総 説

Finite Deformation Behavior of Vulcanized Rubbers and
Examination of Mooney-Rivlin Plot Method by
the Data from Biaxial Extension Experiment

by

Sueo KAWABATA

(Department of Polymer Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Kyoto 606)

加硫ゴムの大変形挙動の研究
—Mooney-Rivlin プロットの再検討を中心として—

川 端 季 雄*

(原稿受理：1979年4月28日)

1. は じ め に

ゴムの弾性に関して、分子論的な研究は古く1930年代から1940年代にかけて集中的に行われている。Meyer¹⁾, Guth と Mark²⁾, Kuhn³⁾, James⁴⁾, Treloar⁵⁾, Flory⁶⁾などにより分子鎖の運動に基づく弾性の概念がこの時代に確立した。これらの内容については、今更ここで紹介するまでもなく、多くの書物や文献によって紹介されているとおりである。一方、これとは別に今世紀に入って現象論的な大変形弾性理論の基礎が応用数学の一分野で急速に固められていた。1940年代に入って、Mooney⁷⁾や Rivlin^{8)~13)}によってこれら数学理論が具体的に大変形解析に適用され始め、特に Rivlin はゴムという大変形可能な面白い物質に、この理論の適用の場を見付け、大変形理論を更に具体的に組み立てて完成させたのであるが、その功績は大きいと思われる。ただし、Rivlin 自身の興味は、ゴムという物質の物質特性の解明にあったと言うよりは、むしろ数学理論の応用にあったように、筆者には感じられる。

しかしながら、いずれにせよゴムの変形や力学的性質に関する現象論的な方面からの研究は、Rivlin やその共同研究者であり、実験家である Saunders, Thomas などによって開始され^{12), 13)}、ゴムの変形特性の扱い方や、数学的に見いだされていたゴムの未検討の性質などについて、理論を背景とする測定によって研究されたのであって、更にそれらの研究はその後ゴムを研究する高分子物性の研究者へと引き継がれていくことになる。

1940年代には、はじめに述べたように、分子論からのアプロー

チとしての古典ゴム弾性理論と、Rivlin らの純現象理論または数学理論としての大変形弾性理論とが並行して進展し、その後、両者の微妙なからみ合いの下に今日に至っていると言える。本稿では、いわばそのからみ合いの一つを述べようと思うが、それは Mooney-Rivlin プロットとよばれる有名なひずみエネルギー密度関数の一つの決定法を巡ってである。よく知られるように、この方法は今日までゴム弾性研究の主要な手段の一つとして多く用いられてきた方法である。しかし、最近ゴム弾性に関して新しい2軸伸長の観測から、この決定法の再検討が必要であることが明らかになってきたことについて、この辺の事情を中心に述べようと思う。

2. 大変形弾性理論の概要

まず、現象論の側からの大変形弾性理論を、特に本稿での説明に必要な部分に絞って要約しておく。弾性固体が未変形の自然状態から外力によって変形を受けるとき、外部からこの変形のためになされた仕事が弾性体内部の弾性ひずみによって貯えられる弾性エネルギーをひずみエネルギー (Strain energy) と呼ぶ。このひずみエネルギーは、弾性固体が均等に変形していない場合や、不均質の場合には一般にはその固体内の部分によってこのエネルギーの強さが異なるが、いま固体内の任意の点 P を含む小さな領域に含まれるひずみエネルギーを、その領域の単位体積当たりの値で表し、更にその領域の体積を無限に小さくすることにより、その極限值として点 P におけるひずみエネルギーの“強さ”が表される。これをひずみエネルギー密度 (Strain energy density)

* 京都大学工学部高分子化学教室 京都市左京区吉田本町

と呼んでいる。すなわち、固体内のすべての点のひずみエネルギー密度がこのように定義される。ただし、上述の単位体積を未変形時におけるその領域の単位体積にとる場合もある。以下では、この後者の定義を用いることにする。

ひずみエネルギー密度を W で表すことにし、いま点 P における変形状態、すなわち具体的には変形テンソルと、同じくその点の応力状態、すなわち応力テンソルが与えられると、その点の W は決まる。

すなわち、次のようにも表現できる。点 P におけるひずみテンソルが与えられ、更にその変形によってもたらされる W がわかると、その点の応力テンソルが計算できる。この関係を記述するのが弾性理論であるが、この変形テンソルと W との関係は物質特性として与えられねばならない関係である。大変形弾性理論では変形の大きさに制限を設けていない。それらの変形に対しての W がわかっている限り、変形と応力とは数学的に構成方程式によって、固体が連続体である限り1対1の対応が付けられる。微小変形弾性理論のように、物質特性値が定数で表されるという単純さがない代わりに、大変形理論では変形が微小 (Infinitesimal) でなければならないという制限から解放されるので、これから得られる利点は大きく、特にゴムのような物質の物質特性を問題にする研究では、その物質特性を正しく把握するためにも、この大変形理論は必要と思われる。大変形理論は、微小変形理論 (Infinitesimal deformation theory) に対して、有限変形理論 (Finite deformation theory) とも呼ばれるのは、無限小の制約を超えた理論という意味からである。

前述のように、ひずみエネルギー密度は固体内の応力計算に用いるために定義されたものであるが、同時にそれには物質固有の特性が関与している。したがって、物質の特性値としてのその関数形に興味を持つ場合には、前述したようなエネルギー密度の概念は必ずしも必要でなく、変形時の物質のエネルギー保有特性を表す特性値としてひずみエネルギー密度を扱ってもよい。すなわち、均質な物質に均等な変形を与えたときの固体内のひずみエネルギー密度は均等であって、その固体が貯える全ひずみエネルギーをその固体の変形前の体積で除した値に等しい。すなわち、変形によって生じるひずみエネルギーを、単位体積当たりの量に換算して表した値と定義して、これを物質特性値として考えるのであるが、本稿でもこのような概念でひずみエネルギー密度を考え、同じく W でそれを表すことにする。

以上からわかるように、 W は変形テンソルの関数であり、その関数形が物質特性を与えるのであるが、このため W をひずみエネルギー密度関数とも呼んでいる。その関数形の表現について、 W はスカラー量であるから、変形テンソル C_{KL} ($K, L=1, 2, 3$)——ここではGreenの変形テンソルを考えている——をその変数とすることは困難である。Rivlin ちも行ったように、 W を C_{KL} のスカラー表示とも言える、テンソル C_{KL} の3つの不変量 I_i ($i=1, 2, 3$)を変数として表すのが適当であろう。すなわち、式(1)のように表す。

$$W=W(I_1, I_2, I_3) \quad (1)$$

応力とひずみの関係について、いま変形の主軸方向に座標軸を選ぶことによって、一般性を失うことなくそれを簡単に記述することができる。主軸 X_i ($i=1, 2, 3$)に沿う3つの伸長比 λ_i ($i=$

1, 2, 3) に対するそれぞれの方向の主応力 σ_i ($i=1, 2, 3$)の関係は後述する式(3)のようになるが、この座標系での λ_i を用いて I_i は次式で表される。

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

これら I_i に対しての W が決まると、 σ_i は次式で求まる^{14), 20)}。

$$\sigma_i = 2\lambda_i \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} + (\lambda_j^2 + \lambda_k^2) \frac{\partial W}{\partial I_2} + \lambda_j^2 \lambda_k^2 \frac{\partial W}{\partial I_3} \right] \quad (3)$$

$$(i, j, k=1, 2, 3; i \neq j \neq k)$$

ただし、応力 σ_i は X_i 軸方向の面に作用する変形前の単位面積当たりで定義された応力で、いわゆる工業応力 (Engineering stress) である。これに対し、変形時の面積で定義される応力を真応力 (True stress) と呼び、これを t_i で表すと、

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\lambda_j \lambda_k} \quad (4)$$

として換算される。

以上は3軸変形を含む一般の変形に対する応力-ひずみ関係を与えるが、式(3)が示すように直接には W の3つの偏微分関数がこれに必要である。もちろん、式(1)が確定していると直ちにこの3つの関数 (やはり一般には I_1, I_2, I_3 の関数である) は微分によって求まる。

加硫ゴムでは、その体積を変化させるには大きなエネルギーを必要とすることは知られている。例えば、主軸のうちの2つの軸方向の応力がゼロでなく、他の一方向がゼロのような変形を2軸変形と言うが、この変形では固体の体積はほとんど変わらない。このような体積不変の性質を非圧縮性と言うが、加硫ゴムがこれに近い。この場合、

$$\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \quad (5)$$

が保有されるので、これと式(3)とから非圧縮性体の2軸変形時の応力とひずみの関係が導かれる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{2}{\lambda_1} \left[\lambda_1^2 - \frac{1}{(\lambda_1 \lambda_2)^2} \right] \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_2^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right] & (i) \\ \sigma_2 &= \frac{2}{\lambda_2} \left[\lambda_2^2 - \frac{1}{(\lambda_1 \lambda_2)^2} \right] \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} + \lambda_1^2 \frac{\partial W}{\partial I_2} \right] & (ii) \\ \sigma_3 &= 0 & (iii) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

この場合の変形テンソルの不変量は、

$$\left. \begin{aligned} I_1 &= \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \frac{1}{(\lambda_1 \lambda_2)^2} & (i) \\ I_2 &= (\lambda_1 \lambda_2)^2 + \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} & (ii) \\ I_3 &= 1 & (iii) \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

となる。ゴム弾性の研究において、体積不変の条件下での弾性挙動が扱われるのは、3軸変形を考えない限り、 $I_3=1$ が変形に関係なくほぼ成り立つことから、現実には1軸と2軸の変形が多いから、まずこうした変形に対する弾性の研究が始められたことによるものと思われる。なかでも1軸変形が多く研究の対象とされるのは、これは最も容易に実現できる変形様式であるためであろう。しかし、この1軸変形は体積不変の変形様式の一部にすぎないことを注意する必要がある。

$\partial W / \partial I_1, \partial W / \partial I_2$ 等は前述のように物質特性関数であって

($\partial W/\partial I_3$ は非圧縮性の場合には消去できる), 分子論などから誘導されるか, または実測によって求められるしかない. 古典ゴム弾性論からは, W として次式が導かれる¹⁵⁾.

$$W = \frac{1}{2} NkT(I_1 - 3) \quad (8)$$

N , 有効網目数; k , ボルツマン定数; T , 絶対温度である. これから直ちに次式の偏微分形が導かれる.

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial I_1} &= \frac{1}{2} NkT \quad (\text{一定温度下では定数}) \quad (i) \\ \frac{\partial W}{\partial I_2} &= 0 \quad (ii) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

一方, 実測から求めるには, ただ一つ, 2軸伸長下での応力, 伸長比関係を測定する方法がある。 λ_1, λ_2 を与え, それに対応する σ_1, σ_2 を測定し, これらを式(6) (i), (ii)に代入して未知数 $\partial W/\partial I_1, \partial W/\partial I_2$ を代数的に解く計算で求めればよい. そして, さまざまな組み合わせの λ_1, λ_2 に対して同じ操作を繰り返し, $\partial W/\partial I_i$ の各関数形を決めることができる. ただし, この方法では W の直接測定とはならないが, W はその偏微分形の積分から推定される. しかし, 実際には応力-ひずみ関係の記述には式(3)や式(6)のように, この偏微分形が直接に関与するので, これが精密に求まる方が有り難いわけで, この形で物質特性を評価する場合が多い.

3. Rivlin の 2 軸伸長実験から得られたデータ

W 関数の決定には, 前述のように 2 軸伸長の実験が必要であるが, 1943年に Treloar⁵⁾が, こうした W 関数の測定, というよりもゴム弾性理論の結論である式(9)の検証の目的であるが, 2 軸伸長実験を行っているのは, 本質を追求する点で卓見であったと思う. その後, Rivlin は Saunders とともに $\partial W/\partial I_i$ の決定にこの Treloar の方法を応用して, 式(6)により既に述べた方法でそれら関数形を

Fig. 1 $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ measured by Rivlin and Saunders¹²⁾ in 1951 for natural rubber vulcanizate.

求めている¹²⁾. Fig. 1 は加硫天然ゴムについての Rivlin らのデータでよく引用される有名なものであるが, このデータからわかる重要な点は, (1) $\partial W/\partial I_2$ は古典ゴム弾性論の結論の式(9)に反してゼロでない値を持つこと, (2) $\partial W/\partial I_1$ はほぼ定数とみなせること, の 2 点である. この実験に先立って, Rivlin は W の関数形の決定のために, 次のような高次展開式を用意していた. 体積不変の変形に対しては, C_{ij} を定数係数として,

$$\begin{aligned} W &= \sum_{i=0}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} C_{ij}(I_1 - 3)^i (I_2 - 3)^j \\ &= C_{00} + C_{10}(I_1 - 3) + C_{01}(I_2 - 3) + C_{11}(I_1 - 3)(I_2 - 3) \\ &\quad + C_{20}(I_1 - 3)^2 + \dots \end{aligned} \quad (10)$$

であるが, ここで, 未変形時 ($I_1 = I_2 = 3$) において, $W = 0$ でなければならないことから, $(I - 3)$ の形が生まれているが, また $C_{00} = 0$ でもなければならない. 他の定数係数はもちろん実測で決定される. この展開式の最も簡単な I_1, I_2 の 1 次項のみをとった形式は, $C_{10} = C_1, C_{01} = C_2$ と置いて,

$$W = C_1(I_1 - 3) + C_2(I_2 - 3) \quad (11)$$

である. これは Mooney 式と呼ばれているが⁷⁾, これより直ちに

$$\frac{\partial W}{\partial I_1} = C_1 \quad (i), \quad \frac{\partial W}{\partial I_2} = C_2 \quad (ii) \quad (12)$$

が導ける. Fig. 1 のデータからあまり大きな変形域でない限り, データのばらつきから $\partial W/\partial I_2$ もやや無理なすれば定数とも置けるので, 式(11)の実用性がクローズアップされたのである. ちなみに $C_2 = 0$ の場合を, Rivlin は Neo-Hookean 弾性と呼んだが, この性質が古典ゴム弾性論で導かれている. したがって, このことが, C_2 は果たして分子論的にいかに導かれるかという疑問へとつながったのである. いずれにせよ C_1 がほぼ定数であるというこの実験事実は, 次に述べる Mooney-Rivlin プロットによるひずみエネルギー密度関数の決定法を生むことになる.

4. Mooney-Rivlin プロット

式(6)から, 例えば X_1 軸方向への 1 軸伸長の場合の応力と伸長比の関係を導くと, 次式が得られる.

$$\left. \begin{aligned} \sigma_1 &= 2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) \quad (i) \\ \sigma_2 &= \sigma_3 = 0 \quad (ii) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ただし, この場合は

$$I_1 = \lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} \quad (i), \quad I_2 = 2\lambda_1 + \frac{1}{\lambda_1^2} \quad (ii) \quad (14)$$

式(13)に $\partial W/\partial I_1 = C_1, \partial W/\partial I_2 = C_2$ と置いてこれらを代入し, 更に形を少し変えると次式が得られる.

$$\frac{\sigma_1}{2\left(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2}\right)} = C_1 + \frac{1}{\lambda_1} C_2 \quad (15)$$

すなわち, 1 軸伸長実験で得られる σ_1 と λ_1 との関係から, 各 λ_1 の場合について左辺を計算し, $1/\lambda_1$ を横軸にとってプロットすれば, 式(15)は直線が得られることを示し, かつ, 縦軸との交点から C_1 を, また傾斜から C_2 を決定できる. 仮に直線でない場合も, C_1 を定数と仮定すれば, C_2 はその接線から変形に依存する値として求まることになる. この方法の正当性は少なくとも Fig. 1 のデータが示しているが, 簡単な 1 軸伸長実験で $\partial W/\partial I_1, \partial W/\partial I_2$

$\partial W/\partial I_2$ の値が決定できるという点で、この方法は Rivlin によって提出されて以来広く受け入れられ、今日もなお用いられている方法である。この方法が特に高分子物性の研究者によって広く応用されたのには、実験の容易さもさることながら、何よりも古典ゴム弾性論から導かれる関係、すなわちこのプロットでは横軸に平行な水平線が得られる関係に対して傾斜が観測されるという、分子論の不足分を明快に示す点に理由があるように思う。このあたりに分子論と現象論が微妙にからんでいるのである。このプロットが Mooney-Rivlin プロットと呼ばれているが、以下で M-R プロットと略して示すことにする。

ここでもう一つ断っておく必要があるのは、非ガウス鎖の理論である。非ガウス鎖の効果は逆ランジュバン関数形で示されるように、応力とひずみ関係における大きな伸長域での応力の立ち上がり現象を説明する。これはまた M-R プロットにおいても、大変形域において直線を立ち上がらせる効果を持つが、これはしかし C_2 の説明とは言いにくい。むしろ C_1 の修正と考えられる。 C_2 の分子論的説明は依然として定説がないというのが実状である。

5. 最近の 2 軸伸長実験の進歩

$\partial W/\partial I_i$ の直接測定には、2 軸伸長実験が必要であることは既に述べたが、この実験には困難が伴う。2 軸に伸長することには大きな問題はないが、その場合の精密な応力の測定に困難が生じる。更に、変形の均等さの実現も問題の一つである。Rivlin が Fig. 1 のデータを得た当時は、正方形のシート状試料の四辺の端部を厚くし、これに等間隔に多数の糸をかけて四方へ引っ張り、糸につけたばねばかりで張力を測定するという粗い方法がとられていた。今日からみると精度上に問題があったものと想像される。

しかし、この方法は最近までよく用いられ、例えば NBS の Zapas が 1960 年代にこの方法を用い、BKZ 理論の補強を行っている¹⁶⁾。一方、Ko と Blatz¹⁷⁾ はインストロン引張試験機（1 軸引張）に特別な装置を付加して 2 軸実験を試みているが、まだ基本的には Mooney 式に信頼を寄せていたようで、いわば 2 軸変形を応用した一種の M-R プロットにこれを用いていた。これを Becker¹⁸⁾ が改良し、はじめてかなり精度の高いデータを得ることに成功したのが 1965 年頃で、そのデータは 1967 年に報告されたが、 $\partial W/\partial I_1$ も $\partial W/\partial I_2$ もかなり複雑な関数形を持つことが指摘された。

精度を向上させた専用装置での測定が、筆者らによって始められたのは 1966 年頃からで、これによって弾性のみならず粘弾性挙動や温度依存性の検討などが実施された。現在、更に精度を向上させた小変形域を対象とする装置も試作され、両装置を併用しての測定が継続して行われている。そしていろいろの新しい事実が明らかになってきたのであるが、次に述べるのもその一つである。

6. Mooney-Rivlin プロットの再検討

2 軸伸長実験によると、 $\partial W/\partial I_i$ ($i=1,2$) の関数形が、その関数形に何の仮定も設けずに決定できるのであるが、こうした実験から求めたそれらデータが集まると、当然ながらこれまで汎用されてきた 1 軸伸長実験のデータを、M-R プロットすることにより求めた C_1 や C_2 の値を改めて検討することができる。すなわち、その C_1 や C_2 が $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ の値をそれぞれ正しくとらえているかどうかの点検が可能になる。

われわれが 2 軸伸長実験によって豊富なデータを得られるようになって、まず行ったのはこの点検であった。結論はこれから述べるように、M-R プロットの妥当性の否定である。

$\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ は、いずれも一般には I_1 と I_2 との関数とし

Fig. 2 $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ for SBR vulcanizate (pure rubber) at 1 min and 22°C. (Kawabata¹⁹⁾)

Fig. 3 Mooney-Rivlin plot for natural rubber vulcanizate (pure rubber) (Δ) compared with the sum of $\partial W/\partial I_1$ and $(\partial W/\partial I_2)/\lambda_1$ measured by extrapolation for uniaxial extension from biaxial data. (Kawabata^{20),23})

て考えるべきであることは既に述べたが、2軸実験の結果もこれを明瞭に示している。Fig. 2 は、加硫 SBR (純ゴム) についてのこれら2つの関数を I_1 をパラメーターとし、 I_2 を変化させて示している^{19),20)}。変形の範囲は、例えば $\lambda_1=1, \lambda_2=1.5$ の変形は $I_1=I_2=3.69$ に対応する。このデータは2軸応力緩和実験から求めた1 min 等時データからとっている。 $\partial W/\partial I_1$ も $\partial W/\partial I_2$ も変形が小さくなるほど値の変化が急激になる傾向を持っている。変形の大きい領域では $\partial W/\partial I_1$ はやや平坦になるが、 $\partial W/\partial I_2$ は減少を続ける傾向を持つ。この図で示される傾向や大体の関数形は、NR など他の種類の加硫ゴムにも共通である。Mooney 式のように、これら2つの関数を定数と置くことの無理は別としても、それよりも問題は M-R プロットで得られる C_1 と C_2 とが、Fig. 2 に示される $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ との値と、次に述べるようにそれぞれ大きくかけ離れた値をとることにある。

Fig. 3 に、加硫天然ゴム (NR, 純ゴム) の M-R プロットを示しているが^{20),23)}、 Δ 印のプロットは1軸伸長特性からの通常の M-R プロットで、伸長比 λ_1 が3程度までの範囲を示している。太い点線で示しているようにほぼ直線となり、既に述べた方法で縦軸との交点と傾斜とから、それぞれ $C_1=1.195$ kg/cm², $C_2=0.913$ kg/cm² と読み取れる。ここで、横軸 $1/\lambda_1=1$ が変形前の状態で、変形の増加とともにプロット点は左方へ移動する。そして、約3倍程度の伸長比までは図に示すようにほぼ直線を示し、この後更に変形の大きい領域では直線は左上方に向って曲がり始める傾向となる。この傾向はいわゆる逆ランジュバン関数で近似される非ガウス鎖理論の予想と一致するのであるが、この点についてはやや異なる問題となるので、ここでは触れない。通常、 C_1 と C_2 はこの図のように直線部分から読み取られる。

一方、2軸伸長実験から2軸変形に対する $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ の値が直接に求まるが、残念ながら1軸変形に対してのそれらの値は求まらない。これは、1軸変形様式では式(6)は式(13)となり、2

つの未知数 $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ とを含んだ1つの方程式となるので、これら未知数に関して解けないからである。しかし、Fig. 2 に示したように、1軸変形状態に極めて近い変形様式まで2軸変形様式の下で接近できるので、外挿によって1軸変形での値を推定でき、それぞれを M-R プロットで求める C_1 と C_2 と比較できる。Fig. 3 にこうして求めた $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ とを記入しているが、 $\partial W/\partial I_2$ については M-R プロットへの寄与がよくわかるように $1/\lambda_1$ を乗じた値で示している。図から明らかなように、これら2つの値は定数とはならないことがすぐにわかるが、その絶対値においても C_1, C_2 とはかなり異なった値をとることが明らかである。特に、 C_2 の値は $\partial W/\partial I_2$ の値とは大きくかけ離れている。ここで2軸伸長実験から求めた各 λ_1 に対する $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ との値を、次式

$$\frac{\sigma_1}{2(\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2})} = \frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda_1} \frac{\partial W}{\partial I_2} \quad (16)$$

に λ_1 とともに代入し、各 λ_1 に対する左辺の値を右辺から計算して、M-R プロット図上にプロットするという、いわば逆コースの M-R プロットを行ってみると^{20),23)}、細い点線のようにになるが、これは前述の1軸伸長データからの通常の M-R プロットの結果と一致し、しかも直線関係も得られる。これは2軸伸長実験から得られるデータの精度上の正当さを示す一つの点検でもあるが、それよりもこの事実は M-R プロットが直線を示したとしても、必ずしもひずみエネルギー密度関数が Mooney の式、式(11)に一致するとは限らないこと、別の表現をすれば M-R プロットから求まる C_1 と C_2 は、それぞれ $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ の値とは必ずしも一致しないことを示している。すなわち、M-R プロットによって求めている値はひずみエネルギー密度関数とは異なることになる。

もう一つ、更に別の例を示してみる。Fig. 4 は Fig. 2 と同じ加硫 SBR についての同様の点検図であるが^{20),21)}、2軸伸長実験から求めた $\partial W/\partial I_1$ と $(1/\lambda_1)(\partial W/\partial I_2)$ とを別にプロットし、それらの和、つまり2軸実験から求めた逆コースの M-R プロットを点線で示している。この点線はまた、1軸伸長実験からの通常コースでの M-R プロットの結果とも一致していることは別に確認している。図では0.1, 1, 10 min の等時プロットを示しているが、まず、前の例と同様に M-R プロットから求まる C_1 と C_2 とはそれぞれ $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ との値と一致しないことは

Fig. 4 Mooney-Rivlin plot from biaxial data shows time dependence of C_2 , however it is shown that $\partial W/\partial I_1$ is also dependent on time for SBR vulcanizate.

Fig. 5 Reduced time dependence of $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ for SBR vulcanizate at various deformations, P_2 ($I_1=3.935$, $I_2=3.777$), P_4 ($I_1=4.002$, $I_2=3.908$), P_6 ($I_1=3.919$, $I_2=4.292$), S_2 ($I_1=3.611$, $I_2=3.611$), S_4 ($I_1=5.136$, $I_2=5.142$), and S_6 ($I_1=6.519$, $I_2=6.606$). (Kawabata, et al.^{19),21)}

明らかであるが、更に点線の延長を見るとあたかも縦軸上でこれら3つの直線が一致するように見える。つまり C_1 の値は時間依存性は持たず、 C_2 のみ（つまり傾斜）が時間依存性を持つように見える。つまり $\partial W/\partial I_1$ はレオロジー的挙動を示さず、 $\partial W/\partial I_2$ が顕著に示すという結果が導かれる。しかし、図から明らかのように、両者の等時プロットはいずれも同じレオロジー挙動を示す。事実、もっと詳しい2軸伸長実験から両者の緩和挙動を見ると、Fig. 5 に示すように¹⁹⁾両者の挙動はほぼ等しい。すなわち、 W が時間とともにスカラー的にエネルギー散逸し、これが応力の緩和挙動をもたらすことをうかがわせる。しかも変形にも依存せず、次式分離形が確認される¹⁹⁾。 $\varphi(t)$ をスカラーの時間関数として、

$$W(I_1, I_2, t) = \varphi(t) W(I_1, I_2) \quad (7)$$

このことは、加硫ゴムの大変形下でのレオロジー挙動をすこぶる単純にし、2軸変形下での σ_1 と σ_2 の応力緩和挙動は共通の $\varphi(t)$ によって支配されることになり、かつ変形にもよらないことを表している。もちろん1軸変形での応力緩和挙動も特別の場合としては含まれ、共通である。式(7)の関係は通常のM-Rプロットからでは全くわからない関係なのである。

7. Mooney-Rivlin プロットが $\partial W/\partial I_1$, $\partial W/\partial I_2$ を正しく与えない理由について

加硫ゴムでは一般に $\partial W/\partial I_1$ の値が $\partial W/\partial I_2$ に比べて大きい値を持つが、仮に両者のそれぞれの絶対値が同じ比率で変形依存性を示すとすると、両者の和をとるM-Rプロットでは $\partial W/\partial I_1$ の絶対値の変化が和の値の絶対値変化量に大きく寄与する。一方、M-Rプロットでは $\partial W/\partial I_1$ を定数と仮定して、この仮定から外れる効果をすべて C_2 に負わせる結果となるので、絶対値の大きい $\partial W/\partial I_1$ の変化が絶対値の小さい C_2 に流れこんで C_2 に加算されるので、どうしても C_2 が過大に見積られることになりがちである。同じことが両者の時間依存性の関係にも現れる。絶対値の大きい $\partial W/\partial I_1$ の時間変化が、 $\partial W/\partial I_1$ 自身がM-Rプロット上で傾斜を持っているので、あたかも C_2 の時間変化が顕著であるように見える。したがって、やや粗く直線を外挿すると、Fig. 5 のように各等時プロットと縦軸との交点が一点に集まると

いう結論に引き込まれるのである。

このように、 $\partial W/\partial I_1$ がやはり変形とともに値を変える事実、しかも特にM-Rプロットの図の中心部と言うべき $0.3 < 1/\lambda_1 < 0.8$ 付近の領域、伸長比 λ_1 では1.2~3程度の最も実験しやすい領域で、 $\partial W/\partial I_1$ がかなりその値を変えるという事実が大きくM-Rプロットに影響するのである。しかもその変化がFig. 2 からわかるように双曲線的、または指数関数的であって、ちょうど $1/\lambda_1$ と直線関係を持つところに落とし穴があるように感じられる。

8. これからの問題

ひずみエネルギー密度関数の関数形についての知見が、近年少しづつ観測によって得られ始めている。例えば、Fig. 6 は $\partial W/\partial I_1$ と $\partial W/\partial I_2$ の温度依存性に関する加硫天然ゴムについてのデータである^{20),22)}。前者は明らかに温度依存性を示し、しかも絶対温度に比例している。しかし、後者は温度に不感性的を持つ。この結果は既に述べた時間依存性とは対照的である。しかし、M-Rプロットからはときにはこれと反転した結果が得られたり、またそれに基づいて状態方程式を導く試みがなされたりするなど混乱していたが、こうした混乱はやはりM-Rプロットの持つ危険性に原因していたように思われる。 W の高次展開式の高次項を用いて、いかにM-Rプロットの適合性を追求しても、1軸伸長実験からのみの情報に基づいている限り、筆者には無駄な努力のように思われる。例えば、適合性の良い関数形を求めても、それは必ずしも $\partial W/\partial I_1$ や $\partial W/\partial I_2$ の関数形を正しくとらえているという保証はない。それは、そうして求めたこれらの値を用いて2軸伸長挙動の予測を試みても、恐らく大きな誤差を持つことから実証されよう。したがって、これらのデータを分子論的研究の拠り所とするには細心の注意が必要となる。

$\partial W/\partial I_1$ に相当する量が定数として、古典ゴム弾性論から式(9) (i) のように、分子論的に誘導されるが、それが定数であることの当否は別にして、Fig. 6 の結果を見てわかるように、この誘導は基本的に妥当なように思われる。しかし、 $\partial W/\partial I_2$ についてはその関数形が正確につかめ出せたのは比較的最近のことで、もち

Fig. 6 Temperature dependence of $\partial W/\partial I_1$ and $\partial W/\partial I_2$ for the NR. (Kawabata^{19),23)}

ろんこれについての分子論的な説明についての定説は確立していない。筆者らはこれについて分子間力が関与するエネルギーからもたらされるとの見方を強めているが、もちろんこの点の解明には今後のもっと豊富な実測値の集積が必要であり、これからの興味あるテーマの一つになっている。

文 献

- 1) Meyer, K.H., von Susich, G., and Valko, E., *Kolloid-Z.*, **59**, 208 (1932).
- 2) Guth, E. and Mark, H., *Mh. Chem.*, **65**, 93 (1934).
- 3) Kuhn, W., *Kolloid-Z.*, **68**, 2 (1934).
- 4) James, H.M. and Guth, E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 455 (1943).
- 5) Treloar, L.R.G., *Trans. Faraday Soc.*, **39**, 36 (1943).
- 6) Flory, P.J. and Rehner, J., *J. Chem. Phys.*, **11**, 512 (1943).
- 7) Mooney, M., *J. Appl. Phys.*, **11**, 582 (1940).
- 8) Rivlin, R.S., *J. Appl. Phys.*, **18**, 837 (1947).
- 9) Rivlin, R.S., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A241**, 379 (1948).
- 10) Rivlin, R.S., *ibid.*, **A242**, 173 (1949).
- 11) Rivlin, R.S., *Proc. Roy. Soc.*, **A195**, 463 (1949).
- 12) Rivlin, R.S. and Saunders, D.W., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 251 (1951).
- 13) Rivlin, R.S. and Thomas, A.G., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A243**, 289 (1951).
- 14) 例えば, Eringen, A.C., "*Nonlinear theory of continuous media*", (1962) McGraw-Hill, New York.
- 15) 1)~8) のほか, 例えば Treloar, L.R.G., "*Physics of rubber elasticity*", (1958) Clarendon Press, Oxford.
- 16) Zapas, L., *J. Res. Nat'l Bur. Std.*, **8-A**, 525 (1966).
- 17) Blatz, P.J. and Ko, W.L., *Trans. Soc. Rheol.*, **6**, 223 (1962).
- 18) Becker, G.W., *J. Polymer Sci.*, **C-16**, 2893 (1967).
- 19) Kawabata, S., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **A2**, 7, 635 (1969).
- 20) Kawabata, S. and Kawai, H., *Adv. Polymer Sci.*, **24**, 89 (1977) Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- 21) 葭原法, 川端季雄, 河合弘勉, 材料, **19**, 317 (1970).
- 22) Kawabata, S. and Akagi, T., *Proc. 16th Japan Congr. Materials Sci.*, 1973, 253 (1973).
- 23) 川端季雄, 第25回高分子学会年次大会予稿集, **25-2**, 416 (1976).