

(京大化研) ○登阪雅聡、茂木栄里香、熊川大幹

【緒言】

天然ゴム(NR)の優れた機械的耐久性は、大変形時に伸長結晶化して自己補強効果を発現するからだと考えられている。NRの伸長収縮サイクルで結晶が生成・融解する過程を定量的に記述すれば、タイヤ等の製品設計に貢献が期待できる。さて、融解過程を定式化する際、平衡融点(T_m^0)は重要な因子であり、NRの T_m^0 は35℃付近と報告されている[1,2]。しかし、それよりも高温で融解した事例も報告されており[3-5]、既報の値に疑問が持たれた。そこで本研究ではNRの T_m^0 を見直すと共に、伸長結晶化の際に共存する伸長非晶鎖が融解におよぼす影響を検討した。

【実験】

未加硫あるいは加硫したNRラテックスを乾燥し、厚さ1mmのシートを試料として作製した。 T_m^0 の検討には脱タンパク処理したNRを用いた。未伸長のNR試料を約10℃の冷蔵庫中で長期保存し、種結晶を生成させた。この種結晶から種々の結晶化温度(T_c)で結晶を生長させ、その T_m を測定した。またSAXS測定結果を相関解析することによりラメラ厚を求めた。非晶鎖による収縮力の影響を検討する際には、室温以上の融点(T_m)を持つNR結晶を伸長下で形成し、その形成過程についてWAXDと応力の時分割同時測定を行った。また、その T_m をDSCにより測定した。

【結果と考察】

得られた値によるHoffman-WeeksプロットおよびGibbs-Thomsonプロットのいずれから、 T_m^0 として60℃以上の値が得られた。この値であれば、高温での融解が観察されたことを説明出来る。また、WAXDより求めた結晶化度とDSCの結果から、融解エンタルピー ΔH として60 J/gが得られた。

WAXDパターンから、室温以上の融点を持つNR試料の結晶化度や結晶サイズをもとめたが、いずれも通常のNR(収縮過程で結晶が融解する試料)と同程度であり、 T_m との相関は見られなかった。今回得られた T_m^0 の値も考慮すれば、伸張誘起結晶は伸長した非晶鎖の収縮力により押しつぶされるため、融点が低下すると考える必要がある。そこで、Fig. 1のように伸長した非晶鎖と部分結晶鎖が並列に接続した力学モデルを考え、結晶が融解して全体が収縮する際のギブスエネルギー変化 ΔG を定式化した。この式と T_m の実測値から見積もられる結晶化度は、WAXD測定から求めた値と良い一致を示した。

【謝辞】

本研究はJSPS科研費16K05913の助成を受けたものです。放射光WAXD測定はJASRIの認可により行われました(課題番号2017B1178, 2018A1264, 2018B1266)。一部の実験には住友ベークライト株式会社よりお借りした高速伸長装置を用いました。

【参考文献】

1. E. N. Dalal, K. D. Taylor, P. J. Philips, *Polymer*, **24**, 1623 (1983).
2. S. Kawahara, K. Takano, J. Yunyongwattanakorn, Y. Isono, M. Hikosaka, J. T. Sakdapipanich, Y. Tanaka, *Polymer J.*, **36**, 361 (2004).
3. D. Valladares, B. Yalcin, M. Cakmak, *Macromolecules*, **38**, 9229 (2005).
4. F. Katzenberg, B. Heuwers, J. C. Tiller, *Adv. Mater.*, **23**, 1909 (2011).
5. M. Tosaka, E. Shigeki, *Polymer*, **157**, 151 (2018).

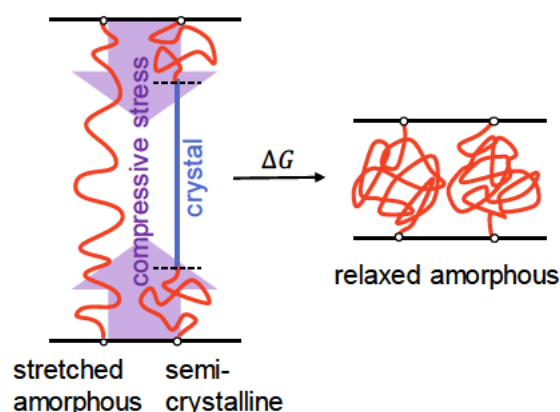


Fig. 1. Mechanical model for the explanation of melting of strain-induced crystals of NR.