

2018B1266

BL40XU

伸長により生じた天然ゴム結晶の融解に関する熱力学的検討 Thermodynamic Study on the Melting of Strain-induced Crystals of Natural Rubber

登阪 雅聡Masatoshi Tosaka京都大学
Kyoto University

架橋密度の低い天然ゴム (NR) を素早く高延伸すると、安定な伸長誘起結晶が形成され、張力から解放されても伸びが維持された「形状記憶状態」となる場合がある。X 線解析により、形状記憶 NR の結晶部分は、通常の NR とさほど変わらないことが示された。一方、形状記憶 NR の融解挙動からは、伸びた非晶鎖の収縮力が伸長誘起結晶の融点を低下させることが示唆された。この考えに基づいて、形状記憶 NR の融解の自由エネルギー変化を定式化した。この定式化に用いた因子の関係を実験結果と比較した。実験で得られた結晶化度と他の因子を用いて計算した結晶化度の間には相関関係が見られた。

キーワード： 高分子結晶、平衡融点、天然ゴム、高速時分割測定

背景と研究目的：

架橋した天然ゴム (NR) を伸ばすと伸長結晶化し、その張力を解放すると結晶が溶けて縮むことはよく知られている。従来、NR 結晶の平衡融点 (T_m^0) は 35℃ 付近だと報告されていた[1, 2]。しかし我々は最近この値を再検討し、実際には約 61℃ と、室温よりかなり上である事を明らかにした[3]。このように高い T_m^0 にも関わらず NR の伸長誘起結晶が室温で張力から解放すると融解するのは、実際の融解温度 (T_m) が T_m^0 よりもかなり低下している事を意味する。しかし NR の伸長結晶化に関する従来の理論は、以前に考えられていた低い T_m^0 の値 (約 35℃) に基づいており、今回分かった実際の T_m^0 の値では室温で結晶が融解する理由を説明することが出来ない。

ここで我々は、「形状記憶 NR」[2]に着目した。架橋密度の低い NR を素早く高延伸すると、張力から解放されても NR の伸長誘起結晶が安定に存在し、巨視的には伸びた形状が維持される (形状記憶する) 場合がある。形状記憶 NR では、高い T_m を持つ結晶が生成しているはずである。そこで、形状記憶 NR と通常の NR の対比によって伸長誘起結晶の T_m を支配する要因が解明できると着想し、形状記憶 NR の融解挙動に基づき、結晶と力学的に結合された伸長非晶鎖の収縮力により、伸長誘起結晶の融点が低下すると提案した[4]。この考えを定量的に吟味することが、本研究の目的である。

実験：

形状記憶 NR は、未架橋あるいは表 1 の処方で硫黄により軽く架橋処理した NR ラテックスを型枠内で乾燥させることにより作製した[5]。円周が 50 mm、幅が 1 mm のリング状試験片をシート状の NR 試料から打ち抜いた。特注の高速延伸装置[6]を SPRING-8 の BL40XU ビームラインに設置し、X 線波長 0.0832 nm (15 keV)、カメラ長約 150 mm で実験を行った。検出器として CMOS カメラ (ORCA-Flash 4.0 C11440-22CU、浜松ホトニクス) と、イメージインテンシファイヤ (V7739P MOD、浜松ホトニクス) の組み合わせを用いた。NR 試料を所定の温度 (T_c) で元の長さの 8 倍まで素早く延伸し、そのまま伸長結晶化が進む過程の WAXD パターンを 40 ミリ秒毎に 11 秒間記録した。延伸したまま 5 分放置した後、1 mm/s で収縮する過程についても 1 秒ごとに WAXD パターンを記録した。その一例を図 1 に示す。こうした WAXD パターンの赤道反射強度を一次元化しピーク分離することにより、赤道の 200 反射強度を求めた。別途、結晶化度が異なる幾つかの試料について WAXD パターンを記録し、全周の円環平均により得た一次元強度分布を結晶ピークと非晶ピークに分離し、結晶化度を求め、200 反射強度と結晶化度を関係づける係数を求めておいた。

この係数を、前に述べた 200 反射強度にかけることにより、結晶化度 CI を算出した。また、200、120 および 002 反射の広がりから、Scherrer の式

$$L_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$$

を用いて微結晶サイズを算出した。なお、 L_{hkl} は hkl 面に垂直な方向の微結晶サイズ、 K は Scherrer 定数 ($= 0.89$)、 λ は X 線の波長、 β は反射の半値全幅、 θ は Bragg 回折角である。別途、示差走査熱量計 (DSC-60, Shimadzu Co.) により形状記憶 NR の融点を測定した。

表 1. 試料の処方*

試料コード	硫黄 (wt%)	酸化亜鉛 (%)	ZDDC** (%)	網目鎖密度, ν (m^{-3})
SMNR-a	0.4	0.15	0.30	1.4×10^{25}
SMNR-b	0.1	0.15	0.075	0.17×10^{25}
SMNR-c	none	none	none	0.28×10^{25}

*ラテックスの状態では混合し、50℃で 5 時間加熱

**ZDDC: ジエチルジチオカルバミド酸亜鉛

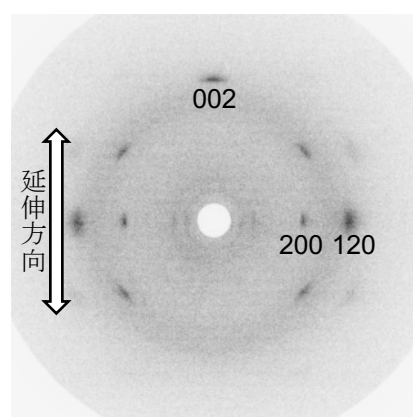


図 1. 一軸伸長した NR からの WAXD パターン

結果および考察：

まず、分子鎖軸方向の微結晶サイズ (L_{002}) に着目した。今回得られた結果の一例を図 2 に示す。一般に、ラメラ状高分子結晶の融点は厚さに応じて上昇し、 L_{002} はその厚さに相当する。今回求めた形状記憶 NR の L_{002} は通常の NR より若干大きい程度で、両者の融解挙動の違いを説明するには至らなかった。

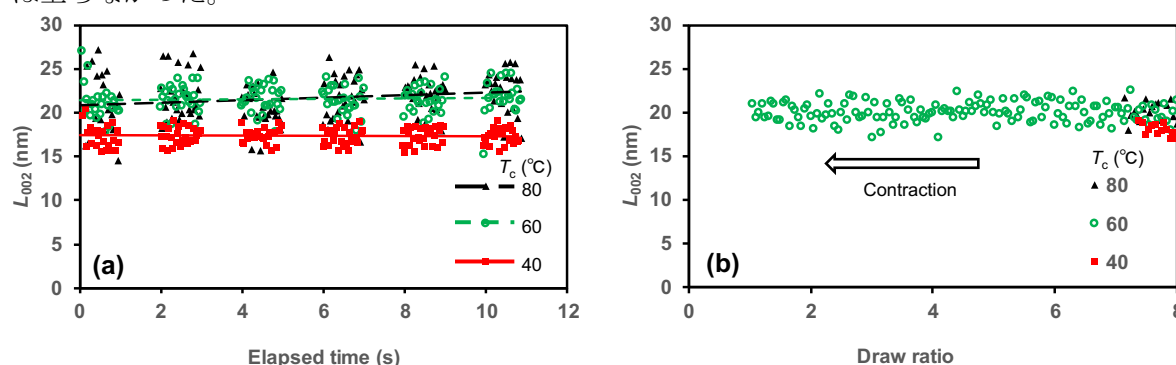


図 2. 形状記憶 NR 生成時における分子鎖方向の微結晶サイズ (L_{002})。試料は SMNR-a。
(a)高速延伸後の結晶化過程における経時変化。(b)収縮過程における延伸倍率依存性。

ここで形状記憶 NR の巨視的な融解挙動に着目した。形状記憶 NR は、一部が融解すると連鎖的に融解部分が広がり、延伸方向に直交した非晶の帯を形成する (図 3)。この連鎖的な融解は、非晶鎖の収縮力により周囲の結晶の T_m が引き下げられることを、強く示唆している。すなわち、形状記憶 NR と通常の NR の T_m の違いは、架橋密度の違いに由来すると考えられる。ゴムの引張弾

性率（収縮力）は、架橋密度が高くなるほど大きくなる[7]。通常の NR では、伸びた非晶鎖の収縮力が強いので、 T_m が室温以下に引き下げられると説明出来る。この考えに基づき、伸長誘起結晶の融点に関する熱力学的定式化を試みた。

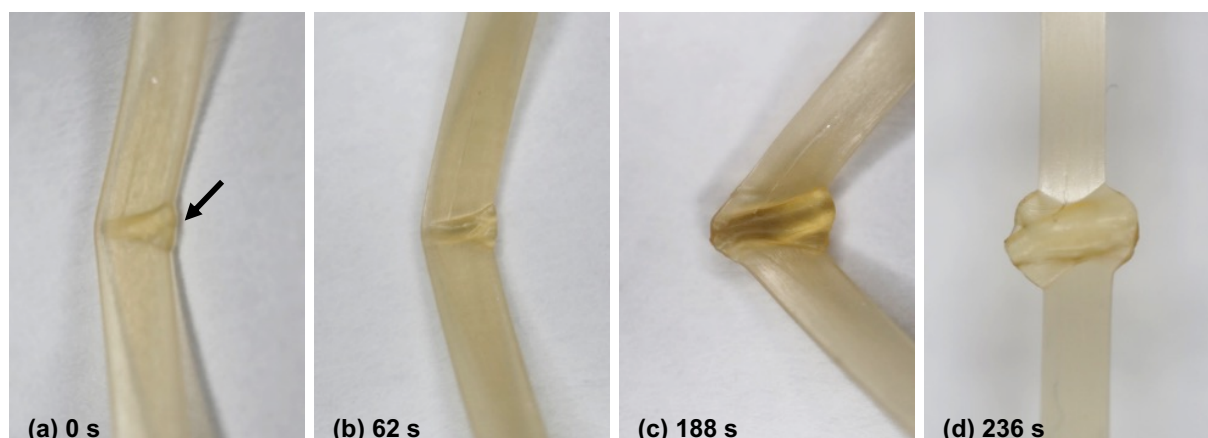


図 3. 形状記憶 NR の部分熔融挙動。同一試料の経時変化であり、図中に経過時間を示す。(a) 矢印で示した部分を棒で押し融解を開始した直後。(b)融解を開始した部分が収縮し、屈曲が始まる。(c)部分溶融の中間状態。右の方は融解が進んで大きく収縮しているが、左の方は溶け始めて収縮していないので、 90° 近く屈曲している。(d) 部分溶融した形状記憶 NR の最終的な平衡状態。延伸方向に直交した帯状の領域全体が溶けて収縮したので、試料は再び真っ直ぐな形状となる。

形状記憶状態を念頭に置けば、伸長誘起結晶を含む試料は図 4 の様に、伸びきり鎖結晶（図中央の直方体）とその両端にある緩和した非晶鎖（結晶の上下にある、オレンジの曲線）、および、それらによって長さが保持された伸長非晶鎖（結晶の左右にある、オレンジの曲線）から成ると考えられる。結晶部については、融解の自由エネルギー変化を

$$\Delta G_c = \Delta H - T\Delta S_c$$

と書くことが出来る。ここで ΔH と ΔS_c は各々エンタルピーとエントロピーの変化である。結晶が溶けると試料が収縮し、伸長非晶鎖も縮む。その自由エネルギー変化は

$$\Delta G_a = -T\Delta S_a$$

と書くことが出来る。 ΔS_a はその際のエントロピーの変化である。これら結晶および伸長非晶の体積分率を各々 ϕ_c および ϕ_a とすれば、トータルの自由エネルギー変化は

$$\Delta G = \phi_c \Delta G_c + \phi_a \Delta G_a = \phi_c (\Delta H - T\Delta S_c) + \phi_a (-T\Delta S_a)$$

となる。温度上昇や ϕ_c の低下で $\Delta G < 0$ となる時、結晶が融解することになる。ここで、一部が結晶化している分子鎖に着目し、その両端にある緩和した非晶鎖の体積分率を ψ_c とする。温度がちょうど T_m の時に $\Delta G = 0$ であり、 $\phi_a = 1 - \phi_c / \psi_c$ という関係を使えば、上式から

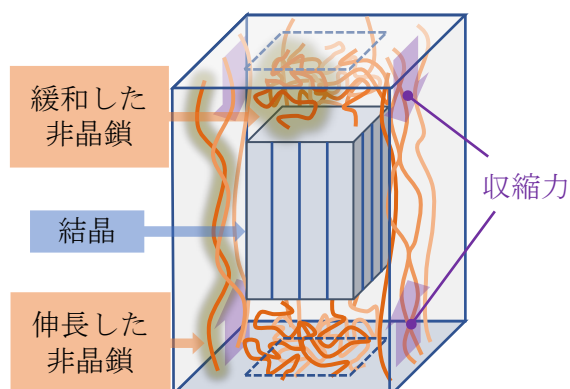


図 4. 形状記憶状態のモデル。伸長誘起結晶は、緩和した非晶鎖と直列につながっている。それらは周囲の伸びた非晶鎖によって圧縮される。

$$\phi_c = \frac{\psi_c T_m \Delta S_a}{\psi_c \Delta H - T_m (\psi_c \Delta S_c - \Delta S_a)}$$

が導かれる。 T_m は実験から求められ、 ΔH は文献[8]から 65.3 J/g という値を採用する。 ΔS_c と ΔS_a はゴム弾性理論[7]から求められる。残ったパラメータ ψ_c は、形状記憶 NR を形成させる時の長さ、実際に得られた形状記憶 NR の長さを比較して見積もった。この式から算出される結晶の体積分率 ϕ_c と、X 線回折から求めた結晶化度 CI を、比較した結果が図 5 である。本研究で仮定したモデル (図 4) は極めて単純化されており、幾つかのパラメータの導出にもかなり粗い仮定を用いたが、示されたデータの範囲内では CI と ϕ_c の間に比較的良好な相関が見られる。この結果から、本研究で示された基本的な考えについて、ある程度の妥当性を見出すことが出来る。なお、ここで示された定式化は、形状記憶 NR を前提としている。通常の NR では、結晶が存在するのは試料に張力が与えられた状態なので、その張力も考慮する必要がある。

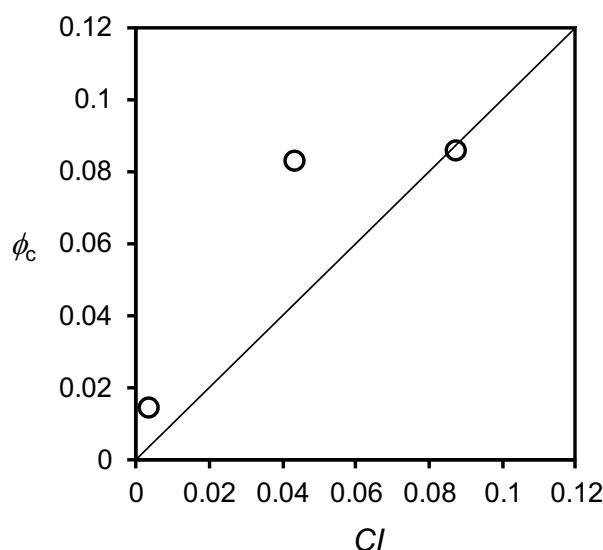


図 5. CI と ϕ_c の比較。

今後の課題：

図 5 に示されたように、現時点では評価に用いることが出来たデータは少なく、上記の定式化を十分に検証できたという事は出来ない。十分にデータを得ることが出来なかった理由としては、形状記憶状態に至った試料が予想外に少なかったことが挙げられる。試料温度は送風によって制御するが、そのために発生した試料の振動が、形状記憶状態の形成を困難にしたのかもしれない。こうした問題を解決するためには、高速延伸装置を改良する必要があるだろう。

また、今回の熱力学定式は形状記憶 NR を前提としている。より広範に起こる伸長結晶化について本研究で示した考えを適用するためには、張力が印加された試料についての定式化を行う必要がある。

以上が、今後の課題である。

謝辞：

本研究は JSPS 科研費の助成を受けたものです (課題番号 16K05913)。

参考文献：

- [1] E. N. Dalal, K. D. Taylor, P. J. Philips, *Polymer*, **24**, 1623 (1983).
- [2] S. Kawahara *et al.*, *Polym. J.*, **36**, 361 (2004).
- [3] M. Tosaka, D. Kumagawa, *Polymer J.*, **52**, 255 (2020).
- [4] M. Tosaka, E. Shigeki, *Polymer*, **157**, 151 (2018).
- [5] B. Heuwers *et al.*, *Macromol. Rapid Commun.*, **33**, 1517 (2012).
- [6] M. Tosaka *et al.*, *Polymer*, **53**, 864 (2012).
- [7] L. G. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Third Edition. Oxford, Clarendon Press, (1975).
- [8] H. Kim, L. Mandelkern, *J. Polym. Sci. A-2.*, **10**, 1125 (1972).