

## ネオプレンWRT分別物の応力緩和測定

高 木 利 治  
橋 本 勉  
木 戸 士 隴  
川 崎 信 弘

### Stress Relaxation Measurements of Fractionated Neoprene WRT

Toshiharu Takagi  
Tsutomu Hashimoto  
Shiro Kido  
Nobuhiro Kawasaki

Stress relaxation measurements were carried out on the fractionated Neoprene WRT in the flow region. The effects of molecular weight distribution on the stress relaxation curves were investigated.

It is concluded that there might be two kinds of flow, one above 20°C and the other below 20°C, based on the temperature dependence of shift factor,  $a_T$ , and tensile strength at breaking point,  $T_B$ .

#### 1. 緒 言

ゴムの加工性に関する研究には高分子レオロジーの方法が現在もっとも有効と考えられ、加工性の指標としてはクロロプレンゴムの場合も他のゴムと同様にその緩和スペクトルを選び、目標としては可塑化された天然ゴムの緩和スペクトルをとればよいことを先に報告した<sup>1)</sup>。

加工性の指標となる緩和スペクトルはいかなる因子により支配されているかという研究に関しては数多くの報告があり、分子の化学構造、分子の分枝、分子量およびその分布<sup>2)</sup>、さらには分子鎖の集合状態すなわち高次構造<sup>3)</sup>などがあげられている。そのなかでも高分子加工機械の温度とずり速度とから考えて、もっとも興味あるのは分子量および分子量分布が支配的な流動領域であろう。

今回の実験では、Neoprene WRTの分別物について、室温付近でのずり応力緩和を測定し、分子量および分子量分布の緩和関数におよぼす影響を見ようとした。さらに合成曲線を作成する際に求められる shift factor  $a_T$  の温度依存性を Arrhenius 式でプロットした結果、およそ 20°C を境として、二本の直線で結ばれることがわかった。このことについては、加硫フィルムの破断時における引張強度と関連させて考察を行なった。

#### 2. 実 験

##### [1] Neoprene WRT の分別

今回の実験に用いた Neoprene WRT 分別物は前回<sup>4)</sup>に報告したカラム分別法により得たもののうち適当な数種の分子量のものである。それらを Table 1 に示しておく。

**Table 1** Characterization<sup>a</sup> of fractionated and unfractionated polymers of Neoprene WRT<sup>4)</sup>

Samples	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	Q	Weight fraction <sup>b</sup> $W_i$
Fractionated 1	7.1	5.0	1.4	0.13
2	11.7	10.2	1.2	0.08
3	17.2	15.0	1.1	0.11
4	24.6	21.3	1.2	0.09
5	30.0	25.3	1.2	0.29
6	79.7	55.8	1.4	0.19
7	147	96.2	1.5	0.11
Unfractionated	47.3	17.0	2.8	1.00

a. Estimated from GPC data.

b. Roughly estimated from over all fractionated samples.

〔2〕 ずり応力緩和測定

測定原理は Fig. 1 に示すようにサンドイッチ型に試料をはさんでずり応力  $F(t)$  を測定した。試料の大きさは、分別物の絶対量の少なさからの要求、逆に形を小さくすることから生ずる誤差を最小限にする、ストレンゲージやそれに直結した鉄棒の伸びを誤差に入れない程度にする等々を考慮して、厚み×縦×横を  $0.4 \times 0.5 \times 0.5 \text{ cm}^3$  程度にした。同じ試料についてのデータの再現性は 0.5% 内におさえた。

ずり弾性率  $G_r(t)$  は次式により算出した。

$$G_r(t) = \frac{F(t)/2A}{\Delta L/d} \quad (1)$$

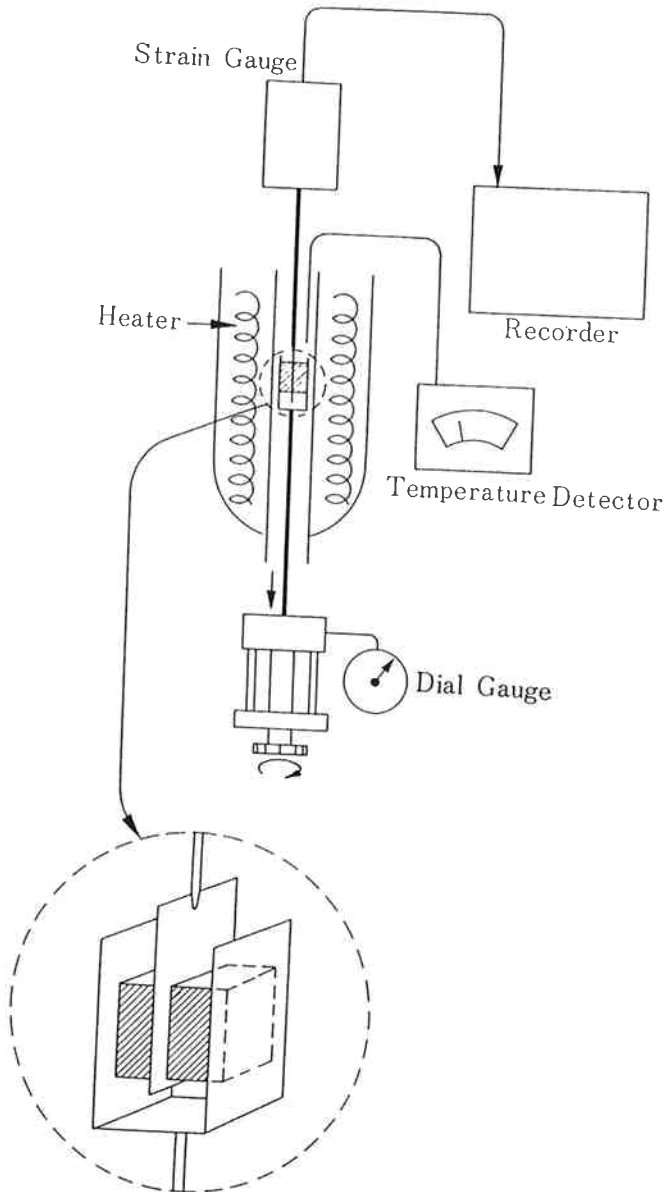


Fig. 1 Scheme of apparatus for shear stress relaxation measurement

ここで  $A$  はプレートと試料の接触面積、 $\Delta L$  は微小変位量、そして  $d$  は試料の厚みである。

装置におけるずり歪とずり応力間の線形性を検討した結果、歪  $\Delta L$  と試料の厚みとの比が 0.1 以下、すなわち厚みが 0.4cm ならば歪が 0.04cm 以下で線形性が成り立つことを確かめた。以下の実験では 0.03cm 以内の歪で行ない、データは線形粘弾性として取り扱った。

測定温度は  $0^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  の範囲で行なった。測定時における温度のぶれは  $0.5^\circ\text{C}$  内であった。

ストレンゲージは新興通信社製 UT-200-120、記録計は新興通信社製 AS 3/A 型を使用した。

試料はベンゼン溶媒蒸発法により  $\text{N}_2$  ガス気流中で成膜したものである。

〔3〕 加硫フィルムの破断時における引張強度測定

未分別 Neoprene WRT の純ゴム配合物 (ASTM-D 15-Table 9) について 20 分間  $150^\circ\text{C}$  で加硫したフィルム (厚み 2 mm) の TR テスト用ダンベルで打ち抜いたものの引張強度を測定した。

引張試験は上島製作所製 106 型 ショッパー式試験機で行なった。引張速度は 500 mm/min、また測定温度範囲は  $-10^\circ\text{C}$  から  $50^\circ\text{C}$  であった。

3. 結果

試料 Fractionated 5 についての緩和弾性率曲線の温度変化を Fig. 2 に示す。ゴム状平坦領域から流動領域にかけての様子がよく現われていることがわかる。

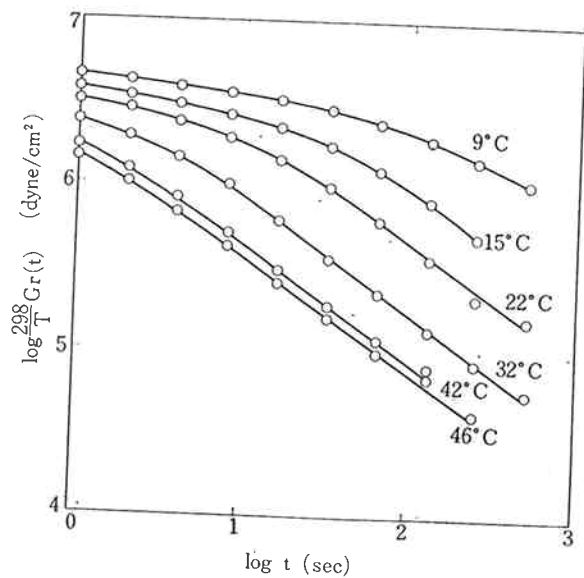


Fig. 2 Stress relaxation curves of Fractionated 5 of Neoprene WRT at various temperatures.

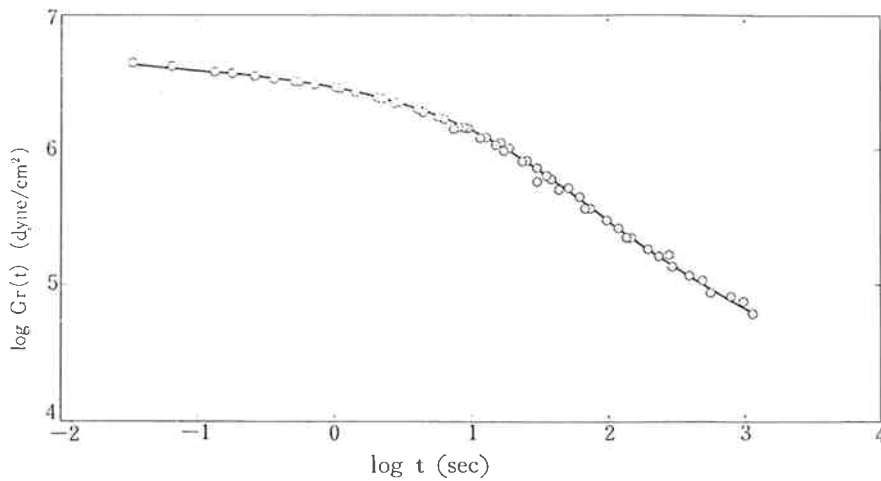


Fig. 3 Master curve of relaxation modulus obtained by shifting each curve in Fig. 2 along abscissa. Reduced temperature is 25°C.

上述の試料について、各温度での  $Gr(t)$  対  $t$  の曲線について、温度時間換算則を適用し、25°C を基準として重ね合わせた合成曲線を Fig. 3 に示す。

また、その重ね合わせの場合に求められる shift factor  $a_T$  の温度変化を Fig. 4 に示す。熔融状態での shift factor の温度変化は Arrhenius 型  $a_T = A \exp(\Delta H_a^*/RT)$  に従うものとして、 $\log a_T$  対  $1/T$  のプロットを行なった。その結果一本の直線で表わすことができないことがわかった。

Fig. 5 は全試料についての各々の合成曲線である。分子量の差による緩和弾性率曲線の差異がよく現われている。

Fig. 6 は Fig. 5 をつくる際に得られる shift factor  $a_T$  対  $1/T$  のプロットをしたものである。20°C 付近を境にして二本の直線で整理される。そして低温側の活性化エネルギーは 41.5 kcal/mol、高温側は 19.0 kcal/mol である。

#### 4. 考 察

ゴムに限らず一般の高分子製品は分子量分布があるわけであり、加工物性あるいは製品物性に複雑な影響を与えている。

今回の報告は分別された Neoprene WRT について、その分子量の差が緩和曲線におよぼす影響を見たという第一義的物性研究であり、立ち入った議論は行なわず、二、三の事項に関して簡単な考察することにとどめたい。

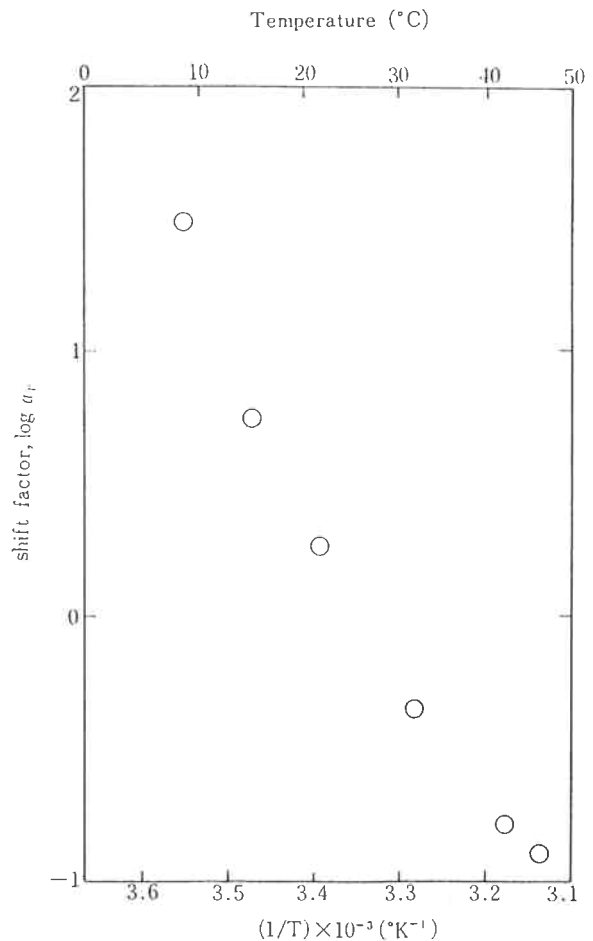


Fig. 4 Relationship between shift factor  $a_T$  versus temperature.

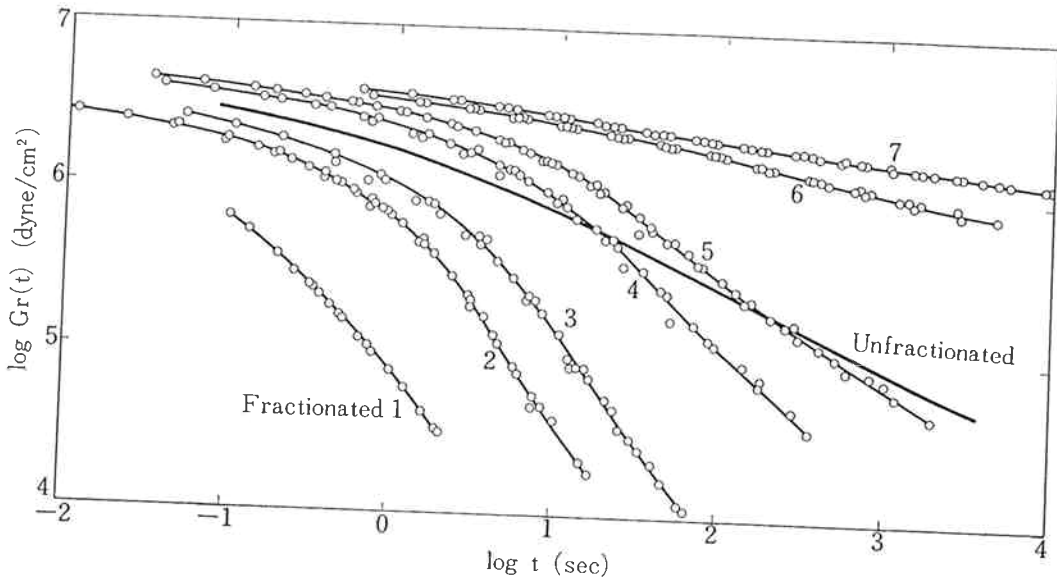


Fig. 5 Master curves of relaxation modulus of fractionated and unfractionated Neoprene WRT. Reduced temperature is 25°C.

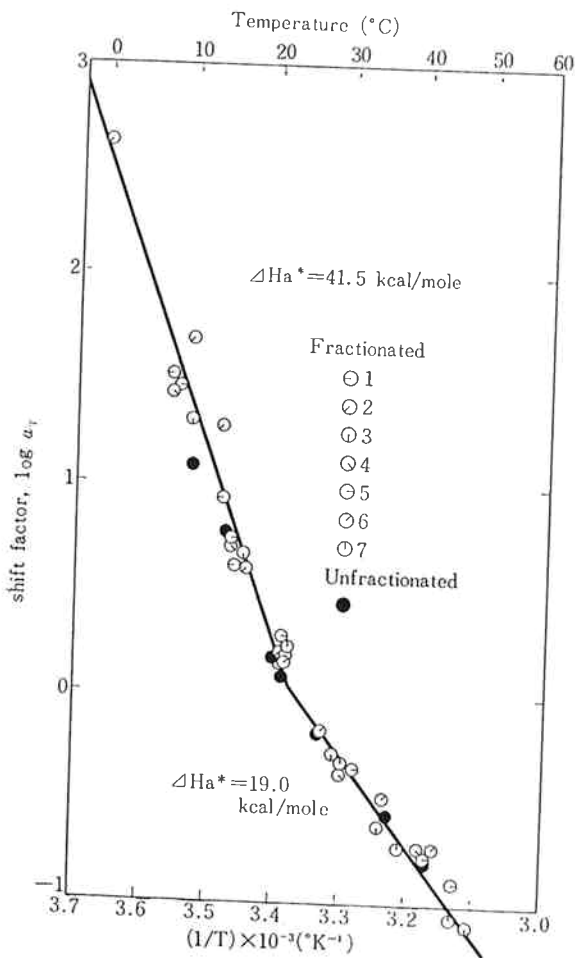


Fig. 6 Relationship between shift factor  $a_T$  and temperature  $1/T$  of fractionated and unfractionated samples.

〔1〕 分子量および分子量分布

Fig. 7 は分別物があらためてブレンドされたとして、二宮<sup>5)</sup>による次式

$$\left. \begin{aligned} G_b(t) &= \sum W_i G_i(t/\lambda_i) \\ \sum W_i &= 1 \\ \lambda_i &= M_{Nb}/M_{Ni} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

に従って算出された緩和曲線と未分別物の実測曲線との比較を行なったものである。ここで  $M_{Nb}$  は未分別物の数平均分子量を用いた。t=10 sec までは計算曲線と実測曲線とはよく一致しているが、それ以上の長時間になると計算曲線は徐々に平坦になり網目弾性を示す傾向が見られる。これは(2)式による計算の際に高分子量の重量分率  $W_i$  が大きすぎるわけであるが、その高分子量物の  $W_i$  が大きく見積られる真の理由は Fig. 5 における各分別物の緩和曲線の終端領域からわかるようにゲル化が生じているのではないかと考えられるところにあるだろう。

今回の実験では二宮の理論を積極的に支持するようなデータとはならなかったが、加工特性の調整には以上のような考え方を積極的に取り入れて利用することが望ましい。

〔2〕 引張強度と粘弾性

Fig. 8 は Neoprene WRT 加硫物の破断時における引張強度  $T_B$  の温度変化を見たものである。 $T_B$  は温度の上昇とともに低下しているが、その様子は 20°C ほどを境として勾配の異なった二本の直線で区別されるようであり、この傾向は Fig. 6 で見られる shift factor の温度依存性と類似している。

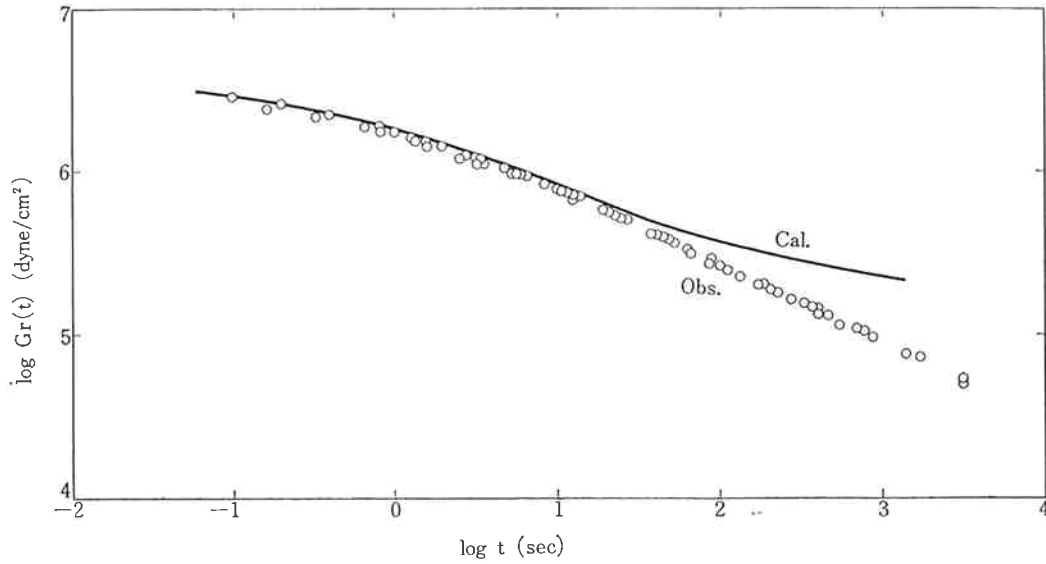


Fig. 7 Comparison between observed stress relaxation of unfractionated Neoprene WRT and calculated one from the data of fractionated samples. Reduced temperature is 25°C.

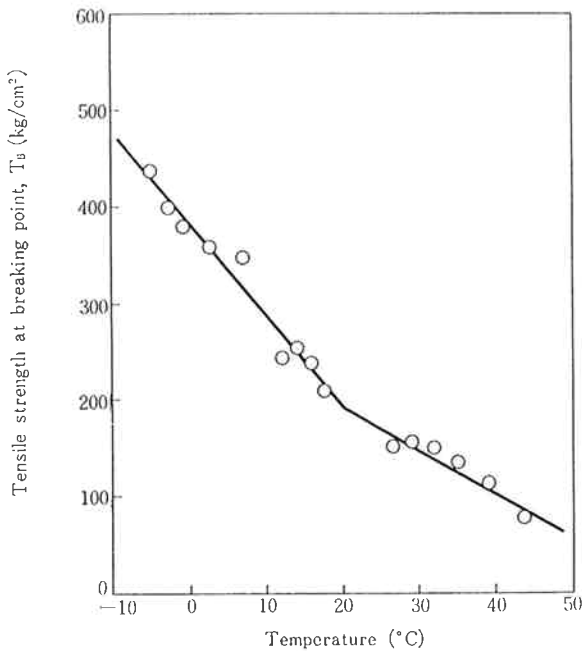


Fig. 8 Relationship between tensile strength at breaking point and temperature of vulcanized Neoprene WRT

ゴム状物質の応力-歪関係に一般化されたマックスウェル物体を考えると、一定速度Rの変形による応力σは次式で表わされる<sup>6)</sup>。

$$\sigma = R \int_{-\infty}^{\infty} \tau H(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d \ln \tau \quad (3)$$

ここでRは引張速度、τは緩和時間、H(τ)は緩和スペクトルである。また、変形によるエネルギーWは

$$W = \int_0^{\epsilon} \sigma d\epsilon = R \int_0^t \sigma dt \quad (4)$$

で表わされる。ここでε=Rtは変形量である。したがって(4)式に(3)式を代入して線形粘弾性論により整理すると、

$$W = R\epsilon\eta' + \frac{1}{2}\epsilon^2 G' \quad (5)$$

が得られる。η', G'は各々動的粘性率、動的弾性率である。(5)式の右辺第一項は粘性部分による散逸エネルギー、第二項は弾性部分による貯蔵エネルギーである。

(5)式はゴム状物質の応力-歪関係について、伸張時における結晶化を考えない式であり、破断時におけるT<sub>B</sub>と考えるはいけない。しかし破断までに効いてくるエネルギーの寄与の様子を表わすものと考えてよい。いまT<sub>B</sub>に関して結晶化が起きていないとしてFig. 8の説明に(5)式を適用してみる。すなわちFig. 8の温度範囲ではG'はほとんど変化しないとすれば、T<sub>B</sub>の温度変化はη'で説明されるであろう。つまりT<sub>B</sub>は分子鎖の“すべり易さ”で左右されるものでもあろう。

Fig. 6の移動係数a<sub>T</sub>の温度変化が20°C付近を境として、二種類に分けられることをFig. 8の結果と併せて考えれば、Neoprene WRTのゴム分子鎖が20°Cを境として異なったすべりmodeを有しているのではなからうか。このことは応力緩和測定をした試料についての結晶の存在は考えられず(測定直前に試料を沸とうメタノール中に浸漬して5分間熱処理を行なった。WRTの結晶化速度は0°C付近が最大であり、その温度での結

晶化による体積半減時間  $t_{1/2}$  はおよそ 300 時間であった<sup>7)</sup>。一ケの試料についての測定は最長 6 時間内で行なった)、また試料の分子鎖は完全に均一構造をとっていると考えられることからうなずける一つの推察ではなからうか。

最後に、加硫フィルムを作成していただいた中元氏、および引張試験をしていただいた古田氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) 高木利治, 橋本 勉, 川崎信弘; “東洋曹達研究報告”, 13, No. 1, 33 (1969).
- 2) 代表的なものとして  
S. Onogi, T. Masuda and T. Ibaragi; *Kolloid-Z. und Z. für Polymere*, 222, 110 (1967).
- 3) 高柳, 加治; “第5回国際レオロジー会議講演”, 1968年, 10月(京都).
- 4) 高木, 橋本, 木戸, 片山; “東洋曹達研究報告”, 13, No. 2, 138 (1969).
- 5) 二宮和彦; “高分子”, 12, 760 (1964).
- 6) J. D. Ferry; “Viscoelastic Properties of Polymers”, John Wiley (1961).
- 7) 橋本, 川崎; 未発表データ