井上 眞一・土屋 智則・尾之内 千夫・岡本 弘

Study on High Damping Rubbers, Part 1. Development of High Damping Rubbers by Structural Modification of Natural Rubber

Shin-ichi INOUE, Tomonori TSUCHIYA, Yukio ONOUCHI, Hiroshi OKAMOTO (Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota 470-0392)

The High damping rubber for seismic bearing was developed by the structural modification, *cis-trans* isomerization, of natural rubber (NR). Dimethyl sulfoxide (DMSO), tetramethylene sulfoxide (TMSO), and tetramethylene sulfone, (TMSN) were used for modifiers. The isomerization rates of NR were compared by using the three modifiers. The isomerization rate was ~19% in a whole amount for NR. The isomerization of NR gave a high hysteresis loss and lower compression set. The DMSO was more significant for the degree of an activity on the modifiers than that of TMSO and TMSN. Hysteresis loss of the isomeric rubber was about 2.0 times bigger than that of the control (NR), and the compression set of the isomeric rubber was smaller than that of the control. Vulcanization was also remarkably accelerated.

(Received on June 22, 1998)

Key Word: Natural rubber, Structural modification, Sulfoxide, Sulfone, High damping rubber, Hysteresis loss, Compression set, Vulcanization

1. 緒 言

1995年1月17日早朝に起きた阪神・淡路大震災(兵庫県南部地震)の莫大な被害のために、地震対策への関心が高まり、なかでも建築の分野では積層ゴムを利用した免震技術が注目されている。この免震技術は道路、橋などを対象に土木の分野でも利用されつつある。

薄いゴムと鉄板とを交互に積層した積層ゴムは、せん断方向にゴム本来の柔軟性を保ち、圧縮方向の剛性を高める特徴をもち、設計によっては

水平剛性の1600倍以上の鉛直剛性を得ることも可能である。もう一つの特徴は、振動エネルギーを吸収する減衰性をもつことで、建物と基礎との相対変位を抑制する役割を果たすものである。通常の積層ゴムでは減衰が小さく、他の減衰装置との組み合わせが必要であるのに対して、最近減衰性を兼備した高減衰積層ゴムの開発が進められている。しかし、減衰性を増加すると、圧縮永久ひずみも増加することが問題となっている。

現在免震ゴムとして天然ゴム(NR)が用いられているのは硬度、弾性特性などに優れている点、つまり圧縮永久ひずみが小さく、諸物性の温度依存性が小さいことにある。また、歴史的にみても

[†]本報を「高減衰ゴム材料に関する研究(第1報)」とする。

何十年も建物の下に敷かれてきた、歴史の最も長い、物性のはっきりした NR の実績からであろう。高ヒステリシスロスが要求される免震用のゴム材料に低ヒステリシスロスの NR が用いられていることから、このまま NR が普及していくとは考えにくい、物性および価格を考慮すると、NR が免震用として望ましいことも事実である。

そこで、NR の極性を増加させずに部分的に構造変性を行うことにより、構造規則性を乱し、結晶化傾向を低下させ、分子間力の極めて低いジェン骨格構造の分子鎖屈曲性を活かしつつ、ゴムの弾性を低下させ、粘性を高くすることにより、減衰性が付与できるものと考え、部分的構造変性として NR のシス位からトランス位への異性化反応を利用した¹⁻³⁾。異性化剤として、テトラメチレンスルホン (TMSN)、ジメチルスルホキシド (DMSO) およびテトラメチレンスルホキシド (TMSO) を用いて、NR の部分的な異性化による免震性についての検討を行った。

2. 実 験

2.1 試薬および供試ゴム

原料ゴムには NR (SMR CV-60) を、配合剤にはカーボンブラック (東海カーボン株式会社製シースト 600)、ホワイトカーボン (徳山曹達株式会社製トクシール GU)、ステアリン酸、酸化亜鉛 #1、加硫促進剤 MBTS および硫黄 (大内新興化学工業株式会社) を使用し、異性化剤は TMSO [EP] (東京化成工業株式会社)、DMSO [GR] および TMSN [GR] (ナカライテスク株式会社) を市販品のまま使用した。

2.2 構造変性 NR の調製および加硫

NR を 6 インチオープンロールを用いて、ロール温度 $50 \pm 2^\circ\text{C}$ 、ロール間隙 0.4 mm で 5 分間素練りしたのち、3 分 30 秒間かけて異性化剤およびカーボンブラックを添加し、ついで 1 分 30 秒間かけて各種ゴム用配合剤 (Table 1) を混練りし、3 分間かけて配合剤の分散を行い、1 分間かけてゴム試料シートを調製した。

上記の方法で構造変性した NR 配合ゴムを、 140°C で所定時間熱板プレスした。その際の最速加硫時間は、キュラストメーターを用いて評価した。

Table 1 Compounding recipe (phr).

NR (SMR CV-60)	100
Carbon black (Seast 600)	20
Stearic acid	2
Zinc oxide	5
MBTS (Dibenzothiazyl disulfide)	1
Sulfur	2.5

2.3 加硫物の物性試験

応力-ひずみ挙動およびヒステリシス挙動は、オリエンテック社製テンシロン RTA-100 型を用いて行った。なお変形速度は 100 mm/min とし、測定は室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) で行った。また試験片サンプルは JIS 3 号ダンベルを使用した。圧縮永久ひずみは、JIS K 6301 に従い 70°C で 22 時間処理したのちの厚み変化を測定した。膨潤試験 (試料寸法 20 mm $\times$ 5 mm、直径 ϕ 20 mm、190 mm) はベンゼン溶媒中、室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) で行い、NR 加硫ゴムの比重は 0.96、試料中のゲルゴムの容積分率は 1.0、 μ 値には 0.44 を用いて Flory-Rehner 式より網目鎖密度を算出した。

2.4 IR 測定

日本分光社製 FT/IR-5300 型を使用し、NEAT および ATR 法により測定した。ATR 法は、入射角 45° において KRS-5 プリズム (タリウム系の混晶) を用いて測定した。吸収の補正は行っていない。

2.5 固体 ^{13}C NMR 測定

固体 ^{13}C NMR 測定は Varian 社製 UNITY plus 300 MHz の装置を用いた。スピン-格子緩和時間 (T_{1c}) はパルス系列で 180° と 90° パルスとの間の待機時間を 0.0001~2 秒と変化させ、室温において回転速度 2.5 kHz で測定した (IR 法)。スピン-スピン緩和時間 (T_{2c}) はパルス系列でスピネコー繰り返し時間を 0.0004~0.008 秒と変化させ、室温において回転を与えずに測定を行った (CPMG 法)。

3. 結果および考察

3.1 スルホキシドおよびスルホンによる NR の異性化

NR に対して、3 種類の異性化剤すべてが活性を示し、なかでも TMSN は、NR 中の二重結合を減少させることなく、19% をトランス構造へ異

Fig. 1 Trans content of modified NR with TMSN by IR spectrum.

Fig. 2 Trans content of modified NR with TMSN by solid state ^{13}C NMR spectrum.

性化した。次いで実用配合の加硫ゴムでの異性化率を求めることとし、TMSNを添加したNRの加硫物のIR測定を行い、トランス構造に起因する 1150 cm^{-1} 吸収の発現は確認できた(Fig. 1)。

TMSNを添加し加硫した構造変性NRの固体 ^{13}C NMRにおいて、 δ 値 40 ppm にトランス構造に起因する吸収が発現し、その異性化率は約 1.1% であった(Fig. 2)。このような異性化率の低下は、硫黄および加硫促進剤(MBTS)などの

Fig. 3 Stress-strain curves of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with sulfoxide and sulfone. Amount of modifier: 0.01 mol .
(●): Control, (○): DMSO, (△): TMSO, (□): TMSN

Fig. 4 Hysteresis loops of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with sulfoxide and sulfone. Amount of modifier: 0.01 mol .
(●): Control, (○): DMSO, (△): TMSO, (□): TMSN

影響と考えられることから、異性化剤の添加量により異性化率を制御することは可能である。

3.2 スルホキッドおよびスルホンによる構造変性NRの減衰性

試薬ごとに官能基数が異なるため、異性化剤の量は、 mol 表示とし、NR(50 g)に対して 0.01 mol とした。NRにそれぞれの異性化剤を添加すると、著しく加硫速度が促進した。その度合は次のようであった。

$\text{NR} < \text{NR} + \text{TMSN} < \text{NR} + \text{DMSO} < \text{NR} + \text{TMSO}$

キュラストメーターの測定でトルク値が 100%

Table 2 Physical properties of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with sulfoxide and sulfone.
Amount of modifier : 0.01mol.

	Control	DMSO	TMSO	TMSN
Vulcanization time(min) ^{a)}	32	18	16	19
Compression set(%) ^{b)}	32	29	29	40
Crosslinking density ×10 ⁻⁴ (mol/cm ³)	1.34	1.73	1.97	1.51

^{a)} Torque 100.

^{b)} Condition : 22h at 70°C.

Fig. 5 Temperature dependence of storage modulus and loss tangent of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with sulfur compounds. Amount of modifier : 0.01mol.
(●) : Control, (○) : 130°C, (△) : 140°C, (□) : 150°C

となる時間(キュラスト T 100)まで加硫したゴムの応力-ひずみ挙動において、TMSN を添加すると、破断強度(T_B)および伸び(E_B)は少し上昇し、DMSO あるいは TMSO を添加すると、 E_B は少し上昇するだけであるが、 T_B は著しい上昇を示した(Fig. 3)。特に TMSO の場合、 T_B はコントロールと比較して 12 MPa も増加し、34 MPa と高い値を示した。変形率 200% のヒステリシスループは TMSO で、NR の約 2 倍のロスを示した(Fig. 4)。また、ロス比率も同様の傾向を示しており、最大値はコントロールのロス比率の約 2.0 倍に近似した値を示す。圧縮永久ひずみは、DMSO あるいは TMSO を添加すると約 3 % 減少したが、TMSN を添加すると約 8 % 増加し(Table 2)、これに比例して、膨潤試験による網目鎖密度も増加した。

貯蔵弾性率の温度依存性をみると異性化によるモジュラスの変化はみられず、 $\tan \delta$ の温度依存性も、 -50°C 付近に T_g に起因するピークはみられるが、異性化による変化はみられない(Fig. 5)。

以上述べてきたように、スルホンおよびスルホキシドによる NR の部分的な異性化は、ヒステリシスロスを増加させ、NR へ減衰性を付与するとともに、従来ゴム工

業で解決が困難とされていたヒステリシスロスが増加すれば、圧縮永久ひずみも増加するという定説をくつがえし、二律背反性を切り開くことが可能となった。

3.3 DMSO を添加した構造変性 NR の減衰性

実用性(特にコスト面)を考えると、DMSO が最も優れた異性化剤であることから、ここでは DMSO を用い検討を行った。

3.3.1 加硫温度の影響 加硫温度を 130, 140 および 150°C に設定し、減衰性の評価を行った。ロール温度は室温 ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) とし、DMSO の添加量は 0.01 mol とした。

加硫温度を 130, 140 および 150°C にしたとき、加硫温度の上昇に比例して、加硫速度は著しく促進した。キュラスト T 100 で加硫した応力-ひずみ挙動において、 E_B は加硫温度に関係なくすべて NR と同様の値を示すが、 T_B は加硫温度の低

Fig. 6 Stress-strain curves of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO. Amount of modifier : 0.01mol.
(●) : Control, (○) : 130°C, (△) : 140°C, (□) : 150°C

Fig. 7 Hysteresis loops of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO. Amount of modifier : 0.01mol. (●) : Control, (○) : 130°C, (△) : 140°C, (□) : 150°C

Fig. 8 Hysteresis loops of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO. (●) : Control, (○) : 0.01mol, (△) : 0.03mol, (□) : 0.05mol

いものほど著しく上昇し、150°Cで加硫すると24 MPa、140°Cでは26 MPa、130°Cでは29 MPaの値を示した(Fig. 6)。また、変形率200%のヒステリシスループで、構造変性NRのヒステリシスロス、すべて著しく増加したが、加硫温度が高くなるにつれ、減少する傾向を示した(Fig. 7)。なお、130°Cの加硫では、約1.5倍のヒステリシスロスが得られた。構造変性NRの圧縮永久ひずみは、130および140°Cで加硫するとNRに比べ約4%減少し、150°Cでは2%減少した

Table 3 Physical properties of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO^{a)}

	Control	Vulcanization temp.(°C)		
		130	140	150
Vulcanization time (min) ^{b)}	24	29	16	9
Compression set(%) ^{c)}	32	28	28	30

^{a)} Amount of modifier : 0.01mol.

^{b)} Torque100.

^{c)} Condition : 22h at 70°C.

Table 4 Physical properties of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO.

	Control	DMSO(mol)		
		0.01	0.03	0.05
Vulcanization time (min) ^{a)}	32	29	23	18
Compression set(%) ^{b)}	32	33	38	41

^{a)} Torque 100.

^{b)} Condition : 22h at 70°C.

(Table 3)。

加硫温度が低下するにつれヒステリシスロスが増加し、圧縮永久ひずみは減少する傾向を示した。また、DMSOはNRに対し、低い加硫温度で容易に減衰性の付与を可能とすることが明らかとなった。

3.3.2 DMSOの添加量による影響 添加量を0.01, 0.03および0.05 molと増量したところ、添加量の増加に伴いヒステリシスロスも増加の傾向を示し、また圧縮永久ひずみ率も増加する傾向を示した(Fig. 8)(Table 4)。しかも、0.05 mol添加すると、表面に未反応のDMSOがブリードしていたことから、添加量は0.05 mol以下がよく、できれば0.01 mol以下が最適であろう。

また、0.001, 0.005および0.01 mol添加すると、添加量に比例して加硫速度が著しく促進された。

キュラスト T 100 で加硫したゴムの応力-ひずみ挙動において、構造変性NRの E_B は、添加量に関係なく少し上昇した。0.001 mol添加では、 T_B 値はNRとほぼ同じであるが、0.005および0.01 molと増量すると、著しく上昇した。また、変形率200%のヒステリシスループでは、0.001 mol添加すると、NRとほぼ同じ値を示したが、0.005 molではNRの約1.3倍のヒステリシスロ

Fig. 9 Hysteresis loops of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO.

(●) : Control, (○) : 0.001mol, (△) : 0.005mol, (□) : 0.01mol

Fig. 10 The Mooney-Rivlin plot of modified NR vulcanizates by pure gum compound.

(●) : Control, (○) : DMSO, (△) : TMSO, (□) : TMSN

スが得られた。しかし、更に増量し 0.01 mol とすると、ロス値は低下した (Fig. 9)。構造変性 NR の圧縮永久ひずみは添加量にかかわらず、すべて減少した。特に 0.005 mol 添加したとき、6 % 減少した (Table 5)。添加量が増加するに伴い、 T_B およびヒステリシスロスは増加するが、0.01 mol 添加すると、0.005 mol 添加した場合よりも若干ヒステリシスロスは低下し、圧縮永久ひずみが増加した。したがって、最適添加量は 0.005 mol であろう。また、最適添加量である 0.005 mol を質量で表すと 0.4 g であり、NR に

Table 5 Physical properties of carbon black-loaded NR vulcanizates modified with DMSO.

	Control	DMSO (mol)		
		0.001	0.005	0.01
Vulcanization time (min) ^{a)}	32	29	23	18
Compression set (%) ^{b)}	32	28	26	29

^{a)} Torque 100.

^{b)} Condition : 22h at 70°C.

Table 6 C_1 and C_2 of modified NR vulcanizates by the Mooney-Rivlin plot.

	C_1	C_2
NR	1.41	0.39
DMSO	1.52	0.70
TMSO	2.03	0.44
TMSN	1.29	0.86

対して 0.8 phr と非常に少量の添加であるにもかかわらず、ヒステリシスロスが著しく増加したことから、その優れた活性も示唆された。

3.4 ムーニー・リブリン式による構造変性 NR の解析

ゴムの減衰評価法の一つとして、純ゴム配合における構造変性 NR 加硫物のムーニー・リブリンプロットが挙げられる (Fig.10)。これより算出した C_1 および C_2 の値を Table 6 に示す。 C_1 は、ゴム内部の化学網目に依存するパラメーターであり、化学網目が多いゴムほどこの値は増加する⁴⁾。 C_2 はゴム内部の粘性に依存するパラメーターであり、粘性の高いゴムほどこの値は増加する⁵⁻⁷⁾。構造変性 NR は、 $TMSN + NR < DMSO + NR < TMSO + NR$ の順に C_1 の値が上昇しており、膨潤試験による網目鎖密度の傾向と一致した。また、 C_2 では、構造変性 NR のすべてが NR の 0.39 よりも高い値を示した。異性化効率が悪かった TMSN を添加した NR の値が 0.86 と最も高く、TMSO を添加した NR は少し高い程度であった。また、DMSO を添加した NR は、他の変性 NR の中間値である 0.70 を示したところから、異性化率とムーニー・リブリンプロットの C_2 との間には密接な関係があると考えられ、異性化剤を用いて構造変性した NR は、化学網目の増加に加えて、分子鎖の絡み合い

Fig. 11 The structural formula.

Fig. 12 Spin-lattice relaxation time (T_{1c}) of native NR vulcanizates by differing crosslinking density.

(○) : C(1) position shown in Fig.3, (□) : C(2), (△) : C(3), (●) : C(4), (■) : C(5)

および分子鎖間の相互作用による擬似網目のような非化学網目的な要素が関与していることが示唆された⁸⁻¹²⁾。

3.5 固体¹³C NMR測定による構造変性NRの解析

3.5.1 構造変性NRのスピン-格子緩和時間(T_{1c}) Inversion recovery法による未変性NRの T_{1c} は、炭素の種類によって異なり、4級炭素C(1)およびメチル基炭素C(5)が特に長い値を示す(Fig.11)。C(1)は直接結合している水素がないため、C(5)は速い内部回転のためにその緩和が長くなっているものと考えられている¹³⁻¹⁴⁾。架橋密度と T_{1c} との関係については、いろいろ報告されているが¹⁵⁻¹⁷⁾、一般的な定説はなく得られる生成物によって異なった結果を示している。未変性NRは網目鎖密度が増加するのに伴い T_{1c} は長くなる傾向が得られた(Fig. 12)。これは、硫黄の量に比例して網目鎖密度は増加し、分子鎖の運動が抑制されることで、分子内の炭素の分子運動性が低下したためだと考えられる。しかし、網目鎖密度が高いにもかかわらず、構造変性NRのほぼすべての炭素の T_{1c} が

Fig. 13 Spin-lattice relaxation time (T_{1c}) of modified NR vulcanizates by differing crosslinking density.

(○) : C(1) position shown in Fig.3, (□) : C(2), (△) : C(3), (●) : C(4), (■) : C(5)

Fig. 14 Spin-spin relaxation time (T_{2c}) of modified NR vulcanizates by differing crosslinking density.

(○) : C(1) position shown in Fig.3, (□) : C(2), (△) : C(3), (●) : C(4), (■) : C(5)

短くなっていることから、構造変性NRは未変性のものよりも分子鎖の運動性が増しており、分子鎖の絡み合いおよび分子鎖間の弱い相互作用による擬似網目が、化学網目よりも優位を占めていることが示唆される(Fig.13)。

3.5.2 構造変性NRのスピン-スピン緩和時間(T_{2c}) CPMG(Carr-Purcell Meiboom-Gill)法によるスピン-スピン緩和時間(T_{2c})¹⁸⁻²²⁾を室温で測定し、Fig.14に示す。構造変性NRは、TMSN+NR, DMSO+NR, TMSO+NRの順に、緩和の長いC(3, 4)の T_{2c} が緩和の短いC(1, 2)の T_{2c} に収束しており、膨潤試験による網目鎖密度の傾向と一致する。スルホンを添加し

たNRの T_{2c} は、C(3,4)で少し短く、スルホキシドを添加したNRもスルホンと同じ傾向を示すが、C(5)は著しく長くなる。緩和時間は未変性および構造変性NRでは異なることから、スルホンはほぼ完全に異性化反応を起こすのに対し、スルホキシドは異性化反応が不完全であると考えられる。

4. 結 論

NRにDMSO、TMSOおよびTMSNなどのスルホキシドおよびスルホンを反応させると、トランス異性化反応が進行することが明らかとなった。TMSNは、効率良く異性化反応を起こすが、DMSOおよびTMSOは、TMSNと比較して異性化効率が少し低い。

NRに異性化による構造変性を起こさせると、著しくヒステリシスロスが増加し、圧縮永久ひずみ率も低下した。特にDMSOは、わずか0.8 phrの添加で著しく減衰性を向上させ、低い加硫温度でも高い減衰性を保つ実用性に優れた異性化剤であることが明らかとなった。また、スルホキシドおよびスルホンの添加によるNRの異性化は、従来ゴム工業で定説となっていたヒステリシスロスが増加するとともに圧縮永久ひずみも増加するという解決が困難とされていた性質を開き、ヒステリシスロスは増加するが、圧縮永久ひずみは減少するという二律背反性を切り開くことが可能となった。

加硫ゴムの構造は、化学的な一次網目および物理的な二次網目から成り立っているが、構造変性NRは、未変性NRよりも網目鎖密度が高いにもかかわらず、ヒステリシスロスの著しい増加、ムーニー・リブリンプロットの C_2 の上昇、固体 ^{13}C NMR測定によるスピン-格子緩和時間(T_{1c})およびスピン-スピン緩和時間(T_{2c})の収束などを示すことから考えると、その高次構造は、

硫黄架橋による化学網目の増加以上に、分子鎖の絡み合いおよび分子鎖間の相互作用による擬似網目が優位を占め、そのために粘性流動抵抗が著しく増加していると考えられる。

【付記】本研究結果の一部は、日本ゴム協会主催第10回エラストマー討論会(はあといん乃木坂1997年12月4—5日)にて発表したものである。

参 考 文 献

- 1) 藤田英夫：日ゴム協誌，**52**，695(1979)
- 2) 井本 稔：日ゴム協誌，**32**，110(1973)
- 3) 村上謙吉：東北大学非水溶液化学研究所報告，**21**，13(1971)
- 4) 小野勝道：ゴム工業便覧〈第四版〉，1228(1994)
- 5) 岡本 弘，稲垣慎二，古川淳二：日ゴム協誌，**50**，338(1977)
- 6) 稲垣慎二，尾之内千夫，岡本 弘，古川淳二：日ゴム協誌，**52**，780(1979)
- 7) 岡本 弘，稲垣慎二，古川淳二：日ゴム協誌，**53**，43(1980)
- 8) 古川淳二：日ゴム協誌，**55**，557(1982)
- 9) 古川淳二：表面，**17**，739(1979)
- 10) 古川淳二：表面，**18**，125(1980)
- 11) 古川淳二：日本接着協会誌，**16**，65(1980)
- 12) 古川淳二：色材，**58**，264(1985)
- 13) 畑田耕一：日ゴム協誌，**54**，497(1981)
- 14) Schaefer, J.: *Macromolecules*, **5**, 429(1972)
- 15) Rowland, T.J., Labun, L.C.: *Macromolecules*, **11**, 466(1978)
- 16) Munic, G.C., Jiri Jonas: *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1061(1980)
- 17) Shi, J.F., Dickinson, L.C., MacKnight, W.J.: *Macromolecules*, **26**, 5908(1993)
- 18) 藤本邦彦，西 敏夫：日ゴム協誌，**45**，654(1972)
- 19) Krejsa, M.R., Koenig, J.L.: *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 961(1992)
- 20) Munic, G.C., Jiri Jonas: *J. Polymer Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 1067(1980)
- 21) 畑田耕一：日ゴム協誌，**54**，493(1981)
- 22) 西 敏夫：ゴム工業便覧〈第四版〉，1239(1994)

*

*

*

*

*