架橋密度が補強ゴムのひずみ エネルギー密度関数へ与える効果

山下 義裕・川端 季雄

The Effect of the Cross-Link Density on the Strain Energy Density Function of the Reinforcement Rubber

Yoshihiro YAMASHITA and Suetō KAWABATA (The University of Shiga Prefecture, Department of Materials Science, 2500 Hassaka, Hikone 522-8533, Japan)

Kawabata et al observed that, in pure rubbers, the degree of cross-link density effects both the first and second term of the strain energy function (W function), as given by

$$W(I_1, I_2) = \frac{1}{2} \nu k T (I_1 - 3) + \nu^{1.5} \beta(I_1, I_2)$$

where ν is the cross-link density. For reinforced rubbers, the W function was found to given by

$$W(I_1, I_2) = \frac{1}{2} \nu k T (I_1 - 3) + \nu^{1.5} \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1, \phi, \nu)$$

where γ is a function representing the effect of reinforcement, and is dependent on both ν and the volume fraction of carbon-black, ϕ . In this paper, we investigate the effect of cross-link density on the γ function. It is shown that the γ function for the SBR/carbon-black system is

$$\gamma(I_1, \phi, \nu) = A_1 (\phi \nu)^{1.5} \cdot (I_1 - 3) + A_2 \phi \nu^{2.5} \cdot \exp\{1.35(I_1 - 3)\}$$

where A_1 and A_2 are constants.

(Received on February 2, 2000)

Key Word : W function, SBR, γ function, Reinforcement, Carbon-Black

1. 緒 言

これまでの我々による研究は、式(1)に示したように純ゴムにおける架橋密度の効果がひずみエネルギー密度関数(W 関数)形の右辺第1, 第2項の両方に表れることを見いだした¹⁾。

$$W(I_1, I_2) = \frac{1}{2} \nu k T (I_1 - 3) + \nu^{1.5} \beta(I_1, I_2) \quad (1)$$

ここで、 ν は架橋密度、 k はボルツマン定数、 I_1 と I_2 は変形テンソルの不変量である。 β は変形量 I_1 と I_2 の関数で β 関数とよぶ。そして補強ゴムの W 関数は、この式に補強項である γ 関数が第3項として式(2)のように加わることを見いだ

している²⁾。この γ 関数は温度にほとんど依存しないこと、 I_1 のみの関数に近似できること、カーボンブラックの体積分率の増加につれて大きな値をとる関数であることが分かっている。

$$W(I_1, I_2) = \frac{1}{2} \nu k T (I_1 - 3) + \nu^{1.5} \beta(I_1, I_2) + \gamma(I_1, \phi, \nu) \quad (2)$$

これらの事実を集め、川端らはカーボンブラック補強システムではゴム中に各カーボンブラックアグリゲート粒子をつなぐ分子鎖束からなる高次のネットワーク構造が形成されることによって補強効果が発現すると推測した²⁾。これまで、深堀ら³⁾は W 関数の測定を基に、ゴム分子鎖の粘弾性

Table 1 Composition of Vulcanization(Roll Mill Mixing)

Unit : phr*

	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13
SBR #1500	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
St. acid	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MBTS**	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
S	1	1.5	2	3	5	8	1	1.5	1.5	1.5	2	3	5
Carbon-black (HAF)							50	10	30	50	50	50	50

Cure Condition 150°C, 60min.

*: Parts per hundred part of rubber by weight

**: dibenzothiazyl disulfide

挙動を物理架橋点の滑りを記述するモデルを導いて説明している。しかし、架橋密度が補強効果項の γ 関数にどのように関与しているかについては分かっていない。また、カーボンブラック補強ゴムの一軸伸長における架橋密度と力学的性質の関係の研究⁴⁻⁹⁾や補強ゴムの架橋構造と補強メカニズムの関係についてNMR^{10,11)}、電子顕微鏡¹²⁾を用いた研究は数多くある。しかし、 W 関数との関係についてはいまだに不明な点が多い。本研究では架橋密度が補強ゴムの W 関数へ与える効果を実験的に解明する。

2. 実験

2.1 試料

試料をSBR 1500(JSR(株))に選び、架橋密度の異なる配合をTable 1に示す。試料No.1~No.6はSBR純ゴムでありNo.7~No.13はカーボンブラック補強ゴムである。これらの試料の混練はすべてロールミルで行った。

2.2 純ゴム(SBR)の架橋密度測定

純ゴムの膨潤度 ν は式(3)で表される。まず、純ゴムは各々の硫黄量で架橋した試料体積の100倍のベンゼン中で25°Cで1週間膨潤させる。膨潤後、メタノール中にて純ゴムを収縮させた後、真空乾燥を12時間行った。

$$\nu = \frac{V}{V_0} = 1 + \left(\frac{W}{W_0} - 1 \right) \times \frac{\rho_R}{\rho_s} \quad (3)$$

ここで、 V は膨潤後の体積、 V_0 は膨潤前の体積、 W は膨潤後の重量、 W_0 は膨潤前の重量、 ρ_R はゴムの比重、 ρ_s は溶媒の比重である。また架橋密度 ν の算出はFlory-Rehnerの式¹³⁾を用いた。

$$\nu = -\frac{1}{V} \left[\frac{\ln(1-\nu) + \nu + \chi \nu^2}{\nu^{1/3} - \nu/2} \right] \quad (4)$$

Fig.1 Biaxial extension equipment. Specimen is 12.0 cm×12.0cm and 1mm thick

ここで V は溶媒の分子容、 χ はゴムと溶媒の相互作用係数でこのSBRの場合はブタジエンとスチレンの割合が76.5/23.5なので0.37を用いた¹⁴⁾。架橋密度は純ゴムについてのみ測定した。

2.3 W 関数の測定

これまでの研究により、ゴム材料への補強材の補強効果を観察する手法として二軸伸長測定による W 関数の形の評価が確立された¹⁵⁾。二軸伸長測定はFig.1に示した装置(KES-G2, カトーテック(株))を用いて一軸拘束二軸変形下で等速伸長(ひずみ速度3/min)で行った。測定に用いたゴム試料は1辺の長さが12.0 cmで厚さが1.0 mmの正方形シートである。試料は伸長前に予備伸長を最大伸長まで5回繰り返して行い試料を安定化させ24時間放置後に測定した。測定は温度25°C、湿度60%の条件下で行った。

一軸拘束二軸伸長変形($\lambda_2=1$ の条件で伸長 λ_1 を与える, Fig.2)の伸長方向の応力 σ_1 , 拘束側

Fig. 2 Style of pure shear deformation

の応力 σ_2 (いずれも工学応力) は次式で与えられる。

$$\sigma_1 = \frac{2}{\lambda_1} \left(\lambda_1^2 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (5)$$

$$\sigma_2 = 2 \left(1 - \frac{1}{\lambda_1^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (6)$$

$$I_1 = I_2 = \lambda_1^2 + \frac{1}{\lambda_1^2} + 1 \quad (7)$$

この式より λ_1, λ_2 に対する σ_1, σ_2 を測定して $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ が求められる。

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = \frac{1}{2(\lambda_1^2 - 1)} \left[\frac{\lambda_1^3 \sigma_1}{\lambda_1^2 - \lambda_1^{-2}} - \frac{\sigma_2}{1 - \lambda_1^{-2}} \right] \quad (8)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{1}{2(1 - \lambda_1^{-2})} \left[\frac{\lambda_1 \sigma_1}{\lambda_1^2 - \lambda_1^{-2}} - \frac{\sigma_2}{1 - \lambda_1^{-2}} \right] \quad (9)$$

一軸拘束二軸変形は一方の軸方向の変形を拘束し、もう一つの軸方向に伸長する方式であり、Fig. 3(a) に示すように Green の変形テンソルの不変量 I_1, I_2 が $I_1 = I_2$ となり、全二軸変形領域の中央部を通る変形様式であるので一軸拘束二軸変形は全二軸変形のほぼ中央に位置する代表的変形と見なすことができる。ただし、伸長比 λ で見た場合には一軸変形よりである (Fig. 3(b))。 $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ は二軸伸長応力-ひずみ曲線の行きのカーブより求めた。

3. 結果と考察

Fig. 4 は純ゴムにおける硫黄の添加量と架橋密度の関係である。硫黄の添加量にはほぼ比例して純ゴムの架橋密度も増大していることが分かる。Fig. 5 は硫黄の添加量の異なった SBR 純ゴムの $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ を示す。Fig. 6 は同様に硫黄の添加量の異なったカーボンブラック補強 SBR の $\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ の関係を示す。これらの結果をもとに式(2)から次式のように γ 項成分のみを

Fig. 3(a) Domain of (I_1, I_2) for biaxial deformation under the condition of incompressibility Fig. 3(b) Domain of (λ_1, λ_2) for biaxial deformation under the condition of incompressibility

分離した。その結果が Fig. 7 である。

$$\frac{\partial \gamma(I_1, \phi, \nu)}{\partial I_1} = \frac{\partial W}{\partial I_1} - \frac{1}{2} \nu k T - \frac{\nu^{1.5} \partial \beta(I_1, I_2)}{\partial I_1} \quad (10)$$

$$\frac{\partial \gamma(I_1, \phi, \nu)}{\partial I_2} = \frac{\partial W}{\partial I_2} - \frac{\nu^{1.5} \partial \beta(I_1, I_2)}{\partial I_2} \quad (11)$$

Fig. 7 から $\partial \gamma / \partial I_1$ は架橋密度が高いほど大きい。また $\partial \gamma / \partial I_2$ は架橋密度には影響されずいずれも非常に小さい値である。これらより γ 関数に架橋密度は顕著に影響することが分かる。また $\partial \gamma / \partial I_2$ は非常に小さいので γ 項は I_1 のみの関数

Fig. 4 The relationship between sulfur content and cross-link density in pure rubbers

Fig. 5 $\partial W/\partial I_i$ for pure rubber samples having different cross-link densities.

であると見なすことができる。カーボンブラックなどの補強性粒子を含んだ系における架橋密度を測定することは困難であるため、純ゴムの架橋密度を用いて γ 関数との関係を検討した。

我々はこれまでにカーボンブラック補強ゴムの W 関数の近似式を提案してきた¹⁶⁾。ここではこの近似式を改良して利用した。

$$\gamma(I_1, \phi, \nu) = a_1(I_1 - 3) + a_2 \times \text{Exp}\{a_3(I_1 - 3)\} \quad (12)$$

この式によって今回の得られた結果を示すと以下のようにになる。右辺第1項が $\partial\gamma/\partial I_1$ 全体の増加に対応し、右辺第2項が $\partial\gamma/\partial I_1$ の高伸長におけ

Fig. 6 $\partial W/\partial I_i$ for carbon-black reinforced rubber samples having different cross-link densities.

Fig. 7 $\partial\gamma/\partial I_i$ calculated from eq.(10) and eq.(11) for the samples having different cross-link densities.

る曲線の立ち上がりに対応する。ここで $a_1 \sim a_3$ は架橋密度 ν とカーボンブラックの体積分率 ϕ に依存する。Fig. 8 中の点線は (12) 式を用いてそれぞれの架橋密度における $\partial\gamma/\partial I_1$ を近似した曲線である。その結果 a_1 と a_2 は架橋密度やカーボンブラックの体積分率により変化するが、 a_3 はこれらには不変で定数であることが分かった。Fig. 7 より I_1 が 3 ~ 4 の間では $\partial\gamma/\partial I_1$ 全体の増加が主であり曲線の立ち上がりはほとんど見られ

Fig. 8 Comparison $\partial\gamma/\partial I_1$ calculated with eq.(12) with the experimental results

ない。そこで $I_1=4.0$ における $\partial\gamma/\partial I_1$ を次式のように仮定して a_1 の値を求めた。

$$\left(\frac{\partial\gamma}{\partial I_1}\right)_{I_1=4.0} = a_1 \quad (13)$$

その結果が Fig. 9(a), 9(b) である。塗りつぶした記号が実測値、点線が計算値である。これらより a_1 はそれぞれ架橋密度とカーボンブラックの体積分率の 1.5 乗に比例することが分かった。同様に a_2 は架橋密度の 2.5 乗に比例するが、カーボンブラックの体積分率には正比例することが分かった (Fig. 10)。

$$a_1 \propto (\phi \cdot \nu)^{1.5}, \quad a_2 \propto \phi \cdot \nu^{2.5} \quad (14)$$

(12) 式を改めて γ 関数について書き直したのが式 (15) である。Table 2 には各定数を示した。

$$\gamma(I_1, \phi, \nu) = A_1(\phi \nu)^{1.5} \cdot (I_1 - 3) + A_2 \phi \nu^{2.5} \cdot \text{Exp}\{1.35(I_1 - 3)\} \quad (15)$$

ν : 純ゴムの架橋密度 (mol/cm³)

ϕ : カーボンブラックの体積分率

A_1, A_2 : 定数

架橋密度、カーボンブラックの体積分率のいずれも γ 関数に寄与する。これまでの深堀ら³⁾による二軸測定の結果や森ら¹¹⁾の NMR による研究からカーボンブラック補強ゴムにはかなりの物理架橋点が存在することが明らかになった。我々の結果からは γ 関数に寄与する化学架橋点と物理架橋点とを分離することはできないが、 γ 関数への架橋密度の寄与は二つあると考えられる。一

Fig. 9(a), (b) Dependence of $\partial\gamma/\partial I_1$ on cross-link densities and carbon-black volume contents.

Fig. 10 The relationship between cross-link density and the factor a_2

Table 2 Each Parameters of γ function

Sulphur contents(phr)	$\nu \times 10^4 (\text{mol}/\text{cm}^3)$	Carbonblack contents(phr)	Volumic fraction
1	0.6123	10	0.0500
1.5	0.9585	30	0.1280
2	1.2010	50	0.2085
3	1.7741		
5	2.5990		

$$A_1 : 1.6 \times 10^6$$

$$A_2 : 7.4 \times 10^7$$

つは $\partial\gamma/\partial I_1$ の値を I_1 に関せず一様に大きくする効果であり、もう一つは I_1 が大きくなるにつれて $\partial\gamma/\partial I_1$ の値を急激に立ち上げる効果である。前者の効果は、繰返し変形時の応力軟化(Mullins効果)により低下する。すなわち(15)式右辺第一項には物理架橋点の寄与が含まれていると推察される。後者の $\partial\gamma/\partial I_1$ の値を立ち上げる効果にも架橋密度の寄与が非常に大きい。この原因としてはカーボンブラックアグリゲートをつなぐ高次ネットワーク構造モデルを仮定するとネットワークを形成しているゴム分子鎖束は初期から伸長された状態にあるとして、架橋は分子鎖束の緊張を助ける作用をもち、分子の伸び切りが架橋によって更に起こりやすくなるのではないかと、すなわち伸び切りによるエネルギー弾性が発現されやすくなると考えられる。

4. 結 論

カーボンブラックによる補強ゴムのひずみエネルギー密度関数形に及ぼす架橋密度の効果が明らかになった。補強項である γ 関数は $\partial\gamma/\partial I_1$ の値そのものを大きくする項と、 I_1 が大きくなるにつれて $\partial\gamma/\partial I_1$ の値を立ち上げる項からなり、前者は架橋密度の1.5乗に、後者は2.5乗に比例する。

謝辞

SBR とカーボンブラックをご提供いただいたJSR 株式会社並びに三菱化学株式会社に厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Matsuda, M., Kawabata, S., Kawai, H.: *Macromolecules*, **15**, 160(1982)
- 2) Kawabata, S., Yamashita, Y., Ohya, H.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 311(1995)
- 3) Fukahori, Y., Seki, W.: *Polymer*, **33**, 1058(1992)
- 4) Taylor, G.R., Darin, S.R.: *J. Polym. Sci.*, **17**, 511(1955)
- 5) Bueche, F.: *J. Polym. Sci.*, **19**, 275(1956)
- 6) Bueche, F.: *J. Polym. Sci.*, **33**, 259(1958)
- 7) Bueche, F., Dudek, T.J.: *Rubber Chem. Technol.*, **36**, 1(1963)
- 8) 中村秀雄, 内藤壽夫, 井上 栄: 日ゴム協誌, **66**, 117(1993)
- 9) 松永 孜, 西 敏夫: 日本機械学会誌, **80**, 298(1977)
- 10) Mori, M., Koenig, J.: *Rubber Chem. Technol.*, **68**, 551(1995)
- 11) 森麻樹夫, Koenig, J.: 日ゴム協誌, **71**, 68(1998)
- 12) Herd, C.R., McDonald, G.C., Smith, R.E., Hess, W.: *Rubber Chem. Technol.*, **66**, 491(1993)
- 13) Flory, P.J.: "Principles of Polymer Chemistry", Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y.(1953)
- 14) JSR 技術資料 "JSR ハンドブック"
- 15) Kawabata, S.: *J. Macromol. Sci. -Phys.*, **B8**(3-4), 605(1973)
- 16) 山下義裕, 川端季雄: 日ゴム協誌, **65**, 517(1992)

*

*

*

*

*