

Title	架橋ゴム中に分散した低分子化合物の延伸過程における配向挙動
Author(s)	木山, あゆみ; 信川, 省吾; 山口政之
Citation	成形加工, 27(7): 305-309
Issue Date	2015-07
Type	Journal Article
Text version	author
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/14759">http://hdl.handle.net/10119/14759</a>
Rights	Copyright (C) 2015 プラスチック成形加工学会. 木山あゆみ, 信川省吾, 山口政之, 成形加工, 27(7), 2015, 305-309.
Description	

## Orientation behavior of low-mass compounds in cross-linked rubber during stretching

Kiyama, Ayumi<sup>\*1</sup>/Nobukawa, Shogo<sup>\*1</sup>/Yamaguchi, Masayuki<sup>\*1</sup>

The orientation dynamics of low-mass compounds (LMCs) in cross-linked rubber during uniaxial stretching were studied. Small amounts of LMCs such as 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) and styrene-based tackifier (TF) were added into polybutadiene rubber (BR). The rubber sheets were uniaxially stretched by a tensile machine equipped with an optical system to measure both the retardation and the stress-strain curve simultaneously. It is found that the orientation of LMC molecules does not relax even after the cessation of stretching. The results demonstrate that orientation relaxation of LMC molecules hardly occurs because of the Nematic interaction, i.e., internal orientation correlation. The stress-optical coefficient  $C_R$  is enhanced by the addition of 5CB, whereas the TF addition decreases the birefringence. The results demonstrate that both 5CB and TF-molecules are oriented to the stretching direction with BR chains.

**Key words** : orientation birefringence, butadiene rubber, low-mass compounds, nematic interaction

# 架橋ゴム中に分散した低分子化合物の延伸過程における 配向挙動

木山あゆみ<sup>\*1</sup>・信川省吾<sup>\*1</sup>・山口政之<sup>\*1</sup>

## 1. 緒言

高分子中にこれと相溶する低分子化合物をゲスト分子として添加し、ゴム状領域で延伸を行うとマトリクス高分子の変形に追従してゲスト分子が配向することがある。このような分子間の配向相関は「ネマチック相互作用」と呼ばれている。ネマチック相互作用は、もともと分子量分布の広い高分子液体において、低分子量成分の配向緩和の特性時間が高分子量成分によって長くなる現象から見出された<sup>1)~3)</sup>。その後、この配向相関は分子レベルで混合しているポリマーブレンド<sup>4)~5)</sup>や高分子/低分子ブレンド<sup>6)~16)</sup>においても観測されることが明らかにされた。なお、分子レベルでの混合が生じずに相分離している場合、異種分子間の配向相関は観測されない<sup>15)</sup>。

ネマチック相互作用による低分子化合物の協同的な配向を利用することで、位相差フィルムなどの設計が容易になる<sup>10)~16)</sup>。また、低分子化合物ブレンドは、ポリマーブレンドに比べ混合によるエントロピー変化が大きいいため、数多くの化合物が相溶する。そのため、適切な添加剤を選ぶことで複屈折などの機能を付加することが可能となる。一般的に、位相差フィルムを工業的に製造する際には、あらかじめ溶液キャスト法などにより作製した高分子フィルムを加熱延伸した後、急冷固化する。低分子化合物を添加したフィルムの場合

合、低分子化合物がマトリクス高分子に追隨して配向することで複屈折が変化する。得られる複屈折は高分子および低分子化合物による複屈折の和

$$\begin{aligned}\Delta n &= \Delta n_A + \Delta n_B + \Delta n_{form} \\ &= \phi_A \Delta n_A^0 F_A + \phi_B \Delta n_B^0 F_B + \Delta n_{form}\end{aligned}\quad (1)$$

で表わすことができる ((1)式)。ここで、 $\Delta n_i$  と  $\phi_i$  は  $i$  成分の配向複屈折および体積分率を表す。 $\Delta n_{form}$  は形態複屈折を表すが、相溶系の場合には無視することができる。また、配向複屈折は固有複屈折  $\Delta n^0$  と Hermans により定義された配向関数  $F$  によって表わすことができる。

したがって、一種類の高分子化合物では実現の難しい複屈折特性を示す位相差フィルムを、低分子化合物の添加により得ることができる。例えば、複屈折の絶対値が波長と共に増加する逆分散性フィルムの設計が可能になる<sup>10)-16)</sup>。このようなフィルムの製造では、加熱延伸過程における低分子化合物の配向を制御することが極めて重要である。しかしながら、どのような系でネマチック相互作用が強く確認されるのかなど、ネマチック相互作用の本質に関しては十分に理解されていない。また、位相差フィルムのように  $T_g$  の高い熱可塑性樹脂をマトリクスとしている場合、延伸時の配向緩和や冷却時の緩和挙動を制御する必要がある。しかしながら、マトリクス高分子中での低分子化合物の配向緩和挙動はほとんど解明されておらず、定量的な評価を行うことは難しい。そのため、延伸フィルムの調製条件は試行錯誤により決定しているのが現状である。

そこで本研究では、応力の緩和が生じない架橋ゴムをマトリクス高分子とすることで、低分子化合物の配向について議論した。架橋ゴムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は室温より低い  
ため、室温で延伸を行うことが可能である。さらに、一軸延伸中の配向複屈折と応力の同時測定を行い、低分子化合物の配向挙動を調べた。応力はマトリクス高分子鎖の配向により決定づけられ、複屈折は両成分の配向に由来するため、本測定により各々の成分の配向状態を評価できる。さらに、延伸後にひずみを一定に保った際の応力と複屈折を同時に測定することにより、低分子化合物の配向緩和挙動を調べた。

## 2. 実験

1,4-シスブタジエンゴム (BR, *cis*-content 94.8 %,  $M_n = 330,000$ ) に低分子添加剤 (LMC) としてスチレン系タッキファイヤー (TF)、4-シアノ-4'-ペンチルビフェニル (5CB) をそれぞれ 5.0 wt% 加えた。LMC の構造を図 1 に示す。5CB は棒状の分子構造であるため、分子長軸方向に分極率異方性が大きい<sup>7),8)</sup>。一方、TF はスチレン (41.5 %)、 $\alpha$ -メチルスチレン (53.2 %)、1-メチルエチルベンゼン (5.3 %) から成る非晶性オリゴマー ( $M_n = 680$ 、ポリスチレン換算) であり<sup>17)</sup>、分子鎖に対して垂直方向に分極率異方性が大きい。

BR、LMC および架橋剤 (ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド) 1.0 wt% を、30 cc のインターナルミキサー (東洋精機製作所製、ラボプラスチックミル 10M-100) に投入し、室温 (25 °C) で 3 分間混合した。その後、圧縮成形機 (テスター産業製、圧縮試験機) により 160 °C で 5 分間加圧することで架橋反応を行った。圧縮成形後、冷却プレス機

(東京ガラス器械製、低温恒温水槽 FCW-10) で 25 °C、3 分間冷却し、厚み約 300 μm のフィルムを得た。

作製した試料について、マトリクス高分子と LMC の相溶性を確認した。強制振動型固体粘弾性測定装置 (UBM 製、Rheogel E-4000) に引張型冶具を取り付け、温度範囲 -150 から 80 °C、周波数 10 Hz、昇温速度 2 °C/min の条件で動的粘弾性の温度依存性を測定した。試験片の長さは 10 mm、幅は 5 mm、厚みは 0.3 mm である。また、示差走査熱量測定装置 (METTLER TOLEDO 製 DSC 822°) を用いて熱特性を測定した。40 μl アルミニウムパンに約 10 mg のサンプルを装填し、窒素雰囲気下で測定した。温度領域は -20 から -140 °C とし、降温速度は 10 °C/min とした。

応力 - 複屈折同時測定装置を図 2 に示す。一軸延伸装置 (UBM 製、S1000-DVE3) に引張型冶具を取り付け、室温 (25 °C) で一軸延伸を行うと同時に、ヘリウムネオンレーザー (波長 632.8 nm) を用い、強度法により複屈折を測定した<sup>17)</sup>。試験片の初期長は 10 mm、幅は 10 mm、延伸速度は 0.01 mm/s とし、延伸比は 1.2 とした。延伸前の試料の透過光強度を  $I_0$ 、延伸後 (または延伸中) の透過光強度を  $I$  とすると、位相差  $\delta$  は式 (2) で表される。複屈折はレーザーの波長を  $\lambda$ 、フィルムの厚みを  $d$  とすると、式 (3) から求められる。

$$I = I_A \sin^2 \left( \frac{\delta}{2} \right) \quad (2)$$

$$\Delta n = \frac{\delta \lambda}{2\pi d} \quad (3)$$

### 3. 結果および考察

図 3 に BR の動的引張弾性率の温度依存性を示す。ガラス転移温度以降にゴム状平坦部がみられ、室温では理想的な架橋ゴムとして振る舞うことがわかる。これは LMC を添加した系においても同様である。図 4 に BR/LMC ブレンドの損失正接 ( $E''/E' = \tan \delta$ ) を示す。BR と同様に単一のピークが観測される。得られたフィルムが透明であることから、BR と LMC は相溶していると考えられる。

各試料の DSC 降温曲線を図 5 に示す。LMC を添加しても、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) はほとんど変化しなかった。 $T_g$  と結晶化温度  $T_c$  の比較を表 1 に示す。低分子添加剤の添加により、 $T_c$  は低下した。本結果は、BR と低分子化合物が相溶していることを示唆している。

一軸延伸過程における応力と複屈折の変化を図 6 に示す。BR、BR/LMC ブレンド共に、本ひずみ領域において応力はひずみに比例して増加する。また、延伸後に応力を解放すると、ほぼ元の長さに戻ることを確認している。すなわち、いずれの試料も理想的な架橋ゴムとして振る舞っていることがわかる。また、複屈折も応力と同様にひずみに比例して増加していることから、いずれの低分子も延伸中に BR と同時に配向することが判明した。

さらに、ひずみが 0.2 に到達した後、そのひずみを維持したまま 200 秒間放置することで応力と複屈折の時間変化を調べた。図 7 に示すように、測定時間範囲において、すべてのサンプルで応力は一定であり、応力緩和は生じなかった。本結果も試料が理想的な架橋ゴムとして振る舞っていることを示している。さらに、複屈折も一定の値を維持しており、

時間経過による変化は生じなかった。低分子化合物が添加された系で本現象が確認されたことは注目すべきであり、低分子化合物の配向が架橋ゴム中で固定され、緩和しないことを示唆している。なお、応力を取り除くと複屈折も0となる。すなわち、低分子化合物はそれ自身の配向緩和時間が極めて短いにも関わらず、配向した高分子網目中では全く緩和することなく、マトリクス高分子鎖に完全に追従して配向および緩和することが明らかになった。配向した高分子鎖から低分子化合物が受けるトポロジータ的な相互作用が十分に強く、ブラウン運動による配向緩和を阻害するために本現象が生じると推定される。

低分子化合物を添加して位相差フィルムを設計する場合、加熱延伸やその後の冷却過程で、ある程度の配向緩和は生じることになる。高分子鎖さらには低分子化合物の配向緩和は位相差に直接影響を及ぼすために、その制御は重要な技術要素となる。本実験結果は、低分子化合物を添加した系で位相差フィルムを調製する場合、高分子鎖の配向、すなわち応力の大きさを制御するだけで低分子の配向状態が操作できることを示している。なお、相溶系の低分子化合物を添加すると、可塑化効果により系の緩和時間が短くなる。そのため、低分子を添加していない系と比較すると、配向緩和は迅速に生じることになる。フィルム製造の条件設計にはこのような点も配慮することが必要である。

さて、それぞれの系において応力 ( $\sigma$ ) と複屈折 ( $\Delta n$ ) はひずみに比例しており、以下の式で表される応力光学則が成り立つ。ここで、 $C_R$  はゴム状領域における応力光学係数であり、単一高分子の場合には分子量や架橋の有無には依存せ



ずに化学構造のみで決まる物質固有の値である。

$$\Delta n = C_R \sigma \quad (4)$$

図 8 に低分子化合物を添加した系のゴム状領域における応力光学係数 ( $C_R$ ) を示す。5CB を添加した系では応力光学係数は増加し、TF を加えた系では低下した。この結果と合わせて、主軸方向に分極率異方性の大きい 5CB は正の固有複屈折、側鎖方向に分極率異方性の大きい TF は負の固有複屈折を示すことを考慮すると、各添加剤は分子の主軸と平行に配向していると考えられる。

#### 4. 結言

低分子化合物と高分子鎖のネマチック相互作用を調べるため、架橋ゴム中に低分子化合物を添加し、延伸過程および延伸停止後の応力と複屈折を測定した。架橋ゴム中において、低分子は高分子鎖と協同的に配向する。また、延伸後ひずみを一定に保った場合においても、配向緩和は観測されなかった。5CB を添加した系では応力光学係数は増加し、TF を加えた系では低下した。すなわち、低分子化合物の選択により、複屈折の制御が可能となる。

#### 参考文献

1. Doi, M., Pearson, D., Kornfield, J. and Fuller, G. : *Macromolecules*, **22**, 1488 (1989)
2. Watanabe, H., Kotaka, T. and Tirrell, M. : *Macromolecules*, **24**, 201 (1991)

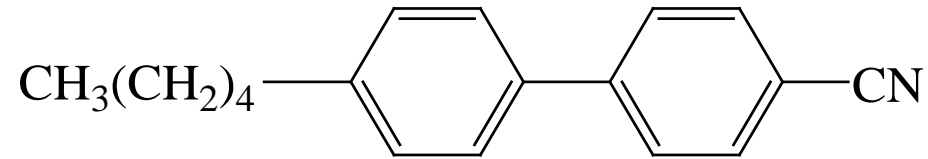
3. Doi, M. and Watanabe, H. : *Macromolecules*, **24**, 740 (1991)
4. Tassin, J. F., Baschwitz, A., Moise, J. Y. and Monnerie, L. :  
*Macromolecules*, **23**, 1879 (1990)
5. Zawada, J. A., Fuller, G. G., Colby, R. H., Fetters, L. J. and  
Roovers, J. : *Macromolecules*, **27**, 6851 (1994)
6. Urakawa, O., Ohta, E., Hori, H., Adachi, K., : *J. Polym. Sci.*  
*Polym. Phys.*, **44**, 967 (2006)
7. Nobukawa, S., Urakawa, O., Shikata, T. and Inoue, T. :  
*Macromolecules*, **43**, 6099 (2010)
8. Nobukawa, S., Urakawa, O., Shikata, T. and Inoue, T. :  
*Macromolecules*, **44**, 8324 (2011)
9. Miyagawa, A., Korkiatithaweechai, S., Nobukawa, S. and  
Yamaguchi, M. : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 5048 (2013)
10. Yamaguchi, M., Okada, K., Abd Manaf, M. E., Shiroyama,  
Y., Iwasaki, T. and Okamoto K. : *Macromolecules*, **42**, 9034  
(2009)
11. Manaf, M. E. A., Tsuji, M., Shiroyama, Y. and  
Yamaguchi, M. : *Macromolecules*, **44**, 3942 (2012)
12. Yamaguchi, M., Manaf, M. E. A., Songsurang, K. and  
Nobukawa, S. : *Cellulose*, **19**, 601 (2012)
13. Manaf, M. E. A., Miyagawa, A., Nobukawa, S., Aoki, Y.  
and Yamaguchi, M. : *Opt. Materials*, **35**, 1443 (2013)
14. Songsurang, K., Mohd Edeerozey, A. M., Miyagawa, A.,  
Phulkerd, P., Nobukawa, S. and Yamaguchi, M. : *Cellulose*,  
**20**, 83 (2013)
15. Yamaguchi, M., Lee, S., Mohd Edeerozey, A. M., Tsuji,  
M. and Yokohara T. : *Eur. Polym. J.*, **46**, 2269 (2010)

16. Yamaguchi, M., Iwasaki, T., Okada, K. and Okamoto, K. :  
*Acta Materialia*, **57**, 823 (2009)
17. Doan, V. A., Nobukawa, S., Ohtsubo, S., Tada, T. and  
Yamaguchi, M. : *J. Mater. Sci.*, **48**, 2046 (2013)

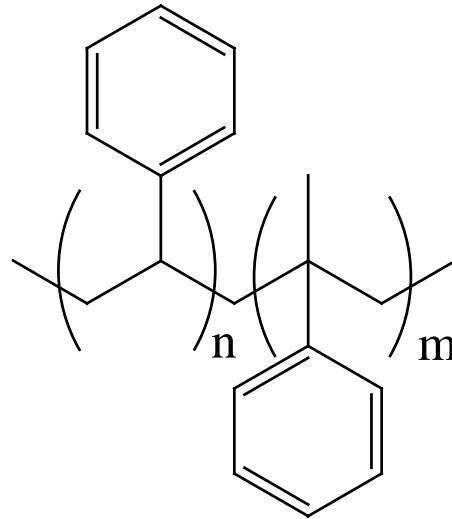
**Table 1** Glass transition temperature  $T_g$  and crystallization temperature  $T_c$ 

(°C)	Cross-linked BR	BR/ 5 CB	BR/TF
$T_g$	-101	-101	-103
$T_c$	-52	-59	-55

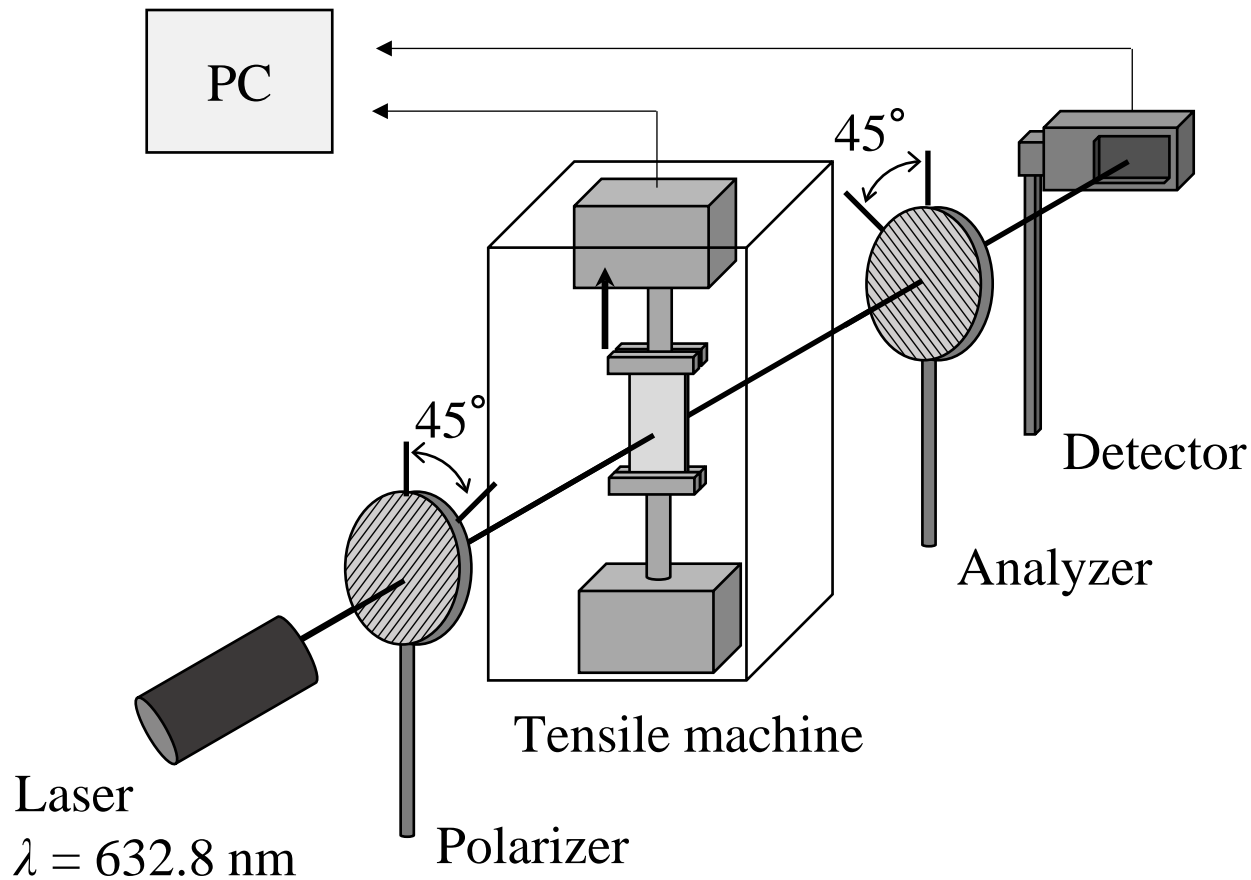
**5CB**



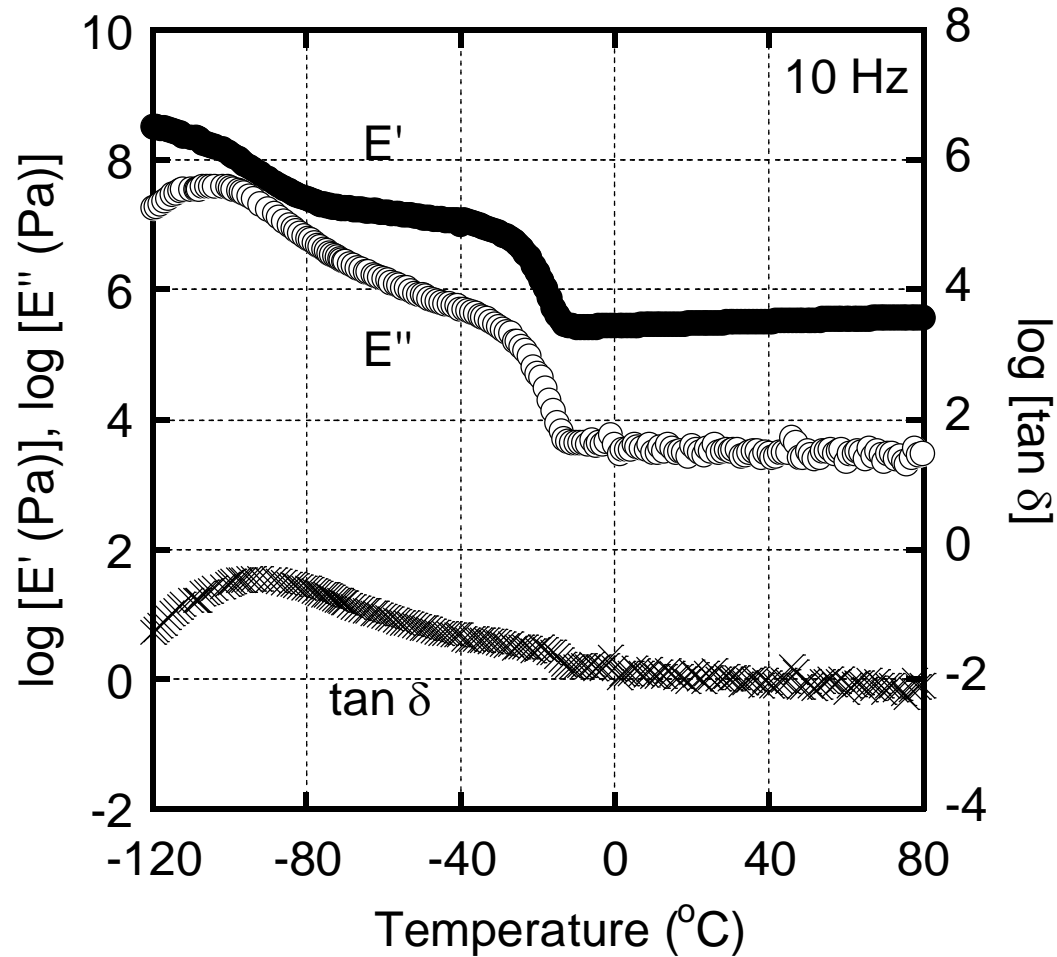
**TF**



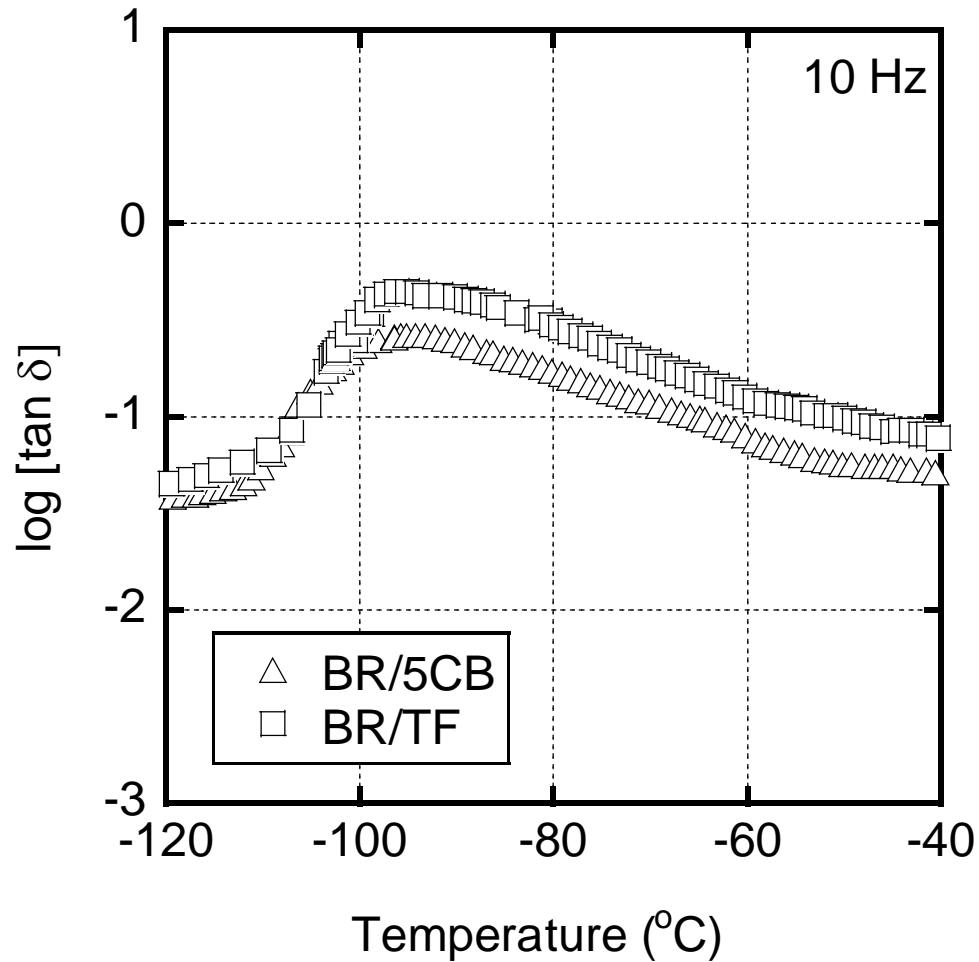
**Fig. 1** Chemical structures of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) and styrene-based tackifier (TF)



**Fig. 2** Schematic illustration of the simultaneous measurements of birefringence and tensile stress

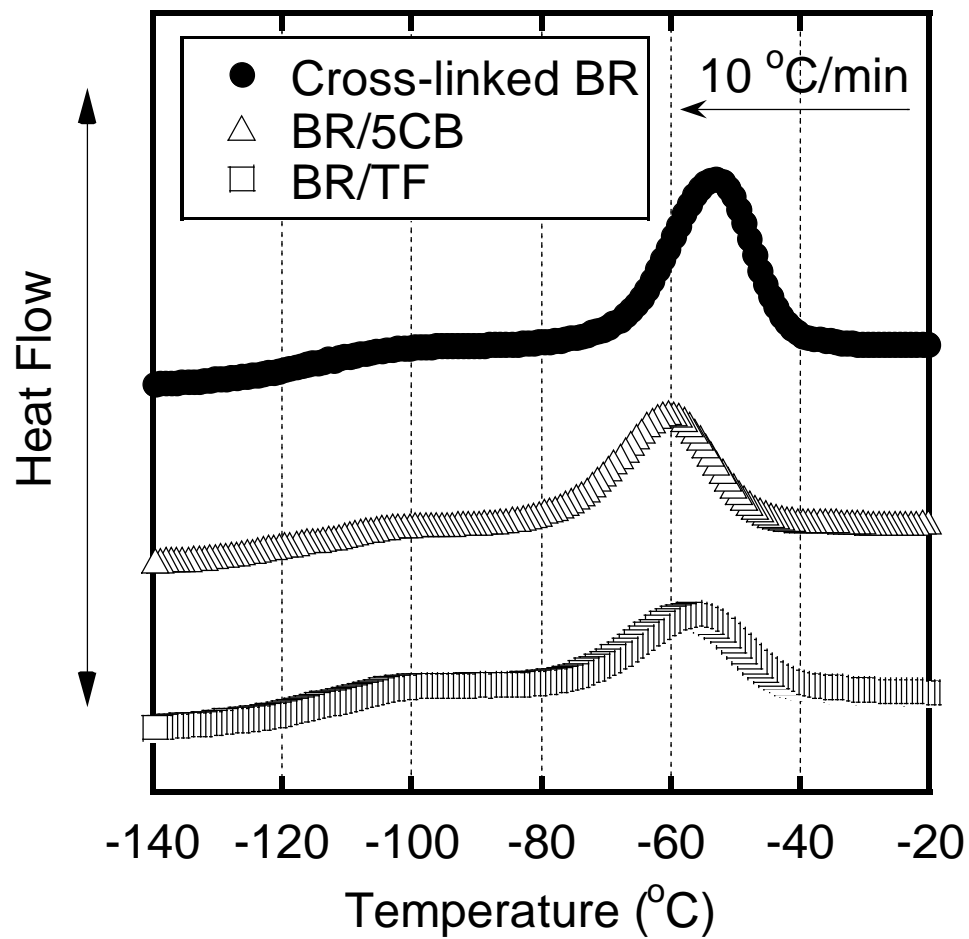


**Fig. 3** Temperature dependence of tensile modulus for cross-linked BR at 10 Hz

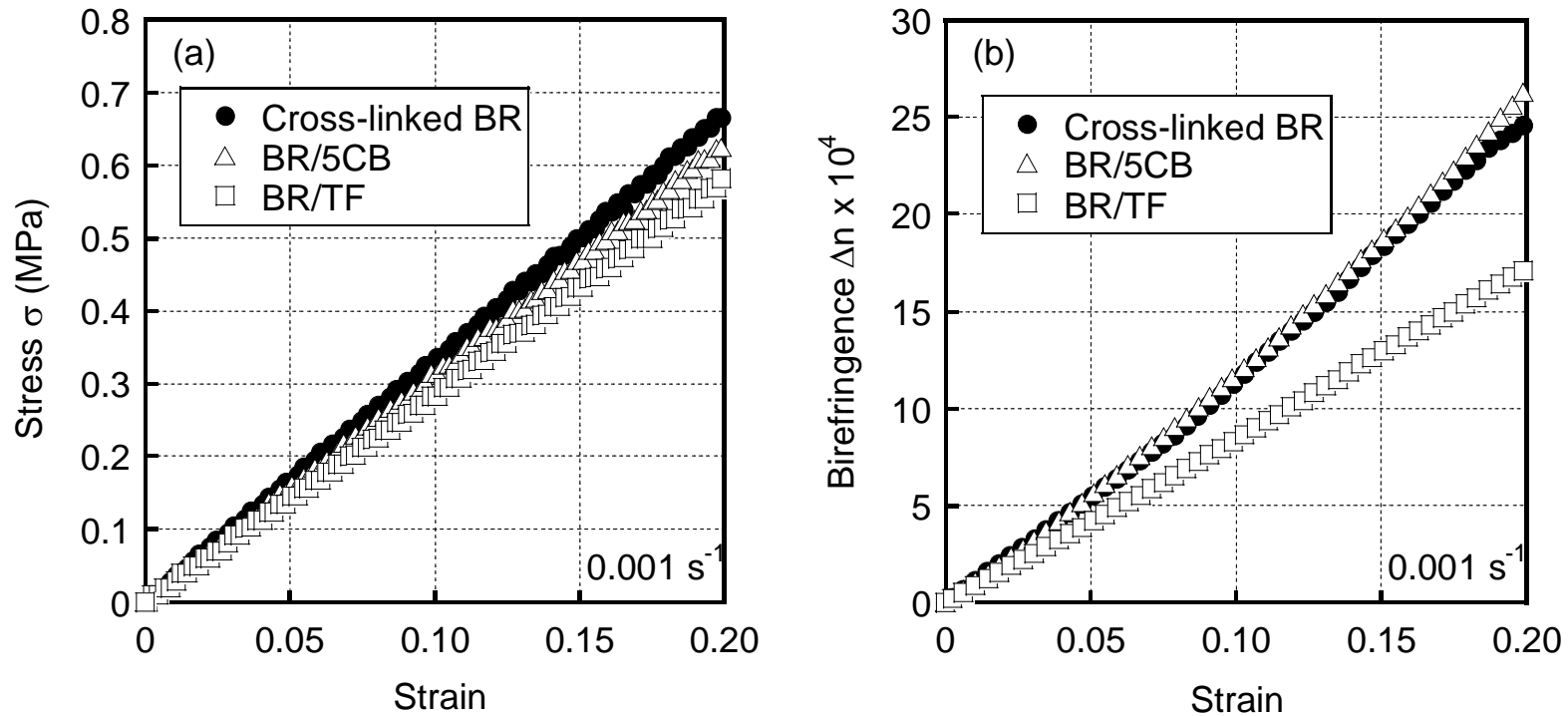


**Fig. 4** Temperature dependence of loss tangent for BR/LMC at 10 Hz

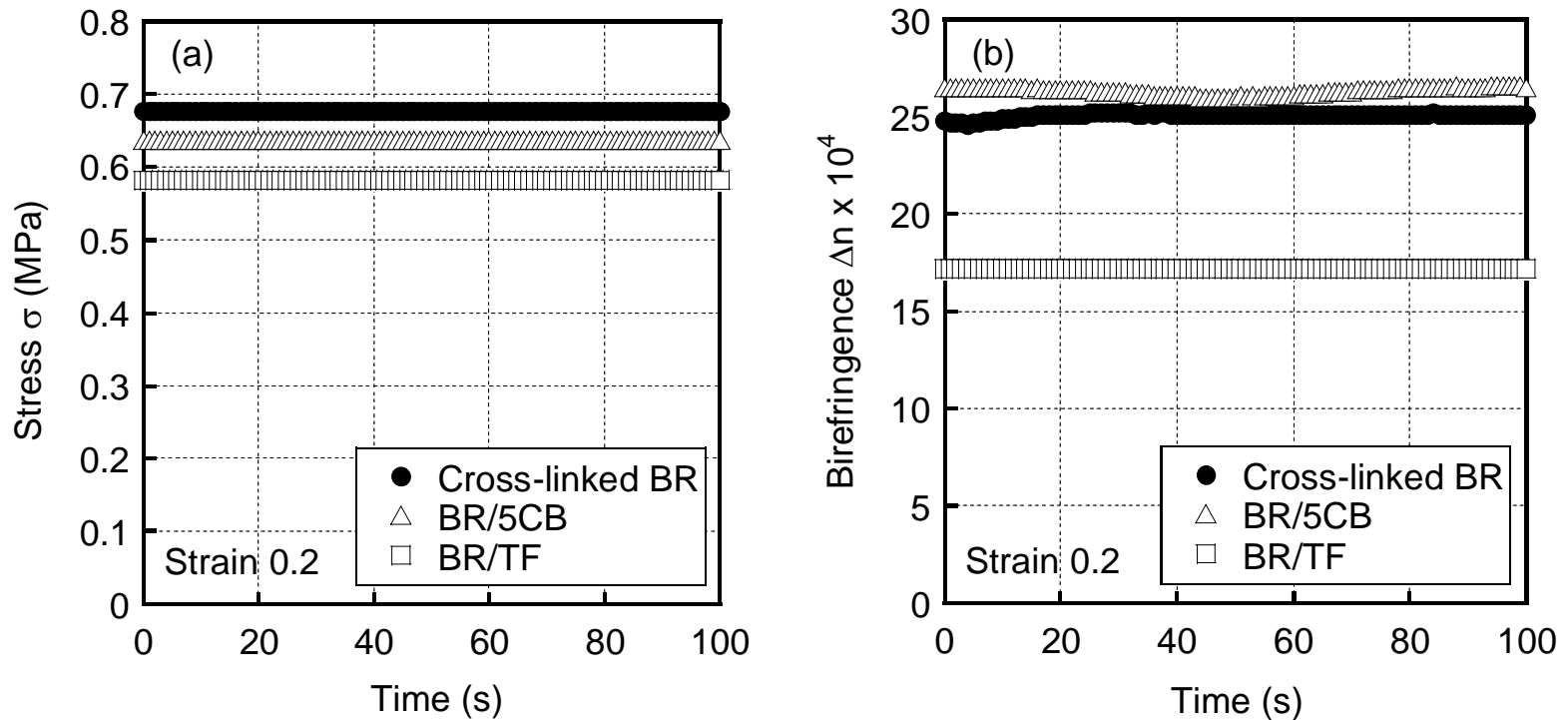




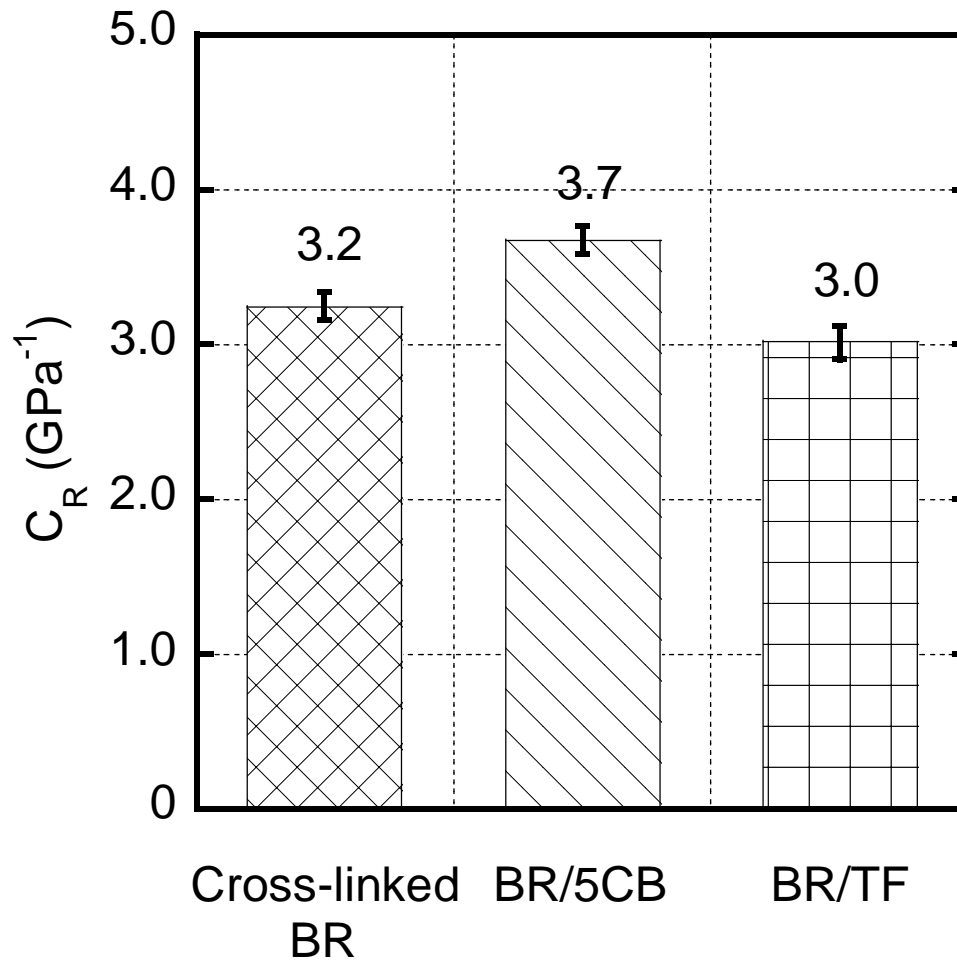
**Fig. 5** DSC cooling curves



**Fig. 6** Growth curves of (a) tensile stress  $\sigma$  and (b) orientation birefringence  $\Delta n$  for BR and BR/LMC. The applied strain was up to 0.2 at an extension rate of 0.001/s



**Fig. 7** Relaxation behaviors of (a) stress and (b) birefringence. The strain was kept at 0.2 for 100 s



**Fig. 8** Stress-optical coefficient  $C_R$  for BR and BR containing 5 wt% of LMCs