

# 大変形した架橋ゴムにおける高次構造形成

(京大化研<sup>1</sup>・ニューヨーク州立大<sup>2</sup>) 登阪雅聡<sup>1</sup>・土岐重之<sup>2</sup>・HSIAO, Benjamin. S<sup>2</sup>

## 【はじめに】

架橋した天然ゴムは強度と大きな伸びを併せ持つため、現代文明に不可欠の素材である。しかしながら未だに、大変形時に発揮される強度の起源について、明確な答えは得られていない。一因として、小角X線散乱(SAXS)測定では伸長された試料内の高次構造が蛋白質や酸化亜鉛の散乱により覆い隠され、伸長時の構造解明が困難な事が挙げられる。本研究では、SAXSの経時変化に着目した差分測定により、伸長を加えられた試料中の構造形成過程を検討した[1]。

## 【実験】

植物由来天然ゴムに含まれる蛋白質等からの散乱を避けるため、化学合成された cis-1,4-polyisoprene を用いた。硫黄、ステアリン酸、酸化亜鉛、加硫促進剤(CBS)を加え、網目鎖密度( $\nu$ )の異なる3種類(IR1T,  $\nu = 2.31 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ ; IR3T,  $\nu = 1.76 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ ; IR5T,  $\nu = 1.49 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ )の架橋体を作製した。厚さ約1mmの試料シートから短冊状の試験片を打ち抜いて実験に用いた。SAXS測定は米国NLSLのX27Cビームラインで行った。卓上型の引張り試験器をビームライン上に設置し、クランプ間距離30mmの試料を100mm/minで変形して所定の伸長比 $\alpha$ で1時間保持し、その間の二次元SAXSパターンを記録した。実験は室温および0℃で行った。

## 【結果と考察】

伸長比2.5~6.0の範囲で得られたSAXSパターンには、いずれも赤道方向に強度の局在が見られ、繊維軸方向に配向した構造の形成が推察された。更に、ごく僅かな変化を検出するため、伸長停止直後と一定時間経過後のSAXSパターン間で差分を算出した。得られた差分像の例を図1に示す。差分として検出された値はノイズレベルよりは十分に大きいため、実際の構造形成を反映していると考えられる。図1で時間経過と共に大きくなる赤道上の強度は、繊維軸方向に配向した構造が生長している事を示す。同様な挙動は、今回実験した全ての試料に観察された。図2には差分SAXSパターンを円環平均した値 $I_{\text{def}}$ を示している。室温でIRが結晶化するのは伸長比4.5以上だが[2]、伸長結晶化の起こらない低伸長の場合も配向構造の生長が顕著に起こっている事が、図2から分かる。この様な生長挙動を示す配向構造の実体については、現在検討中である。

## 【参考文献】

- [1] M. Tosaka, et al., *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* DOI: 10.1002/polb.22290
- [2] M. Tosaka, et al., *Rubber Chem. Technol.* **77**, 711-723 (2004).

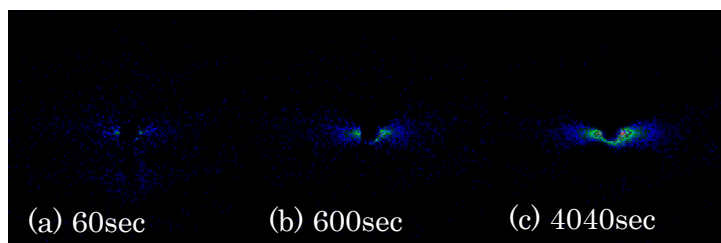


Fig. 1 Differential SAXS images of IR3T stretched to 2.5 times the original length at 0°C.

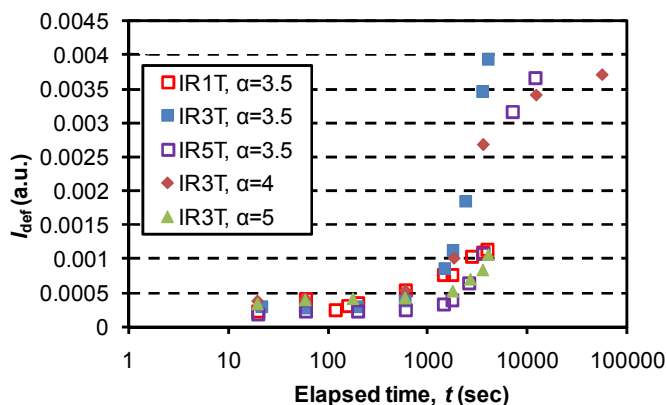


Fig. 2 Circular integration of the differential SAXS patterns,  $I_{\text{def}}$ , as a function of elapsed time,  $t$  at room temperature.