

# 機械的ゴム部品用CR開発のための耐動的 疲労性の評価方法

金 坂 順 一 郎  
三 道 克 己

## A New Evaluation Method of Dynamic Fatigue Resistance for the Development of New Chloroprene Rubber Grade for Mechanical Rubber Goods

Jun-ichiro KANESAKA  
Katsumi SANTO

De Mattia flexing test is conventionally accepted as a dynamic fatigue tester. However, this method has some drawbacks as for reproducibility and difficulty of quantitative analysis of test results. Since the quantitative analysis of dynamic fatigue is very important for designing new polymers, many attempts have been made to evaluate the fatigue from the change of viscoelasticity under the continuous and quantitative dynamic load, and a satisfactory correlation between the viscoelasticity change and De Mattia flexing test has been obtained.

### 1. 緒 言

動的負荷のかかるゴム機能部品にとって、耐動的疲労性の改良は重要な課題であり、ポリマーメーカーにとっても、耐動的疲労性に優れたポリマーの開発は大変興味深いテーマである。しかし、この動的疲労性をいかにして評価するかとなると、話はだんだん複雑になって来る。部品の形状や負荷状態により、応力や歪のかかり方、雰囲気などが異なるため、デマッチャー屈曲試験機やグッドリッチフレクソメーターなど汎用の試験機が有るにもかかわらず、実際には各部品毎の模擬疲労試験装置に依存するところが大きいからである。耐屈曲性に関する限り、デマッチャー屈曲試験機は負荷の形態がよく似ており、模擬疲労試験前のテーブルテストとして広く用いられているが、歪量に対する応力の発生量などの定量的な取り扱いに難があり、ポリマー設計へのフィードバックが難しい。当社ではスカイブレン新グレードの開発研究を鋭意行なうなかで顕著な耐屈曲性を示す二種類のCRの試作に成功した。筆者らは、粘弾性スペクトロメーターを用いて、これらポリマーに一定量の初期歪と動的歪を連続的に加え、粘性及び弾性の変化する様子を室

温と 100°C 雰囲気下で測定した。また、静的歪のみを連続的に加え、粘弾性の変化する様子も 100°C 雰囲気下で測定した。

これらの結果を静的熱老化試験や、室温及び 100°C 雰囲気下でのデマッチャー屈曲試験結果と比較して考察を加えた。

### 2. 実 験

前述したベンチ試作品 TX-130 と TX-131 の他に、比較品として当社上市品スカイブレン R-10 と他社品で比較的良好な耐屈曲性を示すネオプレン GW<sup>1)</sup> を加えて同時評価を行った。測定に用いた配合を表-1 に示す。未加硫物性については JIS K-6300、加硫物性については JIS K-6301 に準じて行った。熱老化試験については試験管法を用い 120°C で行った。

デマッチャー屈曲試験の場合、実用配合ではすぐに破壊するため、Table 1 の JIS B-2 の配合を用い、回転数 300 r.p.m 温度は室温と 100°C で測定を行った。しかし、100°C の場合、JIS に定めるストロークでは急速に破壊を起こすため、チャック間距離は変更せずにストロークを 20 mm に減少させた試験も行った。

Table 1 Formulations for the test

Practical formulation		JIS Formulation B-2	
Chloroprene rubber	100	Chloroprene rubber	100
Magnesia	4	Magnesia	4
Stearic acid	1	Stearic acid	0.5
Octamine	2	SRF Carbon black	30
Anti-oxidant DP	1	Zinc oxide	5
FEF Carbon black	40		
Naphtenic oil	5		
Zinc oxide	5		

粘弾性の測定は実用配合、厚さ 2 mm の加硫シートで幅 5 mm のテストピースを作り、岩本製作所製粘弾性スペクトロメーター<sup>2)</sup>「VES-F-III」を用いて測定した。チャック間距離を 2.5 cm にしてサンプルをセットし、初期歪みとして静的負荷 680 g を加え (歪量は約 8 %) した後、この状態を中立にして ±450 g の動的負荷 (動的歪量としては約 ±6 %) を連続的に 14 時間与えた。負荷を与えた直後に粘弾性を測定し、その後 30 分毎に粘弾性を測定した。100°C の測定の場合は、初期の静的負荷を加えた後にサンプルの入ったチャンバーを昇温し、所定温度に到達と同時に動的負荷を加えて粘弾性を測定した。静的伸長のみ連続的に加えた測定の場合は同様の方法で昇温した後粘弾性を測定する数十秒間のみ同様の動的負荷を与えた。

### 3. 結 果

各ポリマーの未加硫、及び加硫物性を Table 2 に示した。スコーチタイム  $t_5$  と  $V_m$  からみて、TX-130 は普通の硫黄変性 CR (スカイプレン R-10) に近い加工

性を有しており、TX-131 はネオプレン GW とスカイプレン R-10 の中間に位置していることがわかる。

機械的物性に大きな有意差は認められないが、GW の圧縮永久歪みが小さく、TX-131 のそれが R-10 と GW の中間である。GW の 300% モジュラスが他に比べて低い。120°C で二週間の熱老化試験を行い、伸びの低下の様子を Fig. 1 に示した。TX-130, TX-131 の耐熱老

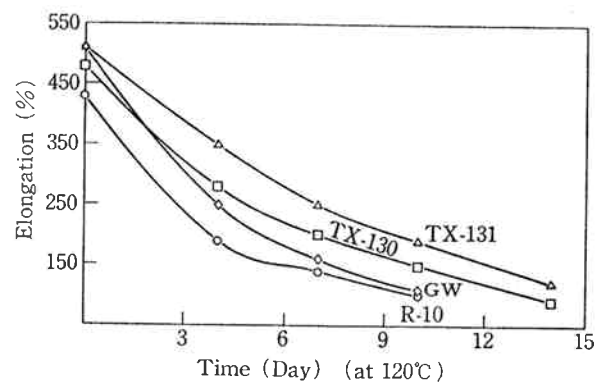


Fig. 1 Heat aging property of improved svlfor modified chloroprene

Table 2 Physical properties of unvulcanized and vulcanized rubber

Class of CR	Skyprene	Trial		Neoprene
	R-10	TX-130	TX-131	GW
Scorch time at 125°C				
$t_5$ (min.)	39	34	28	15
$t_{35}$ (min.)	62	56	46	35
$V_m$ (ML .)	32	36	46	51
150°C, 30 min, Cure				
$M_{300}$ (kg/cm <sup>2</sup> )	165	162	163	158
$T_B$ (kg/cm <sup>2</sup> )	223	229	240	225
$E_B$ (%)	430	480	510	510
Hardness (Hs, JIS-A)	72	72	70	68
C-Set (%)	78	78	73	69
(100°C, 22 hrs)				

These figures are obtained by practical formulation in Table 1

化性は R-10 と比較して非常に優れており、GW の耐熱老化性は R-10 と同等の結果であった。

デマッチャー屈曲試験機による室温での亀裂成長の様子を Fig.2 に示した。TX-130, TX-131 に顕著な改良が認められる。100°C での屈曲試験を JIS で定めるストロークで行ったところ急速に亀裂が生長し、グラフに示すことができなかつたが、1,000 回屈曲後の亀裂の長さ

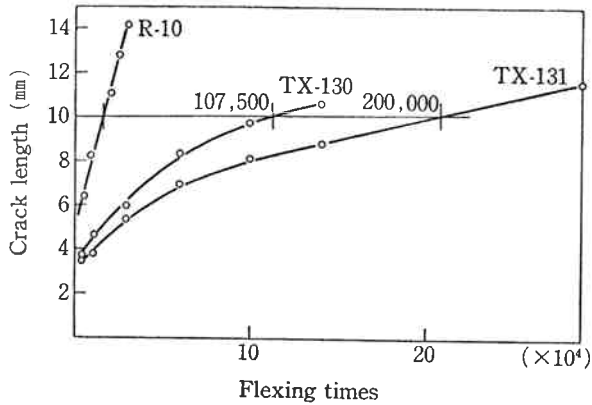


Fig. 2 De Mattia flexing test

は TX-130 が 16.2 mm, TX-131 が 13.2 mm で GW は 14.5 mm であった。また R-10 は完全に破壊状態であった。もう少し長い時間をかけた亀裂生長の様子を見るため、試験機の下ストロークを 56 mm より 20 mm に減少させ、再度 100°C での屈曲試験を行い、その結果を Fig.3 に示した。傾向としては JIS に定めるストロークで行った結果が再現されており、TX-131 が極めて優れた耐屈曲性を示している。R-10 が 2,900 回の屈曲で亀裂長さが 10 mm に達したのに比べ、TX-130 が 85,000 回、GW が 190,000 回であり、TX-131 は 230,000 回の屈曲でも 6.5 mm にしか亀裂は生長しなかつた。GW は TX-131 と TX-130 のほぼ中間的な耐屈曲性を示した。連続的に動的負荷を与えて測定した室温での粘

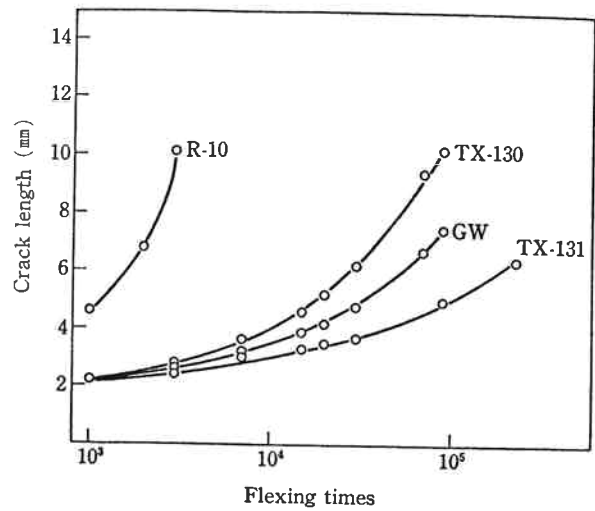


Fig. 3 De Mattia flexing test at 100°C (20 mm stroke)

弾性スペクトロメーターの結果を Table 3 に示し、弾性率が変化する全体の様子を Fig.4 に、測定開始直後から 3 時間後までの様子を Fig.5 に示した。tan δ の変化する様子を Fig.6 に示したが、絶対値がポリマー

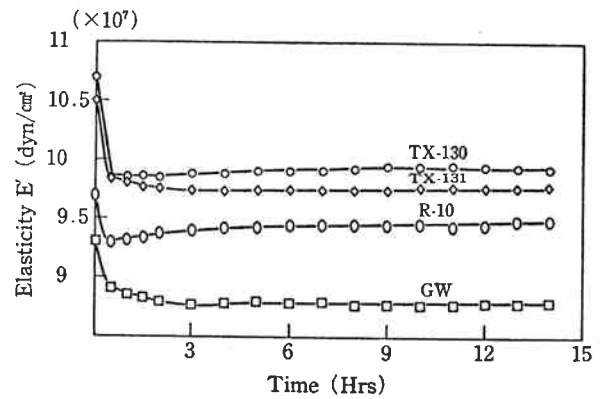


Fig. 4 The change in elasticity during dynamic fatigue at room temperature

Table 3 Visco-elasticity at room temperature with continuous vibration

	Skyprene R-10		Trial TX-130		Trial TX-131		Neoprene GW	
	E'*)	tan δ	E'*)	tan δ	E'*)	tan δ	E'*)	tan δ
Original.	9.70	0.200	10.7	0.230	10.5	0.208	9.31	0.182
After 0.5 hr.	9.30	0.174	9.86	0.190	9.84	0.176	8.91	0.152
" 1 hr	9.32	0.173	9.86	0.189	9.81	0.175	8.86	0.150
" 1.5 "	9.34	0.173	9.87	0.190	9.77	0.174	8.83	0.150
" 2 hrs	9.38	0.173	9.86	0.190	9.76	0.173	8.80	0.149
" 3 "	9.40	0.173	9.89	0.189	9.75	0.173	8.77	0.148
" 7 "	9.45	0.171	9.91	0.187	9.75	0.171	8.80	0.147
" 4 "	9.49	0.171	9.93	0.184	9.78	0.170	8.80	0.147

\*) × 10<sup>7</sup> dyn/cm<sup>2</sup>

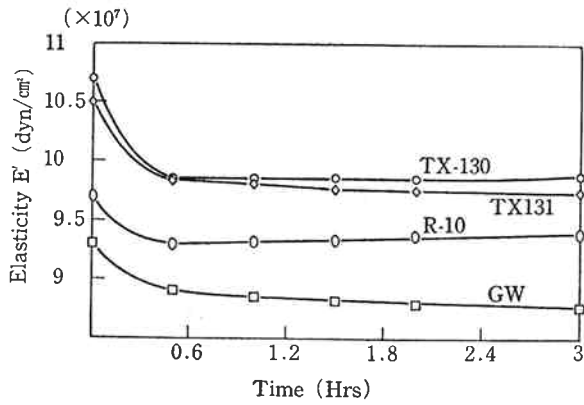


Fig. 5 The change in elasticity during dynamic fatigue at room temperature

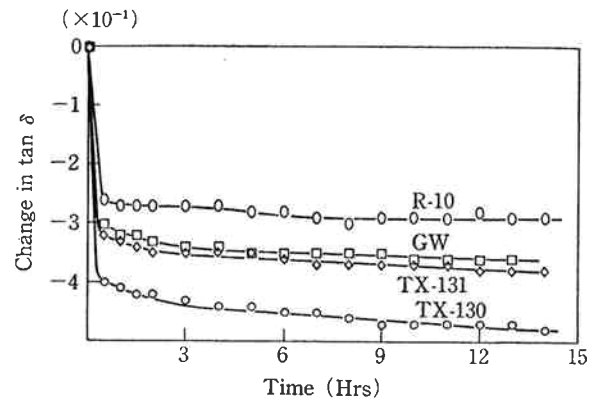


Fig. 7 The difference of loss tangent between original and after dynamic fatigue

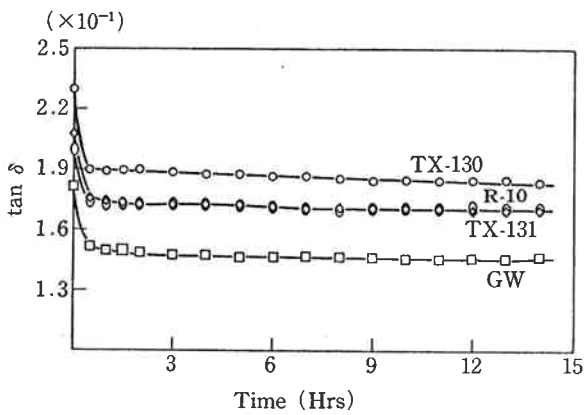


Fig. 6 The change in loss tangent during dynamic fatigue at room temperature

間でかなり異り、比較が難かいために Fig. 7 に変化量でプロットした図を示した。すなわち測定開始直後に得た  $\tan \delta$  を中心値にして、各測定時に得た  $\tan \delta$  を中心値から引いた値をプロットした。

各ポリマーとも測定開始30分で急速に  $E'$  と  $\tan \delta$  が減少しており、R-10 では30分以後  $E'$  が上昇に転じて

いる。その他のポリマーでは TX-130, GW, TX-131 の順で  $E'$  は上昇に転じているが上昇する前の低下する程度は GW, TX-131, TX-130 の順に大きい。 $\tan \delta$  の低下は R-10 が一番小さく、TX-130 が一番大きい。100°C で連続的に動的負荷を与えて測定した粘弾性スペクトロメーターの結果を Table 4 に、また100°C で連続的な動的負荷を与えずに、静的初期伸長のみ連続的に与えた100°Cでの結果を Table 5 に示した。この両試験の弾性率を Fig. 8 a, b にプロットした。動的負荷を与えた場合は初期に弾性率が低下し、その後徐々に上昇していくが、動的負荷を連続的に与えなかった場合は弾性率の低下が認められなかった。また動的負荷を与えた場合の  $E'$  の上昇は R-10, TX-130, GW, TX-131 の順に起っている。動的負荷を与えなかった場合 R-10 の初期の  $E'$  の上昇は特に急激であり、GW の動的負荷の有無による  $E'$  の差は特に大きい。

Fig. 9 a, b は Fig. 7 と同様に 100°C での  $\tan \delta$  の変化を動的負荷の有無で比較したグラフである。

TX-130 と TX-131 は動的負荷の有無にかかわらず変

Table 4 Visco-elasticity at 100°C with continuous vibration

	Skyprene R-10		Trial TX-130		Trial TX-131		Neoprene GW	
	$E'^{*)}$	$\tan \delta$	$E'^{*)}$	$\tan \delta$	$E'^{*)}$	$\tan \delta$	$E'^{*)}$	$\tan \delta$
Original	8.73	0.735	9.94	0.150	8.31	0.172	7.85	0.114
After 0.5 hr	8.49	0.722	9.61	0.127	8.09	0.123	7.61	0.101
After 1 hr	8.58	0.721	9.62	0.123	8.06	0.119	7.62	0.098
// 1.5 hr	8.62	0.199	6.88	0.119	8.09	0.117	7.63	0.095
// 2 hrs	8.68	0.117	9.68	0.116	8.13	0.115	7.66	0.094
// 3 "	8.75	0.115	9.79	0.113	8.17	0.113	7.72	0.097
// 7 "	8.95	0.111	10.0	0.109	8.29	0.108	7.86	0.087
// 14 "	9.13	0.108	10.3	0.106	8.47	0.105	8.02	0.083

\*)  $\times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>

Table 5 Visco-elasticity at 100°C without continuous vibration

	Skyprene R-10		Trial TX-130		Trial TX-131		Neoprene GW	
	$E'_{(*)}$	$\tan \delta$	$E'_{(*)}$	$\tan \delta$	$E'_{(*)}$	$\tan \delta$	$E'_{(*)}$	$\tan \delta$
Original	8.75	0.136	9.85	0.147	8.26	0.143	8.15	0.121
After 0.5 hr	8.85	0.125	9.84	0.129	8.27	0.129	8.19	0.108
"    1 hr	8.93	0.121	9.88	0.123	8.33	0.124	8.22	0.103
"    1.5 hr	8.99	0.119	9.98	0.119	8.38	0.121	8.28	0.100
"    2 hrs	9.00	0.117	10.0	0.117	8.43	0.118	8.33	0.098
"    3 hrs	9.12	0.114	10.2	0.113	8.49	0.114	8.43	0.095
"    7 hrs	9.28	0.108	10.4	0.106	8.71	0.104	8.67	0.097
"   14 hrs	9.48	0.104	10.6	0.103	8.87	0.105	8.85	0.087

\*)  $\times 10^7$  dyn/cm<sup>2</sup>

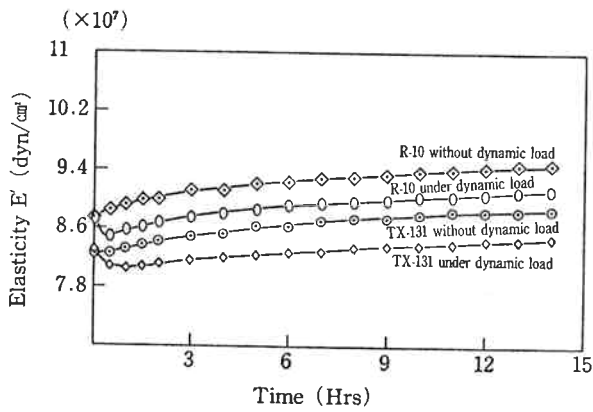


Fig. 8 a The effect of dynamic load on elasticity at 100°C

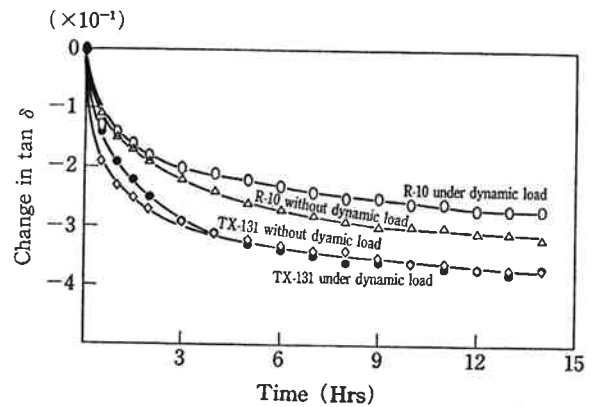


Fig. 9 a The effect of dynamic load on loss tangent at 100°C (as the difference of original and each hours)

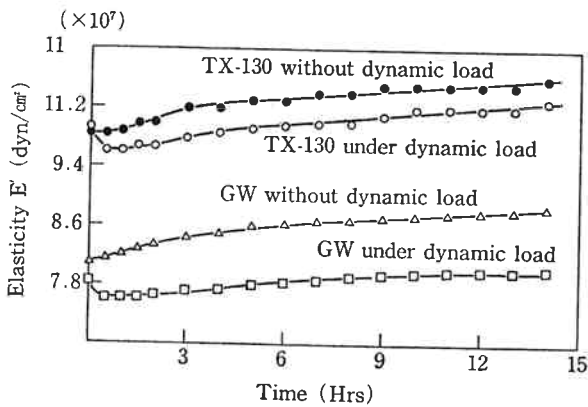


Fig. 8 b The effect of dynamic load on elasticity at 100°C

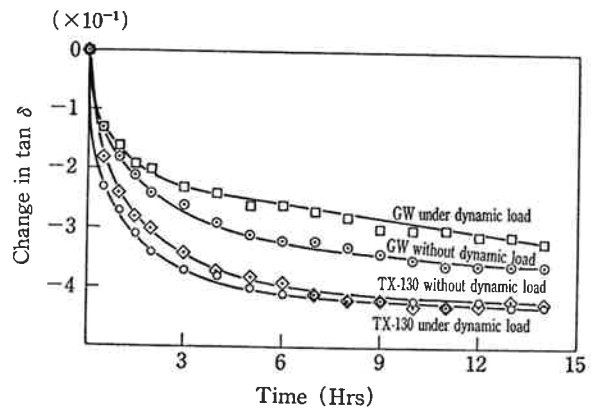


Fig. 9 b The effect of dynamic load on loss tangent at 100°C (as the difference of original and each hours)

化する状態は非常によく類似しており、 $\tan \delta$  の値そのものもよく類似している。一方 R-10 と GW は初期の  $\tan \delta$  は良く類似しているものも、変化する状態を見ると静的負荷のみの場合の変化量が大きくなっている。

#### 4. 考 察

室温でのデマッチャー屈曲試験の結果 (Fig. 2) と、動的負荷を連続して与えた場合の粘弾性、特に弾性率の変化 (Fig. 4, Fig. 5) とを比較すると興味深い。すなわ

ち最初の30分で弾性率は急速に低下するが、その後徐々に上昇に転じている。その上昇の時期と強さを見ると R-10>TH-130>TX-131 の順になっており、デマッチャー屈曲試験の結果とよく一致している。

またこの傾向は 100°C での屈曲試験と粘弾性試験の間 (Fig. 3 と Fig. 8) にも再現されている。但し、この時の弾性率の上昇の程度は GW と TX-131 が逆転して、R-10>TX-130>GW>TX-131 の順に上昇している。そして、耐屈曲性は R-10<TX-130<GW<TX-131 の順に良くなっている。また室温、高温ともに30分から1時間で急速に  $E'$  が高くなるものと、ごくわずかな上昇しか示さないものでは耐屈曲性が極端にちがっている点が興味深い。従来、弾性率が高ければ低い物に比べて、デマッチャーの耐屈曲性は悪くなると考えられていたが<sup>9)</sup>、TX-130, TX-131 が R-10 に比べて高弾性ながら優れた耐屈曲性を示していることは、特筆に値する。一方 Fig. 8 の中で 100°C の雰囲気下、動的負荷を連続的に与えた場合と、与えなかった場合の  $E'$  の変化を比較すると、動的負荷を与えなかった場合には  $E'$  の低下が起っていない。しかも R-10 と GW は試作品と比べて  $E'$  の上昇が速いのが特徴である。これらのことは動的負荷により高分子鎖の切断や分子間相互のからみ合いの影響が小さくなり、その後切断箇所<sup>4)</sup> が架橋に関与していることを示唆しており、再架橋の程度が小さいほど優れた耐屈曲性を有している。高温下でも同じことがいえるが、耐熱性の悪いポリマーは良いポリマーに比べて  $E'$  の上昇が大きい。このため GW と TX-131 がは動的負荷により高分子鎖の切断や分子間相互のからみ合いの影響が小さくなり、その後切断箇所<sup>4)</sup> が架橋に関与していることを示しており、再架橋の程度が小さいほど優れた耐屈曲性を有している。高温下でも同じことがいえるが、耐熱性の悪いポリマーは良いポリマーに比べて  $E'$  の上昇が大きい。このため GW と TX-131 が室

温と 100°C で逆転している。分子間相互のからみの状態は  $\tan \delta$ <sup>9)</sup> により推定できる。(Fig. 6, Fig. 7, Fig. 9) 常温では R-10 の変化が一番小さく次に GW と TX-131 が同程度で TX-130 が一番変化が大きい。この変化は最初の30分に集中している。また 100°C での動的負荷の有無の比較を見ると (Fig. 9) 両者にほとんど差がなく、 $\tan \delta$  の変化は動的な負荷よりも静的伸長と熱老化により変化しているものと推定する。しかし、GW と R-10 は TX-130, TX-131 に比べごくわずかではあるが静的伸長だけの場合の変化が大きい。これは熱による架橋の影響であろう。

以上の考察をまとめると屈曲破壊のメカニズムは動的負荷による破壊的内部構造の変化とこれに伴う、再架橋的内部構造の変化が競合し、これに熱劣化架橋が加わって欠陥部に応力が集中しやすくなって亀裂が発生するのであり、粘弾性スペクトロメーターで所定の荷重、又は変形を比較的精度よく加えることによりポリマーの耐動的疲労性を評価できることがわかった。すなわち所定の動的負荷条件において、 $E'$  の上昇が少ないポリマーほど、その条件下においては耐動的疲労性が優れているとの結論を得た。

また、試作品 TX-130 と TX-131 は従来の硫黄変性 CR に類似した加工性を有し、且つ優れた耐熱性と耐動的疲労性を有するポリマーとの自信を深めた。

## 文 献

- 1) DuPont Neoprene NP-220GW (ネオプレンカタログ)
- 2) 藤野, 河合; "材料", 13, No. 128, 404 (1964)
- 3) 右田; "日本ゴム協会誌", 46, 626 (1973)
- 4) 藤本, 右田; "日本ゴム協会誌", 53, 730 (1980)
- 5) 藤本, 西; "日本ゴム協会誌", 43, 465 (1970)