

ニトリルゴムの圧縮歪 (第2報)

浅田 幸作* 水野 謙治* 竹内 篤郎**

Elastic Deformation of Rubber by Compression (II)

Kousaku ASADA, Kenzi MIZUNO, Atsuo TAKEUCHI

In the previous report (I), we have calculated instant-rigidity G_0 , late-rigidity G_1 , late shear viscosity η_1 , and permanent shear viscosity η_2 which changed along to amount of sulfur, carbon, filler, etc, to that of rubber.

As the result of calculation, we could reserch about the combination of rubber and other submaterials whose instant deformation was large and creep deformation was small. It was most desired condition that zinc oxide, carbon, stearic acid, sulfur were about 5, 40, 1.5, 3 Parts respectively to 100 parts of rubber.

In this report, we have investigated that the amounts of accelerators of vulcanization and sulfur have influenced to compressed deformation, and late-deformation, and calculated G_0 , G_1 , η_2 , respectively.

1. 緒 言

完全弾性体の物質を液体, またはガス体の流出口の材料に使用し, その圧縮力の増減によって流出口の大きさを変化させ, 流出量を加減することを目的とした。

第1報ではゴム量に対する炭素, 硫黄, 充填剤等の配合量を変化させ, 瞬間剛性率 (G_0), 遅れ剛性率 (G_1), 粘性率 (η_1), および永久粘性率 (η_2) 等を計算し, その結果, 遅れ変形が少なくて完全弾性体に近い変形をする組成を見出す事が出来た, それは (ゴム量 100 に対して) 亜鉛華 5.0g, 炭素 40g, ステアリン酸 1.5g, 硫黄 3.0g の附近が最も望ましい事が判った。

本報ではゴム量に対する加硫促進剤の量, また硫黄の量と加硫促進剤の量とが圧縮歪におよぼす影響について前報と同様に瞬間変形とともに遅れの変形を測定し考察をした。

なを, ゴム材としては砥物系のガスおよび液体に浸されないニトリルゴム (NBR) を使用し, 加硫はゴムに必要な 155°C , 30分の一条件で行なった。

2. 実験方法

2-1 使用材料

- (1) ニトリルゴム (NBR) — 日本ゼオン製ハイカー 1004 (ニトリル量 18~24%)
- (2) 炭素 (C) — 旭カーボン製 #35

- (3) 硫黄 (S) — 鶴見化学製微粉硫黄 200メッシュ (純度 99.9%)

- (4) 亜鉛華 (ZnO) — 堺化学製 1 号品

- (5) ステアリン酸 (St. acid) — 花王化学製

- (6) 加硫促進剤 — ジベンゾチアゾールサルファイド (DM), テトラメチルチウムモノサルファイド (TS) — 大内新興化学製

2-2 素練りと混練り

径 7.5cm, 長さ 19cm の二本ロール (15r·p·m) を用い, 表面温度を $50\sim 60^\circ\text{C}$ に予熱した所へ NBR を投入, 巻き付け, 素練り. 混練りを (表 1) のように行い, ZnO, S, St. acid, C, DM, TS を順次添加し, 最後に薄通しを行って終了した。

表 1. 素練りおよび混練りの操作時間

材 料	練り時間(分)	切り返し回数
NBR	20	5
ZnO	15	10
S	15	10
St.acid	20	20
C	40	50
DM	20	10
TS	20	10
合 計	2 時 30 分	薄通し 6

2-3 加硫と成型

素練りと混練りをした混和物 2g を切り取り, 感熱体

*愛知工業大学工学部応用化学教室

**株式会社武一商店

シリンダー（高化式流れ試験機附属）中に入れ、温度155°C、圧力20kg/cm²、30分の条件で加硫とともに成型し、径10mm×長さ15mmのテストピースを3本作り、圧縮試験機にかけてグラフを取りその平均値を求める。

2-4 圧縮試験

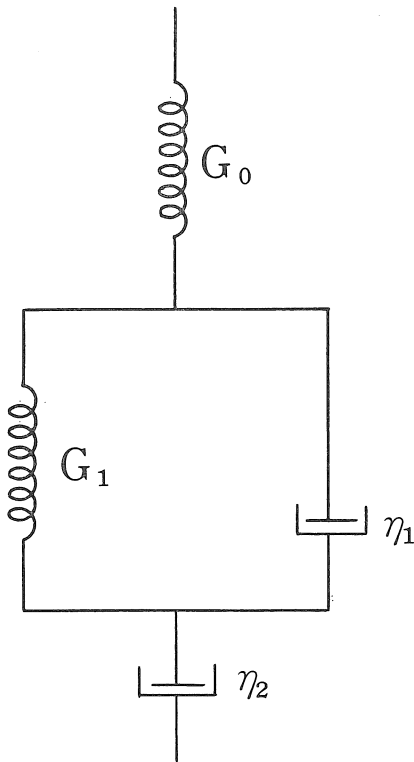
高化式流れ試験機（第1報、図1）を使用した。最初に支点を除いて5分間圧縮し、変形曲線を描かせ、その後、荷重を除いて収縮回復曲線を描かせる。

2-5 瞬間剛性率 (G₀)、遅れ剛性率 (G₁)、遅れ粘性率 (η₁) の計算法

高分子弾性体の圧縮による変形については（図1）に示したような、一般に用いられている Voigt model と Maxwell, model を組み合わせた4要素に従って計算した。

この要素において一定応力 (S₀) を加えた場合の変形 (r(t)) は次の式で示され、右辺の第一項は瞬間弾性変形、第2項は遅れ変形、

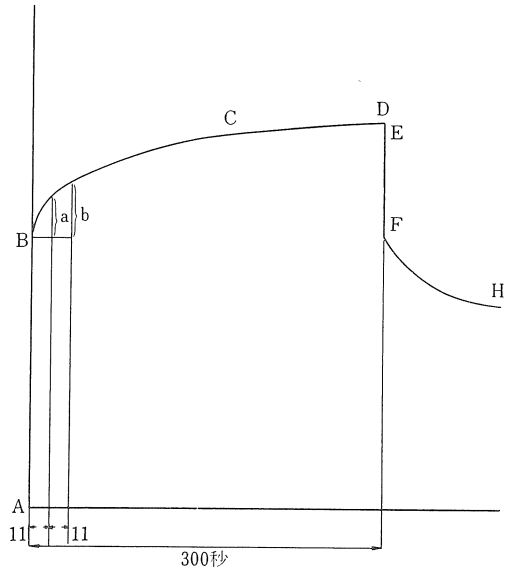
$$r(t) = \frac{S_0}{G_0} + \frac{S_0}{G_1}(1 - e^{-t/\tau_1}) + \frac{t}{\eta} S_0 \quad (1)$$



G₀: 瞬間剛性率
G₁: 遅れ剛性率
η₁: 遅れの粘性率
η₂: 永久粘性率

図 1

第3項は永久粘性変形を表す、ここで t は時間(秒)、



AB 瞬間収縮変形
BCD 遅れ変形
DH 瞬間回復
FH 遅れ回復
a 11秒後の遅れ変形
b 22秒後の遅れ変形

図 2 収縮変形のグラフ（実長の n 倍）の説明図

τ₁ = η₁ / G₁ である。

（図2）に一定加重 S₀ を加えた時の試験機の収縮変形をグラフに示した。但し l は試片の長さ (cm)

$$\text{瞬間収縮率} = AB \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{l} = \frac{S_0}{G_1} \quad (2)$$

曲線 BCD 上の t_a 秒後の実変形 r_a は、

$$r_a = a \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{l} = \frac{S_0}{G_1} (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (3)$$

$$r_b = b \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{l} = \frac{S_0}{G_1} (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (4)$$

(2) 式から

$$G_0 = \frac{S_0}{AB \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{l}}$$

ここで S₀ = 20kg/cm² で一定とした。

なお、瞬間回復率とは荷重を除いた瞬間に収縮の回復する率を指し、図2において、DF/l × 100 である。変形回復率は瞬間回復率を瞬間変形 AB/l × 100 で除したものを % で表わしたもので DF/AB × 100 となる。

3. 実験結果、および検討

3-1 加硫促進剤(DM, TS) と G₀, G₁, η₁ との関係。

3-1-1 ゴム量100g に対して S を 1g として NBR と各添加剤との配合割合を（表2）に示した。AB, a (

表 2 配合割合 (g r)

試料番号	N. B. R	ZnO	S	st. acid	C	DM	TS
1	100	5.0	1.0	1.5	40	1.5	0.4
2	100	5.0	1.0	1.5	40	1.9	0.5
3	100	5.0	1.0	1.5	40	3.0	0.8
4	100	5.0	1.0	1.5	40	5.6	1.5
5	100	5.0	1.0	1.5	40	7.6	2.0
6	100	5.0	1.0	1.5	40	9.4	2.5

表 3 G_0, η_1, G_1 の値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	r_a	r_b	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kgsec/cm ²	DF	DF
										$\times 100$	$\times 100$
										%	%
1	1,750	102.80	9.20	12.10	0.0350	0.0461	51.07	390.2	3734	39.16	90.95
2	1,750	105.30	7.65	9.80	0.0291	0.0373	49.86	493.6	4284	40.11	93.45
3	1,750	100.00	8.30	10.05	0.0313	0.0379	57.50	504.2	3564	37.66	94.35
4	1,740	96.50	7.95	9.35	0.0305	0.0358	54.09	541.8	3402	36.97	95.49
5	1,740	96.25	7.60	8.90	0.0291	0.0341	54.23	569.2	3551	36.88	94.29
6	1,735	95.25	6.95	8.20	0.0267	0.0315	54.65	615.5	3932	36.60	94.23

11秒), b (22秒) から G_0, G_1, η_1 を計算し (表 3) に示した. この結果を横軸に DM 量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛って (図 3) に示した.

DM 量と η_1 との間には定まった傾向を示さない. DM 量と G_1 との間には割合に規則的な変化があるようで, DM 量の増加とともに G_1 は増加する傾向を示している, G_0 は DM 量が増加してもあまり変化しない. このことは比較的 S 量の少ない ($S=1\sim 1.5g$ 程度) 範囲で言えることである. これは S 量が少ないため不足加硫になり, 加硫促進剤が増すにしたがい加硫が進み最適加硫に近づくと思われる.

3-1-2 ゴム量 100g に対して S 量を 3g として各添加剤との配合割合を (表 4) に示した. 前と同様測定値, および計算値を (表 5) に示した. この結果を横軸に DM 量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛って (図 4) に示した.

G_0 の値はあまり変化しないが, 強いて言えば DM 量の増加とともに G_0 は増す. DM 量と G_1, η_1 との間には DM 量が増すにしたがい G_1 は徐々に減少し η_1 は著しく減少する.

DM 量が 1.9g のところで η_1, G_1 は極大値を示す様であるがこのことは DM がこの値で最適加硫がおこなわれ更に DM 量が増すにしたがい過加硫となり G_1, η_1 の

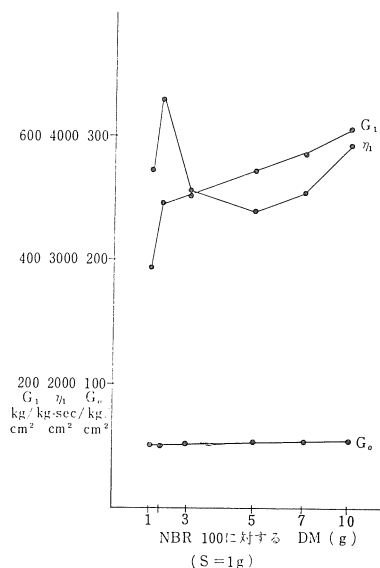


図 3 DM と G_0, G_1, η_1 の関係

表 4 配合割合 (gr)

試料番号	N. B. R	ZnO	S	st. acid	C	DM	TS
7	100	5.0	3.0	1.5	40	1.5	0.4
8	100	5.0	3.0	1.5	40	1.9	0.5
9	100	5.0	3.0	1.5	40	3.0	0.8
10	100	5.0	3.3	1.5	40	5.6	1.5
11	100	5.0	3.0	1.5	40	7.6	2.0
12	100	5.0	3.0	1.5	40	9.4	2.5

表 5 G_0, G_1, η_1 の値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	r_a	r_b	G^0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kgsec/cm ²	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
7	1,740	78.20	6.05	7.10	0.0232	0.0272	66.75	713.4	4466	29.96	93.67
8	1,740	76.30	5.70	6.70	0.0213	0.0257	68.41	753.3	4813	29.23	92.01
9	1,770	79.55	6.15	7.00	0.0232	0.0264	66.75	734.2	4124	29.96	92.08
10	1,755	71.45	5.75	6.80	0.0218	0.0258	73.69	749.1	3941	27.14	03.42
11	1,730	63.45	6.30	7.05	0.0243	0.0272	81.80	724.8	3747	24.45	95.67
12	1,720	63.25	6.50	7.20	0.0252	0.0279	81.58	704.6	3486	24.52	94.78

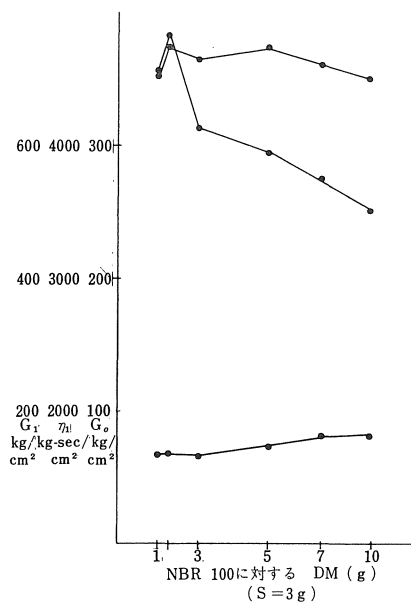


図 4 DM と G_0, G_1, η_1 の関係

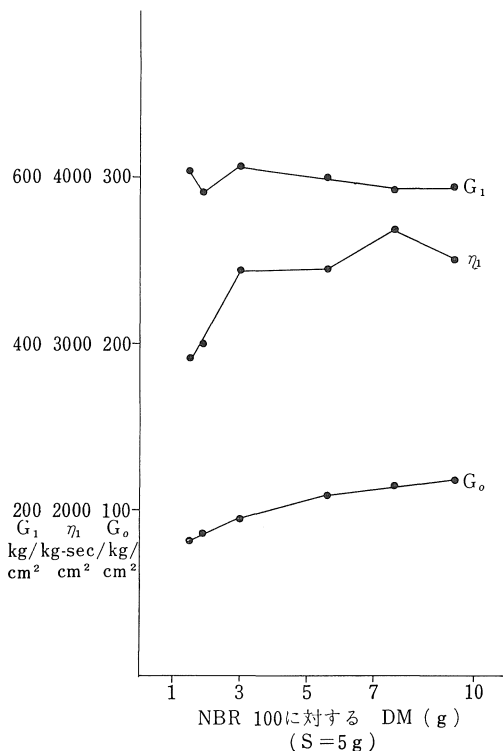


図 5 DM と G_0, G_1, η_1 の関係

表 6 配合割合 (g%)

試料番号	N. B. R	ZnO	S	st. acid	C	DM	TS
13	100	5.0	5.0	1.5	40	1.5	0.4
14	100	5.0	5.0	1.5	40	1.9	0.5
15	100	5.0	5.0	1.5	40	3.0	0.8
16	100	5.0	5.0	1.5	40	5.6	1.5
17	100	5.0	5.0	1.5	40	7.6	2.0
18	100	5.0	5.0	1.5	40	9.4	2.5

表 7 G_0, G_1, η_1 の値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	r_a	r_b	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kgsec/cm ²	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
13	1,722	62.62	7.65	8.42	0.0296	0.0326	82.57	608.0	2908	24.16	91.14
14	1,722	58.65	7.83	8.75	0.0303	0.0332	86.18	582.0	2995	22.76	95.14
15	1,720	54.12	7.20	8.22	0.0280	0.0318	95.60	615.3	3449	20.41	92.41
16	1,718	47.87	7.32	8.40	0.0284	0.0326	108.37	599.9	3448	17.46	91.90
17	1,713	44.95	7.25	8.53	0.0282	0.0332	114.81	584.0	3690	16.89	92.37
18	1,715	44.08	7.35	8.50	0.0286	0.0331	117.31	589.5	3502	16.16	91.24

表 8 配合割合 (g%)

試料番号	N. B. R	ZnO	S	st. acid	C	DM	TS
19	100	5.0	6.0	1.5	40	1.5	0.4
20	100	5.0	6.0	1.5	40	1.9	0.5
21	100	5.0	6.0	1.5	40	3.0	0.8
22	100	5.0	6.0	1.5	40	5.6	1.5
23	100	5.0	6.0	1.5	40	7.6	2.0
24	100	5.0	6.0	1.5	40	9.4	2.5

表 9 G_0, G_1, η_1 の値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	r_a	r_b	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kgsec/cm ²	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
19	1,723	62.25	7.65	8.40	0.0296	0.0325	97.73	548.8	3055	24.10	90.12
20	1,723	58.65	7.95	8.83	0.0308	0.0342	106.89	453.1	3047	22.89	94.76
21	1,720	52.30	6.98	8.15	0.0272	0.0315	124.42	440.0	3290	20.68	92.91
22	1,715	45.05	7.28	8.45	0.0283	0.0329	199.97	339.8	2801	17.36	90.71
23	1,713	43.00	7.13	8.53	0.0278	0.0332	258.59	306.5	3043	17.18	89.51
24	1,713	41.60	7.28	8.55	0.0284	0.0331	265.55	306.0	2853	16.06	89.65

値は共に減少すると考えられる。

3-1-3 ゴム量100gに対してS量を5gとしてNBRと各添加剤との配合割合を(表6)に示した。前と同様に測定値, および計算値を(表7)に示した。この結果を横軸にDM量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛って(図5)に示した。

DM量と G_0, G_1 との間の関係はあまり変化しないが, G_0 はDM量が増すにしたがい幾分増す。

著者らが希望する完全弾性体に近いものであるためには, G_0 が小さく G_1, η_1 が大きいために5gのときの G_1, η_1 の極大値より3gのときの極大値の方が大きいために5gでは著者らが望む組成は見出せなかった。

3-1-4 ゴム量100gに対してS量を6gとして各添加

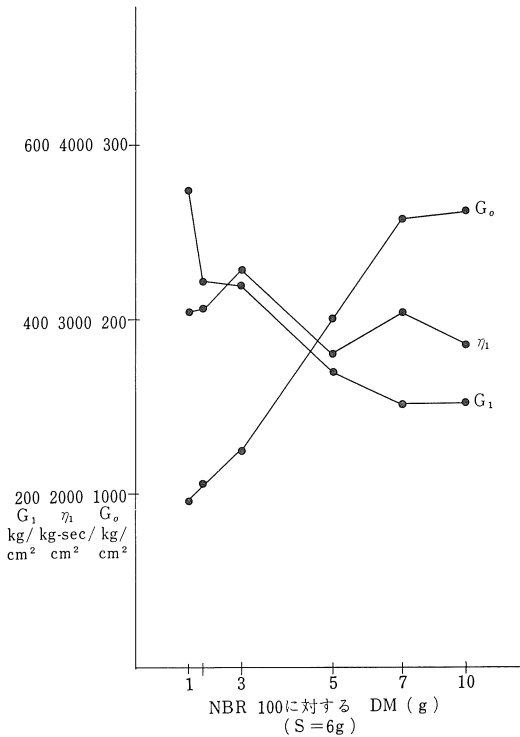


図6 DMと G_0, G_1, η_1 の関係

剤との配合割合を(表8)に示した。前と同様に測定値, および計算値を(表9)に示した。この結果を横軸にDM量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛って(図6)に示した。

DM量と G_0, G_1, η_1 の関係は, DM量が増すにしたがい G_1, η_1 が減少し, G_0 は急激に増してくる。このことは粘性率, 遅れの剛性率が低下し, ゴム弾性がなくなり塑性体の方へ移行する傾向を示し著者らが望む組成を

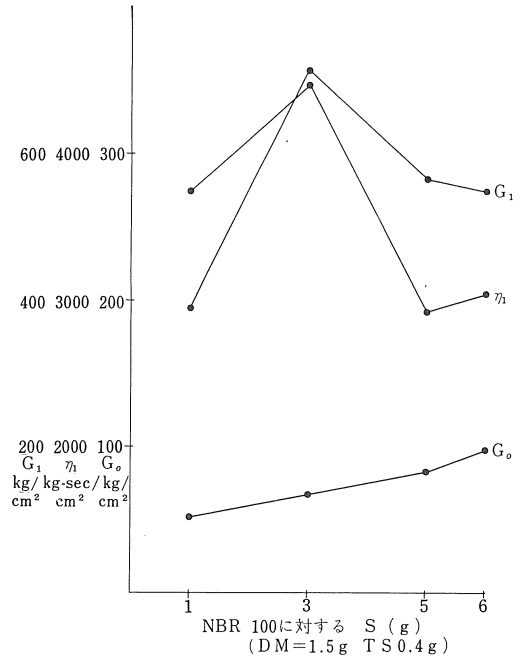


図7 Sと G_0, G_1, η_1 の関係

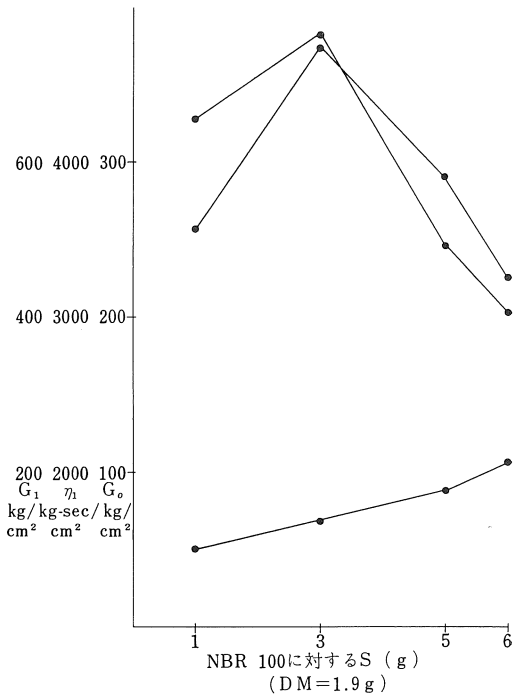


図8 Sと G_0, G_1, η_1 の関係

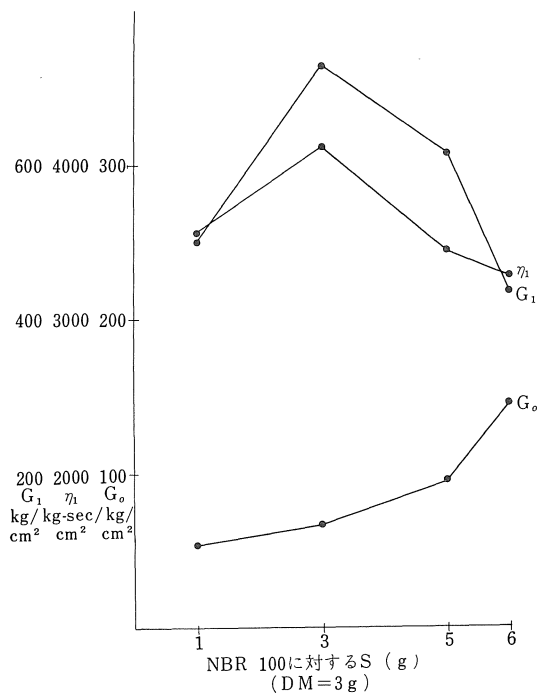


図 9 S と G₀, G₁, η₁ の関係

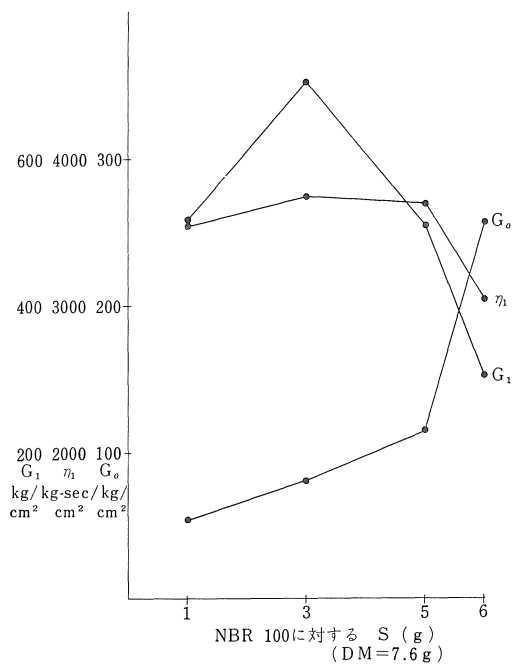


図 11 S と G₀, G₁, η₁ のグラフ

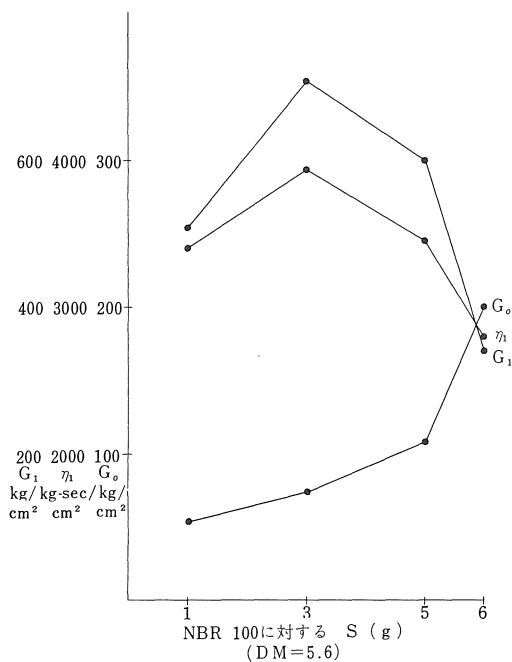


図 10 S と G₀, G₁, η₁

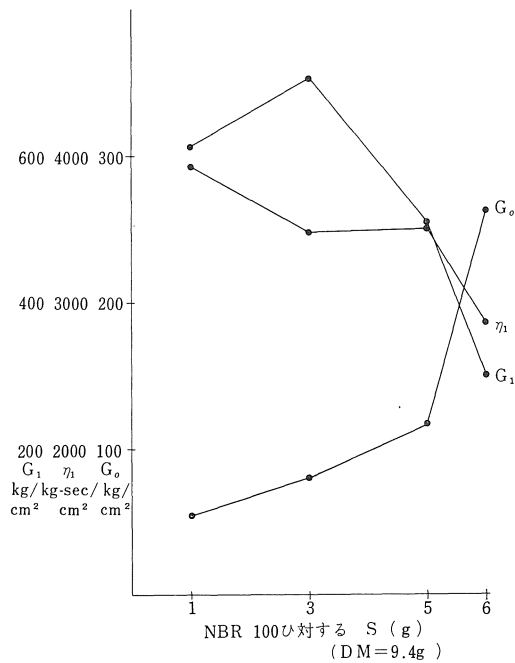


図 12 S と G₀, G₁, η₁ の関係

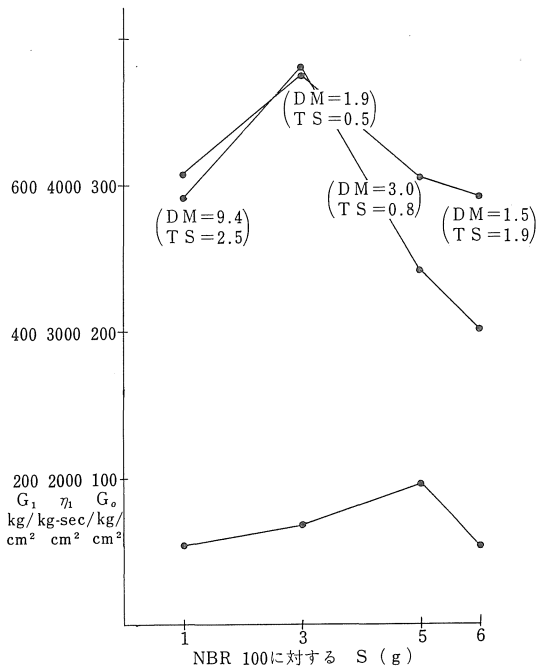


図13 G_0, G_1, η_1 の最高値

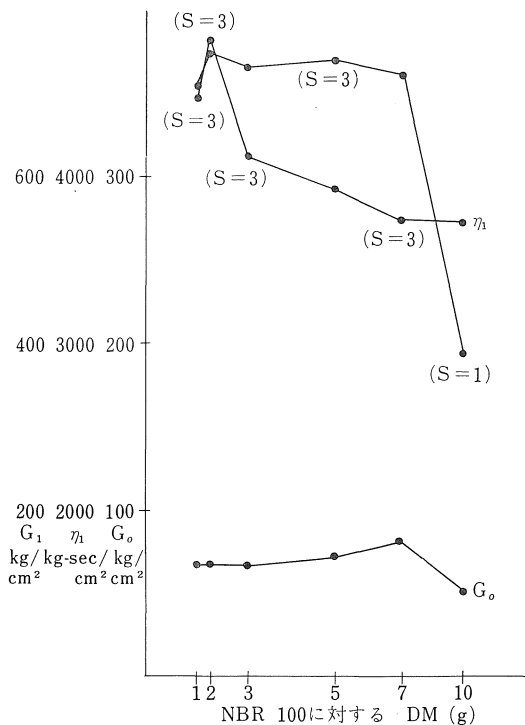


図14 G_0, G_1, η_1 の最高値

見出すことはできなかった。

3-2 硫黄(S)と G_0, G_1, η_1 との関係に就いて考察。

3-2-1 前実験結果からDM量を(1.5), (1.9), (3.0), (5.6), (7.6), (9.4g)に就いて横軸にS量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛り(図7)~(図12)を示した。この図から判ることはDM量が1.5~7.6gの範囲ではS量が3g(ゴム100gに対し)の所で何れも G_1, η_1 が最も大きく G_0 の比較的小さい値がえられた。但しDM量が9.4gの所ではS量が1gの所で比較的希望ましい値に

3-3 硫黄(S), 加硫促進剤(DM), (TS)と G_1, η_1 の最高値との関係に就いての考察。

3-3-1 前実験結果から横軸にS量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛り各々のDM量で G_1, η_1 の最高値を(図13)に示した。つぎに横軸にDM量を, 縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛り各々のS量で G_1, η_1 の最高値を(図14)に示した。

(図13), (図14)からS=3g, DM=1.9gで最高値が見られた。

4. 結論

DM, TS量と G_0, G_1, η_1 の間には, 割合に規則的な変化があるようで, S量の比較的小さい1~3gの間ではDM, TS量の増加とともに G_1, η_1 はともに増加する傾向を示している。

S量が5~6gの間ではDM, TS量の増加とともに減少し, G_0 は増加する傾向を示している, しかし, 著者らが希望する完全弾性体に近いものであるためには, G_0 が小さく G_1, η_1 が大きいたが必要であるので, この実験の結果からNBR(100), ZnO(5.0), S(3.0), St. acid(1.5), C(40), DM(1.9), TS(0.4g)の附近が最も著者らの希望する組成であると考え, なお耐老化性, 耐薬品性については, 現在検討中である。

文献

- 1) 浅田, 稻垣, 中神, 渋谷, 水野, 竹内: 愛知工業大学研究報告 第1巻33. (1965)
- 2) 荒井, 鈴木 高分子化学 No.17, 186号 8 (1960)
- 3) 井本, 山田 "ゴムと合成樹脂" (昭和30年)
- 4) 渡辺 ゴム協会誌 33 882 (1960)
- 5) 下田 ゴム協会誌 30 982 (1957)
- 6) 太田 "ドイツ" 有機合成技術 [1] (昭和29年)
- 7) Monsanto 持公 昭和26-4116
- 8) American Cyanamid Co., 持公 昭和26-3725
- 9) C.G. Gashion. Rubber Age 65 307 (1949)
- 10) C.E. Morrell Am. Inst Chem Eng., 42 473 (1946)