

天然ゴムの二軸伸長による結晶化の複雑性について

櫻井 伸一
京都工芸繊維大学

1. 緒言

天然ゴム (NR) は、試料を伸長してひずみを加えることで、結晶化し強靱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[1]、これまでも 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を用いており、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。伸長様式には一軸伸長や平面伸長、多軸伸長などがあるが、多軸 (二軸) 伸長下での NR の SIC についての報告[2]はほとんどない。我々はこれまでに一軸伸長・平面伸長・均等二軸伸長といった伸長様式で NR の伸長試験を行なった。その結果、一軸伸長・平面伸長では SIC は発現したが、均等二軸伸長では SIC は発現しなかった。これは、一軸伸長して形成された結晶が、その方向と垂直な方向にゴムの伸長することによって融解することを示唆している。また、ひずみ履歴によって SIC 発現の有無が左右される可能性も示していると考えられる。これらのことを実験で確認するため、シンクロトロン放射光を用いた広角 X 線散乱 (WAXS) 測定を行なった。また、二軸伸長装置を用いて、様々なひずみ速度比における二軸伸長試験を行うことで、伸長様式の違いが NR の SIC 挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

試料にはシート状 [40×40×0.284 (厚み) mm] の加硫 NR (硫黄を 1.40 phr 配合) を用いた。シート状試料を 2 軸伸長装置に装着し、様々な伸長を与えた状態で、その法線方向から X 線を入射し、応力と 2 次元 WAXS パターンの時間変化の同時測定を行なった。X 線の波長は 0.121nm、カメラ長は 0.25 m、照射時間は 1 秒であった。

3. 結果と考察

均等二軸伸長状態でも、SIC は発現することがわかった。

多様な二軸伸長下における 2d-WAXS 測定によって、SIC 開始ひずみ、SIC 融解ひずみを求めることが出来た。

Y 軸方向のある伸長倍率まで伸長して固定し、X 軸を伸縮させた時の SIC 開始ひずみ、SIC 融解ひずみから、X ひずみ-Y ひずみ空間に「SIC が存在する領域」、「一度生じた SIC 結晶が存在できる領域」を示すことが出来た (相図の作成)。

「一度生じた SIC 結晶が存在できる領域」は、「SIC が存在する領域」よりも広いことがわかった。すなわち一度出来た結晶は融解しにくいことを示している。しかし、一方の軸のある値まで伸長し、その後もう一方の軸を伸長した場合にも SIC 結晶は融解した。

さらに X 軸方向・Y 軸方向を同時に、ある一定のひずみ速度で伸長・除荷重した場合の SIC 開始・消失点は、X ひずみ-Y ひずみ空間における「SIC が存在する領域」、「一度生じた SIC 結晶が存在できる領域」に全く対応しなかった。

これらのことから、SIC はひずみ履歴、すなわち非晶鎖の配向状態に強く依存すると推察された。

参考文献

1. J.R. Katz, *Naturwissenschaften*, 19, 410-416, 1925
2. X. Chen, L. Meng, W. Zhang, K. Ye, C. Xie, D. Wang, W. Chen, M. Nan, S. Wang, L. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 47535-47544, 2019