

加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化の研究
～平面伸長によって生じた結晶の配向の特徴～
Studies on Strain-Induced Crystallization of Vulcanized Natural Rubber
～ Features of Orientation of Crystallites As Formed Upon Planar Elongation ~

田中壘登¹, 安威友裕¹, 高木秀彰², 清水伸隆², 五十嵐教之², 北村祐二³, 角田克彦³,
浦山健治⁴, 櫻井伸一¹

¹ 京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町 1

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光
〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

³ (株)ブリヂストン, 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1

⁴ 京都大学, 〒615-8540. 京都市西京区京都大学桂

Ruito TANAKA¹, Tomohiro YASUI¹, Hideaki TAKAGI², Nobutaka SHIMIZU², Noriyuki
IGARASHI², Yuji KITAMURA³, Katsuhiko TSUNODA³, Kenji URAYAMA⁴, and Shinichi
SAKURAI¹

¹ Graduate School of Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

² Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research
Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

³ Bridgestone Corporation, 3-1-1 Ogawa higashi-cho, Kodaira, Tokyo, 187-8531, Japan.

⁴ Department of Material Chemistry, Kyoto University, Kyoto daigaku-katsura,
Nishikyo-ku, Kyoto 615-8530, Japan

1 はじめに

天然ゴム (NR) は、試料を伸長してひずみを加えることで、結晶化し強硬化するひずみ誘起結晶化 (Strain-Induced Crystallization; SIC) を示す。この現象は、既に 1925 年に Katz によって報告されており、1954 年には、Nyburg によって天然ゴムの結晶構造や格子定数が報告されており、現在これが最も確からしい結晶構造として知られている。これまでに SIC について数多くの研究がなされてきたがそれらの多くは一軸伸長の場合であって、実際の NR の使用環境を考慮すると、複雑な条件でひずみが生じている場合もあると考えられるため、一軸伸長以外の伸長様式における SIC のふるまいも解析すべきである。この考えに基づき、シンクロトロン放射光を用いて、一軸・平面伸長下における加硫天然ゴム試料の 2 次元広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行ったところ、伸長倍率 7 倍において異なる 2 次元 WAXS パターンが確認された。これは、一軸伸長と平面伸長では、SIC による結晶の配向状態が異なることを示唆している。そこで我々は、これを実験で確認することで、伸長様式の違いが、加硫天然ゴムの SIC により生じた結晶の配向状態に与える影響を明らかにすることが出来ると考え、本研究を行った。

2 実験

試料には加硫 NR (硫黄を 1.40 phr 配合) の玉掛けサンプルを用いた。試料サイズは、一軸伸長では 10 (長さ)×5.4 (幅)×0.25 (厚み) mm、平面伸長では 10 (長さ)×60 (幅)×0.25 (厚み) mm であった。これらの試料を治具に取り付け、一軸・平面伸長ともに 7 倍まで伸長した状態で、自作のフレームに固定した。このフレームを回転することによって、試料シート面に対して入射する X 線の角度を変えることが出来る (法線方向から傾斜させる)。この仕組みを利用し、先述の伸長倍率で試料を Y 軸伸長 (鉛直方向に伸長) し、X 線の入射方向を、試料シートの法線方向から徐々に傾斜させながら 2 次元 WAXS パターンを BL-10C にて行った。カメラ長は 0.25 m、波長は 0.1 nm であった。

3 結果と考察

得られた 2 次元 WAXS パターンの赤道方向に現れる (200)面、(120)面、(400)面反射のピーク面積を、傾斜角に対してプロットすると傾斜角 = $\pm 10^\circ$ において、(200)面、(400)面反射のピーク面積のプロットはピークを示した。さらに、傾斜角 = $\pm 80^\circ$ において、(120)面反射のピーク面積は最大値を示した。これらの結果に対し、Nyburg により示された結晶構造を適用すると、加硫天然ゴムの SIC 結晶は、平面伸長では面配向 (ac 面が試料シート面に平行に配向) であると結論づけられた。

* shin@kit.ac.jp