

実施課題番号 2007A1933
実施課題名 SPring-8で硫黄架橋天然ゴムの強さの秘密を探る
-21世紀のゴム産業と技術のために-
実験責任者 京都工芸繊維大学 池田裕子
使用ビームライン BL40XU

実験結果

緒言 天然ゴム(NR)は現在でも全ゴム消費量の40%を越える物質であり、飛行機用大型タイヤや免震ゴム、保健衛生用筒型チューブなど、様々な分野における材料として使用されている。これらは化学合成で得られるゴムでは代替不能な用途であり、NRは我々の社会になくなくてはならない物質となっている。そこで、「NRは、なぜ、力学物性に優れるのか? どのような網目構造をしたゴム架橋体が、高性能ゴム材料として有効なのか?」これらを明らかにして21世紀のゴム工業に役立てることを目的として研究を行った。申請者は、ゴムのエントロピー弾性に伴う構造変化に関する研究を特にNR架橋体の伸長結晶化の点から展開してきた。そして、ゴム工業で最も使用されている硫黄架橋とパーオキシド架橋で大きく異なった伸長結晶化挙動を示すこと、すなわち、パーオキシド架橋NRの伸長結晶化は網目鎖密度が大きいほど小さな歪で起こる[1]のに対して、硫黄架橋NRでは網目鎖密度によらず一定の歪で結晶化するという現象を見出した[2,3]。パーオキシド架橋NRは変形により一定のエントロピー状態に至ると結晶化し、Floryが予測した理論と一致した[1]。一方、硫黄架橋NRの「なぜ、網目鎖密度によらず同じ歪で結晶化が起こるのか」と言う特異な現象については、一つの仮説を持つに至ったが、解明するには更なる実験が必要となっていた。

実験 NR、および主鎖構造がNRとほぼ同じであるイソプレンゴム(IR)に加硫試薬を様々に変量して網目不均一構造が異なる架橋体を作製した。BL40XUラインに小型引張試験機を設置して変形速度100mm/minで引張試験同時時分割広角X線回折(WAXD)測定を行い、歪0.5ずつ超高速時分割WAXD測定を行って伸長結晶化挙動を追跡した。X線の波長は0.832Å、照射時間は50msである。検出器は高精度CCDカメラおよび高速CCDカメラを用いた。

結果と考察 NRの高性能要因を明らかにするために、先ず、NR中に存在する非ゴム成分の影響を除いて探究できる硫黄架橋IRの引張試験同時時分割WAXD測定結果を解析した。硫黄と加硫促進剤の比を一定にしてそれらの量を変量させて網目鎖密度を変化させた試料でも伸長結晶化開始歪はほぼ同じであることをWAXD画像から明らかにした。これは硫黄架橋が形成する不均一網目構造で、伸長結晶化に関する架橋点間距離が網目鎖密度に依存しないことに起因すると考察した。また、例えばFig.1に示すWAXDイメージから、活性化酸化亜鉛(AZ)が硫黄架橋の不均一構造に影響を与えていることが判った。しかし、AZのみだけではなく、他の加硫試薬も網目不均一構造形成に影響していることが示唆され、現在、WAXD画像を定量的に検討中である。NRについても類似の結果が得られ、非ゴム成分の影響の観点からIR系とNR系との違いを探究している。今後さらに各試料の伸長結晶化挙動を解析し、力学物性と相関させて総括する。ゴムの伸長過程における構造変化をリアルタイムで追跡できるSPring-8シンクロトロン放射光施設は、重要なバイオマスの一つである天然ゴム材料の特性化に非常に有益であり、今後の研究展開に必要不可欠である。

引用文献

- [1] Y. Ikeda, Y. Yasuda, S. Makino, S. Yamamoto, M. Tosaka, K. Senoo, S. Kohjiya, *Polymer*, **48**, 1171-1175 (2007).
- [2] M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **37**, 3299-3309 (2004).
- [3] M. Tosaka, S. Kohjiya, S. Murakami, S. Poompradub, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics, B. Hsio, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 711-723 (2004).

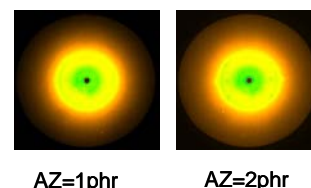


Fig.1 WAXD patterns of the samples whose content of active ZnO was changed.