

網目鎖密度に傾斜をつけたスチレン-ブタジエン 共重合ゴム架橋体の作製とその力学特性

池田 裕子* 葛西 裕**†
村上昌三** 鞠谷信三**

*京都工芸繊維大学工学部

**京都大学化学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 62, No. 11 (1998), pp. 1013-1017
Special Issue on Recent Advances in Functionally Graded Materials

Preparation and Mechanical Properties of Graded Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates

Yuko Ikeda*, Yutaka Kasai**†,
Syozo Murakami** and Shinzo Kohjiya**

*Faculty of Engineering and Design, Kyoto Institute of Technology, Kyoto 606-8585

**Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011

Styrene-butadiene rubber vulcanizates with the graded crosslinking densities (FGR-Vs) were prepared by mixing and heat-pressing. The compounding sheets containing different amounts of sulfur and accelerator were layered and cured at 150°C for 40 minutes under pressure. In the cure temperature, the rubber molecule became low viscous liquid and the reagents were diffused in the rubber matrix. Consequently, the graded dispersion of the reagents was obtained and FGR-Vs were produced. The thickness of the vulcanizates was *ca.* 2 mm. The properties of FGR-Vs were compared with those of the conventional (*i.e.*, non-graded) vulcanizates (SBR-Vs) by the swelling test, the tensile test and the dynamic mechanical analysis. The hardness of the graded materials was evaluated by a micro hardness tester. The hardness and swelling behavior of the FGR-Vs proved the gradient of crosslinking density for the samples. The simple method based on the layering of two compounding sheets was found to give a gradient with a wider range than that on the layering of several compounding sheets. The variation of layered compounding sheets brought about vulcanizates with various gradients in the hardness, *i.e.*, the crosslinking density. The good correlation between the crosslinking densities determined by swelling test and tensile test was observed. The modulus at 100% elongation and the solvent uptake of FGR-Vs depend on the overall crosslinking density of the vulcanizates as well as those of SBR-Vs. From the temperature dispersions of dynamic modulus and $\tan \delta$ of the FGR-Vs and SBR-Vs, the δ peak of the former was found to be broader than that of the latter. The broadness of $\tan \delta$ became wider with increasing of the degree of the gradient.

(Received May 20, 1998; In Final Form August 20, 1998)

Keywords: *graded rubber vulcanizates, crosslinking density, styrene-butadiene rubber, mechanical properties, hardness, swelling*

I. 緒 言

ゴムには生ゴムとエラストマーがあり、生ゴム(原料ゴム)を加硫することによりエラストマー、すなわちゴム弾性体が得られる⁽¹⁾。生ゴムは分子量数10万の高分子鎖が互いに絡み合った状態にある。この試料に変形を加えると分子間の絡み合いがほぐれ流動し、力を取り除いても原型には戻らず塑性変形が生じる。しかし、ゴムに架橋反応を行って、分子鎖

を互いに化学的に結合させると生ゴムはエラストマーとなり、可逆的な大変形が可能となる。したがって、架橋とは収縮力を増加させ、変形力を取り除いた後も残る永久変形の量を減少させる過程であると定義され、弾性を増加させ塑性を減少させることである⁽²⁾。特に、硫黄を用いて架橋することを加硫と呼び、Goodyear および Hancock により19世紀中頃に発見された⁽¹⁾。

ゴム弾性論⁽³⁾によると、変形に抵抗する収縮力は熱力学的にはエントロピーによるものであり、その大きさすなわち弾性定数は弾性体の単位体積あたりに含まれる高分子鎖の数に比例する。この高分子鎖の数は一連の架橋点間にあるゴム分

† 京都大学大学院生(Graduate Student, Kyoto University)

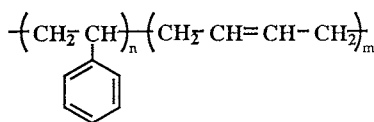


Fig. 1 Chemical structure of SBR.

子セグメントの数として定義されている。それゆえ、高分子鎖の数は架橋の程度によって決定され、架橋点の数が多いほどネットワークを構成する高分子鎖の数は多く、ゴムは高い弾性率を持つということになる。

これまでのゴム産業・工業分野では、多くの場合三次元ネットワーク構造と補強充填剤よりなる複合材料がエラストマー材料として用いられてきた。その加工段階には、素練、混練につづきネットワーク構造を形成させるための架橋反応が組み込まれており、これまで系全体で架橋反応を均一に進行するように工夫することが、重要なポイントであった。逆に発想を転換させれば、架橋反応をコントロールすることにより網目鎖密度に勾配をもたせることが可能となる。

本研究では、ゴム工業において最も汎用なゴムであるスチレン-ブタジエン共重合ゴム(SBR, Fig. 1)を試料として、SBR 架橋体の網目鎖密度に傾斜をつける加工プロセスを確立し、作製したエラストマーの力学特性を明らかにしたので報告する。

II. 実 験

1. 試料および試薬

SBR は JSR 製 SBR1502 を用いた。その特性を Table 1 にまとめて示す。ゴム架橋体作製のための加硫用の配合剤である亜鉛華(ZnO)、ステアリン酸、N-オキシジエチレン-2-ベンゾチアゾリルスルフェナムド(MSA)、および硫黄は市販品をそのまま用いた。膨潤試験で用いたベンゼンとトルエンも市販品をそのまま用いた。

2. SBR 架橋体の作製

SBR に Table 2 に示す配合に従って配合剤を 2 本ロールで混練し、マスターバッチ法にて 5 種類のゴム配合物(SBR-2~SBR-8)を得た。配合剤の量はゴム100質量部当りの質量部(phr)で示してある。硫黄と加硫促進剤である MSA は量を変えて配合した。ゴム配合物をそのまま金型でプレス加硫して 5 種類の通常のゴム架橋体(SBR-2V~SBR-8V)を作製した。試料コードの最後のアルファベットの V は架橋体を意味する。傾斜ゴム架橋体の作製は次のとおりである。まず、それぞれのゴム配合物を 2 本ロールで薄く引き延ばし、Table 3 に示した種類と割合でそれら 2~5 種を積層した配合物を作製し、プレス加硫を行い 10 種類の傾斜ゴム架橋体(FGR-1V~FGR-10V)を作製した。試料の厚みは約 2 mm であり、いずれも加硫温度は 150°C、加硫時間は 40 min で

Table 1 Properties of SBR 1502.

Type	Cold
Bound styrene (mass%)	23.5
Mooney viscosity (ML ₁₊₄ , 100°C)	52
Product stain	Non-staining

Table 2 Compounding recipes.

Sample code	SBR-2	SBR-3	SBR-4	SBR-6	SBR-8
SBR (JSR 1502)	100	100	100	100	100
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
Stearic acid	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Sulfur	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0
MSA ^{a)}	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0

a) N-Oxydiethylene-2-benzothiazolylsulfenamido

Table 3 Samples for vulcanization.

Sample code	Layered compounds
SBR- 2 V	SBR-2
SBR- 3 V	SBR-3
SBR- 4 V	SBR-4
SBR- 6 V	SBR-6
SBR- 8 V	SBR-8
FGR- 1 V	SBR-3/6
FGR- 2 V	SBR-3/4/6
FGR- 3 V	SBR-3/8
FGR- 4 V	SBR-3/4/8
FGR- 5 V	SBR-3/4/6/8
FGR- 6 V	SBR-2/8
FGR- 7 V	SBR-2/4/8
FGR- 8 V	SBR-2/3/4/6/8
FGR- 9 V	SBR-4/6
FGR-10 V	SBR-8/2/8

行った。

3. SBR 架橋体の物性評価

(1) 膨潤試験

試料を 1×2 cm に切り出し、トルエン中室温で 48 h 膨潤させて膨潤挙動を確認した。また、0.2~0.3 g の重さのシートを切り出し、真空乾燥後、ベンゼン中 30°C で 72 h 膨潤試験を行って式(1)に示す Flory-Rehner の式⁽⁴⁾より網目鎖密度(v_s)を求めた。

$$v_s = -\frac{v_R + \mu v_R^2 + \ln(1 - v_R)}{V_s \{v_R^{1/3} - (2/f)v_R\}} \quad (1)$$

ここで、 v_R は膨潤ゲル中のゴムの体積分率、 μ はゴム-溶媒の相互作用定数、 V_s は溶媒の分子容、 f は架橋の官能数である。

(2) 硬度測定

硬度測定は、高分子計器製マイクロゴム硬度計 MD-1 型を用いて行った。SBR-2V~SBR-8V については試料表面の硬度を測定し、FGR-1V~FGR-10V については試料断面の積層方向に沿って 0.05 mm ずつ硬度を測定した。

(3) 引張試験

引張試験は、(株)島津製作所製 AUTOGRAPH AGS-1 kNG

によりダンベル型(長さ 60 mm, 幅 3.18 mm)に打ち抜いたシートを用いて室温下, 引張速度 10 mm/min で行った. チャック間隔は 20 mm である.

(4) 動的粘弾性試験(DMA)

DMA は, 傾レオロジ製レオスペクトラ-DVE-V4 を用いて引張モードにて幅 5 mm, 長さ 30 mm の試料を装てんし, チャック間隔 20 mm で測定した. 周波数は 10 Hz, 昇温速度は 2°C/min, 測定範囲は -80~60°C である.

III. 結果および考察

1. SBR 架橋体の傾斜化プロセス

SBR 架橋体の網目鎖密度に傾斜があることを膨潤試験と硬度測定により確認した. トルエン中での膨潤試験の結果, 非傾斜架橋体(SBR-2V~SBR-8V)では網目鎖密度に傾斜がないため, また, FGR-10V では傾斜が厚み方向で対称になっているため等方的に膨潤していた. しかし, Fig. 2 に示すように FGR-1V~FGR-9V では膨潤ゲルが湾曲していた. これは網目鎖密度の低い場所では膨潤度が高く, 大きく膨張するのに対して, 網目鎖密度の高い場所では膨潤度が低いためである.

FGR-6V~FGR-8V のマイクロ硬度測定の結果を Fig. 3 に示す. 試料断面の積層方向に沿って硬度に傾斜が認められた. 積層させるゴム配合物の種類を増やすほど傾斜の度合いが滑らかになった. 同様の結果は FGR-1V と FGR-2V, および FGR-3V~FGR-5V を比較した場合にも観察された.

一般に, 傾斜材料を作製するには組成や性質の異なるものを順に数種積層させて行う場合が多い. しかし, プレス加工によるゴム架橋体の作製の場合は, 積層の種類を増やすよりも硫黄および加硫促進剤の含量の異なる 2 種類の配合物を積層するというシンプルな方法のほうが傾斜の程度を大きくすることがわかった. これは, 150°C の加硫条件下ではゴムは室温より粘性の低い液体状態になるためにモールドチャンパー内で流動する. したがって, ゴムに配合した試薬は加硫温度においてもゴムには完全には溶解していないと思われるにもかかわらず, チャンパー内での物理的な拡散が可能となる. 2 種のゴム配合物を積層した FGR-6V よりも 5 種を積

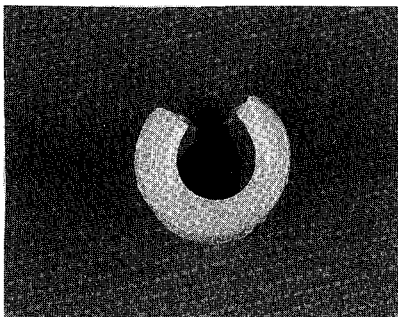


Fig. 2 Swollen graded SBR vulcanizate in toluene.

層した FGR-8V の方が傾斜が滑らかになったのは, 厚さ 2 mm の試料を 150°C で 40 min 間プレス加硫するという今回の実験条件で試薬の十分な拡散が起こり, ゴム試薬の濃度がモールドチャンパー内で平均化されたためと考えられる. 逆に 2 層で行う方が濃度分布の差が大きくなり, 傾斜の程度が広がったのである. したがって, Fig. 4 から明らかなように本方法では積層する 2 種類を適当に選べば任意の傾斜化ゴムを作製できる.

2. 傾斜化 SBR 架橋体の力学特性

(1) 引張特性

Table 3 に試料の応力-ひずみ曲線から得られた 100% 伸長時のモジュラス (M_{100}), 引張強さ (T_B) および破断伸び (E_B)

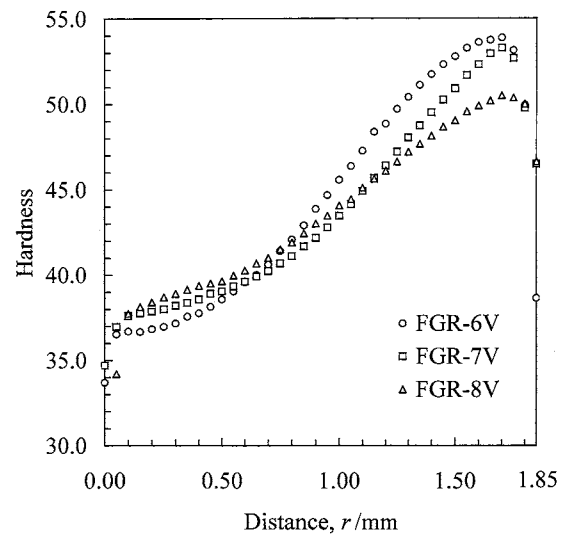


Fig. 3 Changes of hardness in FGR-6V~FGR-8V.

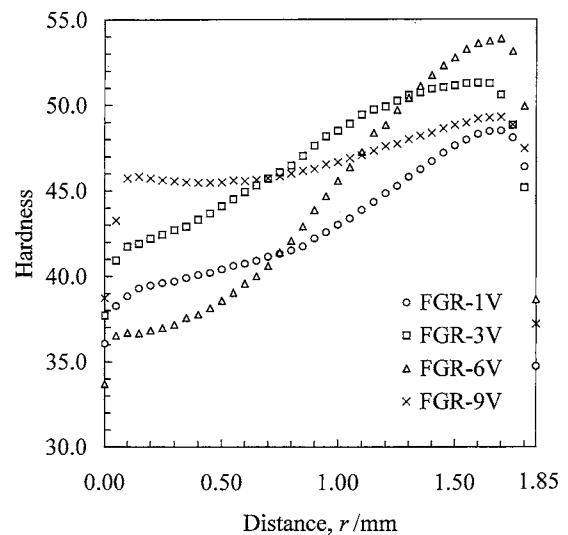


Fig. 4 Changes of hardness in FGR-1V, FGR-3V, FGR-6V and FGR-9V.

Table 4 Mechanical properties and crosslinking densities of the vulcanizates.

Sample code	M_{100}^a /MPa	T_B^b /MPa	E_B^c (%)	ν_m^d /mol·m ⁻³	ν_s^e /mol·m ⁻³
SBR- 2 V	0.39	1.59	1200	7	15
SBR- 3 V	0.73	1.92	507	66	119
SBR- 4 V	0.99	1.63	250	136	199
SBR- 6 V	1.29	1.80	175	202	288
SBR- 8 V	1.65	2.09	141	279	385
FGR- 1 V	1.01	1.53	255	134	183
FGR- 2 V	1.04	1.56	218	138	245
FGR- 3 V	1.23	1.75	173	200	255
FGR- 4 V	1.15	1.76	207	160	231
FGR- 5 V	1.13	1.56	186	144	231
FGR- 6 V	1.08	1.54	190	123	201
FGR- 7 V	0.97	1.38	200	106	173
FGR- 8 V	1.02	1.39	181	128	194
FGR- 9 V	1.15	1.78	210	152	244
FGR-10 V	1.36	1.72	151	87	147

a) Modulus at 100% elongation. b) Tensile strength at break. c) Elongation at break. d) Crosslinking density determined by Mooney-Rivlin plot. e) Crosslinking density determined by swelling test.

をまとめて示す。ゴム架橋体の力学物性は網目鎖密度によって特性付けられ⁽²⁾、その網目鎖密度が変わるにしたがってその物性も変化するので、傾斜試料の力学物性に対する網目鎖密度の効果を調べるために引張試験および膨潤試験から網目鎖密度(それぞれ ν_m , ν_s と略する)を求めた。まず、 ν_m は Mooney-Rivlin プロットを行って求めた。Mooney-Rivlin の式⁽⁵⁾⁽⁶⁾は次のとおりである。

$$\sigma/(\alpha-1/\alpha^2)=2(C_1+C_2/\alpha) \quad (2)$$

ここで σ は応力、 α は伸長比、および C_1 , C_2 は定数である。還元応力と伸長比の逆数をプロットする Mooney-Rivlin プロットの低伸長領域での直線の傾きから $2C_2$ が、外挿した切片から $2C_1$ が求められる。 C_1 は分子論的に式(3)により定義されており、 ν_m が算出できる。

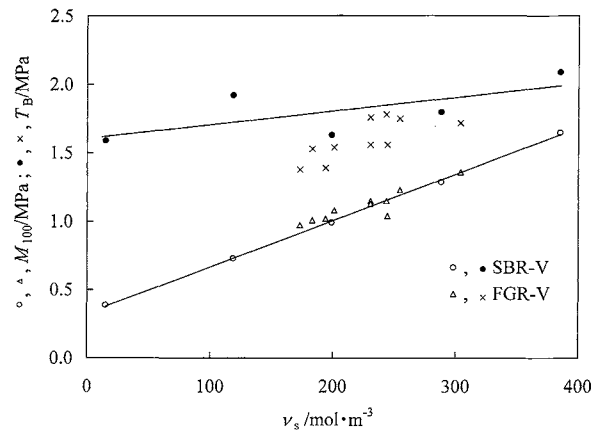
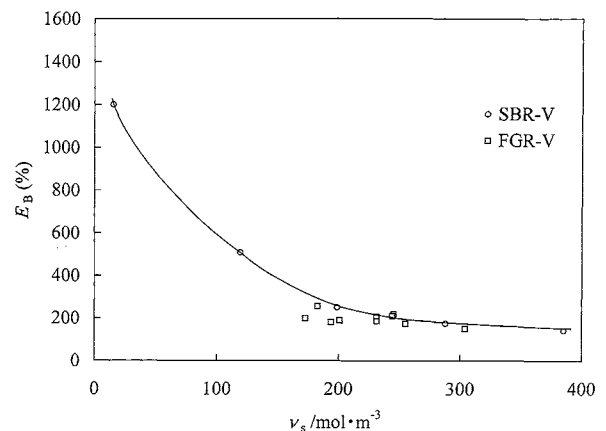
$$2C_1=\nu_m RT \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。また、 ν_s はベンゼン中での膨潤試験の結果から Flory-Rehner の式(1)を適用して求めた。

傾斜ゴムの ν_m と ν_s の相関は非傾斜ゴムに対する相関と良く一致した。Fig. 5 には M_{100} および T_B と ν_s の関係を、Fig. 6 には E_B と ν_s の関係を示す。図中の線は非傾斜 SBR 架橋体の測定結果に対して引いたものである。 M_{100} は網目鎖密度とよく相関しており、かつ直線に乗っている。つまり、 M_{100} は傾斜の度合によらず試料全体の網目鎖密度によって決定されることがわかった。破断時の値である T_B および E_B はややばらつきが大きい。これらは試料の欠陥部の存在などによるためだと思われる。ゴム架橋体はゴムに各種配合剤を混合した複合材料であり、それら配合剤は前述のように室温ではゴムに相容しておらず、析出した配合剤はゴムマトリックス中の異物として存在し欠陥部となって、強度を低下させている。

(2) 動的粘弾性

傾斜のない SBR-4V と網目鎖密度がほぼ等しい傾斜ゴム

Fig. 5 Effect of ν_s on M_{100} and T_B for the vulcanizates.Fig. 6 Effect of ν_s on E_B for the vulcanizates.

架橋体 FGR-6V を比較すると $\tan \delta$ の温度分散から、傾斜化によって $\tan \delta$ ピークは高温側へシフトし、ピークもブロードになることがわかった。一方、傾斜の程度の最も少ない FGR-9V の $\tan \delta$ は傾斜化されていない SBR 架橋体の $\tan \delta$ のピークの形や大きさに近似していた。動的粘弾性に対する傾斜の度合の効果を評価するために、FGR-9V, FGR-1V, FGR-3V, FGR-6V の DMA 測定の結果を Fig. 7 に示した。これらはいずれも 2 枚のゴム配合物を積層して作製した試料であり、FGR-9V から FGR-6V へ順に積層した 2 枚のゴム配合物に含まれる硫黄の量の差が大きく、Fig. 4 からわかるように FGR-9V から FGR-6V へと網目鎖密度の差が大きくなっている。 $\tan \delta$ の温度分散曲線において、 -20°C 付近に認められるピークはゴムマトリックスのガラス移転点に帰属される。そのピークトップの位置は網目鎖密度に依存して異なるが、その形を比較すると FGR-9V, FGR-1V, FGR-3V, FGR-6V となるにつれてピークがブロードになった。また、ピークでの $\tan \delta$ の値も FGR-9V, FGR-1V, FGR-3V, FGR-6V で順に 1.76, 1.70, 1.62, 1.55 と低くなった。温度-時間換算則に従えば、温度幅は周波数領域の広さと等しいか

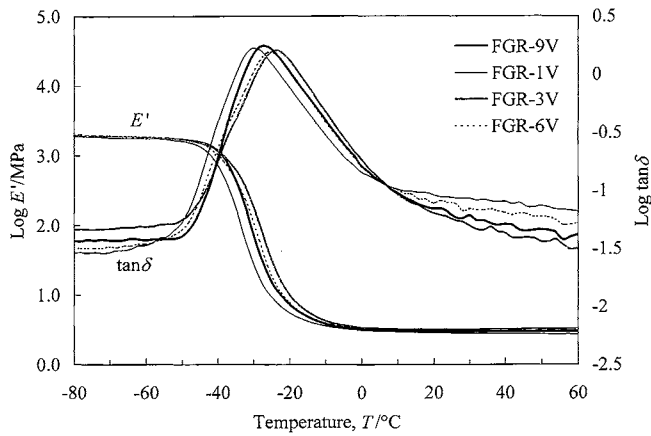


Fig. 7 Temperature dispersions of E' and $\tan \delta$ for FGR-9V, FGR-1V, FGR-3V and FGR-6V.

ら、防振などの応用面で検討すべき特性である。試料全体の貯蔵弾性率(E')はいずれの試料も傾斜の度合の違いによる差はほとんど認められなかった。

IV. 結 言

配合剤の量を変えたゴムコンパウンドを積層することにより網目鎖密度に傾斜をもたせたゴムを作製することができ

た。傾斜化 SBR 架橋体を作製する上で試料の厚みが 2 mm の場合、積層するゴム配合物の種類、数を変えることにより任意の傾斜化ゴムが作製できることがわかった。特に、傾斜の程度を大きくするには、加硫試薬の量が大きく異なる 2 種のコンパウンドを 2 層に積層するほうが数種類積層するより有効であった。傾斜ゴムの弾性率はその網目鎖密度とよく相関しており、傾斜の度合によらず試料全体の網目鎖密度によって決定されることがわかった。DMA 測定の結果において、網目鎖密度の差が大きい、つまり傾斜の程度の大きいゴム架橋体ほど、 $\tan \delta$ ピークの温度分散幅がブロードになり、 $\tan \delta$ のピーク値も低くなった。これらの知見は防振ゴム材料などへ応用できるであろう。

本研究の一部は、文部省科学研究費特定領域研究(A)(10123215)の助成を受けて行われた。深く感謝の意を表す。

文 献

- (1) 鞠谷信三：ゴム材料科学序論，日本バルカー工業，(1995)，5.
- (2) A. Y. Coran: *Science and Technology of Rubber 2nd Ed.*, Academic Press, New York, (1994), Chapter 7.
- (3) L. R. G. Treloar: *The Physics of Rubber Elasticity*, Clarendon Press, Oxford, (1975), Chapter 4.
- (4) P. J. Flory, J. Rehner: *J. Chem. Phys.*, **11**(1943), 521.
- (5) M. Mooney: *J. Appl. Phys.*, **11**(1940), 582.
- (6) R. S. Rivlin: *Rheology*, Academic Press, New York, (1956), vol. I.