

非線形粘弾性を用いたゴム材料の耐候劣化評価

化学技術部 材料化学チーム 武田 理香
 横浜国立大学大学院工学研究院 西村 真哉
 化学技術部 材料化学チーム 津留崎 恭一

本研究では、筆者らが提案した 3 次元リサージュ曲線の湾曲度から計算される新しい非線形粘弾性 (NLVE) 指標を用いて、ゴム材料の耐候性を評価する手法を検討した。ここで、3 次元リサージュ曲線とは動的粘弾性測定による測定点 (歪 γ , 歪速度 $\dot{\gamma}$, 応力 σ) を 1 周期分つなぎ合わせてできる閉曲線を指し、この湾曲度は平均伸び \bar{D} 、平均折れ曲がり $\bar{\Theta}$ 、平均捻じれ角 $\bar{\Phi}$ によって定量化する。耐候劣化させた 5 種類のゴム材料について、これらの値を比較した。この結果、一般に耐候性が悪いとされる材料は劣化前後で $\bar{\Theta}$ の差 ($\Delta\bar{\Theta}$) が大きくなり、 $\Delta\bar{\Theta}$ は耐候劣化の評価法として有効であることが分かった。

キーワード：非線形粘弾性, 3次元リサージュ曲線, 耐候性, 劣化, ゴム材料

1 はじめに

ゴム材料の特徴は、柔軟で伸縮性に富み、外力を除くと瞬時に元に戻る他の材料にはない特性を有するところにある。ゴム材料はその特性を生かしてタイヤや免震ゴムなど大変形を受ける多様な場面で使用されている。このため、大変形領域まで歪を印加したゴム材料の粘弾性挙動を把握することは重要である。

ゴム材料の粘弾性特性を把握する手段として、動的粘弾性測定がある。この測定では、正弦波歪 γ を与えた時の応答応力 σ の関係に歪速度 $\dot{\gamma}$ を加えて 3 次元座標にプロットした 3 次元リサージュ曲線を描くことができる。図 1 に 3 次元リサージュ曲線の模式図を示す。3 次元リサージュ曲線は、低歪領域の線形粘弾性 (LVE) では σ が γ に比例し、平面上の楕円となる。一方、高歪領域の非線形粘弾性 (NLVE) になると σ が γ に比例しなくなり、3 次元空間で湾曲した形状となる。筆者らは、その曲線形状を伸び \bar{D} 、折れ曲がり $\bar{\Theta}$ 、捻じれ $\bar{\Phi}$ の 3 要素によって定量化する新しい NLVE 指標を提案した¹⁾。NLVE 指標により、最大歪 γ_0 を段階的に大きくした時にゴム材料が LVE 挙動から NLVE 挙動へ移り変わる過程を明確に示すことができた。本研究では、NLVE 指標の屋外環境における紫外線や降雨による劣化 (耐候劣化) 評価への応用を考える。

ゴム材料に限らず、時間経過による物性の低下は、耐久性が求められる用途、例えば人命にも関わる場所では特に注意すべき問題である。このため、劣化評価方法は大変重要となる。ゴム材料の耐候劣化については JIS で規格化されており、外観変化と物理特性変化である引張り強さ、切断時伸び、引張応力、引裂強さ、硬さなどの残留

率で評価される^{2, 3)}。引張り強さなどで劣化を評価する場合には予めダンベル試験片を用意するが、難点は、経時変化を追う際に相当数の試験片が必要なことである。また、ゴム材料の場合、強度のばらつきが大きいいため、劣化による強度低下がばらつきに埋もれてしまう懸念がある。硬さ試験を用いる場合、耐候性試験前後の違いが小さく、定量的に捉えるには不十分である⁴⁾。

劣化の評価方法として、強度分析の他に化学構造分析がある⁵⁾。赤外分光分析などは、化学構造の変化について有用な情報を得ることができる。しかしながら、複合材料であるゴム材料の劣化は、単純な化学構造変化だけに起因するものではなく、また、表層で構造劣化が起きている場合は、試料全体の機械特性に影響を与えないこともある。

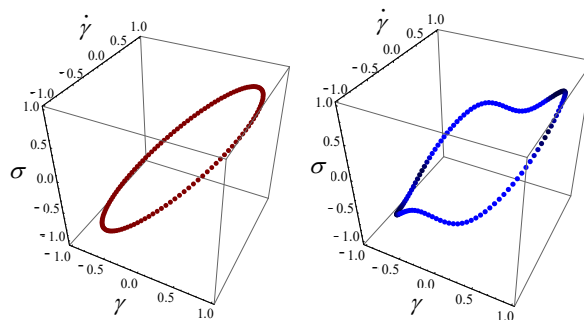


図 1 3 次元リサージュ曲線の模式図
 LVE では平坦な楕円となるが (左)、NLVE になると 3 元的に湾曲する (右)。

本研究では、NLVE 指標 \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ を使用し、耐候劣化させた様々なゴム材料についてより簡便で定量的な劣化評価を検討する。この評価方法は、試料全体を変形させて測定することから、表層の劣化だけでは捉えきれない大変形時のゴム材料の性能の把握に有効である。

2 実験方法

2.1 ゴム試料

ゴム材料は、市販されているニトリルゴム (NBR)、天然ゴム (NR)、ブチルゴム (IIR)、フッ素ゴム (F)、シリコンゴム (Si) を用い、幅 10 mm、長さ 20 mm、厚さ 1.5 mm にカットして使用する。

2.2 粘弾性測定方法

測定は、動的粘弾性測定装置 (ティー・エイ・インストルメント社製 ARES-G2) を使用する。測定方法は、短冊形に切ったゴム試験片に捻じり方向の γ を与え、このときの σ を観測する。振動数 f_0 は 4 Hz で固定とし、最大歪 γ_0 を 1.0 % から 50 % まで変化させる。各 γ_0 において、 γ が 1 周する間に σ を等しい時間間隔で 128 点測定する。測定環境は室温とする。

2.3 NLVE 解析方法

3 次元リサージュ曲線は、初期時刻 $t=0$ から 1 周期後の時刻 $t=1/f_0$ まで、 N 分割された時間における点 $(\gamma, \dot{\gamma}, \sigma)$ の集合で与えられる。今回の実験では、 $N=128$ となる。

始めに、 i 番目の時刻 $t_i=(i-1)(N/f_0)$ の測定点を $\mathbf{x}_i=(\gamma_i, \dot{\gamma}_i, \sigma_i)$ とし、周期境界条件 $\mathbf{x}_1=\mathbf{x}_{N+1}$ を設定する。また方位ベクトル \mathbf{d}_i を次式で定める。

$$\mathbf{d}_i = \mathbf{x}_{i+1} - \mathbf{x}_i \quad (1)$$

次に、 \mathbf{d}_i の距離 d_i 、 \mathbf{d}_i と \mathbf{d}_{i-1} のなす外角 θ_i 、 \mathbf{d}_i と \mathbf{d}_{i-1} がつくる三角形の単位法線ベクトル \mathbf{n}_i 、 \mathbf{n}_i と σ 軸方向の単位ベクトル \mathbf{n}_σ がなす角度 ϕ_i を定義する。

$$d_i = |\mathbf{d}_i| \quad (2)$$

$$\theta_i = \cos^{-1} \frac{\mathbf{d}_{i-1} \cdot \mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_{i-1}| |\mathbf{d}_i|} \quad (3)$$

$$\mathbf{n}_i = \frac{\mathbf{d}_{i+1} \times \mathbf{d}_i}{|\mathbf{d}_{i+1}| |\mathbf{d}_i|} \quad (4)$$

$$\phi_i = \cos^{-1}(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_\sigma) \quad (5)$$

LVE からの伸び D_i 、曲げ角 Θ_i 、捻じり角 Φ_i の変化率によって NLVE を指標化する。

$$D_i(\gamma) = (d_i(\gamma) - d_i^L) / d_i^L \quad (6)$$

$$\Theta_i(\gamma) = (\theta_i(\gamma) - \theta_i^L) / \theta_i^L \quad (7)$$

$$\Phi_i(\gamma) = (\phi_i(\gamma) - \phi_i^L) / \phi_i^L \quad (8)$$

最後に、 D_i 、 Θ_i 、 Φ_i の 1 周期にわたる平均を定義する。

$$\bar{D}(\gamma) = \langle D_i(\gamma) \rangle \quad (9)$$

$$\bar{\Theta}(\gamma) = \langle \Theta_i(\gamma) \rangle \quad (10)$$

$$\bar{\Phi}(\gamma) = \langle \Phi_i(\gamma) \rangle \quad (11)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle$ は次式で与えられ、 L は LVE を意味する。

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N A \quad (12)$$

但し、完全な LVE を与える $\gamma_0=0$ のリサージュ曲線は存在しない (原点となる)。そこで、ここでは $\gamma_0=1.0\%$ のリサージュ曲線を LVE の近似値として使う。

$$\langle \mathbf{n}_i^L \rangle = \langle \mathbf{n}_i(\gamma=1.0) \rangle \quad (13)$$

図 2 に 2.1 で示した各種ゴム試料の耐候性試験前における \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ を示す。文献¹⁾と同様、ある歪値 ($\gamma_0=15\%$ 付近) を境にして \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ に変化が起こっており、この境が LVE と NLVE の変化点と考えられる。 \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ はゴム材料の種類によって差がみられる。具体的には F, NBR, NR, IIR, Si の順に値が大きくなっている。この様に、これらの値は各種ゴム材料の NLVE 度合いを特徴づける指標といえる。

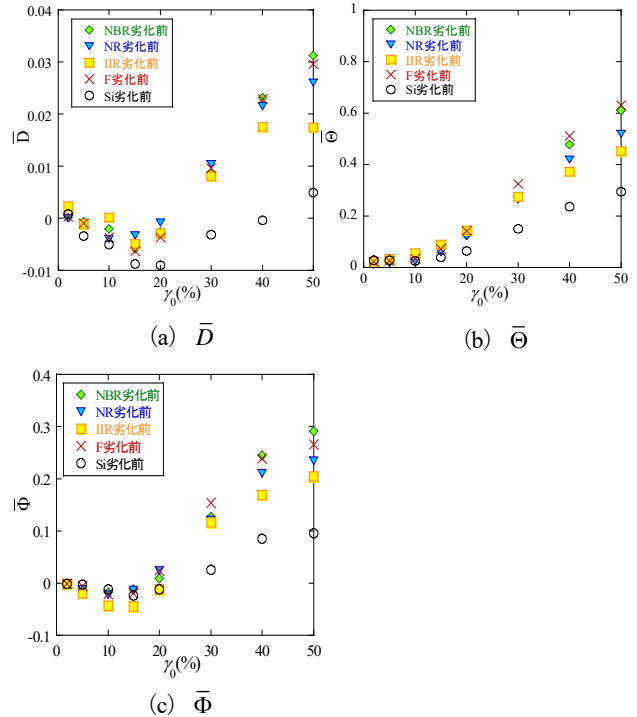


図 2 各種ゴム材料の耐候性試験前における \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ の γ_0 依存性

2. 4 促進耐候性試験方法

促進耐候性試験は低温サイクルキセノンウェザーメーター（スガ試験機製）を用い、試験条件は光照射が 7.5kW キセノンアーク光源で照射照度 60 W/m² (300 nm~400 nm)、設定温度はラックパネル温度計 63 °C、水噴霧は 60 分間中 12 分間とする。促進耐候性試験は 1000 時間とする。

3 結果

図 3 に例として NBR の耐候劣化前及び劣化後における \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ の γ_0 依存性を示す。 $\gamma_0 \leq 15$ % の領域 (LVE) では耐候劣化前後で \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ の差はあまり見られない。一方、 $\gamma_0 > 15$ % の領域 (NLVE) では γ_0 の増加と共に \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ は劣化後の方が低下している。

図 3 より NLVE 指標 $\bar{\Theta}$ が、耐候劣化後の変化が最も大きいことが分かる。そこで耐候劣化前後の差 $\Delta \bar{\Theta}$ を耐候劣化の指標とする。

$$\Delta \bar{\Theta} = |\bar{\Theta} (\text{劣化前}) - \bar{\Theta} (\text{劣化後})| \quad (14)$$

実は $\bar{\Theta}$ はリサージュ曲線を多角形とみなしたときの外角の和となっている¹⁾。 Gauss-Bonnet の定理から、 $\bar{\Theta}$ はリサージュ曲線が全て平面上にあれば一定値 (=2 π)、 2 π でなければ曲面上にあることを意味する。このことから、 $\bar{\Theta}$ は 3 次元リサージュ曲線の曲がりを最も良く表す NLVE 指標である。

図 4 に各種ゴム材料の $\Delta \bar{\Theta}$ の γ_0 依存性を示す。 ゴム材料の種類によらず、低歪領域では耐候劣化による影響はみられない。しかしながら、 $\gamma_0 = 30$ % 以上の高歪領域では γ_0 の増加と共に $\Delta \bar{\Theta}$ が大きくなる。表 1 に $\gamma_0 = 50$ % のときの各種ゴム材料の $\Delta \bar{\Theta}$ 値を示す。 NR は $\Delta \bar{\Theta}$ が最も大きく、次いで、 NBR, F, IIR, Si の順になっている。特に Si は $\Delta \bar{\Theta}$ が非常に小さく、耐候劣化の影響がほとんどみられない。一般的に NR, NBR は耐候性が悪く、 IIR, F, Si は耐候性が良いことが知られている⁹⁾。 $\gamma_0 = 50$ % のときの $\Delta \bar{\Theta}$ から耐候性の優劣を明確に読み取ることができる。

このことから、非線形性の変化を示す $\Delta \bar{\Theta}$ は、高歪領域で使われることが多いゴム材料の劣化評価指標として有用と考えられる。

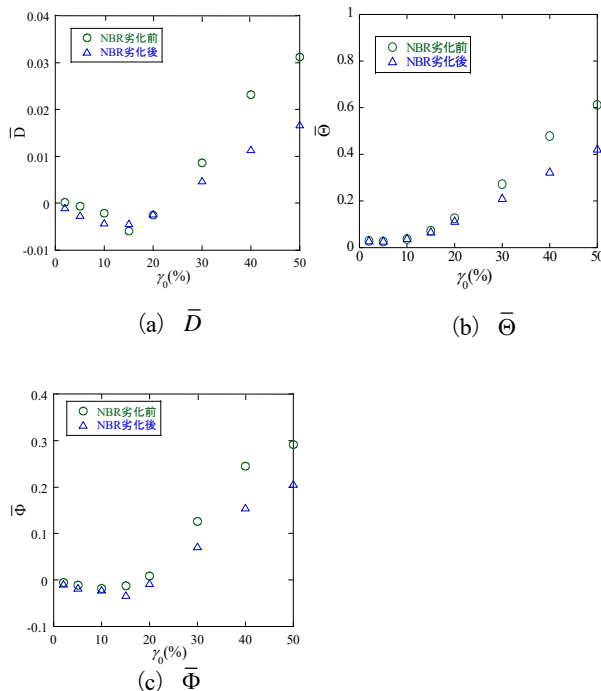


図 3 NBR の耐候劣化前後の \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$

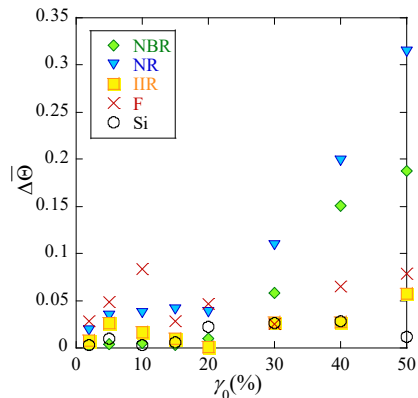


図 4 各種ゴム材料の耐候性試験前後の変化量 $\Delta \bar{\Theta}$

表 1 $\gamma_0 = 50$ % のときの各種ゴム材料の $\Delta \bar{\Theta}$ 値

種類	$\Delta \bar{\Theta}$ ($\gamma_0 = 50$ %)
NBR	0.19
NR	0.31
IIR	0.06
F	0.08
Si	0.01

4 まとめ

3次元リサージュ曲線の形状変化に着目した新しいNLVE指標 \bar{D} , $\bar{\Theta}$, $\bar{\Phi}$ をゴム材料の耐候劣化評価へ応用した。高歪領域における劣化前後の $\bar{\Theta}$ の差 $\Delta\bar{\Theta}$ を5種類のゴム材料で比較したところ、 $\Delta\bar{\Theta}$ の大小と一般に知られているゴム材料の耐候性の優劣はほぼ一致した。

$\Delta\bar{\Theta}$ は、大変形下の非線形粘弾性の変化を表していることから、ゴム材料の実性能に即した耐候劣化指標と考えられる。

文献

- 1) 武田, 西村, 津留崎; 神奈川県産業技術センター研究報告, No.21, 1(2015) .
- 2) JIS K 6266:2007 加硫ゴム及び熱可塑性ゴム - 耐候性の求め方
- 3) 日本ゴム学会編 “ゴム試験法第3版”, 丸善, P.314(2006) .
- 4) 津留崎, 武田; 高分子論文集, 72, 130 (2015) .
- 5) 大武義人, “ゴム・プラスチック材料のトラブルと対策”, 日刊工業新聞社, P.67
- 6) 宇佐美, 大石, “ゴム材料の選び方・使い方”, オーム社, P. 160 (1987) .

Evaluation of Weather Resistance of Rubber Materials using Non-linear Viscoelasticity

Rika TAKEDA, Shinya NISHIMURA and Kyoichi TSURUSAKI

In this study, we evaluate weather resistance of rubber materials by using the non-linear viscoelastic (NLVE) indices calculated from a Lissajous closed curve consisting of points, (strain γ , strain rate $\dot{\gamma}$, stress σ). We have proposed three NLVE parameters: bond \bar{D} , bend $\bar{\Theta}$, and torsion $\bar{\Phi}$, which quantify a distortion of the closed curve. We calculate $\Delta\bar{\Theta}$ which is the subtraction of a value $\bar{\Theta}$ after weather resistance test from that before degradation, and compare those between five types of rubbers. As a result, we found that $\Delta\bar{\Theta}$ is effective for quantitative evaluation of weather resistance, because the $\Delta\bar{\Theta}$ values of rubbers lacking weather resistance increase.