

# ポリクロロプレンゴムのレオメーター加硫 曲線と諸特性値の関係

迫 村 寿 男  
林 秀 繁  
末 永 忠 行

## Correlation of Rheometer Measurements with Various Mechanical Properties of Cured Chloroprene Rubber

Toshio Sakomura  
Hideshige Hayashi  
Tadamichi Suenaga

It has not yet finished, nay, just begun to correlate fundamental mechanical properties of a cured rubber with measurements by a curing apparatus as rheometer and the like, although there have been published quite a few works on the subject. An attempt has been made by the authors to combine rheometer measurements with mechanical properties of cured chloroprene rubber.

In this work, nine grades of raw rubber from three makers were cured at 150°C, varying the amount of the accelerator Na-22 (2-mercaptoimidazoline) from 0.25, 0.50 to 1.0 part, with curing time covering over 15, 20, 30, 45, 60 to 90 minutes, and an oscillating disk rheometer was operated at 150°C, the same cure temperature as those of cured rubber specimens for the mechanical tests. On the nine curves described by the rheometer, 54 points were obtained for six curing-time levels. Analysis of variance is carried out regarding the rheometer value at a defined cure time as a factor of the mechanical properties, in order to combine the former values with the latter. These data were successively classified according to one-way-lay-out method, and the contribution factors of the rheometer values to the mechanical properties were estimated.

The results are summarized as follows:

- 1) As for certain mechanical properties of a crystallization rubbers like NR and CR, one may put the following mathematical function,

$$P = f(a, v, p)$$

where P : a mechanical property of cured rubber  
a : crystallinity of the rubber  
v : cross-linkage density  
p : polarity in the rubber molecule.

However, the rheometer can measure only those properties which are related to the cross-linkage density of the rubber. For this reason it would be impossible in principle to entirely replace any one of the mechanical properties with rheometer values; in fact, crystallinity has dominant effects on the mechanical properties of crystallization rubber.

- 2) Some of the mechanical properties have moderate but not high correlations with rheometer values. These are 300% Modulus, JIS Hardness, Elongation, Compression Set, Tearing Test (Type A) by JIS, etc.
- 3) The substitution of rheometer values of chloroprene rubber for its mechanical test values should be confined to a relatively narrow range of rubber grades, which are of the same kind and has about the same crystallinity.

## 1. はじめに

レオメーター、ヴァルカノメーター、キュラストメーター、キュロメーター等の名称でよばれる加硫試験機が近年普及している。これら試験機は共通してゴム試片を所定の温度条件下で、加硫に深く関与する特性をひき出し、記録することにより加硫状況を判定しようとするものである。ここでは実際のプレス加硫に近似した加硫曲線をあたえるといわれているレオメーターをとりあげた。ゴムといえば加硫、加硫のないゴムは現在でも考えられない。加硫、この古くして新しい問題はゴム工業にとってゴム独特の性質を付与する工程であるかも知れないが近代工業という点からみればはなはだ厄介であり、生産性を阻害する最たる工程である。生産工程ばかりでなく、ゴムの試験研究で、加硫工程によってどれほど試験研究の進捗が阻害されるかは等しく痛感される場所である。試験研究における加硫の厄介さは加硫工程そのものより、ゴムの持つほとんどすべての性質が加硫度に依存することである。「ゴムは魔物」、「ゴムは生物」といわれているように日々性質の変わってゆくゴムの相手に試験研究を行なうためには同時試験を行ない、相互比較を行なうことのみが唯一の手掛りとなる。比較を行なうためには相互のよってたつ基盤が同一でなければならない。「全ての比較はびっこである」そうであるが、ゴムの比較試験ほどこの弊害におちいり易いものはない。いま引張強さを例にとると、温度 150°C 一定で 90 分間加硫を行なったとすると、その間引張強さは山形の曲線を描いて変ってゆく。これを引張強さの加硫曲線とよぶが、加硫曲線は原料ゴムごと、配合が異なるたびに、場合によっては配合成分のちょっとした違いによって、また製造メーカーごとに変る。このような変幻自在のゴムの特性を一点のみ測定して比較することは往々まちがった結論にみちびく。A は山の九合目あたりを頂点と思ひこみ、B は山の六合目あたりを頂点と思ひ違えて、相互に山の高低を言い合うようなことがしばしばおこる。のぞまれることは「点」でなくて「線」で、理想的には面で比較することである。では横軸を加硫時間、縦軸を引張強さとしてえがく加硫曲線はどのように求めるかを少し説明しよう。加硫曲線を求めるためには最少限 5~6 個の加硫点を必要とする。所定の配合練りを行なったゴムの練り生地を、所定の加硫時間でプレス成形し一枚のシートを作る。普通これを JIS 3 号ダンベル打抜き刃で打ちぬいてやり、数時間または一昼夜試験温度で状態調節して標線を施し引張試験機で引張強さを求める。同じ試片 4 本から数値の大きい順に 0.5, 0.3, 0.1, 0.1 を

乗じて平均値を求める。伸びについても同様の手続をふむ。このようにしてようやく線の中の一点、面の中の一点が求まる。そして点を連ねて線となし、線を連ねて面を求めたときはじめて比較試験の基盤が出来る。しかし多くの場合それほどまでに徹底した基礎固めを行なえないのが実情のようで、中途半端な試験で中途半端な結論を導く、そのためかえって目標にたいし、う回しているのが実情ではあるまいか。そんなわけであるから少量のゴム試料で加硫曲線が自動的に記録できる試験機が出現すれば、それは全く画期的なことであり、ゴムの試験研究にたずさわる者がひとしく待望しているものである。ここにとりあげたレオメーターもまたこの種の加硫試験機をめざすものである。はたしてレオメーターがわれわれの期待通り引張り、伸び、モジュラス等の加硫曲線にとって代わるものであれば、レオメーターの出現を分析化学におけるガスクロマトグラフの出現にたとえることも正当である。

加硫試験機に関する多くの報文は筆者の考えている本来の主旨とはかけはなれたところで論じられているように見受ける。しかしさらに詳しく検討すると、多くの報文は、少なくとも当初は、筆者と同じ考えと目的ではじめられていることに気付く、すなわち加硫試験機による加硫曲線と加硫に依存するゴムの基本的性質の結びつきを究明することにあつたようだ。加硫試験機による加硫曲線と加硫に依存するゴムの基本的性質の関係を求めた若干例を報文の上からみるに、もっとも簡単なものは加硫試験機による加硫曲線とモジュラスを適当な単位でグラフを描き、両曲線の相似性を直観的に判定し、断定するもので多分にドグマをとまなり可能性がある。その他にはいわゆる相関係数を求める一般的手法で代表的なものに Canant, F.S., Claxton, W.E.<sup>1)</sup>らの報文があり、倉林、岩崎<sup>2)</sup>らも一部報告している。相関係数を求めることはとりもなおさず回帰直線を想定していることである。加硫試験機による加硫曲線と加硫に依存するある特性値の間にアプリアリーに直線関係を是認していることであり、また直線関係を押しつけることである。しかし実際には種々の曲線関係を想定し、曲線としてあてはめる方が無理がなく自然の理にかなっていると思われる。そのため回帰直線よりは回帰曲線を求め、相関係数よりは相関比を求める方がはるかに自然であり無理のない手法と思われる。筆者らは逐次分類法によりデータを、分類し一元配置の分散分析を行ない寄与率から相関性を判定した。この手法によれば相関理論の思想を相関係数以上によく体现しているように思われる。

2. 実験法

1) 加硫試験機

測定機 : Oscillating Disk Rheometer  
 測定温度 : 150°C  
 Disk サイズ : 35.5φ × 5.8 mm high

加熱方式 : 電熱  
 振動数 : 3 c.p.m.  
 振幅 : 0~±3°  
 トルク検出 : 100kg-cm フルスケール  
 記録方式 : 片測波形  
 機械の概略については Fig. 1 に示す。

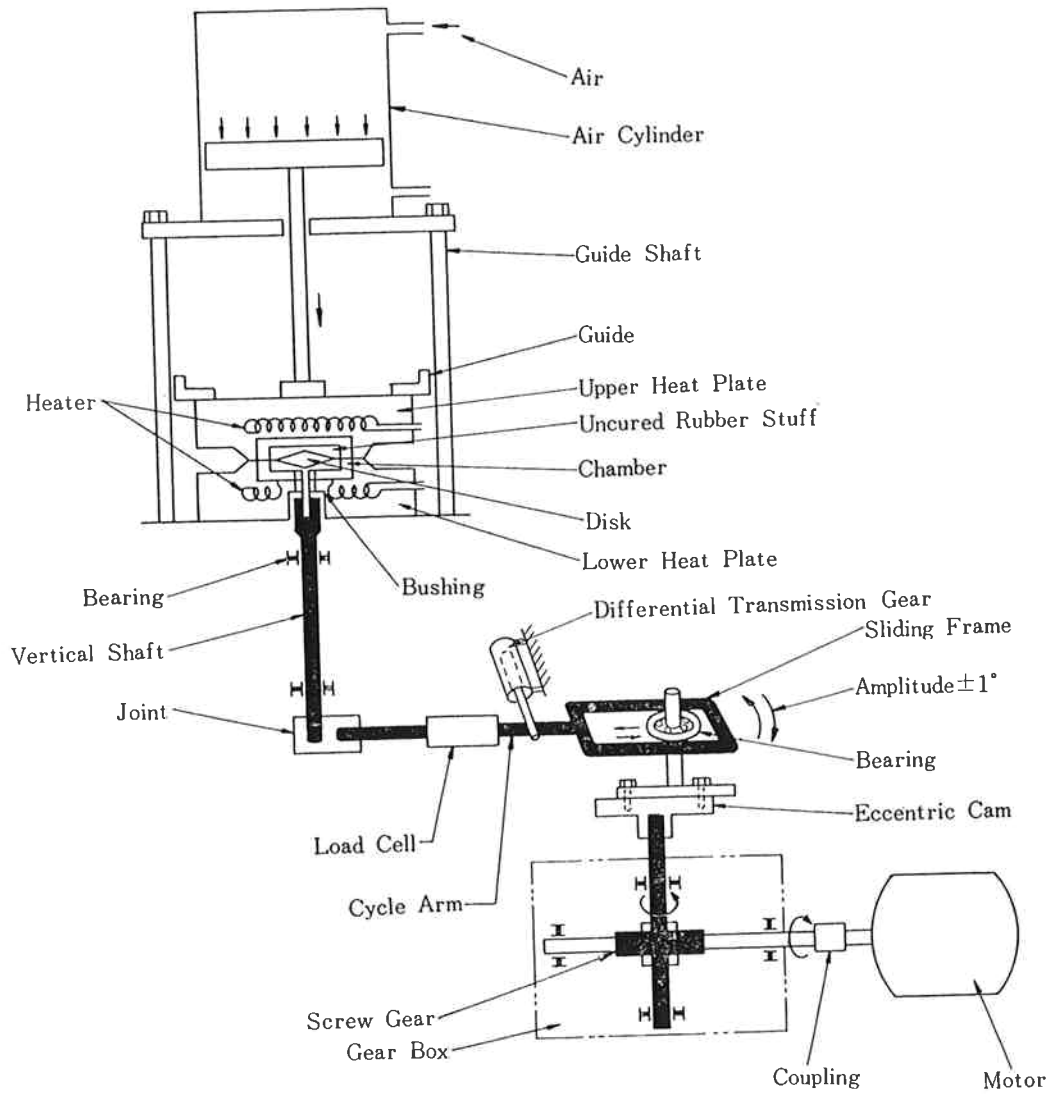


Fig. 1 Schematic Diagram of Rheometer Made by Toyo Seiki Co

Table 1 Test Samples and Their Brands

Compound ingredient	Brand	Input date
Chloroprene rubber (Extrusion grade) .....	K-1 A	1967. Nov.
	W B	1967. Sept.
	M-40 C	1967. Sept.
Chloroprene rubber (Low temperature resistance grade) .....	K-2 A	1967. Nov.
	WRT B	1967. Sept.
	S-40 C	1967. Sept.
Chloroprene rubber (High loading grade).....	K-3 A	1967. Nov.
	WHV B	1967. Sept.
	M-120 C	1967. Sept.
MgO .....	Kyomagu #150	1968. Jan.
ZnO .....	Sakaikagaku #1	1968. Jan.
SRF carbon black .....	Seast S	1968. Jan.
Phenyl beta naphthylamine .....	Nocrac D	1968. Jan.
2-mercaptoimidazoline .....	Nocceler 22	1968. Jan.
Stearic acid .....	Wako First class	1968. Mar.

## 2) 供試料

使用したクロプレンゴムおよび試薬は Table 1 に示す。

## 3) 配合 ASTM 標準配合に準ずる。

配合薬品 .....	部数
CR (Table 1 の各種グレード)	100
MgO	4.0
老防D	2.0
ステアリン酸	1.0
カーボン SRF	29 部
ZnO	5.0
促進剤-22	変量
合計	1410+変量

上記配合を 8"×20" 試験ロール、回転比 1.21 で練った。ロール温度は原則として 50°C とした。

## 4) 変量値

クロプレンゴムは Table 1 に示すグレードを使い、促進剤は、0.25, 0.50, 1.0 部と変え、また加硫は 150°C で 15, 20, 30, 45, 60, 90 分それぞれ行なった。

## 5) 引張試験 その他

JISK-6301 に準じて試験した。引張試験用ダンベルは J I S 3 号型を使用した。引張試験機は島津製オートグラフを使用した。状態調節は 22±1°C で 16~24 時間調節し、湿度は 43±3% に保った。

## 3. 試験結果および考察

## 〔1〕 データ解析の手順

Table 1 に示す対応グレード、たとえば K-1, W M-40 を同一の範ちゅうに入れ、レオメーターから求まる加硫曲線と加硫条件に依存するゴムの特性の関係をまず明らかにすることにした。試料総数は 3 グレード×6 加硫点×3 水準の促進剤添加量=54 点を、レオメーター値の小さい順に 18 個づつ 3 グループに分け、対応する特性値を一元配置で分散分析を行なう逐次分類法<sup>3)</sup> を採った。相関関係の有無強弱は、分散分析の結果求まる寄与率  $\rho$  の大ききで判定する。この場合、レオメーター値に対応するある特性値の寄与率が  $\rho=100\%$  で示されるなら関数関係であり、反対に  $\rho=0\%$  であるなら無関係である。 $\rho=0\sim100\%$  間の判定基準は、伊奈<sup>4)</sup>に従うと次のようになる。

1)  $\rho$  が 75% 以上なら高度の相関関係にあり、ある特性値をレオメーター測定値で代用できる。

2)  $\rho$  が 75%~50% であるなら中程度の関係があるとみて、目的によっては、レオメーター値である特性値を代用することもできる。

3)  $\rho$  が 50% 以下なら相互の関係はうすいとみて、レオメーター値で、ある特性値を代用することは保留する。

Table 2 Original Data on Rheometer and Other Mechanical Properties (W Type)

Item	Experiment No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Rheometer Value (kg-cm) in 5 min Lag .....	35	39	44	48	51	57	25	30	36	41	43
Rheometer Value (kg-cm) in 10 min Lag.....	39	42	46	49	52	58	30	34	38	42	44
JIS Hardness.....	62	62	64	55	54	56	50	52	52	52	56
JIS Hardness (after 30 sec pushing).....	45	47	46	50	50	52	40	43	46	48	54
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	219	229	233	224	224	230	178	178	186	188	203
Elongation (%) .....	660	650	600	530	510	480	680	620	560	530	560
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	67	77	84	84	92	104	51	55	69	74	77
Tearing Test Type A (kg/cm) .....	56	57	61	47	50	51	45	48	40	42	42
Tearing Test Type B (kg/cm) .....	47	49	48	49	51	49	44	44	46	44	46
Lüpke Resilience (%) .....	59	59	60	60	60	60	58	59	59	60	59
Compression Set (%).....	86	73	66	46	35	24	91	85	79	68	59
Permanent Set (%) .....	33	28	14	8	8	7	27	19	11	9	8
Rheometer Value (kg-cm).....	30	35	42	47	50	56	17	25	34	40	43

Item	Experiment No.										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Rheometer Value (kg-cm) in 5 min Lag .....	47	49	51	52	54	54	58	54	57	61	64
Rheometer Value (kg-cm) in 10 min Lag.....	48	51	52	52	54	55	58	57	60	62	65
JIS Hardness.....	56	58	60	62	62	64	64	62	64	58	60
JIS Hardness (after 30 sec pushing).....	50	52	50	52	52	53	53	54	54	56	58
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	192	250	241	232	232	230	221	223	226	225	220
Elongation (%) .....	480	600	560	540	530	530	510	530	450	440	410
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	91	86	96	93	97	95	89	101	112	123	133
Tearing Test Type A (kg/cm) .....	49	51	50	50	52	56	48	41	44	38	34
Tearing Test Type B (kg/cm) .....	44	49	43	50	49	48	48	54	54	51	47
Lüpke Resilience (%) .....	59	59	58	58	57	56	56	62	62	62	62
Compression Set (%).....	43	61	42	34	31	29	27	67	57	43	32
Permanent Set (%) .....	6	14	7	4	5	4	4	7	5	4	4
Rheometer Value (kg-cm).....	46	39	49	52	53	54	56	49	54	60	64

Item	Experiment No.										
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Rheometer Value (kg-cm) in 5 min Lag .....	66	70	50	54	58	61	63	67	52	53	54
Rheometer Value (kg-cm) in 10 min Lag.....	66	70	54	56	59	62	64	68	53	54	54
JIS Hardness.....	60	60	58	60	60	62	62	62	60	60	60
JIS Hardness (after 30 sec pushing).....	57	55	52	55	55	58	58	58	53	54	54
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	222	216	221	203	212	203	204	202	237	233	228
Elongation (%) .....	420	400	530	470	440	410	400	380	550	510	500
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	136	154	93	98	116	127	128	148	103	106	106
Tearing Test Type A (kg/cm) .....	35	33	50	40	39	39	33	29	48	44	46
Tearing Test Type B (kg/cm) .....	47	43	50	51	46	46	49	47	52	53	50
Lüpke Resilience (%) .....	62	62	61	61	61	61	61	61	59	59	57
Compression Set (%).....	23	18	69	60	49	39	30	24	55	44	37
Permanent Set (%) .....	4	4	7	5	4	4	3	2	5	3	3
Rheometer Value (kg-cm).....	66	67	44	50	56	60	62	64	48	52	

Table 2 (Continued)

Item	Experiment No.										
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
Rheometer Value (kg-cm) in 5 min Lag .....	55	56	57	56	61	63	64	64	64	67	69
Rheometer Value (kg-cm) in 10 min Lag .....	55	56	57	61	62	63	64	64	64	69	71
JIS Hardness .....	60	60	60	62	64	64	64	64	65	62	64
JIS Hardness (after 30 sec pushing) .....	55	54	56	58	59	60	61	59	62	58	58
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	219	220	214	232	220	218	216	203	211	205	210
Elongation (%) .....	480	470	460	450	450	370	360	330	330	420	400
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	105	112	109	139	152	172	175	183	185	126	148
Tearing Test Type A (kg/cm) .....	43	42	43	40	38	33	32	29	27	36	33
Tearing Test Type B (kg/cm) .....	55	52	50	50	50	47	44	44	46	47	46
Lüpke Resilience (%) .....	57	58	57	63	63	64	64	64	63	62	63
Compression Set (%) .....	31	28	25	47	37	29	20	16	14	49	40
Permanent Set (%) .....	4	3	3	3	3	3	3	2	1	3	2
Rheometer Value (kg-cm) .....	55	55	57	52	56	62	64	64	64	62	67

Item	Experiment No.									
	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rheometer Value (kg-cm) in 5 min Lag .....	72	74	75	78	65	67	69	70	71	72
Rheometer Value (kg-cm) in 10 min Lag .....	73	74	76	79	67	68	69	70	71	72
JIS Hardness .....	65	68	67	63	62	62	61	62	61	62
JIS Hardness (after 30 sec, Pushing) .....	60	62	62	62	58	58	60	61	60	61
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	201	209	193	203	226	217	202	208	202	190
Elongation (%) .....	360	340	340	320	450	420	370	360	350	330
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> ) .....	157	176	164	185	126	149	151	167	162	166
Tearing Test Type A (kg/cm) .....	33	32	26	26	43	40	37	32	31	30
Tearing Test Type B (kg/cm) .....	41	42	40	40	53	51	49	44	42	46
Lüpke Resilience (%) .....	62	62	63	62	62	62	62	62	62	61
Compression Set (%) .....	29	20	16	15	48	40	32	25	20	18
Permanent Set (%) .....	2	2	2	2	5	4	3	3	3	3
Rheometer Value (kg-cm) .....	71	74	74	76	62	65	68	70	71	72

〔2〕 押しシグレート、Wタイプのレオメーター値と他の特性値の関係

レオメーターによる各加硫時間の測定値と、対応する加硫ゴムの特性値を Table 2 に与える。

Table 2 の原始データを解析し、Table 3 に与える。硬度HS (30秒後読み)、伸びEB、300%モジュラスM300、引裂A、圧縮永久歪み C-Set が、レオメーター値と中程度の間関係を持ち、Table 3 に●印を付して示した。

〔3〕 レオメーターの加硫時間とプレスによる加硫時間のずれについて

A STM規格の加硫シートを作る際のプレス加硫と、レオメーターによる加硫との間に、5~10分の時間的ずれがあるという説があるので、この点を確認しておく。確認の仕方は、レオメーター値とある特性値が、最も深

い関係をもつ点、すなわち寄与率  $\rho$  が、最も大きくなる点まで、レオメーターの読みを5分、10分とずらしてやるのである。対応する加硫時間に対し5分ずらしたレオメーターの読みと、諸特性値の関係を解析した結果を Table 3 に示す。10分ずらしたのも同様に求めたが紙面の都合で割愛する。これら3通りの解析から、レオメーター値と中程度の間関係をもつ特性値HS、EB、M300、引裂A、C-Set を Table 4 に改めて示す。

Table 4 にみるように、プレス加硫とレオメーター加硫曲線の間、時間的ずれのあることは認められず、レオメーター加硫時間にプレス加硫時間を対応させることは、なんら支障がないばかりか、むしろ、対応する加硫時間で相互関係を求めるのが、好ましいことが検証される。

**Table 3** Correlation of Rheometer Values with Other Mechanical Properties of CR  
(Variance Analysis by One Way Lay Out)

Item	DF	SS	MS	FO	Contribution Ratio	95% Confidence Limits
	Degrees of Freedom	Sum of Squares	Mean Squares	F-Ratio		
Rheometer Value (in 5 min Lag)	2	5,443.11	2,721.56	79.30	74.7	2.77
Gross Error	51				25.3	
Total	53				100.0	
Rheometer					100.0	
Gross Error					0.0	
Total					100.0	
Rheometer (in 10 min Time Lag)	2	4,769.33	2,384.67	76.71	74.1	2.64
Gross Error	51	1,585.50	31.09		25.9	
Total	53	6,354.83			100.0	
JIS Hardness	2	276.93	138.46	14.34	33.5	1.47
Gross Error	51	492.28	9.65		66.5	
Total	53	769.20			100.0	
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	2	964.78	482.39	53.19	66.3⊙	1.43
Gross Error	51	462.56	9.07		33.7	
Total	53	1,427.33			100.0	
Tensile Strength	2	1,924.70	962.35	4.24	1.09	7.13
Gross Error	51	11,582.56	227.11		89.1	
Total	53	13,507.26			100.0	
Elongation	2	344,359.26	172,179.63	77.45	74.3⊙	22.31
Gross Error	51	113,383.34	2,223.20		25.7	
Total	53	457,742.60			100.0	
300% Modulus	2	52,574.33	26,287.17	80.58	75.0⊙	8.55
Gross Error	51	16,637.00	326.22		25.0	
Total	53	69,211.33			100.0	
Tearing Test A	2	2,464.98	1,232.39	42.43	61.0	2.55
Gross Error	51	1,481.22	29.04		39.0	
Total	53	3,946.00			100.0	
Tearing Test B	2	247.81	123.91	13.87	32.7	1.41
Gross Error	51	455.61	8.93		67.3	
Total	53	703.43			100.0	
Lüpke Resilience	2	86.33	43.17	14.37	33.5	0.82
Gross Error	51	153.17	3.00		66.5	
Total	53	239.17			100.0	
Permanent Set	2	966.33	483.17	18.35	39.6	2.43
Gross Error	51	1,342.50	26.32		60.4	
Total	53	2,308.83			100.0	
Compression Set	2	13,021.04	6,510.52	39.65	59.3⊙	6.06
Gross Error	51	8,365.72	164.03		40.7	
Total	53	21,386.76			100.0	

**Table 4** Summary of Correlation (Showned by  $\rho$ ) of Rheometer's in Time Lag with Mechanical Properties

Time lag \ Property	Hardness	Elongation	300% Modulus	Tearing Test A	Compression Set
0 (min)	66.3	74.3*	75.0*	61.0*	59.3
5 (min)	66.3	73.0	75.0*	57.1	59.5*
10 (min)	67.5*	72.6	68.9	60.3	44.3

\* The asterisks denote the maximum contribution ratios of Rheometer values among three levels of time lag to mechanical values, that is, the highest correlation with mechanical properties of cured rubber.

〔4〕 300%モジュラスと諸特性値 および 諸特性値相互間の関係

レオメーターは、架橋密度に深く関与することが洞察され、そのため300%モジュラスとレオメーターは深い関係をもつものと考えられる。レオメーターと中程度の関係をもつ後述 Table 12 の諸特性は300%モジュラスとも中程度以上の関係をもつと予測される。すなわちこの場合、レオメーター値=300%モジュラスと考えてよいであろう。念のため300%モジュラスと諸特性値の関係を Table 5 に示す。結果的にはレオメーターと関係

の深かった特性値のみが300%モジュラスとも比較的強い関係にあり、上述の考え方の妥当性を示す。

また加硫条件に依存する諸特性値相互の関連性について同様の手法で求めた結果は Table 6 の通りで、Table 5 に示すもの以外は諸特性値相互の関連性が少ない。これはモジュラス、したがって架橋密度の強く関与する測定値のみ相互関連性をもつことを意味する。このことはまた各種測定値がそれぞれ独自の存在意義をもつことの確認でもある。

**Table 5** Correlation of 300% Modulus Showed by Contribution Ratio  $\rho$  (%) with Other Mechanical Properties of CR

	Elongation	Hardness	Tearing Test A	Compression Set	Permanent Set
300% Modulus	76.5%	69.5%	67.0%	72.6%	39.5%
Tensile Strength	1.3%	—	—	—	—
Tearing Test B	2.9%	3.2%	1.6%	1.6%	4.1%

**Table 6** Correlation among Various Mechanical Properties of CR

Assumed factor	Properties	Contribution Ratio
Tensile Strength × Elongation	Tearing Test A	47.2
Tensile Strength × Elongation	Tearing Test B	25.1
Tensile Strength	Tearing Test A	32.6
Tensile Strength	Tearing Test B	30.7
Tearing Test A	Tearing Test B	19.2
Permanent Set	Compression Set	50.2

〔5〕 高充填タイプクロプロレンゴムのレオメーター値と諸特性の関係

K-1, W, M-40 の分子量の高いものが K-3, WHV, M-120 であるとする、Wタイプの範ちゅうで求めたレオメーターと諸特性値の関係が、これら高充填タイプのクロプロレンゴムにどこまで適用できるかは興

味あるところである。

原始データを Table 7 に示し、解析結果を Table 8 に示す。硬度(瞬間値)が寄与率50%以上の(中程度の)関係をもつものとして現われておりWタイプと異なる点である。



**Table 7** Original Data of Rheometer and Other Mechanical Test Values of WHV Type for High Carbon Loading

Item	Experiment No.										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
JIS Hardness	53	54	53	56	55	55	55	54	56	58	58
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	59	58	57	60	59	58	58	58	60	60	61
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	239	241	236	225	245	235	271	211	216	271	211
Elongation (%)	623	583	532	500	501	484	524	519	430	485	410
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )											
Tearing Test Type A (kg/cm)	56	59	56	51	53	52	54	52	55	53	49
Tearing Test Type B (kg/cm)	69	59	68	60	62	63	55	52	50	49	48
Lüpke Resilience (%)	64	64	63	64	65	64	64	64	64	64	64
Compression Set (%)	75	67	53	45	35	28	64	56	46	36	30
Permanent Set (%)	28	18	13	8	7	6	6	4	3	3	2
Rheometer (kg-cm)	36	41	46	50	53	60	44	49	54	58	60

Item	Experiment No.										
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
JIS Hardness	59	48	51	55	55	57	58	60	62	62	62
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	61	54	56	58	58	60	62	63	64	64	64
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	216	248	248	245	251	252	249	216	220	180	203
Elongation (%)	420	634	586	512	490	477	472	368	382	272	319
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )											
Tearing Test Type A (kg/cm)	49	57	59	56	48	46	46	58	44	40	40
Tearing Test Type B (kg/cm)	47	56	58	58	54	53	55	54	59	50	53
Lüpke Resilience (%)	63	62	62	62	60	60	58	66	65	66	67
Compression Set (%)	24	67	53	34	28	25	22	51	44	29	26
Permanent Set (%)	2	12	9	8	5	4	4	3	3	2	2
Rheometer (kg-cm)	65	40	46	53	60	62	65	57	62	66	69

Item	Experiment No.										
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
JIS Hardness	63	64	59	61	61	62	62	62	59	58	58
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	64	66	62	64	63	64	64	64	60	60	60
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	171	214	212	209	194	132	200	205	251	246	254
Elongation (%)	348	290	408	362	475	252	320	331	478	443	444
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )											
Tearing Test Type A (kg/cm)	40	43	49	43	37	38	38	41	56	59	56
Tearing Test Type B (kg/cm)	49	44	55	53	49	50	48	44	57	61	57
Lüpke Resilience (%)	66	66	65	64	65	66	65	66	64	64	63
Compression Set (%)	23	18	52	44	32	25	22	17	45	37	30
Permanent Set (%)	3	2	3	3	4	2	3	3	5	4	4
Rheometer (kg-cm)	71	75	55	59	64	67	69	73	55	59	63

Table 7 (Continued)

Item	Experiment No.										
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
JIS Hardness	59	58	59	64	64	65	65	67	65	65	66
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	62	61	60	68	68	68	68	68	67	68	68
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	240	234	260	206	188	150	181	197	171	163	158
Elongation (%)	426	388	396	342	289	236	270	285	266	298	284
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )											
Tearing Test Type A (kg/cm)	44	45	45	39	36	30	31	34	32	36	33
Tearing Test Type B (kg/cm)	55	52	54	53	50	53	47	47	47	47	43
Lüpke Resilience (%)	62	63	61	66	66	66	67	69	67	66	66
Compression Set (%)	26	22	19	41	33	24	21	18	16	36	29
Permanent Set (%)	2	2	2	3	2	2	2	2	1	2	2
Rheometer (kg-cm)	64	65	67	63	67	70	74	76	78	64	68

Item	Experiment No.									
	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
JIS Hardness	66	67	66	66	61	64	65	65	66	65
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	68	68	68	68	64	66	66	66	67	66
Tensile Strength (kg/cm <sup>2</sup> )	151	145	141	133	179	181	165	165	120	148
Elongation (%)	254	256	224	242	312	320	268	268	229	239
300% Modulus (kg/cm <sup>2</sup> )										
Tearing Test Type A (kg/cm)	31	26	26	30	42	41	33	35	31	27
Tearing Test Type B (kg/cm)	41	37	35	38	46	44	49	46	40	41
Lüpke Resilience (%)	66	67	67	67	66	66	65	65	66	64
Compression Set (%)	23	19	17	15	39	33	25	20	17	13
Permanent Set (%)	2	2	1	1	2	2	2	2	1	1
Rheometer (kg-cm)	72	74	75	78	64	67	70	73	74	76

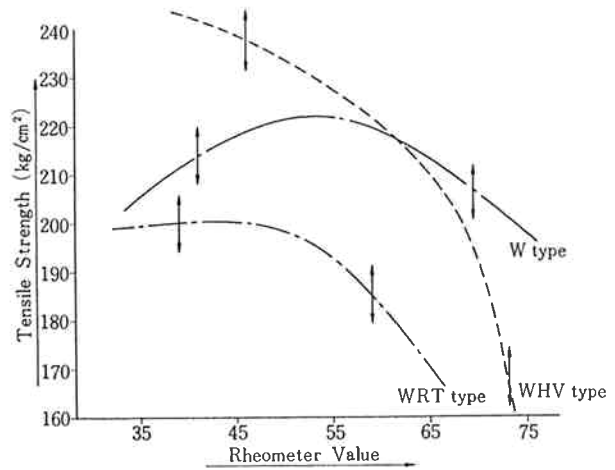
Table 8 Correlation of Rheometer Measurements with Other Mechanical Properties of CR (WHV Type). Variance Analysis by One Way Lay Out Method

Item	$\rho$ Contribution Ratio (%)	95% Confidence Limits	Item	$\rho$ Contribution Ratio (%)	95% Confidence Limits
Rheometer Gross Error	79.1 20.9	2.23	Lüpke Resilience Gross Error	29.1 70.9	0.80
Total	100.0		Total	100.0	
Tensile Strength Gross Error	48.3 51.7		13.68	Compression Set Gross Error	
Total	100.0	Total		100.0	
Elongation Gross Error	62.9 37.1	32.69		Permanent Set Gross Error	28.1 71.9
Total	100.0		Total	100.0	
Tearing Test A Gross Error	74.3 25.7		2.37	JIS Hardness Gross Error	64.2 35.8
Total	100.0	Total		100.0	
Tearing Test B Gross Error	47.5 52.5	2.50		JIS Hardness (after 30 sec, pushing) Gross Error	58.4 41.6
Total	100.0		Total	100.0	

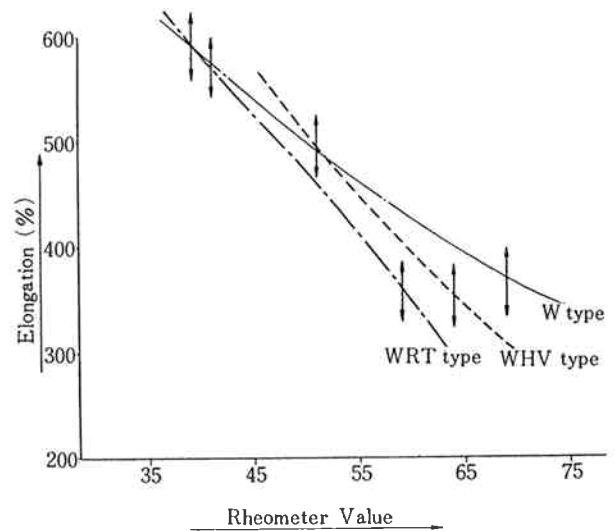
[6] 耐寒グレードのレオメーター値と諸特性の関係  
前記 W や WHV に比較して耐結晶性であるためレオメーター値と諸特性値の関係もかなり異なると予測される。解析結果のみを Table 9 に示す。

**Table 9** Correlation of Rheometer Measurements with Other Mechanical Properties of WRT Type (Variance Analysis by One Way Lay Out Method)

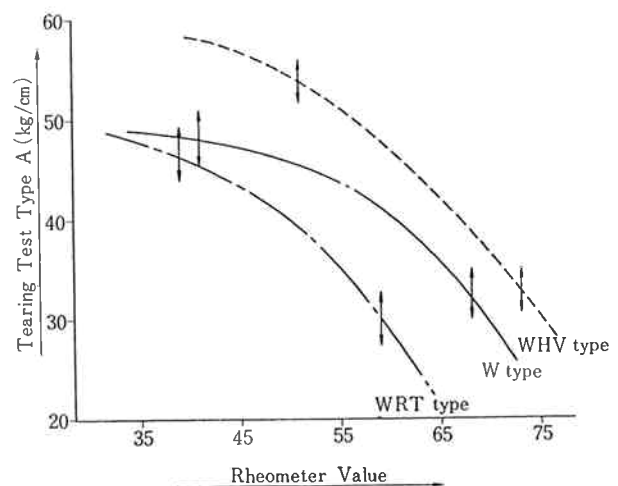
Item	$\rho$ Contribution Ratio (%)	95% Confidence Limits
Tensile Strength	13.2	
Gross Error	86.8	1.64
Total	100.0	
300% Modulus	76.3	
Gross Error	23.7	6.68
Total	100.0	
Elongation	73.0	
Gross Error	27.0	24.81
Total	100.0	
Tearing Test A	57.7	
Gross Error	44.3	2.71
Total	100.0	
Tearing Test B	46.7	
Gross Error	53.3	1.70
Total	100.0	
Compression Set	35.6	
Gross Error	64.6	6.97
Total	100.0	
Permanent Set	32.1	
Gross Error	67.9	0.51
Total	100.0	
JIS Hardness (after 30 sec. pushing)	72.3	
Gross Error	27.7	1.26
Total	100.0	
JIS Hardness	64.6	
Gross Error	35.4	0.81
Total	100.0	
Tensile Strength X Elongation	66.1	
Gross Error	33.9	64.63
Total	100.0	



**Fig. 2** Tensile Strength vs. Rheometer Value



**Fig. 3** Elongation vs. Rheometer Value



**Fig. 4** Tearing Test A vs. Rheometer Value

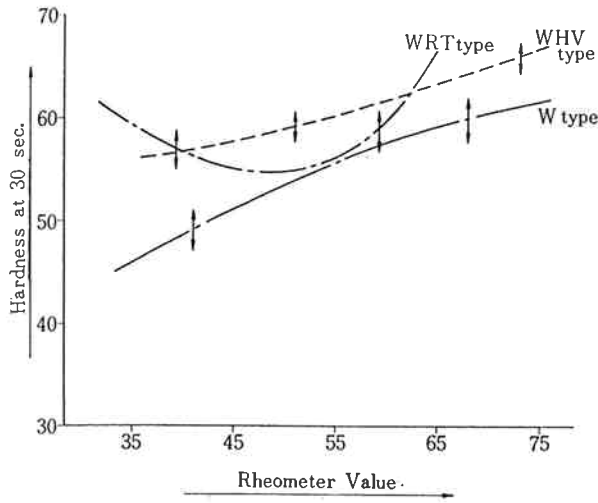


Fig. 5 Hardness at 30 sec. vs. Rheometer Value

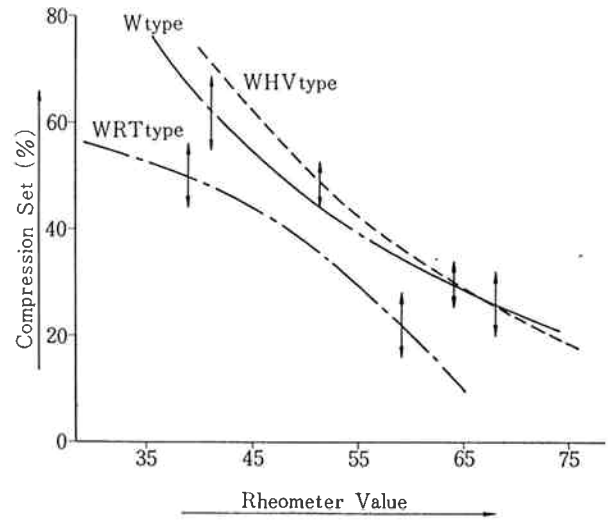


Fig. 7 Compression Set vs. Rheometer Value

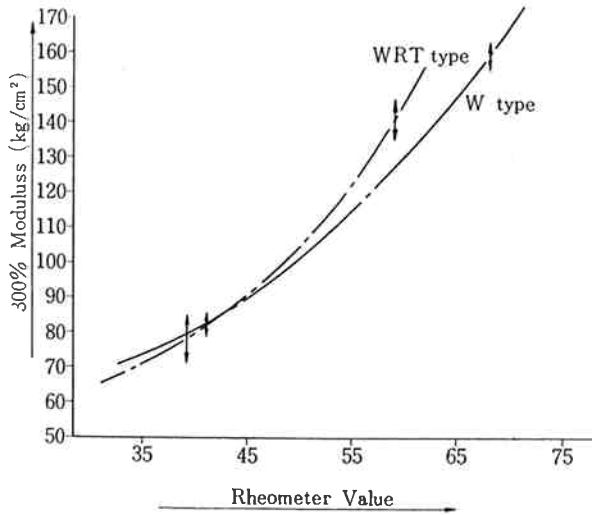


Fig. 6 300% Modulus vs. Rheometer Value

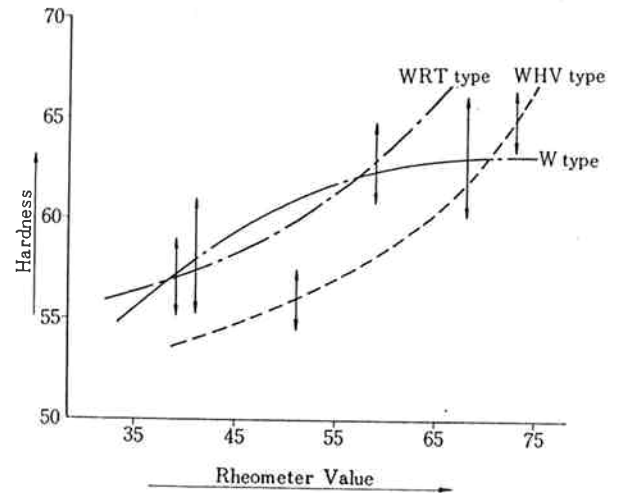


Fig. 8 Hardness vs. Rheometer Value

〔7〕 総括的検討

メーカー3社の非イオウ変性クロロプレングムについて、対応グレードごとレオメーター値と他の特性値の相互関連性を求めたが、中程度以上、すなわち寄与率が50%以上の特性値をリストアップして Table 10 に示す。ただし引張強さのみはレオメーターとの関係はあまりないが参考までに示した。

対応するグレード内に異質なものとレオメータ

ー値とある特性値の相互関連性が低下する一つの原因になる。たとえば Table 10 の C-Set でWRTタイプの寄与率が35.6%と他に比べて著しく低いのは300%モジュラスは低くても圧縮歪の優れているS-40が含まれているためだと思われる。WHVタイプの300%モジュラスについては測定不能のものがあったので省略した。

Table 10 をみてもわかるようにレオメーターと諸特性の関係はクロロプレングムのグレード、タイプによりか

Table 10 Mechanical Test Values Having Moderate Correlation showed by Contribution Ratio  $\rho$  (%) with Rheometer Values for CR

Grade \ Property	Tensile Strength	Elongation	300% Modulus	Tearing Test A	Compression Set	Hardness	Hardness at 30 sec.
W type	10.9	74.3	75.0	61.0	59.3	33.5	66.3
WRT type	13.2	73.0	76.3	55.7	35.6	64.6	72.3
WHV type	48.3	62.9	—	74.3	65.9	64.2	58.4

なり大巾に違ってくることである。レオメーターと中程度の関係をもつものについて Fig. 2~Fig. 8 に示した。これらグラフは本研究の最終目的である。このグラフにより今後一層実際にそくした加硫の判定を可能にすると思われる。

#### 4. 結 語

(1) いま各種グレードタイプを総括平均化してレオメーターとある特性値の関係を求めれば、相関性は低下し、レオメーター値から期待される特性値を読みとることは困難となろう。また反対にあるメーカーのあるグレードに限ってのみレオメーターとの関係を求めたものであれば、その限られた範囲内での相関性は高まるが、レオメーターの有用性そのものが失われるであろう。レオメーターは他の物性値を測定するよりはるかに少量の試料ではるかに短い時間で、はるかに少ない労力で測定できるので、レオメーター値である特性値が代用できるほど高度の相関性をもてば全く画期的なことである。しかし事実は上述の通りでわれわれの期待を中程度にしか満たせない。しかしひるがえって考えるにレオメーターの操作温度は150°Cである。われわれが普通問題にする物性値は常温附近の値であり、クロロプレンゴムの物性値は温度依存性が極めて強く、常温の値で高温の特性値を推定することが全くできぬことを知っているものにとってはむしろ驚くべき相互関係である。ゴムの性質が(1)架橋、(2)結晶化、(3)極性基によってきまるものであるとすればレオメーターのトルクが関与するのは(1)架橋のみである。ゴムの性質に支配的影響すらもつ結晶化はレオメーターの操作温度が150°Cであることから、全くあらわれない。これがレオメーターと諸特性値間に精々中程度

の相関性しかもたぬ原因であり、グレードごとに相関性の異なる主たる原因であり、またこの種の加硫試験機の理論上の限界である。

(2) レオメーターと中程度の相関性をもつ物性値は300%モジュラス、伸び、引裂A型、圧縮歪等であるが、いずれもレオメーター値がそのまま、これら特性に置き代る程強い関係ではない。このような中程度の相関性は、加硫状況を実際的に判定する際、中途半端であって判断に苦しむ。レオメーターによる加硫曲線を経験、勘、さらに感じて推定する現状の使用法に依拠する以外に仕方ないものにする。ただ、大雑把な加硫の目安を得るという点で、ムーニースコーチによる t 35 の測定より数段進歩した方法であることは確かであろう。

また本稿のように、レオメーターと諸特性値の関係をはっきりさせておけば、レオメーターによる加硫曲線から得られる実際の加硫に対する目安は、一層正確となる。

謝辞：本稿の実験にあたっては、弘中常雄、中村英好、岸昭雄、重枝修三の、また電算機によるデータ解析は、石田博章、落合淑子、小川満里子の尽力によるところ大であった。

#### 文 献

- 1) Canant, F.S., Claxton, W.E.; "ASTM, Special Technical Publication," (1964), No. 383, 33.
- 2) 倉林, 岩崎; "合成ゴム", 10, No. 1, 47 (1968).
- 3) 小林 隆; "実験計画法とその応用", 333~336 (1966, 日本ゴム協会).
- 4) 伊奈; "過去のデータの分析法", 中部産業連盟.