

【緒言】

水素化ニトリルゴム (HNBR) は延伸により伸長結晶化が生じることが知られている。HNBR を伸長すると応力は、ひずみ 50%以下の低ひずみにおいて急激に増加してから (領域Ⅰ)、緩やかな増加を示し (領域Ⅱ)、その後、ひずみ 300%以上から伸長結晶化により大きく増加する (領域Ⅲ)。領域Ⅲでは伸長により結晶構造が形成されることが広角 X 線回折法の結果から明らかにされているが、領域Ⅰ・Ⅱにおける構造は明らかにされておらず、伸長結晶化前の誘導期に関する研究は皆無である。本研究では HNBR の伸長過程の Hv 光散乱測定と複屈折測定の結果に基づいて、伸長結晶前駆体の秩序化と光弾性挙動について論じる。

【実験】

原料ゴムとして HNBR、架橋剤としてジクミルパーオキサイド (DCP) を用いた。クロロホルムを用いて、DCP 含有量の異なる HNBR 溶液 (5wt%) を溶媒キャストさせて加硫前試料を得た。得られた架橋前試料を 180°C で 20 分間熱プレス成形をして、架橋密度の異なる架橋試料を得た。架橋フィルム試料において引張試験、一軸延伸中の時分割 Hv 光散乱測定および複屈折測定を行った。

【結果・考察】

Fig.1 に Hv 光散乱測定により得られた、DCP を 5phr 添加した架橋試料の延伸過程の光散乱像を示す。試料を偏光方向と同じ方向に一軸延伸すると、領域Ⅰの低ひずみにおいて等方的な円形像が出現して、ひずみの増加に伴い光散乱像の強度が増加することが見出された。同様に DCP を 3phr 添加した試料と 0phr 試料 (未架橋試料) においても円形の散乱像が観察された。これらの結果から、伸長結晶化が生じる前の領域Ⅰから光学異方性を有する構造体が形成されることが示唆された。

ランダム配向相関近似に基づく散乱プロファイルの解析から秩序構造の大きさの尺度である配向相関距離 a を求めて、 a のひずみ依存性を Fig.2 に示す。 a がひずみの増加に伴い増加するという Fig.2 の結果から、秩序構造のサイズがひずみの増加に伴い大きくなり、架橋密度の高いほどひずみの増加に対するサイズの増加率が高いことがわかった。

応力と複屈折の比から光弾性係数 C (=複屈折/応力) を求められた、 C のひずみ依存性を Fig.3 に示す。 C は低ひずみにおいて急激に増加するが、その後、増加は緩やかになることがわかった。また、架橋密度が高いものほどより低ひずみ側で C が一定になった。 C の増加は秩序構造内の秩序性の増加に起因することから、秩序性は低ひずみにおいて急激に増大した後、増加しなくなることが示唆された。以上の結果から、伸長結晶化前から秩序構造が形成され、伸長に伴い秩序構造は秩序性を増加させながら大きくなるが、その後、秩序性は変化せずに秩序構造が大きくなることが明らかになった。またその秩序構造のサイズは架橋密度が高いほど増加しやすく、秩序化しやすいことが明らかになった。

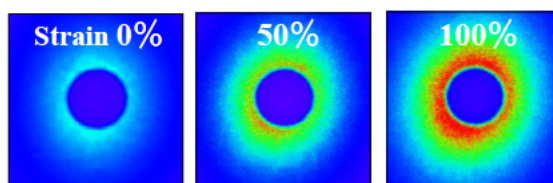


Fig.1 Hv light scattering patterns of HNBR.

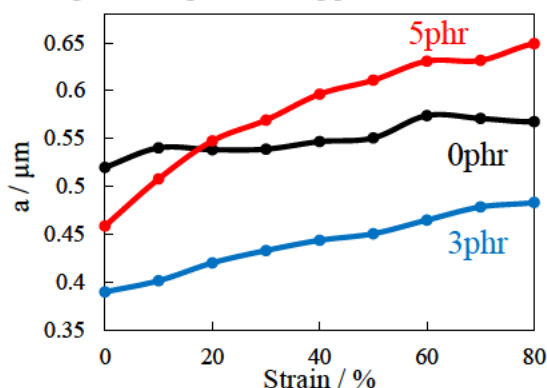


Fig.2 Orientation correlation distance of HNBR during the stretching

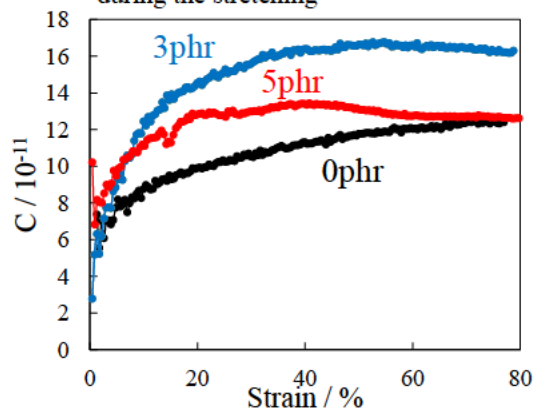


Fig.3 Photoelastic coefficient vs strain of HNBR at low strain.

The orientation and photoelastic behavior of the strain-induced crystallization precursor of HNBR

Yoshiki Fujibayashi, Hiromu Saitou: Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24-16 Nakacho, Koganei-shi Tokyo 184-8588, Japan, Tel & Fax: +81-042-388-7503, E-mail:hsaitou@cc.tuat.ac.jp

