

令和元年6月3日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05913

研究課題名(和文) 伸長した高分子に出現する準安定状態の科学

研究課題名(英文) The science of metastable states appearing in stretched polymer

研究代表者

登阪 雅聡 (Tosaka, Masatoshi)

京都大学・化学研究所・准教授

研究者番号：10273509

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：架橋密度の低い天然ゴムを高速で伸長すると、半結晶性の準安定状態となって形状を記憶する。この準安定状態をもたらす要因を明らかにする事が研究の目的である。

伸長により生成した結晶は、通常とは異なる安定な表面構造となるため融点が高く、その結果、ゴムを張力から解放しても結晶が溶けずに形状を維持するのだと示した。天然ゴムの平衡融点についても再検討し、既報より25度近く高い60度付近であることを明らかにした。さらに、非晶領域も準安定状態に重要な役割を持つことを見出した。むしろ、通常のゴムが伸長非晶鎖の収縮力に影響されており、これまでの理論で予想されるよりも低融点である事が新しい知見として得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

伸長した高分子の結晶化は、成形加工やゴムの自己補強効果と関係する、重要な現象である。これまで、伸長の及ぼす効果は分子の形状変化によって説明されていたが、5桁以上にも及ぶ結晶化速度の向上や、本研究で取り上げた準安定状態の出現を説明することは出来なかった。本研究では、伸長により生成する結晶の表面構造が静置下で生成する折り畳み結晶とは異なる安定なものである事を見出した。また、そのために結晶化が促進される効果は、従来考えられていた分子の形状変化よりも遙かに大きく、急激な結晶化速度の向上を説明するに十分である。これは伸長した高分子の結晶化に関する新しい概念であり、当該分野の発展に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：When natural rubber with low cross-linking density is quickly stretched, it becomes a semicrystalline metastable state and memorizes its shape. This study was conducted to clarify the factors that lead to this metastable state.

The crystals formed by stretching were found to have high melting point because of their stable surface structure, and as a result, they maintain their shape without melting even after the release from the tension. We also reexamined the equilibrium melting point of natural rubber and found that it is near 60 deg.C, which is higher by nearly 25 deg.C than previously reported value. We newly found that ordinary rubber is affected by the contraction force of the elongated amorphous chains, and has melting point lower than expected by the previous theory.

研究分野：高分子物理

キーワード：伸長結晶化 表面エネルギー 結晶核生成 形態エントロピー変化 天然ゴム 高分子ネットワーク

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

通常の天然ゴム (NR) は、引き延ばして張力を解放すると即座に収縮する。しかし近年、架橋密度の低い NR (低架橋 NR) を高速で伸長すると、伸長結晶化したまま形状を記憶した準安定状態となることが見出された。温度や曲げ、溶媒蒸気等の刺激を与えると、この状態から回復して収縮した最安定状態に戻る。また、この形状回復の際には結晶が融解熱を奪うため、周囲が冷却される。固体材料において、この様に力学的仕事が冷気に変換される事は新奇な熱力学的作用であり、この作用に基づく全く新しい技術の創成が期待されている。そうした技術を開発するためには、この準安定状態に至る要因を正しく理解する事が不可欠である。

さて、この準安定状態は、伸長結晶化が一つの要因となっている。しかし、申請者の予備検討を含め、引き延ばされた通常の NR と形状記憶した試料の間で結晶成分を比較しても、ほとんど違いは見出されていない。こうしたことから、形状を記憶したまま準安定状態となる原理は、未だ十分に理解されていない。

2. 研究の目的

形状記憶する NR の準安定状態を結晶部だけで説明することは困難であると考えられた。そこで本研究では非晶部に着目し、系を準安定状態として形状を記憶させる要因を明らかにすることとした。また、準安定状態形成のダイナミクスを調べ、活性化エネルギーについても考察することを目的とした。

3. 研究の方法

まず通常の NR における伸長結晶化と、低架橋 NR の準安定状態の相違点を明らかにすることとした。

試料：低架橋 NR は、NR ラテックスを硫黄架橋し、キャストしてフィルム状試料として作製した。また通常の NR としては、研究協力者 (S. Poompradub) の提供した、硫黄架橋フィルムを用いた。

準安定状態試料の調製：高速伸長装置を用い、予め設定した条件で低架橋 NR を伸長する事により、試料に形状を記憶させた。この時、伸長応力も同時に測定した。

通常の伸長結晶化試料：加熱冷却延伸ステージを X 線装置に設置し、所定の伸長を加えて結晶化した状態で測定した。この時、伸長応力も同時に測定した。

結晶状態および結晶化挙動の比較：放射光施設に高速伸長装置を設置し、低架橋 NR および通常の NR の両方について、所定の温度、速度、延伸倍率で伸長する過程を高速時分割 X 線測定した。この時、伸長応力も同時に測定した。昇温により、準安定状態から回復する過程についても測定を行った。

測定項目：二次元の広角 X 線回折 (WAXD)、小角 X 線散乱 (SAXS) および DSC 測定を行った。

架橋密度が異なる数種類の NR 試料について、伸長あるいは準安定状態で上記測定を行った後、常法に従って、結晶化度、微結晶サイズ、配向度、融点などを評価し、それらの相互関係を検討した。

こうして得られた結果に基づき、系を準安定状態として形状を記憶させる要因を特定することを試みた。また、伸長の後に準安定状態が形成される過程を解析した。

4. 研究成果

非晶部に着目する前に、改めて、結晶部の安定性について再検討した。高分子結晶は各結晶粒がナノメートルのオーダーなので、表面エネルギーの影響を強く受けて融点が低下している。そこで、架橋 NR を伸長した際に形成される結晶の表面エネルギーを測定した。その結果、通常の高分子結晶とは異なり、架橋 NR の伸長誘起結晶は測定限界以下の低い表面エネルギーを持つ結晶核を有していることが明らかとなった。また、試料を伸長して固定した場合、その平衡融点は延伸倍率に依存していることを示した (図 1)。

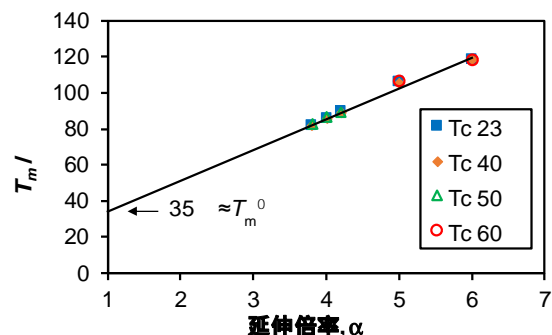


図 1. 延伸した NR の平衡融点

続いて、通常の NR と準安定状態となる NR の間に結晶化挙動の違いがあるかを、放射光における拘束時分割 WAXD 測定で検討した。一定の延伸倍率で試料を保持し結晶化が進行する過程に

於いても、両者の間で明確な結晶化挙動の違いは無いことが明らかとなった。なお、この実験において延伸倍率と温度の組み合わせを代えることにより、一定の過冷却度にもかかわらず異なる温度で結晶化が進む過程について、一連のデータを得ることが出来た。伸長結晶化は様々な時定数を持つプロセスから構成されるが、数秒程度の時定数を持つプロセスについては見かけの活性化エネルギーが過冷却度と共に低下しており（図2）、核生成律速となっていることが判明した。

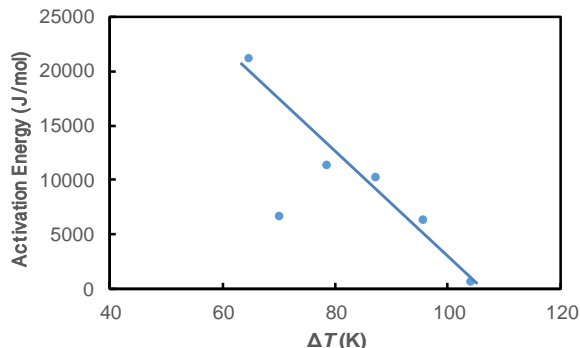


図2．数秒程度の時定数を持つ結晶化プロセスの活性化エネルギー

さて、低架橋 NR の伸長実験の過程で、三軸配向した状態で形状記憶した試料が得られた。この試料を DSC 測定したところ、既報の平衡融点である 35 よりも高温での融解が観察された。平衡融点は高分子結晶が到達可能な最高の融点なので、既報の平衡融点の値が正しくなかったと考えられる。準安定状態を理解するうえで平衡融点の値は極めて重要なので、改めて本研究で測定をやり直した。脱タンパク質処理した未架橋の NR 試料を用い、Hoffman-Weeks プロットおよび Gibbs-Thomson プロットを行って、実際の平衡融点は 62 程度だと明らかにした。

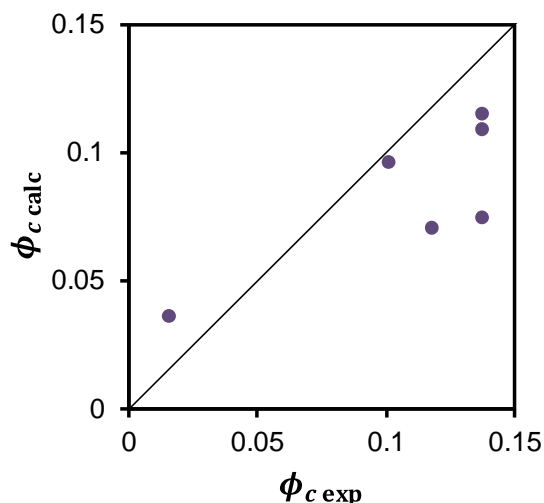


図3．融点から計算された結晶化度 $\phi_{c \text{ exp}}$ と WAXD から直接得た結晶化度 $\phi_{c \text{ calc}}$ の比較

伸長により生成した結晶の表面エネルギーが測定限界以下の低い値を持ち、また、NR 結晶の平衡融点が 62 と高い値を持つことから、準安定状態にある NR 試料中で結晶は室温よりも十分に高い融点を持つことが説明出来る。逆に、通常の NR が伸長された際に生成する結晶が準安定状態の場合と同様な表面構造と平衡融点を持つにもかかわらず、張力の解放によって融解することが、従来の理論では説明不可能となる。そこで、架橋 NR の伸長により生成した結晶は並行して存在する伸長非晶鎖の圧縮力を受け、そのために融点が低下すると考え、融解条件を熱力学パラメータにより定式化した。得られた関係式から実測の融点と結晶化度を関係づける事が出来る。上記のモデルを検証するため、準安定状態にある低架橋 NR 試料について、融点から計算された結晶化度を WAXD から直接得た結晶化度と比較した。完全には一致しないものの、両者の間には良い相関が見られ（図3）、モデルの正しさが示された。

結論として、準安定状態の NR では低い架橋密度故に伸長非晶鎖の圧縮力が小さく、結晶が高融点のまま存在していると言える。一方、通常の NR は伸長非晶鎖の圧縮力を強く受けるため、張力から解放すると結晶が融解すると言える。

5．主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

TOSAKA Masatoshi, OUE Shohei, GROS Alice, HUNEAU Bertrand, VERRON Erwan, Poompradub Sirilux, Formation of Crystallites with Low Surface Energy, Journal of Fiber Science and Technology, 査読有, 74 巻, 2018, 133-142
DOI: 10.2115/fiberst.2018-0019

TOSAKA Masatoshi, SHIGEKI Erika, Triaxially oriented shape memory natural rubber, Polymer, 査読有, 157 巻, 2018, 151-155
DOI: 10.1016/j.polymer.2018.10.038

〔学会発表〕(計 14 件)

登阪雅聡, 大上祥平, 架橋天然ゴムの伸長誘起結晶における表面自由エネルギー、第 66 回高分子年次大会、2017

登阪雅聡, 大上祥平, 伸長結晶化した架橋天然ゴムの表面自由エネルギー、平成 29 年度繊維学会年次大会、2017

登阪雅聡, 大上祥平, 天然ゴム伸長結晶化の支配要因、第 66 回高分子討論会、2017

登阪雅聡、天然ゴム伸張結晶化の支配要因、第 28 回エラストマー討論会、2017
登阪雅聡、茂木栄里香、形状記憶天然ゴムの科学：なぜ普通のゴムは縮むのか？、平成 29
年度 繊維学会秋季研究発表会、2017
登阪雅聡、一定の過冷却度における、天然ゴムの伸張結晶化速度、第 67 回高分子年次大会、
2018
登阪雅聡、一定の過冷却度における、天然ゴム伸張結晶化のキネティクス、第 67 回高分子
討論会、2018
登阪雅聡、天然ゴム伸張結晶化の活性化エネルギー、日本ゴム協会年次大会、2018
登阪雅聡、過冷却度を揃えた条件での天然ゴム伸張結晶化、繊維学会年次大会、2018
TOSAKA, Masatoshi, New Concept of Strain-Induced Crystallization in Cross-Linked
Natural Rubber, International Rubber Conference 2018 (IRC2018) (招待講演)(国際
学会), 2018
登阪雅聡、茂木栄里香、熊川大幹、伸長で生じる天然ゴム結晶の融解に関する再考察、繊維
学会年次大会、2019
登阪雅聡、茂木栄里香、天然ゴム伸張誘起結晶の融解、日本接着学会年次大会、2019
登阪雅聡、茂木栄里香、熊川大幹、伸長により生じた天然ゴム結晶の融解、日本ゴム協会年
次大会、2019
登阪雅聡、茂木栄里香、熊川大幹、天然ゴム伸長誘起結晶の融解に関する再検討、高分子年
次大会、2019

〔図書〕(計 0 件) 2017

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

該当無し

6. 研究組織

(1) 研究分担者

なし

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：プムプラダ シリラック

ローマ字氏名：SIRILUX, Poompradub

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。