

氏名・(本籍)	すず 鈴 木 章 泰
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 920 号
学位授与年月日	昭 和 60 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専攻	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学第二専攻
学位論文題目	加硫天然ゴムの応力～ひずみ挙動と網目構造
論文審査委員	(主査) 教 授 村 上 謙 吉 教 授 池 上 雄 作 教 授 中 川 一 朗

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 加硫天然ゴムの応力～歪挙動における一次および高次構造変化
- 第 3 章 加硫天然ゴムの応力～歪曲線の新しい解釈
- 第 4 章 加硫天然ゴムの力学的特性と高次構造
- 第 5 章 結 論

論文内容要旨

第1章 序論

本研究は、加硫天然ゴムの変形過程で起こる網目構造変化を詳細に解析するものである。

ガラス状あるいは結晶性高分子の変形過程では、分子鎖切断などの一次構造変化、結晶-非晶相転移および選択配向などの高次構造変化が起こる。これら高分子の構造変化に関する研究は数多くある。一方、加硫天然ゴムに代表されるエラストマーは、優れた弾性変形を呈する。このため、今まで、変形過程で生ずる分子鎖切断などの一次構造変化は、ほとんど考慮されていなかった。また、高度に伸長した加硫天然ゴムは、配向結晶化によって網目内に微結晶を生ずる。これら微結晶は、物理的架橋点の役割を果たす。このことは、定性的にはよく知られている事実である。しかし、配向結晶化を詳細に検討した報告は、ほとんどない。

以上のような現状を背景にして、本研究では、加硫天然ゴムの変形過程で起こる分子鎖切断、網目内で物理的架橋点としての役割を果たしている微結晶について詳細に検討する。第2章では、伸長過程で起こる分子鎖切断を網目密度変化から検討した結果を述べる。第3章では、光弾性測定で得た経験式から、応力-歪曲線を非晶寄与応力と配向結晶化に基づく応力と分離した結果を述べる。第4章では、伸長した加硫天然ゴムの結晶化-融解挙動から、物理的架橋点として作用している微結晶の定量的評価について述べる。

第2章 加硫天然ゴムの応力-歪挙動における一次および高次構造変化

本章では、加硫天然ゴムの応力-歪過程における一次ならびに高次構造変化に関して検討した。伸長過程での網目密度変化を測定した結果、分子鎖切断に基づく網目密度の低下が確認された。この網目密度変化から、伸長過程での網目構造は三段階で変化していることが示唆された。つまり、(1)小変形領域では、網目の変形を最も阻害する短い分子鎖の切断、およびその結果生ずる網目鎖長の均一化。(2)中変形領域では、塑性流動による網目鎖の選択配向および結晶核生成。(3)大変形領域では、配向結晶化およびこの効果によって促進される分子鎖切断が起こる。このような分子鎖切断は、履歴曲線の不可逆性からも支持された。

一方、高次構造変化は、中変形から大変形領域で顕著に現れる。この変化の主因は、配向結晶化であることがX線回折測定から確認された。この配向結晶化が始まる延伸領域(延伸比 $\alpha=3.0\sim 4.0$)は、加硫天然ゴムの応力-歪曲線が急激に上昇する領域とほぼ対応している。以上のように、第2章では、変形に伴う加硫天然ゴムの網目構造変化を定性的に把握した。

第3章 加硫天然ゴムの応力-歪曲線の新しい解釈

本章では、応力-歪曲線を非晶寄与応力と配向結晶化に基づく応力とに分離した。そして、従来不明瞭であった配向結晶化の応力寄与を定量的に評価した。伸長によって配向結晶化する加硫天然ゴムは、完全非晶質から結晶相を含む二相構造に変化する。そのため、応力と複屈折と

の関係分子論的に解析したゴム状光弾性理論を加硫天然ゴムに適用した場合、この理論が成立する範囲は、配向結晶化を生じない小変形領域に限定される。

本研究では、まず、配向結晶化を生じない加硫スチレン-ブタジエンゴムの応力の複屈折を同時に測定した。その結果、両者間には、ゴム状光弾性理論のように比例関係ではないが、歪量に依存しないべき乗則が見いだされた。次に、結晶融解領域における大変形下の加硫天然ゴムに対して、同様の測定を行った。その結果、非晶相の複屈折 ΔN_a と非晶寄与応力 F_a との間には、架橋度や歪量に依存しない普遍的なべき乗則が、経験的に得られた。

$$\frac{F_a}{T} = 2.87 \times 10^6 \Delta N_a^{1.13} \quad (1)$$

T は絶対温度である。 ΔN_a は複屈折 ΔN 、結晶化度 X_v 、結晶固有複屈折 ΔN_c^0 および結晶配向係数 f_c と次式のような関係にある。

$$\Delta N_a = \frac{\Delta N - \Delta N_c^0 f_c X_v}{1 - X_v} \quad (2)$$

なお、実験的に求めた ΔN_c^0 の値は、0.14 である。この値は、Bunn の分極率を用いて理論的に算出した数値(0.163) と比べ、ほぼ妥当なものである。(1)式と(2)式を用いて応力-歪曲線を非晶寄与応力 F_a と配向結晶化に基づく応力 F_c とに分割することができた。 F_c 、 X_v および初期網目密度 N との間には、次のような関係が実験的に見いだされた。

$$F_c = 8.18 \times 10^7 X_v^{(1.62-3.58N)} \quad (3)$$

以上の結果から、加硫天然ゴムの応力-歪曲線を、結晶化度および結晶配向係数などの構造パラメータを用いて実験式として記述できた。

$$F = 8.18 \times 10^7 X_v^{(1.62-3.58N)} + 2.87 \times 10^6 T \left(\frac{\Delta N - \Delta N_c^0 f_c X_v}{1 - X_v} \right)^{1.13} \quad (4)$$

第4章 加硫天然ゴムの力学特性と高次構造

本章では、223K から353K までの温度範囲にわたって、一定伸長下の加硫天然ゴムの光弾性特性を連続的に測定した。まず、結晶-非結晶転移に伴って変化する複屈折 ΔN を次式によって、合理的に結晶化度 X_v に換算した。

$$X_v = \frac{\Delta N - \Delta N_a}{\Delta N_c^0 f_c - \Delta N_a} \quad (5)$$

結晶化あるいは融解過程における一定伸長下の加硫天然ゴムの応力(収縮力)は、三つの因子によって支配される。すなわち、(1)エントロピー弾性を示す非晶相の増減。(2)昇降温に伴う非晶鎖の熱運動性の変化。(3)結晶化・融解による試料の自発伸長あるいは収縮に基づく寸法変化、などである。従って、結晶化あるいは融解過程での応力変化を、これら三つの因子が重畳した現象として捕えることができる。そこで、これら諸因子を踏まえて、一定伸長下の応力下と結

晶化度 X_v との関係を次式のように仮定する。

$$F = F_a (1 - X_v) - F_l X_v \quad (6)$$

非晶寄与応力 F_a は、絶対温度 T とほぼ比例関係にあることが実験的に確認されている。 F_l は、結晶化あるいは融解に基づく試料の寸法変化によって発現する応力とする。ここで、(6)式の両辺を絶対温度 T で割って整理すると、

$$\frac{F}{T} = \left(\frac{F_a}{T} + \frac{F_l}{T} \right) X_v + \frac{F_a}{T} \quad (7)$$

を得る。

一連の冷却結晶化-融解-再冷却結晶化過程における一定伸長下の加硫天然ゴムの F/T と X_v との相関関係を検討した。その結果、冷却結晶化、一部の融解過程および再冷却結晶化過程では、 F/T と X_v との間には比例関係が見いだされた。この結果は、(7)式が成立することを示唆する。大変形した加硫天然ゴムの結晶融解過程は、その F/T の変化から二つに分けられる。一つは F/T の増加を伴う融通過程 (I)、他方は F/T の減少を伴う融解過程 (II) である。前者は、冷却結晶化過程で発達した結晶領域が消失してゆく過程である。後者は、配向結晶化によって発現し、物理的架橋点として作用している微結晶が融解してゆく過程である。この特徴的な融解挙動から、物理的架橋点としての役割を果たしている微結晶の分率を定量的に評価することができた。

第5章 結 論

本研究で得た成果を総括した。

従来不明瞭であった加硫天然ゴムの配向結晶化と応力-歪挙動との関係を議論することができ、幾多の関係が得られたことは、本研究の成果である。

論文審査の結果の要旨

まづ加硫天然ゴムの応力-ひずみ過程における一次ならびに高次構造変化に関して検討した。伸長過程での網目密度変化を測定した結果、分子鎖切断に基づく網目密度の低下であることが確認された。この網目密度変化から、伸長過程での網目構造は三段階で変化していることが示唆された。つまり、(1)小変形領域では、網目の変形を最も阻害する短かい分子鎖の切断、及びその結果生ずる網目鎖長の均一化。(2)中変形領域では塑性流動による網目鎖の選択配向及び結晶核生成。(3)大変形領域では、配向結晶化及びこの効果によって促進される分子鎖切断が生ずる。このような分子鎖切断は、履歴曲線の不可逆性からも支持された。一方、高次構造変化は、中変形から大変形領域で顕著に現われる。この変化の主因は、配向結晶化であることがX線回折測定から確認された。この配向結晶化が始まる延伸領域(延伸比 $L=3.0\sim 4.0$)は、加硫天然ゴムの応力-ひずみ曲線が急激に上昇する領域とほぼ対応している。次に応力-ひずみ曲線を非晶寄与応力と配向結晶化に基づく応力とに分離することに成功した。そして、従来不明りょうであった配向結晶化の応力寄与を定量的に評価した。伸長によって、配向結晶化する加硫天然ゴムは、完全非晶質から結晶相を含む二相構造に変化する。そのため、応力と複屈折との関係を分子論的に解析したゴム状光弾性理論を加硫天然ゴムに適用した場合、この理論が成立する範囲は、配向結晶化を生じない小変形領域に限定される。本研究では、まず、配向結晶化を生じない加硫スチレン-ブタジエンゴムの応力と複屈折を同時に測定した。その結果、両者間には、ゴム状光弾性理論のように比例関係はないが、ひずみ量に依存しないベキ乗則が見出された。次に結晶融解領域における大変形下の加硫天然ゴムに対して、同様の測定を行なった。その結果、非晶相の複屈折 ΔN_a と非晶寄与応力 F_a との間には、架橋度やひずみ量に依存しない普遍的なベキ乗則が経験的に得られた。

$$\frac{F_a}{T} = 2.87 \times 10^6 \cdot \Delta N_a^{1.13} \quad (1)$$

Tは絶対温度。本式などより加硫天然ゴムの応力-ひずみ曲線を結晶化度及び結晶配向係数などの構造パラメーターを用い、実験式として誘導できた。

以上著者は自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示しており、よって鈴木章泰提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。