

氏名・(本籍)	ソオン キョン ドオ 徐 卿 道
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理博第 1020 号
学位授与年月日	昭和 62 年 3 月 25 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	Influence of Chain Entanglement on Physical and Chemical Viscoelasticity of Rubber Vulcanizates (加硫ゴムの物理並びに化学的粘弾性に及ぼすからみ合い の影響について)
論文審査委員	(主査) 教 授 村 上 謙 吉 教 授 池 上 雄 作 教 授 箕 野 昌 弘

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 通常加硫試料と溶液加硫試料の網目構造と力学物性
- 第 3 章 ケモレオロジーにおける物理緩和の影響
- 第 4 章 ケモレオロジーにおける新しい補正式とその応用
- 第 5 章 総 括

論文内容要旨

第1章 序 論

本研究は、加硫天然ゴムの化学応力緩和に及ぼす物理緩和の影響を詳細に検討したものである。

高分子材料劣化に関する研究は、学問的な興味だけでなく材料寿命の制御やその廃棄問題とからんで重要な課題である。本課題の研究方法の一つとして、従来よりケモレオロジーがよく用いられてきた。ケモレオロジーは比較的簡単な力学測定から高分子物質の劣化による構造変化が推察できることから、特に加硫ゴムのような無定形高分子に有効な方法として知られている。ケモレオロジーの実験には通常、応力緩和法が用いられる。応力緩和の機構としては、

- (1) 化学緩和：劣化反応による網目鎖の切断によって生じる応力緩和。
- (2) 物理流動：末端鎖とかトラップされていないからみ合い鎖のような網目欠陥によるものと、トラップされたからみ合い鎖が化学反応により切断されることによって生じるもの。

などが考えられる。ところが、ケモレオロジーの基礎がゴム弾性理論に求められている背景もあって、応力緩和に対する(2)の影響はほとんど研究されていなかった。そのため、劣化による網目の構造変化の定量的取扱いは困難であった。本論文では(2)のような応力緩和の機構において、末端鎖とかトラップされていないからみ合い鎖のような網目欠陥によるものを『物理流動』、トラップされたからみ合い鎖が化学反応により切断されることによって生じるものを『物理緩和』と定義する。

本研究では、応力緩和に対する(2)の影響について検討を行う。そのため、通常加硫試料とは網目のトポロジーの形態がかなり異なると考えられる溶液加硫試料を調製し、両試料のキャラクターゼーションをまず行った上で、化学応力緩和に及ぼす物理流動および物理緩和の影響について詳細に検討した。さらに、この知見を基に網目構造と物理緩和との相関性を解明した。

第2章 通常加硫試料と溶液加硫試料の網目構造と力学物性

加硫化学応力緩和曲線に及ぼす物理緩和の原因を明確に把握するため、通常加硫試料に比べ網目中のからみ合い鎖が少ないと予想される溶液加硫試料を調製した。両試料の網目構造を最近のゴム弾性理論またはスケーリング則を用いて解析した結果、通常加硫試料の場合は化学的架橋点に比べトラップされたからみ合い鎖が非常に多い系である反面、溶液加硫試料の場合は加硫時のゴムの体積分率やゴム分子鎖の広がりなどを考慮すると通常加硫試料よりはるかにからみ合い鎖が少ない系であることがわかった。また、両試料の網目構造上の違いは力学挙動にもよく反映されることが確認された。例えば、溶液加硫試料の場合は通常加硫試料で見られる応力-歪挙動の高延伸側での応力の立上り現象が全く見られない。このことは、溶液加硫試料が高延伸側でも結晶化しないことを意味する。これはX線回折パターンの結果からも確認された。

また、力学挙動に及ぼす加硫時におけるゴムの体積分率の影響を調べた結果、加硫時のゴムの

体積分率が減少するにつれて Mooney – Rivlin 式の $2 C_2$ 項の値も減少し、ヒステリシス現象もほとんど見られないことがわかった。さらに、種々の架橋度を持つ両試料の応力–歪挙動を Mooney – Rivlin 式を用いて解析した結果、溶液加硫試料の場合はいずれの試料においても $2 C_2$ 値がほぼ零に近いことから溶液加硫試料の網目中にはからみ合い鎖が少ないことが明らかになった。

第 3 章 ケモレオロジーにおける物理緩和の影響

第 2 章で得られた結果を踏まえて、本章では化学応力緩和に及ぼす物理解動および物理緩和の影響を詳細に調べると共にその緩和機構についても検討を行った。種々の架橋度を持つ通常加硫試料と溶液加硫試料の化学応力緩和曲線を同一温度で比較した結果、溶液加硫試料の場合はいずれの試料においても低架橋度の通常加硫試料で見られる劣化初期での急激な応力低下が見られない。その後、応力は指数関数的にゆっくり減少し最終段階で応力は急激に低下する。このように溶液加硫試料は通常加硫試料の化学応力緩和曲線とはかなり異なった挙動を示す。同様な結果が種々の温度で測定した両試料の化学応力緩和曲線でも得られた。以上のような結果は網目中のからみ合い鎖が化学応力緩和に非常に大きな影響を及ぼしていることを示唆するものである。

化学応力緩和に及ぼすからみ合い鎖の影響をより詳細に調べるため、各劣化時間におけるゾル分率の変化から有効網目鎖濃度の相対変化を計算し、両試料の化学応力緩和曲線と比較した。その結果、両試料の有効網目鎖濃度の相対変化はほぼ一致した。このことは両試料の熱酸化劣化反応が同じであることを意味するものである。また、両試料の有効網目鎖濃度の相対変化が溶液加硫試料の化学応力緩和曲線とはほぼ一致することから、溶液加硫試料の化学応力緩和曲線は熱酸化劣化だけによる網目の構造変化をよく反映していると考えられる。一方、通常加硫試料の化学応力緩和曲線はいずれの挙動とも大きく異なった挙動を示す。これは網目本来の構造上の違いが応力緩和に反映されたもので、主にトラップされたからみ合い鎖の切断による物理緩和が原因であると考えられる。次に、化学応力緩和に及ぼす物理解動の影響を種々の方法によって調べた結果、劣化の初期段階では網目欠陥による物理解動が現われ、その後はトラップされたからみ合い鎖の切断による物理緩和によって大きく支配されることが明らかとなった。また、物理解動は初期段階以後の劣化挙動にはほとんど影響を及ぼさないことが実験結果から明らかとなった。この知見を基に網目構造と物理緩和との相関性について検討を行い、物理緩和の影響を考慮した次のような新しい補正式の誘導に成功した。

$$\left| \frac{f(t)}{f(0)} \right|_{\text{cor}} = \left\{ \left(\frac{n_{\text{sw}}(0)}{B + n_{\text{sw}}(0)} \right) \left(\frac{f(0)}{f(t)} - 1 \right) + 1 \right\}^{-1}$$

ここで $n_{\text{sw}}(0)$ は試料の初期膨潤網目密度、 B は実験定数、 $f(0)$ と $f(t)$ はそれぞれ劣化前後における試料の張力である。

第4章 ケモレオロジーにおける新しい補正式とその応用

物理緩和の影響を考慮した新しい補正式を用いて、従来のケモレオロジーの理論から得られた結果について再検討を行った。補正式から求めた網目鎖の切断数は膨潤法から求めた結果とよく一致する。また、この結果が平衡応力などより求めた結果とも一致することから、本補正式は劣化のかなり長時間まで成り立つ式であることが明らかとなった。一方、応力緩和の活性化エネルギーを本補正式を用いて求めると共に通常加硫試料の化学応力緩和曲線における長時間側の応力緩和速度定数と短時間側の応力緩和速度定数からそれぞれ応力緩和の活性化エネルギーを求めた。その結果、短時間側の速度定数から求めた応力緩和の活性化エネルギーが N_2 中で求めた値とほぼ一致した。これは劣化の初期ではほとんど網目欠陥などのすべりによる物理流動によって支配されるといった内容を支持するものであった。また、補正前の化学応力緩和曲線より求めた応力緩和の活性化エネルギーは補正した化学応力緩和曲線から求めた値より若干小さい。このことは明らかに、化学応力緩和曲線には物理緩和が重畳していることを示唆するものである。最後に、化学応力緩和曲線から加硫ゴムの架橋点間重合度分布を求める際、これまで劣化初期での物理流動が問題となってきたが、本補正式を用いることにより、より正確な分布が求められることが確認された。

第5章 総括

本研究で得られた知見を総括した。力硫ゴムの化学応力緩和に及ぼす物理流動および物理緩和の影響を詳細に検討し、その緩和機構を解明した。また、この知見を基に網目構造と物理緩和との関連性を明らかにし、物理緩和の影響を考慮したケモレオロジーにおける新しい補正式の誘導に成功した。さらに、本補正式は劣化のかなり長時間まで成り立つ式であることが確認された。

論文審査の結果の要旨

加硫ゴムの化学応力緩和曲線に及ぼす物理緩和の原因を明確に把握するため、通常のからみ合いの多い加硫試料と、からみ合いの非常に少ない溶液加硫試料との両者を調製した。両試料の網目構造を最近のゴム弾性理論またはスケーリング則を用いて解析した結果、通常加硫試料の場合は化学的架橋点にくらべ、トラップされたからみ合い鎖が非常に多い系である反面、溶液加硫試料の場合は加硫時のゴム体積分率やゴム分子鎖の広がりなどを考慮すると、はるかにからみ合い鎖が少ない系であることが明らかになった。また両試料の網目構造上の差異は力学挙動にもよく反映されていることも確認された。例えば溶液加硫試料の場合は通常加硫試料に見られる応力～歪挙動の高延伸側での応力の立上がり減少がまったく見られない。この事は溶液加硫試料が高延伸側でも結晶化しない事を意味し、これはX線回析パターンの結果からも確認された。次に化学応力緩和に及ぼす物理流動の影響を種々の方法で調べた結果、劣化の初期段階では網目欠陥による物理流動が現われ、その後はトラップされたからみ合い鎖の切断による物理緩和によって大きく支配され、更に初期段階以後の劣化挙動には物理流動はほとんど影響を及ぼさない事が明らかとなった。この知見を基に網目構造と物理緩和との相関性について検討を行ない、物理緩和の影響を考慮した次のような新しい補正式を誘導した。

$$\frac{f(t)}{f(0)} = \left\{ \left(\frac{n_{sw}(0)}{B + n_{sw}(0)} \right) \left(\frac{f(0)}{f(t)} - 1 \right) + 1 \right\}^{-1}$$

ここで $n_{sw}(0)$ は試料の初期膨潤網目密度、 B は実験定数、 $f(0)$ 、 $f(t)$ はそれぞれ劣化前後の試料の応力。

かかる新しい補正式を使用して、従来のケモレオロジーの理論から得られた結果について再検討を行なった。すなわち、本補正式から求めた網目鎖の切断数は膨潤法から求めた結果とよく一致する。また、この結果が平衡応力などより求めた結果とも一致することから、本補正式は劣化のさい、かなり長時間まで成立することが明らかとなった。

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、よって徐卿道提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。