

2017B1178, 2018A1264

BL40XU

天然ゴムにおける伸張結晶化速度の温度依存性 Temperature Dependence of Rate of Strain-induced Crystallization in Natural Rubber

登阪 雅聡Masatoshi Tosaka京都大学
Kyoto University

架橋した天然ゴムの伸張結晶化では、平衡融点が延伸倍率と共に上昇する。そこで、平衡融点と結晶化温度の差（過冷却度）が一定となる様に温度と延伸倍率を設定し、広角 X 線回折による時分割測定で結晶化キネティクスの検討を行った。結晶化過程は、時定数が異なる二つのプロセスにより近似することができた。そのうち、長い方の時定数から見積もった活性化エネルギーは、過冷却度の増大と共に低下した。よって、このプロセスは核生成によって律速されていると示唆された。

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：

本課題の実験を行った当時、天然ゴム（NR）の平衡融点は 35～36℃であるとされており[1,2]、その前提において実験・解析を行った。しかしながらその後、本件申請者自身がこの平衡融点の値を再検討し、正しい値は約 61℃であると明らかにした[3]。結果として本課題の研究で仮定していた、伸長時の平衡融点（図 1 上部の直線）と過冷却度の両方が、科学的根拠を失ってしまった。以下の議論は、実験実施時の知見（NR の平衡融点は 35℃）に基づいたものである事に留意していただきたい。

配向や伸張が加えられた高分子の結晶化は、未だに理論的な記述が出来ていない。そうした状況において、申請者は NR の伸張結晶化では、表面エネルギーがほぼゼロのバンドル状結晶核が形成されることを明らかにした[4]。結晶化を律速する核生成のエネルギー障壁は、表面エネルギーが起源である。よってその値がゼロに近ければ、結晶化は拡散律速になると予想される。この考えに基づけば、ゴムを伸張すると瞬時に結晶化するという異常な挙動について、論理的な理由付けが可能となる。

そこで本研究では、結晶化温度と延伸倍率を所定の値に制御した条件で、NR の結晶化速度を比較することにより、伸張結晶化が実際に拡散律速となっているのかを、実験的に検証することとした。

実験：

これまでの研究により、NR 結晶の平衡融点は延伸倍率に応じて上昇することが示された[5]。結晶化温度を上げててもそれに応じて延伸倍率を大きくすれば、一定の過冷却度が保てることになる。図 1 に延伸倍率と平衡融点（上部の直線）、および、一定の過冷却度 ΔT となる延伸倍率と試料温度の組み合わせ（下部にあるいくつかの平行な直線で、各々の線が一つの過冷却度に対応）を示す。この組み合わせにより、一定の過冷却度でありながら温度が異なる条件での伸長結晶化キネティクスを測定した。NR は硫黄架橋により厚さ 1 mm のシートとし、そこからリング状の試料を打ち抜いて実験に用いた。SPRING-8 の BL40XU ビームライン上に、温度調節機構を備えた特注の高速伸張装置を設置した。この装置によりリング状 NR 試料を所定の長さまで数十ミリ秒以内に伸長し、そのまま定長で所定時間（約 5 秒あるいは約 11 秒）、伸張結晶化させた。延伸倍率と設定温度を変えた場合の伸長結晶化過程について、二次元広角 X 線回折（WAXD）パターンを 40 ms 間隔で時分割記録した。なお、強力なビームの照射による試料ダメージを低減するため、1 秒間隔でビームシャッターを開閉した。時分割測定により得られた WAXD パターンから、赤道上の強度

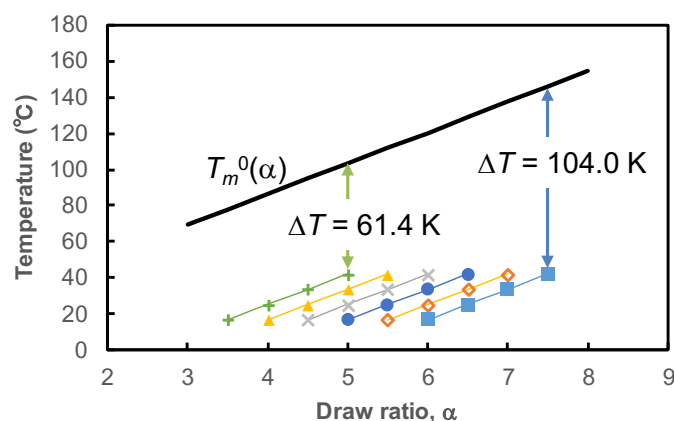


図 1. 延伸倍率と融点（上部）、および一定の過冷却度となる延伸倍率と結晶化温度の組み合わせ（下部）

分布を抽出した。この強度分布をピーク分離し、結晶化指数 CI を結晶ピークの面積比として算出した。

結果および考察：

本研究では最初、試料を伸長して定長で結晶化させる時間を 5 秒に設定して実験を行った。しかしこの場合は、後ろで説明する結晶化プロセスの時定数が二つとも大きくばらつき、有意な結果を示すことが出来なかった。よって本報告では、定長結晶化時間を 11 秒に設定した場合の結果のみについて述べる。

一例として設定温度を 25°C とし、定長保持する延伸倍率 DR を変えた場合の結晶化挙動を図 2a に示す。この図から、延伸倍率とともに結晶化の促進されることが分かる。一方、図 2b には一定の過冷却度 ($\Delta T = 104K$) となるよう延伸倍率と設定温度の組み合わせを変えた場合の結晶化挙動を示す。この場合は、延伸倍率が 7 倍の時に到達結晶化度が極大となるような挙動が観察された。

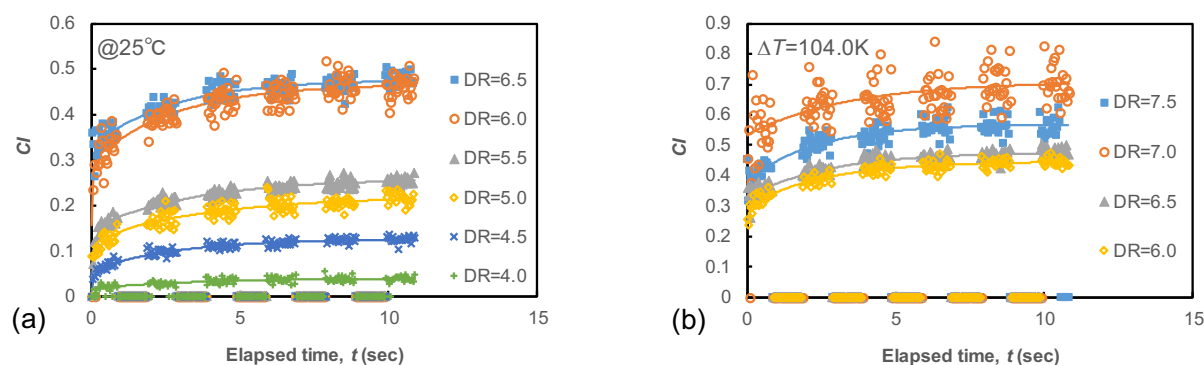
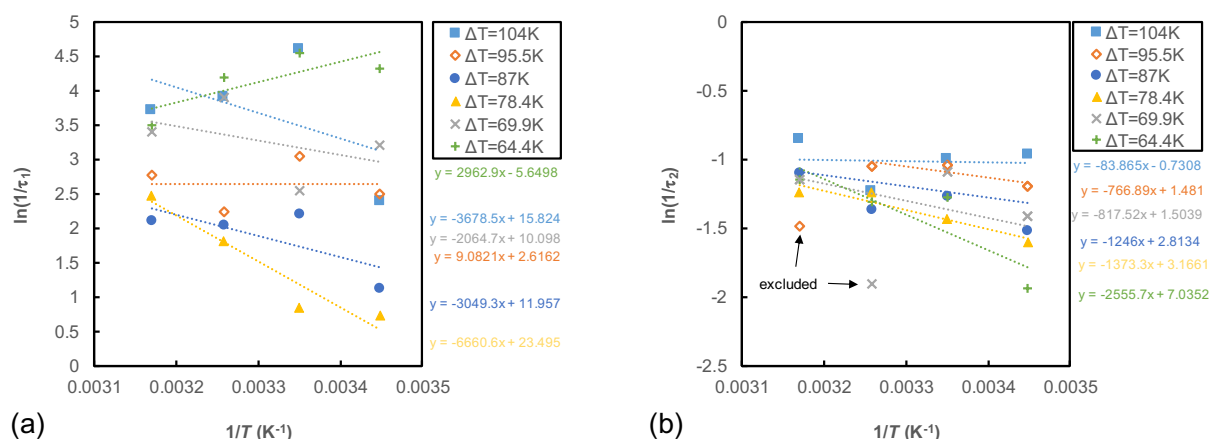


図 2. 一定の温度(a)、および一定の過冷却度(b)における伸長結晶化の進行

こうした結晶化キネティクスを定量的に解析するため、図 3 に示した CI の経時変化を次の式でフィッティングした。

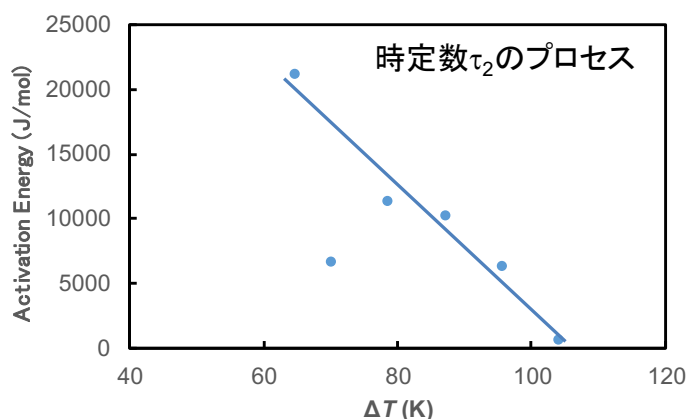
$$CI = I_0 + I_1[1 - \exp(-t/\tau_1)] + I_2[1 - \exp(-t/\tau_2)]$$

ここで I_1 および I_2 は結晶化指数の増加分であり、観察時間内に結晶化する分子の量に比例すると見なせる。 τ_1 および τ_2 は、添え字で対応させた結晶化プロセスの時定数であり、 $\tau_1 < \tau_2$ とした。 t は経過時間であり、伸長終了時を $t = 0$ s とした。続いて、得られた時定数を用いたアレニウスプロットを行った。その結果を図 3 に示す。 τ_1 の値を用いた場合（図 3a）、プロットの傾きは不規則

図 3. τ_1 (a)、および τ_2 (b)を用いたアレニウスプロット

にばらつき、時には正の傾きとなる不合理な結果となった。その理由は、 τ_1 (10~500 ms) に対しサンプリング周期 (40 ms) が十分に短くなかったためであると考えている。 I_1 が大きい短時間定数 τ_1 を含む項は CI のフィッティングに必要なのだが、短い時間範囲内でのデータ点数が少なかった事が τ_1 の値のバラツキにつながったのであろう。一方、 τ_2 は 2~7 s 程度でありサンプリング周期よりも十分に長かったため、その値を用いたアレニウスプロットの傾きは負となり、合理的な結果が得られた (図 3b)。

τ_2 を用いたアレニウスプロットの傾きから見かけの活性化エネルギーを算出し、その値を過冷却度に対してプロットしたのが図 4 である。この図から、過冷却度が大きくなるほど、見かけの活性化エネルギーが低下していることが分かる。結晶化の速度定数は、分子の拡散に依存する因子と核生成の活性化エネルギーに依存する因子の積であらわれ、過冷却度に依存するのは後者のみである。従って本研究の結果から、時定数 τ_2 のプロセスは核生成によって律速されていることが示唆された。

図 4. 時定数 τ_2 のプロセスにおける、過冷却度と見かけの活性化エネルギー

今後の課題：

冒頭に述べたように、NR の平衡融点の値は、実験実施後に修正されることとなった。図 1 に示した、実験当時に考えた平衡融点の直線を高温側にシフトさせることで、現在の知見に基づいた正しい値に修正できるのであれば、本報告に示した議論がそのまま成立する。しかしながら、現状ではそのような裏付けがない。延伸倍率と平衡融点の関係を実験的あるいは理論的に、改めて確立することが必要である。

今回の、時定数 τ_2 のプロセスは核生成律速であるという結果は、当初の予想に反するように思われる。しかし、より短い時定数 τ_1 を持つプロセスについては、拡散律速となっていることが考えられる。その測定には、より高速な状態変化とそれに伴う構造変化を高速に検出する手段が必要となる。また、高速伸長により試料温度はある程度上昇する。実際の試料温度を検出し、温度上昇の影響を考慮した議論も必要となる。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ある（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, *Polym. J.*, **52**, 255 (2020).
- [4] A. Gros *et al.*, *Polymer*, **76**, 230 (2015).
- [5] M. Tosaka *et al.*, *J. Fiber Sci. Technol.*, **74**, 133 (2018).

(Received: June 15, 2021; Accepted: December 16, 2021; Published: February 28, 2022)