OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	架橋ゴムの熱弾性に関する実験的研究
Author(s)	山本, 和彦
Citation	大阪大学, 1971, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/30476
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【26】

氏名・(本籍)	山本和彦（やまもとかずひこ）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第2390号
学位授与の日付	昭和46年9月25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	**架橋ゴムの熱弾性に関する実験的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 藤田博 (副査) 教授 田所宏行　助教授 寺本明夫　助教授 石田陽一

論文内容の要旨

本論文は架橋ゴムの熱弾性について実験的見地から研究したものである。

まず、第Ⅰ章にはゴム弾性の歴史について述べ、現時点におけるゴム弾性の問題点をあきらかにした。そして、本研究の意義と目的を示した。

第Ⅱ章には、架橋ゴムの張力対伸長比関係がMooney-Rivlinの実験式に従う場合に $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$（$\langle r^2\rangle_0$は高分子鎖の両端間距離の自乗平均、Tは絶対温度である）の値を試料長、圧力一定下での熱弾性測定から求める一つの方法を提案し、それを架橋cis-ポリイソプレン及びポリクロロプレンに関するデータに適用した。その結果、Floryの方法によってえられる $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ にみられる伸長比依存性が消去した。そして、cis-ポリイソプレンについては $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT=0.2\times10^{-3}\,deg^{-1}$, ポリクロロプレンについては、$d\ln\langle r^2\rangle_0/dT=-0.4\times10^{-3}deg^{-1}$である伸長比、架橋密度に 依存しない $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ が得られた。

なお、Mooney-Rivlin実験式の定数であるC_1、C_2についても上記試料の熱弾性測定データを用いて検討した。その結果、C_2は応力緩和を十分おこなっても消え去らず、C_1 に比較して無視できない大きさであった。C_2の大きさはprepolymerの分子量に逆比例したが、C_2と架橋密度(ν)の関係には試料が異なると相反する結果が得られた。即ち、C_2の本性を決定するのはνではないことがわかった。またC_1はνに比例した。これは試料長、圧力一定下での熱弾性測定から $d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ を求めるときに仮定した式の妥当性を示すものである。

第Ⅲ章では、cis-ポリイソプレン及びtrans-ポリイソプレン並びに適当量のcis-1.4構造を含む異性化ポリイソプレンを試料として、試料長、圧力一定下での熱弾性測定をおこない、$d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ の値とcis-1.4構造量との関係を求めた。その結果、$d\ln\langle r^2\rangle_0/dT$ の値とcis-1.4構造量との間には直線関係が成立した。即ち、cis-1.4構造量が100 mole％から0 mole％に減少するにつれて、$d\ln\langle r^2\rangle_0$

/ dT の値は正から負に変化し、cis-1.4構造量と trans-1.4構造量が等しくなるあたりで $d\ln\langle r^2\rangle_0 / dT = 0$ になった。

第Ⅳ章では、架橋 cis-ポリイソプレンを試料として試料長、体積一定条件下で熱弾性測定をおこない、fe / f (全張力に対する内部エネルギー力の寄与)を直接求めた。その結果は実験誤差のためか、fe / f の伸長比依存性を明らかに示すことはできなかったが、fe / f の平均値として0.15を得た。この値は、この試料と微細構造がほぼ同じである天然ゴムについての試料長、体積一定下ならびに試料長、圧力一定における熱弾性から得た fe / f の値とよく一致した。

また、$(\partial f / \partial T)_{P,L}$ を $(\partial f / \partial T)_{V,L}$ に変換するときにあらわれる補正項に対する熱力学関係式と統計力学的に導びかれた式との一致について調べたところ、λ (伸長比)=1.5附近では両者よく一致したが、λ が1に近づくにつれて、一致しなかった。このとき f と λ の関係は Mooney-Rivlin の実験式で表わすことができた。従って f と λ との関係が Mooney-Rivlin 実験式で表わされる場合、試料長圧力一定下における熱弾性測定結果から統計力学的に導びかれる式を用いて fe / f を求めることは正しくないことがわかった。

第Ⅴ章には、伸長比の小さい領域で得た架橋ゴムの伸長に伴う体積変化量 ($\Delta V / V$) について述べる。この値はデイラトメーター法では実験誤差が大きいため正確に求めることは困難である。そこで、温度、試料長一定下における測定量である張力の圧力係数 $(\partial f / \partial T)_{T,v}$ に熱力学関係式を適用して求めた。その結果、$\Delta V / V$ と λ の関係は理論式から予想される関係に近く、$\Delta V / V$ の絶対値は天然ゴムについてのデイラトメーター法から得られた値とよく一致する。

第Ⅵ章では、温度圧力係数の測定から試料長一定における内部圧を求め、その温度並びに伸長比依存性について検討した。その結果、内部圧 ($P_{i,L}$) は伸長比に依存せず、また、$d\ln P_{i,L} / dT = -2\beta_L$ (β_L は体膨張係数である) の関係式が成立した。

第Ⅶ章には、第Ⅱ章から第Ⅵ章までの各章における研究結果をまとめてある。

論文の審査結果の要旨

加橋ゴムの弾性は高分子物理学において最も古い問題でありながらまだ明らかにされていない点を数多く残している。例えば、実在ゴムの状態方程式が Gauss 網目理論 (Flory ら) に従わず Mooney-Rivlin の経験式に従うことの分子論的な理由、一定体積下におけるゴムの弾性挙動の正確な実験データなどである。山本君はこれらの問題について研究を行い本論文をまとめ上げた。

論文は二部にわかれている。第一部ではこれまでの大多数の研究者と同じく、圧力一定下における熱弾性の測定を行った。即ち、大気圧の下で平衡張力と温度との関係を種々の試料長において測定した。試料としては架橋度のことなるポリイソプレン (PIP) 及びポリクロロプレン (PCP) を用いた。結果はいずれの試料についても Mooney-Rivlin の式によってよく表わされる事がわかった。この式に表わされる二つの定数 C_1、C_2 に対して架橋度がどのように影響するかを調べたが、従来の研究者

と同じくはっきりした結論を得ることができなかった。

次に、C_1、C_2に対して適当な仮定をし、これらの温度変化のデータから$q=dln\langle r^2\rangle_0/dT$を求めた。ここに$\langle r^2\rangle_0$は鎖が理想配位にあるときの両端間距離の自乗平均、Tは絶対温度である。山本君の方法は少し後に独立に提出されたPuettのそれと同じである、この方法によると従来のFloryの方法の生ずる矛盾がとりのぞけることがわかったが、分子論的な基礎がないので正しさは主張できない。山本君はトランス含量/シス含量比の系統的にことなる一連のポリイソプレン試料を作り、各々に上記の方法を応用しqがドランス含量と共にどのように変るかをしらべた。この実験に対する理論がごく最近AbeとFloryによって提出されている。

第二部では一定体積の下で熱弾性を測定した。この種の実験は我国では、はじめて行われたものであり、外国でもこれまで数個所でやられたにすぎない。相当困難な実験であるが、ゴム弾性の熱力学的性質の最終的な解明にはどうしてもやらねばならないものである。装置の作成に相当な時間を費やした後、ポリイソプレンについて測定を行った。データからゴムの伸長に伴う体積変化（第一近似では0とされる）、ゴムの温度圧力係数、内部圧、などを計算することができた。その結果はAllenらが天然ゴムについて得たものとは一部ではくいちがっている。山本君はこれについて説明を与えている。全般的にみて、山本君の得た結果の精度はAllenらのそれと同じであって、もっとはっきりした結論に到達するにはもう一段測定精度を上げる必要があるように思われる。しかし山本君は精一杯の努力をしたのであり、それは高く評価してよい。

以上を総合して山本君の研究は架橋ゴムの熱弾性について重要な寄与をしたものと考えられ理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。