ゴムのカーボンブラック補強

その5. 未解決カーボン補強現象に対する新たな解釈

深堀 美英*

Carbon Black Reinforcement of Rubbers

Part5. New Understanding of the Unsolved Phenomena in the Carbon Reinforcement

Yoshihide FUKAHORI (Polymer Engineering Design)

In part 4, the author proposed a new concept with a new interface model for the carbon black reinforcement of rubbers. Here, the discussion is focused on how we should understand the typical phenomena, essential but unsolved so far in the reinforcement of rubbers with carbon blacks.

The formation of the super network structure consisting of the linkage of dispersed carbon blacks with strands of oriented molecules in SH layer generates the quite high stress under large extension and the corresponding high tensile strength of the body. Great hysteresis energy given in rubbers highly filled with fine carbon blacks under large extension is composed of the apparent hysteresis energy (about 40 %) due to the buckling of the extended strands and viscoelastic energy (about 60 %). Energetic behavior of the carbon black-filled rubbers results from the energetic characteristics of SH layer, the easier molecular sliding generating the lower stress at higher temperature.

Key Words : Carbon black, Reinforcement, Rubber, Super network structure, Buckling

1. はじめに

前報では、筆者が提案する新しい“カーボン粒子界面モデルとその補強メカニズム”を説明した。この新カーボン補強論は次のような特徴をもっている。

①カーボン充てん加硫ゴム中のカーボン粒子は、厚さ5～10nmのカーボンゲルで取り囲まれており、カーボンゲルは粒子表面を覆うGH相(ガラス状態にある厚さ2nmの層)とGH相の外側を取り巻くSH相(マトリックス加硫ゴムより分子運動性がかかなり拘束されている、3～8nm厚さの層)で構成されている(図1)。

図1 新カーボン粒子界面モデル

②GH相はカーボン粒子の体積を増大する効果をもっており、小変形下での応力(弾性率)増加をもたらす。SH相内では、大変形下で大規模な分子鎖の滑りと配向が起こり、分子鎖は伸びきり状態になる。カーボンの充てん率が大きく(体積分率 $\phi \geq 0.2 \sim 0.25$)なるとSH相は互いに結合し連結体になる。大変形になってSH相内分子鎖が配向すると、カーボン粒子を核とする配向分子鎖の束(ストランド)が系全体を網羅するネットワーク(超格子構造)を形成する(図2)。こうして、系はストランドで連結されたネットワークとマトリックスゴムからなる共連続の2相構造となり、カーボン充てんによる大幅な応力と強度の増大はストランドネットワークによって生み出される。

③ $\phi \geq 0.2 \sim 0.25$ の系では、大変形になってSH相内で分

*ポリマーエンジニアリングデザイン(〒193-0832 八王子市散田町2-9-7)代表, Ph. D, ロンドン大学客員教授。昭和45年, 九州大学工学部応用化学科修士卒業。同年, (株)ブリヂストン入社, 昭和49～51年, ロンドン大学留学。平成12年, (株)ブリヂストン退社, 同年(株)一条工務店入社。平成15年(株)一条工務店退社, 同年ポリマーエンジニアリングデザイン設立, 現在に至る。専門は高分子物性, 免震。日本ゴム協会評議員。

図2 カーボン粒子間を連結するストランドネットワーク

図3 除荷過程で起こるストランドネットワークの座屈

図4 HAFカーボン充てん($\phi = 0.2 \sim 0.25$)ゴムのMullins効果(模式図)

子鎖が滑る時、クレイジング類似現象が起こり、分子鎖の伸び切りやフィブリル化(伸張結晶性ゴム)と同時に多くのマイクロボイドが発生し、系は体積膨張を起こす。

④変形を元に戻す除荷過程では、ストランドネットワークの座屈が起こり(図3)、応力は瞬時に急低下する(Mullins効果、図4)。除荷過程で応力を支えるのは主に(座屈したネットワークに代わり)マトリックスゴムであり、応力～ひずみ関係はマトリックスゴムの特性を表わす曲線になる。カーボン充てんゴムの1回目の加荷～除荷に伴う大きなヒステリシスループは、ネットワークの座屈と分子鎖の大規模滑りによって生み出される。

本報告では、新カーボン補強論について前報(その4)で説明の足りなかった所を補うとともに、従来、未解決問題として放置されてきたいくつかのカーボン補強現象を、新カーボン補強論の観点から見直してみることにする。したがって読者には、前報と合わせて本報を読んでいただくこ

とをお勧めしたい。

2. 新カーボン補強論に導入した仮説の妥当性

2.1 カーボングル(SH相)内には硫黄架橋がないという仮説

前記③の記述において、SH相内では大変形時にクレイジング類似現象が起こるということ、そのためにはSH相内には硫黄架橋がほとんど存在しないという、2つの仮説が導入されている。そこでこの2点について若干、補足説明を加えたい。

各種ポリマーへの硫黄の溶解度は微結晶や凝集ブロックの内在するEPDMやNBRでは大幅に低下する¹⁾。したがって、前報で述べたように、SH相内には若干の分子鎖の凝集状態が存在するとすれば、加硫中のメルトした硫黄(貧溶媒)が良溶媒にも不溶のSH相へ侵入することは非常に難しいと考えたい。一例として、カーボン充てんゴムのn-ヘプタン等に対する膨潤試験によると、加硫ゴム中のカーボングルの膨潤度はマトリックスゴムよりかなり低く、しかもそのような特性は加硫前に出来上がっていることがわかっている²⁾。

2.2 SH相内でクレイジング類似現象が起こるという仮説

熱可塑性プラスチックで起こるクレイズの形成メカニズムは“メニスカス不安定”という現象に基づいて考えられている³⁾。メニスカス不安定というのは、薄い液体層を挟んだ2枚の固定平板の一端を固定し、他端をくさび形に引き離すとき、平板間の液体相の中に規則的に空気相が形成される現象である。プラスチックのクレイジングでは、液体の代わりにクラック先端に、塑性変形によって液体化した“活性ポリマー層”を想定し、3軸引張り下では活性ポリマー層から分子鎖が引き出されて配向し、フィブリル化するとともに、多数のマイクロボイドが発生すると考えられている。

一方、未架橋のゴムであるSH相はそれ自体がすでに液体状の活性ポリマーであり、メニスカス不安定現象には非常に適していると考えられる。また、カーボン充てんゴムでも、カーボン粒子間に挟まれたSH相は大変形下で3軸引張り状態になり、そこにボイドが発生する力学条件は十分整っている。これまでのところ、小粒径カーボン充てんゴムでマイクロボイドの存在を観察した報告例はないが、第3報で述べた伸張下の体積膨張⁴⁾は、(小粒径カーボンでは目玉状剥離が起こらない以上)非常にマイクロなボイド発生を考えない限り説明がつかない。このボイドは非常に小さいために破壊の起点になることはなく、変形に対し可逆的に生成、消滅すると考えられる。

この点に関し、最近、Göritz²⁸⁾の興味深い実験がある。彼はカーボン充てん架橋NRの伸張時にN₂ガスやO₂ガス

が試片に吸収される状態を観測し、それらのガスがカーボン粒子周辺や粒子間の伸張鎖部分(SH相)に選択的に吸着されること、また、カーボン充てん量が増加するほど低伸張比からガス吸収が起こることを見出した。これは力石の得た伸張下の体積膨張⁴⁾と一致するとともに、構造体中の特定場所(SH相)がガス吸着に適していること、つまり、SH相内にミクロボイドが存在することを裏付ける証拠であると考ええる。

3. ストランドネットワークに関する未解決問題

3.1 超格子構造の存在に関する従来予測

カーボン充てんゴム内にはマトリックスゴムとは区別される、カーボン粒子を連結する超格子構造(Super Network)が存在するはずだという予測は以前から提案されており、主に次の2つの現象がその根拠とされた。1つは、カーボン充てんゴムの引裂き破壊に関する解釈に基づいている。カーボンブラックを充てんしたゴムの引裂き試験を行うと、滑らかな破断とはならないでノッティーテアやスティック・スリッテアが発生し、引裂き強度も大幅に増大する⁵⁻⁸⁾(図5⁸⁾)。この現象について、カーボン充てんゴムのき裂先端には引っ張り方向に平行して何か繊維状の構造体が出現し、これがき裂の直進的な(引っ張り方向に直交方向への)進行を妨げることがノッティーテアやスティック・スリッテアを引き起こすという考えが提案された⁹⁻¹³⁾。もっとも、このノッティーテアは非常に異方性があり、引っ張り方向と平行方向には強度増加がないので、これを本質的な補強効果とは見なさないという考え方が多い。

もう1つの根拠としては、電子顕微鏡写真によると、加硫ゴム中のカーボンブラックは何かぼんやりしたゴムの雲みたいなものによって連結された(擬似的な)3次元のネットワークを形成していて、その雲はカーボンゲルであろうという報告があり¹⁴⁻¹⁶⁾、この雲がノッティーテアを引き起こす繊維状のストランドであろうと推測された¹⁷⁾。以上のように、ストランドネットワークの存在が漠然とは予測されていたが、なぜ、どのようにしてそのような構造が形成されるか、更にMullins効果との関係などについても、それ以上の考察がないままに放置されてきた。

図5 カーボン充てんゴムの引裂きパターンモデル図⁸⁾；(a)定常引裂き、(b)スティック・スリッテア、(c)ノッティーテア

3.2 超格子構造に関する新カーボン補強論の見解

超格子構造に関し、上記の従来予測と新カーボン補強論を比較すると、概念的には類似のものを含んでいるが、次の点で両者は大きく異なっており、新カーボン補強論によって初めてカーボン補強現象全体を統一的に解釈出来ると考える。

従来予測では、ストランドを構成するカーボンゲルはカーボンに強固に固着され、かつ十分に架橋されていると考える。このようなストランド構造は成型加工時に形成されていて、引張り変形を受けると餅網が引っ張られた方向に変形するように、構造全体として引張り方向に変形、配向すると考える。一方、新カーボン補強論では、ネットワークを構成するSH相は最初(成型時)から配向組織をもっているのではなく、変形に伴って分子鎖の配向と伸び切り化が進み、ストランドへと変化して行く。こうして、系はストランドネットワークとマトリックスゴムからなる2相構造になる。したがって系の応力～ひずみ曲線は、変形増大に伴って分子鎖の配向と伸び切りを反映した立ち上がりを示す。このような構造体では、伸張方向に配向したストランドネットワークによってき裂の直進が阻害され、ノッティーテアが起こるのも当然であろう。

もちろん、このような変化が起こり得るためにはSH相がほとんど未架橋状態であることが不可欠である。もし従来予測のように、ストランドがマトリックスゴム同様の架橋構造であるなら、ストランドはマトリックスゴムと何ら差異はなく、マトリックスゴムと分離した独立の構造にはなりえない。ここで重要なことは、もしストランドが架橋構造ならば、つまり系が、未充てん加硫ゴム中にカーボン粒子を理想的に埋め込み、理想的に接合させたような構造ならば、カーボン充てんゴムの破断強度は未充てん加硫ゴムのそれと大差なく、10倍も破断強度が増大することはいえない(本シリーズ、その1)。更に、状況証拠ではあるが、大変形下での分子鎖の大規模な滑り、温度上昇に伴う応力低下、Mullins現象における軟化応力と回復などの、カーボン補強ゴム特有の現象はSH相が未架橋状態であることを強く支持している。

4. カーボン充てんゴムにおける分子鎖の滑りに関する未解決問題

4.1 新補強論における分子鎖の滑りとストランドネットワーク形成の考え方

本シリーズ(その2)で述べたように、カーボン充てんゴムのMullins効果に見られる応力軟化とその回復を説明するために“分子鎖の滑り”という概念が導入された。このモデルでは、カーボン粒子表面に数本の分子鎖が凝着されていて、粒子同士が互いに離れる時、粒子間に凝着された分子鎖のうち短いものから順次粒子表面を滑り出し、各分

子鎖の支える応力を均一化するというものであった。古川¹⁸⁾はこの滑りを粒子表面の粘性抵抗として擬網目論によって説明しようとした。上記モデル(擬網目論を除く)の問題点については、どのような補強論でも充てん材とマトリックスの完全接着を前提にするのに対し、このモデルだと両者が不完全接着状態であって、まるで分子鎖が接着表面でずるずる滑るかのようなイメージを与えるからである。加えて、滑りが静摩擦から動摩擦に変わると摩擦係数が低下するため、いったん滑り始めた支点は力を支えることが難しくなると思われる。

分子鎖の滑りと補強という、一種のパラドックスに対して新補強論では次のように考えたい。新補強論における分子鎖の滑りと補強の概念は、分子鎖の滑りが単なる塑性滑りではなく、滑りがその後の分子鎖の配向と伸び切りをもたらし点にあり、分子鎖の伸び切りに伴う応力の急上昇(立ち上がり)は主にゴム弾性の非ガウス鎖理論の予測するとおりであろうと考える。この点についてもう少し詳しく考えてみることにしたい。

図6¹⁹⁾は架橋点間分子鎖長(セグメント数) n をパラメータとして変化させたときの、非ガウス鎖理論²⁰⁾にしたがって計算された応力～伸張比曲線である。分子鎖に拘束を与える n の値が小さくなるにつれ伸び切り効果が顕著になり、曲線は急激な立ち上りを示す。一方カーボン充てん系の場合、粒子間距離と系全体の変形をAffine変形と仮定すると、分子鎖を拘束する基本的パラメータは粒子間距離であり、続いて絡み合い間分子鎖長が重要になると考えられる。そこでまず、剛体粒子間距離 d と剛体粒子(カーボン粒子とGH相の和)の半径 r_0 の比 d/r_0 と、カーボン充てん量 ϕ の関係を表1に示す。

さて、HAFカーボン充てんSBRの応力～ひずみ曲線(図7)⁴⁾を考えた場合、系($\phi \geq 0.2$)の応力はストランド

表1 剛体粒子間距離 d と剛体粒子半径 r_0 の比(d/r_0)と ϕ の関係¹⁹⁾

ϕ	d/r_0
0.092	1.40
0.20	0.62
0.26	0.43
0.33	0.25

ネットワークとマトリックスゴムの並列モデルで表されるが、第0近似としてマトリックスゴムの寄与(10%程度)を無視すれば、図7の高応力は主にネットワーク内の分子鎖の配向と伸び切りによってもたらされたと考えてよい。そこで今、仮に図7中の $\phi = 0.20$ の曲線が図6中の $n = 49$ の曲線に一致するとして、その他の ϕ に対しては表1の ϕ と d/r_0 値の関係から、 d/r_0 の増減と n 値の増減が数値的な比率として同じ意味をもつとした時の応力～伸張比曲線を考え、これらを図6中に太線(点線)として挿入している(破断伸張比は図7における各 ϕ の破断ひずみを使用)。こうして得られた図6中の曲線群を図7のカーボン充てんSBRの挙動に比べると、この段階では定量性はないが、両曲線が似たような傾向をもつことがわかる。もう少し整合性を良くするには、例えば νkT の値を0.3程度にし、一方、剛体粒子間距離から粒子表面近傍の絡み合い空間の距離を差し引く必要がある。更に、図6の計算ではどの n 値に対しても架橋点間は1つの相として取り扱うが、 $\phi = 0.092$ の系の場合、実際のカーボン充てんゴムでは隣り合う剛体粒子間には低弾性のマトリックスゴムが入り込むために、応力値は予測値よりかなり低下するであろう。

さらにより本質的問題として、カーボン充てんゴムの場合、温度上昇に伴う応力低下(図10参照)やMullins現象における応力の軟化と回復、更には膨潤による大幅な応力低下など、分子間相互作用を考えない純粋なエントロピー効果だけでは説明のつかない多くの現象が現れる。これらは明らかに、分子鎖間凝集エネルギーが分子鎖が滑る時の粘性抵抗(摩擦抵抗)にかなり大きな影響を与えることを示唆している。図8は分子鎖間凝集エネルギーが架橋ゴムの応

図6 架橋点間鎖長(セグメント数 n)の変化に伴う非ガウス鎖の応力～伸張比曲線(細実線)¹⁹⁾。太点線は図7の挙動を模試したもの。

図7 HAFカーボン充てんSBRにおける応力～ひずみ曲線の充てん量依存性⁴⁾

図8 分子間相互作用エネルギーを考慮した時の応力～伸張比曲線²¹⁾

図9 カーボン粒子間における分子鎖の滑りと配向挙動

力～ひずみ曲線に与える影響を示す佐藤の計算結果²¹⁾であり、純エントロピー弾性($\Delta E = 0$)からガラス状ポリマー($\Delta E = \text{大}$)までの挙動が現象論として示されている。カーボン充てんゴムの場合、SH相内分子鎖の絡み合いの多さ(後述)や、SH相内分子鎖は大変形時にマトリックス架橋ゴムによる(引張りに直交方向からの)圧縮を受けることを考えると、この凝集エネルギー効果がカーボン充てんゴムの温度特性やMullins現象に強く影響していると思われるが、ここでは取り上げないことにする。

いずれにしろ第0近似としては、“カーボン充てん架橋ゴムの応力～ひずみ曲線と破断強度は粒子間鎖長に支配されており、粒子間にトラップされた分子鎖の配向～伸び切りによってもたらされる(非ガウス鎖的)エントロピー効果である”と言うことが出来る。

4.2 SH相内分子鎖の滑りと配向のモデル

そこで粒子間に挟まれたSH相内の未架橋分子鎖の動きを想像してみたい。直径が20nmのカーボン粒子の場合、分子鎖長を1200nm、分子鎖と粒子表面との接触面積を 1nm^2 程度とすれば、1本の分子鎖は1ケの粒子の周りを20周する長さを持ち、粒子表面と1200個所で接触する可能性をもっている。更に $\phi = 0.2 \sim 0.25$ の系では、例えば系として100%, 200%, 300%に伸張されると、剛体粒子間距離は未変形状態では10nm程度であったものが各々、40nm, 70nm, 100nmに拡大されることになる。したがって、もしSH相内分子鎖が架橋構造であれば、一般的に加硫ゴムの架橋点間分子鎖長は20～40nmなので、このような伸張に対応するには粒子間に数多くの架橋点を引き込まざるを得なくなる。その場合、架橋された1つの分子鎖の動きは常に他の分子鎖を連動させるため、各分子鎖が必要な距離を自由に滑り、配向するということは、ほとんど不可能になると思われる。

そこで、未架橋SH相内の1本の分子鎖の動きとして次のような仮定を置くことにしたい。①分子鎖は多数の点で他の分子鎖と絡み合いながら滑る、②分子鎖は複数の個所で粒子表面(GH相)に強固に結合され、滑りが阻止される、③粒子間に存在するすべての分子鎖は絡み合い点をすり抜けながら、粒子鎖間鎖長を出来る限り揃えよう(応力の均一化)とする。このような仮定の下に描いた1本の分子鎖の滑りと配向の状態が図9であり、A, B, C点はGH相内での固定点、a', b', c', d'は絡み合い点を示す。このような分子鎖の動きは、“あや取りゲーム”で、糸を滑らせながら、両端を結んだ糸の長さや指の間の距離を調整するのに似ている。上記の分子鎖の滑りでは、絡み合い点が各々の指であり、粒子間距離が指間距離であり、また、所々にあるGH相での分子鎖の固定効果が糸の結び目と同様、分子鎖の最終的な滑りを止める役を果たすと考えればよい。

4.3 なぜカーボン充てんによってゴムはエネルギー弾性的になるか

ゴムの科学が1940年代の“ゴム弾性論”に端を発し、その中でゴムは典型的なエントロピー弾性体、つまり絶対温度に比例して応力の増加(正の温度勾配)することが理論的に導かれたことは周知のとおりである。ところがカーボン充てんゴムの場合、温度上昇に伴い応力が低下(負の温度勾配)すること、すなわち、カーボン充てん量の増加に伴い、系はエネルギー弾性的挙動を示すようになることが実験的に確かめられた^{22), 23)}。例えば、図10¹⁹⁾はHAFカーボン充てん(60phr)NRにおける応力～伸張比曲線の温度依存性を示しており、すべての伸張比で負の温度勾配をもっていることがわかる。

なぜカーボン充てんによってゴムがエネルギー弾性的振る舞いをするようになるかはこれまで不可解とされてきたが、上に述べたように、応力の大部分を支える(力の伝達の要となる)SH相が未架橋状態であり、温度上昇によってSH相内分子鎖の分子間凝集力が低下すると、滑りに伴う粘性抵抗も低下するからであろう。ただし、このようなエネルギー弾性的特性をもっている、カーボン充てんゴムにおける応力発現そのものは、やはりゴムのエントロピー弾性に起因するということは前に述べたとおりである。

5. カーボン充てんゴムのMullins効果における未解決問題

5.1 カーボン充てんゴムにおける補強効果と大き過ぎるヒステリシスエネルギー

カーボン充てんゴムのヒステリシスエネルギーが非常に大きいことは、走行後タイヤのショルダー部が100℃近くの温度になることからわかる。しかしそれにしても、応力～ひずみ曲線のヒステリシスループが与えるヒステリシスエネルギーは大き過ぎるのではないかということが、Mullins効果の研究において度々指摘されてきた。同じ緩和時間で考慮した応力緩和から計算されるヒステリシスエネルギーは応力～ひずみ曲線から求まるヒステリシスエネルギーの20～30%程度とも言われている¹³⁾。このように、

図10 HAFカーボン60phr充てんNRの応力～伸張比曲線の温度依存性¹⁹⁾

カーボン充てんゴムの大きいヒステリシスエネルギーが何に起因するかは長年謎とされてきた。

ところでGroschらによると、ゴム種やカーボン充てんの有無を問わず、ゴムの破断エネルギー(U_B)とヒステリシスエネルギー(H_B)の間には直接的な関係があり、(5-1)式で与えられることがわかっている^{24), 25)}。

$$U_B = KH_B^{2/3} = K^3 h_B^2 \quad (5-1)$$

ここで、 U_B と H_B は応力～ひずみ曲線下の破断までの面積および破断直前のヒステリシスループの面積、 $h_B (= H_B/U_B)$ はヒステリシス比である。この式は、大きなエネルギーを散逸(消費)する材料ほど、破壊まで耐え得るエネルギーが大であり、 H_B の値がわかれば U_B 値がわかるということの意味している。

さて、図11²⁵⁾はHAFカーボン充てんおよび未充てんSBRにおける U_B と H_B の関係を示すプロットであり、どの組成物でも(5-1)式が成り立つことを示している。ただしここで注目すべきは、同じ値の U_B を得るのに、例えばHAFカーボン60phr充てん系では、純ゴムに比べて H_B 値が1.7倍も大きいということである。つまり、純ゴムのヒステリシスエネルギーがすべて散逸される粘性エネルギーとして破断に寄与するものとすれば、カーボン充てんゴムのヒステリシスエネルギーにはそれ以外の(破断には関与しない)、いわば“見かけのヒステリシスエネルギー”がおおよそ40%含まれていることになる。つまり、HAFカーボン60phr充てんSBRでは(5-1)式の代わりに次式が成立する。

$$U_B^C = (K/1.45)^3 (h_B^C)^2 \quad (5-2)$$

そこで、HAFカーボン60phr充てんSBRとSBR純ゴムのヒステリシス比の値(一般的な実測値)として、60phr充てんSBRでは $h_B^C = 0.7 \sim 0.8$ 、SBR純ゴムでは $h_B = 0.1 \sim 0.15$ を用い、それらを各々(5-2)、(5-1式)に導入すると、 $U_B^C/U_B \approx 10$ になる。つまりHAFカーボン60phr充てんSBRでは、そのヒステリシスループ(h_B^C)の60%を利用するだけでSBR純ゴムの10倍の破断エネルギーを得られることがわかる(残りの40%は見かけのヒステリシスループ)。これは、HAFカーボン50phr($\phi \approx 0.2$)充てんによ

り、SBR純ゴムの破断強度が約10倍増大する(図7)こととも一致している。したがってもし仮に、カーボン充てんゴムの描くヒステリシスループのすべてが散逸エネルギーであるなら、カーボン充てんゴムの破断エネルギーや破断強度は純ゴムの30倍くらいの大きさになるはずである。

5.2 カーボン充てんゴムにおけるヒステリシスエネルギー発現機構の新解釈

最初に、純ゴムのような粘弾性体の描くヒステリシスループを、バネとダッシュポットからなる並列モデルを用いて考えてみたい。この系をあるひずみまで伸長したとすれば、抵抗力としてのバネには変形量に応じた弾性エネルギーが蓄積されているが、ダッシュポットが生み出した粘性抵抗(粘性エネルギー)は蓄積されないで系外に熱として散逸(放出)されている。したがって、伸長した系を元に戻す(除荷)場合、系を支える力はバネに蓄積された弾性エネルギーだけなので、除荷曲線は加荷曲線より粘性エネルギー分だけ応力の低いヒステリシスループを描く。

このように、線形的な挙動範囲内では、粘弾性材料の生み出すヒステリシスループはすべて散逸の粘性エネルギーであり、破壊させるのに最も大きなエネルギーを必要とする(最も強い)材料とは、破壊する前にエネルギーの大部分を散逸するような物質である、という前述の表現になる。ところで少しお断りしておきたいのは、筆者は散逸エネルギーとして、粘性エネルギーと摩擦エネルギーを同意語として使用している。これは、粘性エネルギーと摩擦エネルギーは本来、異なった定義で与えられるが、高分子鎖における粘性は液体層が相互に流れるときの分子鎖の擦れ合い(摩擦)によって生じると捉えるからである。例えば分子鎖をその周囲を通して単位速度で引張るには、セグメント数を N 、セグメント摩擦係数を f_0 とすれば、 Nf_0 の力が必要となる^{26), 27)}。このため、高分子鎖の粘度には分子量や分子鎖の絡み合い効果などが強く反映されてくるのである。

さて、カーボン充てん(50～60phr)ゴムがある大変形(λ_P , 図4)まで伸張された状態(1回目の加荷)を想定する。この時の系の応力を支えている要素は概略、ストランドネットワーク(SNと略す)が90%、マトリックスゴム(MGと略す)が10%であり、SN内の配向分子鎖のもつ弾性エネルギーが応力の大きな部分を支えている。

そこから1回目の除荷が始まる(粘性エネルギーはすでに系外に散逸している)場合、もしSNの座屈が起こらなければ、蓄積されている伸び切り分子鎖のもつ大きい弾性エネルギーはそのまま系を支える力になるため、除荷曲線は粘性エネルギー分を差し引いただけの(応力低下の少ない)滑らかなものになるはずである。ところが、瞬間的に起こるSNの座屈はSN内の伸び切り配向した分子鎖の収縮よりはるかに速い。こうしていったん座屈が起こると、蓄積されていた弾性エネルギーの大部分は瞬時にその効果

図11 HAFカーボン充てんSBRにおける U_B と H_B の関係²⁵⁾

を失ってしまい、除荷曲線は急激な応力低下を示す。この現象はイメージ的には、伸ばしたチューインガムを元に戻す時の状況に似ているだろう。したがって1回目の除荷曲線の応力を担うのは、MGの弾性エネルギー(その粘性エネルギーは無視)とSNのもつ弾性エネルギーの一部(現実の系では座屈速度が有限のために、ある程度は収縮力として働く)の和と考えてよい。このように1回目のヒステリシスループには、本来の粘性エネルギー以外に、座屈による応力低下が“見かけのヒステリシスエネルギー”として含まれてくる。

続いて、2回目の加荷曲線になると、座屈したSNも少し収縮して高エントロピー状態に戻る時間が与えられるので、応力も粘性力も若干回復すると考えられる。したがって2回目の加荷曲線の応力は、これらの寄与と1回目の除荷曲線を支えた応力の和になる。

そこで図4に戻って、カーボン充てん系におけるヒステリシスエネルギーの内訳を考えてみたい。一般に、2回目以降の繰り返し変形で得られるヒステリシスループの面積 H_2 は1回目のそれ($H_1 + H_r$)の $1/2 \sim 1/3$ である。したがって、1回目と2回目のループ面積の差(H_1)は1回目の加荷-除荷サイクルでしか発現しない(2回目の加荷までに回復しない)ヒステリシスエネルギーであり、 H_1 は($H_1 + H_r$)の50~60%に当たる。当然、その大きな部分はSNの座屈が生み出した“見かけのヒステリシスエネルギー”であるが、1回目のループの中には、分子鎖の配向と伸び切りに伴う粘性エネルギーの寄与(図10における高温時の応力低下度からこの効果を15%程度と見積もる)が含まれているのでこの分を差し引くと、1回目の加荷-除荷によるヒステリシスエネルギーの内、その40%程度が破断に関係ない“見かけのヒステリシスエネルギー”ということになり、5.1の結果にも合致する。一方でストランドネットワーク形成によるノッティーテアの発現が必ずしも本質的な引裂き強度増大を意味せず(本文, 3.1参照), 他方, ネットワークの座屈に伴って発生する見かけのヒステリシスエネルギーが破断エネルギー増大に寄与しないということは、破壊現象とヒステリシスエネルギーに関する、“隠れた関係”を示す面白い例であろう。

5.3 Mullins効果の回復に関する解釈

上記の説明より、変形によって応力軟化の起こったカーボン充てんゴムの回復については次のように考えられる。軟化した応力が回復しない最大の原因は、いったん伸び切って配向してしまったネットワークが外力を取り去ってもなかなか元に戻らないことによる(伸張後のチューインガムやプラスチックと類似)と考えてよい。外力を取り去った後のSH相内の分子鎖配列は変形前とはかなり異なったコンフォーメーションにあり、SH相の形状も不可逆変形を残すと考えられる。むしろ、この状態から初期状態(カ

ーボンゲル形成時)へ戻る必然性はほとんどないと考えたほうがよいかもしれない。その他のヒステリシス要因はほとんど完全に回復するはずである。したがってこの傾向は、カーボン量が多い程、変形が大きくなる程増大する。一方、高温下や溶剤に膨潤させた状態では、配向鎖の分子間凝集力が低下するために再配列しやすくなり、軟化応力の回復も促進されるのであろう。

参 考 文 献

- 1) J S R Handbook, 新生舎印刷, p.173(1997)
- 2) Gent, A. N., et. al.: *Rubber Chem. Tech.*, **76**, 517(2003)
- 3) Argon, A. S., Hannoosh, J. G.: *Phil. Mag.*, **36**, 1217(1977)
- 4) Chikaraishi, T.: *Koubunshi Gakkai No.25*, Koubunshi Jiyuu Touronkai(1987)
- 5) Busse, W. F.: *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1194(1934)
- 6) Greensmith, H. W.: *J. Polymer Sci.*, **21**, 175(1956)
- 7) Andrews, E. H.: *J. Appl. Phys.*, **32**, 542(1961)
- 8) Glucklich, J., Landel, R. F.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 121(1976)
- 9) Andrews, E. H.: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 325(1963)
- 10) Voet, A., Morawski, J. C.: *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 765(1974)
- 11) Stacer, R. G., Yanyo, L. G., Kelly, F. N.: *Rubber Chem. Tech.*, **58**, 913(1985)
- 12) Medalia, A. I.: *Rubber Chem. Tech.*, **60**, 45(1987)
- 13) Kawabata, S., Yamashita, Y., et. al.: *Rubber Chem. Tech.*, **68**, 311(1995)
- 14) Hess, W. M., Ford, F. R.: *Rubber Chem. Tech.*, **36**, 1175(1963)
- 15) Kruse, J.: *Rubber Chem. Tech.*, **46**, 653(1973)
- 16) Ban, L. L., Hess, W. M., Papazian, L. A.: *Rubber Chem. Tech.*, **47**, 858(1974)
- 17) Dannenberg, E. M.: *Rubber Chem. Tech.*, **59**, 512(1986)
- 18) Furukawa, J.: “Tategaki no Koubunshi Riron”, *Rubber Digest*, p.117(1988)
- 19) Fukahori, Y., Seki, W.: *Polymer*, **33**, 1058(1992)
- 20) Kuhn, W., Grün, F.: *Kolloid-Z*, **101**, 248(1942)
- 21) Satou, Y.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **56**, 560(1983)
- 22) Zapp, R. L., Guth, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 430(1951)
- 23) Fujimoto, K., Nishi, T.: *Nippon Gomu Kyokaishi*, **53**, 230(1980)
- 24) Grosch, K. A., et. al.: *Rubber Chem. Tech.*, **41**, 1157(1968)
- 25) Harwood, J. A. C., Payne, A. R.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 889(1968)
- 26) Bueche, F.: *Physical Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York(1962), translated by Murakami, K. and Kobayashi, R.: *Asakura Shoten*, p.42(1970)
- 27) Matsuoka, S.: “Relaxation Phenomena in Polymers”, translated by Ichihara, S., *Koudansya Scientific*, p.1(1995)
- 28) Göritz, D.: *Die Angew. Makromol. Chemie*, 202/203, 309(1992)

日本語表記参考文献

- 1) J S R ハンドブック, Shinseisha Press, p.173(1997)
- 4) 力石利生: 高分子学会第25回高分子自由討論会(1987)
- 18) 古川淳二: 縦書きの高分子理論, ラバーダイジェスト社, p.117(1988)
- 21) 佐藤良泰: *日ゴム協誌*, **56**, 560(1983)
- 23) 藤本邦彦, 西 敏夫ら: *日ゴム協誌*, **53**, 230(1980)
- 26) Bueche, F.: *Physical Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York(1962), ビュッケ, “高分子の物性” 村上健吉, 小林隆一訳, 朝倉書店, p.42(1970)
- 27) 松岡皎郎: “高分子の緩和現象” 市原祥次訳, 講談社, p.1(1995)