ゴムの橋かけ構造について

小 野 勝 道*

1. は じ め に

加硫ゴムの力学特性を決定的に支配するのは、いうまでもなく橋かけ構造である。これは、ゴムの弾性が極性の小さい柔らかいゴム分子鎖のエントロピー弾性に由来しており、ゴム分子の化学構造は力学的性質に対して二次的な影響しか与えていないためである。ところが、橋かけ構造の研究はその重要性の割には進展しているとはいえない。その原因は、橋かけ構造を研究するうえで最も重要な物理量である、橋かけ密度や橋かけ点間の分子量分布を決める確実な手段を我われが持ち合わせていないからである。よく用いられる橋かけ密度の決定法として、ゴム弾性の状態方程式を用いる力学的方法や膨潤法があるが、いずれの場合にもゴム弾性論の正当性がアプリオリに仮定されていることに注意を払う必要がある。実験結果とゴム弾性論との不一致の原因をゴム弾性論の欠陥に求める場合がよくあるが、この不一致が本当にゴム弾性論の欠陥によるものなのか、あるいは橋かけ構造の欠陥や橋かけの高次構造のせいなのかを慎重に見極めないと誤った結論を導き出すおそれがある。

このようなわけで、橋かけ構造に対する明解な解説を行うことは現状では困難で、どのような橋かけ構造生成の可能性があり、それに対してどのような状況証拠があるか、橋かけ構造の研究にはどのようなアプローチの方法があり、将来どのような方法が有望か、というような展望的な解説にならざるを得ないことをお許し願いたい。カーボン配合系の橋かけ構造の研究は実用上極めて重要な問題であるが、本稿では紙数の関係で単一成分でかつ純ゴム配合系に絞った。なお、筆者の最近の別の総説¹⁾でも類似の問題について扱っているので、併せて参考にしていただければ幸いである。

2. 一次橋かけ構造

一口に橋かけ構造といっても橋かけ点の化学構造から始まって、集合橋かけ構造のような橋かけの高次構造に至るまで、さまざまな階層の構造が考えられる。ここでは、一つの架橋点あるいは一本の網目鎖に関係する橋かけ構造を一次架橋構造と呼び、複数の橋かけ点あるいは網目鎖の相互作用によって生ずる橋かけの高次構造と区別する。もちろん、一次橋かけ構造が生成するために高次構造が形成される場合もあり、両者を明確に区別することは困難である。大まかにいって、一次橋かけ構造は1~10 nm、高次構造は10 nm以上のサイズであると考えればよいであろう。

一次橋かけ構造は、いわゆる橋かけ構造の欠陥と呼ばれるものが主なものであり、網目鎖長の不均一分布、末端鎖、からみあい、ループなどがある(図1)。これらの欠陥の存在はもちろん加硫ゴムの力学の性質に影響を及ぼすが、欠陥の量を定量することは事実上不可能である。そこで、この問題の研究には、長さのはっきりわかっている両末端反応性の鎖を用いたモデル網目(End Linking 網目)がよく使われる²⁾。

Mark らの Bimodal 網目(橋かけ点間の分子量

* 東北大学非水溶液化学研究所(〒980 仙台市青葉区片平2-1-1)助教授。工博。昭和44年、東京大学工学研究科修了。同年、東北大学非水溶液化学研究所助手、59年、同大学助教授、現在に至る。専門は、高分子反応、物性。高分子学会無機高分子研究委員会委員長。〈趣味〉水泳、テニス、ジョギング。

図1 さまざまな橋かけ構造の欠陥

(a)網目鎖長の不均一分布, (b)末端鎖, (c)からみあい, (d)ループ, (e)有効網目となったループ

分布がBimodalとなっている網目)に関する実験によれば³⁾, いわゆる伸びきり効果のため低い延伸比から Mooney-Rivlin プロットの立ち上がりが見られるが, unimodal 網目に比べ格段に破壊延伸比が高まるという興味深い結果が得られている. この結果は, 不均一網目の力学的性質の解析が単純なものではなく, 鎖間の相互作用を考慮した鎖変形の再配分を考慮しなければならないことを物語っている.

末端鎖(Dangling End)の存在は, 橋かけ密度を $1-2M_c/M$ (M_c 及び M はそれぞれ架橋点間分子量及び一次分子量)だけ減らす, それだけではなく一種の橋かけ欠陥として引張強さ及び破壊延伸比を低下させることがモデル網目を用いた研究により明らかにされた⁴⁾. 緩く架橋されたゴムにおける低周波領域の遅い緩和機構は Ferry 一派によって詳しく研究され長い末端鎖の運動に帰属されている⁵⁾. この運動は, de Gennes⁶⁾によって末端鎖の Reptation 運動として扱われ, 末端鎖の分子量が M_c よりはるかに大きい場合には緩和時間が極めて長くなることが明らかにされている.

からみあいは図1(c)に示すように橋かけ点によってトラップされると応力にきいてくる. からみあいの応力への寄与については, 有名なからみあい, 非からみあいの論争があり⁷⁾いまだに決着

がついていない. いずれの考え方もある程度の実験的な裏付けが可能で, 決定的な差が見いだせないからである. からみあいの応力への寄与を考えない Flory 一派は橋かけ点におけるゆらぎの抑制によって過剰の応力を説明しようとするが, 最近 Flory, Mark とともにゆらぎ抑制理論の完成に努力してきた Erman は, 修正ゆらぎ抑制理論を提出している. これはいわば折衷案とでもいうべきもので, ゆらぎ抑制とからみあいの両者を考えたものである⁸⁾. 実験にはこのほうがよくあう⁹⁾. トラップされたからみあいは, 橋かけ密度の低い場合には非常に重要になるものと思われるが, 実験による確認は難しい.

ループの取り扱いとはトポロジ的に複雑で一般には応力には寄与しないが, 図1(e)のようにからみあいによって応力に対し有効な鎖となる. ループの問題はその複雑さ故にあまり採り挙げられていないが, 網目は無限に多いループからできているとも考えられ, ゴム弾性において本質的に重要であるとする見方もある¹⁰⁾. 図1(d)のように, ループは一般に分子内架橋によって形成される. しかし, ゲル点の付近では分子間架橋で形成されるループ構造がゾル分の中に含まれる. いずれにしても, からみあいがなければループは弾性力に有効な鎖として働かず, ゴム弾性から測定される橋かけ密度には寄与しない. ループの形成は溶液中における橋かけ反応においては特に顕著である. 橋かけ反応系の高分子濃度がきわめて低い場合には, 分子内の橋かけ反応によるループ形成が優先して起こり, いわゆるマイクロゲルが生成する(図2). ゲル点の Flory の理論からの予測値より高濃度側にずれる場合にはループが形成されている可能性が大きい.

図2 ミクロゲルの概念図

ループの形成はゴムの加硫のように橋かけ反応がバルク系で行われる場合にも起こる可能性がある。十分に加硫橋かけしたゴムを抽出してみると、かなりの量の可溶性ゴム分が存在することはよく知られている。Tonelli-Helfand¹¹⁾は回転異性体モデルを用いてループ形成に基づくゾル部分の量を評価しており、鎖上の近接したモノマー単位間に短いループが形成される確率が高いことを見いだした。短いループはバルク系でもかなりの確率で起こり、加硫ゴムにおけるゾル分の存在を合理的に説明する。

更に、ループ形成が起こる場合に見逃すことができないのは、分子内橋かけの自己加速効果である。分子量が十分に大きければ分子内橋かけが起こる確率は小さいが、いったん分子内ループが形成されると、一次分子(橋かけが起こる前の鎖状高分子)は収縮し末端間自乗距離が減少する。分子量に変化はないので、鎖分布関数は初期のガウス分布からはずれてより狭い分布となる。その結果、分子内橋かけの確率は高まる。このような過程を実験的に調べるのは困難であるが、Romantsovaら¹²⁾はモンテカルロシミュレーションによって分子内橋かけ反応の速度が時間とともに増大することをつきとめた(図3)。

さて、ループに関わるもう一つの重要な問題が

図3 分子内橋かけの量と時間との関係¹²⁾
Nは重合度

図4 二つのループ間の反発
(a)交叉していないループ, (b)交叉したループ

ある。それは、Frank-Kamenetskii¹³⁾、岩田¹⁴⁾によって指摘されたループ間の反発力の問題である。二つのループが近づいたときに、ループ同士は互いによぎることはできないから、図4(b)のようなコンフォメーションは禁止される。一方、二つのループの重心間の距離が小さいときには、これらループの全コンフォメーションのうち図4(b)の鎖同士が交叉したコンフォメーションの生成確率はかなり大きいから、互いに交叉していない二つのループが近づくことはエントロピー的に不利であり、反発力が働くことになる。最近、分子量が数十万の環状のポリスチレンが合成されその溶液物性が測定されている¹⁵⁾。その結果、直鎖状のポリスチレンの第二ビリアル係数が消える θ 温度においても、環状ポリスチレンの第二ビリアル係数は消えず反発力が実際に存在することが確かめられた。このように、分子内橋かけあるいはゲル点附近で生成すると思われるループの間には反発力が働き、互いに排除し合う。このような相互作用が橋かけ系で存在しているならば、橋かけに伴い一次分子鎖は収縮するはずである。

橋かけ反応の過程におけるゴムの一次分子鎖の構造変化の問題は、橋かけ構造形成の本質に関わる極めて重要な問題である。しかしながら、現在までに報告されているのは小角中性子散乱(SANS)によるもののみである。SANSの結果によれば、橋かけによる一次分子鎖のひろがりには変化しないという結果が得られている¹⁶⁾。しかし、この結果は溶液状態で架橋したポリスチレンに関するもので、一般の架橋系で成立するかどうかはわからない。橋かけ剤の反応特性及び拡散速度、高分子鎖の運動性、バルク系か溶液系かという問題などが複雑にからみあって、橋かけ時における高分子鎖のコンフォメーションを決めていると思

われる。蛍光ラベル法¹⁷⁾などの新しい手法を用いてこの問題を今後深く掘り下げていくことが重要であろう。

3. 高次の橋かけ構造

よく知られているように、加硫ゴムの強度は理想強度に比べてはるかに低い。これを説明するには、なんらかの橋かけ構造の欠陥を考える必要があるが、前節に述べた一次橋かけ構造で現実のゴムの強度と理想強度との間の大きな差を説明するのは困難である。したがって、ゴムに高次の橋かけ構造(Large Scale Inhomogeneity)が存在するという考えが古くからあり、例えば、Kuhn はすでに1956年にそのような指摘をしている¹⁸⁾。高次の橋かけ構造のイメージの一つとして Chompf ら¹⁹⁾によって提案されているものを図5に示す。これはゲルボールモデルと呼ばれているものであるが、通常の高次構造とは違って、このモデルでは高分子鎖の密度の空間的なゆらぎは存在しない。したがって、この程度の構造サイズの研究によく用いられるX線小角散乱(SANS)を用いることはできない。また、橋かけ点の空間分布もそれ程不均一なものではない。つまり、直接的な構造研究法の適用がきわめて制約されているところにこの問題へのアプローチが困難である理由がある。しかし、このような構造が存在すれば力学的性質には大きな影響を及ぼすことが予想され、例えば、ひずみを加えたときには、結合の弱いゲルボールの周辺部に応力集中が起こり、理想強度よりずっと低い強度を示すことが予想される。

このような構造を研究する手段として、力学又

図5 ゲルボール(Chompf)¹⁹⁾

表1 スチレン-ブタジエン共重合体加硫物(SKS-30A)の特性緩和時間と運動単位の大きさ²⁰⁾

緩和機構	特性緩和時間 (秒)	運動単位の大きさ (Å)
β 緩和	3×10^{-7}	4
α 緩和	1.3×10^{-3}	20~30
λ 緩和	60	250
	6×10^2	600
	7×10^3	1600

は誘電緩和による方法が考えられる。Bartenev ら²⁰⁾は主に力学緩和によって加硫ゴムの種類を問わず高次構造が存在することを主張している。加硫ゴムの動的粘弾性緩和を測定すると、セグメント緩和に相当する主分散より低周波側に強度の小さいブロードな緩和ピークが観測される。この緩和は多重緩和で、その温度変化はアレニウス式に従い、活性化エネルギーを求めるといずれの緩和も約20 kcal/mol となる。この値がゴムの破壊の活性化エネルギーの値とほぼ一致することから、彼らは加硫ゴム中にまわりより橋かけ密度の高い部分が存在し(マイクロブロック構造)その回転緩和によって緩和ピークが生ずると考えている。ゴムの破壊はマイクロブロックの粒界で生ずると考えれば、緩和の活性化エネルギーと破壊のそれとが一致することを合理的に説明できる。同様な緩和機構は誘電緩和によっても観察される²¹⁾。球状粒子の回転緩和を仮定し、適当なモデルに基づき緩和ピークの周波数から粒子サイズを求めると、数100~数1000 Å となった(表1)。彼らの考えている構造のイメージは図のゲルボールに非常に近いものと思われる。

すでに述べたように、橋かけの高次構造が存在しても高分子鎖自身の濃度ゆらぎはないから、高次構造を直接観察することは難しい。しかし、膨潤ゲルでは変形が不均一に生ずるために光散乱及びSANSによる観察が可能になる。Stein は、膨潤ゲルでは橋かけ密度の不均一性により生ずる屈折率の不均一性のため、光散乱に過剰散乱が生ずることを指摘した²²⁾。膨潤ゲルの光散乱の測定はPrins²³⁾によって行われ、実際に橋かけ密度の不均一性を膨潤ゲルのレーリー比から導いた指標によって見積った。その結果、溶液状態での架橋反応においてはバルク状態の橋かけ反応に比べ著しく不均一なゲルが生成すること、橋かけ密度が増

図6 不均一網目の膨潤(凍結されたプロブ)²⁴⁾

加するにつれ、膨潤ゲルの不均一性が減少することが明かとなった。

Bastide ら²⁴⁾は、乾燥ゲルでは観察できない構造が膨潤状態で可視化される機構について次のように考えた。橋かけ前の反応溶液はサイズがどのプロブの集まりからなっていると考え、 ξ は排除体積が遮蔽される距離で、いいかえれば、この距離以上で分子間の接触が始まると考えてよい。すると、この系での橋かけによるゲルの生成は、通常のゲル化とプロブを格子点とするパーコレーションの二つの過程からなると考えることができる。隣接したプロブ間に結合ができると、この結合は膨潤によっても変化しない(Flozen Blob)。プロブのパーコレーションしきい値はゲル点よりも高濃度側にあるから、ゲル点より充分高いところでも、プロブ間の結合によってクラスター構造ができる(図6)。この構造はフラクタルで特徴のある長さをもたない。膨潤状態ではフラクタル構造の変形は起こらず、プロブ間の結合のないところが変形する。このように、高分子網目がフラクタルである一つの論拠としては橋かけ高分子の特徴的な緩和現象があげられている。一般に高分子融体の力学緩和曲線が指数型であるのに対し、加硫ゴムの緩和曲線は極めて長いタイムスケールにわたり、べき乗則に従うことがわかっている。このようなべき乗型の緩和曲線は固有な長さあるいはタイムスケールをもたない自己相似構造をもつ物質の場合によく観察されており、高分子網目のフラクタル性を示唆している²⁵⁾。TEM ではゴムが柔らかいために樹脂に包埋後切片を切り出して観察する必要があるため、ゴム網目そのものを観

察できないうらみがある。一方、SEM では分解能が不十分で観察が困難であったが、最近インレンズ型の超高分解能 SEM(UHRSEM)が開発され、橋かけゴムの微細な不均一構造の観察が可能になった²⁶⁾。硫黄加硫天然ゴムに厚み約30 Åの白金スパッターによって導電性処理を施し、UHRSEM で観察すると、一次分子量が40~50万以下の場合、約200 Åのサイズの構造が観察される。一次分子量が高くなると構造は消え均一となる。網目の力学的性質も構造に対応して変化し、弾性率は分子量50万以下では分子量の増加とともに増大するが、50万以上ではほぼ一定である²⁷⁾。この結果は、後で述べる橋かけ反応の拡散律速性に対応する。

さて、高次構造が本当に存在するならば、その構造がゴムの延伸によってどのように変化するかを調べることは興味深い。SANS の測定によれば、一次分子鎖はマクロな変形に伴い、さほど大きな変形を受けない¹⁶⁾。これは、ゴムの延伸に伴い高次構造の再配列が起こると考えれば説明できる。上述のプロブのフラクタルを例にとれば、変形を受け持つのはフラクタルのまわりにある柔軟な部分であると考えればよい。URHSEMを用いた観察によれば、硫黄加硫天然ゴムを延伸すると延伸比が300%以上で新しい構造が出現する。面白いことに、この構造はほとんど等方的であった。

4. 橋かけの高次構造の成因

さて、このような橋かけの高次構造はどのような機構で生成し、またどのような条件のもとで生成するのであろうか。典型的な橋かけ反応として天然ゴムの加硫を例として考えてみよう。硫黄加硫の機構は大変複雑でたくさんの素反応が組合わさったものであるが、最終のステップは高分子同士の反応である。高分子の運動性は溶液状態に比べて格段に小さいので、条件によっては反応が拡散律速となる。加硫反応の特性時間 τ_R (加硫反応速度定数のほぼ逆数) は $10^2 \sim 10^3$ sec の程度である。ゴム分子鎖同士の反応による橋かけが、ゴム分子のどのような運動で支配されるかは定かではないが、もしセグメント運動のような局所的な運動によって支配されるのなら、加硫反応の速度はゴム分子の一次分子量に依存しないであろう。一方、もし分子全体の運動によって支配されるの

図7 天然ゴムの加硫における微分発熱量と時間との関係に及ぼす一次分子量の影響

図8 橋かけ反応の拡散律速性
(a)拡散律速, (b)反応律速

ならば、加硫反応の速度は一次分子量もしくは溶解粘度に依存するであろう。実際には、図7に示すようにかなりの分子量依存性があり、橋かけ反応がゴム分子全体の運動すなわち、reptation 拡散に関係していることがわかる。天然ゴムの reptation 拡散の特性時間 τ_D をポリイソプレンの応力緩和から求められている最長緩和時間から見積ると、分子量数十万で τ_D が数百 sec となる。これは、一次分子量が非常に大きい場合には橋かけ反応が拡散律速、小さい場合には反応律速となりその臨界値が分子量数十万であることを示している。

この様子をわかりやすく示したのが図8である。 τ_D が τ_R よりずっと大きい場合、すなわち、拡散律速の場合には、分子鎖は近似的に止まっていると考えてよい。従って、反応はゴム分子が互いに充分からまりあっている熔融状態のコンフォ

図9 天然ゴムの加硫速度と一次分子量との関係
 k_2 はゴム分子鎖同士の反応の速度定数

メーションを保持したまま起こるものと考えられる。この場合には、ループ鎖の形成による一次分子鎖の収縮やループ鎖同士の反発によるコンフォメーション変化が生ずることはなく、いわば、溶解時の平衡状態が凍結され架橋反応は均一に起こる。一方、 τ_D が τ_R よりずっと小さい場合には、すなわち、反応律速の場合には、ゴム分子が橋かけ生成に伴うコンフォメーション変化を行う十分な時間的余裕があり、橋かけ反応は必ずしも均一に起こらない。

等温カロリメトリーによって天然ゴムの加硫反応を追跡し、簡単な反応モデルによってゴム分子同士の反応の速度定数 k_2 を求め、その一次分子量依存性を示したのが図9である²⁰⁾。分子量40万程度で速度定数がかなり急激に変化し、反応が反応律速領域から拡散律速領域へと移っていることがわかる。この領域は、さきに述べた電顕観察による加硫ゴムの高次構造が消失する領域に相当する。すなわち、拡散律速領域では高分子鎖の拡散速度が遅いために熔融状態のからみあいを保持したまま加硫が起こり、構造が均一となる。一次分子量が大きな天然ゴムから得られる加硫ゴムは、強度は大きいが応力緩和における緩和成分が大きい。また、Mooney-Rivlin プロットからからみあ

いの寄与が大きいことが確認された。ちなみに通常の加硫においては、ロールにより天然ゴムの一次分子量は20～30万まで低下し、加硫は反応律速領域で行われる。

5. お わ り に

橋かけの高次構造は、その重要性が認識されていながらあまり検討が行われていなかった。それは、高次構造が存在してもゲルボールモデルに見られるように密度のゆらぎが少なく、また、フラクタルモデルに見られるように特徴ある長さをもっていないために、きわめて観測が難しいためであろう。しかし、変形を与えることによって高次構造の観測が容易になる。橋かけゴムの高次構造の理解が複雑なゴムの物性をよりよく知るための鍵であり、新しい研究方法の導入によって理解が進むことを期待したい。

文 献

- 1) 小野勝道：高分子，**38**, 1066 (1989)
- 2) Mark, J. E.: *Adv. Polymer Sci.*, **44**, 1 (1982)
- 3) Llorente, M. A., Andrady, A. L. and Mark, J. E., *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, **19**, 621 (1981)
- 4) Andrady, A. L., Llorente, M. A., Sharaf, M. A., Rahalkar, R. R., Mark, J. E., Sullivan, J. L., Yu, C. V. and Falender, J. R.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **26**, 1829 (1981)
- 5) Ferry, J. D.: "Viscoelastic Properties of Polymers", 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. (1980), p. 419
- 6) de Gennes, P. G.: "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, (1979), p. 232
- 7) 岩田一良：日ゴム協誌，**57**, 80 (1984)
- 8) Erman, B. and Monnerie, L.: *Macromolecules*, **22**, 3342 (1989)
- 9) Fontaine, F., Morland, C., Noel, C., Erman, B., and Monnerie, L.: *Macromolecules*, **22**, 3348 (1989)
- 10) Iwata, K. and Kimura, T.: *J. Chem. Phys.*, **74**, 2039 (1981)
- 11) Tonelli, A. E. and Helfand E.: *Macromolecules*, **7**, 59 (1974)
- 12) Romantsova, I. I., Taran, Yu. A., Noah, O. V., and Plate, N. A.: *Vysokomol. Soedin.*, **A19**, 2800 (1977)
- 13) Frank-Kamenetskii, M. D., Lukashin, A. V., and Vologodskii, A. V.: *Nature*, **258**, 398 (1975)
- 14) Iwata, K., *Macromolecules*, **18**, 115 (1985)
- 15) Roovers, J. and Toporowski, P. M.: *Macromolecules*, **16**, 843 (1983)
- 16) Candau, S., Bastide, J., and Delsanti, M.: *Adv. Polymer Sci.*, **44**, 27 (1982)
- 17) Ono, K. and Komatsu, K.: *Polymer Preprints, Jpn.*, **39**, 1280 (1990)
- 18) Kuhn, W. and Meyer, H.: *Kunststoffe Plastics*, **3**, 1 (1956)
- 19) Labana, S. S., Newman, S., and Chompf, A. J.: in "Polymer Networks, Structure and Properties", Plenum Press, (1971), p. 468
- 20) Bartenev, G. M. and Zelenev, J. V.: *Plaste Kautsch.*, **23**, 166 (1976); Bartenev, G. M. and Ljanina, N. M.: *ibid.*, **24**, 741 (1977)
- 21) Bakule, R., Hajek, K., and Nedbal, J.: *Polymer Bull.*, **4**, 399 (1981)
- 22) Stein, R. S.: *J. Polymer Sci.*, **B7**, 657 (1969)
- 23) Wun, K. L. and Prins, W.: *J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed.*, **12**, 533 (1974)
- 24) Bastide, J. and Leibler, K.: *Macromolecules*, **21**, 2649 (1988)
- 25) Muthukumar, M.: *J. Chem Phys.*, **83**, 3161 (1983)
- 26) Ono, K., Kato, A. and Murakami, K.: Abstract of International Seminar on Elastomers. Itoh (1985), p. 74
- 27) Ono, K., Kato, A. and Murakami, K.: *Polymer Bull.*, **13**, 29 (1985)
- 28) Ono, K., *J. Appl. Polymer Sci: Applied Polymer Symposium*, **44**, 105 (1989)

×

×

×

×

×