

熱量測定によるゴムのエネルギー 吸収性能評価に関する研究

学生氏名 村田 昌祥
指導教員 皆川 勝
飯島 正徳
長田 剛

兵庫県南部地震以降、桁間に作用する衝突力を緩和するための緩衝装置を設けることが推奨されている。その主要部材としては、コストの観点からゴムが有望であると考えられているが、ゴムの種類は様々であり、エネルギー吸収性といった観点から必ずしも最適な材料が特定されているとはいえない。また、ゴムの汎用的な性能評価法は確立されておらず、実験データを踏まえた現象論的な検討を基に使用するゴムを決定しているのが実状である。本研究では、緩衝材に用いるゴムの材料特性を把握するため、ゴムのエネルギー吸収性を熱量測定から評価することを試みた。そして、ゴムの粘弾性特性に基づくエネルギー吸収性を熱量測定により評価する方法を提案すると共に、様々なゴムについてエネルギー吸収性を評価した。

Key Words : shock absorber, rubber, energy absorbing capacity, calorimetry

1. はじめに

1995年の兵庫県南部地震では、大きな地震力を受けて橋梁が大きく変位し、隣接桁間及び桁と橋台間で高いレベルの衝突力が作用した。そのことによって桁や橋台、さらには落橋防止構造までもが損壊し、落橋に至る被害が多数見られた。

これを契機として道路橋示方書が改訂され、落橋防止装置の見直しが行われた¹⁾。すなわち、従来の落橋防止装置では落橋を完全に防止することは困難であるため、落橋防止装置の高性能化や高機能化が必要とされ、改訂後の示方書では、けたかかり長、落橋防止構造、変位制限構造及び段差防止構造からなる落橋防止システムが提唱された。特に落橋防止構造と変位制限構造においては、落橋や損壊の原因となった衝突力の作用を緩和するための緩衝材を設けることが推奨された。

落橋防止システムにおいて用いられる緩衝材として、実用化の可能性やコストの観点からゴムが有望であると考えられている²⁾。ゴムは鋼材やコンクリート等の一般的な土木材料に比べて剛性が約1/1000~1/10000と極端に低く、可逆的な大変形が可能であるため、繰り返し衝突への対処が必要な場合にでも適用できるとされている³⁾。兵庫県南部地震以降、落橋防止構造及び緩衝材としての

ゴムの利用法について活発な検討が行われており、皆川らのゴム鋼併用型⁴⁾、園田らのゴム緩衝ピン⁵⁾、潤田らの直方体ゴム⁶⁾、西本らの積層繊維補強ゴム⁷⁾、越峠らの円筒型ゴム⁸⁾、村田らの二段階ばね⁹⁾、野々村らの熱可塑性エラストマー¹⁰⁾¹¹⁾等、各種の構造が提案されている。また、ゴム製緩衝材のその他の代表的な用途としては港湾における防舷材が挙げられる。

一般に、大地震発生時の衝突に対応する緩衝材には、衝突力の低減と衝撃エネルギーの吸収という二つの性能が要求される。衝突力を低減させるためには低い剛性でかつ変形量の大きい材料が望ましいのに対し、衝撃エネルギーを吸収させるには高い剛性、あるいは、破壊によるエネルギー吸収性能を有する材料が望ましく、両者を同時に満たすことは容易ではない⁷⁾。ゴムは剛性が低いことから衝突力の低減効果には優れているが、ゴムの種類は様々であり、エネルギー吸収性といった観点から必ずしも最適な材料が特定されているとはいえない。また、ゴムは道路橋の復旧仕様¹²⁾にその使用が推奨され緩衝材として用いる機会が多くなってきているが、緩衝材としてのゴムの汎用的な性能評価法は確立されておらず、実験データを踏まえた現象論的な検討を基に、使用するゴムの材質や寸法を決定しているのが実状である¹³⁾。これは、ゴムの変形解析が主としてタイヤメーカーの主導で

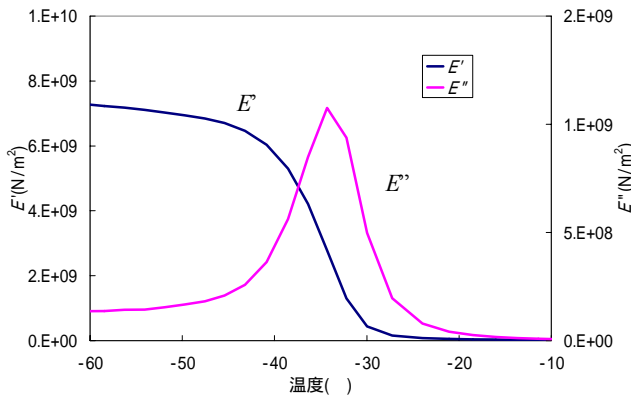


図-1 温度に対する複素弾性率の挙動

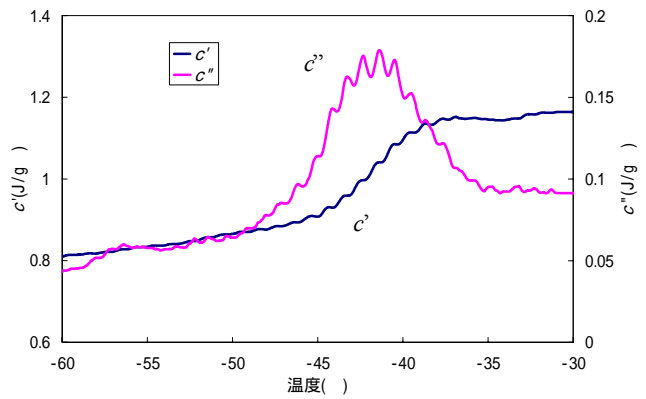


図-2 温度に対する複素比熱の挙動

行われてきた経緯があり，土木・建築分野においては，ゴム支承のせん断変形特性の評価が主たる検討項目であったことに主に起因している．

本研究では，緩衝材に用いるゴムの材料特性を把握するため，ゴムのエネルギー吸収性を粘弾性から物理的手法により直接評価することを試みた．エネルギー吸収性能評価法として，ゴムの力学的応答と熱的応答に相関関係があることから，温度変調示差走査熱量測定（Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry：TMDSC）による性能評価法を提案する．この性能評価法を用い，様々な種類，材質，硬度のゴムについてエネルギー吸収性を評価し，基本的な材料特性を把握した．その結果，優れたエネルギー吸収性をもつ緩衝ゴムを特定，あるいは開発することが可能となった．更に，実際のゴムの使用状況を想定して，周波数あるいは負荷応力の影響を考慮した新たな性能評価法についても，物理的観点から検討した．

2. ゴムのエネルギー吸収性能評価法

(1) 粘弾性

ゴムに周期的に変動するひずみを与えると，それに対してひずみに同期的な応力成分と非同期的な応力成分が発生する．前者は弾性的性質，後者は粘性的性質を示し，粘性がエネルギーを吸収する成分である．そして，これら二つを併せ持つ性質を粘弾性という．また，粘弾性を複素数表示すると複素弾性率 E^* は以下のように示すことができる．

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

ここで， E' は貯蔵弾性率（弾性部）， E'' は損失弾性率（粘性部）である．

熱的応答でもこれと同じことがいえる．ゴムに温度変調を与えると，温度変調に同期的な熱流束成分と非同期

的な熱流束成分が発生する．熱流束とは，単位時間当たりに流れる熱量である．そして，同じように複素数表示すると，複素比熱 c^* は力学的応答の貯蔵弾性率に相関する c' と損失弾性率に相関する c'' で示すことができる．比熱とは 1g の物体の温度を 1 上げるのに必要な熱量である．

$$c^* = c' + ic'' \quad (2)$$

力学的応答から得られる E' ， E'' と，熱的応答から得られる c' ， c'' をそれぞれ温度の関数として示したグラフを図-1，2に示す．それぞれの挙動は非常に類似しており，力学的応答から得られる E' ， E'' と，熱的応答から得られる c' ， c'' には相関関係があることが，これらの図より分かる．

(2) エネルギー吸収性能評価法

ゴムにひずみを作用させて応力を与えると，変形に伴い分子間で内部摩擦が生じる．ゴムはこの内部摩擦によって作用する応力を緩和するため，エネルギーを吸収する．これは，粘性のない鋼材等ではみられないゴム特有の性質である．そして，内部摩擦（減衰）の大きさを表す量は弾性と粘性の割合として次式で示される．

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \propto \frac{c''}{c'} \quad (3)$$

$\tan \delta$ は損失係数，または正接損失といい，エネルギー吸収性の指標となる．ガラス転移とは，ゴム状態からガラス状態への転移のことであり，緩衝ゴムとして適当な温度範囲の下限はこの転移域で決められ，ガラス転移点はゴムの種類によってほぼ決まる．

ゴムの内部摩擦が最も大きく生じる過程がガラス転移であることから， $\tan \delta$ はガラス転移点でピークとなる．また，ガラス転移点より低温のガラス状態では粘性が作用しなくなるため， $\tan \delta$ は 0 に漸近する．このことから，ゴムの潜在的なエネルギー吸収性は，図-3に示すように

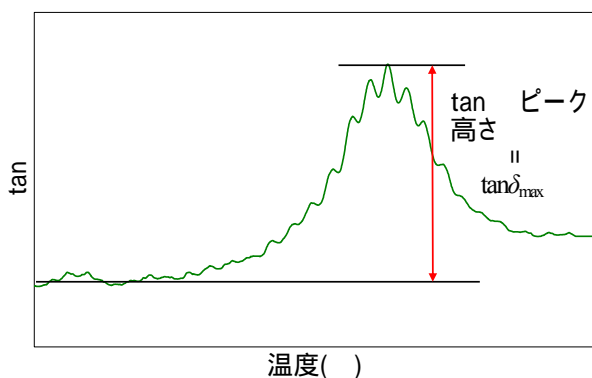


図-3 温度に対する $\tan\delta$ の挙動

ガラス状態からの $\tan\delta$ のピーク高さ ($\tan\delta_{\max}$) で表される。本研究では、この $\tan\delta_{\max}$ でエネルギー吸収性を評価する。また、エネルギー吸収は力学的エネルギーから熱エネルギーへの変換であるため、ゴムは吸収したエネルギーを熱として放出する。このことから本研究では、熱量測定から熱エネルギーの散逸を $\tan\delta$ によって直接測定し、エネルギー吸収性を評価することとする。

3. 温度変調示差走査熱量測定 (TMDSC)

(1) 基本概念

TMDSCとは、図-4に示すように、定速昇温に温度変調を加えた温度刺激を試料に与えることにより熱的応答を測定する測定法である。動的測定を行うことで緩和現象による位相遅れを検出することができ、比熱が複素数となる。これにより、複素比熱の実数部 c' (同位相成分) と虚数部 c'' (位相遅れの成分) を測定することができる。これが、TMDSCの大きな特徴である。TMDSCの解析方法として、本研究ではMETTLER TOLEDO株式会社の推奨する方法を用いる。

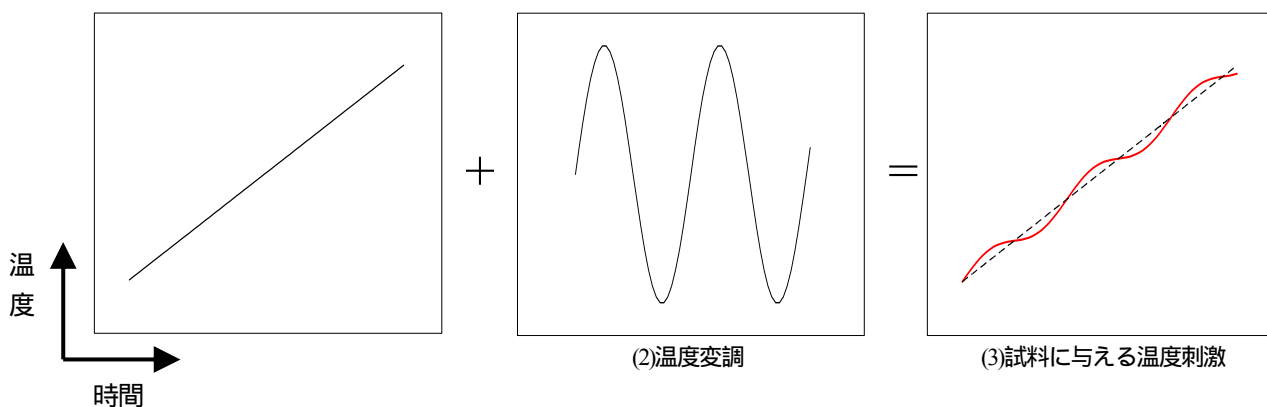


図-4 TMDSC の温度履歴

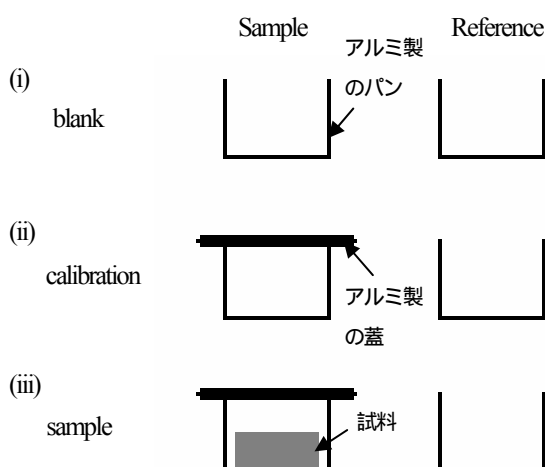


図-5 測定方法の概略図

(2) 解析及び校正方法

本研究で用いる解析方法では、同一の温度履歴を与えて得られる三つの熱流束曲線 (blank curve, calibration curve, sample curve) から複素比熱を求める。

測定方法の概略図を図-5 に示す。左側に測定する試料 (Sample) を、右側に基準物質 (Reference) を示している。(i)はアルミニウム製のカラのパンのみを置く blank, (ii)はパンとアルミニウム製の蓋を置く calibration, (iii)はパンの中に試料を入れ、蓋をした sample である。基準物質にはすべての場合においてアルミニウム製のカラのパンを用いる。これらの三回の測定を同一の温度履歴で行うことにより、それぞれの熱流束曲線 (blank curve, calibration curve, sample curve) を得る。

これらの三つの熱流束曲線を用いて、複素比熱の大きさ $|c^*|$ は次式で求められる。

$$|c^*| = \frac{A_s - A_c}{(m_s - m_c)\omega A_T} \quad (4)$$

ここで、 A_s は sample curve の温度振幅、 A_c は calibration curve の温度振幅、 m_s は sample の質量差、 m_c は calibration

表-1 No.1, No.2の代表的な材料特性
(原料を100とした場合)

	No.1	No.2
CR原料	100	100
架橋剤	8	8
可塑剤	3~5	10
補強材	35	60
増量剤	0	(補強材, 増量剤合わせて)

表-2 添加物の特徴, 主な物質

種類	特徴	主な物質
架橋剤	弾性ゴムにする	硫黄
可塑剤	伸びを調整	エステル
補強材	引張強さを調整	カーボンブラック
増量剤	原料コストを抑える	炭酸カルシウム

の質量差, ω は角振動数, A_T は試料の温度振幅である。ここで, A_T は試料の温度振幅であり, 与えられる温度振幅とは異なるため, 本来は未知数となる。そこで, 比熱の値が既知であるアルミニウム製の蓋を用い, blank と calibration から A_T を算出して代用する。これがこの解析方法の利点であり, より精度の高い解析が可能となる。

A_T は blank curve, calibration curve を用いて次式で求められる。

$$A_T = \frac{A_c - A_b}{(m_c - m_b)\omega c_{lid}} \quad (5)$$

ここで, A_b は blank curve の温度振幅, m_b は blank の質量差, c_{lid} は蓋 (アルミニウム) の比熱である。

また, 位相差 δ は次式で求めることにより, 試料のみの位相差を検出する。

$$\delta = \delta_{s-c} - \delta_{c-b} \quad (6)$$

ここで, δ_{s-c} は sample curve と calibration curve の位相差, δ_{c-b} は calibration curve と blank curve の位相差である。

以上より, 複素比熱の実数部 c' と虚数部 c'' は次式で求めることができる。

$$c' = |c^*| \cos \delta \quad (7)$$

$$c'' = |c^*| \sin \delta \quad (8)$$

4. ゴムのエネルギー吸収性能評価

(1) 配合が異なるゴムのエネルギー吸収性能評価

試験体にはクロロプレンゴム (CR) を用い, 配合の異なる三種類のゴムについて測定を行った。No.1, No.2

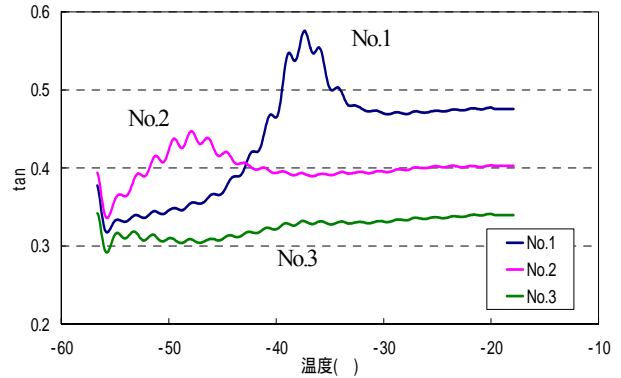


図-6 配合の異なるゴムの $\tan \delta$

のゴムは緩衝材として一般的に用いられるクロロプレンゴムであり, No.3のゴムはクロロプレンゴム製の市販のゴムシートである。No.1, No.2のゴムの代表的な材料特性を表-1に示す。そして, ここで述べる添加物の特徴, 主な物質を表-2に示す。表-1に示すように, No.1とNo.2のゴムの大きな違いは増量剤を用いるか否かである。また, No.3の市販のゴムは, ゴム原料を極力少なくし, コストを抑えるために添加物を多く配合したゴムである。測定は周期60sで行った。

測定結果を図-6に示す。測定結果より $\tan \delta_{max}$ を比較すると, No.1, No.2, No.3の順で大きくなった。このことから, No.1が最もエネルギー吸収性が高く, 同じクロロプレンゴムでも配合によりエネルギー吸収性は大きく異なる。No.1とNo.2の大きな違いは増量剤である。増量剤は原料コストを抑えるために用いるもので, No.2は増量剤を用いたことによりエネルギー吸収性が低下したと考えられる。また, No.3の市販のクロロプレンゴムではほとんどピークが見られない結果となった。つまり, 内部摩擦が小さく, エネルギー吸収性に乏しいといえる。これは, No.2のゴムと同様に, ゴム原料を極力少なくし, コストを抑えるために添加物を多く配合したためだと考えられる。

以上のことから, エネルギー吸収性が高いゴムを作るには, 形状付与のために必要最低限な添加物のみを配合し, 効率的に内部摩擦を起こす配合が良いと考えられる。特に, 増量剤はエネルギー吸収性に大きな影響を与えるといえる。

(2) 種類, 硬度が異なるゴムのエネルギー吸収性能評価

試験体には天然ゴム (NR), クロロプレンゴム (CR), スチレンブタジエンゴム (SBR), ブチルゴム (IIR) の四種類を用いた。天然ゴム, クロロプレンゴム, スチレンブタジエンゴムは緩衝ゴムとして一般的であり, 支承等にも用いられている。また, ブチルゴムは一般的に防振ゴムに用いられ, エネルギー吸収性に優

表-3 試験体の材料物性

種類	硬度(度)	引張強さ(N/mm ²)	伸び(%)
NR	55	22.8	657
	65	23.6	509
	75	18.7	300
	40 (補強材なし)	19.2	769
CR	55	15.9	430
	65	17.0	416
	75	18.9	249
	45 (補強材なし)	14.6	716
SBR	55	17.8	457
	65	13.8	358
	75	18.8	327
IIR	55	15.8	755
	65	15.1	548
	75	14.7	420
	27 (補強材なし)	1.47	740

れるとされている。

硬度の違いによる影響を把握するため、緩衝ゴムとして一般的な硬度である硬度55度、65度、75度のゴムについてそれぞれ測定を行った。それぞれのゴムは増量剤を配合していないゴムであり、硬度は補強材（カーボンブラック）の配合量のみで調節している。また、スチレンブタジエンゴム以外の三種類に関しては、補強材を配合していないゴムについても測定を行った。これらのゴムのJISK6251に基づく材料物性を表-3に示す。測定はすべて周期120sで行った。

測定結果から、それぞれの $\tan\delta_{\max}$ を算出した結果を図-7に示す。この結果より、材料自体のエネルギー吸収性に関して、天然ゴムとクロロプレンゴムはほぼ同等であり、他の二種類のゴムに比べて高くなっている。スチレンブタジエンゴムはこれらのゴムの中でエネルギー吸収性が低い。また、補強材で硬度を調節した場合、硬度が高くなるにしたがって、エネルギー吸収性は低下している。すなわち、補強材を用いることによって強度は増すが、エネルギー吸収性は低下してしまうということである。このことから、ゴムに作用する応力の大きさを踏まえて、補強材の配合量（硬度）を調節することが必要であると考えられる。

5. 周波数を考慮したエネルギー吸収性能評価

(1) 概要

ゴムは、衝突などの刺激の速度により剛性が変化し、エネルギー吸収性に大きな違いが生じる。これは、粘弾性の周波数依存性によるものである。

一般に、粘弾性は周波数依存性を示す。ゴムに力学的

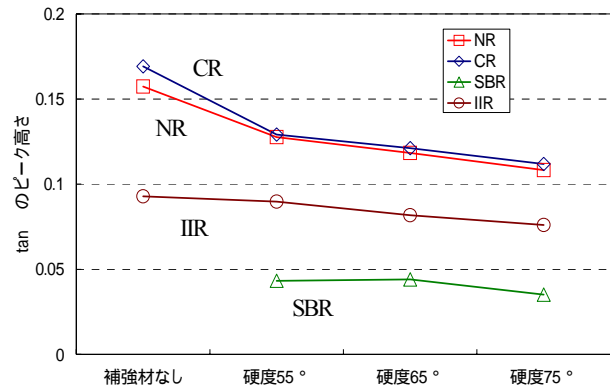


図-7 $\tan\delta$ のピーク高さ

な振動を作用させると貯蔵弾性率 E' 及び損失弾性率 E'' は周波数依存性を示す。また、温度変調を作用させると同じように c' 及び c'' は周波数依存性を示し、これらの周波数依存性は類似した特性を示す。

本研究でエネルギー吸収性の指標としている $\tan\delta_{\max}$ に関しては、WLFの理論¹⁴⁾によれば周波数依存性がないとされている。しかし、作用する刺激の速度によりエネルギー吸収性が変化することから、実際は周波数依存性があると考えられる。そこで、使用状況を考慮したエネルギー吸収性を評価するために、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握することとした。

(2) 測定条件

$\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握するため、TMDSC及び動的粘弾性測定（Dynamic Mechanical Analysis : DMA）を行った。DMAとは、熱的応答から粘弾性を測定するTMDSCに対して、力学的応答から粘弾性を測定する方法である。TMDSCでは周期的に変動する熱を試料に与え、熱流束を測定するのに対して、DMAでは周期的に変動するひずみを与え、応力を測定する。これによる反応遅れから、試料の貯蔵弾性率 E' や損失弾性率 E'' 、またTMDSCと同様に $\tan\delta$ を求めることができる。TMDSCとDMAは測定可能な周波数領域が異なることから、TMDSCの結果とDMAの結果を用いて広い周波数範囲での $\tan\delta_{\max}$ の解釈が可能となる。

TMDSCは周期60, 90, 120, 150, 180, 210, 240s（周波数0.0167, 0.0111, 0.0083, 0.0067, 0.0056, 0.0048, 0.0042Hz）の計7パターン、DMAは周波数0.1, 1, 10Hzの3パターンでそれぞれ行った。試験体には硬度65度の天然ゴム、クロロプレンゴム、また補強材を配合していないクロロプレンゴムの三種類を用いた。それぞれのゴムには増量剤を配合していない。この結果から、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握すると共に、 $\tan\delta_{\max}$ に関する力学的応答と熱的応答の相関関係についても検討した。

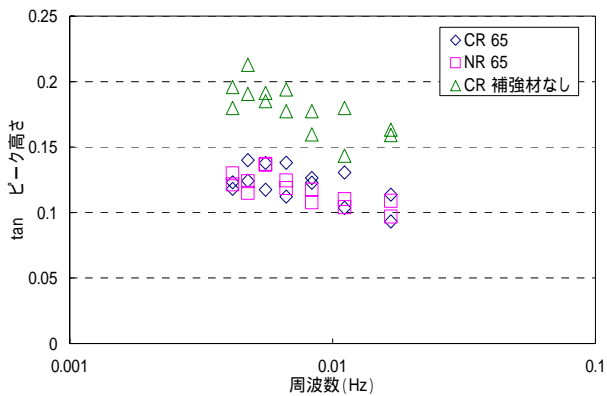


図-8 TMDSCの測定結果

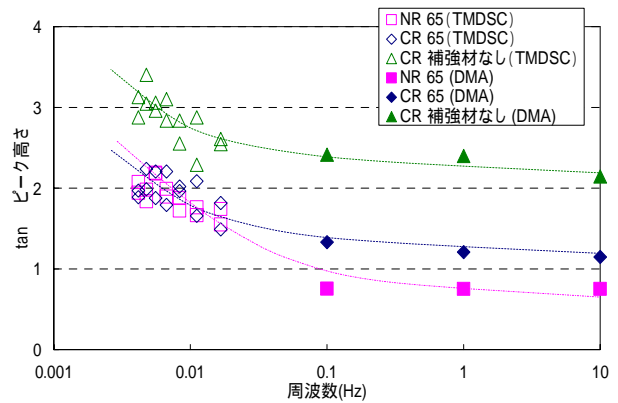


図-10 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性

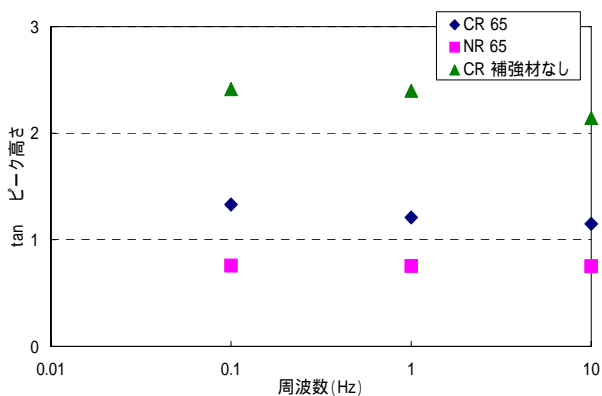


図-9 DMAの測定結果

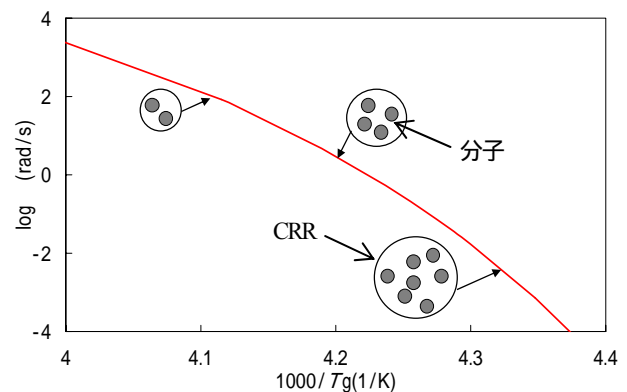


図-11 T_g の周波数変化に対する N_c , CRRの振る舞い

(3) 測定結果及び考察

TMDSCの測定結果を図-8に、DMAの測定結果を図-9に示す。この結果から、どちらの測定においても周波数が高くなるにしたがって $\tan\delta_{\max}$ が小さくなっており、理論的には周波数依存性がないとされていたが、周波数依存性があることを見出した。そして、複素弾性率による $\tan\delta_{\max}$ と複素比熱による $\tan\delta_{\max}$ にはこのような相関関係があるといえる。ただし、測定の種類によって $\tan\delta_{\max}$ の絶対値が異なっている。これは、弾性率は分子間結合力、比熱は分子振動によるエネルギーであるためだと考えられる。これらの測定は、本質的には同じ動的測定であることから、TMDSCの測定結果を16倍し、DMAの測定結果と合わせたグラフを図-10に示す。16倍という数に感じては数合わせなので、今後の検討が必要である。このグラフより、 $\tan\delta_{\max}$ の基本的な周波数依存性を把握することができる。そして、二種類のクロロプレンゴムは同様の周波数依存性を示しており、周波数依存性はゴムの種類に依存することが分かる。このことから、熱量測定のための測定結果で周波数依存性を推測することができ、地震時の周波数領域でのエネルギー吸収性を評価することが可能となる。

ここで、天然ゴムとクロロプレンゴムのエネルギー吸収性を比較する。前章の材料自体のエネルギー

吸収性に関しては、これらのゴムは同等となったが、周波数依存性には明確な違いがあることが明らかとなった。つまり、TMDSCの周波数領域では同程度のエネルギー吸収性であるが、それより高い地震の周波数領域ではクロロプレンゴムのほうがエネルギー吸収性に優れるということである。 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握することで、TMDSCでは測定できない周波数領域でのエネルギー吸収性を評価することができる。

6. CRR (cooperativity rearranging region) によるエネルギー吸収性能

(1) CRRによるガラス転移の解釈

前章までに、 $\tan\delta_{\max}$ には周波数依存性があることを見出した。これを解釈するために、近年注目されている分子の協同運動性 (cooperativity) の観点から考える。cooperativityとは、物質がガラス転移を起こす際に、物質内部の構造に揺らぎが生じ、全体的に不均一な状態になるという考え方である。そのため、物質内部には小さな集団ができ、それが協同運動を行う。そして、集団内部は常に協同的に振る舞うため、内部摩擦はゼロになっている。また、周波数変化に対しては協同運動を行う分子

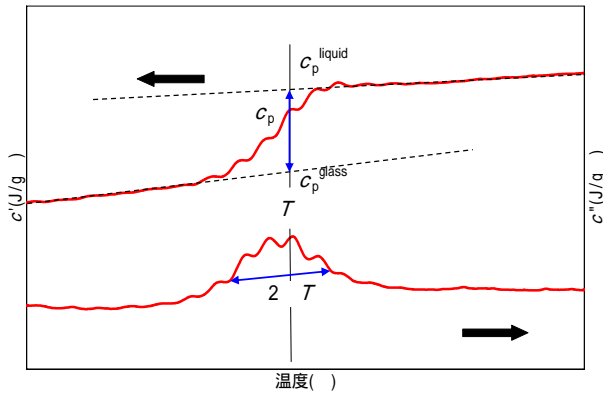


図-12 c_p^{glass} , c_p^{liquid} , δT の定義

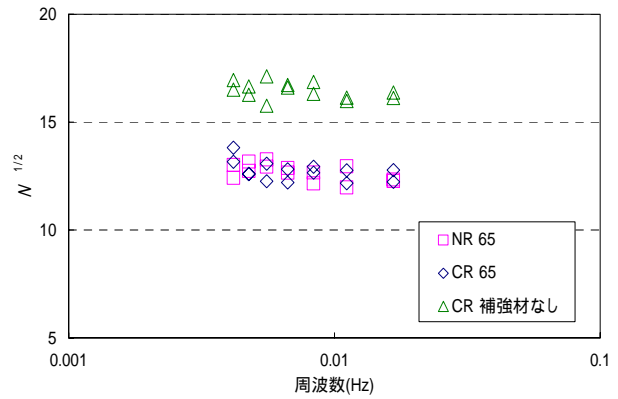


図-13 測定結果より算出した N_α

数 N_α を変化させることによって、強い周波数依存性を示す。その集団の領域が協同運動範囲 (CRR) である。

ガラス転移温度 T_g の周波数変化に対する N_α , CRR の振る舞いを図-11に示す。このグラフを見て分かるように、周波数が高くなるにつれて、 N_α は小さくなり、また CRR も小さくなる。このことが $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性と何らかの関係があると考え、cooperativity の観点からエネルギー吸収性を評価した。そして、様々な周波数で測定を行うことにより N_α の周波数依存性を求め、 N_α の周波数依存性と前章で示した $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性を比較した。

(2) 解析方法

N_α はガラス転移温度と複素比熱から算出することができ、次式で表される¹⁵⁾。

$$N_\alpha = \frac{RT_\omega^2 \Delta(1/C_p)}{M_0 \delta T^2} \quad (9)$$

$$\Delta(1/C_p) = 1/C_p^{glass} - 1/C_p^{liquid} \quad (10)$$

ここで、 R は気体定数 (8.32 J / (mol · K))、 T_ω は角振動数 ω におけるガラス転移温度、 M_0 は分子量、 $\Delta(1/C_p)$ 、 δT は複素比熱から得られ、 $2\delta T$ はピークの半分の幅である (図-12 参照)¹⁵⁾。

N_α の周波数依存性を求めるため、 N_α の温度依存性を表す Fluctuation approach を用いた。Fluctuation approach は次式で表される¹⁵⁾。

$$N_\alpha^{1/2}(T) = a \left(\frac{T_{on} - T}{T - T_\infty} \right) \quad (11)$$

ここで、 a は定数、 T_{on} は α 緩和と β 緩和の分岐温度、 T_∞ は Vogel 温度である。ただし T_{on} に関しては、ここでは測定できないため定数扱いとする。Vogel 温度は周波数の温度依存性を表す VFTH (Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse) モデルより算出することができる。VFTH モデルは次式で表される¹⁶⁾。

$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (12)$$

ここで、 A , B は定数である。

ゴムの動的性質の温度特性と周波数特性には定量的な平行的性質が知られており、両者の関係が温度 - 周波数換算法則である。この関係を表した式が WLF 式であり、この式を用いれば周波数を温度に、温度を周波数に換算することができる。VFTH モデルは WLF 式を変換した式であり、高分子の自由体積 (free volume) の概念から示すことができる式である¹⁷⁾。この VFTH モデルを用いて、Fluctuation approach から得られる N_α - 温度関係を N_α - 周波数関係に換算することができる。以上のように、これらの二つの式から N_α の周波数依存性を求めた。

(3) 測定及び解析結果

試験体には前章と同じように硬度 65 度の天然ゴム、クロロプレンゴム、また補強材を配合していないクロロプレンゴムの三種類を用いた。それぞれのゴムには増量剤を配合していない。天然ゴムの分子量は 68.114、クロロプレンゴムの分子量は 88.53 である。測定は前章と同様に周期 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240s (周波数 0.0167, 0.0111, 0.0083, 0.0067, 0.0056, 0.0048, 0.0042 Hz) の計 7 パターンで TMDSC を行った。

式(9), (10)を用い、測定結果から N_α を算出したグラフを図-13に示す。そして、算出した N_α を用い、上記の解析方法で N_α の周波数依存性を求めたグラフを図-14 ~ 16 に示す。図-14 が天然ゴム (硬度 65 度)、図-15 がクロロプレンゴム (硬度 65 度)、図-16 がクロロプレンゴム (補強材なし) の解析結果である。この結果より、すべての試験体で精度良く周波数依存性を示すことができている。これらの測定結果をまとめたグラフを図-17 に示す。この結果から、周波数が高くなるにつれて N_α は小さくなっていくという結果が得られ、図-11 に示す振る舞いと同一結果となった。そして、これは図-10 に示す

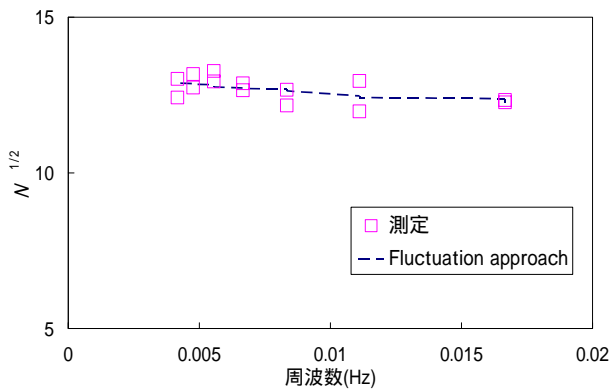


図-14 N_α の周波数依存性
(天然ゴム：硬度 65 度)

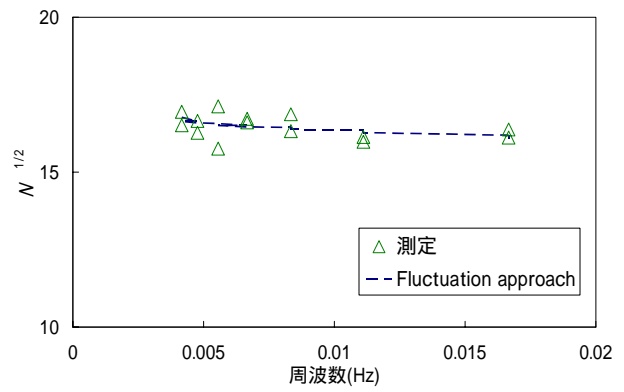


図-16 N_α の周波数依存性
(クロロプレンゴム：補強材なし)

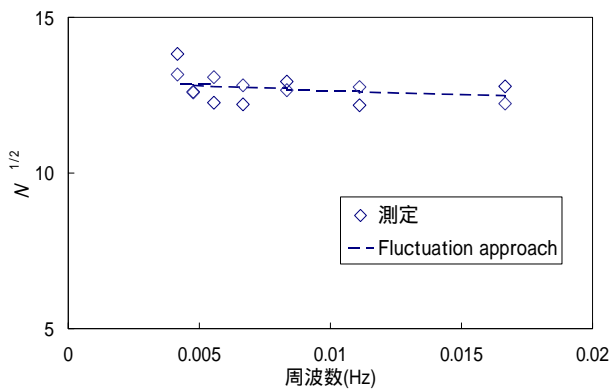


図-15 N_α の周波数依存性
(クロロプレンゴム：硬度 65 度)

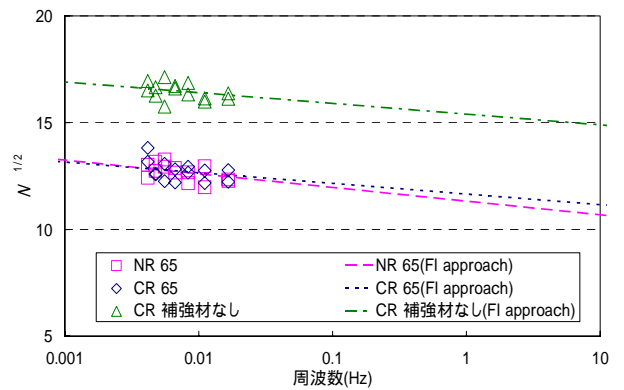


図-17 N_α の周波数依存性 まとめ

$\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性と同じ挙動であり、これらの周波数依存性は非常に類似した挙動を示している。すなわち、 N_α はエネルギー吸収性と関係があり、 N_α が大きくなるとエネルギー吸収性が高くなること分かる。

この理由として次のことが考えられる。協同運動する分子が共に運動する場合、協同運動する分子間では摩擦が生じないので、CRRの大きさが影響していると考えられる。つまり、 N_α が大きく、CRRが大きいほうが、近隣の分子を押しつけて運動するのに大きなエネルギーを必要とし、内部摩擦も大きくなる。そのため、 N_α が大きいほどエネルギー吸収性が高くなる。

以上のことから $\tan\delta_{\max}$ は、理論的には周波数依存性がないとされているが、cooperativityの概念を用いることで周波数依存性があることを定性的に説明することができる。また、協同運動をする分子数 N_α を用いることで、微視的な観点からエネルギー吸収性を評価できることを見出した。

一般的なTMDSCでは応力の作用していない状態で測定を行う。しかし、緩衝材として用いるゴムには大きな応力が作用し、変形過程でエネルギーを吸収することから、応力の作用している状態で測定を行い、応力作用下のエネルギー吸収性についても評価することが必要である。そこで、図-18に示す圧力パンを用いて測定するこ

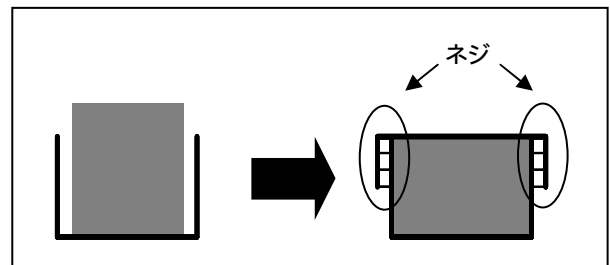


図-18 圧力パンの概要図

とを提案する。圧力パンはパンからはみ出した部分をふたで圧縮し、ネジで固定することにより応力を与える仕組みである。

$\tan\delta_{\max}$ によってエネルギー吸収性を評価することを考えるが、この場合、試料が大きいことから熱伝導による誤差が生じ、適用することができない。しかし、上記で示した協同運動分子数 N_α による評価法を用い、微視的な観点から評価すれば適用することができる。このことから、応力作用下のゴムにおいてもエネルギー吸収性を評価することが可能となる。

7. まとめ

本研究では、衝撃緩衝材としてのゴムの汎用的な性能評価法が確立されていないことを受け、ゴムの粘弾性に着目し、熱量測定からエネルギー吸収性を評価することを試みた。その結果、弾性と粘性の比である $\tan\delta$ のピーク高さでエネルギー吸収性を評価できることを見出した。そして、この性能評価法を用いて以下のことが示された。

- 同じ種類のゴムでも配合によりエネルギー吸収性は変化し、特に増量剤によりエネルギー吸収性は低下する。
- 補強材で硬度を調節した場合、硬度が高くなるにしたがって、エネルギー吸収性は低下する。
- 天然ゴムとクロロブレンゴムのエネルギー吸収性が高く、ブチルゴム、スチレンブタジエンゴムの順にエネルギー吸収性は低下していく。

このように、ゴムの基本的な材料特性を把握することができた。

周波数を考慮した性能評価を行うため、様々な周波数で測定を行い、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握した。これにより、広い周波数領域でエネルギー吸収性を評価することが可能となった。天然ゴムとクロロブレンゴムのエネルギー吸収性に関して述べると、TMDSC の周波数領域では同程度のエネルギー吸収性であったが、それより高い地震の周波数領域ではクロロブレンゴムのほうが優れるという結果となった。このように、ゴムに作用する刺激の周波数を考慮した実用的な性能評価が可能となった。

また、理論的には、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性はないとされているが、実験的には周波数依存性があることを示した。そして、この結果に関して cooperativity の概念を用いることで、定性的に説明できることを示した。また、協同運動をする分子数 N_c を用いることで、微視的な観点からエネルギー吸収性を評価できることを見出した。

この評価法を用いることで、応力作用下のゴムにおいてもエネルギー吸収性を評価することが可能となった。今後は、この評価法を用いて応力作用下のエネルギー吸収性を評価し、地震時に吸収すべきエネルギーレベルとの対応を考えていく。

謝辞：測定及び解析実施にあたり、武蔵工業大学の佐藤安雄技士、黒川恵介氏、新関基之氏、渡辺大輔氏、丸山健司氏、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社の中井周一氏、METTLER TOLEDO株式会社の鈴木市郎氏、佐伯千歳氏にご協力頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本道路協会：「道路橋示方書・同解説，V 耐震設計編」，1996.12.
- 2) 川島一彦，庄司学：衝突緩衝用落橋防止システムによる桁間衝突の影響の低減効果，土木学会論文集，No.612/ I-46，pp.129-142，1999.1.
- 3) 西本安志，園田佳巨，石川信隆，彦坂熙，西川信二郎：落橋防止用矩形形状ゴム緩衝材の設計法に関する一考察，土木学会論文集，No.689/ I-57，pp.335-360，2001.10.
- 4) 皆川勝，藤谷健：ゴム鋼併用型耐震緩衝装置の開発に関する研究，土木学会論文集，No.689/ I-57，pp.343-353，2001.10.
- 5) 園田佳巨，衛藤芳昭，石川信隆，生駒信康，彦坂熙：ゴム緩衝ピンを用いた落橋防止連結板の静的および動的応答特性に関する実験的考察，土木学会論文集，No.598/ I-44，333-346，1998.7.
- 6) 潤田久也，川島一彦，庄司学，須藤千秋：高面圧を受ける直方体ゴム製耐震緩衝装置の圧縮特性の推定法に関する研究，土木学会論文集，No.661/ I-53，pp.71-83，2000.10.
- 7) 西本安志，梶田幸秀，石川信孝，西川信二郎：落橋防止システム用緩衝材としての積層繊維補強ゴムの動的特性に関する実験的研究，構造工学論文集，Vol.46A，pp.1865-1874，2000.3.
- 8) 越峠雅博，運上茂樹，足立幸郎，長屋和宏：弾塑性型特性を有する円筒型ゴム製緩衝装置の衝撃緩衝効果に関する実験研究，土木学会論文集，No.689/ I-55，pp.99-112，2001.4.
- 9) 村田清満，高山智弘，後藤貴士，山田正人，生駒信康，浮島徹：エネルギー吸収機能を有する落橋防止装置による耐震補強効果，土木学会論文集，No.689/ I-57，pp.275-288，2001.10.
- 10) 野々村千里，鎌田賢，上東泰，野島昭二：落橋防止装置用熱可塑性エラストマー緩衝材の圧縮変形挙動，土木学会第 53 回年次学術講演会，I 部門，pp.316-317，1998.10.
- 11) 野島昭二，石田博，上東泰，野々村千里：緩衝材を併用した落橋防止装置システムの検討，土木学会第 53 回年次学術講演会，I 部門，pp.318-319，1998.10.
- 12) 日本道路協会：「兵庫県南部地震により被災した道路橋の復旧に係る仕様」の準用に関する参考資料（案），pp. 41，1995.6.
- 13) 園田佳巨，西本安志，石川信隆，彦坂熙：落橋防止用矩形形状ゴム製緩衝材の性能評価法に関する基礎的考察，土木学会論文集，No.689/ I-57，pp.215-224，2001.10.
- 14) 村上謙吉：レオロジー基礎論，産業図書株式会社，1993.2.
- 15) H.Huth，M.Beiner，S.Weyer，M.Merzlyakov，C.Schich，E.Donth：Glass transition cooperativity from heat capacity spectroscopy – temperature dependence and experimental uncertainties，

Thermochimica Acta 377 , pp113-124 , 2001.3.

- 16) S.Weyer , M.Merzlyakov , C.Schich : Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model Part1. Description of vitrification and complex heat capacity measured by temperature-

modulated DSC , Thermochimica Acta 377 , pp85-96 , 2001.3.

- 17) 小野木重治：化学者のためのレオロジー，株式会社化学同人，1990.7.

EVALUATION OF ENERGY ABSORBING CAPACITY OF RUBBER BY CALORIMETRY

Masayoshi MURATA supervised by Masaru MINAGAWA, Masanori IJIMA and
Takeshi OSADA

Rubber is one of the most promising materials from the practicality and cost performance as a primary material of shock absorbers. However, rubber cannot necessarily be called the best material from the viewpoint of energy absorbing capacity. Moreover, a general performance evaluation method of rubber as shock absorbers has not been established. This research tried to evaluate energy absorbing capacity of rubber by Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry as one of direct physical measurements. As a result, evaluation method of energy absorbing capacity by calorimetry was established, and energy absorbing capacity of various rubbers was evaluated.