論 文

The Influence of Chain Orientation on the Isochronous Stress-Strain Relationship of Natural Rubber Vulcanizates

by

Atsushi KATO, Kenkich MURAKAMI^{*1}, and Takae KUSANO^{*2}

^{*1} *Chemical Research Institute of Non-Aqueous Solutions, Tohoku University, Sendai 980*

^{*2} *Nippon Dover Co., Ltd., Toyama 930*

In order to investigate the effect of relaxation to the stress-strain curves of natural rubber vulcanizates, stress relaxation was measured after the cessation of elongation with various strain rates. Stress relaxation curves obeyed Cotten's equation over a fairly wide time scale.

A parameter of Cotten's equation (A) is taken as a measure of the rate of stress decay. It was shown that the relationship between the rate of stress decay and elongation ratio had three distinct regions with respect to elongation ratio, i.e., small, intermediate and large deformations. The ranges of the latter two regions were dependent on temperature, and these regions were indistinguishable at higher temperatures.

Density, birefringence and X-ray diffraction measurements revealed that the region of the intermediate deformation was attributable to chain orientation and that the region of the large deformation was attributable to stress induced crystallization.

加硫天然ゴムの等時応力-歪の関係に対する配向の影響

加藤 淳・村上 謙吉^{*1}・草野 孝衛^{*2}

(原稿受理：1981年5月22日)

1. 緒 言

加硫天然ゴムの応力-歪曲線が大変形領域で著しい非線形性を示し、応力が異常に上昇することはよく知られている。Treloarは、この現象が配向結晶化によるものと考え、生成する微結晶があたかも架橋点のようにふるまい、応力を増加させると説明した¹⁾。配向結晶の存在は、すでにKatzによるX線回折により確認されている²⁾。このような配向結晶は、加硫天然ゴムを延伸する際に、分子鎖が延伸軸方向に配向するために生ずる。

配向及び配向結晶化と力学的性質との関係については、幾つかの報告があるが^{3),4)}、形成される構造が平衡構造ではなく、時間依存性を示すために力学挙動の解析は一般に困難である。このよ

うな時間依存性は、応力-歪曲線の延伸速度依存性に端的にあらわれると考えられる。そこで本研究では、大変形下での応力緩和を測定することにより、応力-歪曲線に影響を及ぼす比較的長時間の緩和成分の寄与を調べ、併せて延伸時に形成される構造との関連を明らかにしようとした。配向構造に関する情報を得るため、力学測定と並行して、比重⁵⁾、複屈折⁶⁾、X線測定を行い比較検討した。

2. 実験及び解析方法

試料としてDCP(ジクミルペルオキシド)で加硫した天然ゴムを用いた。天然ゴムに所定の比率でDCPを混練し、145°C、200 kg/cm²、30 minで加硫を行った。アセトン-クロロホルム-メタノール混合溶媒で抽出後、真空乾燥を行い、厚さ0.5mm、幅5mm、長さ20mmの試料片を切り出した。網目密度は膨潤法で決定し

^{*1} 東北大学非水溶液化学研究所 〒980 仙台市片平2-1-1

^{*2} 日本ドーバー(株) 〒930 富山市新庄100

Table I Relation between the DCP percentage in natural rubber and network chain density under vulcanization. (145°C, 200 kg/cm², 30 min.)

DCP percentage in natural rubber (%)	Network chain density (10 mol/dm ³)
1.5	0.51
2.5	1.11
4.0	2.03

た. Table I に DCP 添加量と試料網目密度を示した. 以下, 特に断らない限り, 網目密度 1.11×10^{-1} mol/dm³ の試料を用いた.

さて, 実験は自作の装置を用い⁷⁾, 試料片を所定の延伸速度で所定の延伸比まで伸長した後, 応力緩和を測定した. ここで, 化学応力緩和 (いわゆる化学劣化による応力緩和) を防ぐために, 実験はすべて室温付近, 窒素気流中で行った⁸⁾.

小変形から大変形にいたる各延伸比における応力緩和挙動を统一的に解析するため, Cotten らが用いた経験式(1)を適用した⁹⁾.

$$f_t = f_{60} t^{-A} \quad (1)$$

f_t : 応力緩和 t 秒後の応力

f_{60} : 応力緩和 60 秒後の応力

A : 応力緩和速度パラメータ

t : 測定時間/秒

この式は, 軽金属のクリープ解析に用いられる Nutting の式を応力緩和に適用した表現で, 歪の対数が対数時間, 対数応力にそれぞれ比例するという実験的事実に基づいている^{10), 11)}. 式(1)の両辺の対数をとれば,

$$\ln f_t = -A \ln t + \ln f_{60} \quad (2)$$

すなわち, t と f_t の両対数プロットより緩和パラメータ A が求められる. 式(2)から A は $d \ln f_t / d \ln t$ に等しく, 緩和速度に関係することが分かる. そこで, 以後, 便宜的に A を緩和速度と称することにする.

3. 結果及び考察

Fig. 1 に, 大変形における加硫天然ゴムの応力緩和曲線の模式図を示す. 横軸は, 時間 t' (hr) である. 曲線は, 初期の急激な応力の減少と, それに続くほぼ直線的なゆっくりした応力低下か

Fig. 1 Schematic representation of stress relaxation for natural rubber vulcanizates in large deformation.

Fig. 2 Stress relaxation curves of natural rubber vulcanizates for various elongation ratios.

Fig. 3 Double logarithmic plots for stress relaxation curves.

らなる. 後者は長時間にわたり観測されるため, いわゆる平衡応力の値を定めることはできない. そこで, 仮に図に示すようにして, みかけの平衡応力 f_e 及びその時間 t_e を定めた. すなわち, 長時間側の緩和曲線を直線近似し, その短時間側への外挿値が実測応力値からはずれる時間 t_e , その時の応力値を f_e とした. 以

下, t_e より短時間側について検討する.

Fig. 2 に, 温度 30°C , 延伸速度 200 mm/min における応力緩和曲線を種々の延伸比 α について示す. α の増大とともに, 応力が増加し, 緩和曲線は順次図の上方へ移行するが, 応力-歪曲線の変曲部分に相当する $\alpha=3\sim 4$ の領域では変化の度合いが少なくなっている. このように等時応力で見ても, 平衡と類似の応力歪曲線が得られる. これをさらに詳しく検討するために, 式(2)に基づき, Fig. 2 の関係を両対数プロットに変換すると Fig. 3 のようになる. 応力緩和開始後60秒から時間 t_e まで直線で近似でき, Cotten の式が適用できる. 直線の最小二乗近似から勾配 A を決め, この値を大変形における緩和速度を特性づけるパラメータとみなす¹²⁾. Fig. 4 は A と α の関係を種々の延伸速度に対して求めたものである. 図から明らかなように, A は延伸速度にほとんど依存しない. 一方, 緩和開始後60秒以内の極短時間の緩和に対しては, 延伸速度依存性が観測される¹³⁾.

A と α の関係を模式的に示すと Fig. 5 のように, 延伸比 α に対し三つの領域に分けることができる. α_1, α_2 はこの領域分割を表す延伸比であり, 30°C では $\alpha_1 \approx 3, \alpha_2 \approx 4$ である. 図には示さないが, $1 < \alpha \leq 3$ で A は伸長比に依存せず, ほとんど一定の値をとる. このことより低伸長比では, 応力緩和もガウス網目による力学挙動に起因すると考えられる. 今, $\alpha \leq \alpha_1$ の A が一定の領域を“小変形領域”, $\alpha_1 < \alpha \leq \alpha_2$ の A が急激に上昇する領域を“中間領域”, $\alpha > \alpha_2$ の領域を“大変形領域”と呼ぶことにする.

Fig. 6 に, これらの領域における A の温度依存性を示した. 温度の上昇とともに, α_2 は高延伸比側に移行し, 60°C では中間領域と大変形領域の区別がなくなる. ここでは示していないが, A の値は小変形領域では温度によらず, ほぼ一定値をとる. このことは我々の測定範囲では, 温度が網目構造にそれほど変化をもたらさないためと考えられる. しかし, 中間領域では低温ほど大きな値をとる. また, 大変形領域では A と α の関係を直線近似した際の勾配が 40°C を境にして負から正に逆転する. ちなみに, 天然ゴムの配向結晶の融点は, ほぼこの温度に等しい¹⁴⁾. 以上の実験結果は, 中間及び大変形領域での応力緩和速度が, 配向及び配向結晶化により生成する構造に密接にかかわりあったものであることを示す.

Fig. 4 Relation between elongation ratio(α) and the characteristic parameter of stress relaxation(A).

- $\alpha_1 \nwarrow \alpha > 1$: The small deformation region
 $\alpha_2 \nwarrow \alpha > \alpha_1$: The intermediate region
 $\alpha > \alpha_2$: The large deformation region

Fig. 5 Three regions of the relaxation parameter(A) with respect to elongation ratio(α).

次に, 30°C における網目密度依存性を Fig. 7 に示した. 網目密度の増加は, A の減少を引き起こす. 橋かけ点の増加により, 粘性流動が阻害されるためであろう.

延伸により形成される構造を確認するため, 延伸比と比重及び復屈折の関係を調べた. Fig. 8 は, 延伸比と延伸瞬間時の比重の関係である. この比重は, 延伸瞬間時に試料を液体窒素で固定し, その重量を液体窒素中で測定して求めたもので, あくまで相対的値である. 図では, $\alpha=3$ 以上で著しい比重の増加を示し, 分子鎖の配向が進行していくことを裏づけている. ここでは省略したが, 延伸比と復屈折率の関係でも同様の結果を与えた. Fig.

Fig. 6 Dependence of the relaxation parameter(A) on temperature.

Fig. 7 Dependence of the relaxation parameter (A) on network chain density (n_0).

Fig. 8 Relation between elongation ratio (α) and instantaneous density (d).

9 に中間領域及び大変形領域における X 線写真を示した。大変形領域では典型的な繊維図形を与えるのに対し、中間領域ではリング図形を与えるのみである。従って、中間領域では配向構造が形成されているのに対し、大変形領域では配向結晶化が生じていることは明らかである。

これらの結果に基づき、Fig. 6 に示した緩和速度 A の温度依存性について考察する。本研究で対象としている時間領域では、Cotten の式を用いて解析できることから分かるように、形成された配向構造に対する応力の再配分による塑性すべりが応力緩和をもたらすと推測される。即ち、低温であるほど配向構造が形成され易く、その結果、応力の緩和速度も大きくなる。一方、高温では応力の再配分がおりやすく、そのために配向構造の形成が少なくなり¹⁵⁾、応力緩和も生じにくい。その結果、中間領域では

The intermediate region ($\alpha=4$)

The large deformation region ($\alpha=5$)

X-ray diffraction patterns (at 20°C)

Fig. 9 The X-ray diffraction patterns of natural rubber vulcanizates stretched to the elongation ratio (α) which corresponds to intermediate and large deformation regions, respectively.

低温ほど緩和速度が増大する。ところが、大変形領域では低温における延伸により生成する配向結晶が応力を保持し、応力の再配分を抑えるため、延伸比の増加とともに緩和速度が減少する。配向結晶の融点以上では結晶が生成せず、中間領域と同様に緩和速度は延伸比とともに増大するのであろう。以上のように、天然ゴムの大変形における応力緩和において、配向及び配向結晶化が極めて重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

(1980年10月22日、第28回レオロジー討論会にて講演)

文 献

- 1) Treloar, L.R.G., "The Physics of Rubber Elasticity", 2nd Ed. (1958) Oxford.
- 2) Katz, J.R., *Kolloid Zeits*, **36**, 300 (1925).
- 3) Wood, L.A. and E.L. Roth, *J. Appl. Phys.*, **15**, 749 (1944).
- 4) Hyungsuk Pak, and P.J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **17**, 1845 (1979).
- 5) 草野孝衛, 須藤吉男, 村上謙吉, 日本化学会誌, **6**, 1128 (1974).
- 6) 功刀利夫, 鈴木章泰, 村上謙吉, 未発表データ.
- 7) 村上謙吉, 加藤淳, 草野孝衛, 第28回レオロジー討論会講演要旨集, 135 (1980).
- 8) 高杉純生, 東北大学大学院修士論文 (1973).
- 9) Cotten, G.R., and B.B. Boonstra, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3395 (1965).
- 10) Nutting, P.G., *ASTM Proc.*, **21**, 1162 (1921).
- 11) Andrade, E.N.da.C., *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A84**, 1 (1910).
- 12) Gent, A.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, **6**, 433 (1921).
- 13) 加藤淳, 小野勝道, 村上謙吉, 未発表.
- 14) 神戸博太郎, "熱分析" (1975) 講談社.
- 15) Marco, C., P. Giovanni, Z. Alessandro, and G. Luciano, *Makromol. Chem.*, **181**, 1143 (1980).