

## ノート

## 加硫天然ゴムの加硫密度と熱拡散率および熱伝導率の関係

松坂奈緒子, 近藤寛朗, 渡邊智子, 大武義人

(受取日: 2007年7月6日, 受理日: 2007年10月4日)

## Relationship between Vulcanizing Density and Thermal Diffusivity or Thermal Conductivity of Vulcanized Natural Rubber

Naoko Matsuzaka, Hiroaki Kondo, Tomoko Watanabe, and Yoshito Ohtake

(Received July 6, 2007; Accepted October 4, 2007)

Thermal diffusivity and thermal conductivity of natural rubber (NR) were measured by laser-flash method, and their vulcanizing density dependence was discussed. Thermal diffusivity and thermal conductivity of NR remarkably increased with appearance of higher-order structure by vulcanization. Furthermore, the positive correlation between thermal diffusivity or thermal conductivity of vulcanized NR and its vulcanizing density was found

Keywords: thermal diffusivity; thermal conductivity; vulcanizing density; natural rubber

## 1. はじめに

高分子材料の熱物性値は, 材料や組成の違いに影響されるのはもちろん, 形成されている高次構造に大きな影響を受け, 特に熱拡散率や熱伝導率は, 結晶化度や分子鎖の配向, 結晶相の違いなどによっても値が大きく異なる。また, 相転移に伴って値が大きく変化することも知られている。<sup>1-4)</sup>

高分子材料の一つとして幅広い分野で使用されているゴムは, 一般に加硫剤を用いて加硫し, 三次元の高次構造の発現によって特有のゴム弾性が実現, 強度や弾性率が飛躍的に向上し, 工業的に有用な材料となる。<sup>5-7)</sup> すなわち加硫による高次構造の著しい変化に伴って, 熱物性値も大きく変化することが予想される。また, 強度や弾性率, 硬さなどの諸物性は加硫密度依存性を示すことから, 熱物性値も加硫密度の影響を受ける可能性が考えられる。しかし現在のところ, 熱物性値と加硫密度との関係について詳細に議論された例はない。

本研究では, 天然ゴム (NR) について, 未加硫NRお

よび加硫NRの室温における熱拡散率および熱伝導率を測定し, 高次構造の発現による熱物性値への影響を考察した。さらに, 熱物性値と加硫密度の関係についても考察した。なお, 熱拡散率および熱伝導率の加硫密度依存性を明確にするため, 良熱伝導性の配合剤であるカーボンブラックを配合しない純ゴム配合NRを用いた。

## 2. 実験

## 2.1 試料

加硫密度の異なる加硫NRを得るため, 加硫剤である硫黄の配合量および加硫条件を制御した。Table 1に示すNR配合表の通り, 硫黄を除く他の配合は共通とし, 硫黄の配合量を変化させた配合の異なる三種の純ゴム配合NR (NR-I, NR-II, NR-III) を調製した。各試料を混練後, 2 mmのシート状に成形し, Table 2に示す加硫条件に従って加硫し, 加硫密度の異なる6種の試料を作製した。

**Table 1** Compounding recipes of natural rubber.

| Rubber and additives<br>phr | Sample |       |        |
|-----------------------------|--------|-------|--------|
|                             | NR-I   | NR-II | NR-III |
| NR (RSS#1)                  | 100    | 100   | 100    |
| Zinc Oxide                  | 5      | 5     | 5      |
| Sulfur                      | 2.25   | 1     | 4.5    |
| Stearic acid                | 2      | 2     | 2      |
| TBBS *1                     | 0.7    | 0.7   | 0.7    |

\*1 N-ter-buthyl-2-benzothiazolesulfenamide

**Table 2** Vulcanization condition and vulcanizing density of natural rubber.

| sample     | vulcanization condition |         | vulcanizing density<br>mol m <sup>-3</sup> |
|------------|-------------------------|---------|--|
|            | T / °C                  | t / min |  |
| NR-I (i)   | 140                     | 14      | 40   |
| NR-I (ii)  | 140                     | 25      | 140  |
| NR-I (iii) | 160                     | 6       | 124  |
| NR-I (iv)  | 180                     | 2       | 93   |
| NR-II      | 140                     | 30      | 72   |
| NR-III     | 140                     | 30      | 196  |

## 2.2 測定

試料の加硫密度は、修正Flory-Rehnerの式を用いたトルエン膨潤法により測定した。

物質の熱伝導性を表す物性値である熱伝導率 $\lambda$ 、熱拡散率 $\alpha$ は、体積比熱 $C$ と合わせて熱の三定数と呼ばれ、これら三定数の間には次の関係が成り立つ。

$$\lambda = \alpha \times C = \alpha \times \rho \times C_p \quad (1)$$

ここで、 $\rho$ は密度、 $C_p$ は定圧比熱を表す。すなわち、熱伝導率は、直接測定して値を得る他に、熱拡散率、密度、定圧比熱のそれぞれを別個に測定し、熱伝導率を算出することも得られる。本研究では、熱拡散率を測定し、Eq.(1)に従って熱伝導率を算出した。

熱拡散率測定にはレーザーフラッシュ法（理学電気製、LF/TCM-FA8510B）を用いた。照射レーザーにはパルス幅0.5 msecのレーザーを用い、試料裏面での温度応答を赤外線検出器で検出し、ハーフタイム法により試料の熱拡散率を得た。測定試料の形状は直径10 mm、厚さ2 mmの円板状とし、試料の表裏面には黒色塗料による表面黒化処理を施した。なお、黒色塗料による塗膜全体の厚さは0.02 mmと試料の厚さに対して十分薄くし、また、本研究における全試料に対して同条件で表面黒化処理を実施したことから、得られた熱拡散率の結果を比較する上で、熱拡散率

に対する黒色塗料の影響は無視できると考えられる。

定圧比熱は示差走査熱量計（PerkinElmer社製、PYRIS Diamond DSC）を用いて、試料量10 mg、昇温速度40 °C min<sup>-1</sup>、ヘリウムガス雰囲気下で測定した。また、密度は水中置換法で測定した。

## 3. 結果および考察

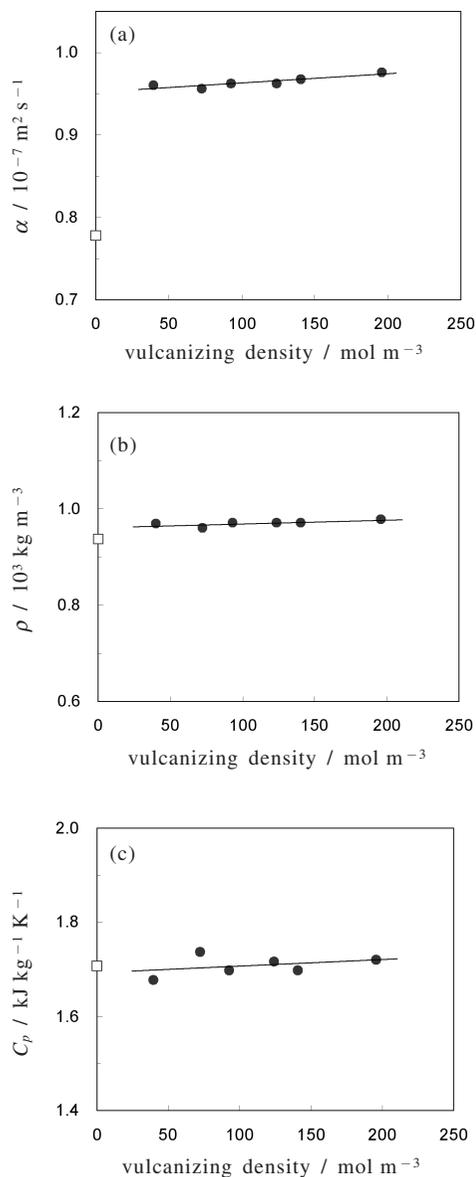
本研究に用いた各試料の加硫密度をTable 2に示す。硫黄の配合量、加硫温度、加硫時間を制御することで、加硫密度の異なる6種の試料を得た。それぞれの加硫NR試料について、20°Cにおける熱拡散率を測定し、密度、定圧比熱の測定結果と合わせてEq.(1)より熱伝導率を得た。また、加硫操作を行わない未加硫NR-I（NR-I(0)とする）についても熱伝導率を測定し、加硫による高次構造の発現と熱伝導率の関係を考察した。なお、各物性値はそれぞれ5回以上測定し、熱伝導率の測定誤差は±5%以内であった。

Fig.1に、加硫NRの熱拡散率(a)、密度(b)、定圧比熱(c)の加硫密度依存性を示す。また、Eq.(1)より算出した熱伝導率の加硫密度依存性をFig.2に示す。NR-I(0)については、加硫密度を0 mol m<sup>-3</sup>としてプロットした。Fig.1(b)、(c)より、密度および定圧比熱については、加硫に起因する明瞭な物性値の変化は認められなかった。一方Fig.1(a)およびFig.2より、NR-I(0)と各加硫NRの熱拡散率および熱伝導率を比較すると、熱拡散率および熱伝導率のいずれも、加硫による高次構造の発現によって急激に上昇することが明瞭に示された。また、加硫NRのうち、加硫密度が高い試料ほど熱拡散率および熱伝導率は高い値を示し、加硫密度と熱拡散率、加硫密度と熱伝導率のそれぞれの間に正の相関関係が成り立つことを見出した。

NRの室温における熱拡散率および熱伝導率は、高分子材料の溶融状態における値に近かった。<sup>2)</sup>これは、加硫NRが非晶性であるためと考えられる。しかし、加硫操作によってNRと硫黄が反応して加硫点が生成し、三次元の高次構造が発現することで熱拡散率および熱伝導率が大幅に上昇したこと、また、加硫密度と熱拡散率および熱伝導率の間に正の相関関係が成り立つことから、加硫ゴムを含む高分子材料の熱物性値が高次構造に大きく依存することを改めて確認した。また、加硫NRにおいては、加硫による三次元ネットワーク構造の発現が加硫NRの熱伝導性を向上させることが明らかとなった。

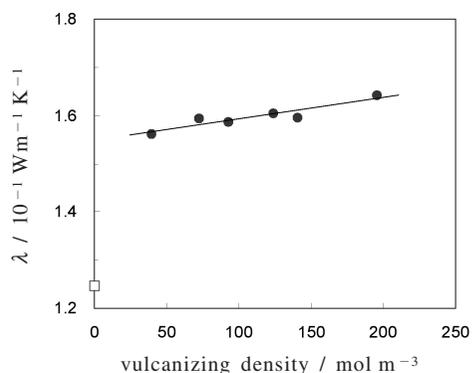
## 4. まとめ

純ゴム配合NRについて、未加硫NRおよび加硫密度の異なる加硫NRの熱拡散率および熱伝導率を測定したところ、加硫による高次構造の発現によって、熱拡散率および熱伝導率は大幅に上昇した。また、加硫NRでは、加硫密



**Fig.1** Relationship between the thermal diffusivity (a), the density (b), the specific heat capacity (c), and the vulcanizing density of natural rubber. □: not-vulcanized natural rubber (NR-I(0)), ●: vulcanized natural rubbers (NR-I(i)~(iv), NR-II, NR-III).

度と熱拡散率, および加硫密度と熱伝導率の間にそれぞれ正の相関関係が成り立つことを見出し, 加硫による三次元ネットワーク構造の発現が加硫NRの熱伝導性を向上させることを明らかにした。NRを始めとする各種加硫ゴムは,



**Fig.2** Relationship between the thermal conductivity and the vulcanizing density of natural rubber. □: not-vulcanized natural rubber (NR-I(0)), ●: vulcanized natural rubbers (NR-I(i)~(iv), NR-II, NR-III).

劣化に伴って加硫密度が変化する場合が多いことから, 劣化を検出する新しい指標のひとつとして, 熱拡散率および熱伝導率を適用することが期待される。<sup>8)</sup>

## 文 献

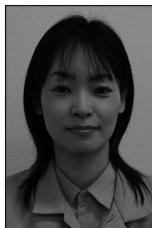
- 1) T. Hashimoto and T. Tsuji, *J. Therm. Anal.* **40**, 721 (1993).
- 2) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polymer* **38**, 5397 (1997).
- 3) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **352/353**, 291 (2000).
- 4) N. Miyamoto, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **431**, 62 (2005).
- 5) 日本ゴム協会編, 新版ゴム技術の基礎 (2002).
- 6) 西 敏夫, 日本ゴム協会誌 **75**, 48 (2002).
- 7) 池田裕子, 日本ゴム協会誌 **75**, 55 (2002).
- 8) 松坂奈緒子, 近藤寛明, 渡邊智子, 大武義人, 日本ゴム協会誌 投稿中 (2007).

## 要 旨

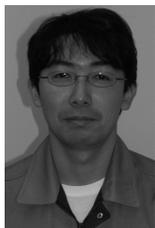
天然ゴムの熱拡散率および熱伝導率をレーザーフラッシュ法を用いて測定し, 加硫密度との関係について考察した。天然ゴムの熱拡散率および熱伝導率は, 加硫による高次構造の発現によって大幅に上昇し, 加硫密度と硫黄架橋天然ゴムの熱拡散率および熱伝導率の間には正の相関関係が成り立つことを見出した。



松坂奈緒子 Naoko Matsuzaka  
財団法人化学物質評価研究機構,  
Chemicals Evaluation and Research  
Institute, Japan, TEL. 0480-37-2601,  
FAX. 0480-37-2521, e-mail: matsuzaka-  
naoko@ceri.jp  
研究テーマ：高分子の熱分析  
趣味：旅行



渡邊智子 Tomoko Watanabe  
財団法人化学物質評価研究機構,  
Chemicals Evaluation and Research  
Institute, Japan, TEL. 0480-37-2601,  
FAX. 0480-37-2521, e-mail: watanabe-  
tomoko@ceri.jp  
研究テーマ：生分解プラスチック  
趣味：絵画鑑賞



近藤寛朗 Hiroaki Kondo  
財団法人化学物質評価研究機構,  
Chemicals Evaluation and Research  
Institute, Japan, TEL. 0480-37-2601,  
FAX. 0480-37-2521, e-mail: kondo-  
hiroaki@ceri.jp  
研究テーマ：高分子材料の成形加工  
趣味：音楽鑑賞



大武義人 Yoshito Ohtake  
財団法人化学物質評価研究機構,  
Chemicals Evaluation and Research  
Institute, Japan, TEL. 0480-37-2601,  
FAX. 0480-37-2521, e-mail: ohtake-  
yoshito@ceri.jp  
研究テーマ：高分子の劣化と高次構造解  
析  
趣味：大吟醸収集