ちじるしく低下する(表 2 No. 1)ことから首肯されるが、根本的には、橋かけ鎖に含まれる窒素の誘導効果によって熱処理時に側鎖塩素が含イオウ橋かけ鎖の場合よりはるかに活性となり¹⁷⁾、耐熱老化性に悪影響を与えるような複雑な反応が起るためと考えられる。

したがって、本報の加硫系について一定の助剤を用いた場合、それぞれの耐熱老化性を強度的性質の残留率(図 5)について比較すると硫化ナトリウム-イオウ、トリチオ炭酸ナトリウム-イオウ、EDA・H₂S₈-酸化マグネシウム-イオウのようなビスアルキル型含窒素橋かけ鎖をまったくまたはほとんど形成しない加硫系によるものの耐熱老化性がとくに優れている。なかでも、硫化ナトリウム-イオウの系は三硫化ナトリウムの形成に足る量のイオウを添加したさいに最も優れた加硫効果を発揮し、強度ならびに耐熱老化性の優れた加硫物を与える。

- 17) 久保田尚志訳, “有機反応機構(上)”, 東京化学同人(1964), p. 80.

トリチオ炭酸ナトリウム-イオウによる加硫物はイオウの存否にはほとんど関係なく同程度の優れた耐熱老化性を示し、トルエン浸漬時に低い膨潤率を示す特徴がある。

EDA・H₂S₈は単独でもジ、トリスルフィド橋かけ鎖を形成するが一部に含窒素橋かけ鎖を形成するからその加硫物の耐熱老化性はいく分低く、さらに EDA・H₂S₈-酸化マグネシウム系は EDA の再生による含窒素橋かけ鎖の形成が促進され加硫物の耐熱老化性はさらに低下する(図 5 No. 5)。

トリチオシアヌル酸環を橋かけ鎖に含む加硫物(図 5 No. 9)は低い伸び率と剛直性を有することに特徴があり、ジおよびトリスルフィド橋かけ鎖を含む加硫物に匹敵する耐熱老化性を示すが加硫速度がやや遅い欠点を有す。

おわりに、種々御援助いただいた日本ゼオン(株)に感謝申し上げる。また、実験の一部を担当した浅田 稔、大山茂雄、三井茂の諸君に謝意を表する。

加硫 NBR の大変形領域における力学的性質

(昭和 45 年 1 月 30 日受理)

尾 畑 寛・川 端 季 雄・河 合 弘 迪^{*1}

非圧縮性を有する等方性粘弾性物質の有限変形下における力学的性質に関する研究は、理論的にはゴム弾性の統計理論および熱力学の応用により数多くの研究結果が報告されている。一方、連続体の理論を応用した現象論の立場からみると、任意の有限変形下における応力とひずみの関係を一般的に記述するためには二軸実験が必須であるにもかかわらず、この種の実験結果¹⁻⁹⁾は数少なく、ほとんどが単純伸長実験によるものである。

先に加硫天然ゴム⁴⁾、および加硫 NBR (アクリロニトリル-ブタジエンゴム)⁵⁾について、直交二軸変形下における応力をそれぞれ平衡状態および応力緩和過程において測定し、ひずみエネルギー関数 W の変形テンソルの不変量 I_1, I_2 の偏微分関数 $\partial W(I_1, I_2)/\partial I_1, \partial W(I_1, I_2)/\partial I_2$ の加硫度依存性、温度依存性等について報告した。本報では結合アクリロニトリルの分率の異なる三種の加硫 NBR (アクリロニトリル・ブタジエン共重合体ゴム) について直交二軸応力緩和実験を行い、応力 $f_i(\lambda_1, \lambda_2, t)$, ($i=1, 2$) の伸長比 (λ_1, λ_2) 依存性、 $\partial W(I_1, I_2)/\partial I_1$ の時間依存性、および単純伸長特性と $\partial W(I_1, I_2)/\partial I_1$ との相関に焦点をしばって、これら三種のゴムの特性を比較し、検討を加える。

1 理 論

連続体の理論⁶⁾によると弾性体の応力とひずみの関係は $\tau_{ij} = (1/I_3^{1/2})(\partial W/\partial r_{ij})$ で記述され、物質が等方性を有する場合には混合テンソル $2r_j^1 + \delta_j^1$ の固有値 $\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2$ の不変量を導入して、上記の関係は次式で記述される

$$\tau_{ij} = \left(\frac{1}{\sqrt{I_3}} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} \frac{\partial I_1}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial W}{\partial I_2} \frac{\partial I_2}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial W}{\partial I_3} \frac{\partial I_3}{\partial r_{ij}} \right) \quad (1)$$

ここで $\partial W/\partial I_i$ ($i=1, 2, 3$) は I_1, I_2, I_3 の関数で、座標のとり方に依存しない物質関数である。 I_1, I_2, I_3 は $2r_j^1 + \delta_j^1$ の固有ベクトルの方向の伸長比 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ を用いて次式で定義される

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 + \lambda_2^2 \lambda_3^2 + \lambda_3^2 \lambda_1^2 \\ I_3 &= \lambda_1^2 \lambda_2^2 \lambda_3^2 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

図 1 に示す直交二軸変形においては、 x_1 方向がそのまま固有ベクトルの方向であるから、 x_1 方向の伸長比 λ_1 はそのまま(2)式の λ_1 と一致する。応力 f_1, f_2 (変形前の単位面積当りの外力)は(1), (2)式より

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 2(1/\lambda_1) \{ (\lambda_1^2 - \lambda_3^2) \partial W/\partial I_1 - (\lambda_2^2 \lambda_3^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^2) \partial W/\partial I_2 \} \\ f_2 &= 2(1/\lambda_2) \{ (\lambda_2^2 - \lambda_3^2) \partial W/\partial I_1 - (\lambda_1^2 \lambda_3^2 - \lambda_1^2 \lambda_2^2) \partial W/\partial I_2 \} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

(3) 式を解けば、 $\partial W/\partial I_i$ ($i=1, 2$) が次式のように求められる。

$$\left. \begin{aligned} \partial W/\partial I_1 &= \frac{1}{2(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)} \left(\frac{\lambda_1^3 f_1}{\lambda_1^2 - \lambda_3^2} - \frac{\lambda_2^3 f_2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \right) \\ \partial W/\partial I_2 &= \frac{1}{2(\lambda_2^2 - \lambda_1^2)} \left(\frac{\lambda_1^3 f_1}{\lambda_1^2 - \lambda_3^2} - \frac{\lambda_2^3 f_2}{\lambda_2^2 - \lambda_3^2} \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

物質が非圧縮性の場合には $\lambda_3 = (1/\lambda_1 \lambda_2)$ であり、物質の力学的性質は $\partial W/\partial I_1, \partial W/\partial I_2$ により記述しうる。また(2)式より

*1 Yutaka OBATA, Sueo KAWABATA, Hiromichi KAWAI
京都大学工学部高分子化学教室：京都市左京区吉田本町。

- 1) R. S. Rivlin, D. W. Saunders, *Phil. Roy., London*, **A** 243, 251 (1951).
- 2) L. J. Zapas, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **70 A**, 525 (1966).
- 3) K. C. Valanis, R. F. Landel, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2997 (1967).
- 4) Y. Obata, S. Kawabata, H. Kawai, *J. Polym. Sci.* (in print).
- 5) Y. Obata, S. Kawabata, H. Kawai, 材料(投稿中).
- 6) A. E. Green, W. Zerna, "Theoretical Elasticity", Oxford Univ. Press, New York (1954).

図 1 直交二軸実験の模式図

I_1, I_2 は $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ の対称関数であるから、 I_1, I_2 の全変域は $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda_3$ の領域により写像され、非圧縮性 ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$) の条件下では $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq 1/\sqrt{\lambda_1}$ を満足させる (λ_1, λ_2) の変域が (I_1, I_2) の全変域に対応している。この (λ_1, λ_2) の変域は二軸伸長実験 ($f_1, f_2 > 0$) に対応し、従って二軸伸長実験が任意の変形における応力を予測しうることがわかる。

x_1 方向のみに伸長する単純伸長実験においては、 $\lambda_2 = \lambda_3 = 1/\sqrt{\lambda_1}$ したがって (3) 式より、

$$\left. \begin{aligned} f_1 &= 2(\lambda_1 - 1/\lambda_1^2) \{ \partial W / \partial I_1 + (1/\lambda_1) \partial W / \partial I_2 \} \\ f_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

W を Mooney に従って

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (6)$$

と仮定すれば、(5) 式はよく知られた Mooney Rivlin の経験式

$$f_1 = 2(\lambda_1 - 1/\lambda_1^2) (C_1 + C_2/\lambda_1) \quad (7)$$

と一致する。

加硫ゴムのような粘弾性物質に、 $t=0$ において (λ_1, λ_2) の変形を与えると応力 f_i は λ_1, λ_2, t の関数であるから

$$f_i = f_i(\lambda_1, \lambda_2, t) \quad (8)$$

として記述される。(8) 式を (4) 式に代入すると $\partial W / \partial I_1$ は

$$\partial W / \partial I_1 = \partial W(I_1, I_2, t) / \partial I_1 \quad (9)$$

として記述される。(9) 式で定義された $\partial W(I_1, I_2, t) / \partial I_1$ はステップ刺激 (ひずみ) に対する応答 (応力) を規定する物質関数ではあるが、物質の粘弾性挙動を完全に記述する方程式 (constitutive equation) をみいだすための最初の段階として重要な関数である。

2 実 験

試料の配合表および加硫条件を表 1 に示す。試料の特性を示すため、結合アクリロニトリルの分率、密度、モノクロルベンゼン

表 1 配合表と加硫ゴムの特性値

記 号	N220S	N230S	N240S
生 ゴ ム	100	—	—
ZnO	4.0	—	—
St. Acid	1.5	—	—
MBT (メルカプトベンゾチアゾール)	2.0	—	—
S	1.5	—	—
結合アクリロニトリル (%)	40	35	26
平衡膨潤におけるゴムの容積分率	0.163	0.129	0.079
密 度 (g/cm ³)	1.043	1.019	1.007
Mooney Rivlin の定数 C_1	0.90	0.75	0.61
Mooney Rivlin の定数 C_2	2.68	2.31	1.64
148°C 40 min 加硫			

(30°C) 中の平衡膨潤状態におけるゴムの容積分率、Mooney Rivlin の定数 C_1, C_2 を同じ表 1 に示す。実験は二軸試験機⁷⁾によった。実験の手法は先^{4,5)}に報告したと同様である。

3 結果および考察

3.1 二軸変形下の応力緩和挙動

直交二軸応力緩和実験は先に述べた λ_1, λ_2 の変域において、ある一定の λ_1 に対し $\lambda_2 (i \neq j)$ を数個選び、 $\lambda_1, \lambda_2 < 3, 2$ の変域で、 (λ_1, λ_2) の約 40 個の組合せに対する測定を行なった。そのさい試料を非圧縮性体として取扱ったが、この仮定からのずれによる $\partial W / \partial I_1$ の誤差は先に⁵⁾報告したとおり実験誤差の範囲内で無視しうるほど小さいと考えられる。

図 2 に応力 $f_i(\lambda_1, \lambda_2, t)$ の (λ_1, λ_2) 依存性を示すため、一例として pure shear ($\lambda_2 = 1$) 変形における試料 N220S の一連の緩和曲線を示す。図 2 の右端の数字で同一数字は同一の測定に対応することを示す。 λ_1 の大略の値は図 3 の最下段のグラフで示した。

図 2 は応力 f_i が $t=t_0$ を基準として、 $f_i = f_i(\lambda_1, \lambda_2, t=t_0) \varphi(t)$ 、すなわち (λ_1, λ_2) のみに依存する関数と時間 t のみに依存する関数の積の形で記述しえないことを示している。この現象を詳細に検討するため、緩和関数 $\varphi_i(\lambda_1, \lambda_2, t)$ を次式で定義する。

$$\varphi_i(\lambda_1, \lambda_2, t) = \frac{f_i(\lambda_1, \lambda_2, t)}{f_i(\lambda_1, \lambda_2, t=t_0)} \quad (10)$$

$t_0 = 0.1$ min を基準として、各試料の pure shear 変形の $\varphi_i(\lambda_1, \lambda_2, t=10$ min) を λ_1 の関数として図 3 に示す。図 3 は各試料の $\varphi_i(\lambda_1, \lambda_2, t=10$ min) が λ_1 の増加関数であり、試料の相違に

図 2 応力緩和曲線

試料 N220S (22°C)

— : f_1 , : f_2

7) 坂口一彦, 川端季雄, 河合弘迪, 裕 伸夫, 材料, 17, 356 (1968).

図3 各試料の緩和関数

○: ϕ_1 または ϕ_1 , ●: ϕ_2 または ϕ_2 図4 試料 N220S $\partial W/\partial I_1|_{t=1.0\text{min}}$, (22°C) の等高線図 (kg/cm²)a: $\lambda_2 = 1/\sqrt{\lambda_1}$ (単純伸長変形) に対応する境界線
b: $\lambda_2 = \lambda_1$ に対応する境界線

よってあまり変化しないことを示している。 ϕ_1 がこのような変形依存性を有すると、(2), (4) 式より $\partial W(I_1, I_2, t)/\partial I_1$ は f_1 と同様、 $[\partial W(I_1, I_2, t=t_0)/\partial I_1]\phi(t)$ の形で記述されない。そこで $\partial W(I_1, I_2, t)/\partial I_1$ の緩和関数を次式で定義し、

$$\phi_1(I_1, I_2, t) = \frac{\partial W(I_1, I_2, t)/\partial I_1}{\partial W(I_1, I_2, t=t_0)/\partial I_1} \quad (11)$$

一例として試料 N220S の pure shear ($\lambda_2=1$, $I_1=I_2$) における ϕ_1 を λ_1 の関数として図3に示した。 ϕ_1 は λ_1 の増加関数であるが、 ϕ_2 は λ_1 に依存しないことがわかる。緩和関数 ϕ_1 は (I_1, I_2) の関数であるから (I_1, I_2) の全変域にわたってこの種の検討がなされねばならないが、此の種のデータは未だ充分に集積されていない。

図5 試料 N230S $\partial W/\partial I_1|_{t=1.0\text{min}}$, (19°C) の等高線図 (kg/cm²) 図6 試料 N240S $\partial W/\partial I_1|_{t=1.0\text{min}}$, (22°C) の等高線図 (kg/cm²)

3.2 $\partial W(I_1, I_2, t)/\partial I_i$ 曲面の性質

$\partial W(I_1, I_2, t)/\partial I_i$ は $t=1.0\text{min}$ と固定すると I_1, I_2 の関数である。そこで此の関数を先に⁴⁾報告したと同じような方法で、 (I_1, I_2) 平面上の曲面として求め等高線図で示す(図4~9)。前報で報告した NR⁴⁾, NBR⁵⁾ の $\partial W/\partial I_i$ 曲面の加硫度依存性を示す結果と、図4から図9までの等高線図より次のようなことがわかる。1) $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ とともに I_1, I_2 の関数で Mooney Rivlin の経験式(6)式よりのずれは大きい。2) $\partial W/\partial I_1$ 曲面は I_1+I_2 の増加する方向に天然ゴムのそれより大きな勾配で傾斜する。3) 試料の相違による $\partial W/\partial I_2$ の値の変化は $\partial W/\partial I_1$ のそれより相対的にも小さい。この現象は NR⁴⁾ および NBR⁵⁾ の加硫度依存性においてもみられた。

3.3 $\partial W/\partial I_1$ 曲面と単純伸長特性

(5) 式が示すように単純伸長特性より物質関数 $\partial W/\partial I_1$ を求めることはできない。そこで加硫ゴムの有限変形下における力学

図 7 試料 N220S $\partial W/\partial I_2|_{t=1.0\text{min}}$, (22°C) の等高線図 (kg/cm²)

図 9 試料 N240S $\partial W/\partial I_1|_{t=1.0\text{min}}$, (22°C) の等高線図 (kg/cm²)

図 8 試料 N230S $\partial W/\partial I_2|_{t=1.0\text{min}}$, (19°C) の等高線図 (kg/cm²)

図 10 試料 N240S の単純伸長特性
a: $2[\partial W/\partial I_1 + (1/\lambda_1)\partial W/\partial I_2]$, b: $2(\partial W/\partial I_1)$
c: $2(\partial W/\partial I_1)$, d: $2(1/\lambda_1)\partial W/\partial I_2$

図 11 各試料の Mooney Rivlin plot

a: (N220S), b: (N230S), c: (N240S), ○: 単純伸長実験によるデータ, ●: $\partial W/\partial I_1$ 曲面の等高線図から求めたデータ

的性質を示す指標としてこれまでしばしば用いられてきた Mooney-Rivlin の経験式 (7) 式の意味をより一般的な物質関数 $\partial W/\partial I_1$ により検討するため、試料 N240S の $\partial W/\partial I_1$ の等高線図 (図 6, 図 9) より $\partial W/\partial I_1$ の値を $(1/\lambda_1)$ の関数として求め、 $2\partial W/\partial I_1$, $2\partial W/\partial I_2$, $2(1/\lambda_1)\partial W/\partial I_2$, $2\{\partial W/\partial I_1 + (1/\lambda_1)\partial W/\partial I_2\}$ の値を図 10 に示した。(7) 式の示す Mooney-Rivlin plot の勾配 $2C_2$ は上の等高線図の境界線 a 上の傾斜に大きく依存していることがわかる。また切片 $2C_1$ への $\partial W/\partial I_2$ の寄与は負である。(5) 式の C_1 の f_1 への寄与がゴム弾性の統計理論より導かれる関係 $W=C_1(I_1-3)=1/2\nu kT(I_1-3)$ より導かれることから、また単純伸長実験の応力緩和過程 (応力緩和実験、定速伸長実験) の等時点 Mooney-Rivlin plot において $C_1(t)$ がほとんど時間依存性を持たないこと等から、 C_1 と平衡膨潤実験より求まる架橋密度 ν との関係⁸⁾がしばしば論じられてきた。 $\partial W/\partial I_1$

8) L. Mullins, J. Appl. Polym. Sci., 2, 1 (1959).

曲面の形状が比較的平坦で、単純伸長実験において C_1 が C_2 よりかなり大きな値をもつ $NR^{4,8)}$ と $\partial W/\partial I_1$ 曲面の勾配が急で C_2 が C_1 の数倍の値をもつ $NBR^9)$ (表1) においては、 C_1 、 C_2 の $\partial W/\partial I_1$ 曲面依存性は相当異なっており、この事実は C_1 が架橋ゴムの架橋密度と比例関係をもつことを否定する証明にはなりえないが、仮に比例関係が存在しても、理想ゴムの統計理論から導かれる $(1/2)kT$ と C_1 と直接的な関係がないようである。図11に各試料の Mooney-Rivlin plot を示す。先の方法と同様の方法で $\partial W/\partial I_1$ 曲面より求めた $2\{\partial W/\partial I_1 + (1/\lambda_1)\partial W/\partial I_2\}$ の値と単

純伸長実験より求めた $f_1(\lambda_1 - 1/\lambda_1^2)^{-1}$ の値は二軸実験の誤差を考慮すると良好な一致を示している。

$\partial W/\partial I_1$ 曲面が加硫ゴムの内部構造とどのような相関をもつかという問題は未だ現在、データの集積過程にあるが、ひずみエネルギー関数 W が Mooney-Rivlin の経験式で予測されるものよりはるかに複雑な関数であり、定性的にはその加硫度依存性、ゴムの種類による変化などが判明しつつある。

本実験の試料作成にあたって終始御協力頂いた日本合成ゴム関西技術サービス研究所に感謝の意を表したい。

ポリウレタンゴムの軟化^{*1,*2}

(昭和45年1月31日受理)

山口幸男^{*3}・上村是俊^{*4}・横山哲夫^{*3}・田中武英^{*3}

極性基を異なった濃度で含む種々のポリウレタンゴムを合成し、その化学構造と軟化の関係について検討を行なった。そのためまず軟化の程度を評価する方法を考案した。すなわち軟化関数 $A \cdot g(\epsilon)/B$ を導出した。ここに B はゴムの第1伸長過程において使用されるエネルギー、 A は第4伸長過程において必要なエネルギーと B との差で軟化のため消費されたエネルギー、 $g(\epsilon)$ はひずみの大きさを考慮に入れるための補正関数である。この軟化関数の妥当性を種々の測定条件で確かめた。つぎに異なった化学構造を持つポリウレタンゴムの軟化をこの軟化関数を用いて定量化し、その結果を比較検討した。尿素基とビウレット基が軟化の主因であり、芳香核、側鎖の立体障害、および主鎖の剛直性が軟化の程度に影響を与えることがわかった。さらに軟化の原因についても二三考察を加えた。

1 緒 言

ポリウレタンゴムの中には他のゴムと同様軟化現象および永久ひずみを示すものがあることがすでに知られている¹⁻³⁾。ここでいう軟化現象とはゴムの繰り返し変形に伴う弾性率の低下のことであり、変形サイクルにおいて応力-ひずみ曲線の変化として観察される。そしてこの現象は補強加硫ゴムにおいて見られるマリンズ効果と類似している。

マリンズ効果は Mullins^{4,5)}、Bueche^{6,7)}、佐藤⁸⁾をはじめ多くの研究者たちによって研究されている。彼等は分子論の立場からこの効果を説明しようと試みている。この効果は定性的には佐

藤⁸⁾の説明のように、(1) あらかじめ伸長した補強加硫ゴムは、前に与えた最大伸度 α_m より低い伸度範囲 $\alpha < \alpha_m$ では著しい軟化を示す、(2) 前に与えた最大伸度 α_m より大きい伸度範囲 $\alpha_m < \alpha$ では、それまでの伸長履歴による影響は非常に小さい、(3) 伸長履歴における最大伸度 α_m に近づくと、張力-伸度曲線は急激に立ち上る、(4) 伸長により軟化した試料も外力を去り放置すれば、かなり原状の近くまで回復する、(5) 回復速度は温度に大きく影響される、などによって特徴づけられる。

種々の素過程の複雑な混合と考えられる伸長サイクルからは各素過程をいちいち解明することは困難であり、軟化の研究に先だって応力緩和、クリープ、弾性率、残留ひずみの回復速度などの

*1 この報文を「ポリウレタン系合成ゴムに関する研究(第13報)」とする。

*2 前報(第12報)、田中武英、横山哲夫、山口幸男、長沼清浩、工化、72, 2430 (1969)。

*3 Yukio YAMAGUCHI, Tetsuo YOKOYAMA, Takehide TANAKA 九州大学工学部応用化学教室: 福岡市箱崎町。

*4 Koretoshi UEMURA 現在、日産石油化学工業(株)千葉工場: 千葉県市原市五井南海岸。

1) G. S. Trick, *J. Appl. Polym. Sci.*, 3, 252 (1960)。

2) 田中、横山、山口、上村、第16回高分子討論会予稿集、II-19 (1967)。

3) T. Tanaka, T. Yokoyama, *J. Polym. Sci.*, Part C, No. 23, 865 (1968)。

4) L. Mullins, *J. Rubber Research*, 16, 275 (1947); *Rubber Chem. Technol.*, 21, 281 (1948)。

5) L. Mullins, N. R. Tobin, *Rubber Chem. Technol.*, 30, 555 (1957)。

6) F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4, 107 (1960)。

7) F. Bueche, *J. Appl. Polym. Sci.*, 5, 271 (1961)。

8) 佐藤、ゴム協、37, 99 (1964)。

図1 マリンズ効果