



## 天然ゴムの結晶性に及ぼす粘着付与樹脂の影響調査

Influence of tackfier resin on crystallization of Natural rubber

木下 武治、原口 洋  
T. Kinoshita, H. Haraguchi,

ニチバン株式会社 研究本部 中央研究所  
Central Laboratory, NICHIBAN CO.,LTD

### 1. 測定実施日

2014 年 6 月 6 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL8S3  
2014 年 9 月 11 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL8S3  
2014 年 9 月 24 日 10 時 – 18 時 30 分 (2 シフト) , BL8S3

### 2. 概要

天然ゴムは、非常に重要な粘着剤原料の一つである。粘着剤の剥離時の変形、つまり、天然ゴム分子が延伸され配向結晶化することが粘着特性へ影響していると考えられている。<sup>[1][2][3][4]</sup> 我々は、粘着剤の必須原料である粘着付与樹脂に注目し、粘着剤の天然ゴム分子が延伸結晶化されることに及ぼす粘着付与樹脂の影響について、X線回折を用いて研究を行った。天然ゴム+粘着付与樹脂の簡易な粘着剤は、伸長によって生じた結晶化ピークが樹脂量増加で低下するが、伸長後の約 100 秒で結晶のピーク強度がほぼ最大となることは、樹脂量や伸長速度による影響がないと考えられる。

### 3. 背景と研究目的

天然ゴムは、多くの粘着剤原料の中でも非常に重要な高分子素材の一つであり、粘着剤が剥離時に変形する際に、天然ゴム分子が延伸され配向結晶化することが粘着特性へ影響していると考えられている。<sup>[1][2][3][4]</sup> 我々は、粘着剤に必須の原料である粘着付与樹脂に注目し、粘着剤の天然ゴム分子が延伸結晶化されることに及ぼす粘着付与樹脂の影響について研究し、天然ゴム系粘着製品またはその開発へのフィードバックを目的とした。本研究は、2013 年 7 月の

実験に引き続き、この天然ゴムと粘着付与樹脂からなる粘着剤のモデルを作成し、天然ゴム起因の伸張結晶性をX線回折にて評価し、粘着特性や他の物性との関連性を調査した。

#### 4. 実験内容

測定サンプルは、天然ゴムと粘着付与樹脂を各配合比（ゴム 100 に対し、0、10、20、30、40、50 部）で溶剤にて溶かし、乾燥させシート状粘着剤を作成し、5 mm×60 mm に切り出し、これを用いた。

測定は、あいちシンクロトロン光センターのX線小角・広角散乱測定ビームライン（BL8S3）を用いて、2つの伸長環境でのX線散乱（カメラ長 0.5 m、エネルギー 13.5 keV）測定をおこない、天然ゴムの伸長結晶性に関するデータを取得した。結晶化ピークのデータは環状平均をとった。

##### ①固定伸長測定

各サンプルを本実験用試料台に設置し、必要な伸長倍率へ伸ばし安定した後にBL8S3にてX線散乱を測定した。検出器は、R-AXIS IV++ を用い、露光時間 300 秒とした。

##### ②自動伸長測定

各サンプルを自動伸長器に設置し、駆動部（ホムシシダ、(株)IAI 製）に速度と移動距離を設定し、必要な伸長倍率へ伸ばした直後より、自動伸張器に設置したロードセル（LUX-B-50N-ID、(株)共和電業製）による荷重測定とX線散乱を同時に測定した。また、樹脂部数 50 部のサンプルについて、100 mm/sec および 1000 mm/sec の伸長速度で 8 倍に伸長した後X線散乱を測定した。検出器はPILATUS 100K を用い、露光時間 10 秒を 2 秒間隔で測定した。天然ゴム伸長結晶のピーク強度は、200、120 反射についてデータを得た。

#### 5. 結果および考察

##### ①固定伸長測定

天然ゴムの 200、120 反射は伸長倍率が約 4 倍以上になると出現し、伸長が大きくなるほど結晶のピーク強度も大きくなる傾向がみられた。また、天然ゴムに対する粘着付与樹脂の割合が大きくなるに従い、結晶のピーク強度は低下する傾向がみられた（Fig. 1）。これより、樹脂増加で結晶化度が低下していると考えられる。

## ②自動伸長測定

伸長後の約 100 秒で荷重と結晶のピーク強度がほぼ安定し、天然ゴムに対する粘着付与樹脂の割合の増加に影響なく、ほぼ一定であった (Fig. 2, 3)。また、伸長速度の変化では、速度が遅いと荷重や結晶のピーク強度が低い値となるが、これも約 100 秒で荷重と結晶のピーク強度がほぼ安定した (Fig. 4, 5)。これより、粘着付与樹脂の配合比および伸長速度は結晶化度には影響するが、結晶化する構造変化の速度に影響しないと考えられる。

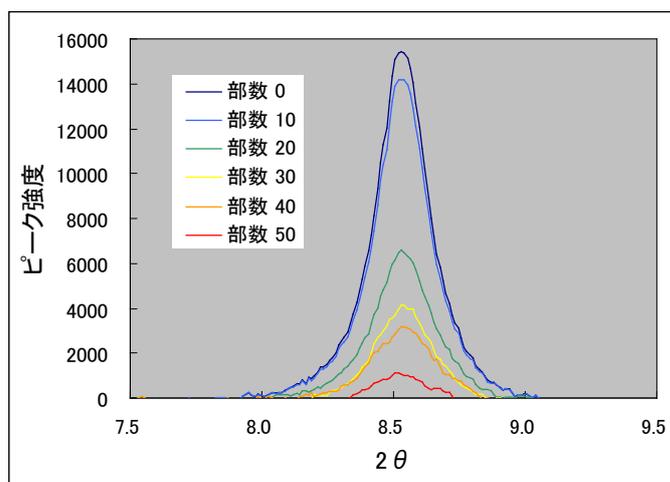


Fig. 1 天然ゴム 100 部に対し各樹脂添加部数での 200 反射の強度変化

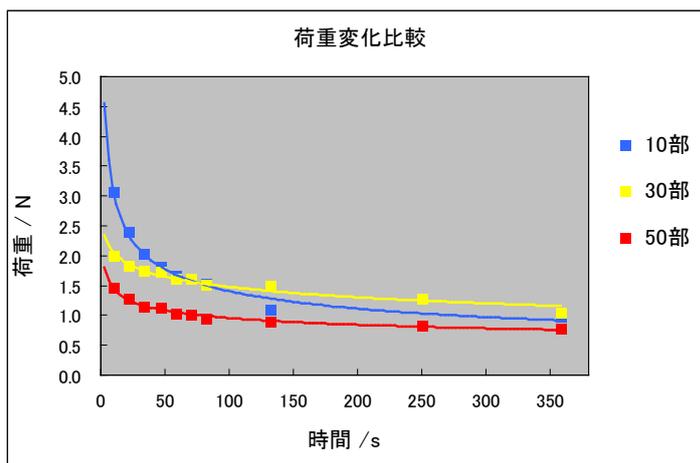


Fig. 2 伸長による荷重の時間変化

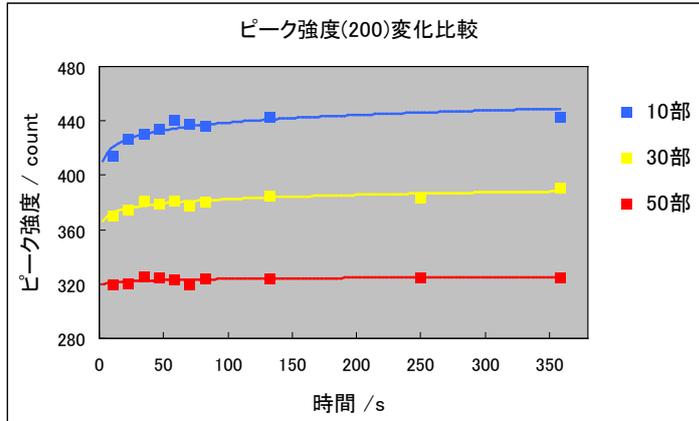


Fig. 3 伸長による 200 反射のピーク強度の時間変化

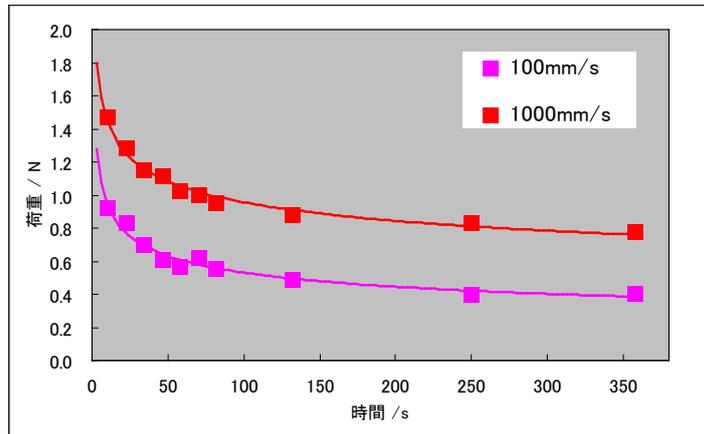


Fig. 4 伸長速度の違いによる荷重の時間変化

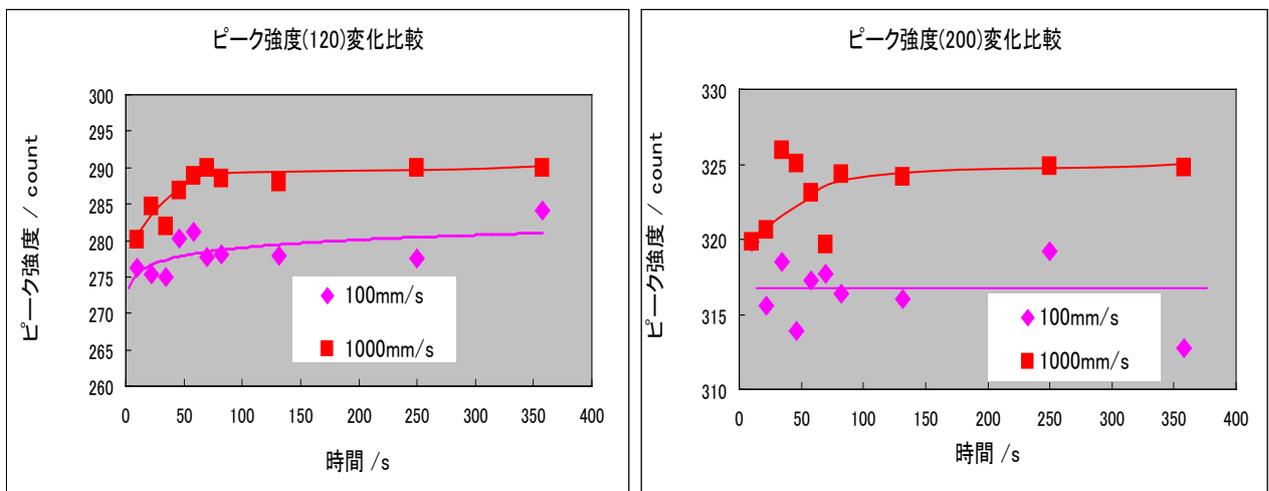


Fig. 5 伸長速度の違いによる天然ゴム 120, 200 反射のピーク強度の時間変化

## 6.今後の課題

天然ゴムの分子構造が粘着付与樹脂により、どのように影響を受けているか継続して検討を行う。また、粘着付与樹脂は、その種類でゴムとの相溶性が異なり、粘着特性に影響を与えるため、その種類が天然ゴムの分子構造にどのような影響を及ぼすか調査したいと考えている。

## 7.参考文献

- [1]土岐重之、藤巻達雄 日本ゴム協会誌 第75巻 第3号, 93-97 (2002)
- [2]M. Tosaka, S. Murakami, S. Poompradub, S. Kohjiya, Y. Ikeda, S. Toki, I. Sics and B. S. Hsiao, *Macromolecules*, **37**, 3299 (2004)
- [3]高橋泰洋 日本ゴム協会誌 第75巻 第10号, 441-446 (2002)
- [4]中前勝彦ら 日本接着学会誌 第49巻 第9号, 12-15 (2013)