678.4.074:534.37

加硫前後の条件による防振ゴムの特性の変化*

関口久美**, 西村正巳**, 高橋貞三***

Qualitative Characteristics of Rubber Vibration Isolator
(Influences of Mastication and after Cure)

by Hisayoshi SEKIGUCHI, Masami NISHIMURA and Teizo TAKAHASHI

Influences of vulcanizing temperature and time on the dynamic characteristics of hevea stocks were previously reported by the authors. In this report, dynamic properties of the tread stocks, having the same rate of chemical composition, contained different carbon blacks and accelerators, were studied under the following conditions;

- (1) Influences of mastication before vulcanization.
- (2) Influences of cooling conditions just after vulcanizing process.
- (3) Variations of moduli with an elapse of time after vulcanization.

Then the following results were obtained;

- (1) Increasing the time of mastication, less amplitude dependencies were recognized, and complex modulus and loss factor decreased.
- (2) Imaginary part of complex modulus and loss factor increased, and real part of complex modulus decreased by the instantaneous cooling, just after vulcanizing process.
- (3) Generally, complex modulus slightly increased as time elapse after vulcanization and there were differences of variant mode of their characteristics by the type of carbon black and accelerator.

1. 緒 言

防振ゴムの特性は加硫条件によって大きく変化する。加硫時の条件として、加硫温度と時間の影響はすでに我々が報告した⁽¹⁾ようにいろいろと顕著な傾向が見られている。しかし、これらの傾向はその前後の条件や、作業をする人の扱い方の個人的な差によってもかなり変わってくる。すなわち、加硫前の素練り、加硫後の経過時間、冷却速度等の影響もみのがすことはできない。またこれらはその配合、つまり使ったカーボンブラックや促進剤の種類によってもその現われ方が相当変化する。それで、これらの影響を知るために、ゴムの配合や、加硫条件を一定にしておいて、カーボンブラックの種類だけを変えたものと促進剤の種類のみを変えたものとの2群の試料を作り、これらについて、可塑性の影響、後加硫と加硫直後の冷却速度等による特性の変化に関して実験的研究を行った。また同時に各試料について簡単に試験したクリープ特性もあわせて報告する。

2. 実 験

本実験に使用した試料は Tread type の接着型で、その形は第1図に、またその配合は第1表に示すように A, B, 2 群各 4 種類である。これらは配合およびその割合が同じであるが、A 群はカーボンブラックの種類が異なっている。これらは同表よりわかる

第1図 試料の形状

とおり、その粒子の平均直径が小さくなると、単位重量あたりの表面積が大きくなることより、補強性が大きいことが予想される。B 群は加硫促進剤の種類が違って、これにより かたさ その他が違はずである。実験はすべて軸方向の共振法で行い、ゴムは 35°C に保たれたエアバス中に装着され、平均応力 $\sigma_0 = 0$ の状態で試験した。これらゴムの特性は複素モジュラス E^* で表わすことにすると

$$E^* = E_1 + iE_2 = k \times \frac{l}{A} + iC\omega \frac{l}{A} \dots\dots\dots (1)$$

で表わされ、ここで k :ばね定数, C :減衰係数, ω :円振動数, A :ゴムの断面積, l :ゴムの長さである。

* 昭和 33 年 3 月 20 日 関西支部第33期定時総会講演会において講演, 原稿受付 昭和 33 年 6 月 23 日。

** 正員, 姫路工業大学(姫路市伊伝居 600)。

*** 姫路工業大学。

第 1 表 配 合 表

試 料	A 群				B 群			
	I, II	III, IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
天 然 ゴ ム	100	100	100	100	100	100	100	100
亜 鉛 華	5	5	5	5	5	5	5	5
ス テ ア リ ン 酸	1	1	1	1	1	1	1	1
老 防 D	2	2	2	2	2	2	2	2
い お う	3	3	3	3	3	3	3	3
促 進 剤	DM 0.5	DM 0.5	DM 0.5	DM 0.5	DM 0.5	D 0.5	CZ 0.5	F 0.5
カーボンブラック	電化アセチレン ブラック 40	スフエロン # 9 40	コンチネンタル AAA 40	三池 # 20 40	コンチネンタル AAA 40	コンチネンタル AAA 40	コンチネンタル AAA 40	コンチネンタル AAA 40
合 計	151.5	151.5	151.5	151.5	151.5	151.5	151.5	151.5
カーボンブラック粒子直径	30~40 mμ	30~35 mμ	33~35 mμ	200~500 mμ	33~35 mμ	33~35 mμ	33~35 mμ	33~35 mμ
加 硫 条 件	142°C, 40 mn							

また設計に当りゴムの配合を決定するときの重要な特性である損率 L は

$$L = \frac{E_2}{E_1} = \frac{C\omega}{k} \div 2 \frac{C}{C_0} \dots\dots\dots (2)$$

で求められ, (2)式中の C_0 は限界減衰係数である.

3. 振 幅 依 存 性

振幅依存性を示すのに樺木義一氏提唱のHereditary Theory によることにする. すなわち, ゴム状物質の応力とひずみの関係を示す基礎式は

$$\begin{aligned} \epsilon(t) = & \frac{1}{E} \sigma(t) + \int_0^\infty \Phi(\nu) \int_{-\infty}^t e^{-\nu(t-\tau)} \sigma(\tau) d\tau d\nu \\ & + \int_0^{\sigma/2} \varphi(s) (\sigma - 2s) ds \dots\dots\dots (3) \end{aligned}$$

となり⁽²⁾, E^* の逆数, すなわち複素コンプライアンスをとると

$$J^* = \frac{1}{E^*} = J_1 - iJ_2$$

となる. この実, 虚数部は

$$\begin{aligned} J_1 = & \frac{1}{E} + \int_0^\infty \frac{\nu}{\nu^2 + \omega^2} \Phi(\nu) d\nu + \int_0^{\sigma_m} \varphi(s) \left(1 - \frac{s}{\sigma_m}\right) ds \\ J_2 = & \int_0^\infty \frac{\omega}{\nu^2 + \omega^2} \Phi(\nu) d\nu + \frac{4}{\pi} \int_0^{\sigma_m} \varphi(s) \frac{s}{\sigma_m} \left(1 - \frac{s}{\sigma_m}\right) ds \end{aligned} \dots\dots\dots (4)$$

で表わされる⁽³⁾⁽⁴⁾. この式は振幅のかわりに応力振幅 σ_m の関数として表現したものである. 振幅依存性は (3), (4)各式中 s で積分する項で表わされていて, これは振幅依存性の特性関数 $\varphi(s)$ がわかれば容易に図式積分することができる. この $\varphi(s)$ の計算式としては J_1 より

$$\varphi(s) = 2 \frac{dJ_1}{d\sigma_m} + \sigma_m \frac{d^2 J_1}{d\sigma_m^2} \dots\dots\dots (5)$$

が導かれている⁽⁴⁾. それで, この $\varphi(s)$ によって振幅依存性を論ずることにする. まず σ_m と E_1 , E_2 , L の

第 2 図(a) カーボンの種類と振幅依存性の関係

関係を示したものが第 2 図(a), (b)である. 前者は A 群, 後者は B 群である. これらよりわかるように, A 群すなわち, カーボンブラックの種類を変えたものでは, E_1 の絶対値はアセチレンブラック, スフエロ

第2図(b) 促進剤の種類と振幅依存性の関係

第3図 カーボンブラックおよび促進剤の種類と $\varphi(s)$ の関係

ン #9 およびコンチネンタル AAA を使用したものが大きく、粒子の最も大きいカーボンブラック三池 #20 を使用したものの E_1 が最も小さくなっている。これらの理由はカーボンブラックの性質にもよることであるがカーボンブラックの粒子の大小による補強性

の強弱を示すものと考えられる。損率 L についてもアセチレンブラックの場合が最も大きく、応力振幅が増加するとともに L は増大するが、カーボンブラック三池 #20 を使用した試料においては L の値は最も小さく、応力振幅の増加とともにその絶対値は減少している。また (b) 図に示されているように促進剤の種類を変えた場合にも (a) 図の場合と同様にそれぞれ異なり、 E_1 の絶対値では CZ を使用した試料が特に大きく、D, DM および F の場合はほとんど変わらない。損率 L についても、CZ の場合が特に大きく D, DM および F を使用した試料ではあまり大きな変化は見られない。これらより求めた振幅依存性をその特性関数 $\varphi(s)$ 曲線で示すと、第3図のようになる。 $\varphi(s)$ 曲線はすでに知られているとおり、加硫が十分なら極大値を持っている。まずA群を見ると、一般にカーボンブラックの種類によって補強性が相当異なるが、粒子が小さくなると吸着面積が増加するため E_1 , E_2 , L は増加し、 $\varphi(s)$ の値が大きくなる。また最大値を考えると、その値も変わってくるが最大値を示す σ_m の値はほとんど変わらないことがわかる。次にB群を見ると促進剤 CZ を使った時に E_1 , E_2 , L の値が最大になっている。ここでA群と違うことは $\varphi(s)$ 曲線の最大値も多少違ってくるけれど、それよりも最大値を示す σ_m の値が変わることである。つまり、カーボンブラックによって $\varphi(s)$ の絶対値が大きく変り、促進剤によって最大値を示す σ_m が左右されるものと考えられる。

4. 加硫前の条件 (素練りの影響)

加硫前の素練りの目的はその成分を均一に混合させることと、ゴムの分子を切断し可塑性を増すためである。素練りが過度になると加硫後に大きなモジュラスが得られなくなるが、通常の素練りの程度を十分包含していると思われる範囲で、素練り時間を変化させて試料を3種類作り、その影響を見た。試料の可塑性は第2表にグッドリッチ可塑性で示されている。第4図に示したものが可塑性を変化させた試料における σ_m に対する E_1 , E_2 , L の関係を求めたものである。最初に E_1 の絶対値について考えてみる。 σ_m が小さいところでは、素練り時間が長く、可塑性の大きい試

第2表 試料配合は V に同じ

条件 \ 試料	P-1	P-2	P-3
素練り時間 (mn)	40	20	5
グッドリッチ可塑性	0.680	0.141	0.075

第4図 可塑性を変えた時の振幅依存性

料では可塑性の小さいものと比較して E_1 が小さくなる。しかし、 σ_m に対する E_1 の変化は可塑性の大きな方がゆるやかになる。それで E_1 の値についても、 $\sigma_m > 0.7 \text{ kg/cm}^2$ では、可塑性の大きな試料の方が E_1 は大きくなっていく。それで防振ゴムにおいては E_1 の絶対値が少しくらい変化しても、振幅依存性の小さい方が望ましいことが多い。また E_2, L についても、それらの絶対値は可塑性が大きくなると減少し、かつ応力振幅の増加に対する変化の度合も小さくなる。それで防振ゴムとしては素練りに十分な時間をかけて可塑性は大きくしておいた方がよい。

5. 後加硫の影響

防振ゴムの特性は加硫後の時間の経過とともに変わってくる。これは後加硫 (After Cure) と呼ばれている。この現われ方はカーボンブラックや促進剤の種類によってかなり違うものであるが、一般的に言えば、時間の経過とともに E_1, E_2, L は若干増大している。まずA群の試料についてみると、 $\sigma_m = 0.7 \text{ kg/cm}^2$ におけるこれらの E_1, E_2, L の変化は約1箇月で第5図に示すようになる。スフエロン #9, アセチレンブラック, コンチネンタル AAA は E_1, E_2, L とともに経過時間に対してほぼ直線的に増加し、いずれもその変化

第5図 経過日数と E_1, E_2, L の関係 (A 群) 第6図 経過日数と E_1, E_2, L の関係 (B 群)

はあまり大きくない。たとえばコンチネンタル AAA の E_1 が約1箇月間に5%弱の増加をみている程度である。しかし、粒子直径の大きなカーボンブラック三

第7図 後加硫による $\varphi(s)$ の変化

池 #20 は図よりわかるように、 E_1 が初め7日間ほどで大幅に増加し、50%近くにもおよび、その後はほぼ一定である。一方 E_2 はほとんど変わっていない。また損率 L も7日間程度で減少する傾向は終り、その後はほとんど変化しない。B群については第6図のようになる。これらの変化の仕方はA群に比較してまちまちであるが、Fを除けばだいたい同様な傾向を持っていて、時間とともに E_1 、 E_2 、 L は増加する。中でもCZを使用した試料の変化は大きい。ここでFは特異な変化を示していて、 E_1 が時間とともに減少し、 E_2 の場合は増加している。またCZを使用した試料の損率 L はいったん減少し、再び増加している。経過時間に対するショアかたさの関係も、やはり経過時間の増加とともにかたさも大きくなっている。また動試験の場合にFを使用した試料の E_1 は経過時間の増加とともにいったん減少するが、かたさにおいてもこれに似た傾向を持っている。つぎに経過時間に対する振幅依存性の変化をみるために $\sigma_m \sim \varphi(s)$ 曲線をとると第7図のようになる。この配合はアセチレンブラック、DMを使用した試料番号Iのものである。これによると、測定するたびに $\varphi(s)$ 曲線が幾分違っているが、 $\varphi(s)$ は $\sigma_m \sim J_1$ 曲線の図式微分によって求めるもので、多少のばらつきはやむを得ないものであるし、また第7図のばらつきは傾向を持たないものであることから、 $\varphi(s)$ は後加硫によって大きな変化はしないものであるとみてよい。

6. 冷却速度の影響

ゴムを加硫成形した直後にプレス型より取出して空

中放冷したものと、直ちに冷水中に投入して急冷したものとの差を比較した。放冷したものは急冷したものに比較して加硫時間が若干長くなったのと同様な効果があるものと思われる。それでA群のうち、アセチレンブラックとスフエロン #9 を使った2種類の配合で、急、徐冷した試料について5と同じ実験を行った結果が第5図中に示されている。これによれば徐冷、急冷の両試料の後加硫は E_1 の場合ほとんど同様に現われ、絶対値を見ると後者の方が E_1 で少し低く、 E_2 、 L では若干大きくなっている。すなわち、上述の予想のようになったが、その差はわずかである。ショアかたさについて求めた結果も急冷するとかたさの絶対値は少し低くなるが経過時間に対する変化の傾向はあまり大差がない。

7. 圧縮クリープ特性

今までの全試料で、加硫後1箇月以上経過したものについて、みかけの応力 $\sigma = 4.5 \text{ kg/cm}^2$ 、温度 35°C で圧縮クリープ試験を行った結果が第8図に示されている。これは加荷後6秒を起点としてプロットしたものである。2000分程度のクリープ試験においては時間を対数にとるとだいたい直線的であるとみなすことができる。圧縮クリープひずみ ϵ と時間 t との間には次式のような関係がある。

$$\epsilon = a + b \log t \quad (6)$$

これらの定数 a 、 b を実験結果より計算すると第3表に示すようになる。結局A群では初期ひずみに関していうと、アセチレンブラックを使用したものが最も小さく、クリープ速度からいうと、カーボンブラック三池 #20 を使用したものが最も小さい。一般に、使用するカーボンブラックの粒子によって、初期ひずみ、

第3表 クリープ試験より求めた定数

試料番号	a %	b $1/\log t$ ($t = \text{mn}$)
I	10.69	0.51
II	10.68	0.56
III	12.8	0.73
IV	12.0	0.58
V	11.75	0.97
VI	16.38	0.32
VII	11.75	0.97
VIII	12.75	1.1
X	5.25	0.66
X	11.45	0.9
P-1	10.1	0.76
P-2	11.75	0.97
P-3	12.97	1.03

第8図 圧縮クリープ試験結果

クリープ速度ともに変化してくる。B群ではCZを使用した試料が初期ひずみ、クリープ速度とも最も小さい。これはかたさおよび E_1 が特に大きいことが原因と考えられる。他のものではDを使用したものが両特性とも最も大きくなっている。結局、同量だけ促進剤を使用しても網めが発達し、モジュラスが高くなるようなものを使った方がクリープ特性が良好である。加硫直後に試料を急冷したものでは、アセチレンブラックを使用した試料について比較してみると、初期ひずみ、クリープ速度とも徐冷した試料とほとんど変わらない。しかし、スフェロン#9を使用したものでは若干初期ひずみ、クリープ速度が減少している。加硫直後に行う急冷操作は、この場合も前述の後加硫の場合と同様にゴムの材質に、本質的に大きな変化は与えないようである。しかし、カーボンの種類によって、初期ひずみ、クリープ速度がかなり変化する。加硫前の試料の可塑性を変化させたものでは、この程度の実験時間では素練り時間を長くして可塑性を大きくしたものの方が初期ひずみおよびクリープ速度がともに減少する傾向を示している。

8. まとめ

いままで述べて来たとおり加硫時間、加硫温度および成分配合量が同一であっても、使用するカーボンブラック、促進剤の種類、素練り、加硫操作直後の冷却速度、加硫後の経過時間等の諸条件によって、ゴムの E_1 , E_2 , L はもちろん、振幅依存性、クリープ特性も相当大幅に変化する。またおもな結果を要約すると

(1) 加硫前のゴムの可塑性を大きくすると、振幅依存性の特性関数 $\varphi(s)$, E_1 , E_2 , L の絶対値はともに小さくなる。

(2) 後加硫の影響は配合剤の種類により異なってくるけれど、一般に経過日数の増加とともに E_1 , E_2 , L は漸増する。ただし、その速度はカーボンブラックの種類によって違ひ、逆の傾向を示す促進剤もある。

(3) 加硫直後にゴムを急冷した場合、後加硫については大きな変化がなく、特性値にわずかな差がある程度である。

(4) 圧縮クリープ試験における初期ひずみ、クリープ速度はA群ではカーボンブラックの粒子が小さくなると減少する。またB群では促進剤の種類によってもそれぞれ異なり、CZの場合に両特性値とも最も小さくなる。また加硫前の可塑性を大きくすると、初期ひずみ、クリープ速度は減少している。一般に加硫直後の冷却速度も大きい方が初期ひずみ、クリープ速度は小さくなる。

なお本研究を行うにあたり、終始御指導を賜った京都大学 榎木義一教授に心から御礼を申し上げ実験に協力された姫路工大学生千脇義之君、試料を提供された日輪ゴム工業会社に感謝の意を表明する。

文 献

- (1) 関口, 西村, 中前, 尾形, 機械学会論文集, 23, 135 (昭 32-11), 832.
- (2) 榎木, 得丸, 菅井, 機械学会誌, 56, 418 (昭 28-11) 807.
- (3) 榎木, 得丸, 機械学会論文集, 20, 91 (昭 29-3), 226.
- (4) 関口, 小寺沢, 機械学会論文集, 22, 115 (昭 31-3), 200.