油展 SBR の大変形挙動と破壊*

佐藤 良泰** 桜井 正幸***
清水 義雄*** 香山 格***

Large Elastic Behavior and Fracture of Oil-Extended SBR Vulcanizates

by

Yoshiyasu SATO, Masayuki SAKURAI,

Yoshio SHIMIZU and Itai KAYAMA

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

Hereunder is presented a brief report of the test concerning the applicability of the following stress-strain relation $f=(A+B/\alpha+Ca^2)(\alpha-1/\alpha^2)$ to the stress-strain behavior of styrene-butadiene rubber (SBR) with various concentrations of oil ranging from 0 to 40 PHR, and the dependences of the values of A , B and C on oil concentration, sulfur content (crosslink density) and strain rate were examined. In the above relation, f denoted the tension at extension ratio α , A , B and C were coefficients. This relation had been obtained from the phenomenological theory of finite deformation with second order approximation to the stored energy function. The time-concentration equivalence of the ultimate properties of the data was also examined. The samples of SBR were sulfur cured with various contents of sulfur in the presence of oil at 155°C for 60 minutes. The stress-strain data were determined by means of an Instron type tester at various crosshead speeds between 8 mm/min and 800 mm/min at the temperature 20°C. The results will be summarized as follows:

- (1) The values of A decreased with increase of oil concentration and increased with sulfur content and they were unaffected by the strain rate.
- (2) The values of B decreased with increase of oil concentration and were almost unaffected by the sulfur content, and they showed slight increase against the strain rate at high strain region.
- (3) The values of C were very small and almost 0 for the data at crosshead speeds below 200 mm/min. They decreased with increase of oil concentration and had the maximum against the sulfur content and also against the strain rate.
- (4) Stress at break σ_b data of samples with different oil concentrations could be represented by a master curve by applying the method of time-concentration superposition, and the shift distances $\log a_c$ obtained superposing data followed the theory of solution type equation.

(Received Feb. 1, 1972)

1 ま え が き

よく知られている Mooney-Rivlin の式は、2 定数を含む式であるから、1 定数のゴム状弾性論の式に比べ、より多種の変形を記述できる有利さもあるが、大変形現象に対する近似としては、本質的にゴム状弾性の式と同じく第 1 近似といえよう。実際にも、多くのゴムで近似の良い領域は α を伸度として $1 < \alpha < 2.5 \sim 3$ 程度である。他方、エネルギー関数の Taylor 展開における近似の斉合性と一般性から考えて妥当と思われる著者の 1 人の近似式によれば、張力 f は $f=(A+B/\alpha+Ca^2)(\alpha-1/\alpha^2)$ で与えられる。ここで α は伸度、

A , B , C はこの近似における係数を表わす。この式では Ca^2 の項があるから、大伸長領域では張力はかなりたち、測定や Mooney-Rivlin 式と比較しても明らかに大伸長領域での近似は向上している^{2,3)}。上式は有限変形の弾性論で第 2 近似にすぎず、本来平衡状態の測定にのみ適用される。しかし、われわれは油の混合により強度が低下した SBR で伸び切り効果をださせるため、高速伸長の非平衡状態のデータも用いた。より一般的な連続体力学から導かれた Bernstein らの式は

$$f=\{\gamma(t)+\beta(t)/\lambda+\alpha(t)(\lambda^2-1)\}(\lambda-1/\lambda^2)$$

(λ は伸度)

で与えられる⁴⁾。この式はわれわれの式とほぼ一致しているが、連続体力学が有限変形弾性論を含むことから

* 原稿受理 昭和47年2月1日

** 正会員 信州大学繊維学部 上田市常入

*** 信州大学繊維学部 上田市常入

両者の一致は当然であろう。この式では A , B , C に対応する係数 γ , β , α が時間の関数である。そこで、ここでは非平衡のデータも含め A , B , C を時間、温度、濃度の関数として取り扱い、それらの性格を検討した。係数の温度依存性については前報で報告した³⁾。本報では、第 1 に、係数の分子論的意味を推定する試料を得る他のアプローチとして A , B , C におよぼす油の影響について検討した。第 2 に強度など破壊特性の油量依存性を時間-濃度等価性の面から検討し、さらに強度と A , B , C の相関関係について検討した。なおここで用いた試料系は、別報の動的弾性率における時間、温度、濃度等価性で使用したのと同じである。

2 実 験

2・1 試料

スチレン-ブタジェンゴム (SBR 1502) に硫黄 (S) と油を变量として配合した試料系を用いた。S は 1.5PHR から 3.1 PHR まで 5 段階に变量し、その各 S 量に対して油を 0 PHR から 40 PHR まで 6 段階に变量した。配合は Table I に示した。油はナフテン系の商品名サーコライトで、分子量 321、流動点が -37°C であり、ゴムに対して非溶剤型といわれている。油はロール混練時に配合し、 155°C で 60 分加硫した。

Table I. Recipe.

SBR (1502)	Sulfur	Oil	ZnO ₂	Stearic acid
100	1.5-3.1	0-40	3	1.5

2・2 測定

厚さ 2mm の加硫ゴムシートから打ち抜いた幅 5mm、長さ 6cm の短冊型試片の両端を硬質塩化ビニル板に接着し、その塩化ビニル板をテンシロンのチャックに固定して定速引張試験を行なった。伸度はチャック間の移動距離から算出した。測定機には恒温槽がなく、測定は 20°C の恒温室で行ない、温度変化はできなかった。引張スピードは 8 mm/min から 800 mm/min の間の 5 段階変えて行なった。

3 結果および考察

3・1 張力-伸度 (S - S) 曲線と理論曲線との比較

Mooney-Rivlin およびわれわれの張力-伸度の関係式はそれぞれ次式で与えられる：

$$f = (2C_1 + 2C_2/\alpha)(\alpha - 1/\alpha^2), \quad (1)$$

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

ここで C_1 , C_2 は定数を表わす。Fig. 1 に加硫ゴムの一般的な張力-伸度曲線を定性的に示した。この実験の試料では、引張スピード 8 mm/min から 50 mm/min まではすべて II の領域内で切断し、200 mm/min 以上ではすべて III の領域に 1 部入って切断している。測定と理論曲線の比較の 1 例として 800 mm/min の

Fig. 1. Schematic representation of a typical stress-strain relation of rubber.

Fig. 2. An example of comparison between stress-strain data and theoretical curves predicted by Eq. (1) and Eq. (2).

データについての結果を Fig. 2 に示した。このプロットでは、Fig. 1 の III の領域は Mooney-Rivlin 式(1)のはずれ始めから、ついで極小を経て破断にいたるまでの領域である。(2)式は III の領域の破断までのデータを記述できることが示されている。(1)式は引張スピード 50 mm/min 以下のデータについては破断まで記述できるが、(2)式も C を 0 とすれば(1)式と同型になるから(2)式でも記述できることはいうまでもない。

3・2 A , B , C の油量, S 量, ひずみ速度($\dot{\epsilon}$)依存性

Fig. 3 に 1 例として引張スピード 800 mm/min のデータから得られた A , B , C の油量, S 量依存性と S 量 3.1 PHR 試料の $\dot{\epsilon}$ 依存性を示した。また Fig. 4 には全般の傾向を定性的な図で示した。係数 A は Fig. 3, 4(b) でみられるように S 量とともに単調に増加し、 $\dot{\epsilon}$ 依存性は少なく (同図(c))、油量の増加につれて単調に減少している (同図(a))。 A の値が S 量とともに単調に増加していること、 $\dot{\epsilon}$ 依存性が少ないことおよび前報の結果で A が温度の上昇によって直線的に増加していた³⁾ことをあわせ考えれば、 A は応力のエントロピー弾性部分に寄与する項であろう。 A が油量とともに単調に減少する傾向は、油がゴム状態での変形の自由エネルギーに寄与することはまず考えられないから、油の体積だけ試料内のゴムが減り応力が減少するため

Fig. 3. An example of dependences of A , B and C on oil concentration, sulfur content and strain rate.

とも考えられるが、しかし試料内で占めるゴムの体積で補正した A についても油量の増加とともに単調に減少する傾向は変わらなかった。油は加硫反応速度を小さくし、さらに鎖状分子間の間隔を広げている面からも二重に架橋を減少させる傾向が考えられ、それにより A の値が油とともに減少するのであろう。係数 B は油量とともに単調に減少し (Fig. 4(d)), S 量にはほとんど影響されず (同図(e)), $\dot{\epsilon}$ が大きい領域では $\dot{\epsilon}$ の増加につれて増大している (同図(f))。係数 C は A , B の値に比べて非常に小さく、100分の1のオーダーで

ある。そして油量とともに減少し (Fig. 4(g)), S 量に対しては山をもつ傾向がみられ (同図(h)), また $\dot{\epsilon}$ に対しても山をもつようである (同図(i))。これらの結果から、 B と C は非平衡性が大きく、ともに応力の粘性部分に寄与する性格をもつといえよう。 B は S 量依存性が少ない：つまり架橋依存性の少ない応力の項であるが、 C は S 量に対して強度と同様に山をもつ。Bueche-Dudek⁵⁾ らの測定によれば、加硫ゴムの強度の網目密度に対する極大の山の存在は $\dot{\epsilon}$ に依存するみかけの山であるかと考えられる。Fig. 4(h) の極大も同様

Fig. 4. A schematic representation of dependences of A , B and C on oil concentration, sulfur content and strain rate.

Fig. 5. (a), (b) An example of oil concentration dependences of stress at break (σ_b) and ultimate extension ratio (α_b); (a) $\log \sigma_b$ are plotted against volume concentrations of oil (v_1).

なみかけの山と考えるべきであろう。

3.3 破壊強度 σ_b と切断伸度 α_b の油量依存性

破壊強度 σ_b の対数は油量の体積分率 v_1 に対してバラツキはあるがほぼ直線的に減少している (Fig. 5(a)). したがってその関数は次の実験式で記述できる。

$$\sigma_b = \sigma_{b0} e^{-Kv_1} \quad (3)$$

ただし, σ_{b0} は油量 0 PHR 試料の強度, K は定数でこの実験では 0.6~0.8 の値をもち, ε , S に対しても一定のようである. α_b は油量依存性が少ないようである (同図(b)). よく知られているように, 加硫ゴムでは σ_b , α_b について時間-温度換算が可能であり, その重ね合わせの移動距離は WLF 型式に従うことが報告されている. ここでは σ_b , α_b について時間-濃度等価性を検討した. σ_b についての時間-濃度合成曲線の 1 例を Fig. 6 に示した. バラツキはあるが時間-濃度換算が可能なのである. その重ね合わせから得られた移動距離は 藤田の時間-濃度換算式には従わず, Fig. 7 のプロットで直線関係が得られているから溶液論からの佐藤の換算式

$$\log a_c = \{b(v_2 - v_{2s}) + c(v_2^2 - v_{2s}^2)\} / RT \quad (4)$$

Fig. 6. An example of a master curve obtained by superposing σ_b data by applying the method of time-concentration superposition. Reference concentration $v_{1s} = 0$.

Fig. 7. The values of $\log a_c$ obtained by superposing data are compared with those predicted by theory of solution type equation (4), where v_2 denotes volume fraction of polymer ($1 - v_1$) and b , c are constants. Reference concentration v_{2s} is 1.

に従うようである。ここで、 v_2 は溶質ポリマーの濃度、 v_0 は溶質の任意の基準濃度を表わし、 b, c は定数を表わす。

3・4 破壊強度 σ_b と C 項の関係

(2)式が S-S 曲線の立ち上がり始めの部分までかなり近似するのは $C\alpha^2$ の項によるから、 C の値と σ_b とは増加関数の関係があると期待され、その予想は前報で示したように SBR, BR の純加硫ゴムについては確認³⁾された。この実験では、 C と σ_b の間に直線的関連性があり相関係数は引張スピード 200 mm/min のデータでは、0.83 と相関の度はかなり高いが、800 mm/min のデータでは 0.67 と低くなっている。また B と σ_b との間にも直線的関連性がある。 ε, v_1 , S 量に対する B のすべてのデータからとった相関係数は 0.93 となり、 C と σ_b の相関係数 (0.67~0.83) よりも高い相関関係が得られた。油量の増大は粘性応力 (主として B 項) を減少させるが、破壊伸び α_b の増減にはほとんど寄与せず S-S 曲線は立ち上がりにいたらないから、油量とともに強度が落ちるのであろう。

4 あとがき

油の配合量と同時に S をも変量した試料系を用いたため、S 量の影響についてある程度知見は得られたが、油の変量の効果については大局的に粗い展望が得られ

るに止まった。それは油が加硫反応に不明りょうな影響をおよぼすためか、詳しい個々のデータにはかなり複雑な変動が現われているからであった。係数 B と C の物理的意味の違いは前報における予想よりもむしろ区別しにくい結果に当面し、さらに詳しい検討が必要になった。

終わりにこの実験の試料を調製して下さった日本ゼオン(株)永田伸夫氏、野村顕正氏に深謝申しあげます。

(昭和46年10月21日 第19回レオロジー討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) 佐藤良泰, 材料科学, **6**, 198 (1969).
- 2) 佐藤良泰, 材料, **19**, 322 (1970); Sato, Y., Report on Prog. Polymer Phys. Japan, XII, 369 (1969).
- 3) 桜井正幸, 佐藤良泰, 永田伸夫, 島田晃二, 材料, **19**, 326 (1970); Sakurai, M., Sato, Y., Report on Prog. Polymer Phys. Japan, XII, 361 (1969).
- 4) Bernstein, B., *et al*, Rubber Chem. Technol., **38**, 76 (1965).
- 5) Dudek, T. J., and F. Bueche, Rubber Chem. Technol., **37**, 818 (1964).
- 6) Smith, T. L., J. Appl. Phys., **35**, 27 (1964).

(413頁より)

143. Study of low-frequency motions of extended chains in polyethylene by neutron inelastic scattering, H. Berghmans, G. L. Safford, 1 219.
144. Orientation effects in biaxially stretched linear polyethylene, G. C. Adams, 1 235.
145. Properties of ethylene-propylene-vinyl chloride graft copolymers. I. Viscoelasticity of ethylene-propylene copolymers, J. Bares, 1 271.
146. Properties of ethylene-propylene-vinyl chloride graft copolymers. II. Viscoelasticity and composition of graft copolymer and composite, J. Bares, M. Pegoraro, 1 287.
147. Secondary relaxation effects in poly(1,4-cyclohexylene ether) and poly(cyclohexylene oxide), M. Baccaredda, P. L. Magagini, P. Guisti, 1 341.
148. A new relaxation process in the high-elastic state at low temperatures, G. M. Bartenev, 1 371.
149. Theory of deformation and strain-induced crystallization of an elastomeric network polymer, M. Yamamoto, J. White, 1 399.
150. Stress-optical coefficient of poly-1,4-butadienes, M. Fukuda, G. L. Wilkes, R. S. Stein, 1 417.
151. Vibrational analysis of poly (vinylidene fluoride), F. J. Boerio, J. L. Koenig, 1 517.
152. Transitions and relaxations in aromatic polymers, W. Wrasidlo, 1 603.
153. Experimental determination of the relationships among various measures of fluid elasticity, R. S. Stratton, A. F. Butcher, 1 703.

Kolloid-Zeitschrift & Zeitschrift für Polymere

Band 243

154. Mechanical denaturation of high polymers in solutions. XXIII, K. Yamaura, Y. Hoe, S. Matsuzawa, Y. Go, 7.
155. An analysis of flow behavior of polymer molecules. I. B. Hlaváček, F. A. Seyer, 32.
156. Untersuchung der Strukturbildung in Kolloidsystemen mit der Paramagnetsonde, M. G. Goldfeld, V. K. Kolkover, E. G. Rosantzev, V. I. Siskina, 62.

(423頁へ)