

ニトリルゴムの圧縮歪（第1報）

浅田幸作* 稲垣慎二* 中神建一** 渋谷勝治*** 水野謙治* 竹内篤郎*

Elastic Deformation of Nitrill Gum by Compression.

by Kosaku ASADA, Shinji INAGAKI, Kenichi NAKAGAMI,
Katsuji SHIBUYA, Kenji MIZUNO, Atsuo TAKEUCHI

When the ideal elastic substances are used as orifice of liquid or gas in a closed chamber, these amounts of outflow are changed regularly according to the change of cross section of the orifice due to the compression.

But when rubber (natural or synthetic) are used for it, the instant deformations due to the compression are followed the deformation by creep and the amounts of outflow changes with time.

Hence the combinations of rubbers and other sub-materials must be controlled as instant deformation to be large and as creep deformation to be small.

We researched about the combinations of synthetic rubber (Nitrill gum) and other sub-materials adapt to this object.

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として使用し、その圧縮力の増減によって流出口の大きさを変化させ、流出量を加減しようとする場合には、極めて合理的に、かつ簡単に圧縮度（応力）と変形（流出口の大きさ）とが、フックの法則に従って調節される。ところがゴムのような高分子有機体の場合には、同時に持っているクリープ性、すなわち遅れの剛性、および粘性的性質のために時間とともにその変形度が悪化し、その流出量は時間とともに変化してくる。この性質を最少限に防ごうとするには、遅れの剛性率(G_1)、粘性率(η_1)、永久粘性率(η_2)に相当する値の大きい組成体に配合することが必要である。著者らは、ゴム量に対する炭素、硫黄、加硫促進剤、充填剤等の配合量を変化させ、瞬間変形とともに遅れの変形を測定し、計算式に従って瞬間剛性率(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、遅れ変形が少なく望ましい組成を見出すことができた。なお、ゴム材としては礦物系のガスおよび液体に浸されないニトリルゴムを使用し、加硫はゴムに必要な 155°C 、30分の一定条件下で行った。

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), テトラメチルチウラムモノサルファイド (TM), 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.n.) 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。

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、感熱体シリンダー (高化式流れ試験機付属) 中に入れ、温度 155°C 、圧力 $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 、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。

* 愛知工業大学工学部応用化学教室

** 碧南工業株式会社

*** 名古屋役所

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

2.4 圧縮試験¹⁾²⁾

高化式流れ試験機（機構を図1に示す）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。描かれている曲線は実長の15倍に拡大したものである。

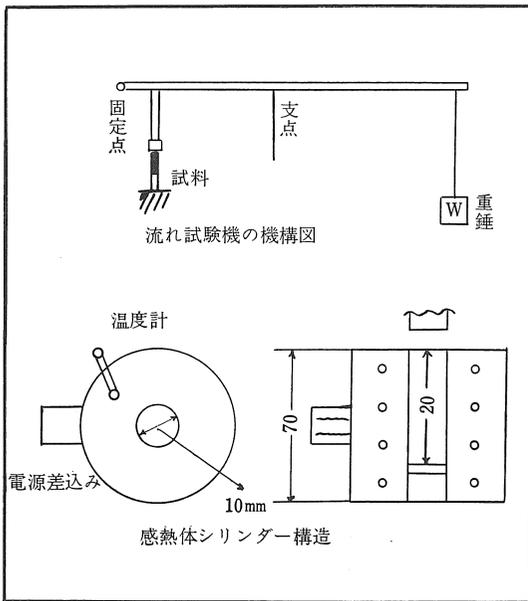


図 1

2.5 瞬間剛性率 (G_0)，遅れ剛性率 (G_1)，遅れ粘性率 (η_1) の計算法

高分子弾性体の圧縮による変形については（図2）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 (S_0) を加えた場合の変形 ($r(t)$) は次式で示され，右辺の第1項は瞬間弾性変形，第2項は遅れ変形，

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

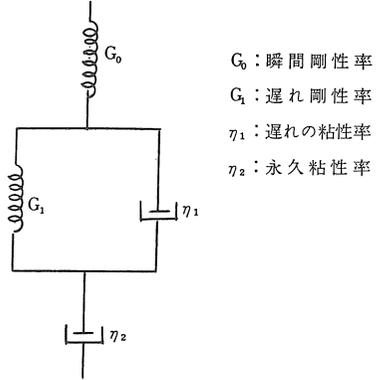


図 2

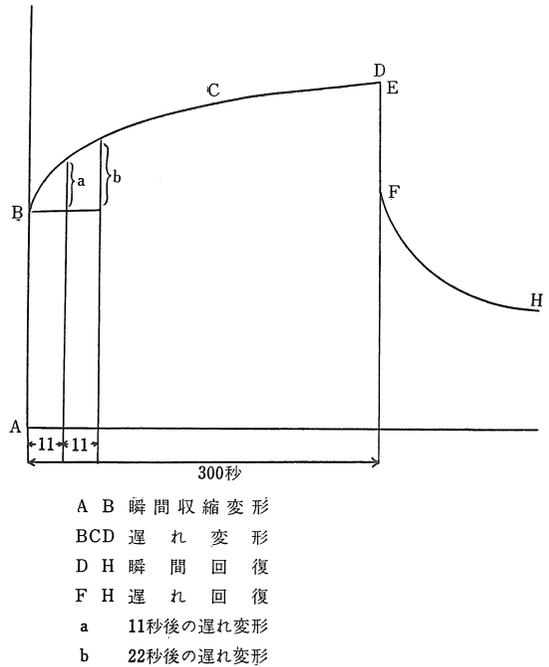


図3 収縮変形のグラフ（実長のn倍）の説明図

第3項は永久粘性変形を表す。ここで t は時間(秒)， $t_1 = \eta_1 / G_1$ である。

（図3）に一定加重 S_0 を加えた時の試料の収縮変形をグラフに示した。グラフ上の値は実変形の15倍である。ただし，永久粘性率 (η_2) を計算するための変形は長時間の試験を要するので別に行った。

$$\text{瞬間収縮率} = AB \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{l} = \frac{S_0}{G_0} \quad (2)$$

曲線 BCD 上の ta 秒後の実変形 ra は，

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

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

ここで l はテストピースの長さであり、成型加硫の条件で厳密に一定にすることはできなかったので、(表2)に示したように1.610~1.840cmの範囲内で測定した。

(2)式から

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

ここで $S_0 = 20 \text{ kg/cm}^2$ で一定とした。

(3), (4) 式から G_1 を次のように計算した。(No. 1 の計算例)

$$\begin{aligned} t_a &= 11 \text{秒}, \quad t_b = 22 \text{秒} \\ r_a &= 7.5 \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{18.4} = 0.0272 \\ r_b &= 9.5 \times \frac{1}{15} \times \frac{1}{18.4} = 0.0344 \end{aligned}$$

一般式 ; $r = \frac{S_0}{G_1} (1 - e^{-t/\tau_1})$

これを變形して

$$\begin{aligned} \frac{S_0}{G_1} e^{-t/\tau_1} &= \frac{S_0}{G_1} - r \\ e^{-t/\tau_1} &= 1 - \frac{rG_1}{S_0} \\ -t/\tau_1 &= \log e \left(1 - \frac{rG_1}{S_0} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

(5)式に $r = r_a t = 11$ $r = r_b t = 22$ を代入すれば

$$\begin{aligned} -\frac{11}{\tau_1} &= \log e \left(1 - \frac{r_a \times G_1}{S_0} \right) \\ -2 \times \frac{11}{\tau_1} &= \log e \left(1 - \frac{r_b \times G_1}{S_0} \right) \\ 2 \log e \left(1 - \frac{r_a G_1}{S_0} \right) &= \log e \left(1 - \frac{r_b G_1}{S_0} \right) \\ \left(1 - \frac{r_a G_1}{S_0} \right)^2 &= 1 - \frac{r_b G_1}{S_0} \\ -2 \frac{r_a G_1}{S_0} + \left(\frac{r_a G_1}{S_0} \right)^2 + \frac{r_b G_1}{S_0} &= 0 \\ \frac{r_a^2 G_1}{S_0} &= 2r_a - r_b \\ G_1 &= (2r_a - r_b) \times \frac{S_0}{r_a^2} \quad \text{kg/cm}^2 \end{aligned} \quad (6)$$

ここで応力 $S_0 = 20 \text{ kg/cm}^2$, $r_a = 0.0272$, $r_b = 0.0344$ を(6)式に代入して

$$G_1 = (2 \times 0.0272 - 0.0344) \times \frac{20}{(0.0272)^2} = 548.70$$

kg/cm^2

τ_1 の計算

$t = 11$ 秒の時

$$-\frac{t}{\tau_1} = \log e \left(1 - \frac{r_a \cdot G_1}{S_0} \right)$$

$$-\frac{t}{\tau_1} = \log e \left(\frac{1}{1 - \frac{r_a G_1}{S_0}} \right)$$

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{\log e \left(\frac{1}{1 - \frac{r_a G_1}{S_0}} \right)} = \frac{1}{2.303 \log e \left(\frac{1}{1 - \frac{r_a G_1}{S_0}} \right)} \\ &= \frac{11}{2.303 \log \left(\frac{1}{1 - \frac{0.0272 \times 548.70}{20}} \right)} = 8.15 \text{ (秒)} \end{aligned}$$

$t = 22$ 秒の時計算しても同様に

$$\tau_1 = 8.15 \text{ (秒)}$$

となる。

$$\begin{aligned} \eta_1 &= G_1 \times \tau_1 \\ &= 548.70 \times 8.15 = 4471.91 \quad \text{kg.sec/cm}^2 \end{aligned}$$

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3において、 $DF/l \times 100$ である。變形回復率は瞬間回復率を瞬間變形率 $AB/l \times 100$ で除したものを%で表わしたもので $DF/AB \times 100$ となる。

3. 実験結果、および検討

3.1 ZnO と G_0, G_1, η_1 との関係

NBRと各添加剤との配合割合を(表2)に示した。この結果のグラフは(図4)~(図6)のようである。図上から AB, a (11秒), b (22秒) を測定し、 G_0, G_1, η_1 を計算して(表3)に示した。

この結果を横軸に ZnO 量を、縦軸に G_0, G_1, η_1 を目盛って(図7)に示した。すなわち、 G_0, G_1, η_1 の値に対して ZnO 量は密接な関係がないようである。ただし、値に大きな変化を与える原因は S 量の変化によるものと考えられる。

表 2. 配 合 割 合 (gr)

試料番号	N.B.R	ZnO	S	st. acid	C	DM	TS
1	100	5.00	1.5	1.0	40	1.500	0.4
2	100	6.67	1.0	2.0	40	1.875	0.5
3	100	10.00	1.0	3.0	40	1.875	0.5

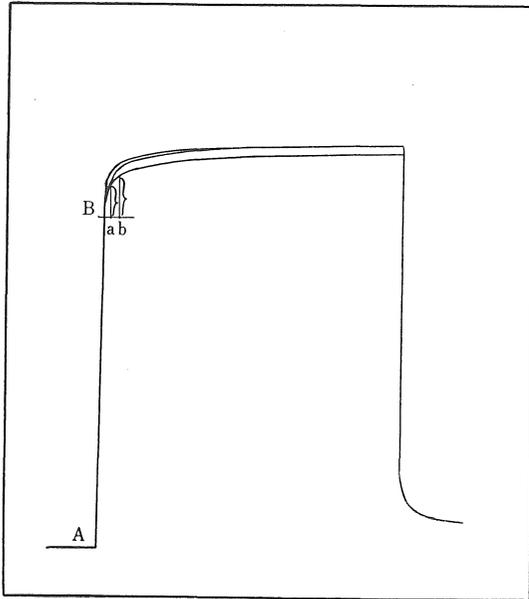


図4 試料番号1のグラフ

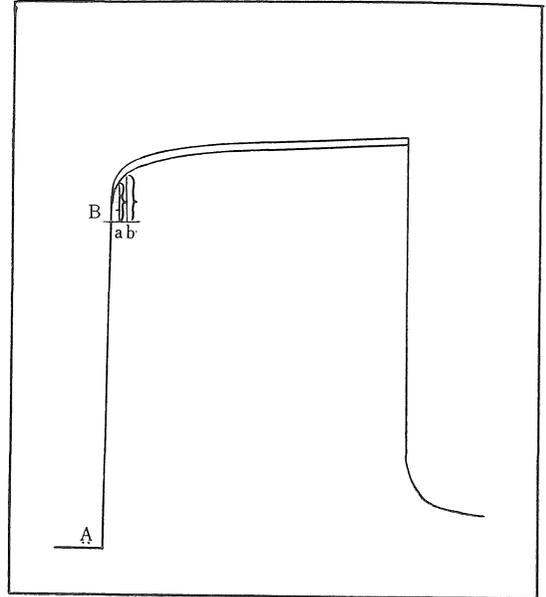


図6 試料番号3のグラフ

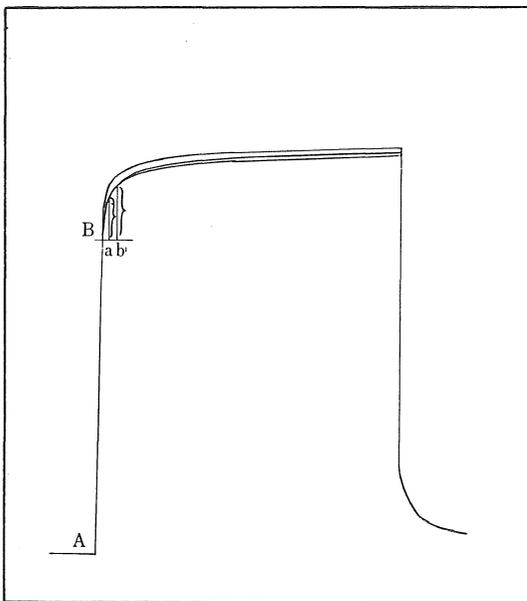


図5 試料番号2のグラフ

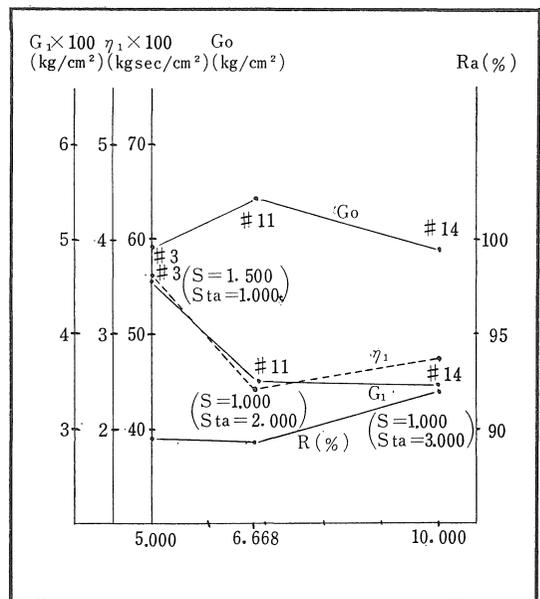


図7 ZnO と G_1 , η_1 , G_0 の関係

表 3. G_0 , η_1 の 値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	ra	rb	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kg.sec/cm ²	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
1	1.733	87.8	8.6	10.7	0.0331	0.0413	59.22	454.54	3584.05	33.773	89.56
2	1.733	83.3	11.7	14.1	0.0450	0.0542	62.39	353.58	2450.81	32.054	88.80
3	1.701	86.8	11.1	13.9	0.0436	0.0545	58.82	344.04	2730.69	34.003	92.01

3・2 st. acid と G_0 , G_1 , η_1 との関係
 NBRと添加剤との配合割合を(表4)に示した。こ

の結果のグラフは(図8)~(図11)のようである。前と同様に測定値, および計算値を(表5)に示した。

表4. 配合割合 (gr)

試料番号	NBR	ZnO	S	st.acid	C	DM	TS
4	100	5.0	1.5	1.0	40	1.500	0.4
5	100	5.0	1.0	1.5	40	1.875	0.5
6	100	6.7	1.0	2.0	40	1.875	0.5
7	100	10.0	1.0	3.0	40	1.875	0.5

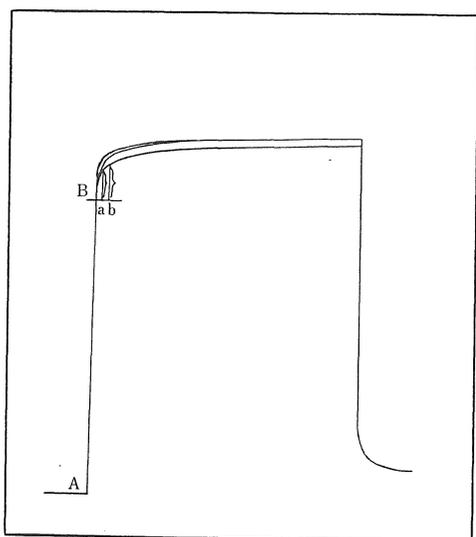


図8 試料番号4のグラフ

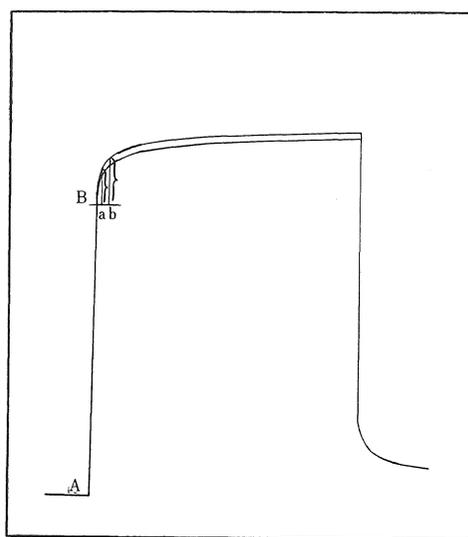


図10 試料番号6のグラフ

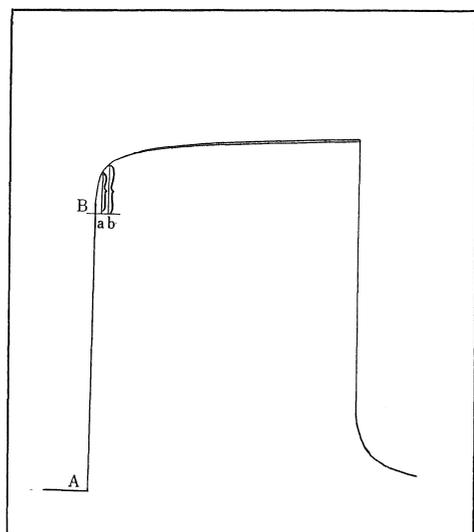


図9 試料番号5のグラフ

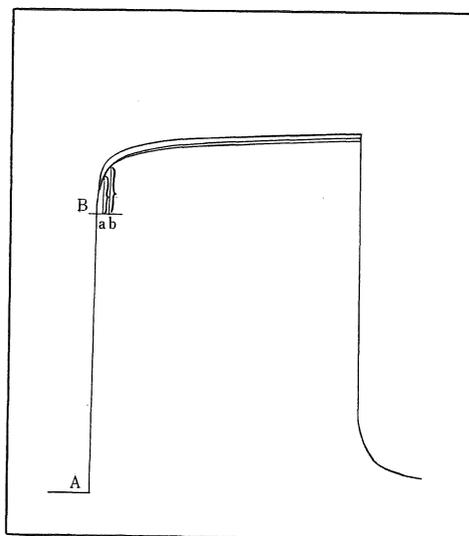


図11 試料番号7のグラフ

表 5. G_0, G_1, η_1 の 値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	ra	rb	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kg.sec/cm ²	$\frac{DF}{\ell} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
4	1.733	87.8	8.6	0.7	0.0331	0.0413	59.22	454.54	3584.05	33.773	89.56
5	1.741	83.3	11.9	14.4	0.0457	0.0551	62.66	347.62	2419.31	31.918	96.10
6	1.733	83.3	11.7	14.1	0.0450	0.0542	62.39	353.58	2450.81	32.054	88.80
7	1.701	86.8	11.1	13.9	0.0436	0.0545	58.82	344.04	2730.69	34.003	92.01

上記結果を図示すれば (8 図) のようになる. *st. acid* 量も *ZnO* 量の場合と同様に G_0, G_1, η_1 とは直接に関係がないようであり, その変化はやはり *S* 量の変化のためと考えられる.

3.3 *C* 量と G_0, G_1, η_1 との関係

NBR と添加剤との配合割合を (表 6) に示した. この結果のグラフは, (図13)~(図19) に示し, 前同様に測定値, および計算値を (表 7) に示した.

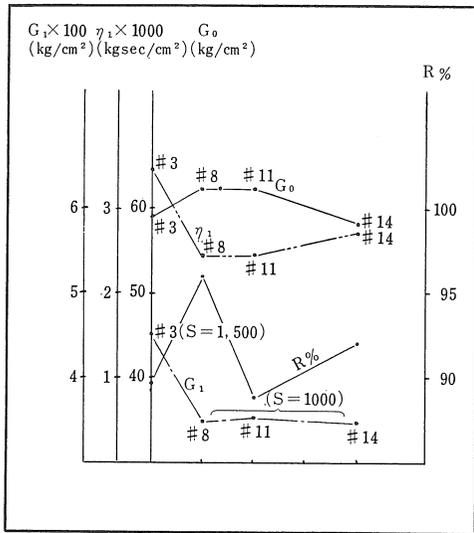


図12 *st. acid* と G_1, η_1, G_0 の関係 ($C=40\%$)

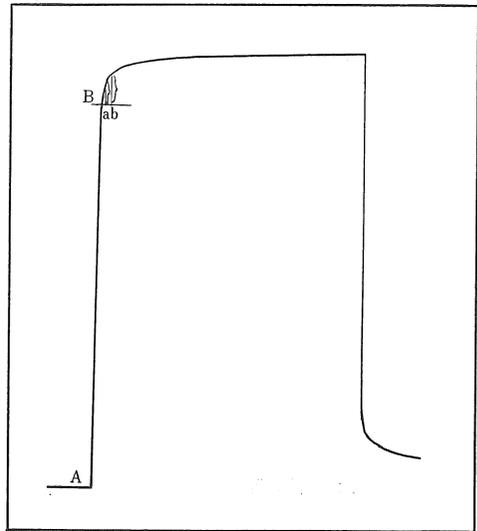


図13 試料番号 8 のグラフ

表 6. 配 合 割 合 (gr)

試料番号	<i>NBC</i>	<i>ZnO</i>	<i>S</i>	<i>st. acid</i>	<i>C</i>	<i>DM</i>	<i>TS</i>
8	100	5.000	1.500	1.000	20.0	1.500	0.400
9	100	5.000	1.500	1.000	30.0	1.500	0.400
10	100	5.000	1.500	1.000	40.0	1.500	0.400
11	100	5.000	1.500	1.000	50.0	1.500	0.400
12	100	5.000	1.500	1.000	60.0	1.500	0.400
13	100	5.000	1.500	1.000	70.0	1.500	0.400
14	100	5.000	1.500	1.000	80.0	1.500	0.400

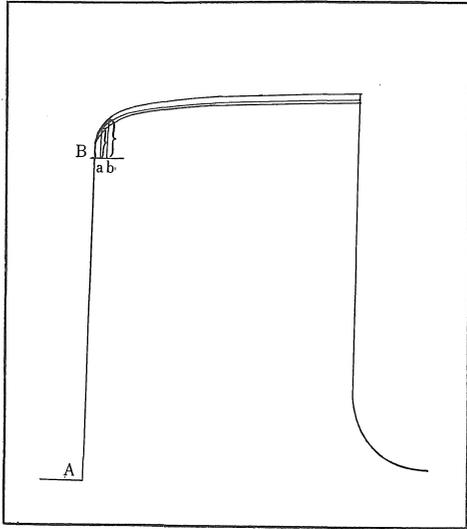


図14 試料番号9のグラフ

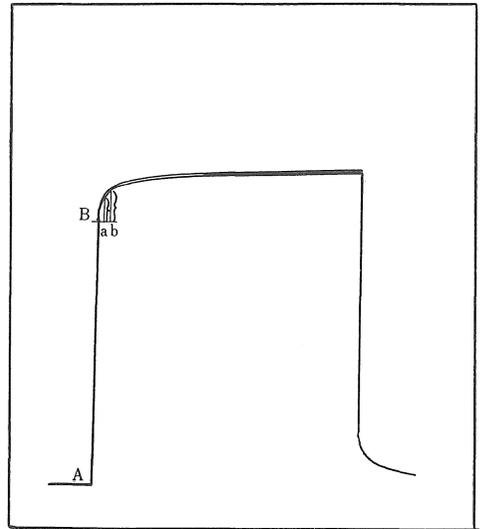


図16 試料番号11のグラフ

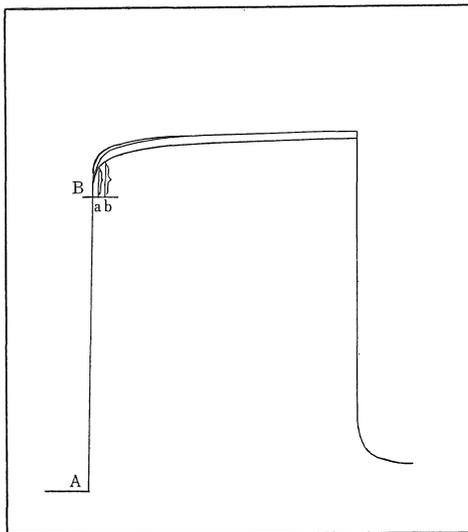


図15 試料番号10のグラフ

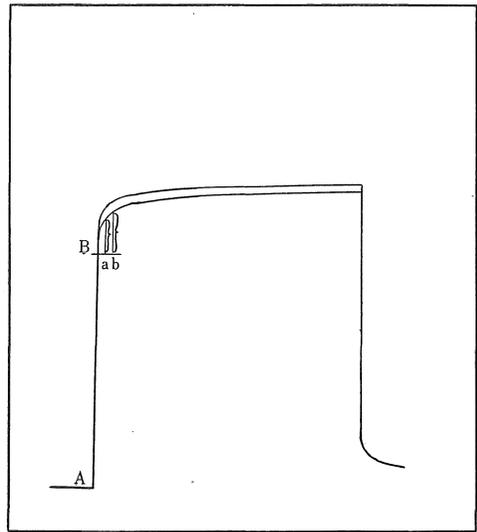


図17 試料番号12のグラフ

表 7. G_0, G_1, η_1 の 値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	ra	rb	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kg.sec/cm ²	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
8	1.840	115.1	7.5	9.5	0.0272	0.0344	47.97	548.70	4471.91	41.690	92.87
9	1.783	97.3	8.9	11.8	0.0333	0.0436	54.98	414.83	3890.88	36.376	90.10
10	1.783	87.8	8.6	10.7	0.0331	0.0413	59.22	454.54	3584.05	33.773	89.56
11	1.699	79.5	7.2	8.6	0.024	0.0332	64.15	585.20	3662.80	31.177	96.49
12	1.676	70.3	9.6	11.8	0.0382	0.0468	71.56	405.69	2994.42	29.947	93.36
13	1.638	58.3	8.1	10.0	0.0330	0.0407	84.35	464.65	3513.38	23.711	98.69
14	1.609	45.3	10.3	12.4	0.0427	0.0517	106.50	372.95	2579.40	18.781	97.72

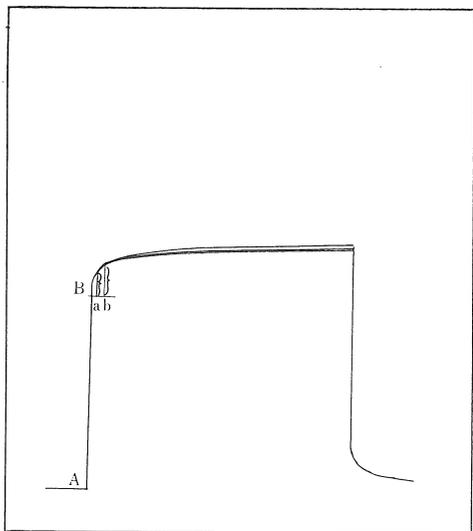


図18 試料番号13のグラフ

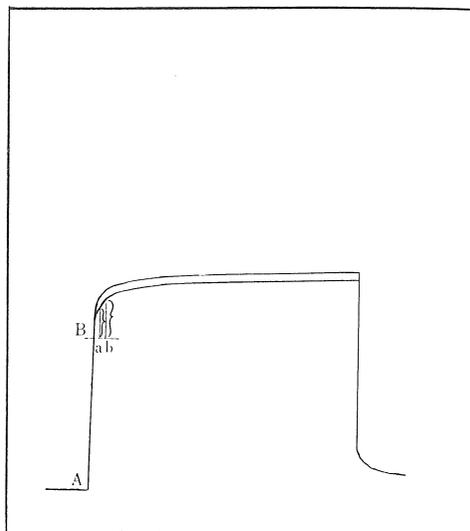


図19 試料番号14のグラフ

この結果を図示すれば(図20)のようになる。C量と G_1 , η_1 との間には定まった傾向を示さないが、強いて言えばC量の増加とともに G_1 , η_1 は小さくなる傾向が見受けられる。

また、 G_1 と η_1 は大体並行して増減しているが、これは Voigt model における物性から当然のことと考えられる。変形回復率 ($R\%$) は、 G_1 と比例的に変化していて、このことは、内部物性 G_1 , η_1 との値と弾性的回復の性質とに密接な関係があることを示唆しているようである。もちろん、これは S 量の比較的少ない ($S=1.5g$ 程度) 範囲で言えることであって S 量が多くなれば変わるものと考えられる。

3.4 S 量と G_0 , G_1 , η_1 との関係

NBR と添加剤との配合割合を(図8)に示した。この結果のグラフは(図21)~(図28)のようである。前と同様に測定値、および計算値を(表9)に示した。

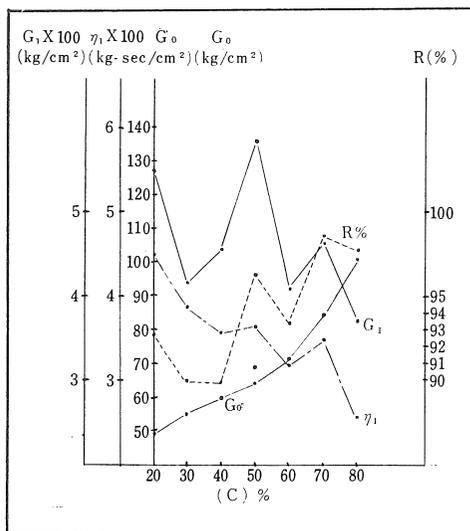


図20 C量と G_1 , η_1 , G_0 との関係 ($S=1.500gr$ の場合)

表 8. 配 合 割 合 (gr)

試料番号	NBR	ZnO	S	$st.acid$	C	DM	TS
15	100	5.0	1.5	1.0	40	1.5	0.4
16	100	5.0	2.0	1.0	40	1.5	0.4
17	100	5.0	2.5	1.0	40	1.5	0.4
18	100	5.0	3.0	1.0	40	1.5	0.4
19	100	5.0	3.5	1.0	40	1.5	0.4
20	100	5.0	4.0	1.0	40	1.5	0.4
21	100	5.0	4.5	1.0	40	1.5	0.4
22	100	5.0	5.0	1.0	40	1.5	0.4

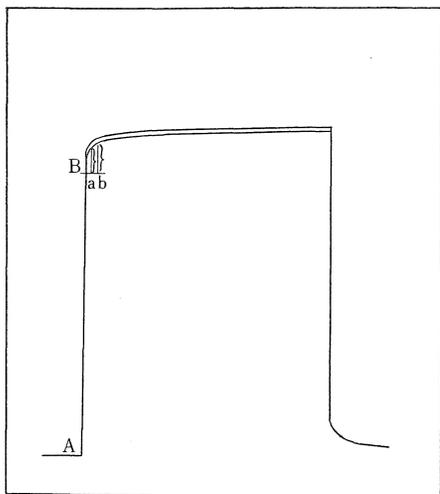


図21 試料番号15のグラフ

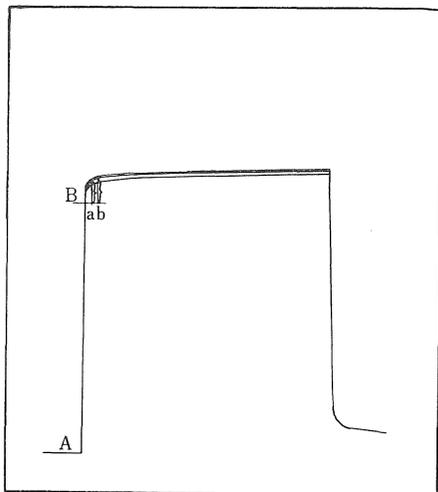


図23 試料番号17のグラフ

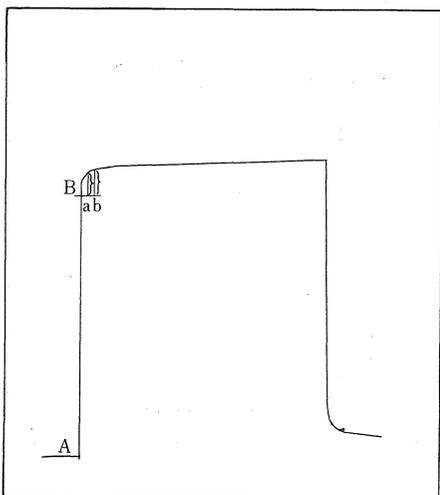


図22 試料番号16のグラフ

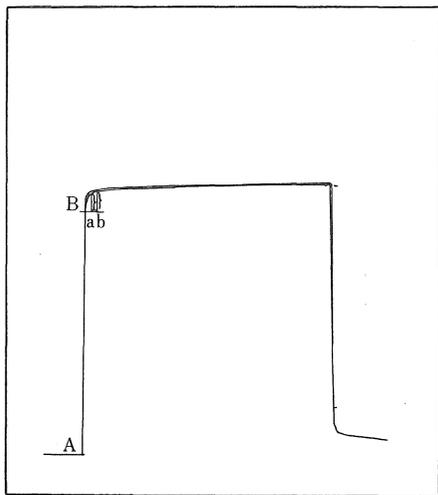


図24 試料番号18のグラフ

表 9. G_0, G_1, η_1 の 値

試料番号	l cm	AB mm	a mm	b mm	ra	rb	G_0 kg/cm ²	G_1 kg/cm ²	η_1 kg.sec/cm	$\frac{DF}{l} \times 100$ %	$\frac{DF}{AB} \times 100$ %
15	1.75	90.0	14.2	15.8	0.0546	0.0607	57.77	385.2	2390.2	—	—
16	1.75	85.0	11.3	13.2	0.0431	0.0504	61.17	628.1	3266.0	—	—
17	1.74	81.0	6.3	7.0	0.0242	0.0269	64.13	591.4	5157.3	—	—
18	1.74	78.0	5.8	6.7	0.0223	0.0257	66.66	756.0	4490.6	—	—
19	1.74	75.0	6.0	7.0	0.0230	0.0269	69.33	720.0	4498.9	—	—
20	1.735	69.0	6.2	7.1	0.0238	0.0272	74.28	716.8	4070.4	—	—
21	1.74	66.5	6.0	7.0	0.0230	0.0269	78.79	720.6	4491.5	—	—
22	1.74	66.0	5.0	6.0	0.0192	0.0230	78.79	831.6	5711.4	—	—

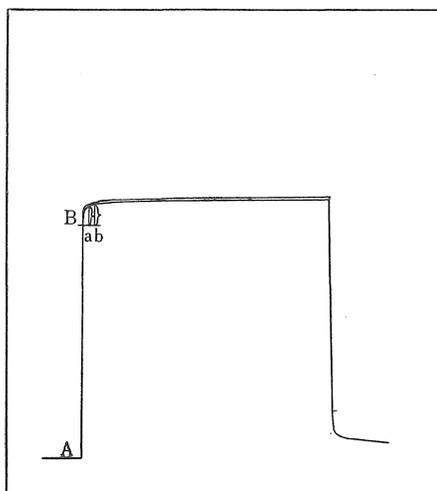


図25 試料番号19のグラフ

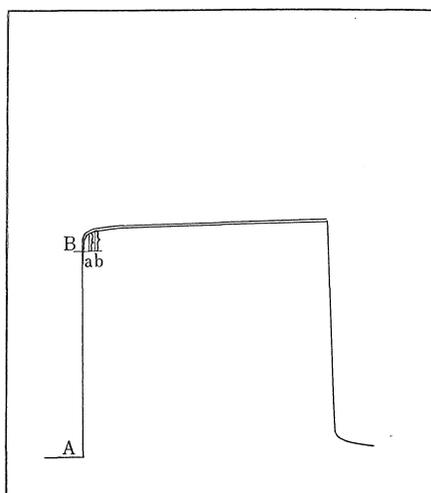


図28 試料番号22のグラフ

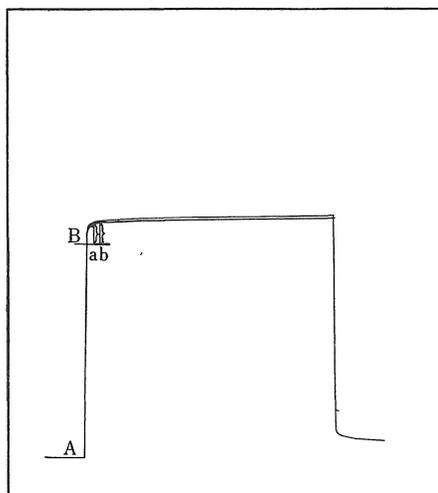
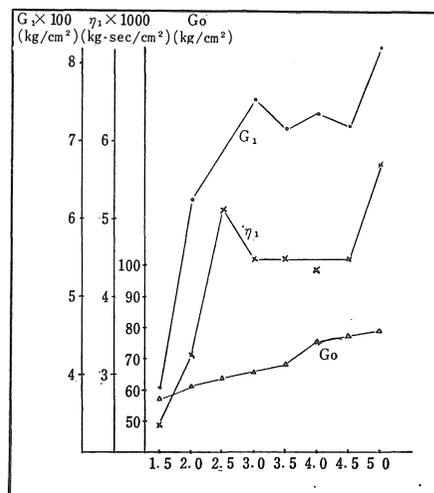


図26 試料番号20のグラフ

図29 S量と G_1 , η_1 , G_0 との関係

この結果を図示すれば (図29) のようになる. S量の増加とともに G_0 , G_1 , η_1 は増加する傾向が見受けられる.

G_1 , η_1 の増加は遅れ変形を少なくするためには望ましい傾向であるが G_0 の増加は弾性体として使用する場合は好ましくない性質で勿論この実験の配合では加硫速進剤 (DM, TS) 量が少ない処であるため加硫不充分となり弾性体としての性質が充分表われないように考えられるので此点に就いては目下検討中である.

4. 結 論

1. ZnO, st. acid の量と G_0 , G_1 , η_1 の値との間に密接な関係はないようである.
2. C量と G_1 , η_1 との間には規則的な変化はないようであるが, 傾向としては, C量が多くなれば G_1 , η_1

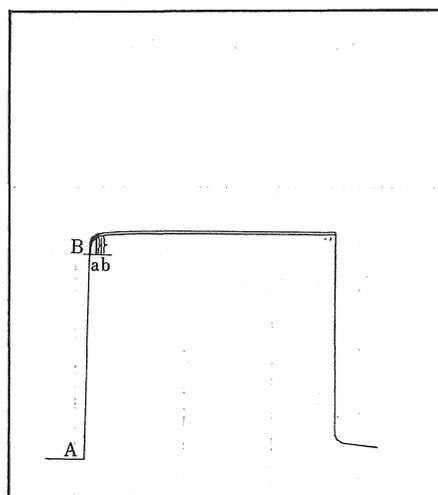


図27 試料番号21のグラフ

は小さい方向に変化するようである。もっともこれは、 $S=1.5g$ 附近の少ない場合であって、その量が多くなれば異なった変化をすると考えられる。 G_0 は割合にバラツキが少なく、かつ C の増加とともに増加する傾向を示している。

3. S 量と G_0 , G_1 , η_1 との間には、割合に規則的な変化があるようで、 S 量の増加とともに G_0 , G_1 , η_1 はともに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 が大きいことが必要である。この実験ではもちろん、加硫促進剤を一定量に保ち、しかも、比較的少量 ($DM=1.50g$, $TS=0.40g$) を使用した時であるから、それらを増加した場合の結果については、現在検討中である。

文 献

- 1) 荒井, 鈴木; 高分子化学 17578 (1960)
- 2) 山口, 大柳, 国辺, 小池; 合成樹脂 1964年7月