

ゴム糸における縦パルス波の伝播速度の  
延伸率による変化について

末 松 宗 雄

(昭和45年10月30日受理)

Study of the Linear Extension Dependence of the  
Longitudinal Pulse Wave Velocity along the  
Natural Rubber Yarn

Muneo SUEMATSU

(received 30. Oct. 1970)

**Abstract**

The longitudinal wave velocity along the natural rubber yarn was measured by the elastic pulse wave method under several extension ratios. Then the following results were obtained:

1. The longitudinal wave velocity along the natural rubber yarn increased monotonously with the increasing linear extension ratios  $r$ .
2. For  $r > 3.5$ , the wave velocity was observed simultaneously the two wave velocities.
3. The low wave velocity increased slowly from 50 *m/sec* for  $r = 1.5$  to 400 *m/sec* for  $r = 7$  and resembled to the inverse Langevin function of  $r/\Gamma_{\text{max}}$ , where  $\Gamma_{\text{max}}$  was the maximum value of the linear extension ratio.
4. The high wave velocity increased rapidly 350 *m/sec* for  $r = 3.5$  to 2000 *m/sec* for  $r = 7$ .
5. For  $r > 5$ , the X-ray diffraction photography shown that the natural rubber yarn was crystallized by the stretch.

**緒 言**

自然ゴムはポリイソプレンが不規則な立体網状組織をした凝集体であって、ゴム状弾性体といわれる異状た弾性体である。ゴム糸を延伸すれば不規則な立体網状組織は次第に規則的な高分子鎖の配向をするようになる。X線像は4倍長に延伸すると結晶のハローが現れるようにな

り、8倍長では明確な結晶構造のX線が見られる。

本報告では自然ゴムのゴム糸を $20^{\circ}\text{C}$ の真空の恒温室の中で自然長から8倍程度まで延伸した場合の縦パルス波の伝播速度の変化について報告する。

ゴム糸の縦パルス波の伝播速度は自然長では $50\text{m/sec}$ 程度であるが、3.5倍長に延伸すると $100\text{m/sec}$ と $350\text{m/sec}$ の2つの伝播速度があらわれる。延伸率を次第に大きくすると早い波動の速度急激に大きくなって8倍長では $2000\text{m/sec}$ 程度となる、遅い伝播波動の速度は8倍長で約 $300\text{m/sec}$ である。このようにゴム糸は延長によって2重構造をとることが解った。

## 実験方法

### 伝播速度の測定

縦パルス波の伝播速度は $20\sim 5000\text{K.c.p.s}$ の超音波で厚さ数 $\text{mm}$ から数 $\text{cm}$ 程度のシート状の試料において測定した報告が多いが、本報告ではゴム糸を試料として第1図の装置を用いた。用いた試料は未延伸で $50\text{cm}$ 程度の長さである。

試料を発振子と受圧子の間に固定する。発振子を恒温室の上部に固定し、受圧子を恒温の下部のロットに固定して、ロットを移動して試料を延伸する方法をもちいた。試料の長さとし糸の荷重を測るスプリング秤の長さは外部からカセットメータで測定した。パルス波の伝播時間をオツシロスコープで測定して波動の伝播速度を求めた。使用した弾性波の周波数は $3000\text{c.p.s}$ である。

### ゴムの比重の測定

ゴムの比重はアルコールと水の混合液で作った傾斜比重液法で測定した。

### X線回折像

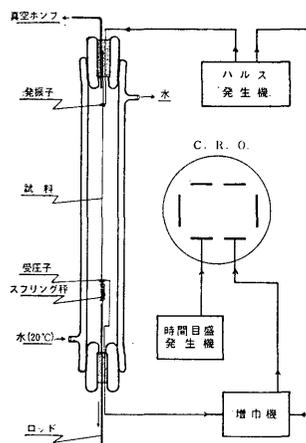
X線像は $1.54\text{\AA}$  ( $\text{CuK}\alpha$ )のX線を用ひてそれぞれの延伸率のゴム線を型枠に巻き約2時間露出して撮影した。

## 実験結果

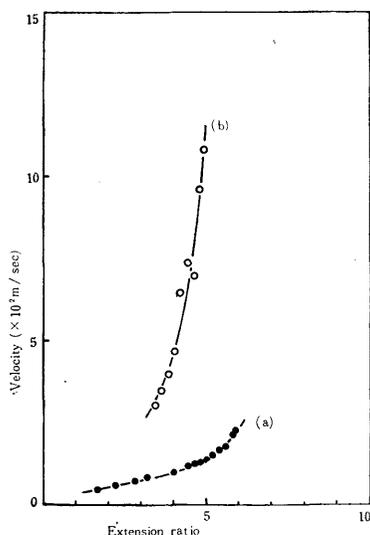
### 縦パルス波の伝播速度

縦パルス波の伝播速度と延伸率の関係は第2図に示す。未延伸の天然ゴム糸では伝播速度は $40\text{m/sec}$ であるが、延伸によって伝播速度は増加する、また3~4倍伸で伝播波動が2つに分かれて来る。第2図(a)は遅い速度の曲線であって、8倍伸程度で $400\text{m/sec}$ 程度となり、あまり大きな速度にはならない。早やい伝播速度は第2図(b)の曲線となり、3倍伸程度から現れる、3.5倍伸で $350\text{m/sec}$ であるが8倍伸程度では $2000\text{m/sec}$ 程度の大きい速度となる。

波動が2つに分離する状態を第3図のオツシログラフで説明する。オツシログラフ(a)(b)は延伸率2, 3で遅

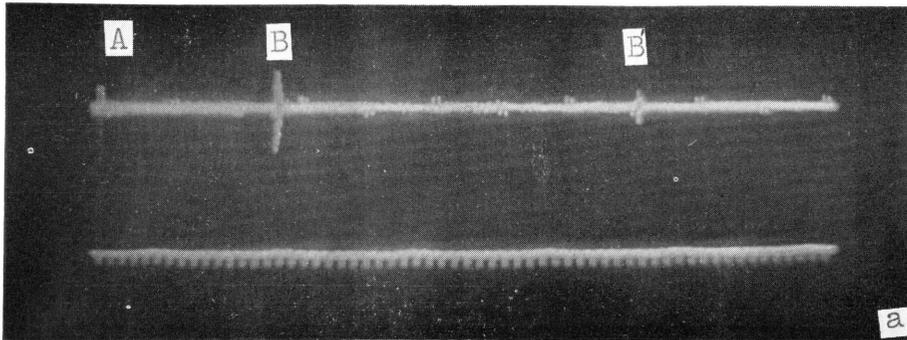


第1図 波動の速度測定装置

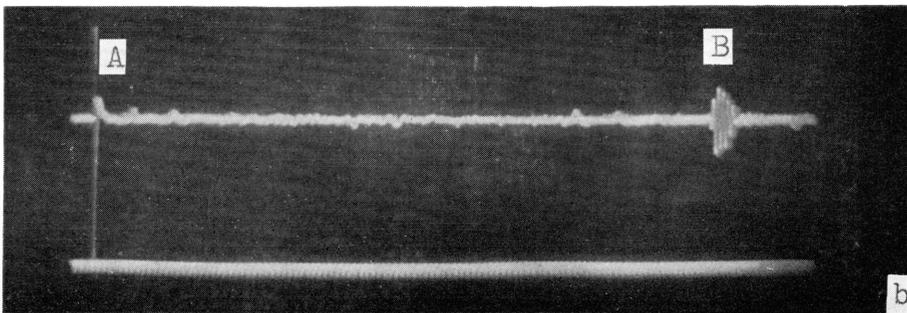


第2図 波動速度の延伸率依存性

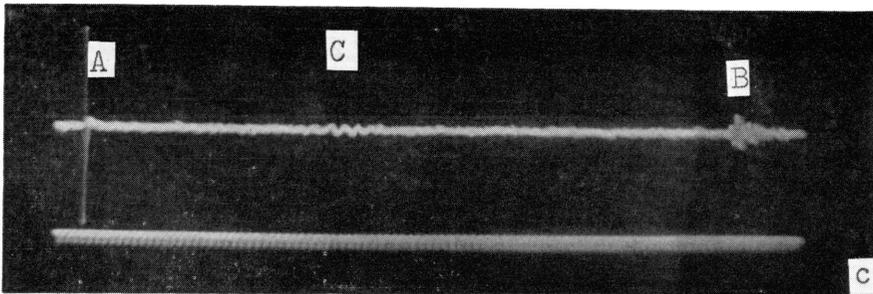
第3図 (1) ゴム糸の延伸率による伝播波動の変化



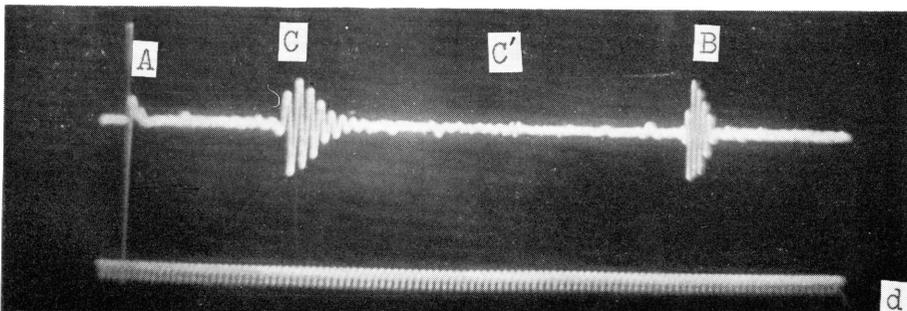
(a) 2倍延伸における波動



(b) 3倍延伸におけるパルス波

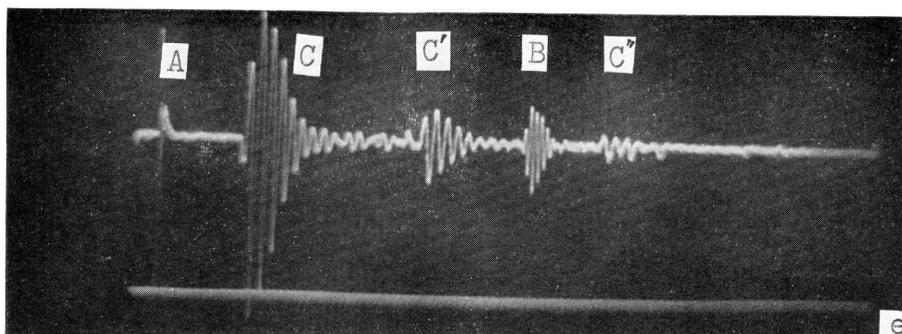


(c) 3.5倍延伸におけるパルス波

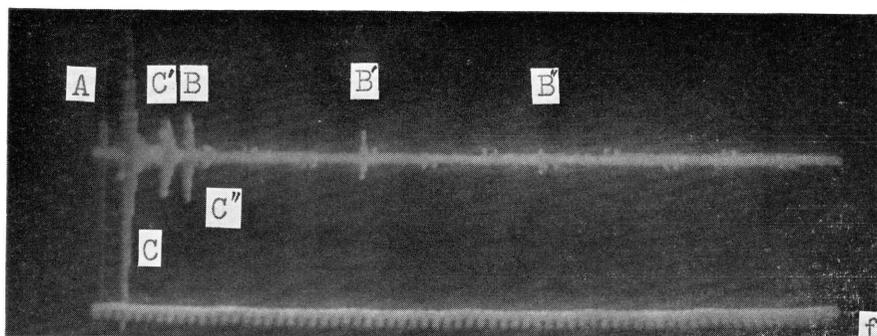


(d) 4倍延伸におけるパルス波

第3図 (2)



(e) 6倍延伸におけるパルス波の1部



(f) 6倍延伸におけるパルス波の全体

い波動だけである，オツシログラフ(c)は延伸率3.5で発振のパルス **A** と遅い波動 **B** の中間に弱い波動 **C** が現れている，オツシログラフ (d) では早い波動が強くなり遅い波動と同等の振幅となっている，オツシログラフ (e) では早い波動の振幅は遅い波動の振幅の約5倍である，オツシログラフ (f) は  $\frac{1}{10}$  sec 間の波動の全部のオツシログラフであって，早い波動が **C**, **C'**, **C''**，と2回エコーしている，また遅い波動も **B**, **B'**, **B''**，と2回エコーしているのがはかる。ここで (b) (c) (d) (e) の時間目盛は  $\frac{1}{5000}$  sec であり，(a) (f) の目盛は  $\frac{1}{750}$  sec である。

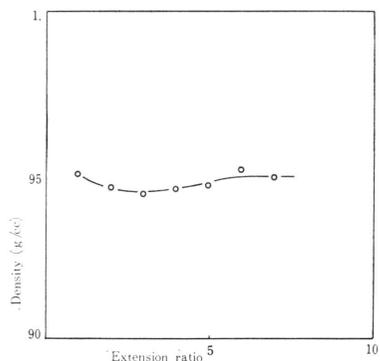
#### 延伸率による比重の変化

天然ゴム糸の延伸による比重の変化は第4図に示す。第4図より明なように未延伸では  $0.950 \text{ g/cm}^3$  の比重から3倍伸で  $0.944 \text{ g/cm}^3$  まで小さくなり，延伸倍率が3以上になると  $0.951 \text{ g/cm}^3$  まで増加し，延伸倍率7で  $0.951 \text{ g/cm}^3$  となりほとんど未延伸の場合に等しくなる。

ゴム弾性論では一般に延伸においては密度が変化しないものとして取扱はれる<sup>3) 4)</sup>が，実際には僅かに変化することを示している。

#### X線回折像

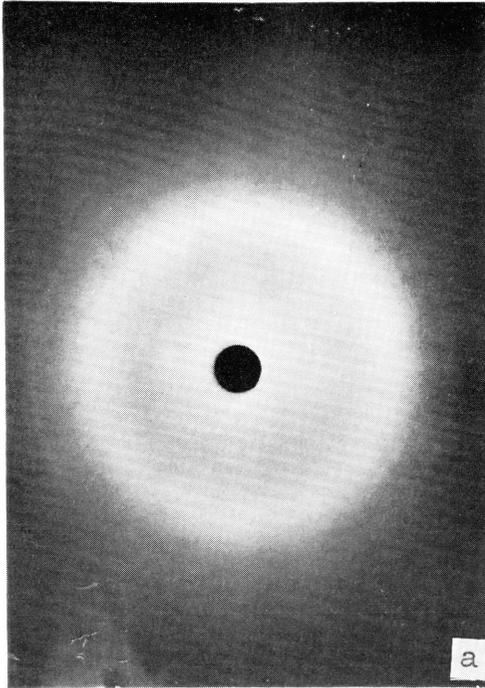
天然ゴム糸の X線回折像の写真は第5図となる。未延



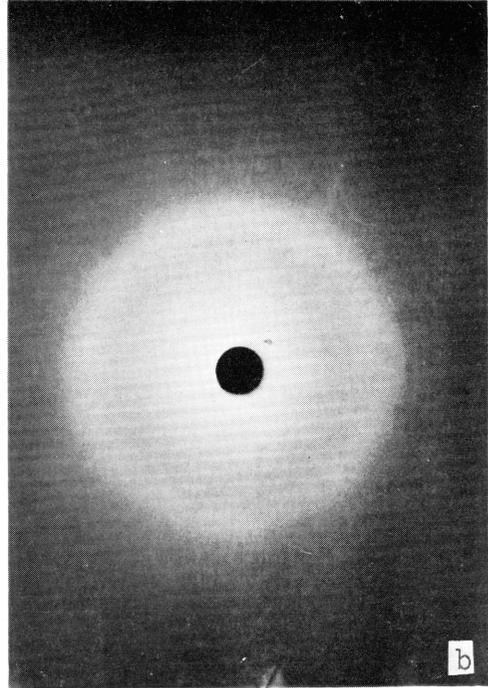
第4図 密度の延伸率依存性 (20°C)

第5図 (1)

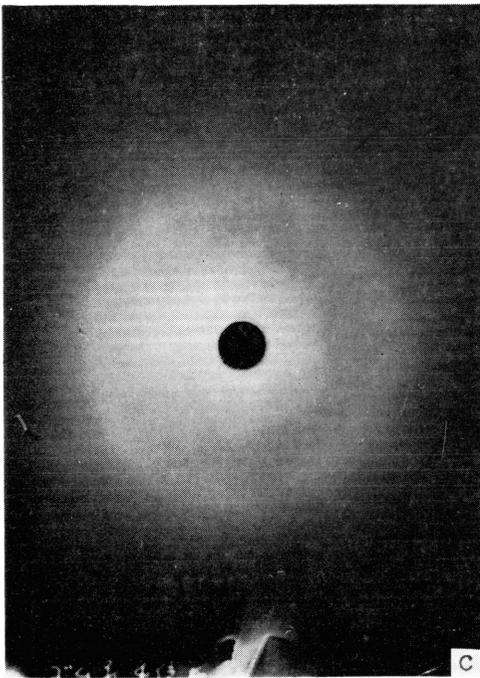
ゴム系の延伸率によるX線回折写真



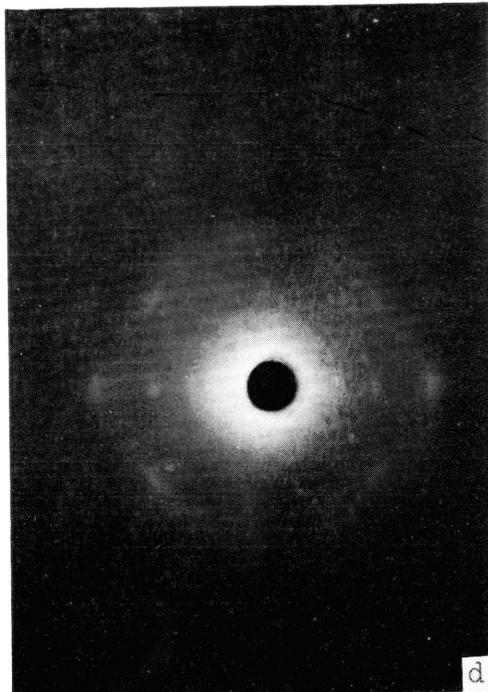
(a) 未 延 伸



(b) 3 倍 延 伸

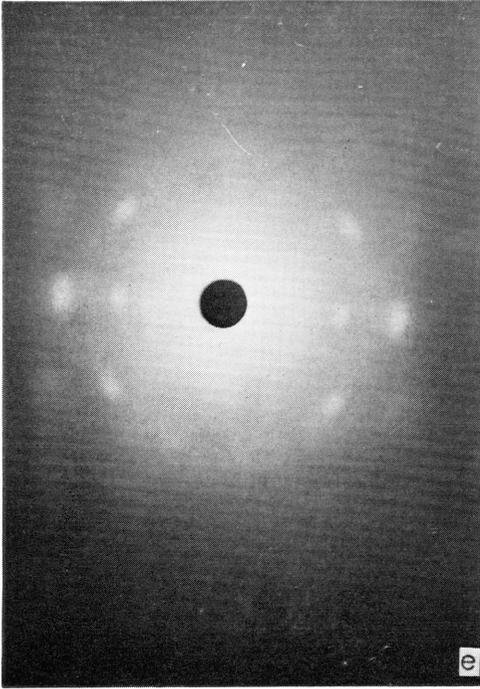


(c) 4 倍 延 伸

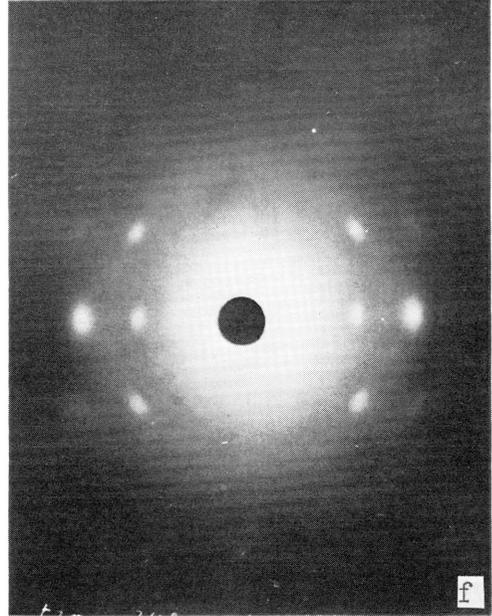


(d) 5 倍 延 伸

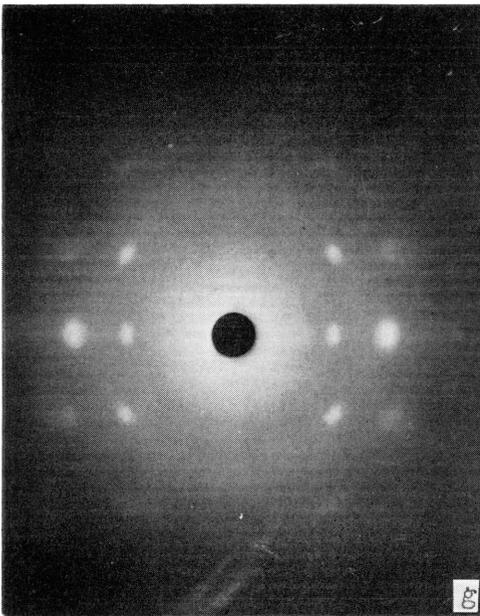
第5図 (2)



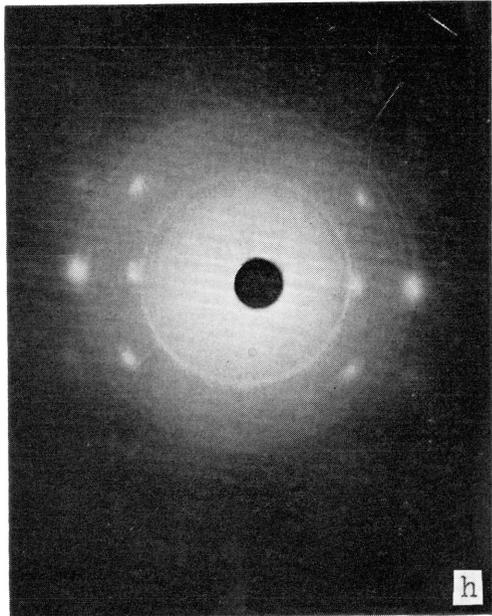
(e) 6 倍 延 伸



(f) 7 倍 延 伸



(g) 8 倍 延 伸



(h) 9 倍 延 伸

伸系の  $X$  線回折像は (a) である, (a) から解るように未延伸系は非晶質の  $X$  線回折像である。(b) は3倍伸における  $X$  線回折像である, 3倍伸ではまだ非晶質であることを示す。(c) は4倍伸の  $X$  線回折像であって, デバイ環に僅かな濃淡が現はれているがまだ非晶質であると考えられる。(d) は5倍伸の  $X$  線回折像であるがデバイ環は分割されて結晶のハローが明かにあらわれている。(e) (f) (g) (h) はそれぞれ6, 7, 8, 9倍伸における  $X$  線回折像であるが, 延伸するにしたがって結晶のハローが明確になり, 次第に結晶化度が大きくなることを示していると考えられる。

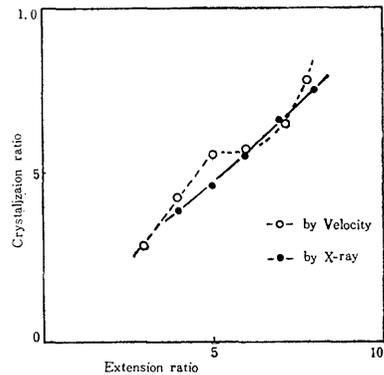
考 察

天然ゴムは  $(-C_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2 -)_n$  の巨大高分子であって, この巨大高分子が網状組織に集まったものである。天然ゴムが結晶化した場合は Natta<sup>1)</sup> によって1.4シスポリイソブレンが  $C$  軸方向に並んだ結晶構造をしていることが明にされたから結晶した天然ゴムの1つの高分子鎖は  $(-C_{10}H_{16}-)_n$  であると考へられるだろう。このように考へると  $(-C_{10}H_{16}-)$  が1重結合によって直線状に結合した高子鎖で近似出来るだろう。天然ゴムにおける炭素の1重結合のバネ常数は Stavey<sup>2)</sup> の赤外線吸収スペクトルのピクが  $9 \mu$  であるから, これを用ひて結晶状天然ゴムの縦波の伝播速度  $V$  を求めると  $V = 2.7 \times 10^5 \text{ cm/sec}$  となる。天然ゴムの非晶部における縦パルス波の伝播速度は遅い速度の実験値で近似出来るだろう。このような結晶部と非晶部の速度によりゴム系の結晶化率を求めると第6図の—○—の曲線となる。延伸倍率が大きくなると大きな結晶化率となる。

また結晶部と非晶部における伝播速度の大きな差により, 延伸倍率が小さい場合は伝播速度が1つであるが, 3.5倍伸程度から早い波動と遅い波動が分かれることは, 3.5倍伸程度から結晶部分が相当に大きくなることを現はしていると思へることが出来るだろう。

これは  $X$  線回折法においては結晶部分が3倍伸まではほとんど見られないが, 4倍伸あたりからデバイ環に結晶のハローが微かに見られ, 5倍伸では明に結晶のハローが見られることと良い対応を示す。

$X$  線回折像により天然ゴム系の延伸による結晶化率を求めると第6図の—●—曲線となる。この曲線は先きに求めた, 速度法による結晶化率の曲線—○—と良い一致を示している。



第6図 結晶化率の延伸率依存性

このことから天然ゴム系における縦パルス波の波動が, 延伸倍率3.5あたりから2つに分かれることは延伸によって部分的に結晶化することによると考へることが出来るだろう。

天然ゴム系の弾性率を求めると第7図となる。20°C の恒温室において定速度引張試験機によって弾性率を求めると,  $E_{is}$  の曲線を得る, これは3 cm/sec の引張速度で引張試験をしたので近似的に等温弾性率  $E_{is}$  と見なすことが出来る。

縦波の速度から  $V^2 = \frac{E^{ad}}{\rho}$  によって求めた弾性率は断熱的弾性率  $E^{ad}$  である<sup>5)</sup> ここで  $V$  は波動の伝播速度,  $\rho$  は密度である。この関係から求めた  $E^{ad}$  は第7図の  $E^{ad}$  曲線である。波動の速度は延伸倍率が4より大きな場合には2つに分かれるから  $E^{ad}$  も2つ求まる。 $E_1^{ad}$  は遅い速度による断熱的弾性率であり,  $E_2^{ab}$  は早い波動による断熱的弾性率である。

これから解るように  $E_1^{ad}$  と  $E_2^{ab}$  の差は非常に大きい値である。大体  $E_2^{ab}$  は  $E_{is}$  の約100倍

である。これは天然ゴム糸が極めて特異な物質であることを示しているものと考へられる。普通の金属においては  $E^{ad}$  は  $E_{is}$  より数バセント大きいことが知られている<sup>6)</sup>。

### 結 論

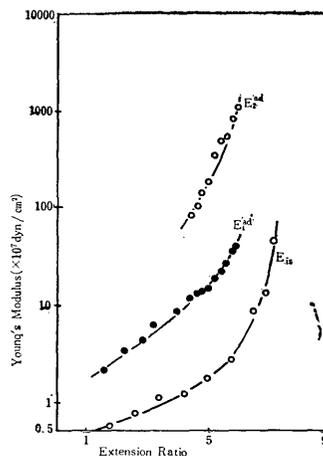
以上のことから天然ゴム糸においては次のようなことがわかった。

未延伸のゴム糸における縦パルス波の速度は極めて小さく  $40m/sec$  程であるが、ゴム糸を延伸すれば次第に縦パルス波の伝播速度は大きくなる、8倍延伸において  $400m/sec$  程まで増加するが、5倍延伸においては  $150m/sec$  程度である、延伸倍率による速度の増加はほぼ逆ランジュバン関数である。

特に延伸倍率3.5あたりで縦パルス波は2つの波動に分かれる、早やい波動の伝播速度は延伸倍率3.5で  $350m/sec$  であるが延伸倍率8で  $2000m/sec$  程度まで増大する。波動の分離は普通には現はれない現象である。

X線回折像によれば延伸倍率4あたりから微かに結晶のハローが見られるが、倍率5では明に結晶のハローが現はれる。

波動が2つに分かれるのはゴム糸が延伸によって結晶化することによって現れると考へられるようである。



第7図 弾性率の延伸率依存性

### 参 考 文 献

- 1) G. Natta, P. Corradini ; *Angew. Chem.*, **68**, 615 (1956)
- 2) F. W. Stavely et al., *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 778 (1956)
- 3) F. Bueche; *Physical Properties of Polymers*. p. 42 John Wiley & Sons, N. Y., (1962).
- 4) 繊維学会編 ; 繊維物理 p. 364 丸善 (1962).
- 5) G. Leibfried and W. Lodwig : *Theory of Anharmonic Effects Crystals*. p. 431 *Solid State Physics Vol.12* (Editor F. Seitz and D. Tuvnbull) Academic Press. N.Y., (1961).
- 6) G. Leibfried : *Handbuch clen Physik*, **VII.1**, p. 237, Julius. Springer (1955)