ゴム状物質の大変形の一つの解析法*

佐藤 良泰** 桜井 正幸**

水野 高秀** 堀内 健二**

A Method of Analyzing Large Deformation Behavior of Rubber-Like Materials

by

Yoshiyasu SATO, Masayuki SAKURAI, Takahide MIZUNO and Kenji HORIUCHI

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

A stress-strain relation, $f = \{G - B(1 - 1/\alpha) + C(\alpha^2 - 1)\}(\alpha - 1/\alpha^2)$, was used to analyse the large deformation behavior of styrene-butadiene rubber (SBR) with various concentrations of oil ranging from 0 to 40 PHR. In the above relation, f denotes nominal stress at extension ratio α , G corresponds to rigidity, B and C are coefficients. The theoretical character of this relation will be discussed in another paper⁵⁾ by one of the authors. The present results can be summarized as follows; The value of G is proportional to the crosslink density ν_e , but larger than those calculated from $\nu_e kT$. The value of B is almost unaffected by ν_e and shows almost same tendencies as G against oil concentration ν_1 and strain rate $\dot{\epsilon}$. The value of C is about 1/100 of those of G and B , and had the maximum against ν_e and $\dot{\epsilon}$.

(Received Jan. 16, 1973)

1 ま え が き

これまでわれわれは、特異な逆S字状張力-伸度曲線で象徴されるゴム状弾性を含む、ゴム状粘弾性体の多様な変形挙動を、1つの3パラメータ近似式 $f = (A + B/\alpha + C\alpha^2)(\alpha - 1/\alpha^2)$ (1) で記述し、解析することを目的としてきた。上式で f は初期断面積当たりの張力、 α は伸度、 A , B , C はこの近似における係数を表わす。そして、(1)式を非平衡的な粘弾性挙動の記述に用いるため、係数 A , B , C を時間、温度、配合油の濃度 ν_1 、有効橋かけ密度 ν_e などによる物質関数として、それら係数の時間、温度、 ν_1 依存性を検討し、その結果を報告した。^{1,2)} (1)式は有限変形弾性論からの第1近似式であるが、グリーン-リブリン粘弾性体の構成方程式の第1近似式³⁾と形式的に同型であり、また石原らおよび Wang-Guth の分子論⁴⁾とも同型である。詳しい性格については著者の1人が別報で論じる予定である。⁵⁾ 係数和一定の法則: $A + B + C = G$ (剛性率) により、(1)式は $f = \{G - B(1 - 1/\alpha) + C(\alpha^2 - 1)\}(\alpha - 1/\alpha^2)$ (2) となる。小文では、これまでの非溶媒型油配合試料の結果と比較するため、溶媒型油配合試料を用い、従来の A , B , C の代わりに、(2)式の G , B , C につ

いて、その ν_e , ν_1 , 時間依存性、また破壊特性との関連を検討した。なお、非溶媒型、溶媒型と異なる2種の油の配合が、加硫 SBR の力学物性に及ぼす影響は、1, 2の性質を除く多くの現象ではほぼ同様であった。このことから、ほとんどすべての油の配合は同様な効果をもつであろうと考えられる。

2 実 験

2.1 試料

Fig. 1. Crosslink density ν_e of the samples as a function of oil concentration ν_1 .

* 原稿受理 昭和48年1月16日

** 正 会 員 信州大学繊維学部 上田市常入

Fig. 2. An example of dependences of G , B and C on crosslink density ν_e , oil concentration v_1 and strain rate $\dot{\epsilon}$.

スチレン-ブタジエンゴム (SBR 1502) に硫黄(S)と油を変量して配合した試料系を用いた。油は芳香族系の商品名 Aromax, No.3 で, SBR に対して溶媒型といわれている。配合は非溶媒型油 (Circolight) 配合試料と同じであり, 160℃で60分加硫した。試料の有効橋かけ密度 ν_e は, 油の濃度 v_1 に対して直線的に減少している (Fig. 1)。 ν_e は, 試料中の油をアセトンで抽出した後, ベンゼンによる膨潤法で求めた。

2・2 測定

前報の²⁾ Circolight 配合試料を用いた時と同一の条件下で定速引張試験を行なった。

3 結果および考察

3・1 G , B , C の ν_e , v_1 , ひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ 依存性

前報では, Circolight 配合試料について, A , B , C の S 量, v_1 , $\dot{\epsilon}$ 依存性を報告したが, ここでは, A の代わりに, より合理的な G を用い, さらに S 量の代わりに ν_e を用いて検討した結果, G , B , C の性格がかなり明りょうになったようである。Fig. 2 に G , B , C の ν_e , v_1 , $\dot{\epsilon}$ 依存性の1例を示した。非溶媒型の Circolight 配合試料についても, 再検討の結果,

これらの傾向は同様であった。 G と B の ν_e , v_1 , $\dot{\epsilon}$ に対する傾向はほとんど同じであるが, その主な違いは, G は見掛け上 v_1 によらず1本の直線とみられるが, v_1 による小直線群の集まりである。そして, 1本に見えた直線より, 小直線のこう配は小さく, v_1 の増加につれて, 小直線の位置が ν_e の小さい方へ移動するとともにそのこう配も小さくなる。他方, B は各 v_1 の小直線のこう配が G のそれより小さく, ほとんど ν_e に対して平行であるから, v_1 によらない1本の直線とみることはできない。見掛け上1本の G の直線は, $\nu_e kT$ の計算直線に比べ, こう配はほとんど同じであるが, 切片が大きい。また, 個々のデータについてみると, 油量と S 量が共に多い試料で $\dot{\epsilon}$ が小さい時, G の値は $\nu_e kT$ の値に近くなっている。したがって, G の $\nu_e kT$ からのはずれは, からみ合いや2次凝集のはずれ, 分子鎖のすべりなどによる非平衡過程の影響と考えられる。 G , B の ν_e および v_1 依存性は, それぞれ次の関係式で記述できるようである, $G = a(1 - v_1)(\nu_e kT - b)$, $B = B_0(1 - v_1) - B_1$ 。ここで, a は $\dot{\epsilon}$ にほとんど影響されず, 1に近い定数であり, b は $\dot{\epsilon}$ に

依存する。また B_0 , B_1 は ϵ によって定まる定数である。 G , B は v_1 に対して共に単調に減少しているが、 v_1 の増加は v_e を減少させるから、 G , B を v_e で補正して v_1 依存性をみると、 v_1 依存性は非常に小さい。 G については、濃度-時間換算が可能なのである。 Fig. 3(a)に、 ϵ の異なるデータを濃度軸に平行移動して得られた濃度-時間合成曲線を示した。この重ね合せのための移動距離 a'_e は藤田らの換算式； $-(\log \alpha_e)^{-1} = -(\log t - \log t_s)^{-1} = f(v_{1s}) + [f(v_{1s})]^2/r(v_1 - v_{1s}) = f(v_{1s}) + [f(v_{1s})]^2/r a'_e$ (3) で表わされるようである [Fig. 3(b)]。ここで、 t , t_s は溶媒の濃度 v_1 および基準濃度 v_s における時間尺度を表わす。

Fig. 3. (a); An example of a master curve obtained by superposing G data by applying the method of time-concentration superposition. (b); Time dependence of shift distance a'_e compared with those predicted by Eq.(3).

G , B に比べ、 C は 1/100 のオーダーであるが、特異性がみられる。 Fig. 2(g)では明らかでないが、 ϵ が大きいと、 C は v_e に対して強度と同様に山を持ち、 v_1 の増加につれて、山の位置は v_e の小さい方向へ移動し、山の高さも低くなる。また ϵ に対しても山をもつようである [Fig. 2(i)]. Bueche-Dudek らの測定によれば、加硫ゴムの強度の v_e に対する極大の山の存在は、 ϵ に依存するから、粘性応力が加わってつくる見掛けの山であろうかと考えられる。 C の v_e に対する山も同様な見掛けの山と考えるべきであろう。

3・2 G , B , C と破壊特性の間の関連

3・2・1 破壊強度 f_b との関連 ϵ 別に求めた f_b と G , B , C の相関係数を Table I に示した。 f_b と G , B の相関が高く、予想に反して f_b と C の相関は低かった。それは、油の配合により応力が立ち上がらず、逆 S 字曲線の変曲の付近で破壊がおきているからであろう。この結果から、 G , B , C の f_b に対する寄与は次のように考えられる：(1)逆 S 字状張力-伸度

Table I. Correlation coefficients obtained for every strain rate.

	G	B	C
f_b	0.957~0.987	0.920~0.986	0.689~0.833
Fracture energy W_b	0.413~0.566	0.508~0.746	0.080~0.218

曲線の変曲の付近で切断する加硫ゴムの強度に対する寄与は、 G , B が主役であり、このような弱いゴムでは、 C は G , B の 1/100 のオーダーであるから、その寄与は小さい。 G が大きく、負項として効く B は小さい程、 f_b は大きくなるであろう。(2)逆 S 字状曲線の変曲点を越えて応力が立ち上がる試料については、 C の f_b に対する寄与は大きいと期待される。

3・2・2 破壊エネルギー (w_b) との関連 w_b は物体が破壊するまでに吸収した外部からの仕事量であり、特にタフさに関係する量である。 G , B , C と w_b の相関係数を Table I に示した。(2)式の f を真の張力 αf にした関係から、 w_b は $w_b = G\{(\alpha_b^3 - 1)/3 - \log \alpha_b\} - B\{(\alpha_b^3 - 1)/3 - (\alpha_b^3 - 1)/2 + (\alpha_b - 1)/\alpha_b - \log \alpha_b\} + C\{(\alpha_b^3 - 1)/5 - (\alpha_b^3 - 1)/3 - (\alpha_b^2 - 1)/2 + \log \alpha_b\}$ となる。 C の項は α_b^5 で効いてくるから、 C 項は w_b に大きく寄与し、相関も高いであろうと予想したが、 C と w_b の間の相関は低かった。

4 あとがき

(2)式の 3 パラメータ式の検討の目的は、主に C の挙動を知ることにあつたが、油を変量配合した油展 SBR 試料系では、応力が立ち上がらない純 SBR よりさらに強度が減少していくから、この研究の試料としては適当でなかった。そこで現在は充てん剤補強 SBR を試料に用い検討中であるが、これは C が大きいようである。

この研究の試料を提供して下さった日本ゼオン(株)開発研究所に深謝申し上げます。

(昭和47年10月18日 第20回レオロジー討論会にて講演)

参考文献

- 1) 桜井正幸, 佐藤良泰, 永田伸夫, 島田晃二, 材料, 19, 326 (1970).
- 2) 佐藤良泰, 桜井正幸, 清水義雄, 材料, 21, 414 (1972).
- 3) Wang, M. C., and E. Guth, J. Chem. Phys., 20, 1144 (1952).
- 4) Isihara, A., N. Hashitsume, and M. Tatibana, J. Chem. Phys., 19, 1508 (1951).
- 5) 佐藤良泰, 日本ゴム協会誌に投稿予定, 本誌普通号の総説として掲載予定.
- 6) Dudek, T. J., and F. Bueche, Rubber Chem. Technol., 37, 818 (1964).