加硫天然ゴムに対するその理論式の適用*

村 上 謙 吉** 草 野 孝 衛**
高 野 良 好*** 久 留 宮 弘 幸***

Application of the Theory to Vulcanizates of Natural Rubber

by

Kenkichi MURAKAMI, Takae KUSANO,

(The Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai)

Ryōkō TAKANO and Hiroyuki KURUMIYA

(Rubber Goods Inspection Association, Tokyo)

Four kinds of natural rubber were used for specimens, the kinds A, B and C were cured with sulphur and the kind D was cured with peroxide. The kinds A, B and C had different initial densities of crosslinking.

The actual density, N_0 for the four samples, was obtained by using the equation of $f(0)=N_0 RT (\alpha-\alpha^{-2})$ and by the swelling method using the equation of Flory-Rhener.

According to the results obtained already, both the scissions of main chains and crosslink sites occurred at the same time for A, B and C, but the only main-chain scission occurred for the sample D.

The Eq. (1) was obtained for the sample D because $k=0$ in the Eq. (3) of

$$\left[\frac{f_t}{f_0} = \left\{ 1 - \frac{2k}{M_0} \cdot q_m(t) \right\} \cdot e^{-\frac{x}{M_0} \cdot q_m(t)} + \frac{k}{M_0} \cdot q_m(t) \cdot e^{-\frac{2x}{M_0} \cdot q_m(t)} \right] \quad (1)$$

$$\left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D = e^{-\frac{x_D}{M_0} \cdot q_m(t)}$$

or

$$q_m(t) = -N_{0,D} \ln \left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D \quad (2)$$

As the Eq. (3) of $\left[\frac{f_t}{f_0} = \left\{ 1 - \frac{2k}{M_0} \cdot q_m(t) \right\} \cdot e^{-\frac{x}{M_0} \cdot q_m(t)} + \frac{k}{M_0} \cdot q_m(t) \cdot e^{-\frac{2x}{M_0} \cdot q_m(t)} \right]$ is applicable to the samples of A, B and C, and $q_m(t)$ is equal to the four samples under the same condition, the Eq. (4) is established by substituting the Eq. (2) into the Eq. (3).

$$-N_{0,D} \ln \left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D = \frac{\left(\frac{f_t}{f_0} \right)_A - \left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D}{\left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D^{\frac{N_{0,D}}{N_{0,A}}} - 2} \cdot \frac{M_0}{k_A} \cdot \frac{1}{\left(\frac{f_t}{f_0} \right)^{\frac{N_{0,D}}{N_{0,A}}}} \quad (4)$$

Using the experimental data of $\left(\frac{f_t}{f_0} \right)_A$, $\left(\frac{f_t}{f_0} \right)_D$ and the known value of $N_{0,A}$, $N_{0,D}$ and M_0 , k_A is calculated from the Eq. (4).

Similarly k_B , k_C and k_D are obtained.

(Received Feb. 23, 1967)

硫黄加硫天然ゴムで初期橋かけ密度 N_0 の異なるものの3種類, A, B, C を調製し, さらに, 過酸化物加硫天然ゴムDを調製した。これら A, B, C, D 4 試料の初期橋かけ密度 N_0 を, 未抽出の場合とアセトン抽出後の場合と両者につき, (1)式の初期応力を実測して本

式より求めた。

$$f(0) = N_0 RT (\alpha - \alpha^{-2}) \quad (1)$$

ここで R は気体定数, T は測定温度, α は延伸率, $f(0)$ はこの際の応力である。

さらに, Flory-Rhener の式を利用して, 膨潤法によっても橋かけ密度を測定した。これらの結果を一括して Table I に示す。

$$x_A = 103, x_B = 94, x_C = 130, x_D = 123$$

ただし, $N_0 \times 10^4$ mole/cc で表示してある。

* 本報を「橋かけ高分子の化学レオロジー (第2報)」(Chemorheological Treatment of Crosslinked Polymers, II) とする

原稿受理 昭和42年2月23日

** 東北大学非水溶液化学研究所 仙台市片平丁

*** コム製品検査協会東京研究所 東京都墨田区東向島4

Table I. Crosslink density N_0 of various samples of vulcanized natural rubbers.

Sample		A	B	C	D
Method of measurement					
Eq (1)	Unextracted N_0'	1.28	1.50	1.07	0.98
	Extracted N_0	1.30	1.43	1.03	1.09
Swelling	Unextracted ν_S'	1.07	1.22	0.78	0.92

上表より膨潤法においては、やや低い橋かけ密度を得ているが、これは化学加硫以外の二次的結合の一部が、(1)式の初期応力に影響を与えているのに対し、膨潤法ではこの影響が少なく、真の橋かけ密度に近い状態を示しているためと思われる。しかしながら、ここでは、便宜上、 N_0 として抽出試料の初期応力から求めた値を採用した。

A, B, C に主鎖、橋かけ両分子の同時切断が考えられ、D 試料では主鎖分子切断のみが考えられる。

ここで前報の(10)式を使用すると、D 試料の場合は、 $k=0$ であるから、(10)式は、

$$\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D = e^{-\frac{\sigma_D}{M_0} \cdot q_m(t)} \quad (2)$$

あるいは、

$$q_m(t) = -N_{0,D} \ln\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D \quad (3)$$

さて、A 試料（あるいは B, C）の硫黄加硫ゴムは、橋かけ点および主鎖分子の同時切断が考えられるので、

Table II. The experimental values of relative stress vs. time.

Sample		A		B		C		D	
Time									
t (hr)		$N_t \times 10^5$ (mole/cc)	$(f_t/f_0)_A$ (%)	$N_t \times 10^5$ (mole/cc)	$(f_t/f_0)_B$ (%)	$N_t \times 10^5$ (mole/cc)	$(f_t/f_0)_C$ (%)	$N_t \times 10^5$ (mole/cc)	$(f_t/f_0)_D$ (%)
0.01		13.0	100	14.3	100	10.3	100	10.9	100
1		8.30	63.8	11.0	77.2	8.34	81	10.1	92.4
2		5.60	43.1	8.78	61.4	7.00	68	9.60	88.2
3		3.80	29.2	7.05	49.3	5.67	55	9.15	84.0
4		1.54	20.0	5.52	38.6	4.95	48	8.70	79.8
5		—	—	4.90	34.3	—	—	8.43	77.3
6		—	—	—	—	2.78	27	7.88	72.3

Table III. The values of k , $Q_c(t)$ and $q_m(t)$ vs. time.

t (hr)	k			$Q_c(t) \times 10^5$ (mole/cc)			$q_m(t) \times 10^5$ (mole/cc)
	k_A	k_B	k_C	A	B	C	
0.5	328	175	57	1.30	0.79	0.17	0.76
1	434	264	171	1.79	1.20	0.56	0.85
2	463	291	194	3.08	2.12	1.02	1.37
3	410	274	203	3.78	2.76	1.48	1.90
4	341	256	186	4.06	3.35	1.76	2.46
5	—	238	—	—	3.55	—	2.81
6	—	—	182	—	—	2.48	3.54

この場合の両切断確率の比を k_A （あるいは k_B, k_C ）とおくと、前報の(10)式より、

$$\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_A = \left\{1 - \frac{2k_A}{M_0} \cdot q_m(t)\right\} \cdot e^{-\frac{\sigma_A}{M_0} \cdot q_m(t)} + \frac{k_A}{M_0} \cdot q_m(t) \cdot e^{-\frac{2\sigma_B}{M_0} \cdot q_m(t)} \quad (10')$$

ところが、D 試料と A 試料とは同一天然ゴムを使用しており、同一条件下の切断数 $q_m(t)$ は共通で等しい。したがって、(3)式の $q_m(t)$ を(10')式に代入すると(4)式を得る。

$$-N_{0,D} \ln\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D = \frac{\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_A - \left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D \frac{N_{0,D}}{N_{0,A}}}{\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D \frac{N_{0,D}}{N_{0,A}} - 2} \cdot \frac{M_0}{k_A} \cdot \frac{1}{\left(\frac{f_t}{f_0}\right)_D \frac{N_{0,D}}{N_{0,A}}} \quad (4)$$

(4)式において、 $(f_t/f_0)_A$ および $(f_t/f_0)_D$ は緩和実験より求められ、Table II のとおりである。

(4)式より A, D 両試料の緩和実験結果の Table II のデータと Table I のデータとから k_A が求まる。同様に、 k_B, k_C を求め、これら k 値の時間的変化を一括して示すと、Table III のようになる。さらに、(3)式と k 値から $q_m(t)$ 、前報の(17)式から $Q_c(t)$ も計算できるのでこれらをまとめて Table III に示す。

前述のとおり、(10)式を使用する際は、 $Q_c(t)/(N_t/2) \leq 1/5$ という条件があった。これを考慮して検討すると、A, B, C, D の 4 試料の緩和実験でだいたい数時間以内が、(10)式の成立する範囲であることがわかる。Table III より、 k 値は最初の短時間を除いては、各試料の場合だいたい一定値を示す。そして、A, B, C いずれの試料の場合も、橋かけ点切断優先の傾向を示している。

(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) 村上謙吉, 田村三郎, 草野孝衛, 材料, **16**, 478 (1967).