伸長結晶とゴム物性 第4回 結晶と微結晶の構造

土 岐 重 之

Strain-Induced Crystallization and Mechanical Properties of Rubber. 4. Crystal and Crystallites Structure

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

1. Unit cells of strain-induced crystals of NR, vulcanized NR, IR, vulcanized IR are the same because cis-1, 4-polyisoprene makes crystal units with exclusion of entanglements and network points. Unit cell of cis-1, 4-polyisoprene is composed of four chains with $P2_12_12_1$ symmetry.

2. Crystallites of NR, vulcanized NR, IR and vulcanized IR are cubic figure with the size of several nm being composed of around 100 chains. The sizes depend on temperature but do not increase with strain. The crystalline fraction increases with strain due to increase of the number of crystallites. Crystallites could be considered as a giant crosslink point, but many crosslink points are bound together at the upper and lower outside of crystallites. Therefore, crystallites do not increase necessarily the number of amorphous molecules which contribute to the elasticity of rubber.

3. WAXD patterns are affected by the size of crystallites, the orientation of crystallites and the completeness of crystal. We developed a simulation program to analyze the size, orientation and completeness of crystallites. The X-ray scattering peaks of NR and vulcanized NR are crescent figure, on the other hand the ones of IR and vulcanized IR are round. The differences are caused by the degree of orientation of crystallites, the crystallites of NR and vulcanized NR do not orient more than the ones of IR and vulcanized IR. The crystallites of NR and vulcanized NR are less degree of completeness of crystal than IR and vulcanized IR, although the stereo-regularity of NR is higher than the one of IR. Pseudo networks of NR and vulcanized NR may suppress a crystallizing process of strain-induced crystallization.

4. Higher order structure of crystallites such as the lamella structure is not observed well although NR show slight two points SAXS pattern only at 0 °C at strain 6.0. During stress relaxation after deformation, density fluctuation is observed due to orientation. It is not considered to be caused by strain-induced crystallization.

(Received on February 5, 2018)

Key Words : Crystallization, Mechanical Properties, Rubber

1. 結 晶 の 構 造

NRの伸長結晶の構造解析は、1925年のKatzの伸長結晶の発見に続いて、1928年Mark and Susich, 1938年Morss, 1942年Bunn, 1956年Nyberg, 更に2004年Takahashi and Kumano, 2005年Immirzi et al., 2006年Rajkumar et al.によって詳細な議論がされてきた¹⁻⁷⁾。結晶構造解析の専門家達はサンプルを5-8倍伸ばし、-25 °Cか、-50 °CでX線を数時間露光したWAXD写真から解

析したので、静的伸長結晶であり、更に低温結晶化 (temperature induced crystallization, TIC) の影響も受けてい

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45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58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。平成10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。

図1 Cis-1, 4-polyisopreneのユニットセル. $P2_12_1$ Symmetry. ユニットの大きさ $a = 13.05 \text{ \AA}$, $b = 9.93 \text{ \AA}$, $c = 8.55 \text{ \AA}$. 炭素原子の位置をRajkumarの座標に従って表示した. Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society

る。サンプルを伸長しているため、X線を照射する角度が限られ、得られる回析点の数が限定されているために90年以上も研究され、ユニットセルの大きさ、各炭素原子の位置、空間群、対称性などが決められてきた。我々の報告したユニットセルの構造を図1に示す⁸⁾。細かい値には異論もあるが、4本の鎖がユニットセルを作って、伸長方向に分子軸が揃っていることは一致している。得られたユニットセルから計算した散乱パターンと実際の散乱パターンを比較すると結晶の完全性が評価できる。高分子の結晶は欠陥が多く、実際の散乱パターンとユニットセルから計算した値との比は0.7程度であり、ゴムの伸長結晶化では0.6程度である。この比較は結晶であることを前提としており、この値から伸長結晶が結晶でないかのような議論がされるのはおかしい（2014年日本ゴム協会年次大会）。

2. WAXD写真の情報

NRとIRの2次元散乱パターンを図2に示す⁸⁾。各散乱ピークの中心からの位置は同じなので、NRとIRのユニットセルはcis-1,4-polyisopreneの同じユニットセルである。ところがピークの形は明らかに異なり、IRの方が丸く、NRは三日月状である。この差はWAXDの散乱パターンの情報がユニットセルの構造だけではなく、ユニットセルの内部の欠陥、ユニットセルのつながりである微結晶の大

図2 未加硫NRとIRの -50°C で600%伸長したWAXD写真。平面写真なのでFraser correctionをしている⁸⁾。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

きさ、微結晶の配向などの影響を受けているためである。

我々は微結晶の大きさ、微結晶の配向、結晶内部の欠陥を含んだWAXDパターンを計算し、観測されたパターンと比較することを試みた。詳細は文献⁸⁻¹²⁾を参考されたい。

微結晶の hkl 面の大きさを w として散乱強度分布を次式で表す。

$$I(s, \varphi_{hkl}) = (4\pi w s_{hkl}^2)^{-1} I_{hkl}(s) H_0[(s - s_{hkl})/w] \quad (1)$$

ここで、 H_0 は、1次元の規格化したピーク分布関数でLorentzian分布関数で $H_0 = (1 + \pi^2 t^2)^{-1}$ とする。

微結晶の配向の分布関数 $g(\beta)$ はOnsager分布関数を用いた。 β は繊維軸との角度で

$$g(\beta) = p_0 + (1 - p_0) p \cosh(p \cos \beta) / \sinh(p) \quad (2)$$

結晶の不完全性はDebye-Waller factor (DWF)を用いた。

$$\text{DWF} = \exp(-Bs^2) \quad (3)$$

ここで B は原子の平均二乗移動距離に比例した値とした。

以上の3つの変動要因 w , p , B を組み込んだ散乱強度分布は次式で表される⁸⁻¹²⁾。

$$J(s, \varphi) = (4\pi w s_{hkl}^2)^{-1} I_{hkl}(s) H_0[(s - s_{hkl})/w] \times (p_0 + (1 - p_0) (p \cosh(p \cos \varphi \cos \varphi_{hkl}) / \sinh(p)) I_0(4(p \sin \varphi \sin \varphi_{hkl})) \times \exp(-Bs^2) \quad (4)$$

Rajkumarの炭素原子の座標を用いて我々のデータと比較し、図1に示したユニットセルの大きさを得た。この値を用いて式(4)の w , p , B を変えて、散乱パターンを計算し、実際の散乱パターンと比較し、最適値を探した。図3に観測された散乱パターンと計算から得た散乱パターンを示す。図の上側が実験データで下側が計算値である。上下の図で計算値がかなり良い近似になっていることを了解いただけるだろう。左右のNRとIRの比較も、個性の違いを捉えられた。我々は w , p , B を変えて計算し目視でパターンを比較したが、自動的に計算するプログラムと高性能

図3 2次元のWAXD散乱パターン。未加硫のNRとIRを -50°C でひずみ6.0まで延伸している。上半分のパターンは実験で観測されたもの、下半分は計算したもの⁸⁾。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

な計算機を用いればもっと良い比較ができたであろう。

3. ひずみ依存性

結晶分率のひずみ依存性を図4に示す。結晶分率は伸長するとひずみの増加に従って増大する。結晶の生成はNRではひずみ1.6でも始まり、IRでは3.9にならないと始まらない。

微結晶の大きさのひずみ依存性を図5に示す。結晶分率が低いとX線散乱強度が弱すぎるので、NRではひずみ3.0以上、IRではひずみ5.0以上で解析した。 a , b , c 方向とも変化は見えない。NRとIRの差は殆ど無い。ひずみが大きくなると結晶分率は上がるが、微結晶の大きさは変化していないので、結晶分率の増加は微結晶の数の増加と考えられる。

微結晶の配向のひずみ依存性を図6に示す。ひずみ依存性は殆ど見られないが、NRよりもIRの方が良く配向して

図4 未加硫NRとIRの結晶化分率の -50°C でのひずみ依存性。結晶化の始まるひずみはNRが1.6, IRが3.9⁸⁾。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図5 微結晶の大きさのひずみ依存性。(200), (120), (002)面から計算した大きさ。NR, IR, -50°C 。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図6 微結晶の配向 (P_2) のひずみ依存性。NR, IR, -50°C 。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

いる。散乱ピークが丸型か、三日月型かを微結晶の配向性が決めている。NRの非ゴム成分が関与する物理的網目が配向を抑えているようだ。

結晶の欠陥 (disorder) のひずみ依存性を図7に示す。欠陥は伸長とともに減少している。NRの方が欠陥が多くIRの方が少ない。伸長が大きくなると、より大きな応力が結晶に与えられ、結晶の欠陥が減少するのは自然であろう。NRの cis-1,4構造は100%なので立体規則性がIR (cis-1,4: 98.5%) より良く、結晶の完全性が高いことが予想されていた。ところが、WAXDパターンからも、DWFの解析からも結晶の完全性はNRの方がIRより低い。NRの非ゴム成分の存在か、擬似網目の寄与であろうか。

伸長によって結晶が生成したイメージを図8に示す。伸長前にアモルファスであった高分子鎖は配向し、部分的に結晶化する。結晶のサイズは伸長により変わらず、個数が増えて、結晶分率は大きくなる。NRもIRも分子量が大きく、絡み合いを一分子当たり500個程度作っているのので、均一にはなれない。伸長により、ひずみが大きくなり、局所的なミクロなひずみと応力が大きくなった局所から結晶化が始まる。絡み合いと網目は結晶内に取り込まれないので、分子鎖が綺麗に結晶に取り込まれず、結晶の完全性は低くならざるを得ない。半結晶性のプラスチックに比べて、分子量が大きく、絡み合いの多いゴムは結晶の完全性がより低くなる。未加硫のIRを低温で伸長すると結晶化するので、絡み合いと分子の運動性の低下が重要である。

図7 結晶の欠陥のひずみ依存性。Debye-Waller factor (DWF) : B, NR, IR, -50°C 。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図8 未加硫NRとIRの伸長結晶のイメージ, -50°C 。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 4520-4528 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

微結晶の大きさはScherrer's equation : $L_{hkl} = K\lambda/(\beta \cos \theta)$ を用いて計算されてきた。この計算は2次元の散乱ピークを積分して1次元のピークに変えてから、ピークの幅から計算する。我々の2次元データから出発して積分を回避する方法が、より正確な値に近いと信じる。Scherrer's equation を用いて、微結晶の大きさは伸長によって伸長方向にわずかに伸び、直角方向ではわずかに縮み、体積は変化しない、結晶分率の増加は微結晶の数の増加であることがすでに報告されている^{13,14)}。この結果は我々の報告と一致している。

4. 加硫NR (PVNR) と未加硫NRの伸長結晶の温度依存性と低温結晶との比較

本節からNRのパーオキサイド (peroxide) 加硫ゴムと未加硫ゴムの温度依存性を扱う。前節まで未加硫ゴムの -50°C でのデータに絞ったのは、NRとIR以外の材料の寄与を排除したためである。パーオキサイド加硫は網目ができて、硫黄加硫ゴムのような加硫助剤 (亜鉛華, ステアリン酸等) を含まないので、未加硫ゴムと加硫ゴムの差は網目の有無だけである。硫黄加硫とパーオキサイド加硫のWAXD写真の差は小さい、少なくとも我々の解析では差が見つからない¹⁵⁾。但し、疲労物性や破断伸び、破断強度には差が見られる。前節と同様に観測された2次元WAXDパターン (experimental) と式4で計算されたパターン (simulation) の比較を図9に示す。未加硫NRと加硫 (PVNR) のパターンに違いは認められない。低温結晶化 (Temperature-induced crystallization (TIC)) は冷蔵庫の中に -11°C に1カ月保持し、 -25°C でWAXDを測定した。NRサンプルの中まで結晶化するのには時間が

かかり、実験条件を選ぶ時間はなかった。配向しないので、リング状反射が得られる。

微結晶の大きさの温度依存性を図10に示す。未加硫ゴムNRはひずみ6.0での値だが、加硫ゴム (PVNR) は各温度でひずみ5.0、 -50°C ではひずみ4.0での測定を用いている。温度の上昇とともに微結晶は大きくなっている。結晶分率は温度の上昇とともに下がっている、高温ではより大きい微結晶がより少なくできる。TICはSICより大きな微結晶を作る。

微結晶の配向の温度依存性を図11に示す。未加硫NRでも、加硫NR (PVNR) でも配向度は温度とともに大きくなる。分子運動性が上がると、微結晶も延伸方向に向いた状態で生成される。加硫の方がより配向しやすいのは、網目が分子の配向を助けているためであろう。網目があるために、応力が高く、配向させるが結晶の完全性は低くなる

図10 微結晶の大きさの温度依存性。a, b, c軸方向 (200, 120, 002面方向)。図1のサンプルを未加硫ゴムNRではひずみ6.0、加硫ゴム (PVNR) ではひずみ5.0、 -50°C では4.0。 -50°C から $+50^\circ\text{C}$ ⁹⁾。 Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図9 未加硫NR (NR) とパーオキサイド加硫したNR (PVNR) の伸長結晶 (SIC) と低温結晶 (TIC) の2次元WAXDパターン。Experimentalは観測されたパターン、Simulationは計算されたパターン。 -50°C から $+50^\circ\text{C}$ ⁹⁾。 Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

ことが予想される。

微結晶の完全性の温度依存性 (B) を図12に示す。Debye-Waller Factor (B) は格子の欠陥、格子の熱膨張の効果を含むので、温度とともに増加する。加硫ゴム PVNRの方が大きい B を示すのは、応力が大きいので、欠陥が多くて結晶化させるためであろう。低温結晶化 (TIC) の B は SIC とあまり変わらなかった。SIC よりずっと小さい B を期待していたが、絡み合いと網目の拘束が、熱運動を支配しているためだろうか。

5. 微結晶の高次構造 (SAXSによる解析)

微結晶が更に高次な構造 (例、プラスチックのラメラ構造) を作れば、X線小角散乱 (SAXS) に何らかの影響が出るはずである。1925年のX線による伸長結晶の発見以来、SAXSによる研究はされたはずだが、報告を殆ど見つけられなかった (例外 Tosaka, et al.¹⁶⁾)。ひずみと温度を変えて SAXS 測定を試みた結果を図13に示す。伸長前はアモルファスだけなので、丸い散乱パターンである。伸長すると楕円形に変わるが、この変化だけでは高次構造とは言えない。未加硫ゴムの -25°C ひずみ6.0は楕円の外に薄い2点ピークが見えるので、微結晶がアモルファスを挟ん

図11 微結晶の配向度 (P_2) の温度依存性。ひずみは図9, 10. と同じ。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図12 微結晶の完全性 (B) の温度依存性。NR, PVNRのひずみ条件は図9, 10, 11と同じ。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

で一定の距離を保った構造の存在を示す。伸長方向に沿って、一定距離を保って微結晶が並ぶ可能性があるが、他の実験条件では、微結晶間の距離がバラバラなのであろう。

Tosaka et al.は硫黄加硫ポリイソプレンゴム (IR) で SAXS 測定を報告している¹⁶⁾。伸長に伴って、散乱パターンは円から楕円に伸びるが、高次構造を示すスポットは現れないが、変形初期から (伸長結晶化が始まる前から)、密度揺らぎが生じる。微分 SAXS パターンを図14に示す。ひずみと温度の条件が違うが、変形後時間とともに、微分散乱パターンは大きくなり、密度揺らぎが時間とともに増えている。しかし、伸長結晶との直接の関係は見られず、配向に伴う密度変化である。不均質性の増加が応力緩和の進行とともに生じているのであろう。

6. 微結晶の網目点

伸長結晶化で作られた微結晶の大きさは温度で決まり、

図13 未加硫ゴム (NR) と加硫ゴムの伸長結晶 (SIC) と低温結晶 (TIC) の SAXS パターン、温度は -50°C から $+50^{\circ}\text{C}$ 。スケールは図の左上の黒い線で 0.05nm^{-1} を示す。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

図14 硫黄加硫 IR をひずみ5倍まで伸長した時の微分 SAXS パターン。(a-c) は温度 0°C ひずみ1.5, (d-f) は温度 0°C ひずみ5.0, (g-i) は温度 24°C ひずみ2.5¹⁶⁾。Reprinted with permission from *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 1157 (2011). Copyright 2011 Wiley Periodicals, Inc.

図15 未加硫NRの伸長結晶の微結晶の大きさのモデル。a, b, c方向の長さとして結晶を作っている高分子鎖の数が図中に書かれている。Reprinted with permission from *Macromolecules*, **45**, 9712-9721 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.

ひずみの増加は、微結晶の数を増やすことが判ってきた。各温度で作られる微結晶の大きさを図15に示す。温度が上がるにつれ、大きさは大きくなるが数は減り、結晶化率は下がる。

低温結晶は伸長結晶より大きい、数は少なく、ランダムな方向を向いている。低温（-11 °C）で時間をかけて（1カ月）成長させたので、数少ない核からゆっくり成長したのであろう。SAXSパターンにラメラ構造を示すピークは見られなかったため、SICと同じく直方体の結晶が、温度によって決まる大きさまで成長するのではなかろうか。ランダムに分布し、微結晶は高次構造を作らない。

7. 第4回のまとめ

①伸長により作られる結晶のユニットセルの構造は100年近く研究され、4本の高分子鎖からなることが判っている。ユニットセルが集まってできる微結晶は直方体で大きさは温度に依存するが、ひずみの増加による変化は少ない。ひ

ずみの増加により、微結晶の数が増加し、結晶分率が增大する。

②微結晶は直方体で各方向数nmの長さがあり、100本前後の鎖が関与している。この微結晶を網目点とみなせば、通常の2本か4本の鎖が網目点を作っているモデルに比べ、巨大である。ゴム弾性の理論は網目に繋がっているアモルファスとして運動できる鎖の数に基づいているので、微結晶に関与している分子鎖の数だけで決まるわけではない。微結晶の上下の外側には、結晶に組み込まれない網目と絡み合いが集まり、濃度が高くなり、運動が抑制される。微結晶に組み込まれた分子鎖はもはやアモルファスではなく運動できない。するとアモルファスの高分子鎖の数が、微結晶を作ったために減少している可能性も高い。巨大な網目点が出来たから、弾性が増えると直結するのは難しい。

③微結晶の配向はNRの方がIRより低く、結晶の完全性もNRの方がIRより低い。分子の立体規則性はIRの方がNRより低いので予想に反した。NRの方がIRよりも小変形で伸長結晶化を始める理由は、分子の規則性が高いことと非ゴム成分が作る擬似網目の二つが論議されてきたが、まだどちらの説明が有効かは明らかでない。

④微結晶が作る高次構造はまれにしか観測されず、プラスチックの結晶のラメラ構造と同様の構造を作る可能性は低い。折り畳みの過程も変形方向と逆向きに折りたたまねばならないので、難しい。低温結晶化（TIC）では、折り畳みは可能だが、ラメラは観測されないため、直方体を作るだけのようなのだ。

References

- 1) Mark, H.; Susich, G. v.: *Kolloid Z.*, **46**, 11 (1928)
- 2) Morss Jr., H. A.: *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2371 (1938)
- 3) Bunn, C. W.: *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **180**, 40 (1942)
- 4) Nyburg, S. C.: *Acta Crystallogr.*, **7**, 385 (1956)
- 5) Takahashi, Y.; Kumano, T.: *Macromolecules*, **37**, 4860 (2004)
- 6) Immirzi, A.; Tedesco, C.; Monaco, G.; Tonelli, A. E.: *Macromolecules*, **38**, 1223 (2005)
- 7) Rajkumar, G.; Squire, J. M.; Arnott, S.: *Macromolecules*, **39**, 7004 (2006)
- 8) Che, J.; Burger, C.; Toki, S.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; Amnuayporn-sri, S.; Sakdapipanich, J.: *Macromolecules*, **46**, 4520 (2013)
- 9) Che, J.; Burger, C.; Toki, S.; Rong, L.; Hsiao, B. S.; Amnuayporn-sri, S.; Sakdapipanich, J.: *Macromolecules*, **46**, 9712 (2013)
- 10) Burger, C.; Hsiao, B. S.; Chu, B.: *Polym. Rev.*, **50**, 91 (2010)
- 11) Burger, C.; Zhou, H.; Sics, I.; Hsiao, B. S.; Chu, B.; Graham, L.; Glimcher, M. J.: *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 252 (2008)
- 12) Mao, Y.; Burger, C.; Zuo, F.; Hsiao, B. S.; Mehta, A.; Mitchell, C.; Tsou, A. H.: *Macromolecules*, **44**, 558 (2011)
- 13) Trabelsi, S.; Albuoy, P. A.; Rault, J.: *Macromolecules*, **36**, 7624 (2003)
- 14) Toasaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S.: *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004)
- 15) Toki, S.; Sics, I.; Ran, S.; Liu, L.; Hsiao, B. S.: *Polymer*, **44**, 6003 (2003)
- 16) Tosaka, M.; Toki, S.; Che, J.; Rong, L.; Hsiao, B. S.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 1157 (2011)