天然ゴム加硫物の破断時伸びについて*

藤 本 邦 彦** 右 田 哲 彦** 上 野 一 海**

On the Ultimate Elongation of Natural Rubber Vulcanizates

by

Kunihiko FUJIMOTO, Tetsuhiko MIGITA and Kazumi UENO

(Central Research Laboratory, Bridgestone Tire Co., Ltd., Kodaira)

Following the previous paper¹⁾ on the tensile properties of the noncrystallized amorphous rubber, the properties of natural rubber (NR) crystallized in a high elongated state are reported in the present studies. The gum vulcanizates of various crosslink densities and the filled vulcanizates of various carbon black contents were prepared. The tensile properties of these samples were studied, with particular reference to their ultimate elongation and their comparative studies were made with the molecular chain mobility and the polymer structure. The following conclusions were obtained.

(1) The crystallized rubber showed “the large” ultimate elongation up to about 100°C, while noncrystallized rubber showed it no more than about -20°C. The abrupt increase of ultimate elongation in the transition region is consistent with the previous finding.

(2) The large ultimate elongation at high temperature is interpreted as the result of increase in strength, based on the crystallization on stretching, and of increased mobility of molecular chains. The ultimate elongation and the temperature of maximum ultimate elongation were correlated with the network chain length. That is, while the former is reciprocally proportional to the square-root of the crosslink density, the latter is related to the crosslink density inverse.

(3) The influence of the apparent network chain density on the tensile properties of the filled vulcanizates, is apparently opposite to the case of the gum vulcanizates. This tendency is considered to be due to the fact that the rubber molecules constitute the heterogeneous dense structure on the filler surface. In the region far from the filler particles where the molecules take part in the crystallization on stretching, the molecular chain length between the crosslinks is larger as the filler content increases. Thus the temperature of maximum ultimate elongation increases. On the other hand, the ultimate elongation is assumed to be determined by the apparent network chain density.

(Received Mar. 8, 1967)

1 緒 言

第1報¹⁾で、伸長により結晶化しないポリマーの破壊特性ではポリマーの分子構造の特性がそのまま残され、それが決定因子となることを述べた。一方、伸長により結晶化するポリマーの破壊特性は、前者とは異なる挙動を示す。そこで、その代表例として天然ゴム(NR)²⁾³⁾を選び、イオウ架橋濃度、およびカーボンブラック配合濃度の異なる試料について、その破壊特性、主として伸びの温度特性を NMR での分子運動面から検討した。

2 試 料

イオウ架橋濃度の異なる試料は NR 100, ZnO 0.5, ステアリン酸 3, 老防 1.5 の重量比率の基準配合に、

* 本報を「ゴムの破壊機構に関する研究(第2報)」(Study of Tensile Fracture Processes of Rubber Vulcanizates, II) とする

原稿受理 昭和42年 3 月 8 日

** フリチストンタイヤ(株)中央研究所 小平市小川東町

イオウ 0.5~15, 加硫促進剤として2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT) 0.5~4 の範囲で適当に組み合わせし、膨潤法により見掛けの網目濃度 ν_s (溶媒にベンゼンを用い、相互作用定数 $\mu=0.43$ として、Flory の式より算出)⁴⁾⁵⁾を求め、Table I に示す範囲の試料を作成した。カーボン系ゴムを Table II に示す基準配合に、

Table I. Apparent crosslink densities ν_s of NR vulcanizates.

Gum vulcanizates		Filled vulcanizates		
No.	ν_s (mol/g)	No.	ν_s (mol/g)	HAF (phr)
1	3.38×10^{-6}	6	5.51×10^{-6}	0
2	5.98	7	9.33	10
3	8.25	8	11.23	20
4	12.26	9	15.18	30
5	14.16	10	20.57	40

Table II. Standard recipe (Parts by weight).

NR (RSS#3)*	100
Pmetar	5
Stearic acid	3
Zinc oxide	5
Antioxidant **	1.5
Sconoc ***	0.5
2-mercaptobenzothiazole	0.5
Sulfur	3

* Natural rubber

** Phenyl- β -naphthylamine

*** N-nitrosodiphenylamine

カーボンブラック HAF を10, 20, 30, 40の重量比率で配合し, 一応上記の方法により見掛け上の ν_s を算出し, その結果を Table I に示す.

3 実験法

各試料の破壊特性(引張強度 TS 伸び (α_b-1)), NMR による分子運動性, VIBRON による力学分散の測定は, 第1報に示す方法によった.

4 結果と考察

純ゴム系の伸びの温度特性を Fig. 1 に示す. 伸びは第1報の SBR の場合と異なり, 高温まで高い伸びを維持し, 最大伸び (その温度を T_E とする) を示した後, 急激に減少する. またこの温度で TS も急激に減少を示す. この T_E , および最大伸び値は ν_s の増加につれ, 低温に移動し, かつ減少する. NR が高温まで高い伸び率を示すのは, 伸張過程で分子間の相互作用による鎖の結晶配向, および高温での分子鎖のモビリティーの増加によるものと考えられる. Fig. 2 は NR と同一化学組成を持つ伸長非結晶性ポリイソプレンゴム (IR) (赤外線吸収による分析結果は, シス49.6%, トランス44.9%, ビニル2.4%, 3,4構造3.1%) との比較で, 転移域での伸びは両者同一傾向を示すが, 室温以上の伸びは IR はきわめて小さく, SBR と同一の挙動を示す.

一方, ブラック配合系の場合を Fig. 3 に示す. 純ゴム系で ν_s を変えた場合と異なり, T_E は高温側に移動する. しかし伸びの大きさは見掛けの網目濃度に

Fig. 1. Temperature dependence on ultimate elongation (α_b-1) of natural rubber (NR) gum vulcanizates.

Fig. 2. Comparison of ultimate elongation and $\tan \delta$ between natural rubber and synthetic isoprene rubber vulcanizates.

Fig. 3. Temperature dependence on ultimate elongation (α_b-1) of NR filled vulcanizates.

Fig. 4. Temperature dependence on half width of NMR ($\Delta H_{1/2}$) for NR gum vulcanizates.

Fig. 5. Temperature dependence on half width of NMR ($\Delta H_{1/2}$) for NR filled vulcanizates.

対し減少する. この両系ゴムの伸びの挙動の差異について, NMR での分子運動面から考察してみる. Fig. 4, 5 は NMR 吸収半幅 $\Delta H_{1/2}$ の温度特性で, $\Delta H_{1/2}$ はある温度 T_H から平衡状態になる. これはゴム分子鎖の相互作用により近接ゴム分子鎖が共通の分

子運動を行っていたものが、温度上昇により、その相互作用が減少し、鎖は単独のミクロブラウン運動になり、 T_H 以下の温度では局所磁場の影響を受けたものが、 T_H 以上の温度では局所磁場は時間的に完全に平均化されたためと解釈される。純ゴム系では ν_s はほぼ網目濃度に近似され、 ν_s の増加に対し、 $\Delta H_{1/2}$ の増加と T_H の低下を示すが、ブラック配合系ではカーボンブラック量の増加に対し $\Delta H_{1/2}$ は減少し、しかも T_H は高温側に移動する。これは、S 架橋がブラック配合によりカーボンブラック周辺の稠密構造部で密になり、カーボンブラック周辺から離れたゴム部では粗になるためと考えられる。

ブラック配合による S 架橋分布の不均一性の増加は、⁶⁾ Kuhn, Westlinning⁷⁾ らのゴム膨潤中のベンゼンの氷点降下の実験でも同様なことが報告されている。すなわち、ブラック配合系では充てん量の増加により結晶化に関与するゴム部の架橋間鎖長が長くなる。以上の考察から、 T_H 以上の温度では伸張による結晶化が急激に阻害されることが考えられ、伸びの最大を示す温度 T_E と T_H の対応が期待される。Fig. 6 はその関係を示し、純ゴム系、カーボン系によらず両者は完全に一致する。次に最大伸びの大きさと ν_s の関係は

Fig. 6. Relations between temperature at maximum ultimate elongation T_E and temperature at $H_{1/2}$ inflection point T_H .

Fig. 7. Relations between ultimate elongation ($\alpha_b - 1$) and apparent crosslink density ν_s .

⁸⁾ $-1/2$ 乗に比例することが知られている。純ゴム系では Fig. 7 に示すように $-1/2$ 乗の関係が成立するが、カーボン系では成立しない。しかし ν_s の増加に対し伸びは減少する。以上のことから、最大伸びを示す温度は分子間相互作用（真の架橋間鎖長）に比例し、伸びの大きさは充てん剤を含めた見掛けの網目濃度に関連するものと考えられる。

(昭和41年11月25日 第15回レオロジー討論会にて講演)

参考文献

- 1) 藤本邦彦, 右田哲彦, 松井正行, 粕谷辰男, 材料, **16**, 466 (1967).
- 2) 藤本邦彦, 右田哲彦, 上野一海, 日本ゴム協会第33回年次大会講演要旨集, p.53 (1966).
- 3) 藤本邦彦, 右田哲彦, 日本ゴム協会第33回年次大会講演要旨集, p.54 (1966).
- 4) Angier, D.J., J. Polymer Sci., **25**, 129 (1957).
- 5) Flory, P.J., J. Chem. Phys., **18**, 108 (1950).
- 6) Kuhn, W., E. Peterli, and H. Majer, Z. Electrochem. Ber. Bunsenges, Physik. Chem., **62**, 296 (1958).
- 7) Westlinning, H., and G. Butenuth, Makromol. Chem., **47**, 215 (1961).
- 8) Taylor, G.R., and S.R. Darin, J. Polymer Sci., **17**, 511 (1955).