

ゴムの伸長結晶過程における結晶弾性率と結晶変形挙動 Analysis of crystal modulus and crystal deformation under strain-induced crystallization process of rubber.

岸本 浩通^a, 金子 房恵^a, 志摩 成信^a, 中前 勝彦^b
佐藤 眞直^c, 廣沢 一郎^c,
Hiroyuki Kishimoto^a, Fusae Kaneko^a, Shigenobu Shima^a,
Katsuhiko Nakamae^b,
Masugu Sato^c and Ichiro Hirosawa^c

^a住友ゴム工業株式会社, ^b(財)ひょうご科学技術センター, ^c(財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Rubber Industries, Ltd., ^bCAST, ^cJASRI

天然ゴムの伸長結晶に加わる応力や歪を解析する手法として、引張物性と広角 X 線回折の同時計測による時分割結晶弾性率測定法の開発をおこなった。時分割高角度分解能広角 X 線回折をおこなうために、二次元固体半導体検出器 PILATUS を用いた。その結果、天然ゴムの伸長結晶時の時分割結晶弾性率測定の可能性を見いだすことができた。

キーワード： 結晶弾性率, 伸長結晶化, 広角 X 線回折

背景と研究目的：

天然ゴムは合成ゴムに比べ破壊強度など優れた特性を有すため、タイヤなどの強度が求められるゴム材料に使用される。近年、環境問題等の観点から CO₂ 排出規制や環境負荷の提言が強く求められる中、天然由来である天然ゴムをこれまで以上にうまく活用する技術、すなわち天然ゴムの特性をより引き出す技術を開発することが重要となってくる。天然ゴムの特性は、伸長時や低温時における結晶の生成挙動やポリマー分子の配向と密接に関係していると考えられ、広角 X 線回折や DSC など多くの研究が成されてきた。近年、放射光を用いることで広角 X 線回折と引張物性との同時計測が可能となり、天然ゴムの伸長特性と伸長結晶化挙動に関する精力的な研究がおこなわれ、ラボの X 線装置では得られなかった重要な知見が得られている[1]。これら研究では、主に伸長結晶生成挙動と天然ゴムのポリマー分子の配向に関する研究がおこなわれてきた。我々は、天然ゴムを用いた実用材料を開発する上で伸長結晶に加わる応力や歪について、さらに詳細に解析する必要があると考えている。ポリマー結晶に加わる応力や歪を解析する手法として、結晶弾性率測定が考えられる。一般に結晶弾性率測定は、結晶に応力が加わった際の結晶の歪みを回折ピークのシフト量から算出する方法であり、従来は高精度な回折計を用いた一次元広角 X 線回折測定がおこなわれてきた。しかし、回折計を用いた一次元測定は静的測定であるため、応力緩和後の測定しかできない。そのため、実使用状態（伸長など）に近い状態における伸長結晶の役割について詳細に調査することは困難であった。

本研究では、SPring-8 の高輝度 X 線の特徴を活かし、高精度回折計と二次元半導体検出器を組み合わせることで時分割 高角度分解能広角 X 線回折実験を可能とし引張物性と結晶弾性率の同時計測を行う手法を開発することを目的とした。さらに、本手法を用いることで、天然ゴムの伸長結晶化の詳細な役割を調査し高物性ゴムの開発をおこなうことを目的とした。

実験：

高角度分解能広角 X 線回折実験は、SPring-8 BL46XU の Huber 回折計を用いておこなった。実験レイアウトを図 1 に示す。X 線エネルギーは 10 keV を用いた。二次元検出器として PILATUS 100K（二次元固体半導体検出器）を用い、検出器を Huber 回折計の 2θ 軸に取り付けた。この時の試料-検出器間距離（カメラ長）は、約 950 mm であった。また、Huber 回折計に取り付けられるように、小型の引張試験機を開発し、ハッチ外から遠隔操作できるようにした。露光時間は 1-

10 sec とした。試料は、イオウ加硫した架橋天然ゴムを用い、試料厚みは約 1 mm とした。結晶弾性率測定をおこなうために、天然ゴム結晶の(004)面からの回折ピークの計測をおこなった。精度の高い解析をおこなうために、ゴム伸張時における試料位置のずれによる回折ピークのシフトを、内部標準として試料表面に塗布した Al_2O_3 の(113)面のピーク位置から補正した。

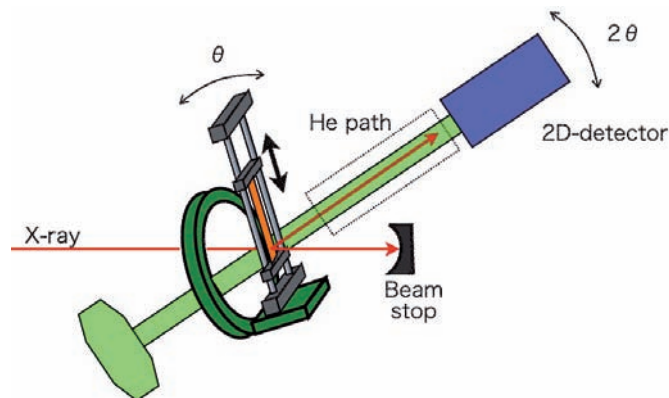


図 1. 時分割結晶弾性率測定の設定アップ図

結果および考察：

本研究を成功させるためには、Huber 回折計に設置可能な小型引張試験機の作製と二次元検出器にて結晶歪みが測定できるだけの分解能が必要となる。2008B 期の基礎検討において、10 cm 四方サイズの小型巻き取り式引張試験機を試作し、伸張結晶化挙動について測定した。その結果を図 2 に示す。ゴムの伸張と共に天然ゴム結晶の(004)面のピーク強度が増加し、ある歪みから回折ピークが低角度側にシフトすることが分かった。つまり、伸張によって天然ゴム結晶の生成と同時に結晶に歪みが生じるのではなく、結晶がある程度成長した後に歪むのではないかと考察することができた。このように、PILATUS 検出器のピクセルサイズに合わせたカメラ長を設定することによって、引張試験と結晶弾性率の同時計測の可能性を見いだすことができた。しかし、試験機の関係上、正確な歪量の算出が困難であった。

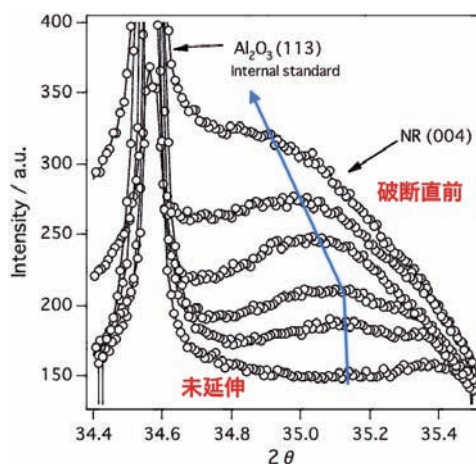


図 2. 伸張時における天然ゴム伸張結晶の(004)面の回折ピークの変化

2009A 期では上記結果を踏まえ、正確な歪量が算出できる引張試験機を開発した。Huber 回折計の試料周りの制約から、図 1 に示すような片軸引張型の試験機とした。しかしながら、実際に

実験をおこなったところ、前回の実験のように強い回折強度を得ることができず解析をおこなうに十分なデータを得ることができなかつた。確認するために、ラボの広角 X 線散乱装置（集中光学系による透過測定）を用いて同様の試験をおこなったが特に問題なく測定ができた。この原因は未だ不明であるが、一つの可能性として片軸引張であったため X 線の照射位置に問題があったのではないかと推察している。つまり図 3 に示すように、ラボの装置では集中光学系であるためある程度広がったビームが試料に照射されるため試料チャックより離れた部分の回折が測定されるが、放射光の場合は試料チャックのすぐ近くしか X 線が照射されていないため通常の一軸延伸の中心を測定しているのと状況が違うのではないかと考えている。

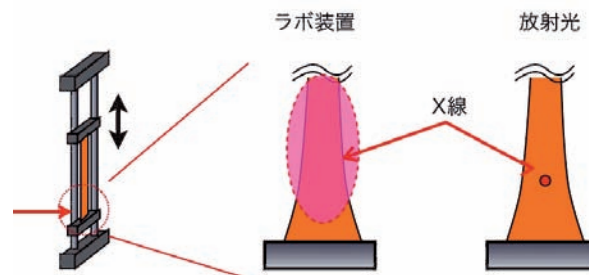


図 3. 結晶弾性率測定におけるラボ装置（集中光学系、透過法）と放射光での X 線照射の違い

今後の課題：

今回の実験では、引張物性と結晶弾性率の同時計測を行うことができなかった。そこで次回は、ビーム位置が伸張時にゴムの中心となるように両軸で伸張する装置に改良して実験をおこないたいと考えている。その為に、Huber 回折計と引張試験機のアタッチメントの改良を実施したいと考えている。

参考文献：

[1] S. Toki et al., *Rubber Chem. Technol.* **79**, 460 (2006)