

二軸伸長様式の違いが加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化に及ぼす影響

(京工繊大院) ○田中 墨登、安威 友裕、(高エネ研) 高木 秀彰、清水 伸隆、五十嵐 教之、(JASRI/SPRING-8) 増永 啓康、((株)ブリヂストン) 北村 祐二、角田 克彦、(京大院・工) 浦山 健治、(京工繊大) 櫻井 伸一

【諸言】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。伸長様式には一軸伸長や多軸伸長があるが、多軸 (二軸) 伸長下での NR の SIC についての報告¹⁾は殆どない。しかしながら、実際の NR の使用環境を考慮すると、多軸伸長に近い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、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、ひずみ履歴によって SIC の挙動が異なることを示唆している。こ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。

【実験】試料には、手裏剣形の二軸伸長用加硫天然ゴム玉掛けサンプル (硫黄を 1.40 phr 配合) を用いた。この試料では、X 線が照射される試料中心付近がよく伸びるようにへこませ、薄くしてある。このような形状の試料を、①均等二軸伸長、②平面伸長・除荷重 (Y 軸方向を初期長で固定したまま X 軸方向のみ伸長・除荷重)、③X 軸または Y 軸方向をある伸長倍率まで伸長して固定し、もう一方の軸方向に伸長・除荷重、という 3 通りの伸長方法で伸長しながら、試料の法線方向から 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。測定は SPRING-8 の BL03XU で行った。X 線の波長は 0.08 nm、カメラ長は 0.25 m、照射時間は 1 秒、検出器は Pilatus 1M (Dectris 社製) を用いた。

【結果と考察】図 1 に各ひずみ履歴における SIC 開始点と消失点を示す。SIC の発現・消失については、2 次元 WAXS パターンにおける SIC 結晶由来の反射の有無により判断した。ここで ε_X は X 軸方向のひずみ、 ε_Y は Y 軸方向のひずみであり、 $\varepsilon_K = \Delta l_K / l_{K,0}$ (Δl_K は K 軸 (K は X あるいは Y) 方向の試料の伸びで $l_{K,0}$ は K 軸方向の試料の初期長である) で与えられる。まず点 A (紫色の点) において SIC 発現が確認され、これにより均等二軸伸長下でも SIC は発現することが判明した。また平面伸長・除荷重時、点 B, B' (それぞれ塗りつぶしと中ぬきの赤色の点) で SIC 発現・消失が確認されたため、均等二軸伸長時の SIC 開始点は、平面伸長時の SIC 開始点よりも遅れることがわかった。次に、Y 軸方向をある伸長倍率まで伸長して固定し、X 軸方向に伸長・除荷重した場合の SIC 開始点が点 C, D, E, F (塗りつぶしの橙色、緑色、青色、茶色の点) であり、SIC 消失点が点 C', D', E', F' (中ぬきの橙色、緑色、青色、茶色の点) である。まず、これら点 A~F の位置 (黒色の実線) より高 ε_X 側で SIC が存在する。そして、点 B' ~F' の位置より、一度生じた SIC が融解する境界線の存在 (黒色の破線) が推察され、「SIC が存在する領域」は、「一度生じた SIC 結晶が安定に存在出来る領域」よりも小さい。すなわち二軸伸長においても、一度生じた SIC 結晶は融解しにくいことを示している。しかし、X 軸方向をある伸長倍率まで伸長して固定し、Y 軸方向に伸長した時、点 G', H' (ピンク色の中ぬきの丸印) で SIC が消失することがわかった。これらの結果は、先述の「一度生じた SIC 結晶が融解する境界線」にまでは到らないはるか手前で結晶が融解したことを示している。なおかつ、 ε_X がある値より小さい状態で Y 軸方向に伸長すると、一度生じた SIC 結晶が融解するという大変興味深い結果である。ただし、 $\varepsilon_X = 4.03$ の状態から Y 軸方向に伸長した場合、均等二軸伸長状態に到達するまで (ピンク色の実線矢印)、SIC 結晶は融解しなかった。これらの結果から、SIC はひずみ履歴に強く依存することがわかった。

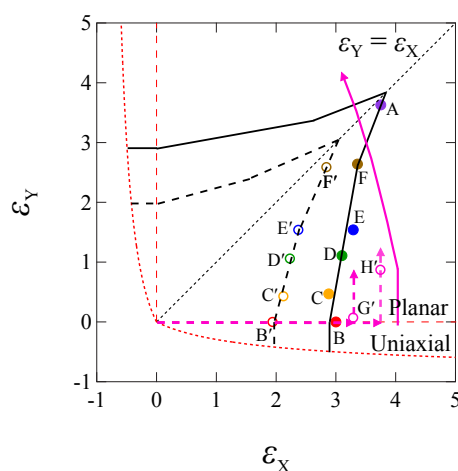


Fig. 1 SIC diagram shown in the ε_X - ε_Y space where ε_K stands for the nominal strain in the K-direction (K = X or Y). The black solid lines are for the onset of SIC in the elongation process, while the black broken lines are for the melting in the reversing process.

1) 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

Effects of Difference in the Biaxial Extension Mode of Natural Rubber on Strain-Induced Crystallization, Ruito TANAKA¹, Tomohiro YASUI¹, Hideaki TAKAGI², Nobutaka SHIMIZU², Noriyuki IGARASHI², Hiroyasu MASUNAGA³, Yuji KITAMURA⁴, Katsuhiko TSUNODA⁴, Kenji URAYAMA⁵ and Shinichi SAKURAI¹: ¹Graduate School of Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Sakyo-ku, Kyoto 606-8585, Japan, Tel: 075-724-7864, Fax: 075-724-7547, E-mail: shin@kit.ac.jp, ²High Energy Accelerator Research Organization, Tsukuba, Ibaraki, Japan, ³Japan Synchrotron Radiation Research Institute (JASRI)/SPRING-8, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5198, Japan, ⁴Bridgestone, 3-1-1 Ogawa Higashicho, Kodaira, Tokyo, Japan, ⁵Department of Material Chemistry, Kyoto University, Kyoto-Daigaku Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8510, Japan.