

氏 名	安 田 絃 市
	やす だ げん いち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 240 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 44 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	未加硫ゴムの加工性に関する粘弾性的研究

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

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は9章よりなりたっている。

第一章ではゴムの加工性に関する従来の研究を論評し、本質的には統計的方法によるべきものであること、および、今後は次第に解析的方法による研究をも併用すべきであることを指摘した。次に加工性の解析的方法による研究には高分子レオロジーの方法ないし成果を導入すべきであること、および、その際応力およびひずみ、ないし、ひずみ速度の分布の処理法、ならびに、ゴムの粘弾性の非線形性の扱いが問題点であることを指摘した。加工性を定量的に論ずる際の統一的な評価法の確立が必要であることを指摘し、本研究の目的を明らかにした。

第2章では未加硫ゴムの加工性についてどれだけレオロジーな手法が有用であるかを調べるため、まず、粘着性の問題をとりあげ、レオロジー的な見地から検討を行なった。粘着現象は未加硫ゴム同志を圧着しておくことと次第に一体化する自着現象をなすものと考えられるので、まず、市販のピックアップ式タックメータを改造し、定速ハク離実験を行ない、さらにこのタックメータの粘着部を改造し、長時間粘着測定を行なった。界面におけるゴム分子の相互拡散、および、ゴム中に存在する残留応力の問題をレオロジー的に取り扱い、粘着に関与する物質のレオロジー的特徴を記述する物質関数として緩和弾性率、したがって、緩和スペクトルが一つの支配的要素であることを明らかにした。

第3章では応力緩和およびクリープ実験から得られるゴム状領域の緩和弾性率あるいはクリープコンプライアンスから緩和スペクトル、あるいは、遅延スペクトルを求める近似的方法について検討した。従来の方法はすべて図式微分を必要とし、個人誤差の介入は避けられないものであったが、著者の方法は緩和スペクトル（あるいは遅延スペクトル）と緩和弾性率（あるいはクリープコンプライアンス）の間の関係式から新たな結合関数を導き、その強度関数をデルタ関数で近似するというものであり、微分操作が不要であるという特徴をもっている。この方法による高次近似法は高精度で緩和スペクトル（あるいは遅延スペクトル）を求めうるものであり実用上十分な精度を有することを確かめた。

第4章では市販の未精製原料ゴムについて、ゴム状領域における応力緩和測定、遷移領域における動的測定を行ない、緩和弾性率および複素動的弾性率のそれぞれの合成曲線、シフトアクター、緩和スペクトル、定常流粘度などを求め、時間—温度換算則および線形粘弾性現象論が適用可能であることを明らかにし、ゴムの線形粘弾性挙動に対して現在の高分子レオロジーの成果の多くはそのまま利用できることを示した。

第5章ではゴム状ポリマーの線形粘弾性挙動におよぼす同族列の混合効果に関する最近の研究結果を基に、緩和スペクトルと分子量分布との関係の定量化を現象論的方法によって試みた。得られた関係式は、二宮和彦らの理論をさらに発展させて同族列混合の際の相互作用（分子の受ける摩擦抵抗は平均的な摩擦係数によって記述され、混合によっておこる摩擦抵抗の変化は温度変化によるそれと同様に対数時間スケールのシフトの形式で表わされる）を考慮したものであり、無定形高分子について普遍的な適用性を持ち定量的論議に対して十分な精度を有するものであった。次に未精製の市販原料ゴムについて実験検討を行ない、一応満足すべき精度で一般的に適用できると判定される結果を与えた。

第6章では線形現象と非線形現象の間の関数について検討した。粘弾性現象は刺激内容が量的に零から次第に大きくなるにつれて応答は次第に線形から非線形に連続的に移行するが、粘弾性挙動を顕現する分子論的機構も二次的な効果は受けるにしても本質的には変化しないとした。まず、大変形時の応力緩和測定を行ない原料ゴムは伸展油、あるいは、充填剤を混入しても、緩和応力は弾性の非線形性に関する因子と線形粘弾性量である緩和弾性率の積によって表わされ、したがって緩和スペクトルが物質関数になることを明らかにした。次に $10^{-1} \sim 10^1 \text{sec}^{-1}$ のひずみ速度の範囲で定常流粘度を測定し、みかけ粘度のひずみ速度依存性と線形粘弾性量である動的粘度の角周波数依存性との間の類似性について実験考察し、ゴムが連続的にせん断変形を受ける際の加工性も緩和スペクトルを単一指標として論ずることが可能であることを示した。

次に刺激応答論に立脚し線形粘弾性現象論に新たに臨界緩和時間という概念を導入してこれを便宜的に拡張変形する提案を行ない、さらに実在の高分子についての従来の知見を参考にして非線形性および破断性を合理的に取り入れることを試み、たとえば上述の弾性および粘性の非線形性に関する実験的事実を定量的に予見できることを示した。

第7章ではゴムのムーニー試験を取り扱っている。ムーニー試験機の機能および測定法についてはムーニー指度の時間依存性が時間によらない6個の定数を含む実験式によって記述されることがすでにわかっているが、著者らはさらにこれらの実験式が温度および可塑剤量の有無によらず成立することをまず確かめた。

次に応力およびひずみ速度の問題に関して、ムーニー試験機によって得られるゴム試料のトルク—回転数のデータを応力—ひずみ速度のデータに換算する方法を導き、トルク平均応力法および散逸エネルギー平均ひずみ速度法と名付けられる特徴的な方法を提案し、実験によってこれらの換算法で得られたゴム試料の応力—ひずみ速度の関係はかなり精度の高いものであることを示した。さらに可変速ムーニー試験機を使用して、前述のムーニー指度の時間依存性を記述する実験式が、ひずみ速度のいかによらず成立することを示した。さらに臨界緩和時間を導入する第6章の理論ないし考え方、Mooney のいわゆるレオロ

ジーユニットに関する知見および未加硫ゴムの弾性の非線形性に関する実験結果などを総合して、ムーニー試験機内におけるゴムの変形および流動機構に対して現象論的考察を行ない、ムーニー指数の時間依存性に関する前述の実験式に現象理論の裏付けを与え、時間依存性に関する6個の定数を別な方法で測定可能な3個の粘弾性量（緩和スペクトル、破断伸び、弾性変形機構の定常ひずみ）で表わし、実験によって一応満足すべき程度の精度で確かめることができた。

次に、ムーニー試験機によるゴムの諸測定値に関する一連の研究およびゴムの非線形性挙動に関する研究結果を総合して、ムーニー粘度、 ML_1 を緩和スペクトルによって表現し、実験値と比較検討し、さらに分子量分布の形状との関係について考察した。

第8章では連続的ないし断続的なせん断変形を受けるゴムの加工性の評価は、応力およびひずみ速度（またはひずみ）についてまず平均的挙動として考え刺激と応答の間に介在する物質関数も平均化によって変わらないという立場に立ち、線形粘弾性現象論における基本関数である緩和スペクトルを加工性の単一指標と選べばよいことを明らかにした。さらに現行のゴム工業技術において目標とすべき緩和スペクトルは可塑化された天然ゴムのそれであり、平均目標としてはSBR#1500の緩和スペクトルをとればよいことを明らかにした。

第9章ではこのような加工性とムーニー試験機の関係、および分子量分布の形状と加工性の関係について述べ、さらに可塑化機械にかけられる以前およびチューバーやカレンダー以後のゴムの加工性にとって問題となるコールドフローおよび粘着性の問題については触れている。

論文審査の結果の要旨

高分子合成化学の著しい発展により化学構造、分子量分布といった分子構造上の特徴がかなりの程度に自由に変えられるようになり、各種の新ゴムが出現してきたが、その都度加工性の良否が問題になる。加工性について系統的に研究するには加工性の内容を解明し、これとポリマーの基礎的な特性との関係を定量化しておけば、これらの指標と分子構造上の特徴との関係を明らかにすることにより最終的には加工性と分子構造との間の直接的な因果関係が定量的に明らかになると考えて、この論文の研究が行なわれた。

まず従来の統計的研究から加工性の内容について考察し、(1) その内容を規定する項目はほとんど各種のレオロジー的な挙動に関係したものであり、(2) ゴムが加工中に受ける機械的刺激の内容は連続的、ないし、断続的なせん断変形であること、(3) このような刺激を受ける場合天然ゴムと同じ機械的応答を示せば加工性が良いといわれる事実を指摘した。以上の考察から加工性の解析的方法による研究にはまず導入すべきものは高分子レオロジーの成果と方法であると結論し、その際の問題点の一つである加工中のゴム内の応力、ひずみおよび速度の分布の複雑さにまつわる問題を平均的挙動として処理することが可能であることを示した。次にもう一つの問題点であるゴムの粘弾性の非線形性についてはその普遍性と知見の豊富さにおいて線形粘弾性現象論にまさる非線形粘弾性現象論が完成されていないので、ゴムの非線形粘弾性挙動については線形から非線形への移行に対応する分子機構は本質的には線形のそれと同じであるとして処理した。その結果、連続的ないし断続的なせん断変形が主として問題になるゴムの加工工程においては、線形粘弾性現象論の基本関数である緩和スペクトルが加工性の指標として合理的なものであることを

明らかにした。

次に緩和スペクトルと分子構造上の特徴の一つである分子量分布との間の関係について検討した。同族列混合の際の相互作用をとり入れて定量化を行なった。得られた関数式は未加硫の原料ゴムに対して、部分的には未解決の問題はあるが一応満足すべき精度で一般的に適用できると判定される結果を得た。

以上に述べた結果から合成ゴムの加工技術において目標とすべき緩和スペクトルの形状はムーニー粘度、 ML_4 の値が50前後に可塑化された素練りの天然ゴムが標準であり、または平均的目標としては SBR #1500 のスペクトルをとればよいと提案している。また、緩和スペクトルは緩和時間の関数であり、連続的ないし断続的なせん断変形を受けるゴムの加工工程では機械的刺激の時間尺度、すなわち、ひずみ速度によって応答に対する緩和スペクトルの寄与の仕方が異なるので、臨界緩和時間という概念を線形粘弾性現象論に導入してこれを便宜的に拡張変形した。次にこのようにして導かれた弾性応力にたいして、実在高分子物質についての従来の知見を参考にして非線形性および破断性を合理的に取り入れることを試みた。このようにしてゴム加工機械の模型とみなせるムーニー試験機（連続的あるいは断続的なせん断変形および応力緩和の測定が可能）内のゴムの変形流動機構に対して現象論的な考察を行なった。その結果、時間依存性に関するパラメーターはいずれも別な方法で測定可能な3個の粘弾性量、すなわち緩和スペクトル、破断ひずみ、定常流動時の弾性ひずみと関係づけられることになり、これらの関係はいずれも実験によってすべて満足できる程度の精度で確かめうることを明らかにした。すなわち、連続的にせん断変形を受ける場合に主として問題にすべき緩和スペクトルは臨界緩和時間の近傍のスペクトルであり、臨界緩和時間は平均ひずみ速度の逆数程度の値をとればよいことになる。また断続的なせん断変形を受ける場合には、ひずみ速度の逆数程度の値の緩和時間から断絶時間の大きさと同程度の値の緩和時間におよぶ範囲の緩和スペクトルを問題にすればよいことになると結論している。

次に ML_4 について上述の粘弾性的な立場から検討し、 ML_4 はひずみ速度によってきまる特定の緩和時間の緩和スペクトルの値にのみ直接比例する量であることを示した。

以上の叙述から未加硫ゴムの加工性の指標としては緩和スペクトルが合理的かつ好都合なものであり、破断ひずみ、弾性ひずみなどについて知見を集積する必要があるが、緩和スペクトルの形状は天然ゴムのそれに近接している程加工性がよいということを明らかにした。

これを要するに本論文は複雑なゴムの加工性をレオロジー的諸量で表現することを試み、工業における諸問題の解明に指標を与えたものであり、学術的にも貢献するものである。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。