

熱劣化が硫黄架橋ゴムの架橋構造の不均一性に与える影響の解明

The Influence of Thermal Aging on Inhomogeneity
of the Cross-linking Structure of Sulfur Vulcanized Rubber澤田 諭^{1) 2)} 近藤 寛朗¹⁾ 中西 洋平²⁾ 柴田 基樹²⁾

Satoshi SAWADA Hiroaki KONDO Yohei NAKANISHI Motoki SHIBATA

元川 竜平³⁾ 熊田 高之³⁾ 宮崎 司²⁾ 竹中 幹人²⁾

Ryuhei MOTOKAWA Takayuki KUMADA Tsukasa MIYAZAKI Mikihiro TAKENAKA

¹⁾ 化学物質評価研究機構 ²⁾ 京都大学 ³⁾ 原子力機構

(概要)

ゴムの架橋構造は一般に不均一であり、この不均一性の制御によりゴム製品の高性能化、長寿命化が期待される。架橋構造の評価について、良溶媒で膨潤させたゴムに対して散乱法を適用することで階層的架橋構造のそれぞれの階層に関する情報を定量的に評価可能である。今回、熱劣化が硫黄架橋ゴムの架橋構造の不均一性に与える影響を解明するための前段階として、小角中性子散乱 (SANS) 法を用いて硫黄架橋を段階的に切断した場合のゴム中の架橋構造を定量的に評価し、不均一構造・網目構造の変化が物性に与える影響を確かめた。ポリスルフィド架橋が豊富なゴムについて、段階的な硫黄架橋の切断によって、架橋密度の高いドメインのサイズは段階的に減少し、網目サイズは段階的に増大した。引張試験の結果、破断応力・伸びが増大しており、ポリスルフィド架橋の切断による架橋密度の減少とゴムの架橋構造の不均一性の解消が引張特性向上の要因であることが示唆された。

キーワード：ゴム、小角中性子散乱 (SANS)、架橋構造

1. 目的

ゴムの架橋構造は一般に不均一であり、この不均一性の制御によりゴム製品の高性能化、長寿命化が期待される。硫黄架橋系のゴムでは添加する硫黄及び加硫促進剤の量比によって生成するモノスルフィド結合、ジスルフィド結合、ポリスルフィド結合といった硫黄架橋の割合が異なり、それぞれの硫黄架橋の熱的・化学的安定性が異なるため、ゴム材料の物性や耐劣化性に影響を及ぼす。ゴムの硫黄架橋は劣化時に結合エネルギーの小さいポリスルフィド結合が開裂してジスルフィド結合、モノスルフィド結合と変化すると考えられているが、ポリマー主鎖の劣化も進行し、これらは配合剤の影響を受けるため、硫黄架橋ゴムの劣化機構は大変複雑である。架橋構造の評価について、従来は試験片の膨潤前後の質量変化等による試験片中の平均的な架橋密度に関する情報を得るのが主であったが、良溶媒で膨潤させたゴムに対して散乱法を適用することで階層的架橋構造のそれぞれの階層に関する情報を定量的に評価可能である^[1]。今回、熱劣化が硫黄架橋ゴムの架橋構造の不均一性に与える影響を解明するための前段階として、小角中性子散乱 (SANS) 法を用いて硫黄架橋を段階的に切断した場合のゴム中の架橋構造を定量的に評価し、不均一構造・網目構造の変化が物性に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 方法

スチレンブタジエンゴム (SBR) をベースポリマーとして、添加する加硫促進剤の種類及び硫黄の量を調整して硫黄架橋構造を制御した2種のゴム (SBR1, SBR2) を作製し、試薬処理によって硫黄架橋を段階的に切断した。SANS 実験は実験用原子炉 JRR-3 SANS-J ビームライン³⁾にて実施した。重水素化トルエンによって膨潤させたゴム試料に対して、カメラ長 2 m および 10 m で SANS 測定を実施した。SANS 測定に用いた中性子の波長は 0.65 nm であり、検出器として2次元³He 検出器および光電子増倍管を用いた。引張試験は JIS K6251 に基づいて実施した。

3. 結果及び考察

160 °Cで加硫した各ゴム試料のジスルフィド架橋 (-S-S-)、ポリスルフィド架橋 (-S_x-) を段階的に切断し、修正 Flory-Rehner 式^[2]を用いて算出した架橋密度から各スルフィド架橋の架橋密度を算出した。両試料の総架橋密度はほぼ同様に、SBR1 はモノスルフィド架橋が豊富、SBR2 はポリスルフィド架橋が豊富であった。

試料 SBR2 の SANS プロファイルを図 1 に示す。段階的なスルフィド架橋の切断によって散乱プロファイルが変化した。試料の不均一構造・網目構造に関する情報を得るため、散乱プロファイルを Debye-Bueche 関数及び Ornstein-Zernike 関数を含む式(1)でフィッティングした。

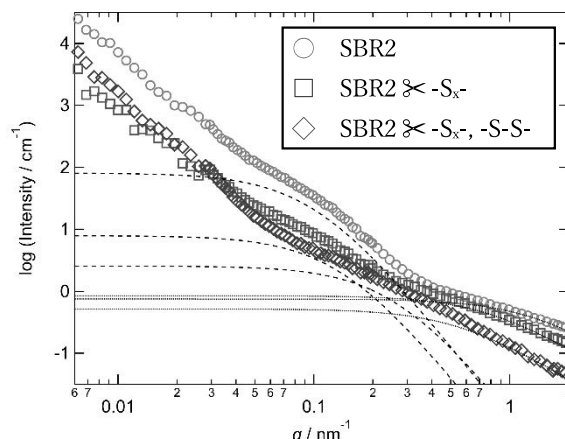


図 1 段階的にスルフィド架橋を切断した試料 SBR2 の SANS プロファイル

$$I(q) = Iq^{-p} + \frac{I_{DB}}{(1 + q^2l^2)^2} + \frac{I_{OZ}}{1 + q^2\xi^2} \quad \dots \text{式(1)}$$

ここで、 q は $q = (4\pi/\lambda)\sin\theta$ で表される散乱ベクトル (2θ は Bragg 角)、 p はべき乗項の指数、 l は Debye-Bueche 関数における相関長、 ξ は Ornstein-Zernike 関数における相関長、 I 、 I_{DB} 、 I_{OZ} はそれぞれの項の強度を示す。この系では、 l は架橋密度の高い領域のサイズを、 ξ は高分子鎖の網目サイズを反映する。各試料の SANS プロファイルのフィッティングによって得られた Debye-Bueche 関数の項を破線で、Ornstein-Zernike 関数の項を点線で図 2 に併せて示した。 q が $0.05 \leq q \leq 0.3 \text{ nm}^{-1}$ 付近の散乱の肩の位置はスルフィド架橋の切断によって段階的に高波数側にシフトし、相関長 l は小さくなったことから、架橋密度の高い領域のサイズは小さくなったことが示された。一方、Ornstein-Zernike 関数で記述される $0.3 \text{ nm}^{-1} \leq q$ 付近の散乱の肩の位置は低波数側にシフトし、相関長 ξ は大きくなったことから、網目サイズは大きくなったことが示された。段階的なスルフィド架橋の切断時のゴムの架橋構造の変化の傾向は、架橋密度の変化の傾向と一致した。

ゴム中の架橋の不均一構造および段階的なスルフィド架橋の切断の物理的特性への影響を確認するため、引張試験を実施した。表 1 に各 SBR 試料の引張試験から得られた特性値を示す。SBR1 について、架橋切断処理前後で引張特性にほぼ変化が無かった。一方、SBR2 については、ポリスルフィド架橋の切断によって破断応力・伸びが増大した。ポリスルフィド架橋の切断による架橋密度の減少とゴムの架橋構造の不均一性の解消が引張特性向上の要因と推察した。応力が集中して破断の原因となる架橋密度の高い領域が、ポリスルフィド架橋の切断によって減少したことで、よく伸び、破断応力の増大にもつながったと考えられる。

表 1. Characteristic parameters obtained by tensile tests.

Sample	Tensile strength break / MPa	at Elongation break / %	at Tensile modulus / MPa
SBR1 with no bond cleavage	2.68 ± 0.30	393 ± 50	1.62 ± 0.10
SBR1 with polysulfide bond cleavage	2.57 ± 0.30	380 ± 26	1.60 ± 0.04
SBR2 with no bond cleavage	3.17 ± 0.85	433 ± 76	2.00 ± 0.07
SBR2 with polysulfide bond cleavage	3.61 ± 0.19	560 ± 26	1.58 ± 0.04

4. 引用(参照)文献等

- [1] Ikeda *et al.*, *Macromolecules*, **2009**, 42, 2741.
- [2] Kraus, G., *Rubber Chem. Technol.*, **1957**, 30, 928.