

天然ゴムの伸長結晶化における新概念

登阪雅聡

京都大学 化学研究所
[611-0011] 宇治市五ヶ庄
准教授, 博士 (工学)
専門は高分子固体構造、高分子物性
E-mail: tosaka@scl.kyoto-u.ac.jp
http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html

1. はじめに

天然ゴムは最も古くから研究されてきた高分子材料の一つである。高分子の物性に関する重要な理論の幾つかは、天然ゴムのユニークな特性を説明するために発展してきた。例えばゴム弾性論は、天然ゴムの変形に対する機械的応答を説明する事が主題であった。また高分子の結晶化速度に関する研究も、天然ゴムを試料として始まった。さて、この様に天然ゴムは古くから研究されているにも関わらず、その伸長結晶化に関する理解は根本的な部分で未だに不十分である。ある種の実験事実については、説明の枠組さえ確立していない。こうした事情は配向した高分子全般の結晶化とも共通しており、半世紀以上にわたって議論されている未解決の課題である。天然ゴムの伸長結晶化に関する理論の構築は、フローリー¹⁾により始まった。彼は、ゴム弾性の起源でもある

「非晶の分子鎖を伸長した際のエン트로ピー変化」により融点が上昇し、伸長結晶化が起こるという概念を示した。その後、この概念は配向した高分子全般の結晶化にも導入され、想定するモデルに応じた様々な結晶化理論が提案されてきた。しかし筆者の知る限り、どの理論も基本的概念はフローリーと同じであり、「エン트로ピーの変化」が伸長や配向によってもたらされる唯一の要因として取り扱われてきた。

今回筆者らは、エン트로ピーの変化よりもむしろ、結晶核の表面自由エネルギーが伸長結晶化の駆動力を支配するのだという事を明らかにした。如何にしてこの新しい概念に到達したか、本稿ではその概要を紹介したい。

2. 結晶化速度の延伸倍率依存性

先ず筆者らは、結晶化速度と延伸倍率の関係に着目した。天然ゴムの伸長結晶化は非常に速く変形中にほとんど終了してしまうため、一定延伸倍率での結晶化速度についてはごく僅かな結果しか知られていなかった。そこで筆者らは、変形中の結晶化を減らし伸長停止後に結晶化する分子の量を極力増やすため、瞬間的な伸長を可能

とする装置を開発した²⁾。この装置と放射光の強力なX線を用いた高速時分割測定を組みあわせ、一定の延伸倍率を保っている間に伸長結晶化が進行する様子を知る事が出来た。架橋密度が異なる様々な天然ゴム試料について延伸倍率と結晶化速度の関係を比較したところ、試料間の差は非常に小さかった(図1)³⁾。架橋密度に応じてエン트로ピーの変化は大きく異なるため、従来の概念では試料間に大きな違いが予想され、図1の結果と食い違ってしまう。

また結晶の量が時間とともに増加するにも関わらず、微結晶サイズはほぼ一定に保たれる事も明らかとなった³⁾。この時、架橋点間分子量が小さい試料ほど、微結晶サイズも小さいという傾向が見られた。この結果は、結晶の核が生成すると直ちに架橋点によって制限された臨界の大きさまで生長し、その大きさで生長が止まる事を意味する。この場合、結晶化速度は核生成速度と比例する事になる。核生成速度であれば、比較的シンプルな理論で延伸倍率への依存性を見積もる事が出来る。こうして、理論と実験結果の明確な比較検討が可能となった。

3. 伸長結晶化を支配する要因

先ず、伸長によるエン트로ピー変化が核生成速度にどの

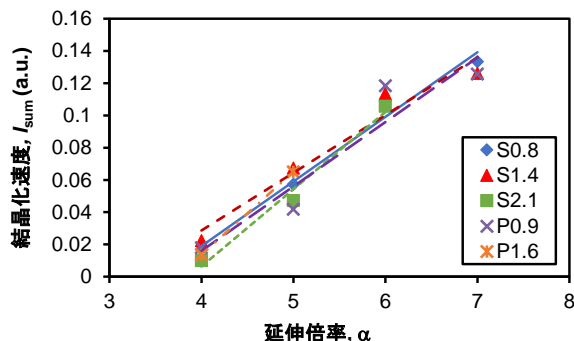
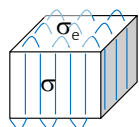


図1 天然ゴムの伸長結晶化速度と延伸倍率の関係。試料コードのSは硫黄架橋、Pは過酸化架橋、値は網目鎖密度×10⁴ (mol/cm³)を表す。

程度の効果をもたらすのか、理論的に検討した。古典的核生成理論によれば、ある大きさ以上の核(図2)のみが表面自由エネルギーの発生を乗り越えて生長できる(図3)。その臨界核が形成されるための自由エネルギー ΔG^* が、結晶化の活性化エネルギーに相当する。 ΔG^* は結晶化における単位体積あたりの自由エネルギー変化 ΔF と表面自由エネルギー(図2)を用い、 $\Delta G^* = 32 \sigma^2 \sigma_e / \Delta F^2$ として記述される。ここにゴム弾性論を適用すると、延伸倍率に応じて ΔF が変化し、結果として ΔG^* が低下する様子を計算できる。最終的に核生成速度は、アレニウス型の関数 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ に比例する値として求められる。(kはボルツマン定数、Tは温度である。) 活性化エネルギー ΔG^* が低下すれば、核生成が加速することになる。

さて、図2に示されたような折り畳み結晶を想定し、表面自由エネルギーなど、既知の熱力学的パラメータを用いて計算したところ、図1に示したような実験結果は全く再現できなかった³⁾。その理由は、たとえ伸長によるエントロピー変化を考慮しても、依然として活性化エネルギー ΔG^* が kT に比べて2桁以上大きいからだと明らかになった。アレニウス型関数の性質を考慮すれば、 ΔG^* が kT と同程度の大きさでなければ、図1の再現どころか結晶化自体が起こらない。実際に結晶化が起こるという事は、 ΔG^* がエントロピー以外の要因で小さくなっている事を意味する。即ち、 ΔG^* を支配するもう一つの因子である表面自由エネルギーが、想定したよりも小さな値を持っているのである。表面自由エネルギーが小さ



	記号	値
平衡融点	T_m^0	309 K
融解の潜熱	ΔH	$-5.99 \times 10^7 \text{ J m}^{-3}$
側面の表面自由エネルギー	σ	0.013 J m^{-2}
折り畳み面の表面自由エネルギー	σ_e	0.024 J m^{-2}

図2 折り畳み結晶核と熱力学的パラメータ

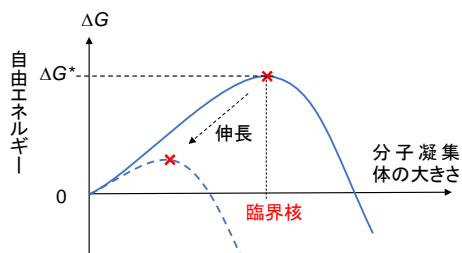


図3 分子凝集体(結晶核)のサイズに応じた自由エネルギーの変化

いということは、表面の構造が異なった結晶核、即ちバンドル核(図4)が形成される事を意味する。バンドル核では分子鎖の折畳みが無いので、その仕事分だけ端面の形成に必要な自由エネルギー σ_e が小さくなる。また、側面と周囲の非晶分子が平行に並ぶ事によって、側面を形成する際の自由エネルギー σ も低下すると考えられる。実際に、ポリエチレンとポリプロピレンにおいて、バンドル核の表面自由エネルギーは折畳み核の10分の1程度であると報告されている⁴⁾。その値から見積もると、バンドル核の ΔG^* は折畳み核に比べて2~3桁低いと予想される。図1の結果はこの予想とよく一致する。天然ゴムのバンドル核もポリエチレンなどと同じ程度に表面自由エネルギーが低いとすれば ΔG^* が kT と同じオーダーになり、伸長結晶化の起こる事が説明出来る。伸長によるエントロピー変化だけでは、 ΔG^* がせいぜい10分の1になる程度であり、その効果は相対的に小さい。この様に具体的な値の比較に基づけば、伸長結晶化の起こる主要因は、表面自由エネルギーの低いバンドル核が形成されることであると言える³⁾。これまで、天然ゴムの伸長結晶化を説明する枠組みが構築できなかったのは、この重大な要因を見落としていた事が一因である

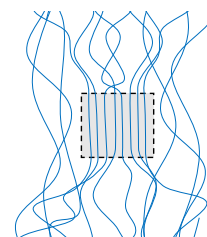


図4 バンドル核

う。

4. まとめ

本稿では、天然ゴムの伸長結晶化に関する新しい概念の導入について解説した。天然ゴムに限らず、配向した高分子の結晶化に関する研究では、理論的なモデルに直接対応する実験結果を得ることが難しい。その為にこれまで、上に述べたようなシンプルな比較検討が出来ていなかったであろう。本研究で得られた結論が、ゴムの伸長結晶化について、半世紀以上にわたる疑問を解き明かす鍵となり、またさらには、配向した高分子の結晶化を理解するためのブレークスルーとなれば幸いである。

文 献

- 1) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **15**, 397 (1947).
- 2) M. Tosaka, K. Senoo, K. Sato, M. Noda, N. Ohta, *Polymer* **53**, 864 (2012).
- 3) A. Gros, M. Tosaka, B. Huneau, E. Verron, S. Poompradub, K. Senoo, *Polymer*, **76**, 230 (2015).
- 4) S. Yamazaki, K. Watanabe, K. Okada, K. Yamada, K. Tagashira, A. Toda, M. Hikosaka, *Polymer*, **46**, 1675 (2005).

Digest for English Readers

New Concept in Strain-induced Crystallization of Natural Rubber

Masatoshi Tosaka

Doctor of Engineering

Institute for Chemical Research, Kyoto University

Associate Professor

tosaka@scl.kyoto-u.ac.jp

<http://os.kuicr.kyoto-u.ac.jp/index.html>

Abstract: **160 Words 以内**で記載してください。

Despite the long history of studies, a quantitative theory on strain-induced crystallization of natural rubber has not been fully established. All the theories so far have considered the entropy change due to extension as the only factor to enhance crystallization. We obtained experimental data about the dependence of crystallization rate on stretch ratio. The results were compared with theoretical calculations based on the previous concept regarding the entropy change as the only factor. However, the theoretical calculations were totally inconsistent with the experimental results. The origin of this discrepancy was found to be the calculated high activation energy of nucleation even after the entropy change due to extension was considered. This quantitative comparison indicated that the reduced surface free energy due to the formation of bundle-like nuclei is the additional factor to enhance crystallization. Furthermore, it was revealed that surface energies have a greater effect on the decrease of the activation energy than the entropy change by extension.

Keywords: **8 Words 以内**で記載してください。

Nucleation / Crystallization Rate / Rubber Elasticity /
Surface Free Energy / Crystallite Size / Stretch
Ratio

