。

このことを具体的に証明するのが図2²⁾ である。これは架橋SBRを -35°C で引張り速度を変えたときの応力～ひずみ ($\lambda - 1$) 曲線を示している。架橋SBRは一般的な条件 (例えば室温, 100 mm/min程度) ではほぼガウス鎖曲線で表わされ、破断強度 σ_b が1.5 MPa, 破断ひずみ ε_b が4程度のレベルである。ところが図2の温度条件 (-35°C) では、最も遅い速度 (0.02 in./min) でもおよそ $\sigma_b = 3.5$ MPa, $\varepsilon_b = 6$ となっており、室温で一般的に得られる架橋SBRの破断特性をかなり上回っている。ここではすべての速度域でガウス鎖曲線から離れ、応力立ち上がりが現れる。特に、2 in./min以上の速度では架橋SBRでも σ_b が20 MPa以上、 ε_b が5～6のレベルになることがわかる。

これを別の角度から見たのが図3であり、室温における架橋SBRと架橋NRの応力～ひずみ曲線を比較している。室温 (RT) 測定における架橋NRではひずみが300 %以上になると急激な応力の立ち上がりが起こり、 σ_b はおよそ25 MPaに達する。しかしそのNRも 90°C になるとほとんど応力立ち上がりが起こらない。 100°C 以上になると応力立ち上がりは消失し、破断強度も架橋SBRと同程度 (2 MPa) になる。これは図2で見た架橋SBRの挙動と本質的に同じである。図2の架橋SBRでは低温、高速における粘性の増加によって、応力～ひずみ曲線が小変形でのガウス鎖曲線から大変形での応力立ち上がりを示す曲線に変化するのに対し、図3の架橋NRでは室温での高強度も高温で粘性が低下すると応力立ち上がりのないガウス鎖挙動に変化する。これは、応力立ち上がりが高強度化は粘性効果の大きさによって決まり、粘性効果が適切に働けば架橋SBRの力学特性や破断特性が架橋NRのそれらと同等になりうるという証拠である。我々が架橋ゴムの弱さと補強を考えるときの原点がここにあると言ってよい。

いずれにせよ図2と図3および本稿のその1、その5の議

図3 室温と90℃における架橋NR，および室温での架橋SBRの応力～ひずみ曲線比較

論を再度まとめると，架橋ゴムの正体について最も本質的な点が浮き彫りになる．第1に，架橋NRであれ架橋SBRであれ，高次構造的に同じ弱さをもっている．これは実在の架橋ゴム中に形成される架橋網目（架橋相）がマクロレベルで非常に不均一な構造体であることに起因している．第2に架橋SBRも低温，高速になると応力立ち上がりと大幅な強度増大が起こるが，これは架橋相と共連続（力学的並列）の非架橋相の内部粘性の増加によってもたらされる．第3にこのことは架橋NRの伸長結晶化による自己補強も非架橋相内で起こり，しかもそれは非架橋相の粘性効果の増大と密接に関連していることを示している．このように見てくると，架橋ゴムの本質と自己補強（外的補強を必要としない高強度化）を知るには何より応力立ち上がり現象の解明が重要であることがわかる．

3. 架橋ゴムの大変形における応力立ち上がり現象

3.1 架橋ゴムで起こる応力立ち上がりは何を意味するか

ガウス鎖統計に基づくゴム弾性論（ガウス鎖理論）を創りあげた1人であるFlory³⁾は，網目構造体では伸張に伴う応力の立ち上がりは起こらないという考えであり，架橋NRにおける応力の立ち上がりはすべて伸長結晶化によると考えた．彼は伸長結晶化によって生まれた微結晶が「巨大架橋点」として働き，それに結び付けられた非晶状態の分子鎖の一部が結晶に組み込まれることによってエントロピー減少を起こし，応力増加をもたらすと解釈した．一方，大変形で応力立ち上りを示す架橋NRの応力～ひずみ曲線に関しては，Treloar⁴⁾がKuhnとGrünの導いた非ガウス鎖理論⁵⁾を用いて理論と実験がほぼ合致することを証明した．これは，“均一網目鎖が均一変形する架橋ゴムでは，伸張が大きくなると架橋間分子鎖の一斉伸び切り効果によって応力が急増する（応力立ち上がり）”という非ガウス鎖理論の実証とみなされた．

一方，それではなぜ粘性効果の小さい，むしろ理想網目挙動に近づくはずの高温では同じ架橋NRで非ガウス鎖理論が成り立たない（応力立ち上がり起きない）かについて，また，本来はゴム弾性論の基本モデルとなるはずの非結晶性の架橋SBRで非ガウス鎖理論が成り立たないことにはTreloarは何ら言及しなかった．事実，Treloarは種々の温度での架橋NRの応力～ひずみ曲線も測定(図4⁶⁾)し，低温になるほど低ひずみから鋭い応力立ち上がりの起こる結果⁶⁾を得ており，この挙動は図2における架橋SBRの挙動と同じであった．しかしTreloarがそれらのデータを非ガウス鎖理論との関係で論じることにはなかった．また，伸長結晶化の影響も無視した．多分，非ガウス鎖理論では全く説明できなかったからと思われる．そうであるなら，Treloarの架橋NRにおける測定値と理論値の一致⁴⁾は単なる偶然の結果となり，非ガウス鎖理論は実験の根拠を失うことになりかねない．

一方，これまで我々は架橋反応による網目構造では著しいマクロ不均一性が発生し，それが破壊では大きな弱点になることを見てきた．加えて，ミクロな分子鎖レベルでも架橋反応のようなランダム反応は架橋点の空間的な位置や架橋間鎖長すべてに不均一性をもたらすことがわかっている．さらに前報（その5）で見たように，硫黄加硫による架橋点は分子鎖レベルの結合ではなく大きな排除体積をもつ硫黄の塊（酸化亜鉛や硫化亜鉛）⁷⁾に支配される．つまり実在架橋ゴムで形成される不均一網目では，ゴム弾性論の求める大変形下での均一な配向と伸び切りはほぼ不可能ということになる．

言うまでもなくエネルギー平衡論に基づくゴム弾性論は（粘性効果を全く含まない）純粋な弾性論であり，分子鎖の状態（架橋点間鎖長など）が決まればその応力～ひずみ挙動は一義的に決まる．したがって化学架橋網目鎖では図2のような速度変化によって応力～ひずみ曲線が変化することは起こりえない．また，ゴム弾性論における温度は分子鎖の熱運動の活発さを示す指標であり，絶対温度に比例して応力が増加するという意味しかもっていない．したがって特定の網目構造をもつ網目鎖では図3や図4のように温度上昇によって分子鎖が非ガウス鎖的挙動からガウス鎖挙動に変わることはない．もちろんこの程度の温度上昇によって架橋網目鎖の構造も強度も変化しないことは確認されている⁹⁾．

以上，どの点から見ても，“実在の架橋網目鎖（架橋相）では非ガウス鎖理論に従った応力立ち上がりは起きていない”という結論になる．実在の架橋網目は，むしろ，ガウス鎖的挙動を示す．一方，室温における架橋NR（図3）であれ，低温，高速における架橋SBR（図2）であれ，大変形では応力立ち上がりが起こるのも事実である．したがって架橋網目鎖に代わってその役を果たし得るのは，消去

図4 種々の温度における架橋NRの応力～ひずみ曲線⁶⁾ (Toki, S.; et al.: *Macromolecules*, **46**, 5238 (2013) に転載記入されている)

法的に見ても、非架橋相以外にない。ただしここで言う非架橋相とはその5で定義したように、そこに架橋点が全くないかどうかではなく、力学的に非架橋的、粘性的挙動を取る相であるということにご注意いただきたい。そうなると、架橋ゴムの強さや自己補強を考える上で最も重要な解決課題は、“非架橋相の中で起こる分子鎖のどのような挙動が架橋ゴムに応力立ち上がりをもたらすか”という点に絞られる。

この点を考えるために架橋SBRの挙動を今少し詳しく見たい。図2に描いた点線は図2、図3および図6（後述）から概略、想定されるガウス鎖曲線である。そこで図2において各速度で得られた応力～ひずみ曲線とガウス鎖曲線の差 ($\Delta\sigma$) をひずみに対してプロットしたものが図5である。もちろんこの $\Delta\sigma$ が図1 (c) の並列モデルにおける非架橋相の貢献であり応力立ち上がりの主要因である。 $\Delta\sigma$ は小変形のガウス鎖領域では小さいが、ひずみ増加に伴い急激に増加する特性をもっている。一方、言うまでもなく粘性力はせん断速度に比例するがひずみの大きさには依存しない。それにもかかわらず図5における $\Delta\sigma$ がひずみ増加に伴って急激に大きくなることは、非架橋相の粘性

図5 架橋SBRの図2における実測曲線とガウス鎖曲線の差 ($\Delta\sigma$) の引張り速度依存性；一点鎖線は図3における架橋NRの $\Delta\sigma$

図6 架橋NRのヒステリシスループ⁸⁾；数字は繰り返し変形数

効果は一定のものではなく伸張に伴って急激に大きくなるメカニズムが働くことを示している。

同様の現象は架橋NRでも認められる。図6⁸⁾ は架橋NRのヒステリシス曲線であり、数値は繰り返しの変形効果を見たものである。この曲線には2つ特徴がある。1つは戻り（除荷）曲線は加荷曲線に比べて大幅な応力低下（Mullins効果）を起こし、繰り返し変形によらずほぼ同一の除荷曲線（ほぼガウス鎖曲線に相当）に収れんする。つまり応力立ち上がりをもたらした応力増加 ($\Delta\sigma$) は除荷時にはほとんど消失することがわかる。また、この応力低下を起こした試験片は長時間放置や高温保持によりほとんど変形前の状態に戻ることから、繰り返し変形は系にほとんどダメージ（破壊）を与えていないのも明らかである。図5には架橋NRにおける $\Delta\sigma$ を一点鎖線で表わしているが、架橋SBRの場合と同様、ひずみ増加に伴い $\Delta\sigma$ が急激に大きくなる。この点を考えるのに非架橋相の伸長下での応力状態を知ることは極めて重要である。

3.2 伸長時の非架橋相に発生する応力状態

図7^{9) ~ 11)} は前報にも登場した筆者提出の、架橋ゴムに縦方向の伸長を加えた時の構造モデル図である。ここで、網目格子が架橋相（体積分率で70～75%）を、手書きのループ部が非架橋相（体積分率25～30%）を示す。ただし架橋相連結部（トンネル）は省略されている。非架橋相の分子鎖はマクロブラウン運動的にも全く動きを拘束されないが、高弾性の架橋相に挟まれたサンドイッチ状態（3次元拘束状態）にある。非架橋相内の分子鎖は互いに絡み合うと共に架橋相の分子鎖とも強く絡まり合っていると考えられる。中嶋らのAFM測定の結果¹²⁾ では架橋NRの微小変形時の架橋相と非架橋相の弾性率の比は約25であったが、これに架橋相の弾性率分布は非常に広く、大変形では両相の応力比がさらに大きくなることを加味すると、伸張時の両相の弾性率の比はさらに大きくなる。

言うまでもなく、変形による体積変化がない系ではX方向に λ 倍伸張されるとY, Z方向は $1/\lambda^{1/2}$ に収縮する。このため伸張下では、図7の非架橋相中の L_Y 部は架橋相

図7 筆者提出の伸長下の架橋ゴム構造モデル^{9)~11)}；架橋相（網目格子）、非架橋相（手書きループ）、架橋相の連結部分は省略、矢印は伸張方向

よりもはるかに伸張し、 L_x 部は強い圧縮を受ける¹³⁾。また強いせん断力の発生する箇所も出現する。つまり、硬い架橋相間にサンドイッチ状態で挟まれた軟らかい非架橋相内では変形時にその挟まれ状態に応じて、強い引張り、圧縮、せん断応力が発生する。したがってこのような応力状態で非架橋のSBRやNRの分子鎖がどのように流動し配向するかが、先に述べた架橋ゴムの自己補強における最も重要な解決課題を解く鍵になる。そしてそのヒントはプラスチックの溶融延伸挙動にある。なぜなら、室温における非架橋相は溶融状態の高分子鎖そのものだからである。

3.3 熱可塑性プラスチックの溶融延伸挙動

溶融状態の結晶性高分子に引張り力やせん断力が働くと分子鎖の流動、配向が起こり、それが著しく結晶化を誘起、促進することはよく知られている。図8¹⁴⁾は撹上らの観察結果であるが、超高分子量ポリエチレンをその融点（135℃）より高い155℃で溶融させた後、延伸速度24 mm/minで引張り延伸させた時の応力～ひずみ曲線と広角X線散乱像の変化を示す。超高分子量PEは分子鎖の絡み合いが非常に多いので溶融状態でも延伸できる。逆にこれに低分

図8 超高分子量ポリエチレンの溶融延伸過程におけるWAXD像の変化と応力プロファイル¹⁴⁾

図9 線形ポリエチレンの溶融状態から結晶化に至る過程のシミュレーション¹⁵⁾；(a) 比容積、(b) ファンデルワールスエネルギー、(c) トランス連鎖平均長、(d) 配向度

子量のPEを混合すると応力平坦値が低下し延伸効果が上がらなくなる。つまり、溶融延伸によって分子鎖の配向を促進させるには溶融粘度の高いことが不可欠であり、分子鎖の絡み合い密度がそれを生み出していると考えられている。図8を見ると、延伸前の完全な無配向の非晶散乱(a)が延伸と共に配向を示す赤道線上へ集まり始め、(b)では明らかな配向状態を示している。降伏点を過ぎると非晶散乱が減少し、代わって結晶散乱(c, d, e)が現れ、その後の延伸では散乱像はアークからスポット(f, g)へと変化する。このことは溶融状態にある非架橋分子鎖はせん断や引張り応力下では伸張に伴い配向と伸び切りが進み、特に結晶性高分子鎖(NR)では結晶化が起こることを示唆している。

小山らはPEをモデル分子として、溶融状態で1軸配向した状態から結晶化に至る過程をシミュレートした(図9¹⁵⁾)。分子鎖の延伸軸方向への配向度 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ が時間と共に増加するにつれ、トランス連鎖の平均長 l_{trans} が急激に増加し30 ns後には安定な結晶が生成する。ここで注目すべきは、このような変化に応じて比容積 V_s がどんどん低下し分子鎖が密に詰まってゆくのがわかる。これらの変化はどれが原因でどれが結果というより、むしろ相互に影響し合って変化が加速されると見るべきであろう。

3.4 非結晶性の架橋SBRにおける応力立ち上がりと自己補強のメカニズム

上に述べた延伸下の溶融高分子鎖の挙動から言えることは、筆者がこれまで繰り返し述べてきた“非架橋相の粘性効果”とは、まさに、分子鎖同志の密な詰まり（比容積または自由体積の減少）または強い分子鎖間相互作用の発現を意味することがわかる。このことは、高分子溶融体の粘度 η と自由体積分率 f の関係を示すDoolittleの粘性式¹⁶⁾、 $\eta = A \exp(1/f)$ で考えるとわかりやすい。なおAは物質定数。分子鎖レベルでは摩擦係数は粘度 η と等価と考え

てよいので、溶融状態の高分子鎖は密に詰まる (f が小) ほど、粘度が高く摩擦係数が大きくなる。SBRでも低温、高速になると分子鎖間のパッキング度が増加し (図2)、NRでは室温でも分子鎖の優れた立体規則性が伸長時のパッキング性を高める (図3) と考えられる。これらのことが分子鎖の滑りにおける強制力 (摩擦力) を大幅に高め配向や伸び切りを促進し、結晶性NRでは結晶化を誘起するメカニズムと考えたい。

配向というのは一旦、部分的にでも方向が決まれば周囲を巻き込んでどんどん加速される運動である。図7における非架橋相を架橋相に取り囲まれた一種の管とみなせば、管の軸方向への伸長 (λ) によって管の断面積は $1/\lambda$ に圧縮される。まるで、粘性体を封入したプラスチックチューブを絞り出すようなものである。当然、この圧縮効果は λ の増加に伴って増加するが、このことは上に見た溶融高分子の延伸過程には入っていない。したがって伸張下の非架橋相内では、分子鎖の配向や伸び切りは λ の増加に伴ってますます促進されると考えられる。このことが図5に見られ、伸張に伴って非架橋相の粘性効果 ($\Delta\sigma$) の加速的増加をもたらすと考えてよい。しかもそのような効果は粘性の高い低温ほど促進される (図2)。いずれにせよ、“未伸張状態ではランダム配向にあった非架橋相内分子鎖が伸張下では流動と配向を通して高強度の伸び切り分子鎖の束に変身することが、架橋ゴムの自己補強を生み出す最も本質的な要因である”と捉えることができよう。

4. 結晶性の架橋NRにおける応力立ち上がりと自己補強のメカニズム

4.1 結晶化と両立しない架橋構造

さてここからは結晶性高分子鎖の動きを考える。架橋NRの伸長結晶化による構造形成は、その低温結晶化での結晶形態^{17, 18)} や前に見た結晶性高分子の溶融延伸挙動を含めて考え合わせると、延伸によってまず伸び切り分子鎖による結晶核が形成され、続いて結晶核と直交方向にラメラが側面成長したシシカバブ構造¹⁷⁾ と考えるのが妥当であろう。その際、高分子鎖の結晶化にとって最も重要なことは高分子鎖が自由に滑り拡散し得ることである。したがって架橋網目相を考えると、無限長の分岐 (架橋) による分子鎖の拡散時間 (レプテーション) の無限的増大¹⁹⁾、架橋点における4~8本の分子鎖の結合とその排除体積、さらには硫黄塊 (ZnO, ZnS) に結合されている⁷⁾ ことなどを考えると、そのいずれをとっても架橋は結晶化にとっては極めて有害^{20, 21)} である。一般の高分子結晶化においては絡み合い点でさえも結晶外に排除されタイリンクを作る²²⁾ ことが知られている。

一方、昔から提出されてきた架橋NRの伸長結晶化モデルに“架橋房状ミセル構造”があり、架橋網目鎖中で結晶

化が起こるという考えに基づいている。この場合、架橋点は結晶内に入れないために結晶は架橋点で分離された不連続構造にならざるを得ない。言うまでもなくこの構造は本質的に図1 (b) と同じであり、架橋NRの高強度発現をもたらさない。さらに、前に述べたように架橋ゴムの高強度化は非架橋相内で起こらざるを得ない。したがってどの点から考えても、“結晶化は架橋相内ではなく非架橋相内で起こる”というのはもはや疑えない事実と言えよう。なお、詳細に興味のある方は拙書²¹⁾ を参照いただきたい。

4.2 架橋NRにおける非架橋相の役割と自己補強構造モデル

以上の議論から、“架橋NRの伸長結晶化は伸張状態の非架橋相中で分子鎖の配向や伸び切りに続いて起こる現象”と結論づけたい。非架橋NRも未伸張状態ではSBR同様にランダム配向に近い状態にあるが、その優れた立体規則性のゆえに伸長に伴ってパッキング性は大幅に高まる。そのために伸張による配向と分子鎖の伸び切り、さらには結晶化が室温でも容易に起こると考えられる。図5には図3の架橋NRにおける実測応力~ひずみ曲線とガウス鎖曲線の差 ($\Delta\sigma$) もプロット (一点鎖線) されている。-35℃での架橋SBRでは変形前から粘性効果が大きいので低ひずみでも $\Delta\sigma$ はある大きさをもっているが、架橋NRでは伸張が大きくなって初めて急激にその効果が大きくなる。ただし、ひずみ増大による粘性増大 (応力立ち上がり) は概略、架橋SBRの曲線群の範疇に入ることもわかる。これが図2における架橋SBRと図3や図4における架橋NRの類似性を生み出すメカニズム、つまり、架橋NRの室温における応力立ち上がりをもたらす主要因と考えてよい。

そこで架橋NR中の非架橋相とはどのようなものかを探ってみよう。Tokiら²³⁾ は架橋NRの伸張過程で結晶化を先導する配向非晶部は常にゴム全体の5~10%、結晶部が最大伸張時でも約20%であり、両者の合計が最大でも30%程度と報告している。つまり、残りの70%はどのような大変形下でも最初の無配向状態のままである。このことは、これまで述べてきた“架橋相の主要部 (70~75%) は系の変形にほとんど関与しない”ということとほぼ一致しており、この部分が架橋相と考えてよい。ただしTokiらの結果から架橋NRでは非架橋相の割合が若干高く、30~35%ではないかと推定される。

そこで伸長結晶化の起こる架橋ゴムの伸張状態を表す構造モデルとして筆者が提出したものが図10⁹⁾ ~¹¹⁾ である。これは伸張によって非架橋相内で発生する応力状態¹³⁾ に応じて、分子鎖の配向や伸び切りと共に伸長結晶化の起こる様子を示したものである。ここでは伸長結晶化によって生まれた結晶が配向鎖や伸び切り鎖に結合されており、当然、結晶も系の応力を支えている。ただしこの結晶はそれ自体では応力立ち上がりも強度増大ももたらさない (結晶

図10 筆者提出の架橋NRの伸長結晶化構造モデル^{9)~11)}

化自体は応力を低下させる)。それらに直接関与するのはあくまで伸び切り分子鎖であり、結晶は伸び切り鎖の結節点の働き(図1(b))をすると考えてよい。

5. 非架橋相が作るネットワーク構造のその場観察

図10に示した伸び切り分子鎖の束が形成するネットワークが破壊でどのような役割を果たすかをいくつかの事例を通して見て行きたい。昔からたびたび指摘されてきた現象の1つに、ノッチ(切り欠き)を入れた架橋NRの短冊状試験片を室温で引張り破断させると、クラックがノッチ方向に直線的に進まないで、最初はむしろノッチに直行するように進む破壊(ノッティテア)を起こす。これはクラックの進展を遮り、成長方向を変えるような何らかの構造体がクラック先端に形成されているからではないかと考えられていた²⁴⁾。さらに、この引裂き試験を高温で行うとノッティテアが起こらなくなり、ここでも伸長結晶化と破壊の異方性の関係が指摘されていた。Trabelsiら²⁵⁾は広角X線解析法を用い、架橋NRのノッチ先端に発生する結晶化領域を特定した。ノッチの縁に沿って形成される結晶化領域はまるでクラック進展に対する防波堤のようである。この結晶化領域こそ、正確には結晶を含む伸び切り分子鎖の束が作るネットワークこそ、架橋NRのクラック進展を阻害しノッティテアを起こさせる原因とと考えてよい。

次に紹介するLe Camらの破壊解析²⁶⁾は架橋NRにおける伸び切り分子鎖のネットワークを最も直接的に示す証拠写真である。彼らは室温で架橋NRと架橋SBR(共に若干カーボンブラック充填)を用い、ノッチを入れた試験体を予め $\lambda = 1.33$ で繰り返し伸長(疲労)させてクラックを自然成長させた後、SEM装置中で $\lambda = 1.67$ に固定した状態でノッチ先端部を観察した。図11²⁶⁾は架橋NRのノッチ先端部であるが、縦方向(伸長方向)に伸びた“リガメント(白い筋繊維、著者命名)”とリガメントに囲まれた“滑らかな領域(黒い楕円形部、著者命名)”が観察される。図12²⁷⁾はさらに伸長を大きくした状態で、伸張方向

に菱形に伸び切ったリガメントが見られる。

次にこのノッチ先端に微小スポットの電子線を当てる。図11の滑らかな楕円形領域にビームを当てると新たなクラックが発生し成長し始めるが、リガメントに達するとそこで成長が止まってしまう。一方、ビームをリガメントに絞って当てた場合、例えば長時間照射してもリガメントは破断せず新たなクラック発生もない。つまり、このリガメントこそ架橋NRの強さを生み出す高強度のネットワークとみなしてよい。一方、リガメントに囲まれた領域は(そこにはほとんどの場合ZnO塊が存在し、破断面が鏡面であることから)、図10に示した架橋相と考えられる。

Le Camらは架橋SBRに対しても同様の試験を行った。図13²⁶⁾はノッチ先端部の拡大写真である。ここでは縦方向に伸びた“細いフィラメント(著者命名)”と“滑らかな楕円形領域”が見られる。架橋NRに見られるリガメントは幅が数 μm であるのに対し、架橋SBRのフィラメントはやや細い。このSBRのノッチ先端に微小スポットの電子線を当てると、微小照射量でも新たなクラックが発生し水平方向に成長する。クラックはフィラメントも滑らかな領域も一気に切断しながら1 mmにも及ぶ大きさのクラックに成長する。つまりフィラメントにはクラック進展を阻止する働きがほとんどない。

図11 伸長下の架橋NRの亀裂先端に見られるリガメントと滑らかな領域²⁶⁾、矢印は亀裂先端の伸張方向 図12 図10をさらに高伸張にした時のリガメント(白い繊維状)の配列状態²⁷⁾

図13 伸長下の架橋SBRの亀裂先端に見られるフィラメントと滑らかな領域²⁶⁾

以上のLe Camらの観察結果はこれまで筆者が述べてきた、室温における非結晶性の架橋SBR (図7) と結晶性の架橋NR (図10) の構造と破壊特性の違いを裏付けている。まず、両者に共通するのはリガメント (またはフィラメント) とそれに囲まれた架橋相の存在である。架橋相はどちらのゴムでも電子線照射に非常に弱い (破断強度が非常に低い)。一方、架橋相を取り囲む繊維状の構造は両者で大きく異なっている。室温での架橋SBRの場合、繊維状構造 (フィラメント) は強度が低く何ら補強効果を示さないのは、室温の架橋SBR (高温の架橋NRを含めて) では低粘性の非架橋相 (図7) がほとんど補強効果を示さないことに合致する。一方、室温の架橋NRで繊維状構造 (リガメント) が強い補強効果を示すのはこのリガメントが結晶を含む伸び切り分子鎖の束 (図10) だからである。

これらはまさしく本稿を通して予測したことである。配向、伸び切り、結晶化が進むにつれて、非架橋相は低弾性体から非常に高弾性の繊維体 (伸び切り分子鎖の束) に変化し、その高弾性、高強度の繊維体が系全体の平均強度を10~20倍も増大させる。そこで架橋NRにおける破断直前の非架橋相の直径をこれまでの結果から大雑把に仮定し、リガメントの強度を概算してみると、ポリエチレンやポリプロピレンの高弾性延伸糸の強度 (1 GPa) に近い、0.5~1 GPaのレベル²¹⁾ ではないかと推定される。

6. ま と め

実在の架橋ゴムで形成されている架橋網目鎖はそのマクロ不均一性のためにガウス鎖的挙動に留まり、非ガウス鎖的な応力立ち上がりを生み出さない。これに代わって大変形での応力立ち上がりを生み出すのは共連続の非架橋相であり、伸張に伴う非架橋相の粘性効果の増大が急激な応力増大をもたらす。粘性効果発現は分子鎖同志の詰まり方 (自由体積) に依存しており、低温、高速などの密なパッキング状態ほど伸長時の分子鎖の配向、伸び切りを促進する。これらは架橋ゴムに共通の現象である。

架橋NRの場合も実在の架橋網目鎖自体はガウス鎖的挙動を示すのみで、架橋網目鎖自体の伸び切りによる応力立ち上がり (非ガウス鎖的挙動) は起こらない。ただし非架橋相内NRはその優れた立体規則性のゆえに、室温でも伸張に伴って分子鎖のパッキング性が大幅に高まり、分子鎖の配向、伸び切りと結晶化が容易に起こる。こうして形成された“伸び切り分子鎖の束”が室温における架橋NRの、そして低温における架橋SBRの応力立ち上がりと高破断強度を生み出すと考えられる。

References

- 1) Smith, T. L.: *J. Polym. Sci.*, **32**, 99 (1958)
- 2) Smith, T. L.; Dickie, R.A.: *J. Polymer Sci.*, **A-2**, **7**, 635 (1969)
- 3) Flory, P. J.: "Principle of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press, New York (1953)
- 4) Treloar, L. R. G.: "The Physics of Rubber Elasticity (3rd Ed.)", Clarendon Press (1975)
- 5) Kuhn, W.; Grün, F.: *Kolloid-Z.*, **101**, 248 (1942)
- 6) Treloar, L. R. G.: *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 284 (1947)
- 7) Dohi, H.; Horiuchi, S.: *Polymer*, **48**, 2526 (2007)
- 8) Harwood, J. A. C.; Payne, A. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1203 (1966)
- 9) Fukahori, Y.: *Polymer*, **51**, 1621 (2010)
- 10) Fukahori, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 420 (2004)
- 11) Fukahori, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **84**, 189 (2011)
- 12) Watabe, H.; Ohno, N.; Nakajima, K.; Nishi, T.: Preprints in IRC-Yokohama, 28-G5-11 (2005)
- 13) Fukahori, Y.; Seki, W.: *J. Mater. Sci.*, **28**, 4471 (1993)
- 14) Kariage, M.; Uehara, H.: *Housyako*, **20**, 356 (2007)
- 15) Koyama, A.; et al.: *Bussei Kenkyu*, **79**, 269 (2002)
- 16) Doolittle, A. K.: *J. Appl. Phys.*, **22**, 1471 (1951)
- 17) Andrews, E. H.: *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **4**, 668 (1966)
- 18) Magill, J. H.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 507 (1995)
- 19) de Gennes, P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. press (1979)
- 20) Mandelkern, L.: "Crystallization of Polymers", McGraw-Hill press (1964)
- 21) Fukahori, Y.: "Gomu no Yowasa to Tsuyosa no Nazotoki Monogatari", Posty Co., p.31 (2011)
- 22) Keith, H.D.; Padden, F.J.: *J. Appl. Phys.*, **35**, 1286 (1964)
- 23) Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B. S.: *Polymer*, **44**, 6003 (2003)
- 24) Hamed, G. R.; Kim, H. J.; Gent, A. N.: *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 807 (1996)
- 25) Trabelsi, S.; Albouy, P. A.; Pault, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 303 (2004)
- 26) Le Cam, J. B.; Huneau, B.; Verron, E.; Gornet, L.: *Macromolecules*, **37**, 5011 (2004)
- 27) Beurrot, S.; Huneau, B.; Verron, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1260 (2010)

日本語表記参考文献

- 10) 深堀美英: 日ゴム協誌, **77**, 420 (2004)
- 11) 深堀美英: 日ゴム協誌, **84**, 189 (2011)
- 14) 攪上將規; 上原宏樹: 放射光, **20**, 356 (2007)
- 15) 小山暁, 他: 物性研究, **79**, 269 (2002)
- 21) 深堀美英: ゴムの弱さと強さの謎解き物語, ポスティブコーポレーション, p.31 (2011)