

シンクロトロン放射光を用いた広角 X 線散乱による 加硫天然ゴムのひずみ誘起結晶化の研究

(京工繊大) ○櫻井伸一、安威友裕、田中壘登
(株)ブリヂストン 北村祐二、角田克彦 (JASRI/SPring-8) 増永啓康
(高エネ研) 高木秀彰、清水伸隆、五十嵐教之、(京大院・工) 浦山健治

【緒言】近年のゴム製品の高性能化や小型・軽量化などの要請により、エラストマーの力学的強靱化は喫緊の課題である。エラストマーを伸長することによって高分子鎖が高配向し結晶化する現象、いわゆる“ひずみ誘起結晶化(Strain-Induced Crystallization; 以下 SIC と略す)”はよく知られ、天然ゴムやポリイソプレンゴムで多数の研究結果が発表されている。特に、SIC 由来の高強度化に関しては、高伸長時の張力の著しい増加や、亀裂先端部でのひずみ硬化による亀裂進展の抑制などに寄与する。天然ゴムが航空機タイヤなどの過酷条件で高信頼性が必要な用途に専ら使用されるのは、天然ゴムが現状で最も優れた耐久性を持つ材料であり、その理由は天然ゴムの優れた SIC 性能にあると広く考えられている。本研究では、亀裂進展の抑制に注目する。これまでの研究では、一軸伸長変形時に発現する亀裂進展抑制について SIC との関連において考察されている。そこで本研究では、天然ゴムを平面伸長（一方向のみの伸長で、伸長方向と垂直な方向には初期長から縮まないように試料を拘束した変形様式）した際の亀裂進展抑制のメカニズムの考察を目的とし、マイクロビームを用いた広角 X 線回折 (WAXD) マッピング測定による亀裂先端周辺部でのひずみ誘起結晶化の状況、微結晶の配向方向の分布を調べた。

【実験】用いた試料は加硫天然ゴムシート（幅 40 mm × 初期長 10 mm × 厚み 0.25 mm）である。硫黄を 1.40 phr 配合して加硫した。ただし、カーボンブラックは添加していない。このゴムシートに、鉛直に長さ 2 mm の亀裂をカッターナイフで入れた。その後、X 線散乱測定用に開発した試料ホルダーに取り付け、水平方向に 1.85 倍伸長した。この時、鉛直方向に試料は縮もうとするが、試料が幅広いいため縮むことができない。このように、容易に平面伸長を達成できる。その状態で保持し、亀裂が進展しないことを確認した。亀裂の進展が抑制されている理由を SIC と関連づけるため、亀裂周辺部の領域 [3.2 mm × 0.6 mm] にマイクロビーム [10.0 μm × 8.9 μm] を照射し SPring-8・BL03XU にて室温 (25°C) で WAXD マッピング測定（縦横ともに 40 μm ステップ）を行った。X 線の波長は 0.1 nm、2 次元検出器として PILATUS IM を用いた。1 箇所あたりの X 線照射時間 0.2 秒であった。

【結果と考察】Fig. 1 に亀裂の最先端の部分にビームを照射して測定された 2 次元 WAXD パターンを示す。200 面, 201 面, 120 面反射のピークが明確に観察された。また、これらの反射ピークの出現している方位角から、*c* 軸の配向方向も判定できる。Fig. 2 に全ての位置で測定して得られた 2d-WAXD パターンを示した。Fig. 1 に示すように、2d-WAXD パターンに結晶面反射によるピークが観測されているかが、SIC 結晶の現れている領域を判断するために重要であり、その観点から、Fig. 2 に SIC 領域を示した。結果として、亀裂の近傍で幅 3.8 mm、奥行き 160~200 μm にわたって SIC 領域が存在していることがわかった。これにより、亀裂の進展が阻害されていることがわかった。

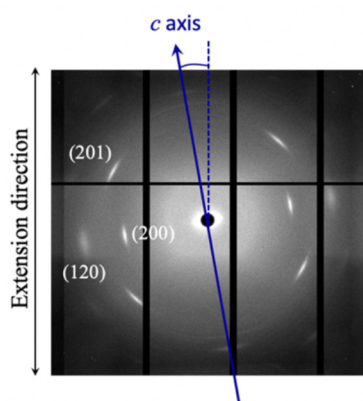


Fig. 1 2d-WAXD pattern obtained by irradiating the beam at the position just below the apex point of the crack.

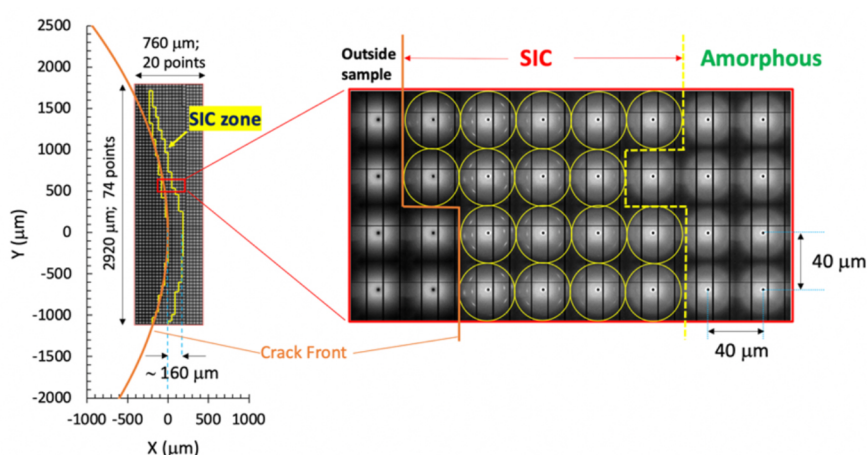


Fig. 2 Results of the microbeam mapping of the 2d-WAXD patterns.

Strain-induced crystallization of vulcanizates of natural rubber by synchrotron wide-angle X-ray diffraction, S. Sakurai^{1,*}, T. Yasui¹, R. Tanaka¹, Y. Kitamura², K. Tsunoda², H. Masunaga³, H. Takagi⁴, N. Shimizu⁴, N. Igarashi⁴, K. Urayama⁵; ¹Kyoto Inst. Tech, ²Bridgestone, ³SPring-8, ⁴PF-KEK, ⁵Kyoto Univ., ¹Tel: 075-724-7864, ¹FAX: 075-724-7547, *E-mail address: shin@kit.ac.jp