

氏 名	岡 本 弘 おか もと ひろし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 850 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 1 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	Studies on Rubber Elasticity at Large Deformation (加硫ゴムの大変形挙動に関する研究)

論文調査委員 (主 査) 教 授 古 川 淳 二 教 授 河 合 弘 廸 教 授 小 野 木 重 治

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は加硫ゴムの応力-歪挙動、特に大変形における挙動について理論的並びに実験的に研究した論文で11章より成っている。

第1章は大変形挙動の理論式に関するものである。従来、Kuhn, Flory らにより変形によって生じる分子鎖の形態エントロピー変化を統計力学的に取り扱った、いわゆるゴム弾性理論が提出されているが、伸びが約2倍以上になると実験結果は理論からはずれ、応力は著しく大きくなる。この現象の説明として変形により伸び切った分子鎖の数が増えてくる、いわゆる伸び切りの影響を考えた。この考えのもとでは、各鎖が一樣に試料と同じ倍率で伸びるという従来比例原理はもはや適用できなくなるので、各鎖の張力が均一化するという均一張力の仮定を採用した。この仮定によると、すべての鎖のエントロピー変化が等しいので、試料の伸びと同じ倍率で伸びている平均鎖の張力を考え、これに鎖の数を乗じて最大伸び率の関数として簡単に張力の式を得ることができた。

第2章では天然ゴム加硫物の応力-歪試験とその結果について述べている。この系では前章で求めた伸び率の関数 $F(\alpha)$ と張力とがよい直線関係を示すこと、及び front factor と加硫剤のジクミルパーオキシドの濃度とがよく比例することを認めた。引張速度の影響は余り大きくはない。繰返し伸張実験では履歴現象が起こるが、戻り曲線についても理論式があてはまる。ただし、戻り直線は原点を通らず、小さい変形では理論式からずれている。このずれ b は Mooney-Rivlin 式のいわゆる C_2 項と線形の関係にあることが判明した。

第3章は SBR についての研究結果を述べたものである。このゴムにも同様に理論式が適用でき、front factor と加硫剤濃度の間に線形関係の成立することを認めた。補正項 b と C_2 とは直線関係にあるが、戻り曲線についてはバラツキが大きかった。

第4章ではシスポリブタジエン、エチレンプロピレンゴム (EPDM) やプロピレン-ブタジエン交互共重合ゴムについて実験を行い、同様の結果を得た。ただし、後二者については b と C_2 との直線関係はあ

まりよくない。

第5章ではニトリルゴム及びクロロプレンゴムについて研究を行い、同様の結果を得た。ただし、 b 項は一般に大きく、戻りの b は逆に他のゴムより小さい。

第6章はポリウレタンゴムについての実験結果である。エチレングリコールとポリブタジエングリコールの割合を変えてつくったポリウレタンゴムにも理論式がよく適合する。このとき b や C_2 はウレタン基の濃度と共に増大し、測定温度の上昇と共に減少する事実を認め、極性基による分子間力がその原因であることを推察した。

第7章には Mooney-Rivlin 式の修正について述べている。著者らの提案になる理論を用いて Mooney-Rivlin 式を修正すると、大変形から小変形まで適合する式が得られる。

第8章は粘弾性モデルにより補正項 b を説明しようと試みたものである。

第9章ではこの試みの妥当性を実験結果との対比によって実証しようとした。 b は引伸ばしでは正、戻りでは負になること、引張り速度を下げるか、温度を上げると減少することが予想されるが、これは実験結果と定性的に一致する。

第10章は油や溶剤の添加影響について調べたもので、これらの添加によって b が減少することを認めた。

第11章は温度の影響について述べており、 b または C_2 は温度と共にアルレニウス式に従って低下する。

論文審査の結果の要旨

加硫ゴムの応力-歪挙動については古くから研究があり、すでに Kuhn や Flory の理論式で完成しているように見えるが、2倍以上の伸びでは必ずしも満足でない。すなわち大変形下では張力は著しく大きくなり、その原因として結晶化などが考えられるが、非晶性のスチレン-ブタジエンゴムでもこの現象が見られる。著者はこの現象を説明するため、ゴム分子鎖の伸びが均一ではなく、大変形下では鎖の伸び切りの影響が現われるものと考えて理論式を改良した。すなわち、各分子鎖の伸びが試料の伸びに比例して等しいという仮定よりも、各鎖のエントロピー変化が等しく、張力が均一化されているという仮定の方が良いとして、応力-歪挙動の式を導いた。天然ゴムのほか、スチレンブタジエンゴム、シスポリブタジエン、クロロプレンゴム、ニトリルゴムなどの合成ゴムでも理論の要請どおり張力と伸び率の対数関数との間に良好な直線関係が成立し、理論式が切断伸び近くの大変形まで適合することを見出した。ただし、2倍以下の小変形における適合性はよくない。このことより、Mooney-Rivlin 式の C_2 項と同様の補正項 b が必要となるが、種々の実験の結果、この補正項 b が分子間力による粘性抵抗と関係しているという結論を得た。主な成果をあげると次のとおりである。

1. 均一歪の代わりに均一張力の仮定を用いてゴムの応力-歪挙動に対する新しい理論式を得た。この式は最大伸び率を含む対数関数 $F(\alpha)$ を含み、引伸ばしだけでなく戻りの応力-歪挙動に対してもよく適合することを認めた。

2. $F(\alpha)$ に対する張力の直線の勾配より網目濃度が求められ、これが加硫剤として用いた過酸化物量

に比例する。

3. 2倍以下の小変形では上記の直線は原点を通らず、補正項 b が必要である。 b は Mooney-Rivlin 式の C_2 と線形の関係にあることを多くのゴムについて明らかにした。

4. b は極性の大きいゴムほど大きく、ウレタンゴムでは極性基の増加と共に大きくなる。また、 b は油の添加により小さくなり、溶剤による膨潤でゼロに近づく。更に b は温度の上昇と共に小さくなり、その変化はアルレニウス式に従う。

5. 以上の事実より b または C_2 は分子間力による網目構造の緩和と関係していると考えて、粘弾性モデルを用いて b を説明しようと試みた。その結果、 b は引伸ばしの応力-歪挙動では正、戻りでは負の値となり、実験結果と大体一致する。

6. 以上の結果を総合して、大変形から小変形にわたってよく適合する修正 Mooney-Rivlin 式を得た。すなわち大変形では分子鎖の伸び切りの影響、小変形では網目構造の破壊または緩和の効果がゴムの応力-歪挙動に現われるものと解釈した。

以上のように、従来未解決であったゴムの大変形下における異常張力や、小変形下における Mooney-Rivlin の C_2 補正項に対して一つの新しい理論式を与え、これが天然ゴムおよび各種の合成ゴムに対してよく適合することを明らかにした。

このように本論文は実際にもよく適合するゴム状弾性の新しい理論式を提案し、また Mooney-Rivlin 式の C_2 項が網目構造の緩和と関係しているという考えに定量的な支持を与えたもので、学術上はもとより工業上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。