

氏 名	前 川 悦 治 まえ かわ えつ じ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 583 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ゴム—充填剤系の粘弾性的研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 河 合 弘 廸 教 授 小 野 木 重 治 教 授 西 島 安 則

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はゴム—充填剤系の粘弾性的研究の結果を2部、全9章に取りまとめたもので、第Ⅰ部は、基材となるゴム材料の未加硫および加硫状態における粘弾性挙動を詳細に観測し、その結果を従来の線形粘弾性現象論に基づいて解析したものである。第Ⅱ部は、ゴム—充填剤系の粘弾性を各種の特徴的な系について観測し、系を基材ゴムと充填剤との不均質2成分混合系として、第Ⅰ部に得られた結果に基づいて、特に2成分間の相互作用性を考慮に入れ解析したものである。

第Ⅰ部第1章はスチレン—ブタジエンランダム共重合体およびイソプレン重合体ゴム（未加硫）の線形粘弾性挙動を広範囲に測定したものである。すなわち縦強制非共振振動法、振り自由減衰振動法および伸長応力緩和法の3種類の測定法を用いて、複素縦弾性率、複素剪断弾性率および伸長緩和弾性率を $-80 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲、すなわちガラス転移、ゴム状平坦および流動の諸領域にわたって測定し、これら粘弾性関数間の相互変換のみならず、関数と測定温度との間に無定形高分子材料に広く認められてきたいわゆる WLF の時間—温度換算変数法がよく成立することを確認し、これら未加硫ゴム材料の伸長緩和スペクトルを決定したものである。

第2章は第1章の測定粘弾性関数の相互換算の基本となった手法、特に緩和弾性率から複素弾性率を、またクリープコンプライアンスから複素コンプライアンスを近似的に決定する際の二宮—Ferry の方法をさらに進展させ、近似の程度を緩和または遅延スペクトルを単一関数で近似した場合について定量的に検討したものである。

第3章は、第1章の未加硫ゴム状物質の粘弾性と比較して、天然ゴムおよびブタジエン重合体ゴムを過酸化合物および硫黄で架橋した物質の動的粘弾性を詳細に検討したものである。すなわち主として力学主分散領域より低周波数領域における複素コンプライアンスに及ぼす架橋密度の影響を実験的に考察し、平衡コンプライアンスが架橋密度の増大につれて指数関数的に減少することを見出し、この関係は一般に従来のゴム弾性論より推定される平衡コンプライアンスより低い値を与えることを指摘している。また架橋度

の低い試料についてはゴム状平坦領域に第2の力学分散が出現することを見出し、この分散を、化学架橋によってトラップされた分子間からみ合い点の一つの網目鎖の全域にわたってすべて再配位することによる一種の分子間緩和機構に帰属している。

第II部第1章は、ゴム-充填剤系の粘弾性挙動を基材ゴムと分散充填剤との2成分不均質混合系として取扱うに先立って、この方面の従来の研究成果を展望すると同時に著者の取扱いの基本を概説したものである。すなわち著者の取扱いは力学的には均等応力仮説に基づく比較的単純な2成分直列モデルに相等するが、両相界面における相互作用性を導入するため、充填剤の剛性がゴムのそれに比べて極めて大きくかつ充填剤の形状が球形で形状分布が無視されるという仮定のもとに、相互作用効果を充填剤の体積分率の見掛けの増大および基体ゴム相の自由体積分率の見掛けの変化として、すなわち充填剤の半径増加および時間-温度換算則における移動因子の補正係数の形で比較的簡潔に導入し、複素コンプライアンスに対する混合則を定式化している。またこれらの相互作用性パラメータが系の力学的損失正接および零剪断粘度の測定より独立に評価しうることを示している。

第2章は低温において比較的結晶化しやすいブタジエン重合体ゴムを上述の不均質混合系モデル、すなわち微結晶-ゴム混合系に採り、その未加硫、加硫および充填物の複素コンプライアンスを $-74\sim 0^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で測定し、得られた結果を前章に示された相互作用性を考慮した混合則により処理し、このような微結晶を含む比較的結晶化度の低い準結晶性高分子の融点より比較的低温いわゆる皮革状領域に適用可能なことを確かめている。

第3および第4章はそれぞれ不活性および活性充填剤-未加硫ゴム混合系の粘弾性を取扱ったものである。すなわち第3章においては、スチレン-ブタジエンランダム共重合体、ブタジエン重合体およびイソプレン重合体の各種ゴムとガラス玉、軽質炭酸カルシウム粉末およびサーマルカーボンなどの不活性充填剤とを種々に組合せた系を用い、比較的微小変形における線形粘弾性挙動の測定には $-80\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における複素コンプライアンスを、また大変形の非線形粘弾性挙動の測定には 80°C の一定温度で種々の伸長比のもとに応力緩和の測定を行なっている。微小変形の測定結果は第1章に示された相互作用性を考慮した混合則によって統一的に整理しうることを示し、これら不活性充填剤の相互作用性はかなり広い濃度範囲にわたって特にゴム相の自由体積分率変化に対し極めて僅少であることを結論している。一方、大変形の非線形応力緩和挙動については、それがひずみ依存性をもつ項と時間依存性をもつ項に分離され、後者について著者の誘導した混合則の成立することを実験的に示している。

第4章では活性充填剤を含む系について、ブタジエン重合体ゴムの分別物と2種類の活性カーボンブラックとの組合わせ試料を用い、温度 $-30\sim 50^{\circ}\text{C}$ 、伸長比 $1.1\sim 4$ の範囲にわたり非線形領域をも含めて応力緩和の測定を行なっている。その結果、著者の誘導した相互作用パラメータに及ぼす充填剤活性の影響は、充填剤の見掛け体積分率の増大に対しては不活性充填剤よりかなり顕著であっても、ゴム相の自由体積分率の減少を通じてのゴム分子の易動度の減少に対しては意外に僅少であり、活性充填剤の効果は充填剤粒子表面へゴム分子を吸着し一種の多官能性架橋剤として系の平衡弾性率を上昇させる点に顕著であると結論している。

第5章は充填剤-加硫ゴム混合系の充填効果を伸長応力緩和における等時データから Mooney-Rivlin 式

によって解析したものである。すなわち微小および比較的大変形領域における伸長応力緩和の等時データから、Mooney-Rivlin の式における 2 個のパラメータ C_1 および C_2 および内部ひずみに関するパラメータ a の値を決定する方法を提案し、この方法が活性および不活性充填剤を含む 7 種類の加硫ゴム試料に対して一般的な適用性をもつことを実験的に示し、これら試料について得られた a の値から算出される充填剤の有効体積分率と充填剤の真の体積分率との関係が第 3 および第 4 章に得られた結論に比較して妥当であること、 C_1 および C_2 は活性充填剤の混入量とともにそれぞれ減少および増大すること、および (C_1+C_2) は混入量とともに増大することなどを結論している。

第 6 章は活性および不活性充填剤と代表的な二、三のゴムを組合せ、充填剤濃度を変化して得られた加硫物の多数について伸長破断および応力緩和実験を行ない、従来報告された未充填加硫ゴムの破断スペクトル（破断伸び-温度曲線）に関する Grosch、古田らの取扱いを検討したものである。結果として破断スペクトルの形状は充填剤の混入によってほとんど影響されず、未充填物の場合の形状を維持し、未充填物の場合と同じ方法でかつ同程度の近似で定式化され、式中のパラメータの値も充填剤系として特異な値をとるものではないが、破断伸びが最大になる温度 T_{max} は充填剤量とともに大きくなり、同程度の加硫状態では活性充填剤混合系の T_{max} > 未充填物の T_{max} > 不活性充填剤混合系の T_{max} の傾向にあることを見出している。

論文審査の結果の要旨

本論文はゴム-充填剤系の充填効果に関する粘弾性的研究の結果を 2 部、全 9 章に取りまとめたもので、第 I 部は、基材となるゴム材料の未加硫および加硫状態における粘弾性挙動を詳細に観測し、その結果を従来の線形粘弾性現象論に基づいて解析したものである。第 II 部は、ゴム-充填剤混合系の粘弾性を各種の特徴的な系について観測し、系を基材ゴムと分散充填剤との不均質 2 成分混合系として、第 I 部に得られた結果に基づいて、特に 2 成分間の相互作用性を考慮に入れ解析したものである。本研究によって得られた主な成果は次の 3 点にあると考えられる。

1) スチレン-ブタジェンランダム共重合体ゴムおよびイソプレン重合体ゴムの緩和スペクトルを決定したこと。すなわち縦強制非共振振動法、振り自由減衰振動法および伸長応力緩和法の 3 種類の測定法を用いて、複素縦および剪断弾性率および伸長緩和弾性率を $-80\sim 150^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲、すなわちガラス転移、ゴム状平坦および流動の諸領域にわたって測定し、これら未加硫ゴム材料の伸長緩和スペクトルを決定した。緩和スペクトルの決定に際しては、観測された諸粘弾性関数の相互変換が必要となるが、著者は例えば緩和弾性率から複素弾性率への変換に対し、二宮-Ferry が提出した近似法をさらに進展させ、この近似法の精度を定量的に検討している。

2) ゴム-充填剤系の充填効果、特に分散充填剤と基材ゴムとの間の相互作用性を系の粘弾性構成方程式に、比較的粗い近似ではあるが、簡潔な形で導入し、その有効性を実験的に確認した。すなわちゴム-充填剤系を力学的に基材ゴムと分散充填剤との不均質 2 成分混合系として均等応力仮説に基づく比較的単純な 2 成分直列系として取扱っているが、両相界面における相互作用性を導入するため、その効果を充填剤の体積分率の見掛けの増大および基材ゴム相の自由体積分率の見掛けの減少として、すなわち充填球の

半径増加および粘弾性関数の時間-温度換算則における移動因子の補正係数の形で導入し、系の複素コンプライアンスを定式化し、比較的粗い近似ではあるが新しい混合則を提案している。さらにこの混合則の適用性をブタジェン重合体ゴムの低温結晶化物、不活性および活性充填剤-各種未加硫あるいは加硫ゴム混合系について検討し、ゴム相の自由体積分率の見掛けの減少は僅少であっても、充填剤の体積分率の見掛けの増大として相互作用性を表現しうることを示している。

3) 充填剤-加硫ゴム系の充填効果の Mooney-Rivlin 式による検討。すなわち微小および比較的大変形領域における系の伸長応力緩和の等時データから、Mooney-Rivlin の式における2個のパラメータ C_1 および C_2 および内部ひずみに関するパラメータ a の値を実験的に決定する方法を提案し、この方法が活性および不活性充填剤を含む数種の加硫ゴムについて一般的な適用性をもつことを明らかにし、これら試料について得られた a の値から算出される充填剤の有効体積分率と充填剤の真の体積分率との関係が、上に得られた相互作用に関する体積分率の見掛けの増大と比較して妥当であることを結論している。

以上要するに本論文はゴム-充填剤混合系の主として充填効果を粘弾性的に研究した結果をまとめたもので、充填効果の比較的簡潔な評価法などいくつかの新しい知見と示唆に富む結論を与え、学術上はもちろん工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。