

シンクロトロン放射光を用いた広角 X 線散乱測定と応力ひずみ  
曲線の同時測定による加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化によって  
生じた結晶の昇温にともなう融解挙動の解析

Simultaneous Synchrotron WAXS and SS Measurements, and Analysis of Melting  
Behavior of Crystallites Obtained by Strain-Induced Crystallization of Vulcanized  
Natural Rubber

安威友裕<sup>1</sup>, 田中墨登<sup>1</sup>, 北村祐二<sup>2</sup>, 角田克彦<sup>2</sup>, 高木秀彰<sup>3</sup>, 清水伸隆<sup>3</sup>, 五十嵐教之<sup>3</sup>,  
浦山健治<sup>4</sup>, 櫻井伸一<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 京都工芸繊維大学, 〒606-8585 京都市左京区松ヶ崎橋上町 1

<sup>2</sup> (株)ブリヂストン, 〒187-8531 東京都小平市小川東町 3-1-1

<sup>3</sup> 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

<sup>4</sup> 京都大学, 〒615-8540. 京都市西京区京都大学桂

Tomohiro YASUI<sup>1</sup>, Ruito TANAKA<sup>1</sup>, Yuji KITAMURA<sup>2</sup>, Katsuhiko TSUNODA<sup>2</sup>, Hideaki  
TAKAGI<sup>3</sup>, Nobutaka SHIMIZU<sup>3</sup>, Noriyuki IGARASHI<sup>3</sup>, Kenji URAYAMA<sup>4</sup>, and Shinichi  
SAKURAI<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan

<sup>2</sup> Bridgestone Corporation, 3-1-1 Ogawa higashi-cho, Kodaira, Tokyo, 187-8531, Japan.

<sup>3</sup> Photon Factory, Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research  
Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

<sup>4</sup> 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) はゴムの性質に加えて、大変形時や瞬間的な応力が印加された場合でも破壊しない性質を合わせ持つ。両方の性質を持つ要因としてひずみ誘起結晶化 (SIC) の寄与が指摘されており、加硫 NR について SIC による結晶化と融解の挙動についての研究が多くなされている。結晶化と融解の挙動についての報告は、一定の温度で試料の伸長、収縮を行い考察しているものが多い。そこで本研究では、室温で任意の伸長倍率まで延伸した後に、昇温させながらの広角 X 線回折(WAXD)の時分割測定を行うことにより、SIC 結晶の融解の挙動を結晶格子構造の観点から考察した。

## 2 実験

試料は加硫 NR (硫黄 1.4 phr 配合 ; 厚み 0.251 mm, 幅 4 mm) を用いた。温調が可能な特注の伸長試験機を高エネ研 PF の BL-15A2 に設置し、実験を行った。初期長 10 mm の試料を 7 倍まで一軸伸長し、その状態で一定に保ち、室温から 2 °C/min で昇温させながら WAXD の時分割測定を行った。波長は 0.0923 nm、カメラ長は 0.25 m であった。

## 3 結果と考察

7 倍伸長試料の二次元 WAXD パターンに室温で現れていた SIC 結晶由来の (200), (201), (120), (002) 回折ピークが、昇温により徐々に弱くなっていく傾向が見られた。これは昇温による SIC 結晶の融解のためである。それぞれの結晶の回折ピーク位置から、斜方晶を仮定 [ref. 1] して格子定数を算出し、それらの温度依存性を考察する。温度上昇にともなって a, b 軸長は増大するのに対して、c 軸長は減少した。また、微結晶サイズ  $L(hkl)$  の温度依存性も求めた。微結晶サイズは  $L(120)$  が他の (hkl) の方向のサイズに比べて顕著に小さい値となった。この結果から、SIC によって生じた微結晶は 120 方向に短く、薄い直方体であると推測された。次に a, b, c 軸長の値を用いて結晶格子の体積  $V$  を求め、その温度依存性も調べた。さらに、結晶格子体積の熱膨張係数 ( $\alpha$ ) も評価し、 $\alpha$  の温度依存性も調べた。 $\alpha$  は 350K を境に変化していることがわかった。この温度は、応力が増加し始める温度 (337K) に近い値であった。このように、融点はこれよりもっと高温であるが、融解の前駆段階が 350K から起こり始めていることが示唆された。

## 文献

[1] Nyburg, S. C, Acta Cryst., 7, 385 (1954).

\* shin@kit.ac.jp