パルス法NMRによる最近のゴム研究

野口 徹^{*1}・岩路 仁^{*2}

Recent Studies on Crosslinked Rubbers by Pulsed NMR

Toru NOGUCHI (Nissin Kogyo Co., Ltd., 801 Kazawa, Toubu-machi, Chiisagata-gun, Nagano 389-0514, Japan),
Hitoshi IWABUKI (Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301 Haga, Okayama 701-1296, Japan)

Pulsed NMR, which is used for measuring spin-spin relaxation time, T_2 , and spin-lattice relaxation time, T_1 , has a unique advantage over other techniques because it can provide direct information on molecular motion and volume fraction of each component in the composites^{1),3),4),20),25),60)}. Rubber-Carbon black interactions are very important to study the reinforcement of rubbers. The T_2 signal of the bound rubber was resolved into two components, short T_2 component and long T_2 component. In a two-phase model for interpreting the reinforcement, one phase was the immobilized rubber layer around carbon blacks, and the other was the rubber away from the filler surface^{1),29),34),36),60)}. On the other hand, Folland and co-workers^{3),4)} suggested that unfilled isoprene rubber crosslinked by irradiation consisted of two components such as network structures and non-network structures. Recently, Noguchi and co-workers⁴⁸⁾ reported the results from a pulsed NMR spectroscopy with Hahn echo method for EPDM specimens and their relations with the dynamic fatigue behaviors. The retention of stress under fatigue for peroxide-crosslinked EPDM filled with carbon black, calcium-carbonate, or silica, tended to decrease as the network T_2 ^{3),4)} became longer and the non-network fraction became larger. This result suggests the relationships between the fatigue behavior and the non-network fraction as well as the molecular mobility of the network component.

Key Word : Pulsed NMR, Solid echo method, Hahn echo method, Higher order structure, Bound rubber, Network component, Non-network component, Filler, Fatigue

1. はじめに

新しいゴム製品を設計するとき、又はトラブルを短期間で解決しなければならないときに一番困るのは、ゴム製品の機能や動的寿命を予測出来ない場合が多いことである。ほとんどを計算で設計することも可能な金属製品とは対照的に、高次構造が容易には特定出来ないゴム製品の設計は経験に頼るところが多い。その結果、機械要素の設計図面の中でのゴム部品の要求特性は硬度だけという場合が多くなる。この現状は、ゴム部品が用いられる機械要素への要求特性が益々厳しくなっている昨今では、とても対応可能とは言い難く、ゴム部品の設計段階で出来るだけ定量的な

高次構造評価を取り入れることが必要と思われる。

2. 構造の評価・・・パルス法NMRで何が分かるか

2.1 各種評価法

ゴムの高次構造特定が困難な理由は、ゴム分子が液体のように活発に運動していること¹⁾、架橋により形成される三次元網目構造の不均質性²⁻⁶⁾、およびカーボンブラック(CB)などの補強剤による不均質性などのゴムの高次構造の複雑さによると考えられる^{5),7),8)}。例えば、複雑な複合材料であるゴム製品では架橋密度の決定すら難しい場合が多く⁹⁾、CBやシリカのような補強剤によるゴムの高次構造変化は現在でも議論的となっている^{10),11)}。また、短

^{*1}日信工業(株)開発センター長野開発技術(〒389-0514 長野県小県郡東部町大字加沢801)。昭和52年東北大学工学部金属工業科卒業。昭和61年神戸大学大学院自然科学研究科修了。昭和61～平成13、三ツ星ベルト(株)、平成14～日信工業(株)。専門は、ゴムの構造と物性。編集委員。

^{*2}岡山県工業技術センター材料技術部(〒701-1296 岡山市芳賀5301)研究員。平成5年、神戸大学大学院工学研究科工業化学専攻修了。同年、岡山県工業技術センター入所。現在に至る。専門は、エラストマーの構造と物性。

繊維による補強では、短繊維/ゴム界面には特殊なゴムの層が形成されることが報告されている¹²⁾⁻¹⁴⁾。これらのゴム分子の高次構造を調べる手法として、動的粘弾性(DMA)が有効であることはよく知られ^{11), 14)-17)}、また、CBの形態観察には透過型電子顕微鏡¹⁸⁾、走査型プローブ顕微鏡(SPM)¹⁹⁾が用いられている。一方、ゴム分子のように活発に分子運動する物質は、その分子運動性を知ることが重要となる^{20), 21)}。DMA測定によって得られる損失係数 $\tan \delta$ は分子運動性の尺度となるが定量性に欠ける難点がある。分子運動性の尺度という点では、パルス法NMR測定によって求められるスピン-スピン緩和時間(T_2)が複数の不均質成分を定量的に分離することが可能なことから²¹⁾、30年ほど前から精力的に研究が行われてきた²⁰⁾。以下に、日本ゴム協会誌に掲載された最近5年間程度の新しい研究を中心に振り返ることによって、パルス法NMRによるゴム研究の将来を占ってみたい。

2.2 パルス法NMRの測定原理

NMR緩和の理論は大変難しいので、知っておく必要がある事柄のみ概説したい。NMRで見られる緩和現象は、核スピン系相互でのエネルギー交換、もしくは核スピン系とそれ以外の自由度(格子)との間のエネルギー交換によるものであり、主に核スピン間の双極子-双極子相互作用に基づく。この相互作用は分子運動による変調を受け、それに伴い核磁気緩和現象が観測される²²⁾。つまり、NMRでは分子運動からの変調を見ることになるため、応力という刺激を加えて応答を見る力学緩和(DMA)とは原理的に異なる。そのためパルス法NMRでは、他の手法では得られない分子運動に関する詳しい情報を与えることになる。スピン-スピン緩和時間 T_2 が分子運動性の尺度となる理由の詳細はMcBrierty²⁰⁾、西^{1), 7), 23)-25)}、福森^{21), 22), 26), 27)}などの論文、解説を参考にして頂きたいが、分子運動の相関時間 τ_c と T_2 の関係から理解される。 τ_c は、ある運動状態にある分子が分子衝突を起こす平均的な時間を表し、 T_2 の値は τ_c の増加と逆比例して短くなることが知られている。これは分子運動性が低下するにつれて T_2 が短くなることを示しており、また、 T_2 は分子運動の高周波および低周波成分の両者の影響を受けることも特徴として知られている。観測核はプロトンである場合がほとんどで、カーボンブラック、シリカなどの充てん剤にはほとんどプロトンがないことから、充てん剤からの信号を心配する必要がないのも利点である。以上のように、パルス法NMRは高分解能NMRのように化学種ごとの情報は得ることができないが、分子の運動性、高次構造に対応した緩和現象が観測される。 T_2 の測定は、ガラス管に詰めた試料を磁場の中に置き、高周波パルス磁場を加えた後の巨視的磁化の緩和挙動を測定する。パルスのかけ方は多種類開発されており、目的に応じて使い分ける。 T_2 の短い固体については

ソリッドエコー法、 T_2 の非常に長い液体はCPMG(Carr-Purcell-Meiboom-Gill)法が測定法として適し、ゴム分子のような中間的な分子運動性を有するものにはハーンエコー法が適すると考えられる。

2.3 応用例

Fig.1に著者らが150℃で測定したパーオキサイド2phrで架橋したEPDM純ゴムのハーンエコー法による減衰曲線を一例として示す。緩和現象は信号の減衰となって示されている。この信号強度は指数関数的に減少し、EPDMが均一な構造であれば図中で1本の直線になるが、図から明らかなように、指数型の早い減衰成分とゆっくり減衰する同じく指数型の成分の2成分から成る不均質体であることが分かる。両成分は非線形最小二乗法を用いて $T_{2s} = 611 \mu \text{sec}$ ($f_s = 0.888$)と $T_{2L} = 3.59 \text{msec}$ ($f_L = 0.112$)の2成分に分離され、ここで f_s , f_L はそれぞれの成分分率である。Follandらは放射線架橋したポリイソブレンゴムの不均質性を、化学網目や物理的絡み合いのような網目鎖に相当するネットワーク成分と網目に関与しない非ネットワーク成分の2成分に分離し、また、ネットワーク成分の緩和時間 T_2 の逆数が架橋密度と強い相関のあることを示した^{3), 4)}。Fig.1のパーオキサイド架橋したEPDM系でも同様に、 T_{2s} 成分はネットワーク成分、 T_{2L} 成分は非ネットワーク成分に相当すると考えられる²⁸⁾。架橋ゴムではネットワーク成分に依存する物性評価が多いが、パルス法NMRでは非ネットワーク成分の情報もかなり定量的に得られることになるので、新たな観点でゴム製品の開発に取組むことが可能となる。著者らの測定では、繊維などの結晶、非晶質の固体などの T_2 は数 μsec ～数10 μsec と非常に短く、水、オイルなどの液体は3msec以上と長くなり、ゴムは種類により多少は異なるが100～1000 μsec の値が得られている。Fig.1で示した T_{2L} は3.59msecと非常に長いことから、非ネットワーク成分の分子運動性は液体に相当し、この成分は11%程度存在することになる。

ゴムの不均質性を明らかにする研究として、藤本、西ら¹⁾に代表されるカーボンブラック充てんゴムの不均質構造の

Fig.1 T_2 signal for peroxide-cured EPDM at 150℃ by Hahn echo method.

研究が有名である。CB周辺から離れたA相、架橋ゴム分子の凝集相のB相、およびCB周辺に形成される稠密構造のC相という高次構造のモデルが提案され、その後のバウンドラバーの構造解明を初めゴムの不均質構造の研究に大きな影響を与えた^{29)~34)}。ここで、バウンドラバーとは、充てん剤を混練りした未架橋のゴムを溶剤抽出した際、充てん剤と結合したまま抽出されずに残ったゴム分のことで、充てん剤による補強の要因の一つと考えられている。これ以外に、大変形時の高次構造の変化^{26), 27), 35), 36)}、熱劣化の追跡^{37)~39)}、膨潤時の変化^{40), 41)}、ブレンドの相構造や界面の構造^{23), 24), 42), 43)}などもパルス法NMRで追跡可能である。

3. 最近のバウンドラバーの研究

3.1 バウンドラバーの構造モデル

T_2 の短いバウンドラバーを検出するために主にソリッドエコー法が用いられている。藤本らはC相の考え方をもとに、粒子濃度とゴムの物性の関係を総合的に研究した⁴⁴⁾。一方、混練り後のゴムを溶媒に浸せきし不溶のゲルを乾燥して測定すると、より詳しい情報を得ることが出来る。CBとEPDMの混練りでは、ごく初期にバウンドラバーは生成し、 T_2 の短いtightな T_{2S} 成分と T_2 の長いlooseな T_{2L} 成分の2種類に分離される³⁴⁾。西は四塩化炭素による膨潤によって T_{2L} は長くなるが T_{2S} は変化しないことから、NR分子がCB表面に強く吸着していると推察した⁴⁰⁾。伊藤らは³²⁾、シリカ微粒子をBRのベンゼン溶液中で混合した後、抽出したシリカバウンドラバーもtightとlooseの2成分に分離され、熱処理によってtight相が増加することを示した。このようなCBやシリカなどの充てん剤表面のゴム分子の稠密構造について、O'Brienが提案したモデルが有名である⁴⁵⁾。パルス法NMRで分離されたtightな成分は、充てん剤表面への物理吸着鎖、化学結合鎖、数ヶ所で吸着された分子鎖、および折りたたみ鎖や一端固定鎖の充てん剤表面部分であり、この拘束領域の厚さは数nm程度と見積もられる。一方、looseな成分は充てん剤から離れた部分で十分活発な分子運動を行っている部分に相当すると考えられる⁷⁾。

3.2 バウンドラバー構造解明の発展

バウンドラバーを様々な角度から研究してきた伊藤、八柳らは、これらの2成分に加えて中間的運動性を示す T_{2m} 相の存在を示し、修正した構造モデルを提案した⁴⁶⁾。分子量増加に伴う T_{2L} 成分の増加はCBに吸着しているゴム分子鎖がループあるいはテイルを形成し、その長さが分子量増大とともに長くなるためと考える。ここで、ループは両端がCB表面に固定され、また、テイルは片方が固定されている末端鎖がある分子鎖のセグメントのことである⁸⁾。このような T_{2L} 相の発達につれて T_{2L} 相と T_{2M} 相の構造差

が明確になるとしている。この中間成分の存在はSBRでもLüchowらが確認している³¹⁾。更に、バウンドラバーの T_{2L} 相中にはCBに直接吸着していないゴム分子鎖が含まれることを示している³⁰⁾。八柳らが報告した貯蔵弾性率とバウンドラバー成分量の関係の抜粋をFig.2-4に示した¹⁰⁾。Fig.2に示すように、分子運動が高度に拘束されたゴム成分の成分量の和 f_{M+S} は温度上昇により急激に減少する。この f_{M+S} と貯蔵弾性率のCBによる増加率 E'_t/E'_0 の関係はFig.3に示す通り、一定のCB充てん量においてはよく相関している。これは f_{M+S} の温度変化が貯蔵弾性率の温度依存性に影響を与えていることを示している。更に八柳らは一歩進んで、貯蔵弾性率の温度依存性がオクルードラバー構造の温度変化で説明できると考えた。オクルードラバーによる補強は古くから提唱されている概念で、オクルードラバーは充てん剤ストラクチャー凝集体の内部空隙空間に入り込んでいるゴムを示している⁴⁷⁾。したがって、オクルードラバー中の T_{M+S} 相はCBアグリゲート構造の内部に存在することから、その量はゴム中のオクルードラバーの成分率に比例し、 f_{M+S} とオクルードラバーの成分率との積($f_{M+S} \times G_{occ}$)をその尺度とし、Fig.4の横軸としている。図から分かるように、各充てん量におい

Fig.2 Temperature dependence of f_{M+S} for black filled SBR systems (open:HAF1 grade carbon black, dotted:HAF2 grade carbon black, filled:SAF grade carbon black, circle:carbon black/rubber=30/100, triangle:carbon black/rubber=60/100, square:carbon black/rubber=90/100)¹⁰⁾

Fig.3 Relationship between f_{M+S} and E'_t/E'_0 at DSA of 2% for black filled SBR systems (circle:10 °C, triangle:25 °C, square:55 °C, rhomb:70 °C)¹⁰⁾

Fig.4 Relation between $f_{M+S} \times G_{occ}$ and E_t'/E_0' at DSA of 0.2% for black filled SBR systems (open: HAF1 grade carbon black, dotted: HAF2 grade carbon black, filled: SAF grade carbon black, circle: 10°C, triangle: 25°C, square: 55°C, rhomb: 70°C)¹⁰⁾

て、CBの種類および温度によらず E_t'/E_0' は $f_{M+S} \times G_{occ}$ に対して同一直線上に位置し、これはオクルードラバー中の T_{M+S} 相の量が温度上昇により減少した結果、貯蔵弾性率の低下をもたらしたことを示している。

深堀は最近の著書⁴⁸⁾で、バウンドラバー相は未架橋状態に近いとの仮説の上でCBによる補強とペイン効果⁴⁹⁾などの様々な現象を説明している。これらの指摘は、バウンドラバー相は樹脂のような挙動を示すことを示唆しており、藤本らが示したC相量の増加につれて系の弾性はエントロピー弾性からエントロピー弾性とエネルギー弾性の混合した複合系に転移するとの実験結果⁵⁰⁾との関連を想起させる。バウンドラバー相の樹脂的挙動は、深堀の指摘のように数々の問題を含んでおり、著者らの注目する高温で使用されるゴム製品の特性にも大きな影響を与えると推定され⁵¹⁾、今後更に詳細な究明が必要である。

4. 架橋構造と動的疲労の研究

4.1 パルス法NMRによる架橋構造の研究

初めに、継続的にパルス法NMRを用いて研究している

グループの、文献上現れた架橋構造に対する考え方をまとめTab.1に示した。藤本は、C相を中心に不均質モデルを提案したが¹⁾、B相についての考察は多くない。その後、西は溶剤による構造変化を調べる実験では、バウンドラバーのtight相とゴム相の2成分に分離した。ここでは、ゴム相は1成分となっている。伊藤、八柳らはソリッドエコー法で得られた減衰曲線を3成分に分離し、 T_2 の短い2成分、 T_{2S} と T_{2M} をCB近傍で運動が強固に拘束されたゴム相と考えている¹⁰⁾。したがって、マトリックスであるゴム相は1成分ということになる。また、福森らは、NBRの T_2 の短い成分を架橋点近傍のネットワーク鎖、 T_2 の長い成分を架橋点から離れたネットワーク鎖とした²⁶⁾。このように、ゴム相は1成分もしくは2成分と見解の相違が見られる。1成分の場合、パルス法NMRで見る限りゴム相は均質ということになる。2成分と考える場合は、架橋点近傍と架橋点から離れたゴム分子の分子運動性は異なり、構造的にも異質と捉えることができる。事項で述べるが、著者らはEPDMについて、ハーンエコー法で2成分、ソリッドエコー法で3成分に分離した不均質構造を提案している^{9), 28), 51)}。これらの結果の相違は、ゴムの種類、配合、加工法、架橋条件、およびNMR測定条件、解析条件などによると考えられる。

4.2 新しい架橋構造考察法の提案

Tab.1に示すように、パーオキサイド架橋EPDMはソリッドエコー法では3成分に分離されたが、数十 μ secより短い T_2 の成分は検出されず、CRでも同様であった^{51), 52)}。このようにバウンドラバー相が検出されないのはLüchowらのSBRの結果³¹⁾と同様に、コンパウンドではバウンドラバーの成分量が少ないため検出されなかったためと考えられる。Tab.1に示した3成分について、M1成分は最も分子運動性が低く温度による成分分率の変化がほとんどないことから架橋点近傍の分子凝集相(架橋相)、M2成分はゴム相の大部分を占め、架橋の進行に伴って増加することか

Tab.1 Heterogeneity of cured rubbers

Researchers	Method	Components	Heterogeneity
K.Fujimoto et al for NR ¹⁾	Solid echo at 30°C	T_{2S} (10 μ s)	C-phase
		T_{2M} (60 μ s)	B-phase
		T_{2L} (600 μ s)	A-phase
T.Nishi et al for NR ^{7), 40)}	90° pulse at r.t.	T_{2S} (20 μ s)	Immobilized layer around CB
		T_{2L} (200 μ s)	Rubber phase
M.Ito Et al For SBR ¹⁰⁾	Solid echo at 30°C	T_{2S} (20 μ s)	Tight layer around CB
		T_{2M} (100 μ s)	
		T_{2L} (800 μ s)	Rubber molecules
K.Fukumori et al for NBR ²⁶⁾	Solid echo at 30°C	T_{2S} (50 μ s)	Network chains in the vicinity of the crosslinks
		T_{2L} (150 μ s)	Network chains farther from the crosslinks
T.Noguchi et al for EPDM	Solid echo at 30°C ⁹⁾	T_{2M1} (250 μ s)	Molecules surrounding crosslinking points
		T_{2M2} (500 μ s)	Molecules between crosslinking points
		T_{2M3} (2000 μ s)	Non-network molecules
	Hahn echo at 30°C ²⁸⁾	T_{2n} (500 μ s)	Network molecules
		T_{2nn} (2400 μ s)	Non-network molecules

ら架橋点間の分子運動が活発な分子相(架橋点間分子相)に対応すると考えられる。M3成分は2msecを超える液体に近い分子運動性を有し、架橋の進行に伴って減少することから網目構造に関与しない成分であり、末端鎖(ダングリング鎖)成分と考えられる。150℃で測定したEPDMの T_2 の見かけの架橋密度(ν_e)による変化をFig.5に示した。 T_{2M1} 、 T_{2M2} は ν_e の増加につれて短くなり、 T_{2M3} は ν_e が増加してもあまり変化せず、架橋の進行に伴う各成分の挙動がよく分かる。充てん剤の影響を見ると、シリカおよび炭酸カルシウムの60phr配合系は、純ゴム配合とほぼ同じ線の上にプロットされるが、CB配合系は同じ架橋密度で見ると T_2 は長い。これら充てん剤の影響を見ると、充てん

Fig.5 Relationships between $\tan \delta$ values at 150℃ and fraction of each component at 150℃ for some kinds of filler loaded EPDMs containing some kinds of filler of 60 phr.⁹⁾

Fig.6 Relationships between crosslinking density (ν_e) and spin-spin relaxation time (T_2) of each component at 150℃ for EPDMs containing some kinds of filler of 60 phr.⁹⁾

剤それ自身はEPDMの架橋構造にあまり大きな影響を与えないことを示している。ただし、CBはゴム分子を吸着して補強するとの考え方から見ると矛盾するよう見えるが、深堀の提案との関連も含めて今後の検討課題である。Fig.6に150℃で測定した $\tan \delta$ 値と成分分率の関係を示す。ここで注目されるのは図から明らかなように、純ゴム系と3種類の充てん剤配合系がほとんど同一の線の上に表されるということである。今後、充てん剤の種類やゴムの種類など、様々な検討を加える必要があるが、高温での $\tan \delta$ -成分分率の関係は、充てん剤に影響を受けない架橋構造の考察法として基礎的にも工業的にも有用と考えられる。

4.3 動的疲労とパルス法NMRパラメータ

加硫ゴムの疲労過程の構造変化を追及した藤本らはA相はエントロピー増大方向、準ガラス状態のC相はエントロピー減少方向の熱力学的安定状態に進み、系はますます不均質な構造となるとしている⁵³⁾。伊藤らはNRにおいて、低温(100℃以下)の力学的刺激ではゴム相は稠密化の方向に進み、高温(160℃付近)の力学的刺激ではゴム分子鎖の運動性増加による軟化方向へ進むことを報告している⁵⁴⁾。また、長谷川らは疲労の初期に特徴的な変化があることを報告している⁵⁵⁾。

このような疲労過程の構造変化を踏まえて、著者らは動的疲労挙動を予測するため未疲労試料の分子運動性および構造と疲労挙動の関係を調べている。Tab.2にCRの配合系とM3成分が観測される温度を示す⁵¹⁾。CR純ゴム配合系は90℃以上で初めてM3成分が検出され、これにCBを配合するとM3成分が検出される温度が高温側に移動し、これはCBが末端鎖の運動を抑制したことを示している。また、粒径の大きいSRFブラックを用いたときは測定した最高温度の150℃でさえM3成分は検出されなかった。このように見かけの架橋密度や硬度がほぼ同等であるにも

Tab.2 Compound recipe and properties of four kinds of crosslinked CR.⁵¹⁾

	Unfilled CR	Sample A	Sample B	Sample C
CR	100	100	100	100
MgO	4	4	4	4
ZnO	5	5	5	5
Stearic acid	1	1	1	1
Ethylene thiourea	0.25	0.25	0.25	0.25
HAF black	—	40	—	—
MAF black	—	—	40	—
SRF-LM black	—	—	—	60
Hardness	49	77	78	76
M100 (MPa)	1.2	6.6	7.1	5.3
TB (MPa)	28.4	26.0	23.5	21.8
EB (%)	825	312	315	284
Crosslinking density (mol/m ³)	146	324	338	330
TL (℃)	90	110	110	—

TL: temperature at which T_2 of M3 component becomes longer than 2 msec.

かかわらず、CBの種類によって末端鎖の検出される温度に違いが見られる。Fig.7にTab.2のサンプルBとCの動的疲労時の繰返し最大応力の保持率を示す。M3成分が認められない条件では応力の保持率は初期に低下し500サイクル以後ほぼ一定となるが、M3成分が検出される130℃のサンプルBでは、繰返しサイクルの増大につれて応力保持率は徐々に低下し止まらない。この応力の単調な低下は疲労破壊に近いことを確認しているので、末端鎖の運動が開放される条件では動的疲労が著しくなることが分かる。逆に、M3成分が150℃の高温でも検出されなかったSRFブラックは耐疲労性を向上させているが、これは一般に知られるCBによる補強効果とは逆の傾向である。現在推定できることは、粒径の小さいHAFブラックなどに比べてSRFブラックがゴム中での分散が良いことや、バウンドラバーの高温での影響⁴⁸⁾などが考えられるが、今後の検討課題である。また、粒径約5nmのAuの超微粒子を0.6phr配合したCR複合体では150℃の高温でもM3成分は検出されず、高温での耐疲労性の改善が認められている⁵²⁾。これらの結果は、末端鎖の分子運動が動的疲労挙動に強い影響を及ぼすことを示し、末端鎖の分子運動性や構造を制御すれば動的疲労挙動を制御しうる可能性を示唆している。

T_2 の長い成分を精度良く観測するために用いられるハーネコー法^{56), 57)}を用いてEPDM系の動的疲労挙動について説明する²⁸⁾。不均質構造はTab.1に示すように、2成分に分離される。ソリッドエコー法で得られた T_{2M1} 成分と T_{2M2} 成分が、ハーネコー法の T_{2n} 成分に相当し、

Fig.7 Fatigue behaviors in cyclic elongation test at 0%-50% repetitive strain for sample B and C. ⁵¹⁾

Fig.8 Relationships between the retention of stress (σ_{1000}/σ_1) under fatigue at 150°C and T_{2n} at 150°C for EPDMs. The solid line was obtained by approximating the values for control specimens by the method of least squares. ²⁸⁾

Fig.9 Relationships between the retention of stress (σ_{1000}/σ_1) under fatigue at 150°C and f_n at 150°C for EPDMs. The solid line was obtained by approximating the values for control specimens by the method of least squares. ²⁸⁾

T_{2M3} 成分が T_{2nn} 成分に相当すると考えられる。先に示したように、 T_{2n} 成分はネットワークに関与する成分で、化学網目と物理的絡み合いなどからなる成分、 T_{2nn} 成分は非ネットワーク成分で末端鎖成分と考えられる。Fig.5に示したように、EPDMはCRと異なり30℃の低温でもM3成分が検出されるため、CRのようにM3成分すなわち T_{2nn} 成分の有無で明確に条件を設定することができない。Fig.8, 9に3種の充てん剤を配合したEPDMに150℃にて10%の繰返し変形を与えた際の1000回繰返し時の応力保持率とNMRパラメータの関係を示す。Fig.8の T_{2n} では、シリカ配合系が他の配合系より応力保持率は高めであるが、全体的に T_{2n} が長くなるにつれて応力保持率は単調に低下した。一方、Fig.9から f_n が大きいほど応力保持率が大きくなることが分かるが、カーボン配合系とシリカ配合系はほぼ同じ直線上を増大し、純ゴム配合と炭酸カルシウム配合より応力保持率が大きい。このように、ネットワーク成分の分子運動性が低く、末端鎖の成分量が少ないほど疲労による損傷が小さくなる傾向が認められる。架橋密度が高すぎると脆くなるため最適性があると思われるが、ここでは現れていない。また、横軸に取るパラメータによって、充てん剤による影響は異なるものとなり、当初から予想されたことではあるが、このような単純なパラメータだけでは複雑な疲労挙動を説明するのは限界があると思われる。今後、パラメータの詳細な検討は重要な課題である。このように動的寿命を予測する試みは始まったばかりであるが、パルス法NMRによっていくつかの手がかりが掴めたことは事実である。

5. 近年の学会発表でのパルス法NMRによる研究

最近の日本ゴム協会年次大会およびエラストマー討論会で議論されている新しい試みについて概説する。

仲濱らはペイン効果⁴⁹⁾を逆に応用して新しい混練指標を提案するにあたって、混練によるゴムやゴム/CB界面の構造変化をパルス法NMRによって調べている⁵⁸⁾。従来のバウンドラバーの研究に加えて、カーボンブラックの凝集

構造にも新しい知見を与えるものとして注目される。山田らはセグメンテッドポリウレタンを4成分に分離し、構造と物性の相関付けを検討している⁵⁹⁾。ポリウレタンと架橋ゴムの、それぞれの構造と物性の関係の知見が相互に活用されることが期待される。佐藤らはEPDMの¹³C固体高分解能NMRを用いた緩和現象の追跡を行っている⁶⁰⁾。固体高分解能NMRを用いるゴムの緩和現象の研究は、化学種を特定可能な点において非常に興味深く、今後の進展が期待される。また、架橋密度決定が困難な発泡ゴムについて、伊藤らはT₂により架橋密度を決定できることを示している⁶¹⁾。

6. お わ り に

ここで紹介した研究以外にも多くの研究者や技術者がパルス法NMRを用いて、色々な目的に活用していると思われる。更に、ゴム技術者が日常頼りにするような最重要の道具の一つとして確立するために、任意性のある測定条件、解析法の中から、確実な部分を標準化すること、また、NMR測定で得られるパラメータと、特に、ゴム製品の特性の相関を明らかにすることが重要と思われる。このために、ユーザとメーカの協力関係は元より、大学や公的研究機関など中立の立場の研究者の仲介と協力が不可欠と思われる。最後に、今回の解説の内容が主に日本国内に限ったこと、また、著者らの調査不足と理解不足を合わせてお詫びしたい。

参 考 文 献

- 1) Fujimoto, K., Nishi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **43**, 465 (1970)
- 2) Ono, K.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **64**, 176 (1991)
- 3) Folland, R., Charlesby, A.: *Polymer*, **20**, 207 (1979)
- 4) Folland, R., Charlesby, A.: *Polymer*, **20**, 211 (1979)
- 5) Nishi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **75**, 48 (2002)
- 6) Sibayama, M.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **75**, 62 (2002)
- 7) Nishi, T.: *Hyomen*, **20**, 316 (1982)
- 8) Nishi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **58**, 232 (1985)
- 9) Iwabuki, H., Nagata, K., Noguchi, T., Yamada, E.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **75**, 409 (2002)
- 10) Yatuyanagi, F., Ito, M., Kaidou, H.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 456 (2001)
- 11) Kodama, S.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 218 (2001)
- 12) Ashida, M., Noguchi, T., Mashimo, S.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **61**, 794 (1988)
- 13) Ashida, M., Noguchi, T., Mashimo, S.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1011 (1985)
- 14) Noguchi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 223 (2001)
- 15) Andrady, A.L.: *Polym. Bulletin*, **28**, 103 (1992)
- 16) Isono, Y.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 212 (2001)
- 17) Muraoka, K.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 242 (2001)
- 18) Maebara, A., Akiyama, S.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **71**, 90 (1998)
- 19) Shigeno, M.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **71**, 103 (1998)
- 20) McBrierty, V.J., Douglass, D. C.: *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.*, **16**, 295 (1981)
- 21) Fukumori, K.: *Materials Life*, **3**, 40 (1991)
- 22) Fukumori, K.: *Toyota Tyuuou Kenkyuuso R&D Rev.*, **21**, 23 (1986)
- 23) Tanaka, H., Nishi, T.: *J. Chem. Phys.*, **82**, 4326 (1985)
- 24) Tanaka, H., Nishi, T.: *Phys. Rev. B*, **33**, 32 (1986)
- 25) Nishi, T.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 1075 (1978)
- 26) Fukumori, K., Sato, N., Kurauchi, N.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **61**, 561 (1988)
- 27) Fukumori, K., Sato, N., Kurauchi, N.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **65**, 191 (1992)
- 28) Noguchi, T., Iwabuki, H., Nagata, K., Yamada, E.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **75**, 469 (2002)
- 29) Kaufman, S., Slichter, W.P., Davis, D.D.: *J. Polym. Sci. : Part A-2*, **9**, 829 (1971)
- 30) Yatuyanagi, F., Kaidou, H., Kida, N., Ito, M.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **70**, 274 (1997)
- 31) Lüchow, E., Gronski, W.: *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 747 (1997)
- 32) Ito, M., Nakamura, T., Tanaka, K.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3493 (1985)
- 33) Serizawa, H., Ito, M., Kanamoto, T., Tanaka, K., Nomura, A.: *Polymer J.*, **14**, 149 (1982)
- 34) Furuta, M., Hikasa, T., Kato, E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2325 (1986)
- 35) Nishi, T., Chikaraishi, T.: *J. Macromol. Sci.*, **B19(3)**, 445 (1981)
- 36) Oikawa, H., Murakami, K.: *Polymer*, **23**, 1737 (1982)
- 37) Serizawa, H., Nakamura, T., Ito, M., Tanaka, K., Nomura, A.: *Polymer J.*, **15**, 201 (1983)
- 38) Ono, S., Ito, M., Tanaka, K., Udagawa, Y.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **60**, 330 (1987)
- 39) Fukumori, K., Sato, N., Kurauchi, N.: *Materials Life*, **2**, 59 (1990)
- 40) Nishi, T.: *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 685 (1974)
- 41) Fukumori, K., Kurauchi, T., Kamigaito, O.: *Polymer*, **31**, 713 (1990)
- 42) Watanabe, K.: *Tyota Gousei Gihou*, **41**, 44 (1999)
- 43) Toyota, A., Kodama, K., Nishimura, Y., Shimakage, M., Takeuchi, T., Hattori, I.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **75**, 530 (2002)
- 44) Fujimoto, K.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **67**, 676 (1994)
- 45) O'Brien, J., Cashell, F., Wardell, G.E., McBrierty, V.J.: *Macromolecules*, **9**, 653 (1976)
- 46) Yatuyanagi, F., Kaidou, H., Ito, M.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **67**, 707 (1994)
- 47) Kraus, G.: *J. Polym. Sci., Part B*, **8**, 601 (1970)
- 48) Fukahori, Y.: *Sekkei notameno Koubunshi no Rikigaku*, Gihoudou Syuppan, (2000), p.344
- 49) Payne, A.R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2273 (1965)
- 50) Fujimoto, K., Takahara, H., Mihune, N.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **62**, 98 (1989)
- 51) Noguchi, T., Utsumi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 116 (2001)
- 52) Iwabuki, H., Noguchi, T.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **74**, 277 (2001)
- 53) Fujimoto, K.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **49**, 869 (1976)
- 54) Ito, M., Tanaka, K., Utagawa, Y.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **59**, 39 (1986)
- 55) Hasegawa, R., Obata, H., Tagata, N.: *Nippon Gomu Kyokaisi*, **64**, 363 (1991)
- 56) Simon, G., Schneider, H., Häusler, K. G.: *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **78**, 30 (1988)
- 57) Sakano, H., Ikawa, K., Kojima, H.: *Kobunshi Ronbunshu*, **54**, 757 (1997)
- 58) Nakahama, H.: 14th, Elastomer Con. Preprint, (2001) p.110
- 59) Matsumoto, Y., Yamada, E., Iwabuki, H., Nagata, K.: 15th, Elastomer Con. Preprint, (2002), p.116
- 60) Wakamatsu, K., Sato, H., Nakahama, H.: 15th, Elastomer Con. Preprint, (2002), p.178
- 61) Ito, M., Kanashima, K., Sawazumi, J., Hori, H.: *Nippon Gomu Kyokai Annual Meeting 2002 Preprint*, (2002), p.73