

電線用合成ゴム混和物の可塑性と電気的 および物理的性質

— ネオプレン GNA 混和物のゴム配合量による影響 —

山本三郎* 大内末夫**

The Plasticity, Electrical and Physical Properties of Synthetic Rubber Compounds for Electric Wires

— Effect of Rubber-Compound-Content in the Neoprene GNA Compounds —

By Saburō Yamamoto and Sueo Ouchi
Hitachi Electric Wire Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

The purpose of the research herein disclosed was to establish the most suitable conditions under which the thermoplastic high polymer materials for electric wire use should be extruded. In the previous report, the writers suggested that the plasticity of thermoplastic materials might be represented by the three constants, n , η^* , and f , asserting at the same time that the plasticity of both polyvinyl chloride and natural rubber compound could be represented as well by these three constants, based on their theoretical research and experiments. Also, the relation between the mixing rate of softener for the synthetic rubber, the three constants of its plasticity and the electric properties of it was discussed experimentally.

In the present report, the relation between rubber content in synthetic rubber compounds and their plasticity, electrical and physical properties is the subject of discussion, which may be summarised as follows:

- (1) The photographic observation of the distribution of flow lines of the Neoprene GNA compounds in the orifice has proved that the theory concerning the extruded volume can apply to the rubber compounds.
- (2) The three constants representing the plasticity varies with the rubber content, and, especially, the value of η^* shows a marked decrease with the increase of the rubber content as shown in the attached table.
- (3) According to the comparative study of the relations between the three constants of the plasticity and the rubber content in the natural and synthetic rubber compounds (Neoprene GNA), it can be said that the f , η^* , and n change in different ways, each with its own tendency.
- (4) So far as the plasticity goes, the best result is derived when the natural rubber and the synthetic rubber are given 50% and 45% rubber content respectively.

* ** 日立製作所日立電線工場

- (5) The electrical properties change slightly with the amount of rubber content, but the physical properties seem to have no definite connection with the rubber content, and the compounds yield most favourable results in these respects when given 44% rubber content.

〔I〕 緒 言

電線用熱可塑性高分子物質の最適押出作業条件を把握する目的で被押出物の可塑性をまずとりあげ、電線用熱可塑性物質の可塑性を表わすには3常数 n , η^* , f を用いることがよいことを提唱して来た。この3常数のうち η^* は粘性係数に相当する流れの常数, f は単位面積当りの降伏値である。 n については以後荷重指数と呼ぶことにする。

先に試作押出式プラストメータを用いて塩化ビニル樹脂混和物の可塑性の3常数を求め⁽¹⁾⁽²⁾, 理論および実験の両面より塩化ビニル樹脂混和物の可塑性は3常数をもつて表わしうることをあきらかにした。試作圧縮型プラストメータを使用して塩化ビニル樹脂混和物の可塑性計粘度を求め⁽¹⁾, 引続き天然ゴム混和物の各種配合量, 混練時間と可塑性の3常数⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾を求め, 流線形状および流出量に対する理論値と実験値の類似性をあきらかにした。既報⁽⁵⁾⁽⁷⁾においては合成ゴム混和物ネオプレンGNAの軟化剤配合量と可塑性の3常数および電気的諸性質の関連性について実験的に論究した。

合成ゴムの中にはネオプレン, GRS (ブタジエン, スチレン共重合体), GRI (イソブチレン, イソプレン共重合体), ハイカーOR (ブタジエンアクリルニトリル共重合体), 珪素ゴムなどの種類がある。このうち GRI, GRS, 珪素ゴムなどは一般に電気的特性がすぐれているので絶縁用として使用されている。ネオプレンは耐候性, 耐オゾン性がすぐれているので保護被覆用としては最も多く使用されている。なおネオプレンのうちには GNA, W, WRT, Q などの種類がある。W型は着色容易であり, 加工性が天然ゴムに類似している。WRT型はGNA型, W型などより結晶化がおそい。またQ型は耐油性がすぐれているが, これらのうち最も廉価で実用化されているのはGNA型である。本報告においては最も実用化されているネオプレンGNAをとりあげ, そのゴム配合量を変えた場合と天然ゴムのゴム量に応ずる可塑性の3常数を比較検討し, さらにネオプレンGNA混和物のゴム配合量を変えた場合の電気的諸性質すなわち固有抵抗 ($\Omega\text{-cm}$), 絶縁耐力 (V/mm), 誘電率 (ϵ), 誘電正切 ($\tan \delta$) の測定結果および物理的諸性質すなわち比重, 硬度, 弾性, 熱空気老化試験による抗張力 (kg/mm^2), 伸び (%), 100% モジュラス (kg/mm^2) および磨耗率 (%) の測定結果について報告する。

第 1 表 供試合成ゴム(ネオプレン GNA) 混和物の配合表

Table 1. Mixing Ratio of Testing Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

試料番号	配合薬品名 ネオプレン GNA	酸化マ グネシ ウム	亜鉛華	ソバロ イ ド A	カーボ ン	ステア リン酸	白艶華
R-56	100	4	5	10	20	0.5	40
R-44	100	4	5	10	20	0.5	90
R-36	100	4	5	10	20	0.5	140
R-30	100	4	5	10	20	0.5	200

(註) R-56, R-44, R-36, R-30 は全配合量 100 に対するゴム量の百分率である。

〔II〕 ゴム配合量と荷重および流出量

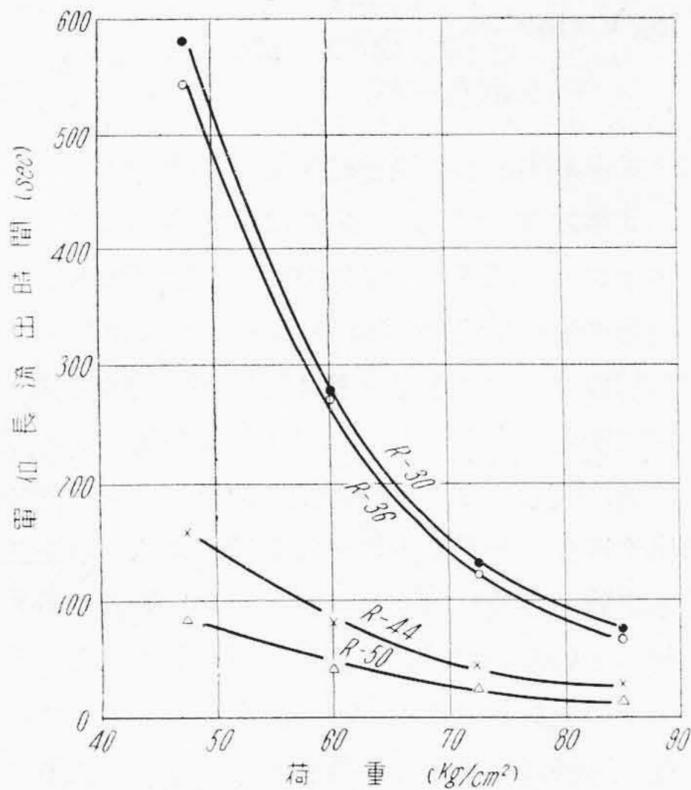
最近の文献にはレオロジー⁽⁸⁾⁽⁹⁾, 粘弾性,⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ 可塑性⁽¹²⁾, 粘度⁽¹³⁾, プラストメータ⁽¹⁴⁾などについての報告が多くなつて来たが電線用熱可塑性高分子物質の可塑性の3常数の報告はないようである。そこで引続き合成ゴム混和物としてネオプレンGNAのゴム配合量を変えた場合について試作押出式プラストメータを使用して可塑性の3常数を求めるため荷重と流出量の関係について実験した。

(1) 試 料

本実験に用いた合成ゴム混和物の配合は第1表の通りであり, ゴム量の重量配合百分率は 56, 44, 36, 30% になつている。第1表の配合はゴム量 100 部に対し充填剤白艶華の配合量が 40, 90, 140, 200 部になつているので同時に白艶華配合量の影響をみる事ができる。試料のロール練作業は実験用 5"×12" ロールで回転比 1:1.13, ロール温度 $65 \pm 5^\circ\text{C}$ で行つた。ロール練時間は素練 5 分, 混練 32 分, 精練 3 分である。このように練つたものを 10φ の穿孔器を使用して厚さ約 8 mm の円柱型試料を作つた。

(2) 荷重と流出量

前述の方法で作製した試料を荷重 47.6, 60.1, 72.7, 85.2 kg/cm^2 の場合について押出式プラストメータを使用してゴム配合百分率を変えた場合の単位長さの流出時間を測定した結果は第1図の通りであり, また単位時間の流出量は第2表の通りである。なお流出時間は 3~5 回の平均値を示してある。流出量は流出時間より換算した値でありダイヤルゲージ 1 mm の体積は 0.0798 cm^3 に相当する値になつている。



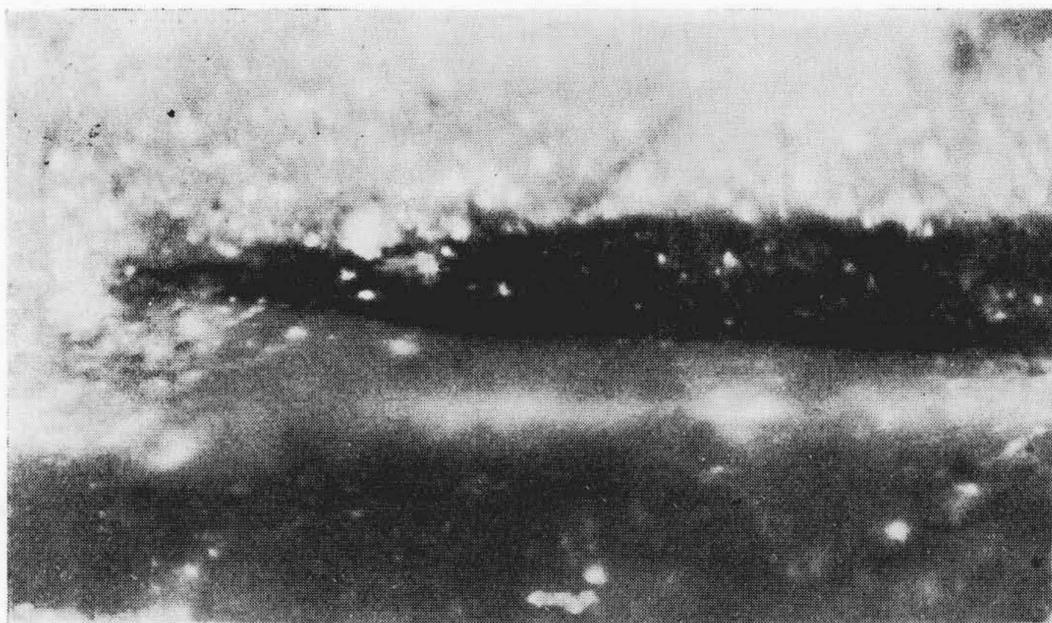
第1図 ゴム量の変化による合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の荷重と流出時間の関係
 Fig.1. Relation between Load and Flowing Time of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Rubber Concentration

第2表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の流出量

Table 2. Flowing Volume of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Rubber Concentration

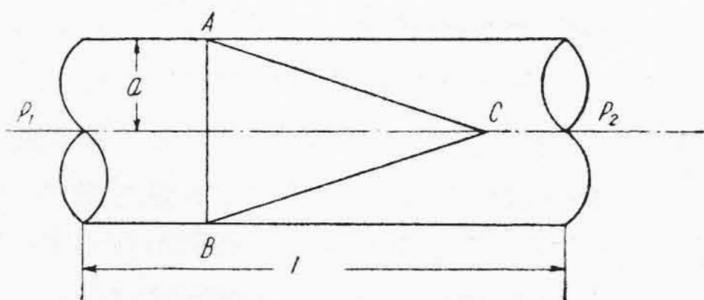
試料	荷重 (kg/cm ²)	流出時間 (s)	流出量 (cm ³ /s)
R-56	47.6	93.7	8.52×10 ⁻⁴
	60.1	46.3	17.23×10 ⁻⁴
	72.7	27.1	29.44×10 ⁻⁴
	85.2	14.8	53.92×10 ⁻⁴
R-44	47.6	158.0	4.32×10 ⁻⁴
	60.1	85.4	9.34×10 ⁻⁴
	72.7	46.0	17.35×10 ⁻⁴
	85.2	28.2	28.30×10 ⁻⁴
R-36	47.6	545.4	1.46×10 ⁻⁴
	60.1	264.0	3.02×10 ⁻⁴
	72.7	131.5	6.07×10 ⁻⁴
	85.2	68.2	11.70×10 ⁻⁴
R-30	47.6	580.0	1.38×10 ⁻⁴
	60.1	270.1	2.95×10 ⁻⁴
	72.7	133.3	5.85×10 ⁻⁴
	85.2	77.9	10.24×10 ⁻⁴

(註) 測定温度 80°C
 R-56, R-44, R-36, R-30 はそれぞれ全配合量 100 に対するゴム量の百分率である。



第2図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の流線形状
 温度: 80°C 荷重: 47.6 kg/cm² 倍率: 50

Fig.2. Distribution of the Flowing Velocity



第3図 オリフィス中の流速分布
 Fig.3. Distribution of the Flowing Velocity in the Orifice

〔III〕 ゴム配合量と可塑性の3 常数

(1) 押出式プラストメータによる流線の形状

流出量より可塑性の3 常数算出の理論⁽¹⁾⁽⁴⁾の仮定がこの場合にも成立するか否かを実験的に確かめることとした。本理論の仮定は流速分布においてオリフィス中の流動の状況がオリフィスの周囲で流速が零であるということである。流速分布が妥当であるかどうかを調べるため、白艶華およびカーボンで試料を白, 黒に着色し, プラストメータのオリフィス中に白黒の試料を重ねて押し出し, 流れ出た

紐状の試料を加硫して2 つに縦に切つて反射光線を利用して撮影した結果は第2 図のように流速分布は先端が尖つており中央部の流速に比較して周辺の流速は無視しえる程度に小であるので押出量の理論が成立するとみなしえるから, つぎに可塑性の3 常数を求めることとした。

(2) ゴム配合量と可塑性の3 常数

可塑性の3 常数とは(1)式に示す η^* , n , f のことである。一般に可塑性の流れは(1)式で表わされる⁽¹⁾。

$$\eta^* \frac{du}{dr} = -(\tau - f)^n \quad \tau \geq f \dots \dots \dots (1)$$

- ここに $\frac{du}{dr}$: 流れの方向の速度勾配
- η^* : 粘性係数に相当する流れの常数
- τ : 単位面積当りの剪断応力
- f : 単位面積当りの降伏値
- n : 荷重指数

n については従来文献に命名されていないが、本研究において可塑性の理論と実験の関係づけにおいて n は流出量および荷重の両側対数坐標においての関係曲線の切線方向係数として求まる値であることを証明⁽¹⁾してあるのでこの関係から荷重指数と名づけることとする。今押出式プラスチックのオリフィス中の流動が、ゴムおよび合成ゴム混和物の場合のように第 3 図に示すような流速分布の場合について考える。オリフィスの長さを l とし、その両端の圧力を P_1, P_2 とし、つぎに壁面において滑りがないことおよびオリフィス周辺で流速が零であると仮定すれば、単位時間に流れる流出量 V は次式で表わされる⁽¹⁾。

$$\log V = \log \frac{\pi}{n+3} \cdot \frac{a^{n+3}}{(2l)^n} \cdot \frac{1}{\eta^*} + n \log(P_1 - P_2) \dots \dots \dots (2)$$

(2) 式を基礎として測定結果よりつぎのようにして可塑性の 3 常数 n, η^* および f は決定される。今合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム量 56, 44, 36, 30% の場合の流出量 (cm³/s) と荷重 (kg/cm²) との関係性を両側対数グラフにとると第 4 図に示す通りである。この曲線に荷重の大きいところで切線を作る。この切線を作る位置に関しては、試作押出式プラスチックで試料を押出す場合に荷重を大にすると流れにみだれを生ずるので本実験では流れにみだれを生じない範囲の荷重で試験を行っているので、この測定荷重の最大のところで切線を引くのである。この切線の引き方でスロープが変わると誤差の原因になるので切線は光学プリズムを利用して誤差の少ないように引く。この直線上の任意の 2 点 P, Q 上において荷重および流出量の値を読みとり、それらの値をそれぞれ $\Delta P_1, \Delta P_2$ および V_1, V_2 とすればつぎの連立方程式をえる。

$$\left. \begin{aligned} \log V_1 &= A + n \log(\Delta P_1) \\ \log V_2 &= A + n \log(\Delta P_2) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (3)$$

ここに $A = \log \frac{\pi}{n+3} \cdot \frac{a^{n+3}}{(2l)^n} \cdot \frac{1}{\eta^*} \dots \dots \dots (4)$

したがって上式 A, n を未知数として解けば可塑性の 3 常数の一つである n はつぎのようにして求められる。

$$n = \frac{\log V_1 - \log V_2}{\log(\Delta P_1) - \log(\Delta P_2)} \dots \dots \dots (5)$$

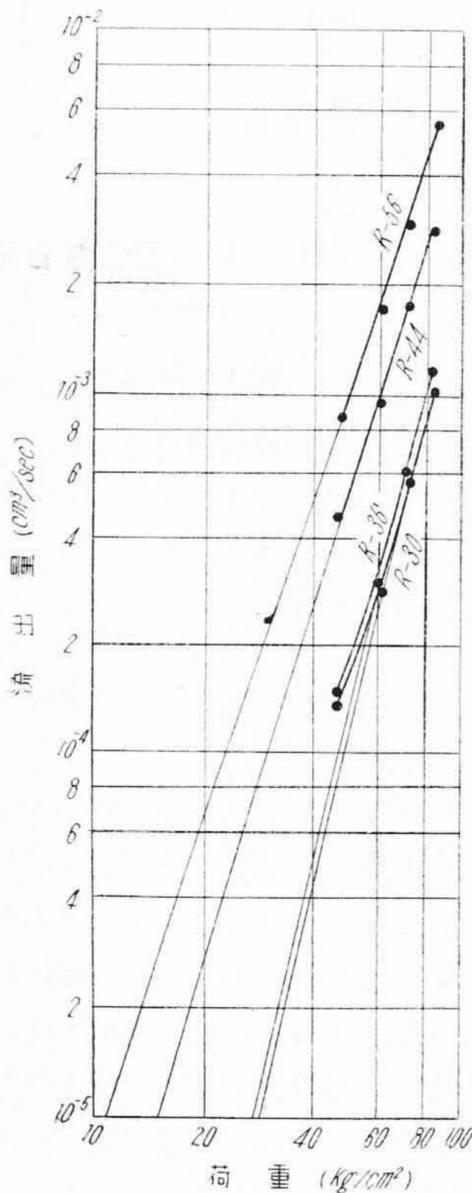
また同様に A は

$$A = \frac{\log V_2 \cdot \log(\Delta P_1) - \log V_1 \cdot \log(\Delta P_2)}{\log(\Delta P_1) - \log(\Delta P_2)} \dots \dots \dots (6)$$

とし求めてめられる。この A の値を (4) 式に代入して η^* は決定される。またべつに単位面積当りの降伏値 f はつぎのようにして求める。荷重を負荷してまさに試料が流れ始めようとするときの圧力差 $P_1 - P_2$ をとれば

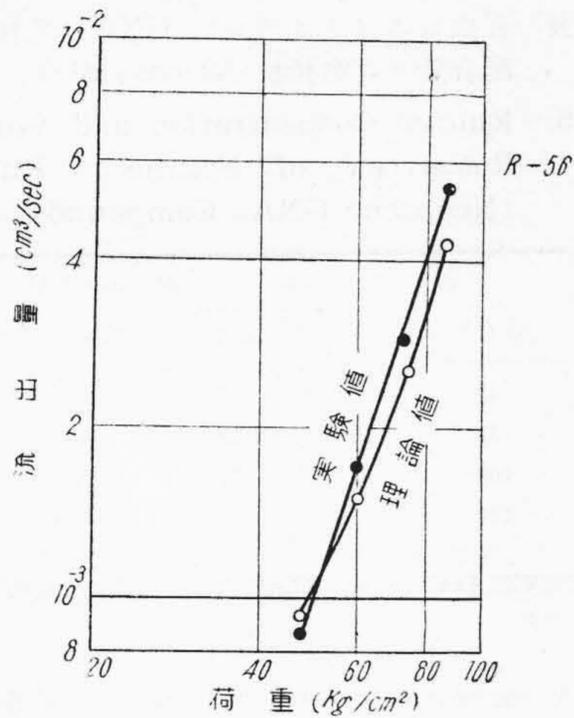
$$f = \frac{P_1 - P_2}{2l} a \dots \dots \dots (7)$$

以上で可塑性の 3 常数 n, η^*, f は決定される。この方法により合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の可塑性の 3 常数を求めると第 3 表のようになる。第 3 表からわかるようにゴム量を 30% から 56% に増加することにより n は 4.25 から 3.13 と減少してやや流れの方向の速度勾配を減少するが、 η^* は 9.89 から 0.60 と減少して約 1/16 となり可塑性は非常に増加する。また f は 0.26 から 0.041 と減少して可塑性はよくなることがわかった。



第 4 図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の流出量と荷重の関係

Fig. 4. Relation between Load and Flowing Volume of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Rubber Concentration



第5図 合成ゴム (ネオプレン GNA 56%) 混和物の流出量と荷重の実験値と理論値の比較

Fig. 5. Comparison between the Observed Value and Calculated Value of the Relation between Load and Flowing Volume of Synthetic Rubber (Neoprene GNA 56%)

第3表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の可塑性の3常数

Table 3. Plastic Flowing Constants of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Rubber Concentration

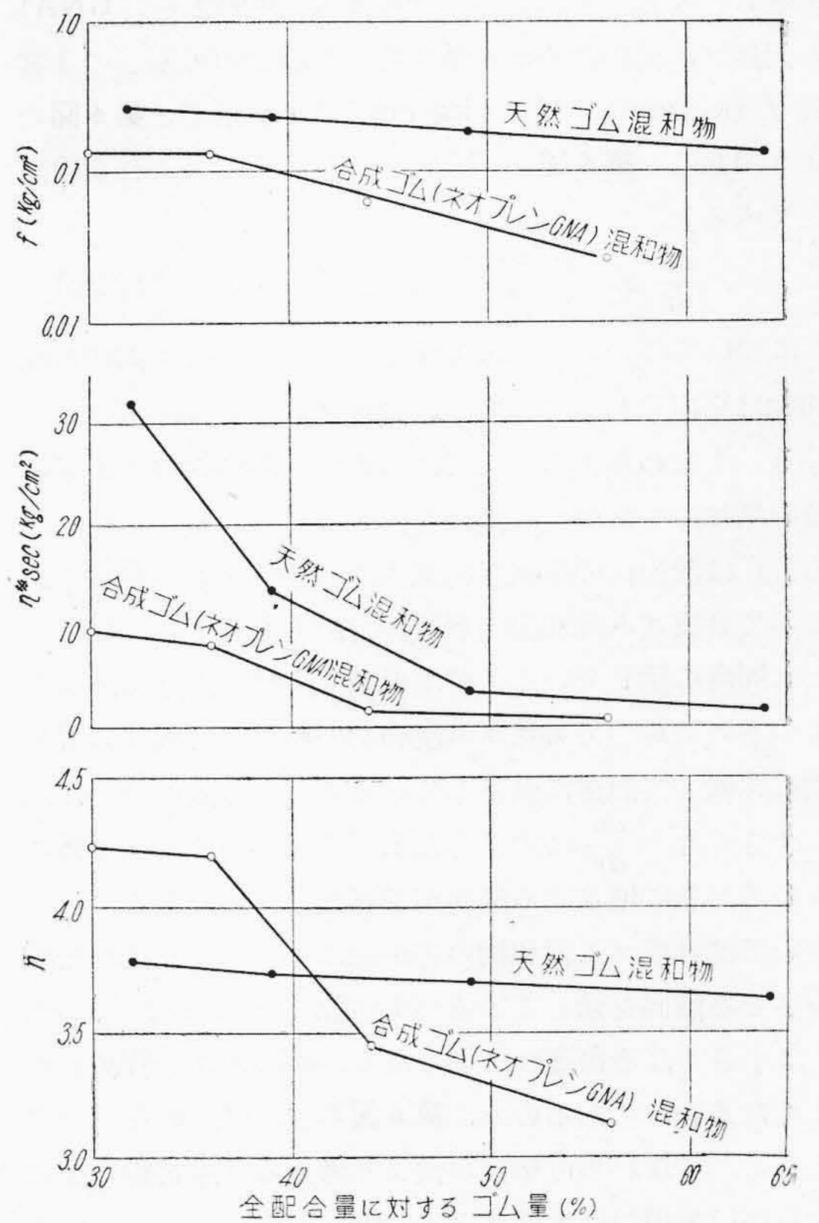
試料番号	常数	可塑性の3常数		
		n	$\eta^* s$ (kg/cm ²)	f (kg/cm ²)
R-56		3.13	0.60	0.041
R-44		3.44	1.34	0.082
R-36		4.20	8.38	0.236
R-30		4.25	9.89	0.260

(3) 流出量についての理論値と実験値の比較検討

第1表に示す試料番号 R-56 のネオプレン混和物について試作押出式プラストメータによる実験値と第3表に示す R-56 の n と η^* の値を用いて(2)式より求めた流出量の理論値を示すと第5図に示すように近づいているが、天然ゴム混和物の場合のように類似しないことがわかった。これは合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物は天然ゴムに比較すると流線分布が乱れがちになる傾向があるのと焼けやすいのでこれによる影響と考えられる。

〔IV〕 天然ゴムおよび合成ゴム混和物のゴム配合量と可塑性の3常数の比較

既報⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾において天然ゴム混和物についてゴム配合量に基く可塑性の3常数を求めて報告してある。この場



第6図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物と天然ゴム混和物のゴム量変化と3常数の比較

Fig. 6. Comparison of 3 Constants and Rubber Concentration of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) and Natural Rubber Compounds

第4表 供試天然ゴム混和物の配合表

Table 4. Mixing Ratio of Testing Natural Rubber Compounds

試料番号	配合薬品名							
	生ゴム	チウラム	亜鉛華	アルドール ルタフ チルアル ミン	カーボ ン	ステア リン酸	パラフ イン	白蠟華
R-64	100	3	5	1	3	3	1	40
R-49	100	3	5	1	3	3	1	90
R-39	100	3	5	1	3	3	1	140
R-32	100	3	5	1	3	3	1	200

(註) R-64, R-49, R-39, R-32 は全配合量 100 に対するゴム量の百分率である。

合の供試ゴム配合は第4表に示す通りである。一方本実験に用いた合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の配合は第1表に示す通りであつて、両者における配合薬品名および配合割合は異なつていたので可塑性の3常数の絶対値については論外として考え、天然ゴムおよび合成ゴムのゴム配合量に基く可塑性の3常数の変化の傾向を

比較してみることにする。合成ゴム (ネオプレン GNA) と天然ゴム混和物のゴム量を変えた場合の可塑性の 3 常数 f (kg/cm^2), η^* ($\text{s} \cdot \text{kg}/\text{cm}^2$), n を示すと第 6 図のようである。第 6 図と (1) 式とを見くらべてこれを検討してみると、

$$\frac{du}{dr} = -\frac{(\tau-f)^n}{\eta^*} \quad \tau \geq f \dots\dots (1) \text{ (前出)}$$

f についてはゴム量が増加するにしたがって天然ゴム混和物は平坦であるのに対し、合成ゴム混和物は減少している。すなわち f については合成ゴム混和物の方がゴム量の増加にしたがって流れを大きくしていることがわかる。 f は流出後の形状保持能力にも関係をもつ常数であるので合成ゴム混和物の形状保持能力が低下して行くことも同時に示している。 η^* は可塑性に最も大きく影響をもつものであつて天然ゴム混和物の場合は合成ゴム混和物に比較して急激に低下しているので (1) 式の η^* は急に小さくなり $\frac{du}{dr}$ は大きくなる。すなわち流れは天然ゴムの方が急に増加する傾向が判然とした訳である。 n については合成ゴム混和物の方が急に小さくなり流れを減少させる傾向を示している。(1) 式からわかるように η^* , f は小さくなる程流れはよくなり、 n は大きい程流れがよくなるわけであるので、第 6 図の f , η^* , n を合せ考えると、すなわち可塑性の面より考えると本実験の配合ならびに処理では天然ゴムは 50% 附近がよいと推察され、合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物は 45% 附近が望ましい。すなわちゴムの押出作業にはゴム配合の面からすれば天然ゴムは 50%, 合成ゴムは 45% 級ゴム配合が最適であることが推定できる。

[V] ゴム配合量と電氣的諸性質

電氣的性質測定に供した試料としては可塑性の 3 常数を測定したと同様に第 1 表のように配合したネオプレン GNA 混和物を用い、ゴム量が 56, 44, 36, 30% の場合の電氣的諸性質、固有抵抗 ($\Omega\text{-cm}$), 絶縁耐力 (V/mm), 誘電率 (ϵ), 誘電正切 ($\tan \delta$) について測定した。

(1) 固有抵抗

測定電圧 D.C. 100 V で直偏法により 1 分間充電後の値を測定した。電極は水銀電極で 70 ϕ リングを用い、検流計の感度は $1 \times 10^{-10} \text{A}$ である。実験に使用した試料の大きさは 100 ϕ , 厚さは 0.6~0.8 mm である。これを恒温槽中に入れ、測定温度 30, 40, 50, 60, 70°C で測定した結果は第 5 表に示す通りである。本結果から固有抵抗は温度の上昇にしたがって低下し、ゴム量が 56% から 30% の間ではゴム量が減少するにしたがって良くなる傾向を示している。

(2) 絶縁耐力

真鍮製直径 25 ϕ の電極を用い、周辺は $R=5 \text{mm}$ にま

第 5 表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の配合量と固有抵抗 ($\Omega\text{-cm} \times 10^{10}$)

Table 5. Rubber Concentration and Volume Resistivity of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

ゴム配合量 (%)	固有抵抗 ($\Omega\text{-cm} \times 10^{10}$)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
56	42	17	7.1	3.5	2.0
44	72	28	13	6.8	3.7
36	100	42	20	9.5	4.7
30	150	58	27	14	7.3

(註) 測定電圧 D.C. 100 V, 直偏法, 1 mn 充電後水銀電極 70 ϕ リング。

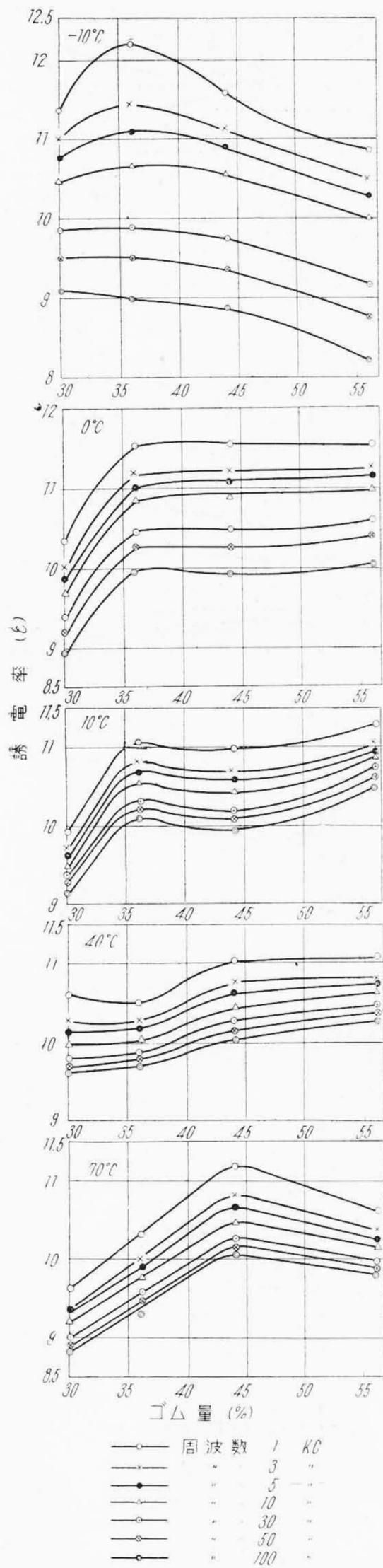
第 6 表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と絶縁耐力

Table 6. Rubber Concentration and Dielectric Strength of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

測定温度 (°C)	ゴム配合量 (%)	絶縁耐力 (kV/mm)	標準偏差 (kV/mm)
-10	56	21.1	1.9
	44	23.7	1.4
	36	23.7	0.8
	30	22.6	2.5
0	56	20.0	0.6
	44	20.2	1.2
	36	21.6	0.9
	30	21.7	0.9
10	56	20.9	1.3
	44	21.1	1.0
	36	22.2	1.1
	30	22.0	1.4
40	56	16.5	1.8
	44	19.3	2.3
	36	21.1	1.3
	30	20.0	1.8
70	56	19.8	0.8
	44	19.9	0.8
	36	20.9	0.7
	30	18.6	1.0

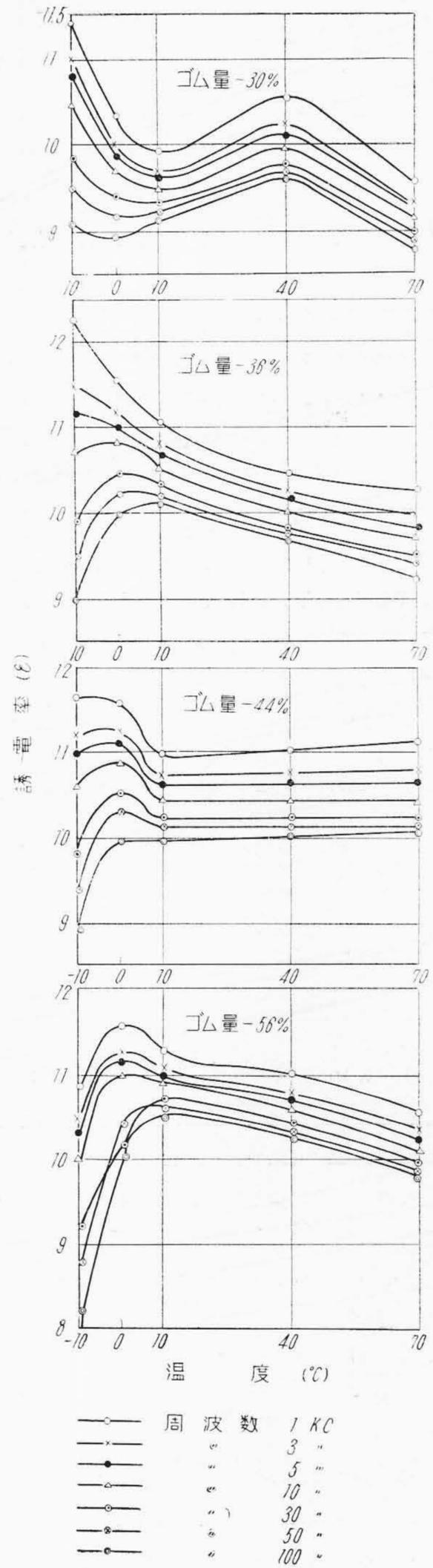
(註) 電極 25 mm ($R=5 \text{mm}$), トランス油およびシリコン油中電圧 500 V/s の連続上昇, 標準偏差は試料 6 箇の測定値より算出。

るみをとつてある。試料にかかる全荷重は 500 g である。試料は大きさ 50 ϕ , 厚さは 0.6~0.8 mm 程度のものを使用した。測定温度は -10, 0, 10, 40, 70°C で行い、10°C 以下はシリコン油、40°C 以上は第 1 種変圧器油中で電圧は 500 V/s の連続上昇で行つた。測定結果は第 6 表に示す通りであつてバラッキが多く標準偏差もかなり大きくなつてはいるが、各測定温度を通して 36% 配合の場合がやや良い結果になつてはいる。



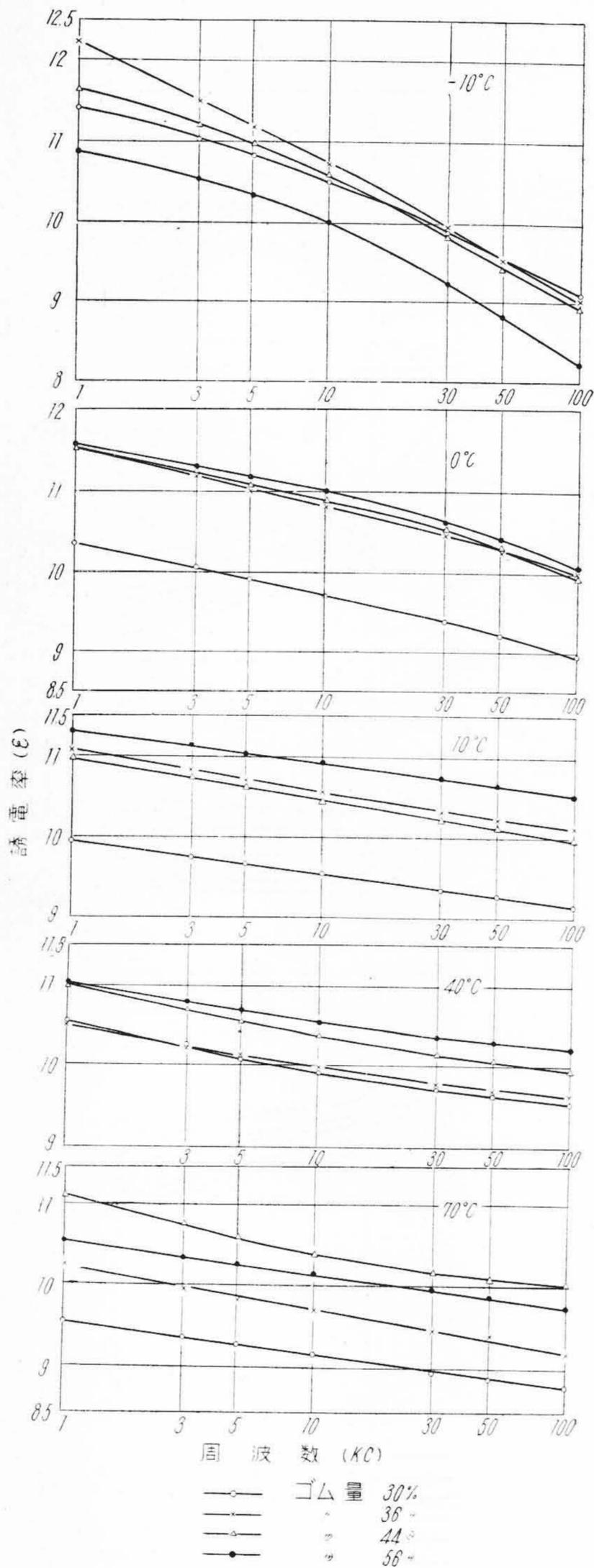
第7図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と誘電率との関係

Fig. 7. Relation between Rubber Concentration and Dielectric Constant of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds



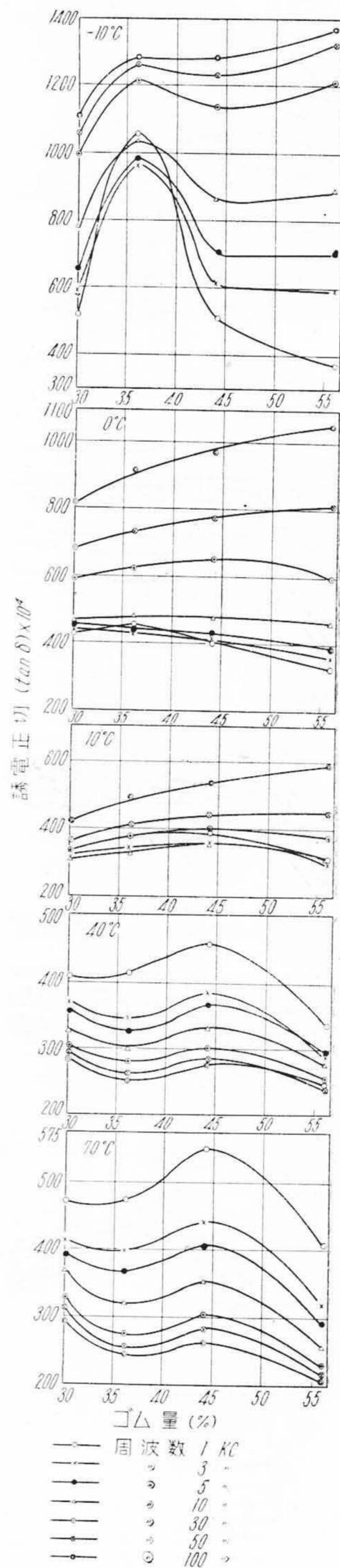
第8図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の誘電率と温度との関係

Fig. 8. Relation between Dielectric Constant and Temperature of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds



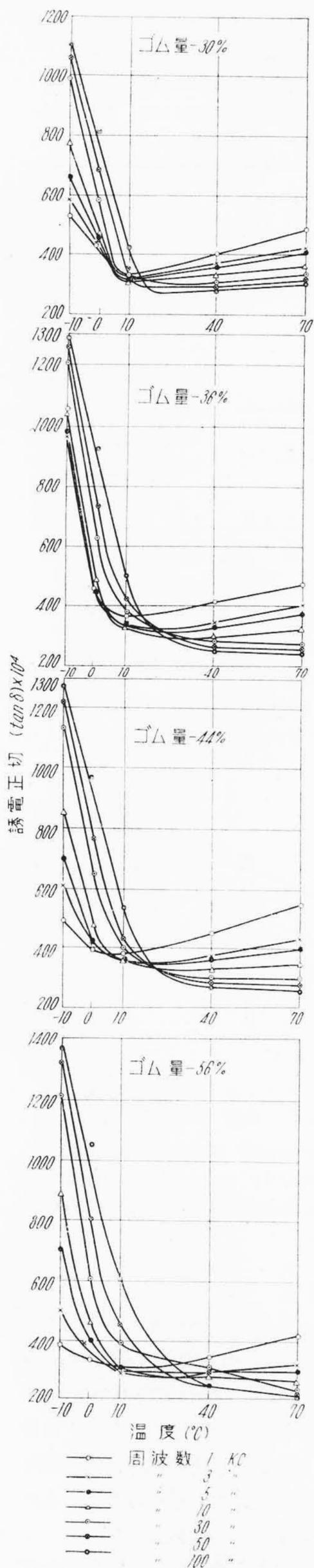
第9図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の各温度における誘電率の周波数特性

Fig. 9. Frequency Characteristic of Dielectric Constant of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Temperature



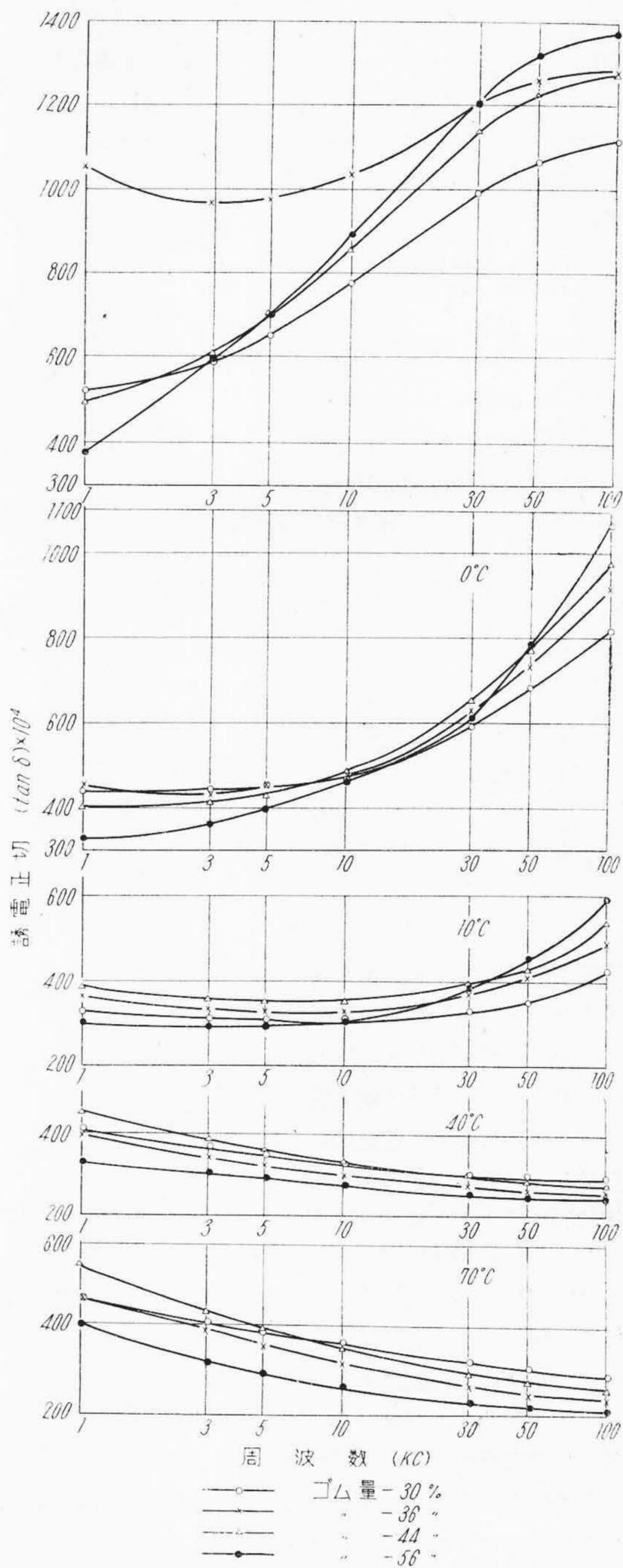
第10図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と誘電正切 ($\tan \delta$) との関係

Fig. 10. Relation between Rubber Concentration and Dielectric Loss of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds



第11図
合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の誘電正切 ($\tan \delta$) と温度との関係

Fig. 11.
Relation between Dielectric Load and Temperature of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds



第12図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物の各温度における誘電正切 ($\tan \delta$) の周波数特性

Fig. 12. Frequency Characteristic of Dielectric Load of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds Varying the Temperature

(3) 誘電率および誘電正切

試料は大きさ 100 φ, 厚さ 0.6~0.8 mm のものを用い, 水銀電極ではさみ, 湿気の影響を防ぐために無水磷酸入りのデシケータ内で測定した。測定器は GB-11 型リーカンスブリッジ⁽⁶⁾を用い, 測定方法⁽⁶⁾は試料のコンダクタンス G , 容量 C を測定し, つぎの式より誘電率 ϵ および誘電正切 $\tan \delta$ を算出した。

$$\tan \delta = \frac{G}{\omega C} \dots \dots \dots (8)$$

$$\epsilon = \frac{4 \pi t c}{S} \times 9 \times 10^{11} \dots \dots \dots (9)$$

ただし $\omega = 2 \pi f$ $t =$ 試料の厚さ

以上の方法によつて測定温度 $-10, 0, 10, 40, 70^\circ\text{C}$ および周波数 1 kc から 100 kc の間において ϵ および $\tan \delta$ を算出した結果は第 7 図より第 12 図の通りである。

前報⁽⁶⁾においてソバロイド配合量と誘電率の関係はソバロイド配合量が増すにしたがつて誘電率は小さくなる傾向を示していた。しかしゴム量の場合は第 7 図のようにこれと傾向が異つている。すなわち $0^\circ\text{C}, 10^\circ\text{C}$ ではゴム量 30% の場合に誘電率は小さく, 36, 49, 56% では平坦でゴム量が増すにしたがつてやや大きくなる傾向を示している。 -10°C で 36% のところが大きく出ており, $40^\circ\text{C}, 70^\circ\text{C}$ では 44% 附近が最大値を示している。この場合にもソバロイド配合量の場合と同様に誘電率に関する混合の理⁽¹⁵⁾は成立しない。

誘電率と温度の関係は第 8 図に示すように各配合とも -10°C から 10°C の間で急激な変化を示し 10°C から 70°C の間では比較的一定した傾向である。

誘電率の周波数特性は第 9 図に示すように周波数が大きくなるにしたがつて各温度とも誘電率は小さくなる傾向を示している。つぎにゴム配合量と誘電正切との関係は第 10 図に示すように $0^\circ\text{C}, 10^\circ\text{C}$ では比較的平坦な関係であるが, -10°C の場合は 36% に山があり, $40, 70^\circ\text{C}$ では 44% が最大値を示している。誘電正切との関係は第 11 図のようにある温度で彎曲点があり, これは 10°C から 25°C の間にあり, ゴム量が多くなるにしたがつてこの彎曲点の温度は高い方に移行している。周波数特性は第 12 図のように $-10, 0, 10^\circ\text{C}$ では周波数の大きくなるにしたがつて誘電正切は大きくなるが $40, 70^\circ\text{C}$ では反対に小さくなる傾向を示している。

[VI] ゴム配合量と物理的諸性質

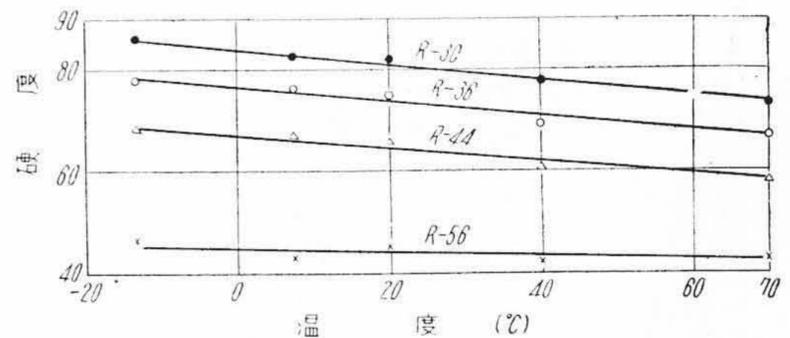
(1) 比 重

第 1 表に示した通りの合成ゴム混和物を 140°C で 40 mn 加硫した試料を用いてピクノメータ⁽¹⁶⁾によつて比重を求めた結果は第 7 表の通りである。すなわちゴム量の増加とともに比重は減少している。

第 7 表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と比重との関係

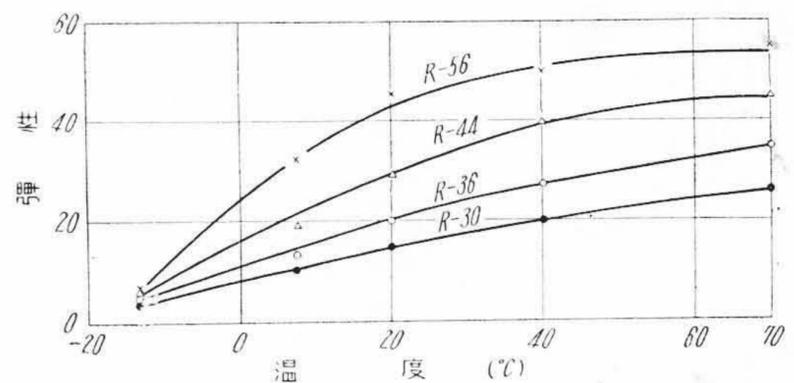
Table 7. Relation between Rubber Concentration and Specific Gravity of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

試 料	比 重
R-30	1.86
R-36	1.73
R-44	1.64
R-56	1.60



第 13 図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と硬度と温度との関係

Fig. 13. Relation between Rubber Concentration, Hardness and Temperature of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

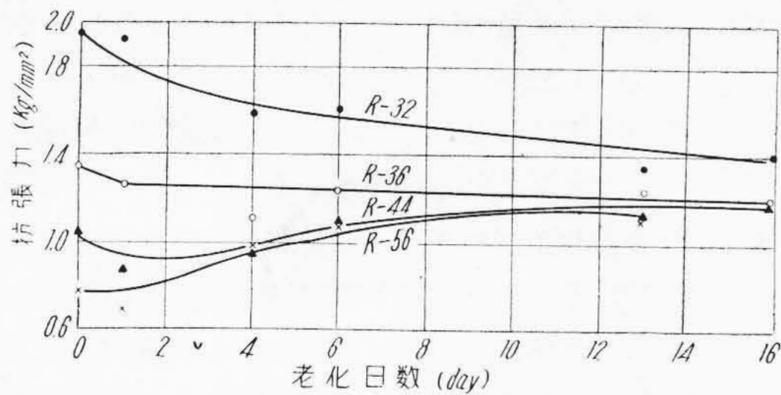


第 14 図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と弾性と温度との関係

Fig. 14. Relation between Rubber Concentration Elasticity and Temperature of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

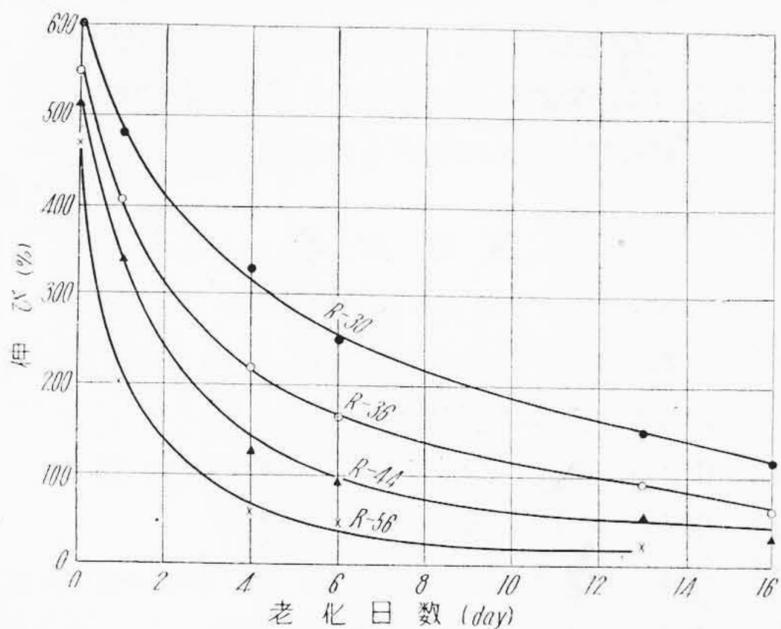
(2) 硬度および弾性

JES 硬度およびショップの弾性値はつぎのようにして求めた。JES 硬度は厚さ約 2 mm, 大きさ 50 mm × 60 mm の加硫合成ゴム混和物 3 枚を重ねて約 6 mm の厚さとし, 下の受台の影響が表われないようにして, 島津製 JES 硬度計を用いて測定した。その結果は第 13 図に示す通りである。すなわち硬度はゴム量の増加とともに減少し, 温度が高くなるにしたがつて減少している。ショップ弾性値は硬度測定に使用したと同一試料を使用



第15図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と老化日数および抗張力の関係
測定温度 15°C ; 老化温度 100°C

Fig. 15. Relation between Rubber Concentration, Ageing Day and Tensile Strength of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds



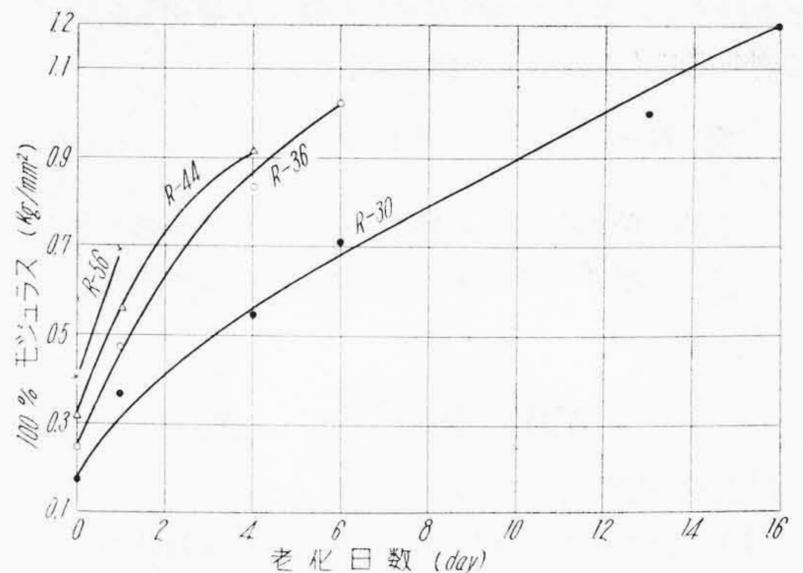
第16図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と老化日数および伸びの関係
測定温度 15°C ; 老化温度 100°C

Fig. 16. Relation between Rubber Concentration, Ageing Day and Elongation of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

し、3枚重ねて約6mmとしてシヨップ弾性試験器を用いて測定した。ハンマーの重量は200g、落下の高さ250mmとし第5回目の打撃の読みをとつた。その結果は第14図の通りであつて、弾性はゴム量の増加にしたがつて増加し、温度の上昇とともにやや大きくなる傾向がある。測定温度のうち高温部は恒温水槽を使用し、低温部は低温槽を使用した。試料の予熱時間は30mnである。これは70°Cにおいて予熱時間と硬度および弾性を検討した結果から決定した。なお測定にあつては各温度に保持後試料を恒温水槽より取り出し直ちに測定したものである。

(3) 熱空気老化試験

第1表配合の合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物より皿鈴型試料を作り、ギヤ式老化試験機を用いて温度100°Cで、1, 3, 5, 7, 10, 15 日間老化し、老化が終つて



第17図 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と老化日数および100%モジュラスの関係
測定温度 15°C ; 老化温度 100°C

Fig. 17. Relation between Rubber Concentration, Ageing Day and 100% Modulus of Synthetic Rubber (Neoprene GNA) Compounds

第8表 合成ゴム (ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と磨耗率の関係

Table 8. Relation between Rubber Concentration and Abrasion Ratio

試料	磨耗率 (%)
R-30	3.48
R-36	6.94
R-44	6.35
R-56	12.09

(註) 測定はワイリアムス試験機による各試料とも6箇の平均値である。

から一度に抗張力試験機を用いて抗張力、伸びを測定した結果第15図および第16図の通りである。ゴム量44, 56%の場合に抗張力が一旦低下した後老化日数の進むにつれて上昇しているが、これは試料の加硫がやや未加硫であつたのが老化日数の経過にともなつて加硫する現象が表われたものと思う。伸びは各配合とも老化日数とともに低下して天然ゴム混和物と同様な傾向を示している。抗張力、伸びともゴム量が少なくなる程良くなつていく。これは第1表に示した白艶華の影響によるものと考えられる。100%モジュラスを測定した結果は第16図に示す通りであつてゴム量の大きい程大であり、老化日数の増加にしたがつて大きくなる。合成ゴム (ネオプレン GNA) は天然ゴムに比較して老化による抗張力低下率の少ない点から耐老化性が良いことがわかる。

(4) 磨耗試験

測定器はワイリアムス磨耗試験器を使用し、試料は摩擦面の大きさ20×20mmであつて、表面のすべりからくる誤差をなくするために150回転した後の重量W₁を

原重量とし、さらに600回転した後の重量 W_2 を測定して磨耗率は次式によつて求めた。

$$\text{磨耗率} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100\% \dots \dots \dots (10)$$

磨耗率の測定結果は第8表に示す通りである。すなわち合成ゴムのゴム配合量が増すにしたがつて増加している。

[VII] 結 言

以上を総括すると、

(1) 合成ゴム(ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の試作押出式プラストメータのオリフィス中における流線の分布を写真にとり、その流線の形状は先端が尖つていて、オリフィス周辺の水速は中央部の水速に比較するときわめて小であることがわかつたので流出量に対する理論を適用しうることがあきらかになつた。

(2) 合成ゴム(ネオプレン GNA) 混和物のゴム量を変えた場合の可塑性の3常数 n , η^* , f を算出した結果は η^* が最も大きく影響しゴム量30% から56% に増加することにより η^* は9.89 から0.60 と減少して約1/16 となり可塑性は非常に増加する。

(3) 天然ゴムおよび合成ゴム(ネオプレン GNA) 混和物のゴム配合量と可塑性の3常数を比較検討した結果は f , η^* , n とともにその傾向が異なつていくことがわかつた。

(4) 合成ゴム混和物としてネオプレン GNA 混和物についてゴム配合量と電気的諸性質を実験した結果は

(A) 固有抵抗はゴム量が56% から30% 間ではゴム量が減少するにしたがつて良くなる傾向を示している。

(B) 絶縁耐力は測定温度 $-10, 0, 10, 40, 70^\circ\text{C}$ とともに36% 配合の場合がやや良い結果になつている。

(C) ゴム配合量と誘電率との関係は $0, 10^\circ\text{C}$ では比較的平坦な関係であるが、 -10°C の場合は36% に山があり $40, 70^\circ\text{C}$ では44% が最大値を示している。

(D) 誘電正切 ($\tan \delta$) と温度との関係はある温度で彎曲点があり、これは 10°C から 25°C の間にあり、ゴム量が多くなるにしたがつてこの彎曲点の温度は高い方に移行している。

(5) ゴム配合量と物理的諸性質の実験結果は

(A) 比重はゴム量の増すにしたがつて減少している。

(B) 硬度はゴム量の増加とともに減少し、温度が高くなるにしたがつてやや減少している。弾性はゴム量の増加にしたがつて増加し、温度の上昇とともにやや大きくなる傾向がある。

(C) 抗張力および伸びはゴム量が少なくなる程良くなつている。これは第1表に示す白艶華の影響によるものと考えられる。老化による抗張力の低下は比較的小さく耐老化性は良好である。100% モジュラスはゴム量の大きい程大であり、老化日数の増加にしたがつて大きくなる。

(D) 磨耗率はゴム量の増加にしたがつて増加している。

終りに貴重なる御討論御指導を戴いた東北大学林威教授、日立製作所中央研究所鳥山前所長、御指導御鞭撻を戴いた日立電線工場斎藤工場長、内藤、山野井両部長、久本課長および実験に援助を戴いた試作課の平野、堀口、福田の諸君に厚く御礼申上げる次第である。

参 考 文 献

- (1) 山本・大内: 日立評論 35 457 (昭28-2)
- (2) 山本: 高分子化学(物理) 10 (102) 1 (昭28-10)
- (3) 山本: 昭28 電気三学会連大 105
- (4) 山本・大内: 日立評論 35 977 (昭28-6)
- (5) 山本: 高分子化学(物理)に投稿中
- (6) 山本・大内: 日立評論 36 661 (昭29-3)
- (7) 山本: 昭29 電気三学会連大 179
- (8) R.W. Whorlow: Rubber Chem. and Technology 27 (1) 20~35 (Jan.~Mar., 1954)
- (9) H. Leaderman: J. of Polymer Sci. 13 (70) 371~384 (Apr., 1954)
- (10) 岩柳: 物理学会誌 9 (1) 11~22 (昭29, 1~2)
- (11) J.G. Kirkwood: J. of Poly. Sci. 12 (67) 7~11 (Jan., 1954)
- (12) M. Contie: Rubber Chem. and Technology 27 (1) 271~276 (Jan.~Mar., 1954)
- (13) R.C. Harper, J. Riseman: J. of Colloid Sci. 9 (1) 81~86 (Feb., 1954)
- (14) R. W. Whorlow: Rubber Chem. and Technology 27 (1) 248~254 (Jan.~Mar., 1954)
- (15) 宮本・大北・北岡: 住友電気彙報 (26) 1 (昭17-10)
- (16) 吉田・武居: 物理学実験 52 (昭15-3 三省堂)