伸長結晶とゴム物性 第1回 一軸延伸と伸長結晶性

土 岐 重 之

Strain-Induced Crystallization and Mechanical Properties of Rubber. 1. Uniaxial Deformation and Strain-Induced Crystallization of Rubbers

Shigeyuki TOKI (Retired from Mahidol University, State University of New York at Stony Brook, Tonen Chemical and Bridgestone.) shigeyukitoki@gmail.com

Strain-induced crystallization (SIC) of rubber is a self-reinforcing mechanism of rubber. The phenomenon was found in 1925, however, the elucidation of it has been a controversial topic since then. In 2002, synchrotron X-ray made it possible to measure stress-strain relation and SIC simultaneously. In 2012, the time constant of SIC is revealed as less than 60 m-sec by very fast experimental facilities. SIC is created instantaneously compared to practical deformation processes.

1. SIC is a common phenomenon of rubber and rubber compounds because several rubbers such as natural rubber (NR), synthetic polyisoprene rubber (IR), butadiene rubber (BR), butyl rubber (IIR), chloroprene rubber (CR), thermoplastic elastomer (TPE) and reinforcement filled rubber perform SIC.

2. During deformation, rubber perform several phenomena such as SIC with temperature upturn, cavitation due to void or crack, creation of radical due to breakdown of network, stress softening and hardening, and limited extensibility of chains between crosslinks simultaneously. Therefore, we should distinguish each phenomenon and analyze the contributions of them to a whole rubber performance.

3. Rubber is in-homogeneous material. Synthetic rubbers may include 2-10% of hard gel, remained catalysis and anti-oxidants. Natural rubber include about 6% of non-rubber components such as protein, carbohydrate, phospholipids, metal ions and others. Sulfur vulcanization system add zinc oxide and stearic acids as catalysts. Some of carbohydrates, zinc oxide and stearic acids are crystal. Protein aggregates, phospholipids and fatty-acids micelles are non-crystalline solid materials. Those solid materials may cause stress or strain concentrated points because solid particles are unable to be deformed in liquid-like matrix. Vulcanization is a chemical reaction of solid particle such as sulfur and catalysts with polymer chains in high viscous matrix. Therefore, crosslinks are unable to be distributed homogeneously. These heterogeneity may play important role for SIC of rubber.

(Received on March 6, 2017)

Key Words : Crystallization, Mechanical Properties, Rubber

1. は じ め に

伸長結晶性は多くのゴム、(天然ゴム (NR), 合成ポリイソプレンゴム (IR), ブチルゴム (IIR), ブタジエンゴム (BR), クロロプレンゴム (CR), 熱可塑性エラストマー (TPE), 充填剤を混ぜたゴム (Filled Rubber)) で、

土岐 重之：土岐技術士事務所。(〒180-0001 東京都武蔵野市吉祥寺北町2-7-12) Ph. D., 技術士。昭和42年、東京都立大学物理科博士課程中退、同年、ブリヂストン入社。昭和56年、テネシー大学高分子工学科Ph. D, 昭和62年、東燃化学入社、昭和63年、アクリン大学高分子工学科、平成12年、ニューヨーク州立大学ストーニーブロッック校、平成25年、マヒドン大学。専門は、高分子物性、高分子加工。

観測されているので、ゴムの一般的な特徴である。(全く結晶化しないSBRはむしろ例外)。T_gが室温より十分低く、単純な分子構造をもつ鎖状高分子は、大変形まで伸長すると結晶を造る可能性が高い。補強剤を配合したゴムは、純ゴム以上の伸長結晶を示すので、過酷な使用条件で使われる実用ゴム配合物の物性向上に寄与している。伸長結晶化はゴムの自己補強メカニズムであり、不均質なゴムの応力集中点からの破壊を防いで、ゴムの高い伸長度、破壊強度、引き裂き強度をもたらしめている。但し、伸長結晶と補強メカニズムについては、多くの点で論争が続いている。例えば

①. 伸長結晶が一軸伸長の条件下で、大変形での応力の立ち上がりには寄与するか。Floryは、「伸長結晶化は応力を下げるが生成された伸長結晶は大きな網目点となり応力を上げる」とした。一方Treloarは伸長結晶が始まる歪みと応力が立ち上がる歪みが異なる事と、非ガウス鎖の伸び切り効果で応力-歪み関係を完全にシミュレートできるので「伸長結晶は応力に殆ど寄与しない」とした。

②. 伸長結晶化のプロセスは「伸長と、配向の増加によるエントロピー減少が結晶の融点(T_m)の上昇をもたらし、アモルファスから結晶への相変化が生じる」とFloryは説明したが、平衡を仮定した静的な熱力学である。実際には、伸長と共に歪みが大きくなっており、平衡条件での結晶生成ではない。動的条件に対応して、伸びたアモルファスの収縮力や、結晶表面を造りだすエンタルピー等を考慮した新しい熱力学が求められている。

③. 分子鎖を伸長し、配向させ、結晶化をもたらしには力の支点が必要である。網目点と網目点間の分子を引っ張り、弾性的に変形させる支点と仮定されてきた。ところが、伸長結晶を始める歪みは網目密度を変えても変化しない。更に、網目のない未加硫ゴムも伸長結晶を示すので、粘性を与える絡み合い点を支点と考えるべきと提案されている。

④. 結晶構造が物性に直接寄与するわけではなく、結晶の集合体である微結晶の形態、大きさが物性に寄与する。伸長結晶は折り畳み結晶で作られている微結晶なのか、伸び切り鎖結晶(シシカババのシシ)の微結晶なのか。この選択は伸長結晶の生成過程にも関係しており、議論が始まったばかりである。

この論文では、現在の到達点を示し、残されている論争点を明らかにして、課題を提示したい。

1.1 Goughの実験

1806年Goughがゴム物性の特徴を定性的に明らかにする3つの有名な実験を報告した。加硫はまだ発明されておらず、実験に用いたゴムはラテックスを乾燥した生ゴムである。盲目の天才Goughの実験は熱力学の発展に大きく寄与したが、解釈は原子論さえ登場していない時代のもの

なので誤っており、修正された。現在の科学に基づいた解釈を記す。

第1の実験。ゴムを急速に引っ張るとゴムの温度が上昇する。現在の解釈：伸長による大変形で伸長結晶が生じ、結晶生成による発熱が10℃近くの温度上昇をもたらす。エントロピー減少による温度上昇は0.1℃程度であって検知は難しい。

第2の実験。ゴムに荷重をかけて伸ばしておいて、温度を上げると収縮が起きる。現在の解釈：温度上昇による張力の増加は、Kelvin, Jouleが発達させた熱力学により定義されたエントロピー弾性の寄与である。ゴム分子のミクロブラウニアン運動がエントロピー弾性の源であり、気体分子の運動と対応して議論された。

第3の実験。ゴムを伸長して冷水に入れると、放しても収縮せず伸長したままになる。取り出して熱湯をかけると収縮してゴムに戻る。現在の解釈：伸長結晶の生成とその融解現象である。

3つの実験は、伸長結晶がゴム物性の大きな特徴であることを示している¹⁻⁷⁾。

1.2 Katzの広角X線写真.

1925年Katzが未加硫と加硫の天然ゴムを、4倍程度伸長して10数時間の露光で広角X線写真を撮り、セルロースや絹と同じ繊維図形を得た。X線を用いた結晶の解析は1912年にLaue, Bragg父子が始めたばかりだったので写真は不鮮明だが、ゴム物性の特徴は伸長結晶ですべて説明できるとした。1932年、StaudingerはX線写真から結晶格子の存在、すなわち、繰り返し単位が存在が証明されたことと、粘度測定からの分子量の大きさに基づいて、高分子説を確立した。1930年代、40年代には加硫と未加硫天然ゴムのX線測定が数多く報告されている。未加硫天然ゴムをゲル(溶媒不可溶成分)とゾル(溶媒可溶成分)に分け、ゾルでも伸長結晶を示すという報告もされている^{8,9)}。歪みの増加と共に結晶化度が増加する事をMitchellが精密に解析した¹⁰⁾。通常のX線装置の台上に引っ張り試験機を置き、伸長による応力の上昇と結晶の120面のX線散乱強度の変化が同時に測定された。結晶によるX線散乱強度は引っ張り過程で歪みと共に増大し、応力の増加と連動した。収縮過程では応力が減少するがX線散乱強度は伸長過程より大きく、伸長過程と収縮過程で応力が等しくなる歪みとX線散乱強度が最小になる歪みはほぼ等しかった^{11,12)}。

1.3 シンクロトロン放射光を用いた広角X線写真.

2002年シンクロトロン放射光を用いたX線によって露光時間が短縮され秒単位で写真を撮れるようになり、引っ張り試験機を用いて応力-歪み関係とWAXD写真を同時測定することが可能になった。歪み速度は0.007 - 0.35 sec⁻¹¹³⁻¹⁶⁾。2012年シンクロトロンX線の強度、CCDカメラの感度、引っ張り試験機の歪み速度が上がり、歪み速度40 sec⁻¹、

図1 未加硫の天然ゴム (NR) と合成ポリイソプレン (IR) の -50°C での伸長結晶の広角X線回折写真¹⁹⁾. Reprinted with permission from *Macromolecules* 2013, 45, 4520-4528. Copyright 2013 American Chemical Society

露光時間20 msecでX線散乱強度分布を測定可能になった。伸長結晶化の8割は時定数が10 – 100 msecであることが判った。時定数が長い結晶化も数秒以内に完了する¹⁷⁾。すでに1968年 Mitchellが熱電対を埋め込んだゴムを急速伸長し、温度上昇から結晶化が始まる時間を計算して得た値、(60 msec)と一致した¹⁸⁾。伸長結晶は変形が設定した歪みに達したら、伸長に要する時間に比べると、瞬時に (Instantaneously) 生じる。

NRとIRの伸長結晶のWAXD写真を示す (図1)。結晶パターンをきれいに撮るために、NRはラテックスの水分を蒸発させて作ったシート、IRはNR対応グレードのIR2200をトルエンに溶かし、トルエンを蒸発させてシートを作った。シートからダンベルを切り出し、引っ張り試験機で -50°C の恒温槽の中で歪み速度 0.007 sec^{-1} で600%まで引っ張って30 secの露光時間で撮影した。静的結晶を -50°C で作るには1か月以上かかるので、これは純粋なゴム分子の伸長結晶である。加硫したNRとIRのゴムを室温で測定しても、スポットの位置が完全に等しいので、結晶格子は同じである。加硫してもしなくても、NRであろうとIRであろうと、シスポリイソプレンの結晶を観測しているのだから等しい。二つの写真を比較すると、スポットの大きさがIRの方が小さく濃い。IRの方が結晶の完全性が良いことを示している。後述するが、我々の計算によるとNRの方がIRより配向度が低く、結晶の欠陥も多い。これらの傾向は加硫ゴムを室温で引っ張っても全く同様である。伸長結晶が始まる歪みはNRの方が小さいのでNRの方が結晶化はしやすいが、結晶の完全性は低い^{19, 20)}。結晶格子と分子の配列については1930年代から多くの結晶構造の専門家によって解析されてきた。「日本ゴム協会2014年年次大会で「結晶ではないのでは?」という質問が出されたが、伸長結晶が「結晶」であることは1925年以来疑問の余地はない。」

1.3.1 一軸引っ張り試験 (Uniaxial deformation or simple elongation)

GoughもKatzも一軸伸長で伸長結晶を発見した。一軸伸長 (単純伸長 Simple elongation) は大変形が可能であるが、変形過程で材料に生じている変化は伸長結晶だけではない。最初に、変形に伴い発生する応力の実験データを示す。通常は空気温度が管理された恒温槽の中で引っ張るが、溶媒を使って発熱温度の影響を少なくした実験を紹介する。図2はIRの硫黄加硫ゴムの短冊状サンプルを、 29°C の溶媒中で、歪み速度 0.07 sec^{-1} で引っ張った Stress-strain Curveを、「最大引っ張り歪み」を変えて、引っ張り速度と同じ速度で収縮させている^{21, 22)}。Elongation ratioは伸び度 (L/L_0) で、歪み $(L-L_0)/L_0$ にプラス1をした値である。最大伸びを5.5以下で引っ張りを止め、

図2 硫黄加硫IRの 29°C に保たれた溶媒中で歪み速度 0.07 sec^{-1} で引っ張った時の応力と歪みの関係を最大歪みを変えて戻した時の応力変化の履歴²¹⁾. Reprinted with permission from *Macromolecules* 2003, 36, 6462-6471. Copyright 2003 American Chemical Society.

図3 硫黄加硫IRのStress-Strain Curveの温度依存性. 歪み速度は 0.07 SEC^{-1} (21). Reprinted with permission from Macromolecules 2003, 36, 6462-6471. Copyright 2003 American Chemical Society.

収縮させると応力は引っ張り時と同じカーブを戻す。最大伸びを5.5以上に引っ張ってから戻すと伸長時より低い応力を示して戻る。この行きと戻りで異なるカーブをたどることをヒステレシスループ（履歴）と呼ぶ。ヒステレシスループは伸び3.5程度で閉じている。伸び5.5から6.5では応力が上がらず、6.5までフラットで、そこから立ち上がることに注目して頂きたい。著者らはX線測定を同時にはしていないが、応力の低下が始まる伸び5.5から結晶化が始まり、引っ張りと収縮の応力が等しくなる3.5で、結晶が完全に溶けると考えている。応力の立ち上がり（Stress-upturn or stress hardening）が始まる前に、応力を下げる（Stress-downturn or stress softening）要因があるために、歪みの増大による応力増加とバランスして伸び5.5 から6.5の歪みで応力はフラット（stress-flat）になっている。

著者らは、同様の引っ張り－収縮実験を広い温度範囲

図5 変形前の無配向のアモルファスを差し引いた、変形後の積分散乱強度の散乱ベクトルs依存性。結晶ピークと幅広い「配向したアモルファス」の散乱

(-35°C から $+60^{\circ}\text{C}$)、歪み速度 (0.07 sec^{-1}) で実施した。広い温度範囲で、Stress-flatが先行してからStress-upturnが起きている（図3）。 -40°C では応力は下がることなく上がっているが、 -20°C ではStress-flatが生じている。 $+60^{\circ}\text{C}$ でもStress-flatが生じてからStress-upturnが見られる。このグラフでは温度が上がっても（伸長結晶化が起こりにくくなっても）、大変形での応力が下がっているようには見えない。歪み速度依存性も興味深いがここでは略す。

1.4 WAXD写真の解析法

伸長結晶のWAXD写真は歪みが大きくなるにつれて変化する。図4に加硫NRの変形前と歪み6.0の写真を示す。歪みゼロの写真に見られる円状の散乱はランダムに配向している分子のセグメントとセグメントの距離に対応している。無定形（アモルファス）のセグメント－セグメント間の距離は分散していて、ぼんやりした円状の散乱なのでハロー（halo）と呼ばれている。図4の右側に、写真の子午線方向のX線散乱強度の散乱角度（ 2θ ）依存性を示した。歪み増大と共に、アモルファスハローが減少し、結晶ピークが出現してくる。歪み4.0以上では子午線方向に結晶の200と120の面に対応したピークが現れる¹⁴⁾。

歪み6.0のWAXD写真から歪みゼロのWAXD写真（無配向のアモルファス）をサンプル厚みを考慮して差し引き、X線散乱強度を子午線方向だけでなく、全ての方向に積分した1次元の強度分布を図5に示す。これは配向したアモルファスと結晶からの散乱である。ピーク分離すると結晶からのピークと配向したアモルファスの広い山が分離できる。図4の歪み6.0の写真のアモルファスハローは方位角依存性が少ない。後に記述するが、これはNR、IRの特徴で、BR、IIRでは方位角依存性が大きく、配向したアモルファスの方が結晶成分よりずっと大きい。NR、IRで

図4 WAXD写真（歪みゼロと歪み6.0）と子午線方向の散乱強度の散乱角度依存性を各歪みでのパターンを重ねた¹⁴⁾。Reprinted with permission from Macromolecules 2002, 35, 6578-6584. Copyright 2002 American Chemical Society.

図6 硫黄加硫NRのStress-Strain Curveと表面温度変化. 室温で歪み速度 0.14 sec^{-1}

は、無配向のアモルファスが70%以上存在する。成分の分離方法は2002年に我々のグループで始め、改良が続いてきた。他の研究グループは彼らの計算方法を改良している。細かい差はあるが結果には差が見られない。特に無配向のアモルファスが70%以上を占めることはどの研究グループも一致している。配向したアモルファスの量だけではなく、配向量をや向きの方向依存性を考慮した新しい評価法を工夫すべきではなかろうか。

1.5 一軸伸長過程での温度変化、体積変化、網目切断.

1.5.1 一軸伸長過程で生ずる温度変化.

加硫NRを伸長すると結晶化によってサンプルの表面温度が 10°C 近く上昇する^{23, 24)}。高焦点高性能赤外線温度計により、変形と同時に表面温度の上昇を測定できる。図6のサンプルの表面温度は歪みが3.5に達してから上昇が始まり、最大歪み5.0で 6.2°C に達し、収縮させると温度は直線

図7 比体積 ($\Delta V/V$) の歪み依存性. 硫黄加硫NR. 歪み速度 0.02 sec^{-1} at 23°C ²⁵⁾. Reprinted with permission from Macromolecules 2008, 41, 7579-7583. Copyright 2008 American Chemical Society.

的に低下している。図6のStress-strain Curveも、歪み3.5の近傍で勾配が変わって、伸長結晶化が始まっているので、結晶化による温度上昇は明らかである。ゴム弾性論によれば、温度上昇は応力増加をもたらすはずであるが、実験データはむしろ応力フラットの要因になっているように見える。1806年のGoughの実験から判明している温度上昇の影響をどう解釈すべきか？

1.5.2 変形過程で生じる体積変化、ボイド、クラックの発生

結晶の密度はアモルファスの密度より10%高いので、伸長結晶が生じれば、密度が上がり、比体積は減少するはずである。一方、ゴムが変形する時、ゴム中の結晶や粒子は変形しないので、応力と歪みが集中する点が生じ、その点からクラックやボイドが発生すると、体積は膨張し、密度は下がる。サンプル表面にペイントを塗ってペイントの粒子の位置をミクロンオーダーで測定し、2点間の距離から伸長による体積変化を測定した報告を図7に示す²⁵⁾。比体積 ($\Delta V/V_0$) は変形の当初から増加し (O-A)、結晶化が始まると低下する (A-B)。サンプルを収縮する (B-C-D) と比体積も減少する。C点で結晶が完全に溶けたと著者は考えている。伸長に伴う比体積増加はクラックやボイドの発生であり、収縮過程での比体積の減少はクラックボイドが縮小していき、伸長結晶は溶けて体積を増加するはずだが寄与が小さいであろう。C点で完全に結晶が溶けたとして、C-Dでは体積変化がない理由は判らない。CCDカメラの解析精度の向上と統計処理によって、変形に伴う体積変化 (密度変化) が、サンプル表面の位置データから得られる時代になった。追試をお願いしたい。

恒温槽内で一定歪みまで伸長して固定し、体積変化と応力を測定する実験は、伸長結晶化により比体積が減少するので、伸長結晶の測定法として使われてきたが、静的な測定であった。今後は伸長と共に変動する体積の動的な測定に注力すべきであろう。

1.5.3 伸長過程のラジカル発生

分子の破断、網目の切断が生じると炭素ラジカル、水素ラジカルが発生する。硫黄加硫NRを一軸伸長させながら、

図8 伸長過程でのラジカルの発生量. 25°C , 歪み速度 0.035 sec^{-1} . A:²⁶⁾ Reprinted with permission from Polymer 52 (2011), 2453. Copyright 2011 Elsevier Science Ltd. B:²⁸⁾

ラジカルの発生量をElectron Spin Resonance (ESR) を用いて測定すると図8に示すように変形と共に増加する^{26, 27)}。硫黄加硫では、硫黄原子が1個関与する架橋(モノ)と2個関与する、3個以上が関与するポリの3種があり、加硫促進剤の選択により、3種の架橋を選択できる。モノが多いと耐熱性が良く、ポリが多いと疲労に強いと知られている。同じ網目密度でも、この比率によって物性が異なる。図8AではM-1がモノが多く、M-3はポリが多い。モノが多い方がラジカルが多く発生する。ポリの方が網目の柔軟性が高く、網目が切れる確率が低いらしい。図8Bでは加硫系による差が見られる。まだ網目全体とラジカルが発生した網目の割合が判っていないが、網目の破断は小変形から起きていることが判ってきた。NRはIRよりラジカルの発生が多い。ESRによるラジカルの測定については、今後の研究が期待される。変形中に網目は破断しないと仮定して、理論は作られてきたが、疑ってみる必要が生まれてきた。

1.6 ゴム原材料の不均質 加硫による不均質。

1.6.1 原材料の不均質。

合成ポリイソプレンは重合ミスにより生じたハードゲルを含む。89年の論文では25%と書かれている、図9にハードゲルの電子顕微鏡写真を示す²⁸⁾。ハードゲルを減らす製造法の特許²⁹⁾が最近でも申請されているので、減少はしていても数ミクロンの大きさのハードゲルを2-10%を含むであろう。但し、重合の専門家によると、cis 1, 4の付加重合では3次元化の可能性はなく、ゲルではなく線形の超高分子量成分が製造された可能性の方が高い³⁰⁾。素練りによって、ハードゲルと呼ばれている異物は小さくなるが、無くなることはない。プラスチックと比べてみると、最も安価なプラスチックであるポリオレフィンの不純物は触媒残渣で通常0.02%以下である。重合後の洗浄工程、パウダー化、ペレット化の工程でゲル状のものが問題になることはない。プラスチックを溶融固化する過程(紡糸工程やフィルム押し出し工程)で歪みを与えられてFlow-induced crystallization (FIC) が生じ、シシケバブ構造が生成すると考えられている。溶融したプラスチックは核生成になる核剤が僅か(0.2%以下)添加されている³⁰⁾。

天然ゴムの場合は非ゴム成分がラテックスの6%を占める。非ゴム成分は、蛋白質、炭水化物、ステアリン酸など

図9 合成ポリイソプレン (IR) 中のハードゲルの電子顕微鏡写真²⁸⁾。

図10 NRラテックスの光学顕微鏡写真(A)と偏光顕微鏡写真(B). a - 蛋白質の凝集体, b - Quebrachitol (糖) の結晶, c - Phospholipid と fatty-acid のミセル³¹⁾. Reprinted with permission from *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2008; 46: 2456. Copyright 2008 Wiley Periodicals, Inc.

で構成され、ゴムと化学結合しているわけではなく、結晶を作っていたり、ゴム分子を物理的に結び付けてゲル成分を作っている。ラテックスをそのまま乾燥して、光学顕微鏡、偏光顕微鏡で観察すると図10のように見える。クエブリキトール(糖)は結晶を作っており偏光顕微鏡で白く光る。蛋白質、リン酸、脂肪酸も分離している^{31, 32)}。NRラテックスは通常分子量を下げるために素練りする、上記の固形物は小さくなり、光学顕微鏡では確認できなくなるが消滅するわけではない。

1.6.2 加硫による不均質。

硫黄加硫では亜鉛華もステアリン酸も触媒として働く助剤なので、加硫後もそのまま残っている。加硫後のWAXD写真には亜鉛華とステアリン酸の結晶が、リングとして映る(図11)³¹⁾。亜鉛華を3部以上入れると結晶の3本のリングが見られる。ステアリン酸の結晶も内側に3本のリングを示す。変形過程でステアリン酸の結晶が配向するので、ミクロな歪みの指標として伸長結晶の解析に使う試みが1940年代から研究されてきたが、歪みと比例する範囲が限られているので、現在は使われていない。一方、亜鉛華の結晶のリングには配向が見られず、ゴムの変形と共に向きを変えない。ステアリン酸はゴム分子と何らかの結合をもっていると推測される。小角中性子散乱では亜鉛華の周りに、濃密な網目が存在しているとされている³³⁾。パーオキサイド加硫の場合はパーオキサイドが固体状態で混ざり、溶けてからゴムの二重結合と反応する。分散する前に溶けてしまうと、ゴムの中に入れず均質に分散するのは難しい。硫黄加硫とパーオキサイド加硫のどちらが均質な網目を作っているか? 議論されている。中性子散乱を使った研究では空間的な不均質性が硫黄加硫の方が高い³³⁾。分子運動性を測定するMultiple Quantum NMRの測定ではパーオキサイド加硫の方が不均質性が高いと報告されている³⁴⁾。

不均質な分布の網目と固体粒子の存在は応力と歪みの集中点を生じる。この点で伸長結晶が生じるか、クレーズま

図11 ゴム中の亜鉛華の結晶からのWAXD散乱 (A) 外側に3本とステアリン酸結晶からのWAXD散乱 (B) 内側に3本。両者の間にゴム分子のアモルファスハローが存在。

たはボイドが生まれると、その表面で伸長結晶が始まる。伸長結晶化が応力を下げ、クレーズの進展を止める。このメカニズムが破断を防ぐのではなかろうか。破断伸びが大きくなり、結果として破断強度が大きくなる。

1.7 第一講のまとめ

- ①. 一軸伸長の変形過程で、伸長結晶化だけが生じるわけではない。変形の開始と共にラジカルが増え（網目の破断が生じ）、クラック、ボイドなどのcavitationが発生して比体積はむしろ増える。伸長結晶化が始まると発熱して温度が上がる。網目点間の分子は伸び切り限度に近づく。
- ②. 伸長結晶化の開始と共にStress-strain Curveは勾配を下げ、その後応力上昇が観測される。伸長結晶化により温度が上昇するが、stress-hardeningは観測されていない。
- ③. 分子の配向が生じてから結晶化が始まるが、破断近くの大変形になっても、無配向のアモルファスがNR, IRでは70%以上残る。NR, IRの場合配向したアモルファスは、結晶に変化する。
- ④. 伸長結晶化はゴムを大変形にするだけで生成する。未加硫の合成ポリイソプレンに0℃以下で大変形を与えれば伸長結晶化する。だから、網目も、加硫剤も、非ゴム成分も伸長結晶化に必要ではない。特別な核剤は要らない。
- ⑤. ゴム材料の不均質性はプラスチックとは異なるレベルである。原材料である合成ゴム、天然ゴムは不純物をなくす洗浄工程を殆どもたず、機械的な練りによって不純物の粒子サイズを小さくしている。ゴム分子の運動性は気体か液体のレベルであるのに、固体粒子だけでなく、より硬い結晶が分散している。
- ⑥. 網目の不均質な分布と非ゴム成分の存在が応力または歪みの集中する点を必ず生じるであろう。この点から伸長結晶化が始まり、応力を下げる。この点がクレーズまたはボイドを作ると、その表面で伸長結晶化が始まり、応力を下げる。このプロセスが破断を防ぎ、破断伸び、破断強度、引き裂き強度を上げるのではなかろうか。

References

- 1) Gough, J.: John Gough and his Observation of Rubber Thermodynamics. Through Internet
- 2) Flory, P. J.: Principles of polymer chemistry. Chapter 11. Rubber elasticity. Cornell University Press (1953)
- 3) Treloar, L. R. G.: The physics of rubber elasticity (3rd Ed.) Chapter 6-9. Possible influence of crystallization. Page 124. Oxford University Press, (1975)
- 4) Erman, B.; Mark, J. E.: *Structures and properties of rubberlike networks*. Oxford University press, 1997
- 5) Saito, N.: Physics of polymer. Shoukabo (1955)
- 6) Kubo, R.: Rubber elasticity. Shoukabo reprinted in 1996.
- 7) Kohjiya, S., Ikeda, K. eds.: Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber, Woodhead / Elsevier, Cambridge 2014, Chapter 5. Toki, S.: Strain-induced crystallization and mechanical properties of rubber.
- 8) Katz, J. R.: *Die Naturwissenschaften* **13**, 410 (1925).
- 9) Clark G. L.; Gross S. T.; Smith W. H.: *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, **23**, July 1939, 1.
- 10) Mitchell, G. R.: *Polymer*, **25**, 1563 (1984).
- 11) Toki, S.; Fujimaki, T.; Okuyama, M.: *Polymer*, **41**, 5423 (14) (2000)
- 12) Toki, S., Fujimaki, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi* **75**, 93 (2002)
- 13) Murakami, S.; Senoo, K.; Toki, S.; Kohjiya, S.: *Polymer* **43**, 2117 (2002)
- 14) Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, S. B.; Murakami, S.; Tosaka, M.; Senoo, K.; Kohjiya, S.: *Macromolecules* **35**, 6578 (2002).
- 15) Trabelsi, S.; Albouy, P. A.; Rault, J.: *Macromolecules*, **36**, 7624, (2003)
- 16) Toki, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi* **79**, 472 (2006)
- 17) Tosaka, M.; Senoo, K.; Sato, K.; Noda, M.; Ohta, N.: *Polymer*, **53**, 864 (2012).
- 18) Mitchell, J. C.; Meier, D. J.: *J. Polymer Science, part A-2*, **6**, (1968), 1689-1703
- 19) Che, J.; Burger, C.; Toki, S.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; Amnuayporn-sri, A.; Nimpaiboon, A.; Sakdapipanich, J.: *Macromolecules*, **2013**, **45**, 4520-4528.
- 20) Che, J.; Burger, C.; Toki, S.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; Amnuayporn-sri, A.; Nimpaiboon, A.; Sakdapipanich, J.: *Macromolecules*, **2013**, **45**, 9712-9721
- 21) Miyamoto, Y.; Yamao, H.; Sekimoto, K.: *Macromolecules*, **36** (2003), 6462-6471
- 22) Miyamoto, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **77**, 12 (2004)
- 23) Dart, S. L.; Anthony, R. L.; Guth, E.: *Ind. Eng. Chem.* **34** (1942) 1340
- 24) Candau, N.; Lagmach, B.; Chazeau, L.; Chenal, J.-M.; Gathier, C.; Biben, T.; Munch, E.: *European Polym. J.* **64** (2015) 244-252
- 25) Le Cam, J. B.; Toussaint, E.: *Macromolecules*, **2008**, **41**, pp.7579-7583.
- 26) Toki, S.; Takagi, R.; Ito, M.; Hsiao, B. S.: *Polymer* **52** (2011), 2453
- 27) Posadas, P.; Malmierca, M. A.; Gonzalez-Jimenez, A.; Ibarra, L.; Rodriguez, A.; Valentin, J. L.; Nagaoka, T.; Yajima, H.; Toki, S.; Che, J.; Rong, L.; Hsiao, S. B.: *eXPRESS Polymer Letters* **10**, (2016), 2-14.
- 28) ShiiBashi, T.; Hirose, K.; Tagata, N.: *Koubunshi Ronbunshuu* **46** (8), 465-472 (Aug.1989).
- 29) Japanese Patent: **JP 2015-205960 A 2015.11.19**
- 30) Ueki, S.; Imai, M.; Matsumura, T.: Private communications
- 31) Toki, S.; Burger, C.; Hsiao, B. S.; Amnuayporn-sri, S.; Sakdapipanich, J.; Tanaka, Y.: *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2008**, **46**: 2456.
- 32) Toki, S.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **83**, 37 (2010)

- 33) Ikeda, Y.; Higashitani, N.; Hijikata, K.; Kokubo, Y.; Morita, Y.; Shibayama, M.; Osaka, N.; Suzuki, T.; Endo, H.; Kohjiya, S.: *Macromolecules* (2009), **42** (7), 2741-274
- 34) Valentin, J. L.; Posadas, P.; Fernandez-Torres, A.; Gonzalez, L.; Chasse, W.; Saalwachter, K.: *Macromolecules*, 2010, **43** (9), 4210-4222.

日本語文献

- 2) P. J. フローリ著：岡小天，金丸競 共訳「高分子化学」丸善，昭和31年

- 5) 齊藤信彦. 高分子物理学 裳華房 昭和33年
- 6) 久保亮五「ゴム弾性」 裳華房 復刻版1996年
- 12) 土岐重之，藤巻達雄：日本ゴム協会誌， **75**, 93 (2002)
- 16) 土岐重之：日本ゴム協会誌， **79** (10), 472 (2006)
- 22) 宮本嘉久：日本ゴム協会誌， **77**, 12 (2004)
- 28) 推橋 透，広瀬和正，田形信雄：高分子論文集**46** (8), 465-472 (Aug.1989)
- 29) 日本特許. ポリイソプレンの製造法 (JP 2015-205960 A 2015.11.19)
- 32) 土岐重之：日本ゴム協会誌， **83** (10) 37 (2010)

*

*

*

*

*