

氏 名	梅 野 昌 うめ の まさし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 885 号
学位授与の日付	昭 和 51 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	振動式加硫試験機に関する研究

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

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、新しい振動式加硫試験機の開発とそれを用いて未加硫状態及び加硫中のゴムの粘弾性的性質の変化を測定した結果に基づいて、加硫過程について研究した結果をまとめたものであり、9章と結論より成っている。

第1章から第3章まではこの試験機の開発の目的、測定原理及び機構の詳細を述べ、さらにこの試験機を用いて行った試験の結果について記載している。すなわち、未加硫ゴムが加硫中に起こす力学的性質の変化を調べる方法には従来あまり適当なものがなかったので、著者は特殊な形状の密閉容器に測定試料を入れ、100～160℃の温度でねじれ振動（振幅 $\pm 3^\circ$ ，振動数 0.1 Hz）を与えて、トルクの変化及び損失角を測定できる一種の回転レオメーターを開発した。著者はまずこの試験機で測定される未加硫ゴムのトルクとムーニー粘度との比較を行い、両者の間に直線関係のあることを確かめた。また、振幅を変えた実験では振幅とトルクとはよく比例し、測定温度を変えた実験では粘弾性的性質の温度依存性がいわゆる WLF 式に従うことがわかった。このようにこの試験機は未加硫ゴムに対する実用試験機として十分に役立つほか、加硫中に起こる粘弾性の変化を簡易に追跡できることを明らかにした。

この試験機で種々の生ゴムについて、80～160℃の範囲で見かけの動的弾性率 S' 、見かけの損失弾性率 S'' および動的損失角 δ を測定した結果を粘弾性スペクトロメーターで測定された貯蔵および損失弾性率 (G' および G'') と比較し、 S'' と S' はそれぞれ G'' と G' と直線関係にあることを見出した。

第4章では加硫中のゴムの動的性質の変化を連続的に調べた研究について述べている。別に行った実験で加硫中に形成される網目の密度を膨潤法で測定した。その結果、加硫中 S'' はほぼ一定であるが、 S' は網目鎖濃度と共にほぼ直線的に増大することを見出した。

第5章では種々の加硫剤を用いた実験で加硫中の動的性質の変化が加硫剤の種類によってどのように異なるかを調べている。すなわち、従来過酸化ジクミルは安定な C-C 橋かけをするのに対して、テトラメチルチウラムジスルフィード—酸化亜鉛系や特にジフェニルグワニジノーイオウ—酸化亜鉛系では弱い

C-S-S-C 型の橋かけをすることが知られている。シスポリブタジエンを用い加硫試験を試みたところ、 S'' と S' の関係が三つの場合で異なり、同一の S' 値に対して S'' は上記の加硫剤の順に小さくなっていることを見出した。また、平行して行った膨潤実験より網目鎖濃度を測定すると、同一網目鎖濃度に対して S'' はやはり上記の加硫剤の順に小さいことを見出した。この結果は S-S 結合のような比較的弱い橋かけの場合は S'' が大きく、ジフェニルグワニジン系は網目の切断と再結合により分子の滑りを起し易いことを示している。

第 6～7 章ではこの試験機を用いて加硫中の試料の応力緩和を調べた研究について述べている。すなわち、加硫中、試料に与える振動を止めた後で起こる応力緩和を調べ、一方、網目鎖濃度は膨潤法で調べた。その結果、応力緩和は網目鎖濃度と共に減少するが、やはり弱い橋かけの場合は緩和の減少が遅いことを認めた。また、応力緩和率の対数と S'' とは直線関係にある。

第 8 章では静止加硫と振動中の加硫との比較を行ったが、結果は両者の間に大きい差のないことを示している。ただ、過酸化ジクミルの場合には振動中の加硫で網目鎖濃度がわずかに低くなる。

第 9 章では加硫反応の活性化エネルギーの測定について述べている。著者の試験機では加硫中の S' の変化を連続的に追跡することにより加硫速度を容易に測定できる。その結果、加硫は一次反応で進むことが見出され、また S' の温度依存性はアレニウス式に従うこと、これより求めた加硫の活性化エネルギーは別に膨潤法で求めた値とよく一致することを見出した。

第 10 章は結論をまとめたものであるが、加工法の良好な天然ゴムやプロピレンーブタジエン交互共重合ゴムは SBR、シス-ポリブタジエン、スチレンーブタジエンブロックポリマーより S'' が小さいことを指摘しており、合成ゴムの加工性の評価にも利用できると述べている。

論文審査の結果の要旨

生ゴムの加工性試験及びその加硫試験には従来、種々の実用的な試験機が用いられている。生ゴムについてはムーニー回転粘度計や毛管粘度計があり、加硫試験機には回転振動や伸縮振動に対する応答の加硫中における変化を計る装置がある。著者が研究した装置は後者に属するものであるが、前者と同目的にも使えるよう工夫されたものである。また、従来の加硫試験機は比較的高い振動数の振動を採用しており、単に加硫の始まりを知るためにしか用いられていない。しかし、ゴムの加工性や加硫中の流動性の変化を知るためにはむしろ低い振動数を用いた方が実際の工程条件に合致していることを考えて、著者はそれに適した加硫試験機を開発した。試料の装填が迅速に行われ、また加熱が均一に進むような点に注意が払われた。この装置によりトルクー振幅の直線関係も成立することを確かめ、ある程度基本的な粘弾性データを得ることもできることを明らかにした。次いで、この装置を用いて加硫中の粘弾性の変化を調べ、一方、別に調べた網目形成とどのような関係にあるかを明らかにした。従来、弾性と網目鎖濃度の比例関係は理論的にも実験的にも知られているが、新たに損失弾性が網目形成と共にどのように変化するかを詳しく調べることができた。また、加硫反応の活性化エネルギーを求めたり、加硫中における緩和現象の変化を求めることを試みた。また、加硫剤の違いによる生成網目の構造の差などをある程度推定している。

主な成果を次に挙げる。

1. ゴムの加硫の過程を追跡するのに適した振動式粘弾性測定機を試作した。試料の装填，加熱の均一化，位相角の測定などに工夫がなされた。
2. ねじれ振幅を変えた実験でトルクと振幅の比例関係を確認した。
3. 本試験機で測定される複素トルクまたは見かけの複素弾性率の温度依存性に対して WLF 式が成立することを認めた。
4. 各種合成および天然ゴムの生ゴムの粘弾性を種々の温度で測定し，加工性との実験的關係を明らかにした。
5. 加硫中の粘弾性の変化を連続的に調べ，加硫剤の作用形式の違いが粘弾性の關係に差を生じることを見出した。弱い S-S 結合のような切断再結合により滑り易い橋かけ構造では損失弾性率が大きく，また，加硫が進んでも橋かけ構造はかなり滑りやすいことを認めた。
6. 加硫反応の活性化エネルギーを種々の加硫剤について求めた。この方法による活性化エネルギーの決定は簡単であるが，この方法で求められた活性化エネルギーの値は，従来の膨潤法による値とよく一致した。

以上のようにこの論文は新しい実用的加硫試験機を開発し，それにより得られる見かけの粘弾性が研究用測定装置によって測定される結果と密接かつ簡単な關係にあることを確かめ，またこの試験機を用いて加硫中の網目鎖濃度の変化，網目構造の形式や加硫反応の活性化エネルギーの簡易測定などを可能にした。学術上，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。