総 合 論 文

Elasticity of Real Rubber Vulcanizates

by

Sueo KAWABATA

Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto 606

The strain energy density function of isoprene rubber vulcanizate has been revealed recently by the experiments using biaxial extension method. The functional form of the strain energy density function, W , obtained is

$$W = cT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2)$$

where c : constant, T : temperature, I_1 and I_2 : invariants of deformation tensor, and β : function of I_1 and I_2 . The first term of the right hand side of the equation is presumed to be the term based on entropy elasticity and the second term is on energetic elasticity of chain network on the basis of a thermodynamic analysis for the biaxial deformation. A concentrated discussion is made in this paper on the characteristics of the β function to clarify its origin based on some experimental results obtained recently. The value of the β function decreases with increasing degree of swelling of rubber and increases with approaching to the glassy state from the rubbery state. These results lead us to consideration of the effect of inter-molecular force on strain energy density function. A simple network model is presented to interpret the β function, where the three forces are considered i.e., attractive and repulsive forces between molecules and the forces of entropy elasticity acting at crosslinked points.

The derived form of the strain energy density function is similar to the form of the functional form observed by experiments. It is concluded that the β function may be related with the inter-molecular forces between network chains.

実 在 ゴ ム の 弾 性

川 端 季 雄*

(原稿受理: 1983年6月30日)

1. 緒 論

ゴム弾性の研究は高分子固体物性研究のいくつかの主要な流れの中の一つとして今日に至っている。1940年代にほぼ完成した、いわゆる古典ゴム弾性理論^{1)~5)}と呼ばれる分子論は、ゴム弾性の説明に統計論を導入した明快な理論であり、高分子特有の固体状

態であるゴム状態を説明した理論として高分子科学における画期的な成果の一つであろう。この理論はよく知られているように、次のような分子鎖網目モデルに基づいている。すなわち、分子鎖の架橋点間のセグメント数が十分に大きく、かつ分子鎖がその架橋点での拘束を除けば、他の分子鎖に影響されずに熱運動により自由に鎖を屈曲させて空間にその位置をとることができること、また分子間力の効果も無視できることなどで、このモデルを用い

* 京都大学工学部高分子化学教室 〒606 京都市左京区吉田本町

てよく知られている次式のような、変形に伴うひずみエネルギー密度関数 W が導かれた。

$$W = \frac{1}{2} \nu k T (\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \quad (1)$$

ここで、 k ：ボルツマン定数、 T ：温度(K)、 ν ：有効網目密度、 λ_i ($i=1,2,3$)：主軸伸長比である。 W は、連続体の弾性変形に関する数学的現象理論（以下では連続体理論と呼ぶ）において、物質関数として用いられる関数である。外力を受けて弾性体に変形するとき外力がなした仕事は、弾性体内にひずみエネルギーとして貯えられるが、この量を単位体積あたりに換算して表した量である。本論文では変形前の体積を用いて W 関数を定義する。熱力学的には等温変形下での W の変化 dW と系のヘルムホルツ自由エネルギーの変化 dA とは等価である。

数学の分野で今世紀の始めごろを中心に進歩を遂げた連続体理論がゴム弾性の研究に具体的に導入されたのは、1950年ごろ Rivlin によってである^{6)~9)}。等方弾性体では、スカラー関数である W は λ_i の対称関数としてか、または変形テンソルの不変量の関数として表されるが、普通前者の表現は煩雑になるため後者の表現がとられる。すなわち、

$$W = W(I_1, I_2, I_3) \quad (2)$$

I_i ($i=1,2,3$) は変形テンソルの不変量で λ_i を用いると次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \\ I_2 &= (\lambda_1 \lambda_2)^2 + (\lambda_2 \lambda_3)^2 + (\lambda_3 \lambda_1)^2 \\ I_3 &= (\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3)^2 \end{aligned} \right\} \quad (i) \quad (3)$$

ゴムを非圧縮性体と見なすと $I_3=1$ となり、

$$W = W(I_1, I_2) \quad (4)$$

となるが、本論文では(4)式の関数形について、一軸および二軸の変形下での検討を進める。

連続体理論によって W の関数形を導くことはもちろん不可能であり、ただ変形しない状態($I_1=3, I_2=3$)において $W=0$ で、変形の増大と共に値を単調に増加させるであろうということしかわからない。したがって、現象論では例えば Rivlin のように^{6)~9), 11)}、

$$W(I_1, I_2) = \sum_{i,j=0}^{\infty} c_{ij} (I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \quad i, j = 0, 1, 2, \dots \quad (5)$$

の高次展開式を適用して c_{ij} を物質定数と置くほかはない。ただし、 $c_{00}=0$ である。

古典ゴム弾性理論によって導かれた(1)式を(5)式の形式に書き換えると、

$$W(I_1, I_2) = c_{10} (I_1 - 3) \quad (6)$$

ただし、 $c_{10} = (1/2) \nu k T$ となる。このように W 関数の決定は分子論によるか、または測定によるしかないが、現実のゴムの W 関数が(6)式と一致するかどうか、1950年頃の古典ゴム弾性理論完成以降の大きな問題となった。 W 関数を実験的に求めるには、非圧縮性体の場合、二軸変形の実験が必要である。この場合、変形に伴って外力のなした仕事を I_1, I_2 の関数として測定すればよいが、応力とひずみとの関係に直接にかかわるのは W の微分形 $\partial W / \partial I_i$ ($i=1,2$)であり、二軸応力-ひずみの関係からこれら微分形を求める場合が多い。

非圧縮性体の二軸変形では、主応力 σ_i と主伸長比 λ_i (いずれも $i=1,2$)との関係は連続体理論によると¹¹⁾、

$$\sigma_i = \frac{2}{\lambda_i} \left(\lambda_i^2 - \frac{1}{(\lambda_i \lambda_k)^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_k^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (7)$$

$$i, k = 1, 2, i \neq k$$

ここで応力 σ_i は工学応力(engineering stress)を用いている。特別な場合の一つとして一軸伸長では(7)式から次式が導かれる。

$$\sigma = 2 \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right) \left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W}{\partial I_2} \right) \quad (8)$$

ただし σ, λ は一軸伸長での応力と伸長比である。

Rivlin と Saunders¹⁰⁾は1951年に、二軸変形実験によって実験的に $\partial W / \partial I_i$ の測定を天然ゴムを用いて行ったが、これには変形 λ_1, λ_2 のセットに対する応力 σ_1, σ_2 のセットを実測し、これらを(7)式に代入して未知関数 $\partial W / \partial I_1$ と $\partial W / \partial I_2$ を求め、次の結果を導いている。

$$W = c(I_1 - 3) + f(I_2) \quad (9)$$

ここで c は定数、右辺第2項は I_2 のみの関数であることを示す。この式は実験で求めた $\partial W / \partial I_1 = c$ (ほぼ定数)、 $\partial W / \partial I_2 = f'(I_2)$ の関係より導かれたが、ここで $f'(I_2)$ は I_2 の増加と共にほぼ直線的に減少する関数であることが見いだされている。古典ゴム弾性理論からは(6)式から

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = c \left(= \frac{1}{2} \nu k T \right), \quad \frac{\partial W}{\partial I_2} = 0 \quad (10), (11)$$

の関係が導かれるが、Rivlin らの実験は実在ゴムにおける $f(I_2)$ 、もしくは $\partial W / \partial I_2$ の存在を指摘し、古典ゴム弾性理論の不十分さを指摘した実験でもあった。しかし、Rivlin らは同時に一軸伸長特性が次の Mooney の式

$$W = c_1 (I_1 - 3) + c_2 (I_2 - 3) \quad (12)$$

によく適合することを示した。ここで c_1, c_2 は定数である。この式より

$$\partial W / \partial I_1 = c_1, \quad \partial W / \partial I_2 = c_2 \quad (13), (14)$$

となり、Rivlin らはいわゆる Mooney-Rivlin プロットが直線になる事実から(13)、(14)式の妥当性を見だし、(12)式を支持したものである。当時は二軸実験の精度もそれほど高くなかったと思われ、恐らく Rivlin らは二軸実験の結論とこの一軸実験の結論との不一致をさして深く検討しなかったであろうと思われる。この不一致は別報²²⁾でも述べたように、精密には $\partial W / \partial I_1$ が定数として置けない点にその原因のあることが最近明らかになったが、Rivlin 以後のゴム弾性の研究は Rivlin の上記の結果により分子論、実験とも一軸実験によるデータを基にするようになり、Mooney-Rivlin プロットによって求まる c_2 の検討が中心課題となったことはよく知られるとおりである。これは c_1 が古典ゴム弾性理論で説明されているのに対し、 c_2 が未知の物質パラメータであるという明瞭さが、広く Mooney 式が受け入れられる理由の一つになったようにも思われる。もう一つの問題は、Rivlin の二軸実験では W 関数の温度依存性が測定されなかったことである。これは W 関数にとって大きな情報欠除となっており、後の Mooney-Rivlin プロットで求まる c_2 に関する研究、特に温度依存性に関する研究結果の解釈を困難にさせた原因となっているように思われる。今日、分子論的にはもちろん、実験的にも c_2 の説明は依然として不明瞭で、むしろ混乱の度合いを深めているが、その原因は W 関数に関する知見の不足にもかかわらず、Mooney 式をあたかも一般式のように拡大解釈、多用したところにある。

1960年に至り、Baker, Landel らが二軸実験を再開したが^{12), 13)}、

これは二軸実験が、 W 関数をその関数形に何らの仮定なしに導くことができる唯一の方法として再認識されたことによる。もう一度、原点の二軸実験に立ちもどったのである。BakerらはRivlinの実験に比べて精度を向上させ、 W 関数が I_1, I_2 のかなり複雑な関数形を持つことを見いだしているが、依然として重要な W 関数の温度依存性は検討されていない。

著者は1965～1975年にかけて二軸伸長測定を新しい装置を用いて行ったが^{14)～18)}、この時期に得た結論は $\partial W/\partial I_1, \partial W/\partial I_2$ とも I_1, I_2 の複雑な関数であり、特に小変形域で著しく複雑であること、また $\partial W/\partial I_1$ が温度の増加と共に値を増加させるのに対して、 $\partial W/\partial I_2$ にはほとんど温度依存性が観察されないこと、またMooney-Rivlinプロットによって求まる c_1, c_2 は必ずしもそれぞれ $\partial W/\partial I_1, \partial W/\partial I_2$ を正しく反映する近似値ではないことなどで、特に最後の点については本誌にも報告した²²⁾。もう一つの結論は、天然ゴムのほか、SBRなど二、三の合成ゴムの加硫物について $\partial W/\partial I_2$ の関数形に類似性が認められ、一般性を失うことなく、いずれかのゴムに絞っての詳しい研究によって、ゴム弾性の研究を行うことの可能性が明らかになったことなどである。このため最近に至るまで加硫IR (*cis*-1,4-polyisoprene)に焦点を絞って二軸伸長実験による W 関数の詳しい検討が筆者のグループで進められてきた^{30)～32)}。以下にこれらを総合し、ゴム弾性に関しての一つの考えを提出したい。

2. 実験方法の概要

ゴム弾性の研究には弾性挙動の温度依存性が重要であることは言うまでもないが、大型の装置となる二軸伸長試験機内に装着された平板状試料の温度制御は困難で、応力計測装置のドリフト問題の解決と併せてこれらの対応に長い期間を費やした。二軸伸長実験が一軸伸長実験と比較して基本的に異なる点は、前者が二方向の応力とひずみを同時測定することで、それら四つの測定値間の相対的な関係が W 関数形の決定に極めて敏感であるため、この四つのそれぞれの量の絶対的な値の信頼度を極端に高める必要があり、一軸実験とは比較にならない高精度の測定が必要となる点にある。

二軸伸長試験機は既に別報に何回か報告しているが^{15), 18)}、約1mm厚で11cm×11cmの正方形板状試料に直交二軸方向へ二軸変形を印加し、そのときの張力を精密に測定できるよう設計された装置で、1968年ごろに始めての試作を行った。この時点ではまだ精度が不十分であり、以後約10年を費やして精度向上のための改良を施し、最近になってほぼ満足すべき状態に至っている。この間に小変形域の精密測定用小型二軸伸長試験機も完成し¹⁵⁾、最近の測定ではこれら二機種を併用している。ここで小変形域とは、伸長比においておよそ1.2程度以下の変形域を指すことにし、この領域での測定では、試料の張力が僅少であるため各種測定誤差が集積することに加えて、測定値から $\partial W/\partial I_i$ を求める際の計算式が誤差を更に拡大する領域でもあり、困難な領域である。温度の制御については、装置の構造上かなりの困難を伴うが、Fig. 1に示すように室温より高温域では試料の周辺部を内容積約0.6m³の槽で包み、槽内をヒーターで空気加熱して最高100℃までの測定が可能であり、±0.5℃以下の精度で温度制御されている。また室温より低温側では以上の装置全体を容量約8m³の小さな室に入れ、この室を断熱材の壁で包み、室全体を冷凍機で、冷

却する方法をとり、-20℃までの温度範囲をやはり高温時と同精度で温度制御している。力検出増幅器や装置の制御用電子装置は室外に設置し、小窓を介して室内より操作できるようになっている。試料の交換時には室内にその操作のために入室するが、後述するように二軸応力緩和法を主に用いているので、試料に変形を加えたあとと操作する人間は室外に出ることになり、低温環境が測定者にはさして障害になっていない。

測定は、試料に瞬時に二軸変形を与え、Fig. 2のようにその変形を維持しながら二方向の伸長力の緩和を一定時間測定したあと再びその変形を回復し、約30minの試料自体の変形回復を待つて

Fig. 1 (Top) Biaxial tensile testing and (bottom) electronics system controlling the tester. The machine part of the tester is placed in a thermostatic room.

Fig. 2 Biaxial stress relaxation test.

Fig. 3 The invariants of deformation tensor, I_1 and I_2 corresponding to the stretch ratios λ_1 and λ_2 .

次の新しい変形に移るといふ操作を繰り返した。伸長力測定用の力計は水冷式になっており、極めて低ドリフトが得られており、測定中のドリフトはフルスケールの0.1%以下に抑えている。これは測定精度上問題にならない小さな量である。

ひずみエネルギー密度関数 W は前述のように I_1 , I_2 の関数として表している。これら不変量は数学的には意味の明瞭な量であるが、 λ_i に比べてやや抽象的であり、このためFig. 3に λ_i と I_i の対応関係を示した。特に $I_1=I_2$ 線上の変形は λ_1 または λ_2 のいずれか一方を1に固定して他方へ伸長させる、いわゆる一軸拘束二軸変形であり、strip-biaxial または pure shear (純せん断) 変形と呼ばれる。図からわかるように、この変形は I_1 , I_2 の組み合わせで与えられる全二軸変形のちょうど中間に位置する変形で、

W 関数の代表値を示す変形としてよく用いられる基本的な二軸変形様式である。

3. 加硫 IR の W 関数についての実験的探索

Fig. 4 に加硫 IR の $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ の測定値を $0 \sim 80^\circ\text{C}$ の間の5段階の温度について、 I_1 をパラメーターにして I_2 を横軸にとり示している³⁰⁾。これらの値は二軸応力緩和の10min 等時データから求めたもので、この試料はこの時刻において実験誤差の範囲で平衡状態に達している。図からわかるように、 $\partial W/\partial I_1$ が温度に対して敏感であるのに対して $\partial W/\partial I_2$ はほとんど影響されない。Fig. 4 の下側の図は特に小さい変形域を拡大して示しているが、この領域では $\partial W/\partial I_i$ の関数形は複雑になるが、その温度依存性については大変形域のそれと同じであることがわかる。これらの温度依存性を更に明瞭に示すため、いくつかの変形での $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ の温度依存性を示したのが Fig. 5 である。図中の点線は横軸と 0°K において交差する直線で $\partial W/\partial I_1$

Fig. 4 $\partial W/\partial I_i$ for an IR vulcanizate under various temperature conditions.

Fig. 5 Temperature dependence of $\partial W/\partial I_i$ for several biaxial deformations of the IR vulcanizate.

の線に平行に引いてある。これに対し $\partial W/\partial I_2$ の温度依存性はほとんど認められない。こうした関係の点検が広い二軸変形域にわたって調査されたが、 W 関数形として、次の第一次結論が得られた。

$$W = \alpha(I_1)T + \beta(I_1, I_2) \quad (15)$$

ここで α は I_1 のみの、 β は I_1, I_2 の関数であることを示している。更に Fig. 6 のように $\partial\alpha/\partial I_1$ は広い変形域にわたってほとんど一定値を示す事実が明らかになり、更に次の結論が得られた。 c を定数として、

$$W = cT(I_1 - 3) + \beta(I_1, I_2) \quad (16)$$

すなわち、(16)式より

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = cT + \frac{\partial\beta(I_1, I_2)}{\partial I_1} \quad (17)$$

$$\frac{\partial W}{\partial I_2} = \frac{\partial\beta(I_1, I_2)}{\partial I_2} \quad (18)$$

の関係が導かれるが、(16)式の関数形の決定にはまず(17)、(18)式の関係が実験から見いだされ、(16)式が逆にこの関係から導かれたという順をとっている。(16)～(18)式を見て興味ある事実は、 W 関数を複雑な関数形にしているのは β 関数であること、また β 関数は温度の影響を受けないことであり、温度が関与する項は極めて単純な、古典ゴム弾性理論から導かれる関数形に一致するという事実である。後述する熱力学的検討よりこの温度依存項はエントロピー弾性項と推定されるが、少なくとも結果的には古典ゴム弾性理

Fig. 6 $\partial\alpha/\partial I_1$ takes constant value over the deformation and temperature ranges studied here ($I_1=3.03\sim10$ and $I_2=3.03\sim25$ and $0\sim80^\circ\text{C}$).

Fig. 7 $\partial\beta/\partial I_i$ for the IR vulcanizate.

論にさして改良を加える必要のないことがわかる。もちろんゴム弾性に関して最近の議論が集中しているの意味についての議論^{23)~29)}は別にして、少なくともエントロピー弾性に関する議論である限り、それは Mooney 式の c_2 の説明にかかわるものでないことが明確になった。すなわち、(16)式は c_2 項が温度にかかわらない β 関数からもたされることを明確に示している。(17)式に基づき、 $\partial W/\partial I_1$ より分離した $\partial\beta/\partial I_1$ と、 $\partial W/\partial I_2$ として求まる $\partial\beta/\partial I_2$ とを Fig. 7 に示す。これらの関数形は複雑であり、 $\partial\beta/\partial I_2$ は小変形域でゼロ値から負値をとり、また逆に変形域になると $\partial\beta/\partial I_1$ 、 $\partial\beta/\partial I_2$ ともそれらの値を単調に指数関数的に減少させる傾向を持つ。

4. W 関数の性格について

熱力学的考察³¹⁾によると、

$$\left(\frac{\partial W}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} = \left(\frac{\partial A}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} = \left(\frac{\partial U}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} - T\left(\frac{\partial S}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} \quad (20)$$

が導ける。ただし、 A ：ヘルムホルツ自由エネルギー、 U ：内部エネルギー、 S ：エントロピー、 T ：温度である。また、一方において(17)、(18)式と

$$dA = -SdT + \frac{\partial W}{\partial I_1}dI_1 + \frac{\partial W}{\partial I_2}dI_2 \quad (21)$$

の関係から次のことが導ける。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} = \frac{\partial\beta(I_1, I_2)}{\partial I_1} \quad (22)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} = \frac{\partial\beta(I_1, I_2)}{\partial I_2} \quad (23)$$

すなわち、 U_0 を変形前の内部エネルギーとすると、

$$U - U_0 = \beta(I_1, I_2) \quad (24)$$

また同様にして次の関係が導ける。

$$-T\left(\frac{\partial S}{\partial I_1}\right)_{I_2,T} = cT \quad (25)$$

$$-T\left(\frac{\partial S}{\partial I_2}\right)_{I_1,T} = 0 \quad (26)$$

以上より(16)式右辺第一項は変形に伴うエントロピー変化、第二項はそれ以外の弾性ひずみに伴う内部エネルギー変化として分離される。ここで次の結論が得られる。

(1) エントロピー弾性のひずみエネルギー密度関数の関数形は古典ゴム弾性理論で導かれたものと一致する。

(2) 現実の W 関数の関数形を複雑にしているのは、上記(1)の関数形とは別の $\beta(I_1, I_2)$ 関数のためであるが、この関数は非エントロピー的なエネルギー項であると考えられる。

W に占める β 関数の比率を求めるため、二軸応力-ひずみ曲線を用いて直接に応力 σ_i を積分することにより W を計算し、既に求まっている c 値を用いて、

$$\beta(I_1, I_2) = W(I_1, I_2) - cT(I_1 - 3) \quad (27)$$

により β 関数の値を求めた³⁰⁾。Fig. 8 に示すように W に占める β 関数の割合は変形により異なるが、およそ35～40%を占めていることがわかる。今日の網目理論の中心的な議論^{25)~29)}はエントロピー項が対象となっている。 β 項の存在はいわば不完全ゴムを意味し、理論的検討の対象にはなっていない。しかし、網目理

Fig. 8 Ratio of $\beta(I_1, I_2)$ against whole strain energy density $W(I_1, I_2)$ is examined on constant k lines where $k = \varepsilon_2/\varepsilon_1$ and $\varepsilon_i (i=1, 2)$ is strain given by $\lambda_i - 1$.

論の検証が実在ゴムでなされる以上、(15)式または(16)式の持つ意味は大きい。Mooney 式すなわち c_1, c_2 を物質パラメーターとする方法を用いてのゴム弾性理論の検討は根本的に考え直さなければならぬであろう。そして更に重要なことは、エントロピー弾性が関与する項の関数形は単純で、本研究の実験精度の範囲内では古典ゴム弾性論によって導かれる式と一致することである。前述したように最近の網目理論の問題点の一つである、 ν をどのような値にとるかという問題は別として、 $\partial W/\partial I_2$ にエントロピー弾性が関与しない事実は、これまでいわれるファントム網目をより現実のそれに置き換えることによって c_2 を説明しようと努力されてきた理論の展開を再検討すべきであることを示唆している。

5. β 関数の性格について (1)

β 関数の性格をうかがう実験として、試料が膨潤状態にあるときの β 関数の測定を行った結果³²⁾を見ると、膨潤によって β 関数の値が、関数の形状をそのままに保ったまま一様に低下することがわかる。試料として、*n*-hexadecane を加硫剤と共にゴムに混入し、加硫した IR を用いているが、次の関係が得られている³²⁾

$$\beta(I_1, I_2, V_r) = V_r^2 \beta_0(I_1, I_2) \quad (28)$$

ここで $\beta_0(I_1, I_2)$ は非膨潤時の β 関数、 V_r は膨潤度で膨潤時のゴムの体積分率によって定義している。非膨潤時 ($V_r = 1$) に対し、膨潤と共に ($V_r < 1$) β 関数の値は V_r の 2 乗の重みで低下する。ただし、膨潤時はゴムの分率が低下しているので、見掛けのひずみエネルギー密度は当然低下する。このため W を非膨潤時のゴムの体積で定義し、これを $\tilde{W}$ とすると、 $W = V_r \tilde{W}$ であり、(28) 式は

$$\tilde{W} = cT(I_1 - 3) + V_r \beta_0(I_1, I_2) \quad (29)$$

となり、この場合も明らかに β 関数が膨潤と共に V_r に比例して低下することが示される。

一方、網目密度 ν に対する関係については、次式が実験から得られている³²⁾。

$$W = cT(I_1 - 3) + \left(\frac{\nu}{\nu_0}\right)^{1.5} \beta_0(I_1, I_2) \quad (30)$$

ただし、 $\beta_0(I_1, I_2)$ は網目密度 ν_0 の基準試料における β 関数である。ここで ν の測定であるが、ここではこれを有効網目密度とし、(30) 式 c の実測値から $c = (1/2)\nu k$ の関係を仮定して求めた値で、架橋に用いたイオウの含量とほぼ直線的な関係を持っている。 V_r, ν の両方を変化させた試料についての実験結果は、(28) 式

を単純に複合した関係となり、

$$W = V_r \tilde{W} = V_r \left[-\frac{1}{2} \bar{\nu} k T (I_1 - 3) + \left(\frac{\bar{\nu}}{\nu_0}\right)^{1.5} V_r \beta_0(I_1, I_2) \right] \quad (31)$$

ここで仮定に基づき、 $c = (1/2)\nu k$ と置いた。ただし、 $\bar{\nu}$ は非膨潤時の体積を基準にした密度値で、 ν を膨潤時の見掛けの網目密度として $\bar{\nu} V_r = \nu$ で定義される。 $\beta_0(I_1, I_2), \nu_0$ はそれぞれ基準試料の非膨潤時の関数および値である。

以上をまとめると、膨潤の有無、網目密度の変化によらず、 β 関数の I_1, I_2 に対する関数形にほとんど変化はなく、基準試料の関数形 $\beta_0(I_1, I_2)$ が保持され、その大きさ (intensity) が変わるのみである。この β 関数の基本形が、網目のもとと本質的な機構によることを示唆している。膨潤によって β 関数の大きさが低下することも明らかに示されており、更に網目密度は β 関数に敏感に影響し、その大きさを増加させる。

6. β 関数の性格について (2).

ガラス状態への接近効果

Fig. 9 に示した加硫 SBR について W 関数の温度依存性を見ると興味深い²¹⁾。このゴムでは、IR に認められたような 0°C 以上の広い温度域で温度の上升と共に $\partial W/\partial I_1$ が直線的に増加するという、いわばゴム状の性質は 20°C 以上の範囲に狭められ、この温度付近から低温域で逆に温度の低下と共に $\partial W/\partial I_1$ の増大が観測される。SBR は前述の IR 試料に比較してやや粘弾性効果が著しく、応力緩和実験では 300min においても平衡に達せず緩和が続くが、以下では等時データを用いた。ゴムのガラス転移温度からすると 20°C は高い温度であるが、低温に向かったの $\partial W/\partial I_1$

Fig. 9 Temperature dependence of $\partial W/\partial I_i$ for SBR vulcanizate.

Fig. 10 $\partial\beta/\partial I_i$ for the SBR vulcanizate. Fig. 11 Temperature dependence of $\partial\beta/\partial I_i$ for the SBR vulcanizate. The value of $\partial\beta/\partial I_i$ is shown by the relative value to the value at 333K.

の立ち上がりは、確かにガラス転移の兆候が現れ始めていると見なせるように思われる。いま、この SBR 試料についても (6) 式の関数形を仮定して、20°C 以上での $\partial W/\partial I_1$ 対温度の直線域を用いて $\partial\beta/\partial I_1$ を分離したのが Fig. 10(上) である。一方、 $\partial\beta/\partial I_2$ は $\partial W/\partial I_2$ に等しいので、後者の実測値をそのまま Fig. 10(下) に示している。関数形は IR での β 関数のそれと類似性のあることがわかる。更に、 β 関数は低温域で温度の低下と共に値を急激に増大させるが (Fig. 11 にその変化を相対値で示して

いる)、(6) 式の関数形の仮定の下に求めた $\partial\beta/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2 = \partial\beta/\partial I_2$ と置いて求めた $\partial\beta/\partial I_2$ の温度依存性が一致することから、(6) 式の適用の正当性が支持されよう。これらのことから、 β 関数がゴム弾性理論では無視されている分子凝集力と関係のあることが想像される。

7. β 関数を説明する簡単な網目モデル

最も簡単な網目モデルを用いて考え方^{16), 19), 20)}を説明する。Fig. 12 のように 12 本の鎖からなる立方体状の網目を考える。各頂点は架橋点と考え、稜の長さは鎖の末端間距離に等しい。いま、いわゆるファントム鎖を考え、エントロピー弾性としての考慮の下に、1 本の鎖から頂点を受ける力 F_i は、 c_i を定数、 l を稜の長さとして、

$$F_i = c_i l \quad (82)$$

である。この力に基づく立方体モデルの持つ弾性ポテンシャルを E_l とすると、

$$E_l = E_l(l_1, l_2, l_3) = \left(\frac{4}{4}\right) \frac{c_l}{2} (l_1^2 + l_2^2 + l_3^2) \quad (83)$$

ただし、 l_i ($i=1, 2, 3$) は X_i 軸に沿う稜の長さで、各 4 本ずつ稜があり、また一つの稜が四つの立方体モデルに共有されるので (4/4) の重みづけを行っている。

次に立方体の側面の弾性ポテンシャルを導入してみる。このポテンシャルは分子間力の存在を想定してのもので、別報²⁰⁾にもその考えを述べている。まずこのポテンシャルは稜の作る側面の面積 s のみの関数 $\Phi(s)$ で表されると仮定する。各面の隣接立方体エレメントとの共有を考慮して、立方体エレメントの持つこのポテンシャル E_s は

$$E_s = \Phi(s_1) + \Phi(s_2) + \Phi(s_3) \quad (84)$$

ただし、 $\Phi(s_i)$ は X_i 面のポテンシャルである。 $\Phi(s)$ に関して厳密な関数形を導くことはモデルの単純さから困難であるが、ここで次式を仮定してみる。

$$\Phi(s) = c_s \left(\frac{1}{s} - a e^{-bs} \right) \quad (85)$$

ここで、 c_s , a , b は定数で、(85) 式右辺 () 内の第一項は反撓力、第二項は引力の効果に対応している。 $s \rightarrow \infty$ のときをゼロポテンシャルとして、Fig. 13 では $c_s=1$, $a=4$, $b=0.5$ の $\Phi(s)$ を示している。この関数は以下の計算に用いられる。全弾性ポテンシャル E は、

Fig. 12 A cubic model of crosslinked chains.

$$E = E_l + E_s = E_l(l_1, l_2, l_3) + E_s(l_1, l_2, l_3) \quad (36)$$

ただし, $s_1 = l_2 l_3$, $s_2 = l_1 l_3$, $s_3 = l_1 l_2$ の関係を用いている. (36)式より, $l_1 = l_2 = l_3$ として E の極小値を与える l を計算し, これを l_e と置く. すなわち, l_e が平衡時の l の値で, この状態が変形前の自然状態に対応している. この状態においては, 力 f_l による体積収縮と, これに反撓する分子間反撓力とが釣り合っている. この l_e を求めるには $l_1 = l_2 = l_3 = l$ と置いて (Fig. 14),

$$\frac{d(E_l + E_s)}{dl} = 0 \quad (37)$$

を解けばよいが, これには (33), (35) 式に含まれる定数 c_l , c_s の決定が必要である. しかし, c_s の分子論的決定には上記モデルは簡単すぎるので, ここで次のように半実験的に決定してみた. いま E_s の極小点における l の値を l_m とすると, l_e は l_m より小さい値をとるはずであるが, 分子間反撓力の性質からみて l_m に極めて近い値をとるであろうと考えられる. そこで l_e/l_m に仮に数値を与え, これを (37) 式に代入して (37) 式の条件での c_l に対する c_s の相対値を決定した. そして後述するようにこれらの値から導かれる W 関数の形状が, 実測のそれに最接近するよう l_e/l_m を選んだが, 0.995 が求められた. いま, l_i を伸長比 λ_i で表現すると,

$$l_i = \lambda_i l_e \quad (38)$$

であり, 以上求められた定数と (38) 式によりひずみエネルギー密度

Fig. 13 An estimated potential function of sur face for the cubic model.

Fig. 14 The minimum potential given by $d(E_l + E_s)/dl = 0$.

Fig. 15 $\partial W/\partial I_i$ calculated from the cubic model.

Fig. 16 $\partial W/\partial I_i$ observed for a NR vulcanizate.

関数 W は,

$$W = E_l(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) + E_s(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) - E_l(1, 1, 1) - E_s(1, 1, 1) \quad (39)$$

となる. λ_i を I_i に変え, $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ を計算した結果が Fig. 15 で, これは pure shear (strip biaxial) の変形の下での結果である. 同じ変形下での天然ゴムについての実測値を Fig. 16 に示すが, 両者の関数形の酷似していることがわかる. 計算結果は $c_l = 1$ とした場合であるため, 縦軸の値は実測のそれと異なるが, エントロピー弾性を仮定して c_l を決めると縦軸は実測値とほぼ同じオーダーの値となる.

8. 考 察

實在ゴムの W 関数形が古典ゴム弾性理論から導かれたそれとかなり違っているらしいことについては, これまで多くの実験によってわかってきたが, 加硫 IR について得られた二軸実験による結果は新しい問題を提起している. まず (36) 式に示されている W 関数のエントロピー項と見なされる右辺第一項は, 古典ゴム弾性理論によって導かれる関数形と一致していることである. したがって, 新しい網目理論を考え, エントロピー弾性を精密化する試みは, 少なくとも結果的には古典ゴム弾性理論に一致する結果しかもたらされないはずである, ということを (36) 式は示している. もちろん, $\nu kT(I_1 - 3)$ における ν の意味の明確化については別問題で, これについては最近の多くの理論的研究の成果を評価すべきであろう.

實在ゴムの W 関数に複雑さを与えているのは, 実は非エントロピー弾性である β 関数によって表されるエネルギー項であることが (36) 式から明らかであるが, 實在ゴムの弾性が Neo-Hookean 弾性から外れることについての分子論的アプローチは, エネルギー

弾性に向かって行われなければならないことも(6)式が示唆するところである。

β 関数についての種々の実験的検討から、著者は分子間力が β 関数にかなりの関与をしているとの考えを深めている。膨潤によって β 関数の値が低下すること、ガラス状態へのわずかの接近によって値を急増させることが推定されるなどが根拠であるが、更に比較的小さい変形域において $\partial\beta/\partial I_2$ の複雑な関数形は上述の考えを更に強める。小変形領域の実験は極めて困難であるが、反復しての確認、測定機の精度向上の限りをつくしての現在の結論では、この複雑な関数形がほぼ間違いなく実在ゴムのそれであろうと思われる。小変形域では、前述のモデル網目をを用いての計算において示したように、分子の凝集力と分子間の反撥力、それに分子鎖のエントロピー効果からの弾性力が平衡している領域と考えると、いわば最もむづかしい変形域と言えるが、逆に言えばゴム弾性の40%ものエネルギーを占める β 関数の研究には興味ある領域でもある。

上記三つの力の効果を導入した簡単な網目モデルの計算から導かれる W 関数の関数形が実在ゴムのそれと酷似するという結果は、今後のもっと精密なモデルによる同様の計算を進めることによって、更に定量的な実在ゴムの W 関数の説明ができるであろうという可能性を示しているように思われる。

9. 結 論

実在ゴムのゴム弾性に関する最近の実験的研究を総合し、要約すると共に、得られた結果の検討を加え、次の結論が得られる。

加硫 IR に関して実験的に求めたひずみエネルギー密度関数 W の関数形は変形の複雑な関数を示すが、エントロピー弾性と見なされる成分は単純な形であり、古典ゴム弾性理論から導かれる関数形と一致する。関数形を複雑にしているのは非エントロピー的なエネルギー項であり、これはエントロピー項に加算された形で W 関数を構成している。このエネルギー項を関数 $\beta(I_1, I_2)$ で表し、この β 関数の性質について種々の検討を行った。実験的知見をまとめると、

- (1) 関数形状に関し $\partial\beta/\partial I_1, \partial\beta/\partial I_2$ に分離して検討すると、変形の増大と共にいずれも値を低下させる。
 - (2) 小変形域でのこれら二つの関数の形状は複雑になり、特に $\partial\beta/\partial I_2$ は極めて小さい変形域で負値をとる。またそれらは、
 - (3) 膨潤によって顕著に値を低下させる。架橋密度に対しても敏感で密度の増大と共に値を増す。しかし、膨潤や架橋密度変化に対しても $\partial\beta/\partial I_1, \partial\beta/\partial I_2$ とも関数形状に変化はなく、ただその値を一様に増減するだけである。
 - (4) 加硫 SBR についての検討から、 β 関数はガラス状態への接近につれて値を急激に増大させることが推定される。
 - (5) ゴムの種類の違いに対しても β 関数の基本的な形状は、これまでの研究の範囲(NR, IR, SBR, NBRなどの加硫系)から共通性が認められる。
- 以上の実験事実に加え、分子間力すなわち反撥力と凝集力に、分子鎖のエントロピー弾性力を加えた網目モデルの均合いに関する計算をいくつかの仮定の下で行ったところ、実測で求まる W 関数、または β 関数と酷似したそれら関数形が定性的に導かれる。これらを総合すると、 β 関数は分子間力が主に関与する内部エネルギーであろうと推論される。

文 献

- 1) Meyer, K.H., G. von Susich, and E. Valko, *Kolloid-Z.*, **59**, 208 (1932).
- 2) James, H.M., and E. Guth, *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
- 3) Flory, P.J., and J. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
- 4) Treloar, L.R.G., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 36 (1943).
- 5) Treloar, L.R.G., "*The Physics of Rubber Elasticity*", Third Ed. (1975) Clarendon Press, Oxford.
- 6) Rivlin, R.S., *J. Appl. Phys.*, **18**, 444, 837 (1947).
- 7) Rivlin, R.S., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A241**, 379 (1948).
- 8) Rivlin, R.S., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A242**, 173 (1949).
- 9) Rivlin, R.S., *Proc. Roy. Soc.*, **A195**, 463 (1949).
- 10) Rivlin, R.S., and D.W. Saunders, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 251 (1951).
- 11) Eringen, A.C., "*Nonlinear Theory of Continuous Media*", (1962) New York, McGraw-Hill.
- 12) Blatz, P.J., and W.L. Ko, *Trans. Rheol. Soc.*, **6**, 223 (1962).
- 13) Becker, G.W., *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 2893 (1967).
- 14) Obata, Y., S. Kawabata, and H. Kawai, *J. Polymer Sci.*, **A-28**, 903 (1970).
- 15) Kawabata, S., *Proc. 1974 Symposium Mech. Behavior of Materials II*, 299 (1974).
- 16) Kawabata, S., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B-8(3-4)**, 605 (1973).
- 17) Kawabata, S., and T. Akagi, *Proc. 16th Japan Congress on Materials Sci.*, 253 (1973).
- 18) Kawabata, S., and H. Kawai, *Advances in Polymer Sci.*, **24** (1977), Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- 19) Kawabata, S., *Proc. U.S.-Japan Seminar on Elastomers, Inst. Polymer Sci.*, (1977), Univ. of Akron, Ohio, U.S.A.
- 20) 川端季雄, 第25回レオロジー討論会講演要旨集, 130(1977).
- 21) 川端季雄, 松田雅敏, 猪塚昭博, 河合弘迪, 高分子学会予稿集, **31**, 2373 (1982).
- 22) 川端季雄, 日本レオロジー学会誌, **7**, 95 (1979).
- 23) Dossin, L.M., and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **12**, 123 (1979).
- 24) Pearson, D.S., and W.W. Graessley, *Macromolecules*, **13**, 1001 (1980).
- 25) Flory, P.J., *J. Chem. Phys.*, **66**, 5720 (1977).
- 26) Mark, J.E., *Adv. Polymer Sci.*, **44**, 1 (1982).
- 27) Gottlieb, M., C.W. Macosko, G.S. Benjamin, K.O. Meyers, and E.W. Merrill, *Macromolecules*, **14**, 1039 (1981).
- 28) Iwata, K., and T. Kimura, *J. Chem. Phys.*, **74**, 2039 (1981).
- 29) Iwata, K., *J. Chem. Phys.*, **76**, 6363 (1982).
- 30) Kawabata, S., M. Matsuda, K. Tei, and H. Kawai, *Macromolecules*, **14**, 154 (1981).
- 31) Matsuda, M., S. Kawabata, and H. Kawai, *Macromolecules*, **14**, 1688 (1981).
- 32) Matsuda, M., S. Kawabata, and H. Kawai, *Macromolecules*, **15**, 160 (1982).