

セグメントシール材の熱老化促進試験による耐久性の評価

Evaluation of Durability for Segment Seals by Accelerating Test of Thermal Degradation

新藤 敏郎*
Toshirō Shindō

野本 寿**
Toshi Nomoto

要 約

5種類の水膨潤ゴムと2種類の非膨潤ゴムを供試体として最大56日間の空気加熱老化試験を行い、温度と老化時間の違いによる物性の変化を求めるとともに、伸びの変化をアレニウスの式に外挿してシール材の寿命推定を行った。さらに水膨潤ゴム5種類については、熱老化試験後に蒸留水と3%食塩水中に最大60日間浸せきし膨潤特性を求めた。

熱老化試験後の物性変化は、ゴム母材である加硫ゴムの酸化現象により引張強さ、伸びの漸減傾向、硬さ、引張応力(100%、300%)の増加傾向を示した。伸びの変化率から求めた推定寿命は使用温度20℃で約25年~2830年、30℃で約11年~575年という結果を得た。また熱老化後の浸せき試験から、材質の違いによる膨潤特性の違いが明らかになった。

目 次

- §1. はじめに
- §2. 試験概要
- §3. 試験結果
- §4. 考察
- §5. おわりに

§1. はじめに

シールドセグメントシール材は、パッキン原理に基づく止水機構を基本とするが、耐薬品性や接面圧力の保持といった化学的かつ力学的な耐久性が要求される。耐久性の点では、非膨潤ゴムであるクロロプレンゴムが実績もあり信頼性が高いといわれているが、施工後の目地の動きにより止水性能を保持できなくなる欠点がある。こ

のため、吸水膨張して止水性能を維持する水膨潤ゴムシール材が使われるようになってきている。水膨潤ゴムは吸水性樹脂の溶脱が耐久性の低下につながるとの懸念から、劣化を促進するさまざまな試験が試みられている。しかし、適切な試験方法がないために耐久性の推定が難しく、材質の改良とともに研究課題となっている。当該試験は空気加熱による老化促進試験から、セグメントシール材の耐久性の推定を試みるものである。

§2. 試験概要

2-1 空気加熱老化試験

(1)目的

加熱により老化させた試験片の引張および硬さ試験を行い、老化前の強度に対する変化をみるとともに、老化条件と強度変化との間に相関性が存在すれば、アレニウスの式に外挿して寿命推定を行う。

*技術研究所土木技術課

**技術研究所土木技術課課長

(2)試験用試料

水膨潤ゴム 5種類と非膨潤ゴム 2種類を用いる。試験片は3号型ダンベル形状とし、 $n=4$ とする。各々のゴム材質を Table 1 に示す。

(3)試験条件

①熱老化試験 (ギヤー式)

- ・熱老化温度：60, 80, 100°C の3水準とする。
- ・熱老化時間：各熱老化温度ごとに1, 3, 7, 14, 28, 56日間とする。

②強度試験

- ・硬さ (スプリング式 A 形) 試験
- ・引張試験 (引張強さ, 伸び, 100%および300%引張応力)

③ JIS K6301の加硫ゴム物理試験方法の空気加熱老化試験に準じる。

2-2 熱老化後の浸せき試験

(1)目的

水膨潤ゴムの熱老化試験後の膨潤特性を測定し、強度

特性との関係および熱老化試験による耐久性推定の有効性について考察する。

(2)試験用試料

試験片は Table 1 の試料のうち B, C, E, F, G の5種類の水膨潤ゴムを用いる。試験片は20mm×50mm×3mmのたんざく形とし、 $n=3$ とする。

(3)試験条件

①熱老化試験 (ギヤー式)

- ・熱老化温度：60, 80, 10°C の3水準とする。
- ・熱老化時間：各熱老化温度ごとに1, 3, 7, 14, 28, 56日間とする。

②浸せき試験

- ・浸せき液：蒸留水, 3%の食塩水
- ・浸せき温度：20±2°C
- ・浸せき時間：1, 7, 15, 30, 60日間とする。

③試験方法

JIS K6301の加硫ゴム物理試験方法のうち浸せき試験に準じる。

Table 1 試料の材質

試料種別	材 質	備 考
A	クロロプレンゴム+天然ゴム	非水膨潤ゴム
B	クロロプレン系ゴム+吸水性高分子	3.5倍水膨潤ゴム
C	同 上	3.0倍水膨潤ゴム
D	クロロプレン系ゴム	非水膨潤ゴム
E	天然ゴム+吸水性ポリウレタン樹脂	1.5倍水膨潤ゴム
F	同 上	2.0倍水膨潤ゴム
G	クロロプレン系ゴム+吸水性ポリウレタン樹脂	1.5倍水膨潤ゴム

§ 3. 試験結果

3-1 空気加熱老化試験

熱老化前試料の基準値を Table 2 に示す。

(1)硬度

熱老化日数と硬さの関係を Fig. 1 に示す。

老化温度が高く老化日数が長いほど増加する傾向を示した。

(2)引張強さ

熱老化温度ごとの熱老化日数と引張強さの変化率の関係を Fig. 2 に示す。

老化温度60°Cでは、変化率の傾向は一定でない。

80°C, 100°Cでは熱老化日数が短期間のときに変化率の傾向は一定しない。しかし、熱老化日数が長くなるに

Table 2 熱老化前試料の基準値

項目 試料	硬 さ Hs(JIS A)	引張強さ kgf/cm ²	伸 び %	100%引張応力 kgf/cm ²	300%引張応力 kgf/cm ²
A	50	185	550	15	80
B	55	53	720	9	12
C	55	50	750	10	12
D	54	160	520	16	65
E	41	104	680	10	25
F	29	102	890	5	10
G	57	126	490	28	75

つれて全試料とも漸減傾向を示し、100℃の方がその傾向が顕著であった。

(3)伸び

各熱老化温度ごとの老化日数と伸びの変化率との関係を Fig.3に示す。60℃では、老化日数が14日ぐらいまでは伸び変化率の傾向が一定しないが、熱老化日数が長期間になると試料 A, Eを除き減少傾向を示す。80℃では、老化日数が短期間のうちは傾向が一定しないが、長期間になると全て減少傾向を示した。100℃では、全ての試料について老化日数の経過とともに伸び変化率は減少しており、熱老化による伸びの低下が顕著に現れている。

(4)引張応力

熱老化温度ごとの熱老化日数と100%, 300%引張応力

変化率との関係を Fig. 4, Fig. 5 に示す。

温度が高く熱老化日数が長くなるにつれ100%, 300%引張応力（以下「モジュラス」という）は増加する傾向を示した。ただし、伸びが著しく低下するために、各モジュラスを記録できない試料も多い。

熱老化試験結果のまとめとして、各熱老化温度において老化日数が長期間になるほど老化が進行し、硬さおよびモジュラスは増加傾向を示し、引張強さおよび伸びは漸減傾向を示した。ただし、引張強さは各温度領域により必ずしも一定ではなく温度が高くなるほど低下傾向が顕著となった。

3-2 熱老化試験結果からの耐久性の推定

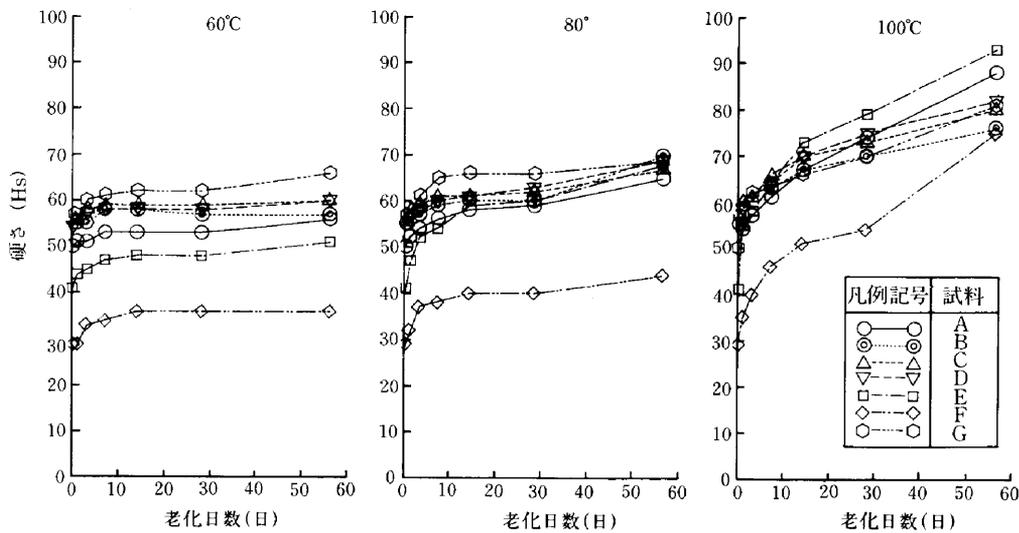


Fig.1 老化日数-硬さ

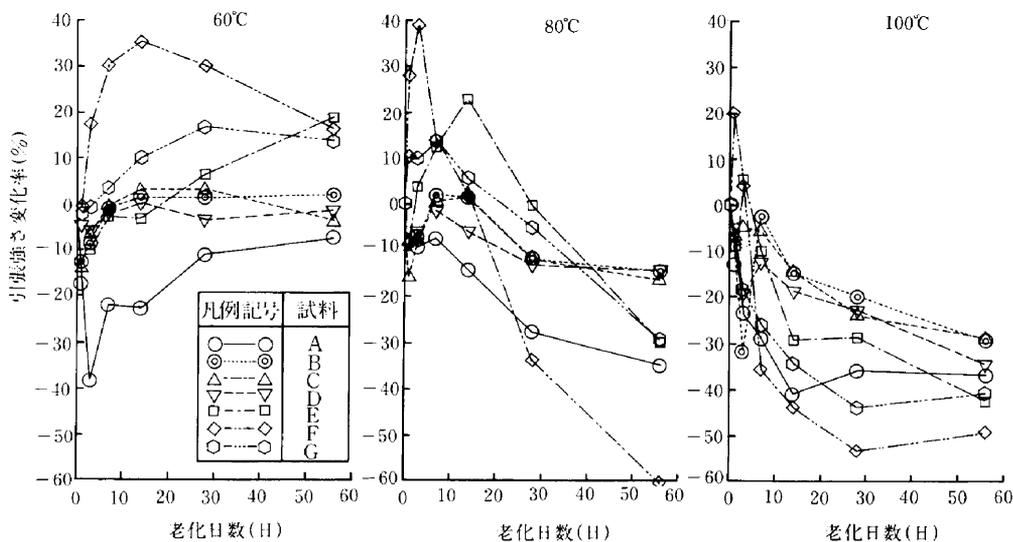


Fig.2 老化日数-引張強さ変化率

加熱老化試験結果から熱老化温度と熱老化時間との関係が、各供試体とも比較的同じ傾向にあるのは伸びである。そこで、伸びの測定結果を用い各試料の耐久性を推定した。

(1)手法

化学反応速度論的考え方から老化を化学的反応による酸化として捉え、劣化速度は温度が高いほど上昇するという S. A. Arrhenius の化学反応速度理論を用いた。

寿命推定では一般に物性値が初期状態の50%または70%に低下するまでの時間が用いられることが多い。ここでは伸びの低下率が50% (伸びの変化率が-50%) に

なる時間を熱老化温度ごとに求め、アレニウスプロットにより常温 (20°C, 30°C) での寿命推定を行う。

老化日数と伸び変化率との関係を試料 D を例にとり、Fig. 6 に示す。また、試料 A~G の熱老化温度と伸び変化率が-50%になる時間の関係を Table 3 に示す。

(2)アレニウスプロット

エネルギーと反応速度との関係式を S.A.Arrhenius はつぎのように表している。

$$k = Ae^{-E/RT} \dots\dots\dots(1)$$

ここに、k：速度定数

A：頻度因子

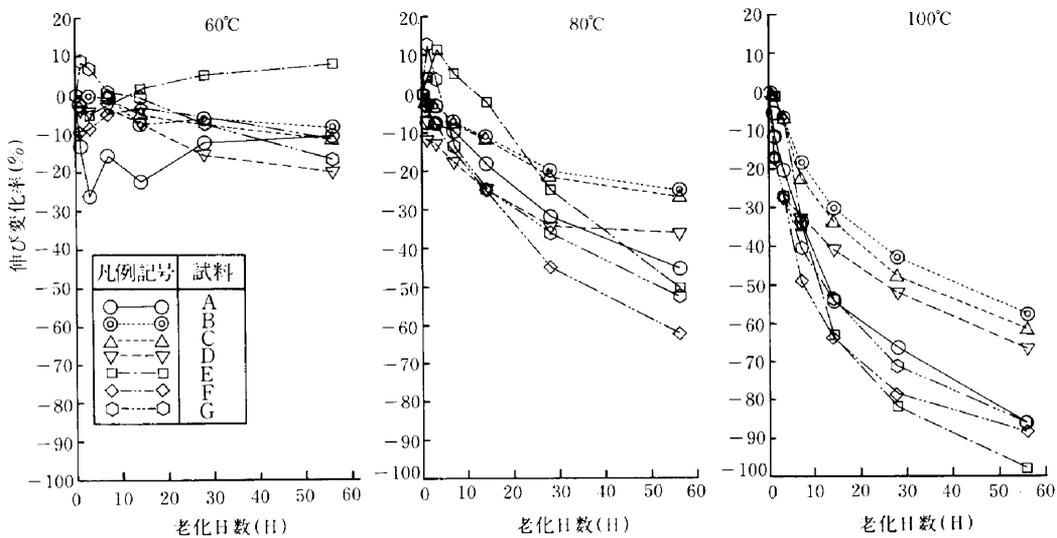


Fig.3 老化日数—伸び変化率

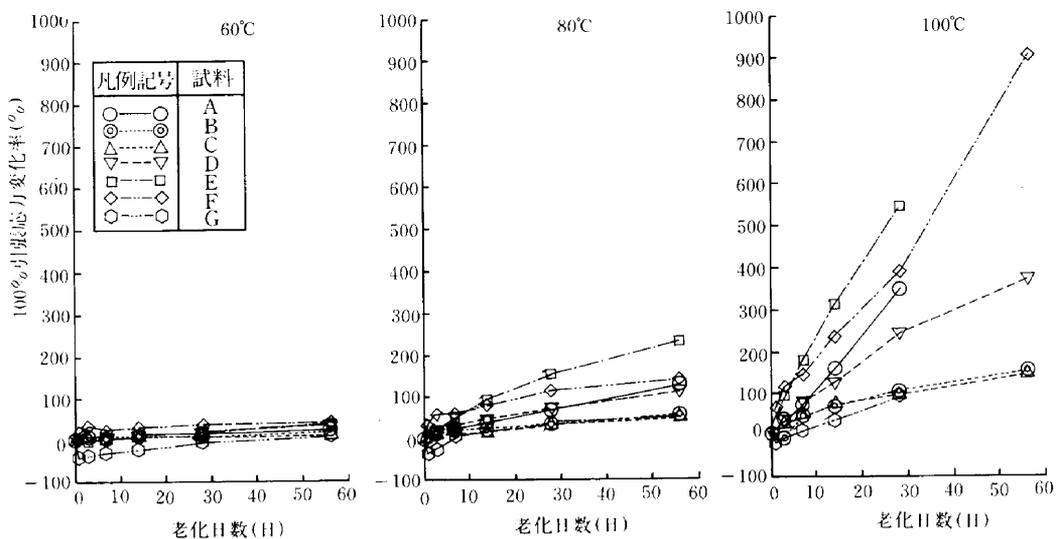


Fig.4 老化日数—100%引張応力変化率

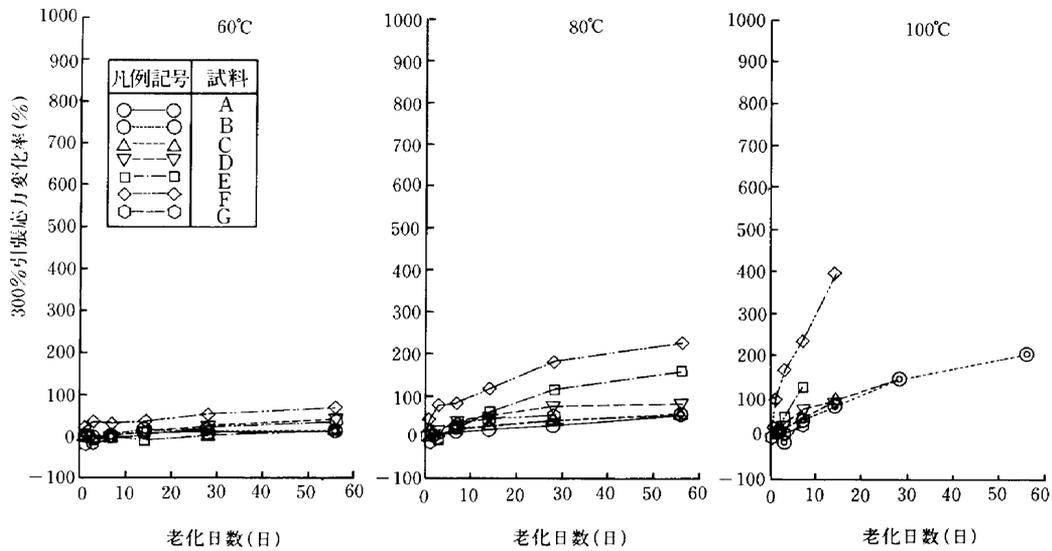


Fig.5 老化日数—300%引張応力変化率

Table 3 老化温度と伸び変化率が-50%になる時間の関係

試料	老化温度 (°C)	伸び変化率-50%までの時間 $t(EB/2)$	$\ln(1/t(EB/2))$
A	60	8800	- 9.092
	80	1680	- 7.427
	100	336	- 5.817
B	60	86400	-11.367
	80	5400	- 8.594
	100	936	- 6.842
C	60	46800	-10.754
	80	5040	- 8.525
	100	840	- 6.733
D	60	19680	- 9.887
	80	3960	- 8.284
	100	576	- 6.356
E	60	9360	- 9.144
	80	1392	- 7.238
	100	288	- 5.663
F	60	7440	- 8.915
	80	912	- 6.816
	100	204	- 5.318
G	60	5280	- 8.572
	80	1200	- 7.090
	100	288	- 5.663

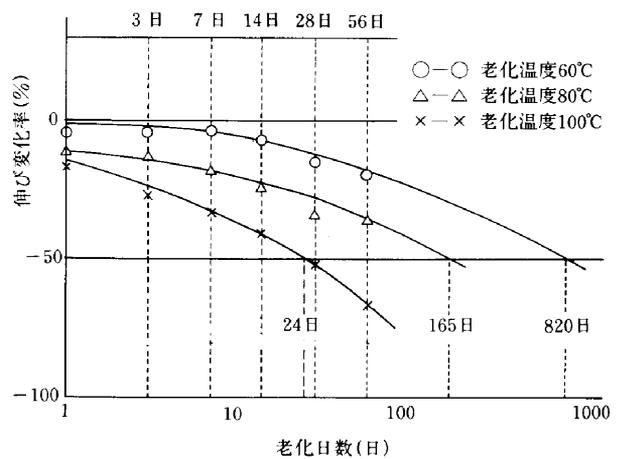


Fig.6 老化日数—伸び変化率

R : ガス定数(1.987kcal/mol·K)

T : 絶対温度(°K)

E : 活性化エネルギー

式(1)で両片の自然対数をとると

$$\ln k = -E/RT + \ln A \dots\dots\dots(2)$$

式(2)から $1/T$ と $\ln k$ をグラフにプロットすると、その勾配は $-E/R$ となる。すなわち、 α を勾配とすれば、活性化エネルギーは

$$E = -\alpha R \dots\dots\dots(3)$$

で表される。

したがって、各温度における速度定数 k がわかれば、活性化エネルギー E を求めることができる。

ある特性の低下に要する時間 t と速度定数 k との間

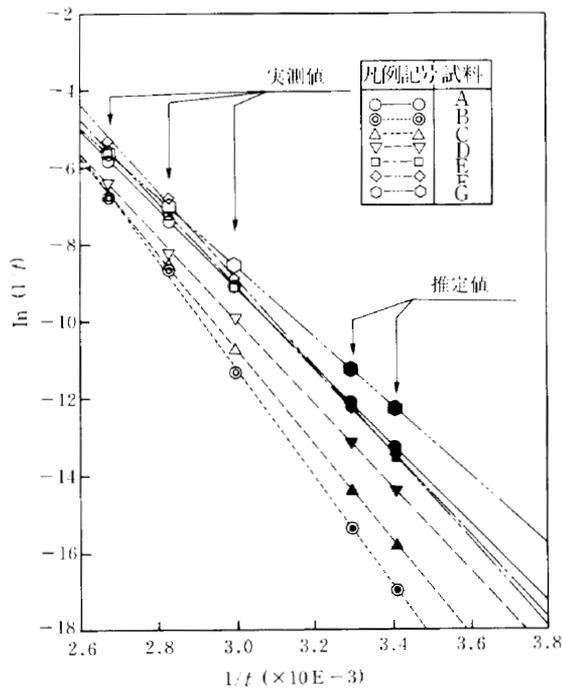


Fig.7 アレニウスプロット

には次式が成立と言われている。

$$1/t \propto k \dots\dots\dots(4)$$

式(2)を式(4)に代入すると次式で表わせる。

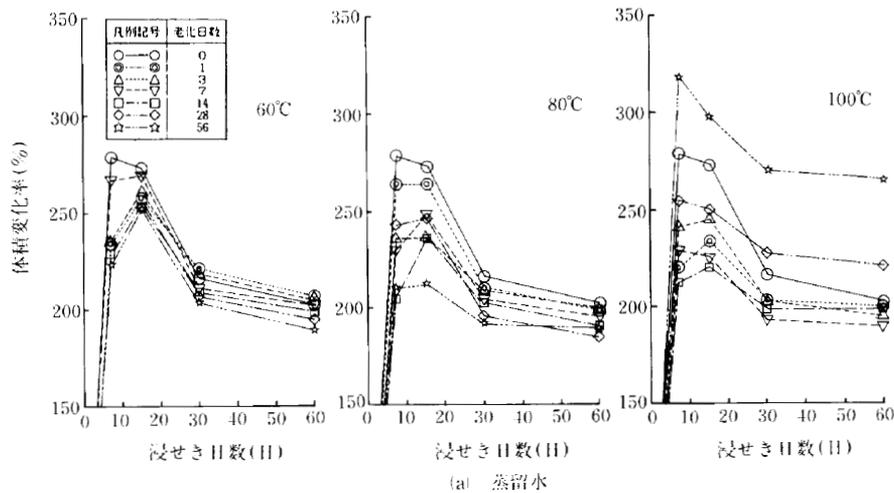
$$\ln(1/t) = -E/RT + \ln A \dots\dots\dots(5)$$

(3)寿命推定

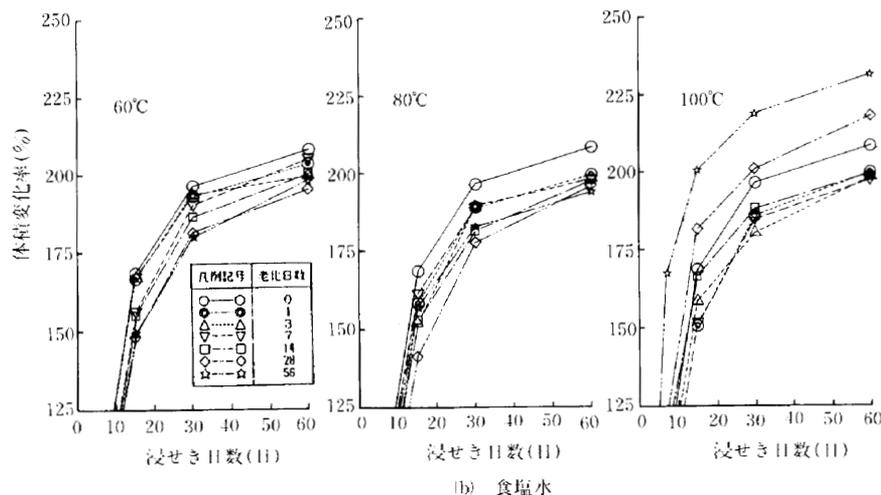
Table 3の結果を(5)式に代入して1/T と ln(1/t) と

Table 4 伸び変化による指定寿命

試料	推定寿命(年)	
	使用温度20℃	使用温度30℃
A	66.8	21.2
B	2830.0	575.4
C	869.6	308.0
D	215.9	87.1
E	88.2	36.0
F	78.6	31.0
G	24.8	11.7



(a) 蒸留水



(b) 食塩水

Fig.8 浸せき日数-体積変化率(試料C)

の関係プロットし、最小自乗法により求めた結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 よりセグメントシール材の実使用温度領域を 20℃～30℃ として寿命を求めた。その結果を Table 4 に示す。

3-3 熱老化後の浸せき試験

水膨潤ゴム 5 種類のうち、試料 B,C はクロロプレン系ゴムに吸水性材料を混練り成形したものである、E,F,G はクロロプレンゴムまたは天然ゴムと吸水性ポリウレタン樹脂を合成一体化したものである。

試料 B,C および試料 E,F,G の試験結果は、熱老化による膨潤特性への影響がほぼ同一傾向にあることから、ここでは試料 C,E についてその結果を示す。

熱老化試料の浸せき日数と体積変化率の関係を図 8, Fig. 9 に示す。

また、最大体積変化率と 100%, 300% モジュラスの関係を図 10, Fig. 11 に示す。

(1) 試料 C

i) 膨潤特性

熱老化前の膨潤特性をみると、蒸留水では浸せき 7 日前後に体積変化率が最大となったあと 30 日ぐらいまでに徐々に減少し、以降もわずかではあるが減少し続けた。食塩水では、体積変化率のピークがでないまま 30 日ぐらいまで比較的速い速度で膨潤し、以降もわずかに膨潤し続けた。なお、浸せき 60 日の体積変化率は蒸留水で 202%、食塩水で 208% とほぼ同様な値を示した。また、熱老化試料の膨潤特性は、熱老化前試料の線形とそれぞれ同様な線形を示す。

熱老化温度と熱老化日数の体積膨潤率への影響は、蒸留水では老化温度 60℃, 80℃ で熱老化日数が長いほど体積変化率は小さくなる傾向を示すが、100℃ になるとこの傾向に変化が生じ、老化日数が長期間の試料では体積変化率が未熱老化試料よりも大きくなった。食塩水でも同様な傾向を示した。

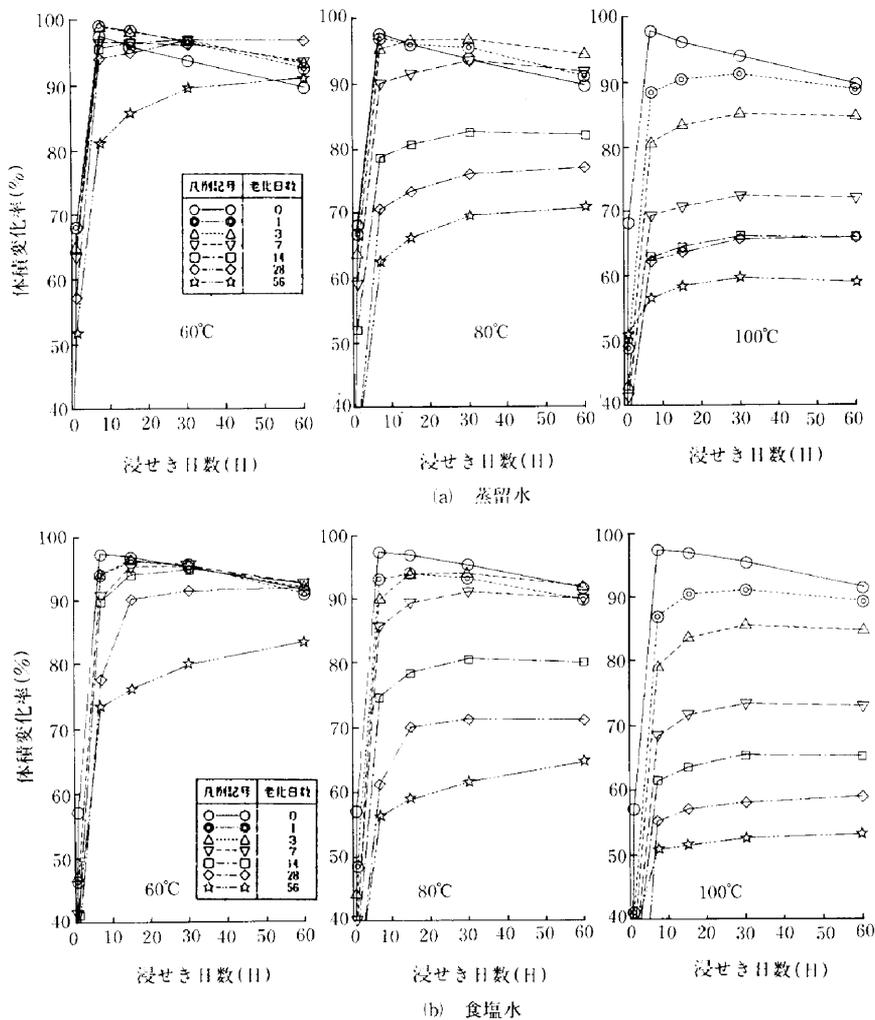


Fig.9 浸せき日数—体積変化率(試料E)

ii) 膨潤特性と強度特性との関係

60°Cにおいて、体積変化率は、老化日数の増加に伴わずかに減少するが、このとき引張応力は若干増加傾向にある。80°Cでは、体積変化率の減少に伴いモジュラスは増加し、逆比例の関係が顕著になる。しかし、100°Cでは体積変化率とモジュラスの逆比例関係は成立しなくなる。

(2) 試料 E

i) 膨潤特性

熱老化しない試料の膨潤特性は、蒸留水、食塩水とも浸せき7日間で体積変化率が約100%を示したあと、以降60日まではほぼ一定であった。

熱老化温度と熱老化日数の体積膨潤率への影響は、蒸留水、食塩水とも老化温度が高く老化日数が長期間になるほど体積変化率は減少する傾向を示した。また蒸留水よりも食塩水のほうがその傾向は顕著であった。

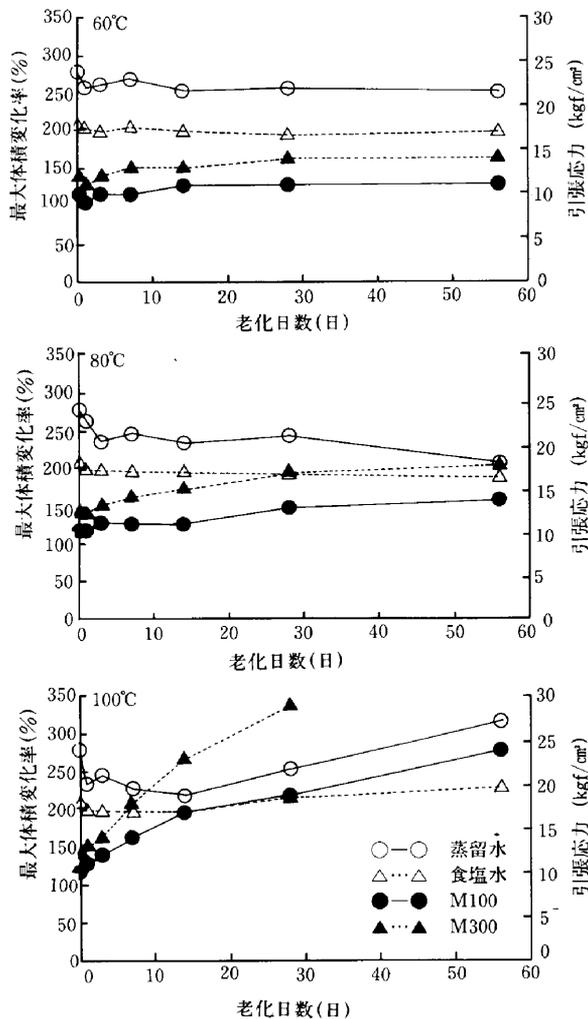


Fig.10 最大体積変化率—100%引張応力(試料C)

ii) 膨潤特性と強度特性との関係

温度が高く老化日数が長くなるほど、体積変化率は減少し、モジュラスは増加傾向を示し、逆比例の関係が明瞭になっている。

§ 4 . 考察

4-1 ゴム分子の破断と結合

熱老化温度が60°Cおよび80°Cのとき、また、100°Cでの老化日数が短期間のときに強度特性の変化率が一定しない現象は、温度および熱老化時間による劣化機構が材料ごとに異なるためと考える。一般に弾性加硫ゴム(NR, CR, IIR等)は、加熱酸化反応によりゴム分子が破断したり、加硫ダム内の未反応イオウの加熱による過加硫から分子の結合が強くなることが知られている。このことから、水膨潤ゴムにおいても熱老化条件の違いにより、前

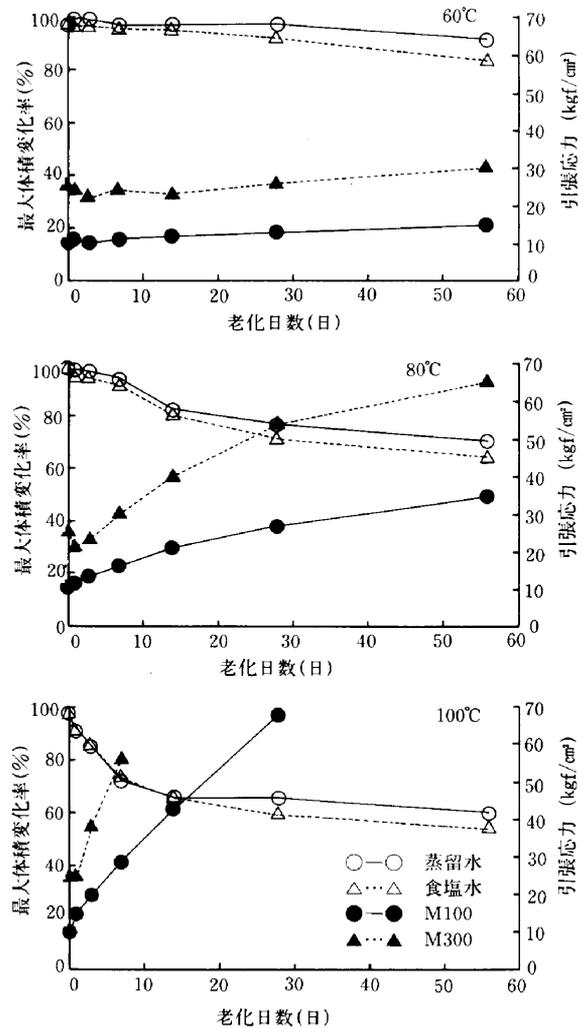


Fig.11 最大体積変化率—100%引張応力(試料E)

者の現象が優勢である試料と後者の現象が優勢である試料で、変化率の逆転現象が生じているものと推定できる。

4-2 体積変化と強度特性との関係

体積変化率は吸水材のもつ膨潤圧とゴム基材の強度との相互作用で変動する。

一般に、老化の進行に伴うモジュラスや硬度の増加により、体積変化率の減少をもたらすことになる。

今回の試験では、試料 E においてはこの傾向が明確であったが、試料 C においては、100°C において、この関係が成立しない。この現象は高温・長期間の熱老化により、ゴム素材の部分的な切断、すなわち吸水材のもつ膨潤圧を拘束できない現象が内部で生じていることを示しており、強度特性との関係では説明できない水膨潤ゴムの複雑な面が見られる。

4-3 強度特性による耐久性の評価

熱老化試験は、化学的な酸化反応を促進することを目的としている。すなわち、大気中における酸化作用による劣化の促進を意味するものであり、シール材の使用環境が一般的に水中であることを考慮すると、この試験結果が必ずしもシール材の寿命を推定するものでないことに留意する必要がある。また、今回の推定が伸びの変化率によるものであり、伸びと止水性の関係が明確にされない限り、推定値の取扱い範囲は自ずと限定される。したがって、推定値は材料のもつ一般的特性を示すものとして参考程度に扱うことが適当である。

4-4 膨潤特性による耐久性の推定

最大体積変化率とモジュラスの関係が、逆比例的相関関係にある試料 E は、強度特性を用いてアレニウスの式による耐久性推定の可能性があることを示している。すなわち、体積変化率の減少は接面圧力の低下につながることで予想されるため、体積変化率と止水性の関係および体積変化率と強度特性の関係を明確にすれば、強度特性の変化から耐久性の推定が可能となる。

§ 5. おわりに

熱老化後の特性変化は、シール材質により異なる。このことは各材質毎に熱老化特性を把握することが必要なこと、また同一試験条件下での単純な比較ができないことを意味する。このため、熱老化試験結果から求めた推定寿命は、参考程度にとどめておくべきである。シール材の耐久性を推定する場合には、実使用環境下でできるだけ長期の耐久性試験を行い、促進試験結果との相関性を十分に把握しておくことが必要である。

あとがき

当該試験は弊社と横浜ゴム(株)、シーアイ化成(株)および旭電化工業(株)との共同研究として実施したものである。

末筆ながら、貴重な御意見、御指導を賜った共同研究関係諸氏に深く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) 日本ゴム協会：ゴム技術の基礎，1987
- 2) 高分子学会編：ゴムの性質と加工，高分子工学講座 7，1965
- 3) 岩崎二郎：ガasket入門，新高分子文庫19，1982
- 4) 宇佐美民雄，大石不二夫：後材料の使い方・選び方，1978
- 5) 増田房義：高吸水性ポリマー，高分子学会編，1987
- 6) 日本規格協会：JISハンドブック ゴム，1985