加硫 SBR, BR の大変形挙動*

桜井 正 幸** 佐藤 良 泰***
永田 伸 夫**** 島田 晃 二****

Large Elastic Behavior of SBR and BR Vulcanizates

by

Masayuki SAKURAI and Yoshiyasu SATO

(Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda)

Nobuo NAGATA and Kouji SHIMADA

(Japan Geon Co., Ltd., Central Research Laboratory, Kawasaki)

In the preceding paper¹⁾, a report was made of the study enacted by one of the authors of the stress-strain relation that was obtained from the phenomenological theory of finite deformation. So far as the incompressible materials were concerned, the relation was written as follows:

$$f = (A + B/\alpha + C\alpha^2)(\alpha - 1/\alpha^2) \quad (1)$$

where f denoted the tension at extension ratio α , A, B , and C were constants.

In this paper, the applicability of the Eq. (1) to the stress-strain behavior of styrene-butadiene rubber (SBR) and butadiene rubber (BR) was tested, and the temperature dependences of the values of A, B, C were examined. This is, however, only a preliminary examination, because the data discussed in this paper were determined while making the study of fracture phenomena, and little attention was paid to attaining equilibrium state in obtaining the data.

SBR and BR were both cured with tetramethyl thiuram disulfide and contained 5 parts of zinc oxide and 2 parts of stearic acid per 100 parts of rubber. The stress-strain data were determined by means of an Instron type tester at various temperatures between -40 and 120°C at a crosshead speed 50 mm/min.

It was found that at temperature over 30°C , fracture occurred at low extensions ($\alpha > 3$) and Mooney-Rivlin equation (Same type equation as Eq. (1) where $C=0$) was in agreement with the data over 30°C , and that at temperatures below 30°C , the experimental stress-strain relations almost coincided with the relation of Eq. (1) in the extension range $\alpha < 4.5$, while Mooney-Rivlin equation coincided with the data only in the extension range $\alpha < 3$. It was found also that the values of A for SBR and BR showed almost linear increase with temperature above 30°C , the values of B and C decreased with increase of temperature and C were almost 0 for the data above 30°C .

(Received Jan. 5, 1970)

1 ま え が き

単純伸長における Mooney-Rivlin の張力-伸度の式は, Treloar らによると, 理論的には, I_1, I_2, I_3 を伸度の不変量として, エネルギー関数 $w(I_1, I_2, I_3)$ の Taylor 展開における I_1, I_2, I_3 についての第 1 近似式から導かれるとされている。¹⁾ 著者の 1 人はその第 1 近似のとり方に疑問をもち, 正確な近似から導かれる張力-伸度の式は

$$f = \left(A + \frac{B}{\alpha} + C\alpha^2 \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (1)$$

ではないかと提唱した。²⁾ 上式で f は変形前の単位断面積当たりの張力, α は伸度, A, B, C は定数を表わす。この式を導く取り扱い現象論であるから, ゴム状弾性の分子論が主としてエントロピー弾性をあつかっているのに対し, エネルギー弾性も総合されている。その反面定数 A, B, C の分子論的意味は不明である。

そこで, 最初に(1)式がゴム状物質の大変形挙動をどの程度近似できるかを, 2 種類の合成ゴムの測定データについて検討した。測定データは, 特にこの研究のために得られたものではないため非平衡の粗いデータである。つぎに, 定数 A, B, C の分子論的意味の大概を推定するため, それら定数の温度依存性を検討した。

* 原稿受理 昭和45年1月5日

** 信州大学繊維学部 上田市常入

*** 正 会 員 信州大学繊維学部 上田市常入

**** 日本ゼオン(株)中央研究所 川崎市夜光

2 実 験

2-1 試料

試料としてスチレン-ブタジエンゴム (SBR 1500), ブタジエンゴム (BR 1441) の2種類を用いた. SBR 1500 はガラス転移温度 T_g が -60°C で, 低温における結晶性はないといわれている. 他方 BR 1441 は 37.5 PHR の oil を含み, T_g は -100°C である. oil を含まない BR は低温結晶が30%程あり, その融点は 0°C であるが, BR 1441 の場合それらは不明である. 加硫系はモノサルファイド結合をする TT (Tetramethyl Thiuram Disulfide) 無硫黄加硫で, 加硫条件は 150°C で60分とした. 配合は Table I に示した. 同 Table 中の網目密度は膨潤度測定から求めた.

Table I. Recipe.

Sample	TT	ZnO	Stearic acid	PBNA	Crosslink density
SBR-1500	3.0	5	2	1	1.19×10^4 mole/cc
BR-1441	3.0	5	2	1	1.21×10^4 mole/cc

2-2 測定条件および方法

厚さ 2 mm のシートから打ち抜いた, 外径 20 mm, 内径 16 mm のリング状試片を用い, インストロン型恒温槽付引張試験機で定速引張試験を行なった. 引張スピードは 50 mm/min である. 測定温度は -40°C から 120°C の間の7点を選んだ. 室温以上では予熱時間15分, 室温以下では, ドライアイス中に45分放置後, 測定温度に15分置いてから測定した. リング状試片を用いたため, 伸びと張力の算出は次の関係から計算した. すなわち, チャックの移動距離を Δl , リングの半径を r , 検出張力を F , 試片の断面積を S とすると, 伸び α , 初期断面積当たりの張力 f は $\alpha = \Delta l / \pi r + 1$, $f = F / 2S$ となる.

3 結果および考察

3-1 張力-伸び測定曲線と理論曲線との比較

3-1-1 Mooney-Rivlin 式との比較 よく知られているように, Mooney-Rivlin の式は次式で与えられる.

$$f = \left(2C_1 + \frac{2C_2}{\alpha} \right) \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right) \quad (2)$$

ここで f は初期単位断面積当たりの張力, α は伸び C_1, C_2 は定数である. この式と測定データとの比較を Fig. 1, 2 に示した. これらの図では $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ を $1/\alpha$ に対してプロットした. データが(2)式の関係に従うとすれば, この関係は直線になるはずである. SBR, BR とともに中高温領域 ($30^\circ \sim 120^\circ\text{C}$) では, 伸びの大きいところで逆 S 字状に立ち上がる以前に切断するから, その温度領域のデータは(2)式で記述できるような (Fig. 1(a), Fig. 2(a)). しかし, 常温より

Fig. 1. Stress-strain relations of SBR vulcanizate by means of Mooney-Rivlin plots.

いくぶん低温の温度領域 ($0^\circ \sim -40^\circ\text{C}$) では, SBR, BR と逆 S 字状の張力-伸び関係を示す. それらのデータの $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ vs. $1/\alpha$ プロットは Fig. 1(b), Fig. 2(b) にみられるように, 極小値をもつ. Mooney-Rivlin 式では同図の直線部分の伸び領域しか測定データを記述できない.

$1/\alpha$ の大きなところで $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ の値が落ちてくるものがあるが, それは初期緩和のためと思われる.

3-1-2 (1)式との比較 測定と(1)式を比較するため, (1)式を次の形に変形した.

$$\frac{f}{(\alpha - 1/\alpha^2)} = A + (1/\alpha + D\alpha^2)B, \quad D \equiv C/B \quad (1')$$

この式で $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ の値は, $C > 0$ ならば $1/\alpha = (2C/B)^{1/3}$ で極小値をとる. その極小値のときの $1/\alpha$ の値を $(1/\alpha)_{\min}$ とすると $D = (1/\alpha)_{\min}^3 / 2$ の関係が得られる. そこで, まず測定値 $f/(\alpha - 1/\alpha^2)$ を

Fig. 2. Stress-strain relations of BR vulcanizate by means of Mooney-Rivlin plots.

$1/\alpha$ に対してプロットし $(1/\alpha)_{\min}$ の値を求め D を計算し、それを用いて $f/(\alpha-1/\alpha^2)$ を $(1/\alpha+D\alpha^2)$ に対してプロットした。測定が(1)式に従うとすれば、このプロットで直線関係が得られるはずである。そしてその直線のこう配は定数 B を与え、切片は定数 A を与える。定数 C は $D=C/B$ の関係から定まる。(1)式の C を 0 とすると、(1)式は Mooney-Rivlin 式と同形になるから、先の Mooney-Rivlin 式との比較で検討した結果より、30℃以上のデータは(1)式で記述できるといえる。30℃以下の低温領域のデータについては(1)式と比較してその結果をFig. 3に示した。SBR, BRとも $\alpha=4\sim 4.5$ 位までは(1)式の関係がなりたっているようである。このことは、さきの Mooney-Rivlin プロットでみると、(1)式は $1/\alpha$ の小さい領域での極小値から立ち上がっている部分の1部まで記述できることを示している。Mooney-Rivlin 式は、この温度領域

Fig. 3. Stress-strain data for SBR and BR plotted for comparison with straight lines predicted by Eq. (1).

のデータに対して $\alpha=3$ くらいまで合うにすぎない。

3.2 A, B, Cの温度依存性

Fig. 3の直線のこう配と切片から求めた定数 A , B , C の温度依存性をFig. 4に示した。高温で A は温度 T に比例し, B , C は温度上昇とともに減少している。全般に C の値は小さく, A , B の値の百分の一の order である。 A はほぼ Mooney-Rivlin 式における非平衡状態の $2C_1$ に, 同じく B , C はあわせてだいたいの非平衡の $2C_2$ に対応するとみなせる。 A が温度とともに直線的に増加していることから, A 項が応力のエントロピー成分であることが予想される。また B , C は温度上昇とともに 0 に向かって減少していることから, 内部エネルギーの効果の方が大きいと推定される。 B , C はこの実験の温度領域では 0 にはならないが, C は 60℃ 以上で 0 になる。他のゴムでは, 平衡データ

Fig. 4. Temperature dependences of the coefficients A, B and C.

の $2C_2$ が 0 になるものも多い。BR のデータでは A, B のバラツキがみられる。これは低温結晶や、伸長による結晶化のためとも考えられる。

3.3 破壊強度と C 項の関係

(1)式が S-S 曲線の立ち上がり始めの部分までかなり近似できるのは Ca^2 項による。ゆえに C の値と破壊強度 σ_b とは増加関数のような相関があるように予想される。そこで σ_b と C の関係をプロットしてみたが、果して Fig. 5 にみられるように σ_b は C の増加とともに増加していることが確かめられた。ゴムを強くするめやすの 1 つとして、常温、中高温で C が大きいような原料や配合を選ぶ研究も実用上重要であろう。

Fig. 5. Relation between the value of C and tensile strength.

4 あとがき

ここで使用したデータは、特にこの研究のために測定されたものではなく、手持ちのデータを用いたため、平衡状態での S-S 関係を得るような配慮は特にされていず、またかなり粗いものである。したがってこれは予備的な研究にすぎない。

(昭和44年10月21日 第17回レオロジー討論会にて講演)

参考文献

- 1) Treloar, L. R. G., "The Physics of Rubber Elasticity" (1949) Oxford
- 2) Sato, Y., J. Soc. Material Sci. Japan, **19**, 272 (1970).