村松 凌*・竹澤 宏典・駒水 謙二

Compression Molding Anisotropy of Natural Rubber Compounds

Ryo MURAMATSU*, Hironori TAKEZAWA and Kenji KOMAMIZU (TOYO TIRE & RUBBER CO., LTD., R & D CENTER, 5-7 Nishi-Chujocho, Ibaraki-shi, Osaka 567-0887, Japan)

By studying the physical properties of natural rubber compounds cured by compression in a test mold which has a unidirectional outer flow of excess rubber from the mold when vulcanization starts, we found that the tear strength of the test pieces where the direction of the stretching was parallel to the outer flow was lower than that of the test pieces with the direction perpendicular to it. Similar anisotropies were also observed in tensile strength, modulus, $\tan \delta$, Payne's effect, etc. Some anisotropies similar to the experiments were observed in the OCTA calculation with a non-crosslinked natural rubber model. The causes of anisotropies were considered.

(Received on January 13, 2009)

(Accepted on May 18, 2009)

Key Words : Anisotropy, Natural Rubber, Compression Mold, Tear Strength, Mold Flow, OCTA, Coarse-grained Molecular Dynamics

1. 緒 言

悪路用のトラック・バス用タイヤ等において、重要なゴム特性である引裂強さ(TR)は、天然ゴム(NR)配合でのばらつきが特に大きく、これらの配合を開発する際に問題となる場合が多い。著者は、この原因の一つとして加硫時のゴムの流れ出しに起因する異方性が問題である事を見出した。そこで、ゴムの流れ出しを一方向に制御する事のできる試験用金型を考案し、 TR のばらつきを低減させる特許¹⁾を申請した。破断特性は、ゴムの流れ方向に伸長した場合が流れに直角方向に伸長した場合より大きいと一般的には考える²⁾が、この特許では、 TR は逆に流れ出し方向が流れに直角方向よりも小さい結果であった。

プレス加硫でのゴムの加硫異方性については幾つかの研究が報告されている³⁻⁷⁾。その中で、Gurneyら³⁾は上記特許と類似の金型を用い、またHamedら⁴⁾は未加硫ゴムの形状と金型内での配置の工夫により、 TR に及ぼす加硫異方性について上記特許と同様な結果を報告している。但し、上記2報告^{3, 4)}とも引張強さ(T_B)に及ぼす加硫異方性は認められなかった。また、安定した加硫列理の再現法やその観測法についても報告されていない。

そこで、本研究では、加硫列理の観測法を含め、引裂及び引張特性や粘弾性に及ぼす加硫異方性を検討した。

さらに、この現象について、高分子解析ソフトOCTA⁸⁾による非架橋、非充てんのNRの粗視化モデルを用いた解析を試み、かかる異方性の発現要因について考察した。本研究は第17回エラストマー討論会で発表した内容^{9, 10)}に追試結果を加え、一部を修正したものである。

2. 実 験

2.1 実ゴムを用いた実験

2.1.1 配合ゴム

用いたゴム配合は、A配合；NR/SBR1500/ISAF/プロセス油(83/17/40/8)、B配合；NR/SAF/プロセス油(100/46/0)、C配合；SBR1500/ISAF/プロセス油(100/52/13)で、これらの配合ゴムに加硫促進剤や硫黄等をそれぞれ配合し、141℃×45分で加硫した。

2.1.2 使用金型

試験用金型(Test-Mold, 2面取り)の下型の左側キャビティ部をFigure 1に示した。この金型は手前と奥のGuide-Wall間に厚さ15 mmの平板の上型(図に示していない)を挿入し、加圧する構造である。左手前の壁(Lower Wall)が中央部の壁に比べて低いため、加圧時に0.3 mmの空隙が確保され、ゴムが一方向に流れ出す設計¹⁾であ

*東洋ゴム工業株式会社 研究開発センター
(〒567-0887 茨木市西中条町5-7)

Figure 1 Sketching of Test-Mold with unidirectional flow.

る。コントロールのJIS金型(JIS-Mold, 4面取り)はJIS K 6299に準じた。

2.1.3 引裂及び引張試験

引裂試験はJIS K 6252(クレセント形試験片)に従った。但し、Table 1のデータはJIS K 6301(A型試験片)に拠った。引張試験はJIS K 6251に準拠した。

2.1.4 加硫列理観測法¹¹⁾

加硫シートをシクロヘキサンに15～18時間浸漬後、取り出し、約5 mmの切込みを任意に入れ、手で引裂いた。引裂き後の加硫シートを乾燥し、引裂き跡を白マーカーでマークし、引裂き前の状態に戻した状態の写真がFigure 4である。この引裂き跡が、弱い列理パターンを示すものと考えた。但し、この方法はNRの多い配合に限定される。

2.1.5 ミクロ試験

試験用金型を用いて加硫したシートを約0.5 mm厚みにスライスし、ミクロ引裂やミクロ引張試験、更に粘弾性の測定に用いた。ミクロ引裂試験は、 $6.5 \times 30 \times$ 約0.5 mmの試料中央部の端に1 mmの切込みを付した試験片を、また、ミクロ引張試験はダンベル7号型(JIS K 6251)試験片を用い、各引張速度50 mm/分で測定した。但し、ミクロ引裂強さは断面積当たりの応力MPaで計算した。粘弾性試験は 5×20 (チャック間) $\times$ 約0.5 mmの試験片を使用し、室温、50 Hzで計測した。

2.1.6 架橋密度

架橋密度は $5 \times 25 \sim 35 \times$ 約0.5 mmの試験片をシクロヘキサンで膨潤させ、方向別の膨潤伸長度測定より求めた¹²⁾。

2.1.7 加硫ゴムシートの収縮率

加硫後の試験シートの収縮率は、室温でシート寸法を計測し、金型寸法を基準にして算出した。

2.1.8 加硫ゴムシートの表面観測

加硫ゴムシート表面観測は、島津製作所製SPM-9500J3の走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscopy (SPM))を用いた。カンチレバーはNANOSENSORS製NCHRを使用して、ダイナミックモードの位相を測定した。

2.2 高分子解析ソフトOCTA-Cognac⁸⁾ 解析

2.2.1～2.2.4の粗視化分子動力学解析は、OCTAの汎用粗視化分子動力学プログラムCognac⁸⁾を用いた。

2.2.1 非架橋、非充てんのポリマーモデル

ポリマーモデルは、イソプレンモノマーを粗視化(以後、粒子と呼ぶ)し、この粒子を189個連ねた分子量12,852のシス-1,4-ポリイソプレン10本を用い、J-OCTAv1.3¹³⁾にて作成した。この作成では、力場パラメータをDREDING¹⁴⁾にて、粗視化ポテンシャルを簡易法¹⁴⁾にて計算した。また、2.2.2～2.2.4の解析では、特に断らない限り、境界条件は周期境界、アルゴリズムはNVT-NOSE-HOOVER¹⁴⁾、温度は27 °C、圧力は0.1 MPa、圧縮・伸長速度は100 m/s、ポアソン比は0.49を基準条件とした。

2.2.2 ポリマー初期座標の発生

アルゴリズムを基準条件からNPT-Berendsen(定圧法)¹⁴⁾に変えて、ポリマー初期座標を発生させた。解析セルは計算の結果、 $54.7 \times 54.7 \times 54.7$ Åとなった。

2.2.3 加硫過程シミュレーション

加圧(Press)過程は、試験用金型を用いた加硫過程を模した。即ち、Y方向幅を固定し、Z方向を10%圧縮する事により、X方向にゴムが流れ出す条件を設定した。温度・圧力保持(Hold)過程は、温度を150 °Cに変え、静的に1,220 ps緩和させた。抜圧放冷(Release)過程は、アルゴリズムをNPT-BROWN CLARKE(定圧法)¹⁴⁾に変え、常温で静的に11,760 ps緩和させた。

2.2.4 応力-ひずみ曲線

2.2.3で得られた解析セルをX及びY方向に各一軸伸長し、各応力-ひずみ曲線を得た。応力は真値を用いた。 $\tan \delta$ は振幅 $\pm 5\%$ 、 1.02×10^{11} Hzの振動条件で計算し、応力とひずみの位相差より求めた。

3. 結果と考察

3.1 走査型プローブ顕微鏡(SPM)観測結果

Figure 2に試験用金型より得た加硫シート表面のSPM観測結果を示した。図の白灰色の背景はNRで、黒灰色はSBR、黒色部はカーボンブラックである。また、図周辺の矢印は、ゴムのロール出し方向(Mill Flow)と加硫での流れ出し方向(Mold Flow)を示した。図中、(A)はロール出し方向が垂直で流れ出し方向が水平方向の、(B)はロール出し及び流れ出し方向が、ともに水平方向の加硫シートより得られた画像である。Figure 2よりSBRとカーボンブラックは、ともにロール出し方向ではなく、加硫での流れ出し方向(図では水平方向)に並んでいる結果が得られた。

3.2 TRの加硫異方性

Table 1は試験用金型を用いて得られた加硫ゴムのTRに及ぼすロール列理と加硫時のゴム流れによる列理(加硫列理)の影響を示した。Table 1のNo.欄はFigure 2の試験片

Figure 2 SPM images of test sheet surfaces of compound A cured by Test-Mold.

No. in parenthesis: same as the No. in Table 1.

方向(1)~(4)に対応する。Test 1のA配合において、(1)と(3)、または(2)と(4)の比較がロール出し方向の影響を示し、(1)と(4)、または(2)と(3)の比較が加硫時の流れ出し方向の影響を示す。NRの多いA配合ではロール列理の TR への影響が小さく、加硫列理の影響が支配的に大きい結果となった。ちなみにGurneyら³⁾も同様な実験結果を報告している。以後の実験では、Table 1の試験片採取方向(1)及び(2)をそれぞれ、加硫時のゴムの流れ出し方向及び直角方向とした。

Table 1のA配合(NR/SBR : 83/17)において、 TR は加硫時の流れ出し方向が直角方向の約80%に減少しており、加硫異方性が確認できた。更に、Table 2のB配合(NR/SBR : 100/0)のTest 2の試験用金型加硫でも、Table 1と同様に TR は流れ出し方向が直角方向の83%に減少し、加硫異方性が確認できた。一方、Table 1のC配合(NR/SBR : 0/100)は、 TR の方向差に有意差無し(t検定)の結果が得られた。従って、この加硫異方性は、少なくともNR含有率の高い配合において顕著⁹⁾であり、SBR

Table 1 Anisotropies of tear strength of compounds A and C cured by Test-Mold

Comp'd	No.*1	Mill Flow	Mold Flow	TR /N/mm*2	CV*3 /%
A (Test1)	(1)	Across	Along	88.7	3.3
	(2)	Along	Across	111.8	1.7
	(3)	Along	Along	89.7	5.0
	(4)	Across	Across	113.3	4.3
C (Test1)	(1)	Across	Along	71.3	5.0
	(2)	Along	Across	75.5	8.0

*1 No.s indicate the sampling directions cut off from the cured sheet, and are the same as those shown in Figure 2

*2 JIS K 6301

*3 Coefficient of variation /%

Figure 3 Comparison of tear strength scatterings of compound B cured by Test-Mold and those by JIS-Mold.

Tear strength values were obtained from Test 2 in Table 2.

100%のC配合では認められなかった。

Figure 3は、Table 2のTest 2に示した TR の個々の値を示したものである。Figure 3の左側2列には、Table 2のTest 2の試験用金型加硫の流れ出し及び直角方向の

Table 2 Anisotropies of tear strength, tensile properties and cured sheet shrinkage of compound B cured by Test-Mold

Test No.	Mold	Mold Flow		TR /N/mm	M_{300} /MPa	T_B /MPa	E_B /%	Shrinkage /%	
								observed	OCTA cell
Test2	Test	Along	Average	138 (83)	11.6 (87)	31.3 (92)	604 (99)	2.3	3.2*2
			CV*1/%	5.7	2.6	2	1.7	0.7	
	Across		Average	166(100)	13.2(100)	34.2(100)	609(100)	1.8	0.4*2
			CV*1/%	3.8	2.1	4.1	2.3	2.3	
Test3	JIS	—	Average	152*3					
			CV*1/%	10.4*4					
	Test	Along	Average	85.2	11.3	26.7	555		
			CV*1/%	7.4	1.9	2.1	1.8		
Test3	JIS	—	Average	110.7	12.7	26.7	535		
			CV*1/%	13.6	2.2	3.3	3.4		

*1 Coefficient of variation /%

*2 OCTA calculation

*3 Average of 4 cavities' averages (152,155,150,151 /N/m) cured by JIS-Mold.

*4 Average of 4 cavities' CV*1's (9.7,10.7,10.6,10.8 /%) cured by JIS-Mold.

個々の TR 値を示した。また、Table 2のTest 2のJIS金型(4面取り)加硫の TR 欄には4つのキャビティの平均値を示したが、この元データである個々の TR 値を、Figure 3の右側4列に各キャビティ毎に示した。JIS金型加硫ゴムの TR の分布の下限及び上限付近に、試験用金型加硫ゴムの流れ出し及び直角方向の TR が分布する結果となった。

また、Table 2に示す様に試験用金型加硫ゴムの流れ出し及び直角方向の TR の変動係数(Coefficient of variation)は5.7及び3.8%であるのに対し、JIS金型加硫の4つのキャビティの変動係数は9.7~10.8%(平均10.4%)であった。すなわち、試験用金型加硫ゴムのばらつきが、変動係数でJIS金型加硫ゴムの60%以下に低減した。更に、金型比較の追加試験のTable 2のTest 3でも、 TR のばらつきは変動係数で60%以下に低減した。

3.3 引張特性の加硫異方性

試験用金型加硫ゴムの引張特性をTable 2のTest 2に示した。 TR と同様に300%モジュラス(M_{300})及び T_B は、加硫時の流れ出し方向が直角方向の90%前後となり、明らかに異方性を示す結果となった。但し、伸び(E_B)は有意差がなかった。また、JIS金型加硫ゴムと比較したTable 2のTest 3で、 M_{300} は試験用金型加硫ゴムがJIS金型加硫ゴムより小さい結果となり、異方性を示したが、 T_B 及び E_B では有意差の無い結果となった。

3.4 加硫列理観測結果

試験用金型加硫シートの2.1.4による加硫列理観測では、Figure 4(A)(写真は2面取り金型の左キャビティで加硫したシート)に見られるように、加硫列理が一定方向の弱い引裂きパターンを示し、加硫時のゴムの流れ出しに対して直角方向を示す結果が得られた。一方、JIS金型加硫ゴムは、4面取りの外周に向かってゴムが流れ出すため、Figure 4(B)(写真は4面取り金型の左上キャビティで加硫したシート)となり、弱い列理パターンが外周に沿う円弧状となった。従って、加硫シート内の場所により列理が

異なり、Figure 3のJIS金型加硫ゴムに見られる TR の大きなばらつきと関連する結果となった。

Gurneyら³⁾やBlowら⁶⁾は、本研究の試験用金型と類似の金型を用いた研究で、加硫列理の再現性に問題がある事を報告している。本研究の試験用金型は、これらの2報告の金型と異なり、加圧時にも空隙があるため、より安定した加硫列理が発現できる¹⁾ものと思われる。

3.5 ミクロ試験の加硫異方性

Table 3に、試験用金型加硫ゴムのミクロ引裂強さ、ミクロ引張特性、架橋密度及び粘弾性を示した。

ミクロ引裂強さとミクロ引張特性はバルク(JIS試験)の物性(Table 2)と類似の結果となった。また、加硫シートの内部(表面から0.6~1.3 mm)は、表層部より大きな異方性を示した。これは、金型との摩擦によって、表層部のゴム流れが、内部のゴム流れよりも小さくなったためと考えられる。この結果はゴム流れの大きさが TR 、引張特性や粘弾性等の異方性の大きさに影響する事を示している。

Figure 4 Photographs of easy tear trace in swollen cured sheets of compound A.

(A): Test sheet cured in the left cavity of Test-Mold (2-cavity mold).

(B): Test sheet cured in the upper left cavity of JIS-Mold (4-cavity mold).

Table 3 Anisotropies of tear strength and tensile strength properties of the microspecimen as well as crosslink-chain density and viscoelasticities of compound A cured by Test-Mold

Cured Sheet	Mold Flow	Micro- TR	Micro-Tensile Properties				Crosslink-chain Density /mol/m ³
		Micro- TR /N/mm	M_{300} /MPa	T_B /MPa	E_B /%		
Innner *1	Along	11.1 (77)	9.0 (91)	22.9 (89)	518 (92)		1.19 (77)
	Across	14.3 (100)	9.9 (100)	25.7 (100)	557 (100)		1.55 (100)
Surface	Along	11.9 (87)	9.6 (96)	24.3 (94)	554 (100)		1.43 (105)
	Across	13.6 (100)	9.8 (100)	25.9 (100)	553 (100)		1.37 (100)
Cured Sheet	Mold Flow	Viscoelasticity 1.25 ± 0.3%			Viscoelasticity 15.0 ± 0.5%		
		E' /MPa	$\tan \delta$	Week Bond × kT/MPa	E' /MPa	$\tan \delta$	
Innner *1	Along	20.9 (95)	0.193 (90)	12.4 (85)	13.4 (101)	0.205 (96)	
	Across	21.9 (100)	0.216 (100)	14.6 (100)	13.3 (100)	0.213 (100)	

*1 Layer in 0.6~1.3 mm depth from the surface of test sheet

Figure 5に粘弾性の振幅依存性を示した。粘弾性測定初期ひずみ1.25%では、 E' 及び $\tan \delta$ は加硫時の流れ出し方向が直角方向より低い値となり、異方性を示した。一方、初期ひずみ15%の E' と、この高振幅側の $\tan \delta$ では方向の差がなかった。 $\tan \delta$ と破断特性は関連する¹⁵⁾と考えられるため、類似の異方性を示す結果は妥当と考える。

また、初期ひずみ1.25%では振幅増による E' の低下(Payne's effect)も異方性を示した。この振幅依存性より計算したポリマーと充てん剤間等の弱い物理結合(Weak Bond)¹⁶⁾は、Table 3の様に流れ出し方向が直角方向より少なく、異方性を示した。

以上に示されたモジュラスや粘弾性挙動の検討のため、非架橋、非充てんモデルのOCTAによる解析を試みた。

3.6 高分子解析ソフトOCTA-Cognac[®] 解析結果

Figure 6に2.2.3の加硫過程シミュレーションの各過程での応力を示した。加圧(Press)過程ではZ方向の圧縮により、X方向に引張りの応力が発生した。圧力保持(Hold)過程では、Z及びX方向とも応力が低下し、一定値に収められた。抜圧放冷(Release)過程では、各応力がほぼ0 MPaまで緩和した。実験データは無いが、本計算結果は妥当なものと思われる。また、この放冷過程(自由収縮)での解析セルの収縮(shrinkage)をTable 2に併記した。Table 2に示す様に収縮はX(Along)方向がY(Across)方向より大きく、実測値(Table 2)と傾向が一致した。

次に、2.2.4より求めたX及びY方向への一軸伸長時の、応力及び $\tan \delta$ のひずみ依存性をFigure 7に示した。また、Table 4に応力より計算したモジュラスを示した。伸長20%以下では、モジュラスと $\tan \delta$ はX方向がY方向より小さく、実測(Table 3)と類似の結果が得られた。但し、伸長30%以上のモジュラスは、逆にX方向がY方向より大きく、実測と異なる結果となった。一方、 $\tan \delta$ はひずみの増大とともに、XとY方向が同等となり、実測と類似の結果が得られた。

このモジュラスや $\tan \delta$ に及ぼす異方性の要因を探るため、伸長時のエネルギー変化を検討した。本解析において、全エネルギー(U_{total})、ポテンシャルエネルギー(U_{pot})及び運動エネルギー(U_{kin})は式(1)及び(2)で示される¹⁴⁾。

$$U_{total} = U_{pot} + U_{kin} \quad (1)$$

$$U_{pot} = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} + U_{nonbond} \quad (2)$$

ここで、 U_{bond} は結合伸縮ポテンシャル、 U_{angle} は結合変角ポテンシャル、 $U_{torsion}$ は結合二面角ポテンシャル、 $U_{nonbond}$ は非結合相互作用ポテンシャルである。

Table 4に示す様に、全エネルギー(Total Energy)の変化はモジュラスと同様なひずみ依存性(異方性)を示した。

さらに、各エネルギーの中で影響の最も大きな結合伸縮(Bond)ポテンシャルエネルギーに注目し、このエネルギー変化を検討した。結合伸縮ポテンシャルエネルギー、

U_{bond} は式(3)で計算される¹⁴⁾。

Figure 5 Strain dependence of E' and $\tan \delta$ of compound A cured by Test-Mold.

Figure 6 Stress changes of OCTA model in the cure stage by OCTA calculation.

Figure 7 Strain dependence of stress and $\tan \delta$ of the OCTA Model by OCTA calculation.

Table 4 Strain dependence calculations of modulus, energy changes and number of bonds*¹ of the OCTA Model

Elongation	Elongation Direction	Modulus /MPa	Energy Change /kJ/mol from 0% Elongation						Numbers of Bonds* ¹ (BR* ¹ >1.25)
			Potential Energy				Kinetic Energy	Total Energy	
			Bond	Angle	Torsion	Nonbond			
10%	X (Along)	52	35	51	− 10	70	0	147	23.8
	Y (Across)	57	110	85	− 30	58	0	222	30.0
20%	X (Along)	77	242	226	− 26	143	0	584	33.6
	Y (Across)	82	251	211	0	110	0	572	32.5
30%	X (Along)	98	424	354	− 35	162	0	906	45.5
	Y (Across)	99	364	273	17	173	0	829	43.6
50%	X (Along)	162	1,144	544	− 79	187	0	1,796	88.6
	Y (Across)	148	954	458	1	220	0	1,633	81.2
100%	X (Along)	402	5,311	1,883	− 156	319	0	7,358	306
	Y (Across)	369	4,343	1,602	− 64	251	0	6,132	279

*¹ Number of bonds for which bond length ratio (BR=bond length/equilibrium bond length) is larger than 1.25 at the given elongation

Figure 8 Highly stretched bonds of the OCTA Model by OCTA calculation.

Bond length ratio : Gray : < 1.25 ; Black : ≥ 1.25.

Left side figures : The cells elongated to X direction.

Right side figures : The cells elongated to Y direction.

$$U_{\text{bond}}(r) = (1/2)k(r - r_0)^2 \quad (3)$$

ここで、 k は弾性定数、 r は結合長さ、 r_0 は平衡結合長さである。

平衡結合長さに対する結合長さの比 r/r_0 を結合長比と定義し、Figure 8に10%と50%伸長時の結合長比1.25未満と以上の結合の分布状態を示した。Figure 8(A)の10%伸長では、結合長比1.25以上の結合が不均一に存在し、しかも、Table 4にも示した様にX (Along)方向がY (Across)方向より少ない結果が得られた。これは、2.2.3の抜圧放冷過程におけるX方向の収縮によって、X方向の結合長さが緩和されるためと考えられる。また、Figure 8(B)の50%伸長

では、10%伸長とは逆に、結合長比1.25以上の結合が、Y方向よりもX方向の方が多い結果となった。この方向差はTable 4に示す様に、伸長20%付近で逆転し、本計算のモジュラスと類似の伸長依存性を示した。本計算は非架橋モデルのため、加硫初期のゴム流れによるポリマー配向の影響が高伸長側で大きくなったと推定される。しかし、後述の様に本実験の架橋ゴムでは、絡み合いの解(ほど)け等の影響がポリマーの配向効果より大きい状態で架橋し、固定すると推定される事より、高伸長側でのモジュラス等の逆転は無いと思われる。

さらに、この結合長比の不均一性とその異方性をもたらす要因を検討したが、絡み合い等を含め、明確にはできなかった。

過去の研究において、本研究の異方性と類似の現象については、Kaangら¹⁷⁾やBarrèsら¹⁸⁾の報告がある。すなわち、Kaangらは、部分架橋した配合物を、伸長状態でフル架橋するダブル架橋の研究で、フル架橋時の伸長率とモジュラスの関係を求めた。この伸長率が低い場合、モジュラスは伸長方向が直角方向より小さくなる結果を得て、伸長による絡み合いの解(ほど)けの影響がポリマーの配向効果より大きくなるためと考察している。また、Barrèsらは、未加硫NR配合物にフリクションを掛けた場合に、この方向の粘度が低くなる結果を得た。この原因として、ネットワークの弱い構造の破壊を推定している。

本研究でも、ゴムの流れ出し方向に比較的低い伸長状態で架橋されているため、KaangらやBarrèsらの伸長方向の絡み合いの解(ほど)けや弱い構造の破壊の考察が当てはまると考えられる。

また、OCTA解析結果もこの考えを示唆するものである。

4. ま と め

加硫時のゴムの流れ出しが一方方向となる試験用金型を用いて加硫したNR配合物の実験では以下の結果が得られた。

- 1) 引裂強さは加硫列理(Mold Flow)の影響が支配的であり、ロール列理(Mill Flow)の影響は小さかった。
- 2) TR , M_{300} , T_B や粘弾性特性(E' , $\tan \delta$)は、加硫時のゴムの流れ出し方向に伸長した場合が直角方向に伸長した場合より小さい結果となった。

これらは一般的な破断特性や弾性率についての考え方²⁾とは逆の結果である。

- 3) 加硫時のゴムの流れ出し方向が一定でないJIS金型加硫ゴムに比べ、試験用金型加硫ゴムの TR は、ばらつきが小さく、変動率で60%以下の結果となった。
- 4) OCTAによる粗視化分子動力学の解析では、非架橋、非充てんのNRモデルにもかかわらず、20%以下の伸長時のモジュラスや $\tan \delta$ は実験と同様な異方性を示した。

KaangやBarrèsらが考察した様に、本研究でも加硫初期のゴム流れにより、流れ方向の絡み合いの解(ほど)けや弱い構造の破壊が発生し、異方性の原因となったと考えられる。

本研究に関し、助言をいただきました京都工芸繊維大学名誉教授、山下晋三先生に感謝の意を表します。

References

- 1) Muramatsu, R.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 1993-278035 (1993)
- 2) For example, Nakayama, K.; Kaitou, A.: "Koubunsi wo naraberu", Koubunsi Gakkai Ed., Kyouritu Shuppan, Tokyo, Chapter 3 (1993)
- 3) Gurney, W. A.; Gouth, V. E.: *Rubber Chem. Technol.*, **20**, 863 (1947)
- 4) Hamed, G. R.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4081 (1982)
- 5) Wheelans, M. A.: *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 1023 (1978)
- 6) Blow, C. M.; Demirli, H. B.; Southwart, D. W.: *J. Inst. Rubber Ind.*, **8**, 244 (1974)
- 7) Chang, W. V.: *Rubber Chem. Technol.*, **54**, 449 (1981)
- 8) OCTA User's Group: "OCTA2006Rev1", <http://octa.jp>
- 9) Muramatsu, R.; Takezawa, H.: Nippon Gomu Kyokai Elastomer Touronkai Youshisyu, **17**, C-2 (2004)
- 10) Muramatsu, R.; Takezawa, H.: Nippon Gomu Kyokai Elastomer Touronkai Youshisyu, **17**, C-3 (2004)
- 11) TOYO TIRE & RUBBER's Method: unpublished
- 12) Flory, P. J.; Rhener, J. Jr.: *J. Chem. Phys.*, **11**, 521 (1943)
- 13) JRI Solutions, Limited: "J-OCTA 1.3", <http://www.jri-sol.co.jp/nano>
- 14) OCTA User's Group: "COARSE-GRAINED MOLECULAR DYNAMICS PROGRAM COGNAC USER'S MANUAL version 5.4", <http://octa.jp>, Chapters 2 and 5 (2003)
- 15) Andrews, E. H.: *J. Mater. Sci.*, **9**, 887 (1974)
- 16) "Koubunsi kougakukouza 7 gomu no seisitsu to kakou", Koubunsi Gakkai Ed., Chijinskyokan, Tokyo, p.452 (1970); Tohara, H.: Proceedings of 4th Japan Congress on Testing Materials, p.132 (1961)
- 17) Kaang, S.; Gong, D.; Nah, C.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 917 (1997)
- 18) Barrès, C.; Leblanc, J. L.; Guilet, S.: *Polym. Test.*, **20**, 329 (2001)
- 1) 村松凌：特開平5-278035 (1993)
- 2) 例えば、中山和郎、海藤彰：高分子をならべる、高分子学会編、共立出版株式会社、東京、3章(1993)
- 9) 村松凌、竹澤宏典：エラストマー討論会講演要旨集、**17**, C-2 (2004)
- 10) 村松凌、竹澤宏典：エラストマー討論会講演要旨集、**17**, C-3 (2004)
- 11) 東洋ゴム工業法：未発表
- 16) 高分子工学講座7 ゴムの性質と加工、高分子学会編、地人書館、東京、p.452 (1970)

日本語表記参考文献

*

*

*

*

*