

2007年 2月14日
平成18年度 都市基盤工学科 修士論文発表会

力学試験と熱分析による緩衝ゴムの 性能評価及び材料設計についての検討



Kenjyo 2007
護 謨 班

学生氏名

丸山健司

都市基盤工学専攻 修士2年
建設情報マネジメント研究室所属
ソフトマテリアル研究室所属

指導教員

皆川 勝

吉田郁政

飯島正徳

都市基盤工学科 教授

都市基盤工学科 教授

教育研究センター物理部門 助教授



研究背景

◎緩衝材の必要性



地震発生



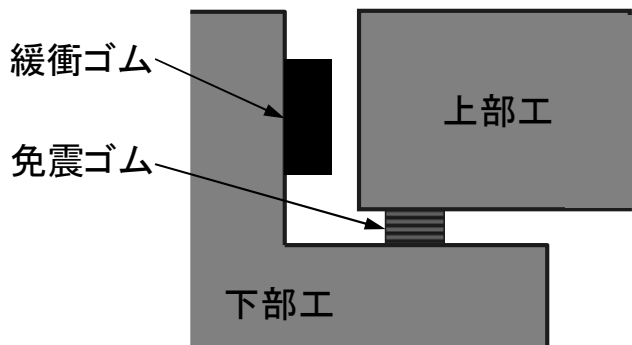
隣接桁間で衝突が発生



落橋など被害を防ぐ



緩衝材の設置



緩衝材の設置例

◎緩衝材に要求される性能

衝突力の低減効果

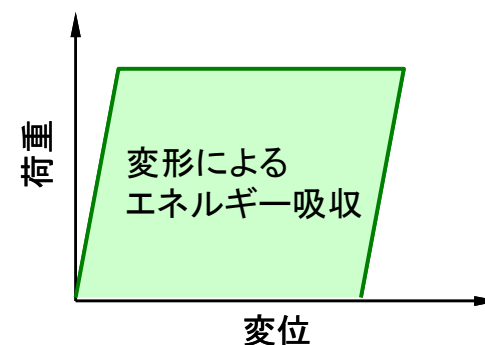
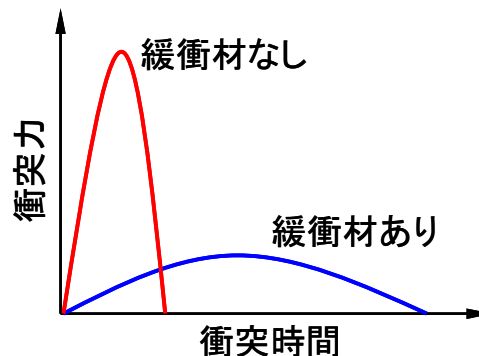


剛性が低い材料

エネルギー吸収性



塑性変形する材料



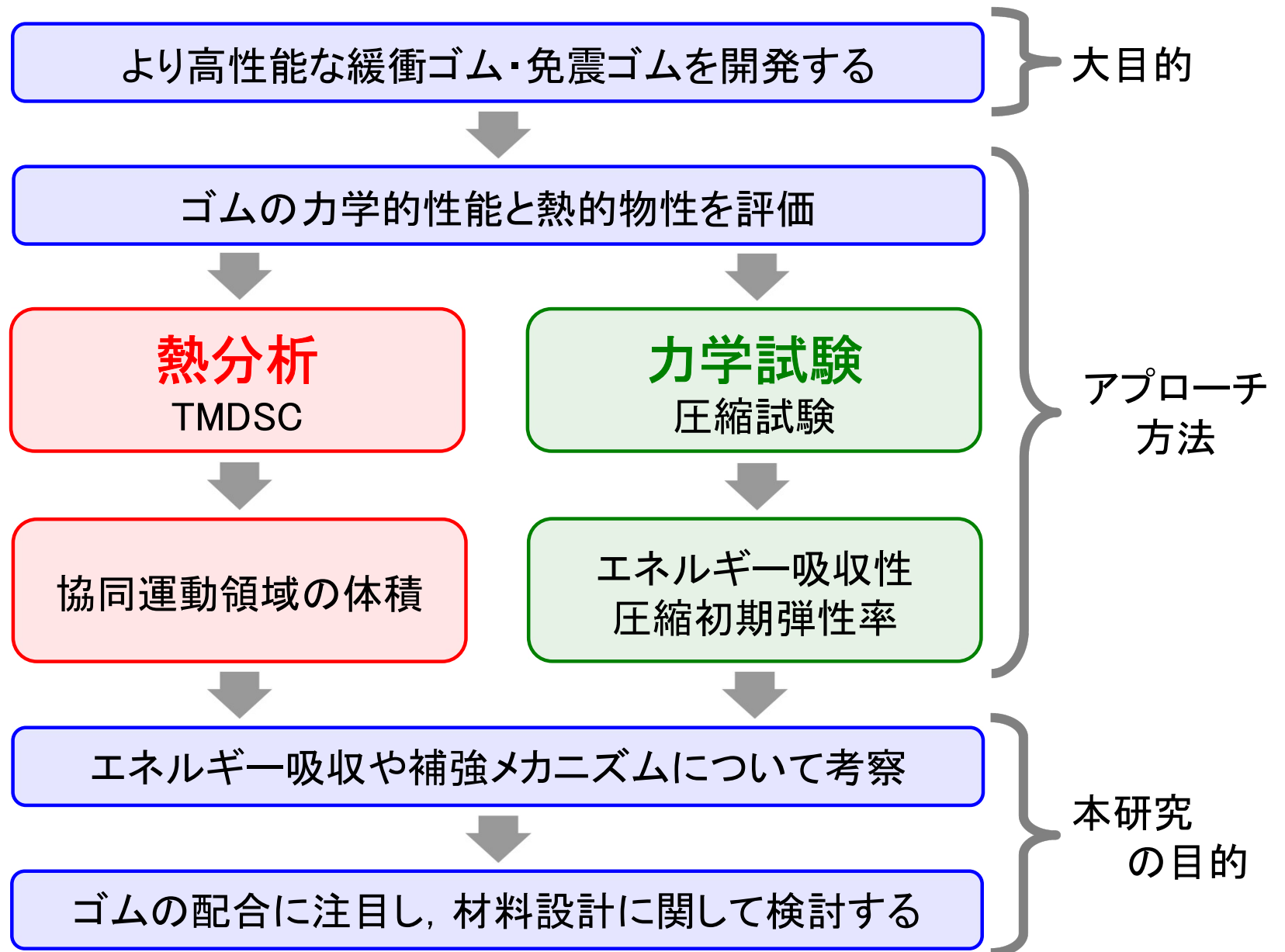
◎現状

衝突力の低減効果 + 繰返し衝突 + 低コスト



ゴム製緩衝材

研究目的とフロー



試料の種類と配合

◎ゴムの種類・配合

クロロプレンゴム(CR)

天然ゴム(NR)

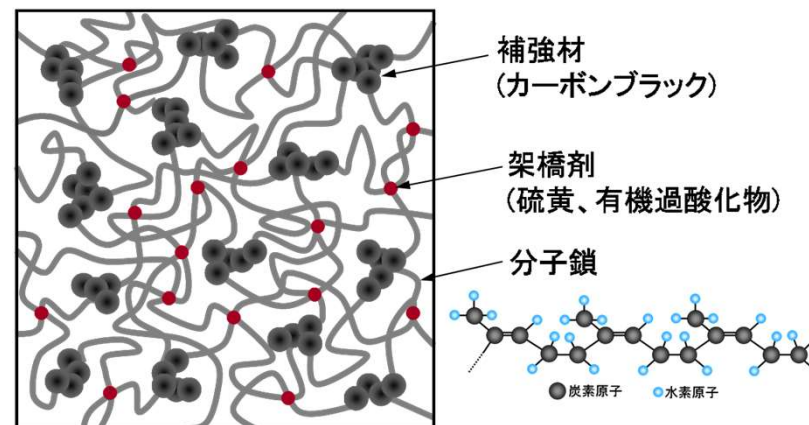
スチレンブタジエンゴム(SBR)

ブチルゴム(IIR)

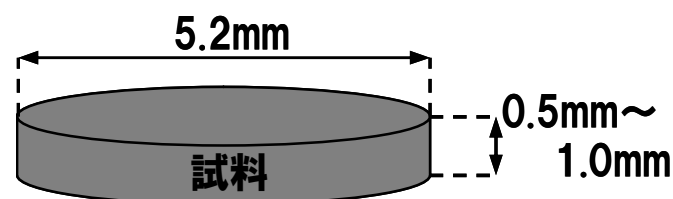
補強材(カーボンブラック)の配合量
により硬度を55～75度に調整した試料。

試料の種類・硬度・配合

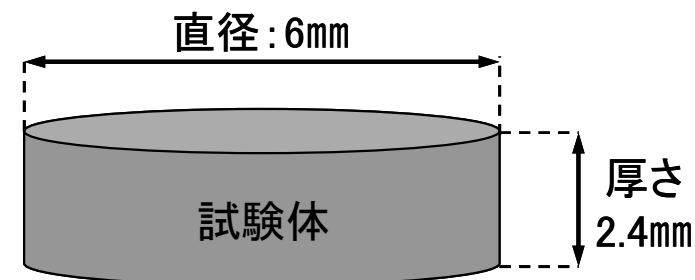
試料名	ゴムの種類	硬度 (JISK6253)	カーボンブラック重量分率 (%)
CR45	CR	45	0.00
CR55		55	19.49
CR65		65	25.06
CR75		75	27.21
NR40	NR	40	0.00
NR55		55	23.00
NR65		65	30.98
NR75		75	39.60
SBR55	SBR	55	27.77
SBR65		65	32.48
SBR75		75	38.04
IIR27	IIR	27	0.00
IIR55		55	22.73
IIR65		65	29.43
IIR75		75	36.39



カーボンブラックで補強されたゴム



TMDSCに用いた試料



圧縮試験に用いた試験体

実験条件

◎圧縮試験

試験機

島津製作所製

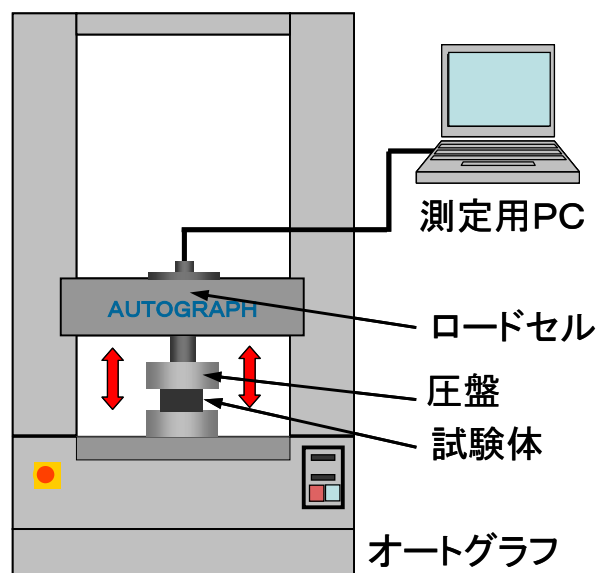
オートグラフ AGS-J 1kN

入力条件

最大荷重 900N

変位速度 10mm/min

载荷回数 10回



圧縮試験の様子

◎TMDSC

正弦波状の温度刺激により複素比熱を求める方法.

装置 METTLER TOLEDO社製 DSC822^e/400

温度プログラム

温度振幅 : 0.5°C

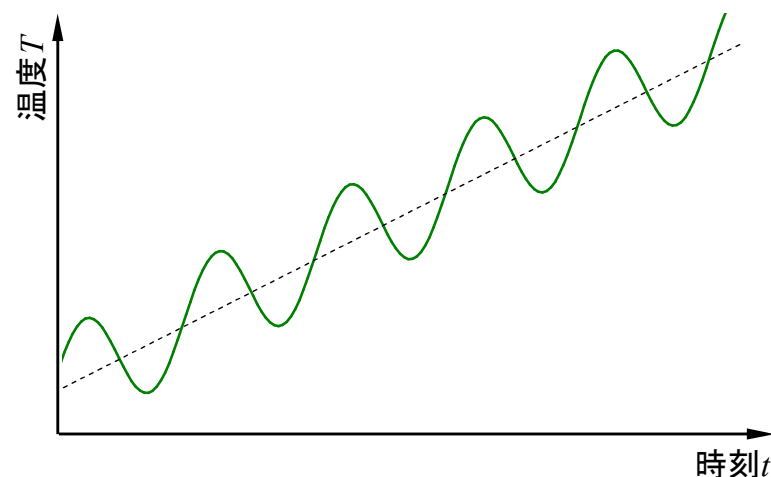
昇温速度 : 0.2°C/min

温度範囲 : CR -60 ~ -20°C

NR, SBR, IIR -80 ~ -40°C

変調周期 : CR 42 ~ 900sec (14通り)

NR, SBR, IIR 120sec



TMDSCの温度プログラム

協同運動領域(CRR)

協同運動性 (Cooperativity)

ガラス転移や粘性率の挙動を説明する概念

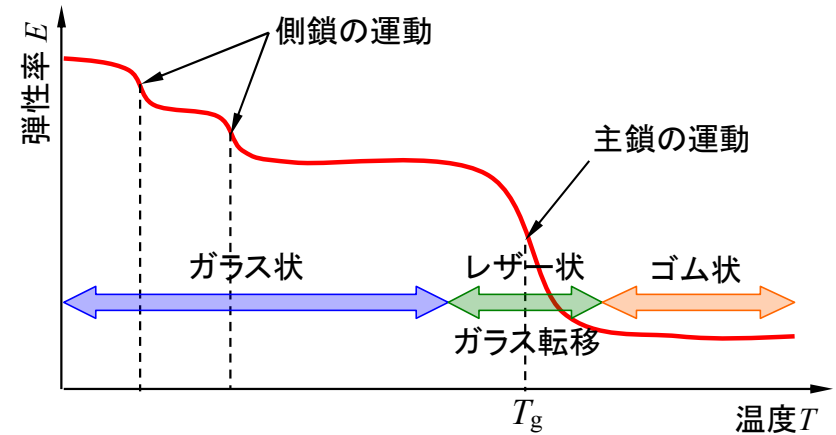
刺激が作用した際の動的不均一構造

分子鎖の運動性が等しい領域

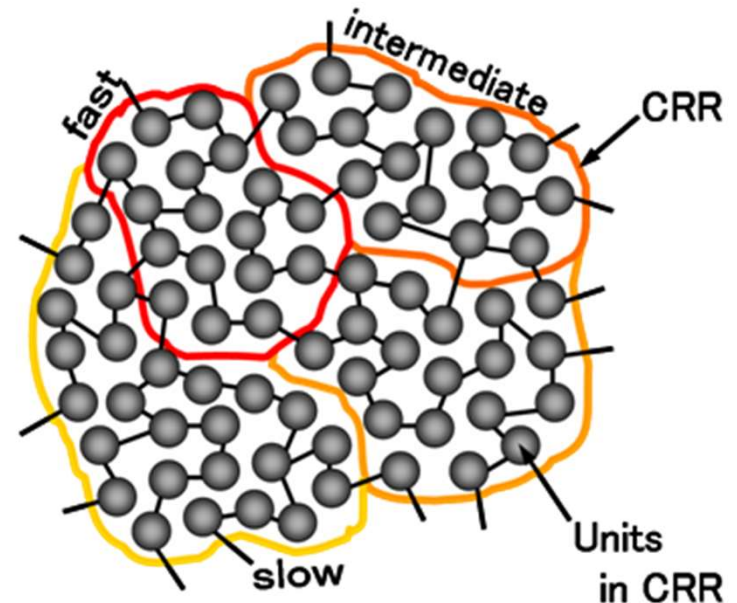
協同運動領域 (CRR)

CRRの体積 V_α

ガラス転移での複素比熱から算出できる



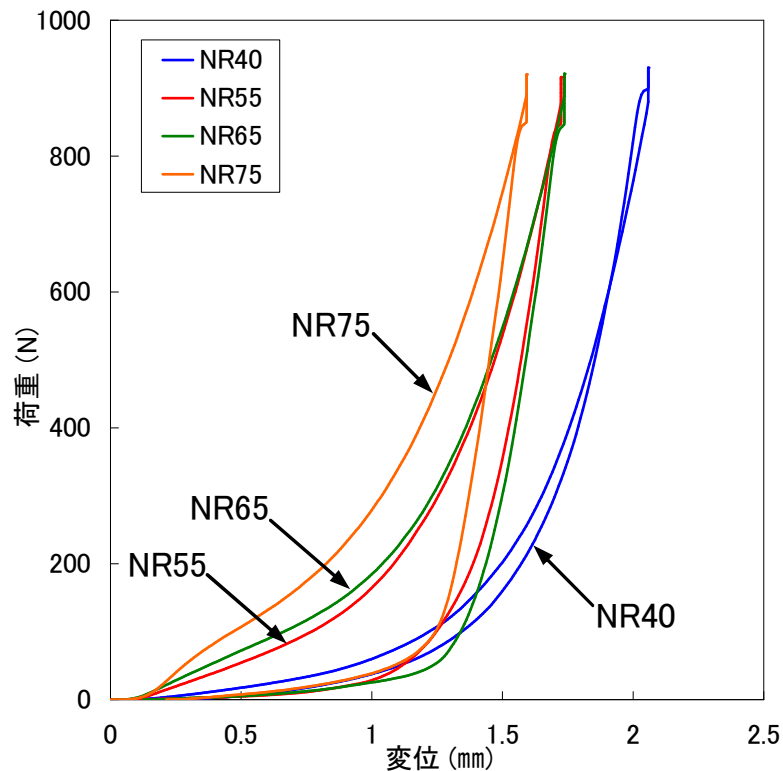
弾性率の温度依存性(ガラス転移含む)



動的不均一構造と協同運動領域

実験結果

◎圧縮試験の結果

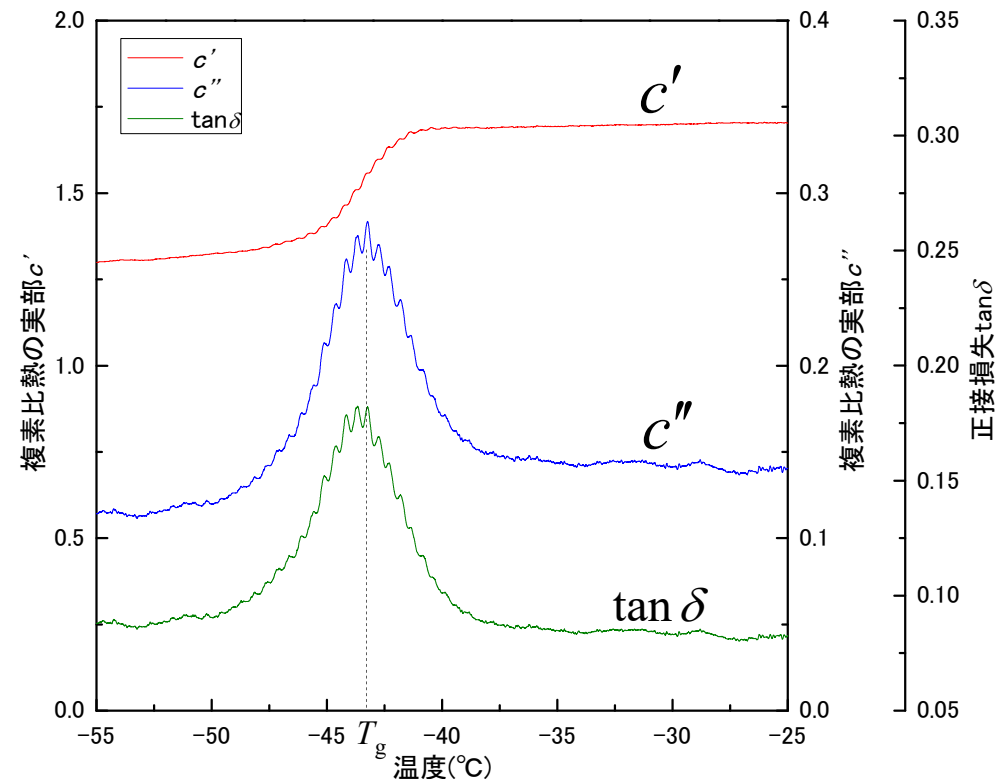


実験結果(NRの荷重-変位関係)

荷重-変位関係の面積

エネルギー吸収率を算出

◎TMDSCの結果

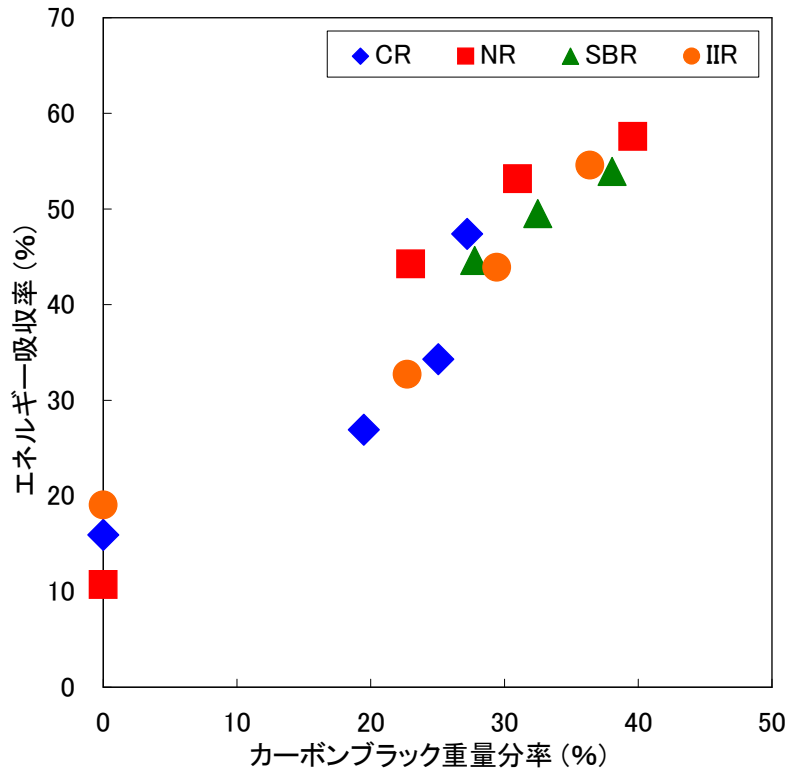


実験結果(NRの荷重-変位関係)

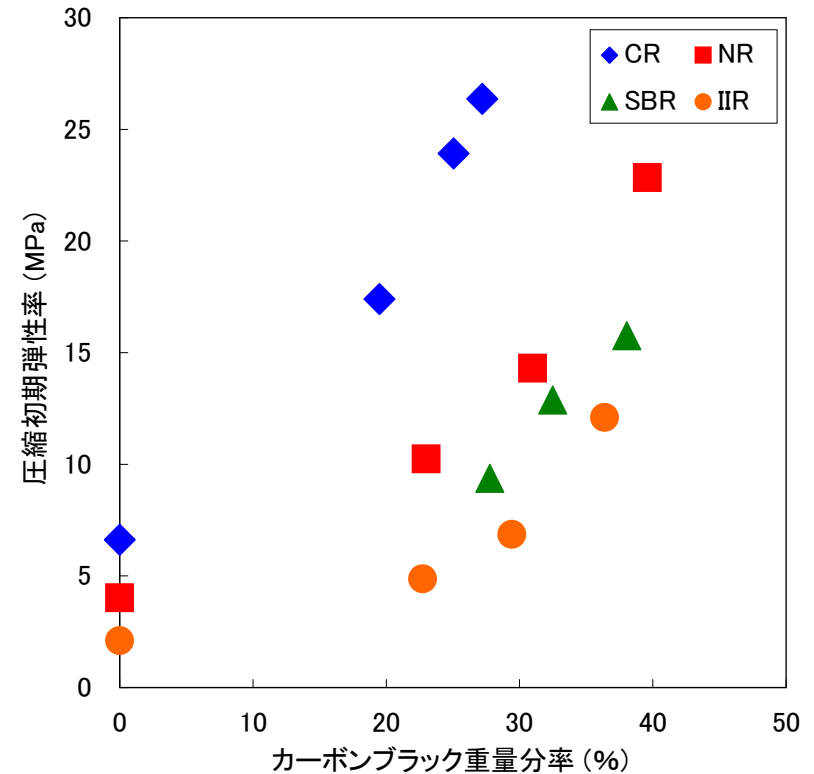
複素比熱とガラス転移温度 T_g

CRRの体積 V_{α} を算定

力学的性能の変化



CB配合量とエネルギー吸収率の関係



CB配合量と圧縮初期弾性率の関係

カーボンブラック配合量が増加

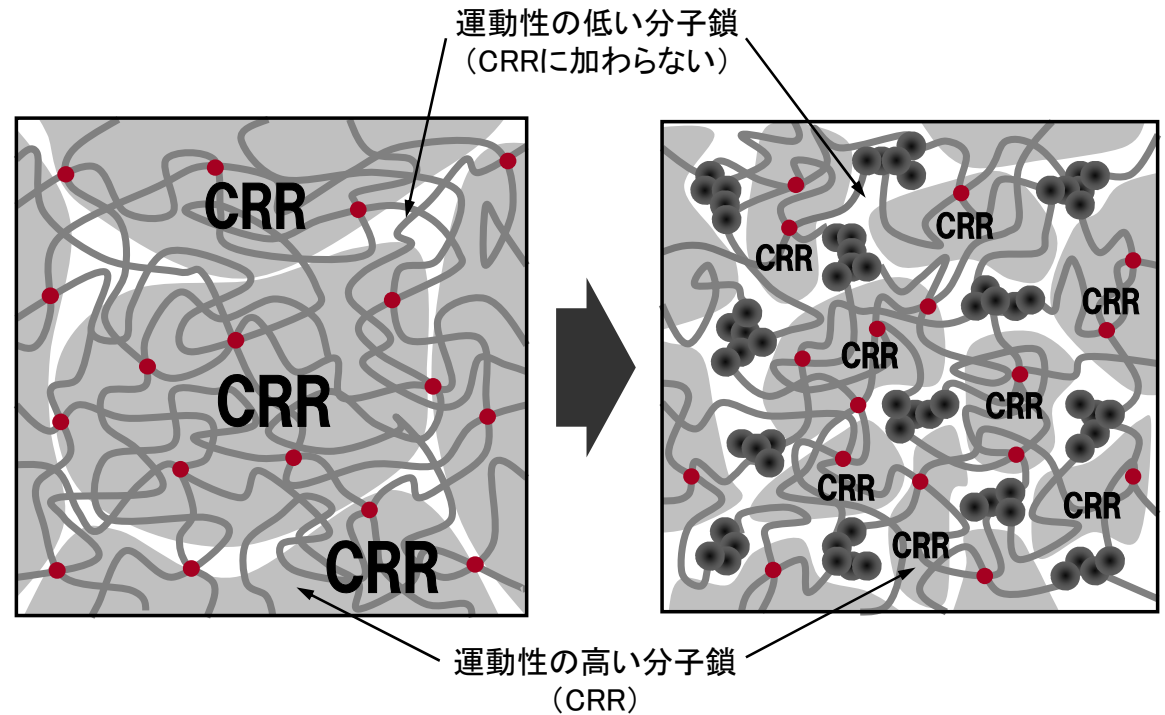
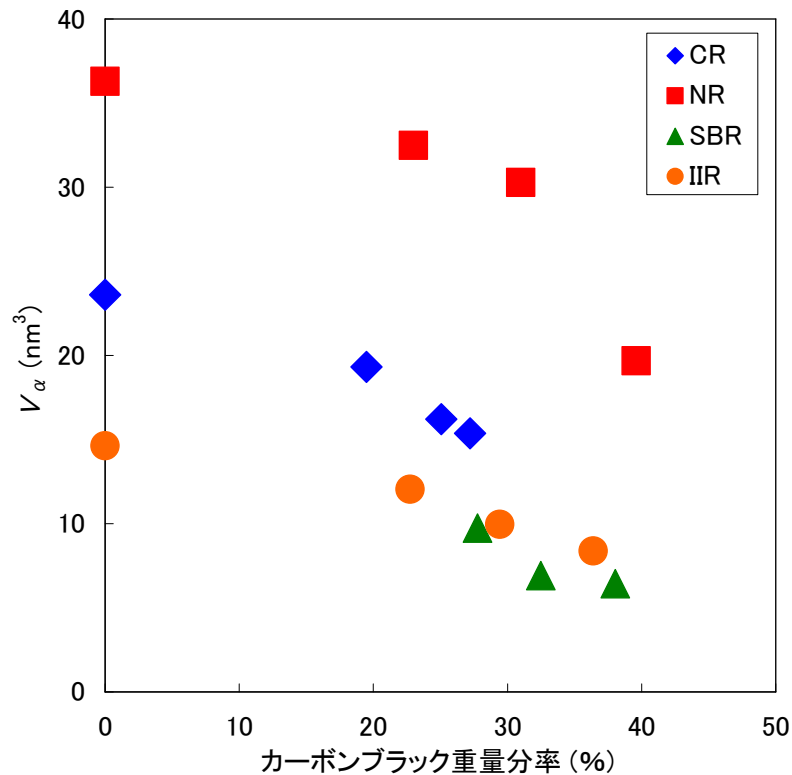
エネルギー吸収性

エネルギー吸収性が上昇

圧縮初期弾性率が上昇

ほとんど種類に依存しない

配合によるCRRの変化



CRRの体積のカーボンブラック配合量依存性

カーボンブラックによるCRRの変化

カーボンブラック配合量が増加

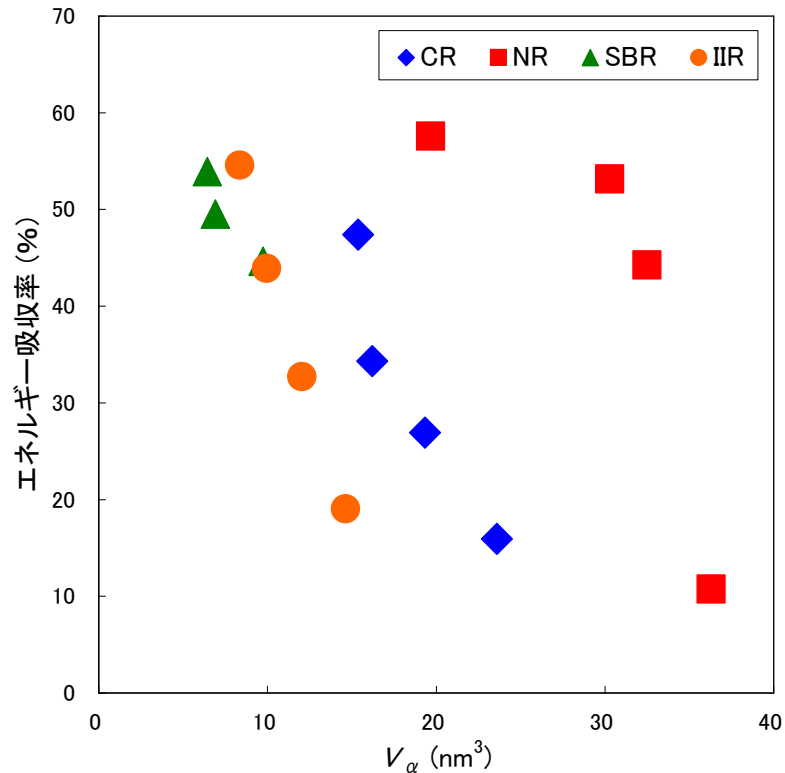
カーボンブラック

運動性の低い分子鎖

CRRは小さくなる

CRRを分断するように作用する

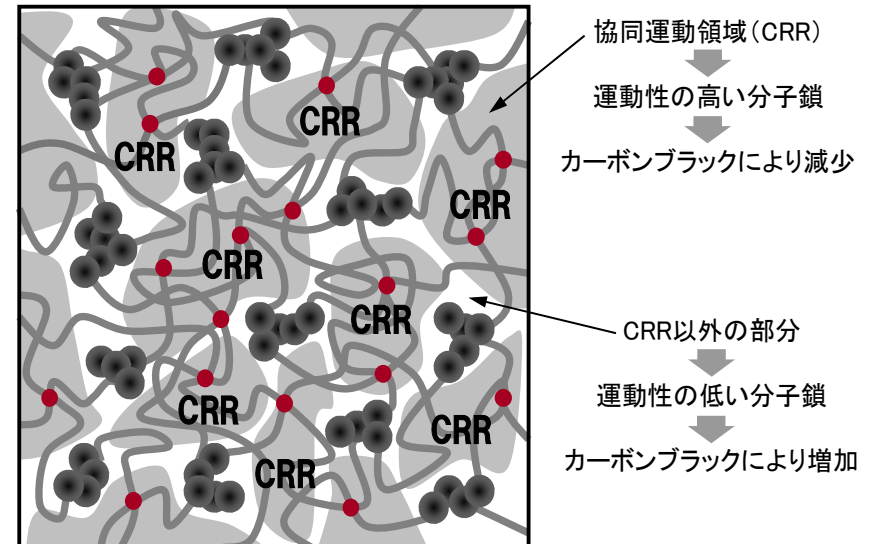
CRRとエネルギー吸収率の関連



CRRの体積とエネルギー吸収率の関係

CRRが小さくなる

エネルギー吸収性が高くなる



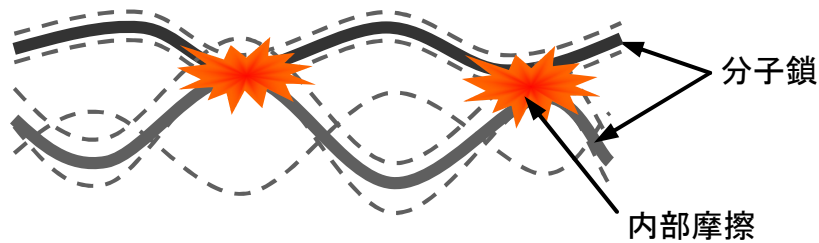
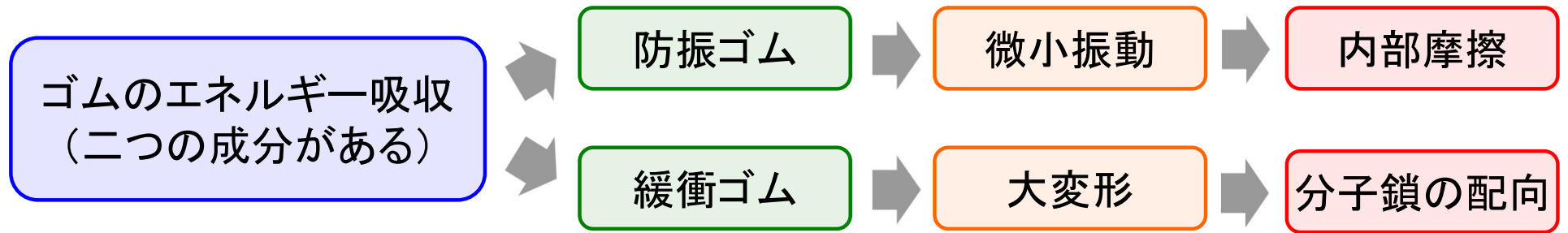
運動性の高い分子鎖と低い分子鎖

CRRが小さくなる

運動性の低い分子鎖が多い

変形・復元しにくくなる

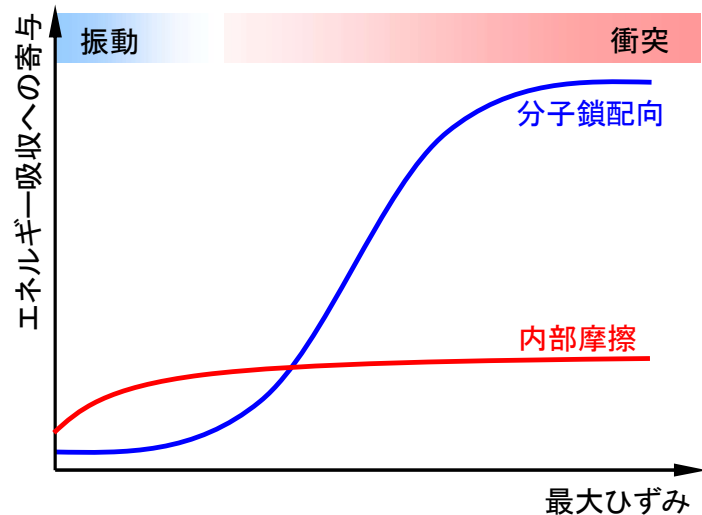
エネルギー吸収に関する考察



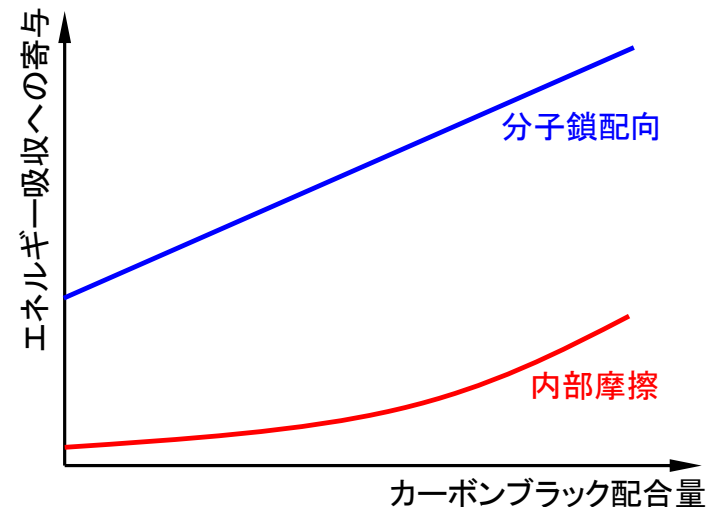
分子鎖同士の内部摩擦



分子鎖の配向



ひずみによる各成分の変化



CB配合量による各成分の変化

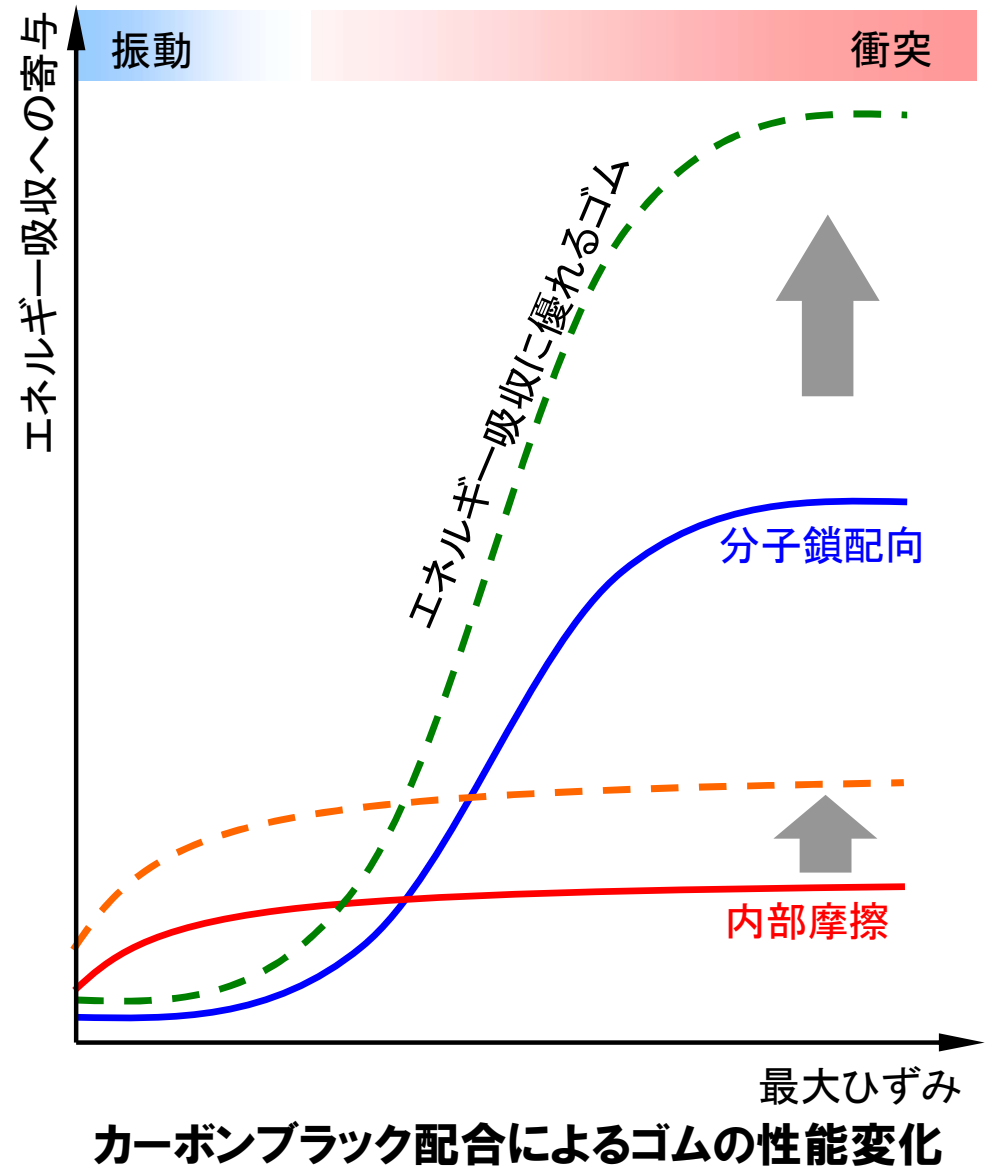
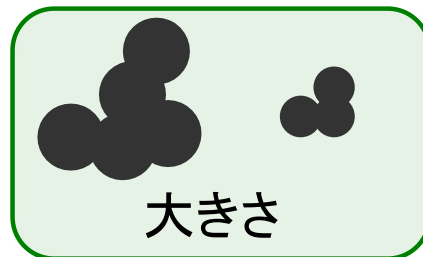
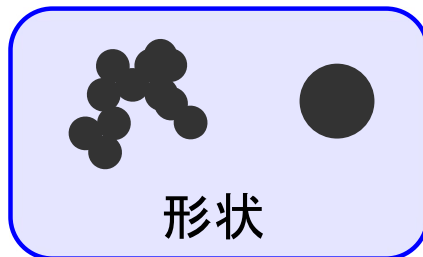
材料設計に関する検討

◎ゴムの材料設計

CBを配合することで、分子鎖の配向によるエネルギー吸収が増大する。
耐候性が上昇する。
増容材としての効果もあり。
より良い緩衝ゴムを開発可能となる。

◎CRRによる材料設計

分子鎖の運動性を評価できる。
複雑な配合剤の影響を把握できる。
CBの大きさや形状に関する検討。
微視的な観点からの材料設計ができる。



結論

力学試験より

- ◎カーボンブラック配合量が増えるとエネルギー吸収性と圧縮初期弾性率は高くなる.
- ◎圧縮初期弾性率の変化が衝突力の低減効果に与える影響は無視できる.
- ◎ゴムのエネルギー吸収には、内部摩擦と分子鎖配向という二つの成分がある.

熱分析(TMDSC)より

- ◎TMDSCにより複素比熱を求め、協同運動領域の体積を算出することができる.
- ◎カーボンブラック配合量の増加に伴い協同運動領域は小さくなってゆく.

力学的性能とCRRの比較より

- ◎CRRが小さく、運動性の低い分子鎖が多いゴムはエネルギー吸収性が高い.
- ◎CRRの概念を用いることで、分子鎖の運動性を評価することができる.

材料設計について

- ◎カーボンブラックの配合量を多くすることで、
エネルギー吸収や耐候性に優れた緩衝ゴムを開発することができる.
- ◎CRRにより動的不均一構造の観点からゴムの材料設計が可能になる.

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)西本安志, 梶田幸秀, 石川信孝, 西川信二郎:構造工学論文集, Vol.46A, pp.1865-1874, 2000.3.
- 3)川島一彦, 庄司学:土木学会論文集, No.612/ I-46, pp.129-142, 1999.1.
- 4)西本安志, 園田佳巨, 石川信隆, 彦坂熙, 西川信二郎:土木学会論文集, No.689/ I-57, pp.335-360, 2001.10.
- 5)村上謙吉:レオロジー基礎論, 産業図書, 1993.2.
- 6)皆川勝, 藤谷健:土木学会論文集, No.689/ I-57, pp.343-353, 2001.10.
- 7)園田佳巨, 衛藤芳昭, 石川信隆, 生駒信康, 彦坂熙:土木学会論文集, No.598/ I-44, 333-346, 1998.7.
- 8)潤田久也, 川島一彦, 庄司学, 須藤千秋:土木学会論文集, No.661/ I-53, pp.71-83, 2000.10.
- 9)越峠雅博, 運上茂樹, 足立幸郎, 長屋和宏:土木学会論文集, No.689/ I-55, pp.99-112, 2001.4.
- 10)村田清満, 高山智弘, 後藤貴士, 山田正人ら:土木学会論文集, No.689/ I-57, pp.275-288, 2001.10.
- 11)西敏夫, 長谷川正木:高分子基礎科学, 昭晃堂, 2002.3.
- 12)G.S.Fulcher: Journal of the American Chemical Society, 8,339,789 (1925)
- 13)E.N.da Andrade: Nature, 125,309 (1930)
- 14)H.Eyring: Theory of Rate Process, McGraw-Hill, 1941
- 15)A.K.Doolittle: Journal of Applied Physics,21,1471(1951)
- 16)M.L.Williams et.al: Journal of the American Chemical Society, 77,3701 (1955)
- 17)G.Adam, J.H.Gibbs: Journal of Chemical Physics, 43, 1, (1965)
- 18)E.Donth: The Glass transition, Springer Berlin, 2001.
- 19)日本ゴム協会:ゴム技術入門, 丸善, 2006.4.
- 20)梶山正登:物理学概論(上巻), 日刊工業新聞社, 1991.2.
- 21)久保亮五:ゴム弾性(増補改訂版), 河出書房, 1947.7.
- 22)日本熱測定学会:熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, 1999.10.
- 23)METTLER TOLEDO GmbH: Operating instructions STARe Software version 6.10, 2002.
- 24)H.Huth, M.Beiner, S.Weyer, M.Merzlyakov, C.Schich and E.Donth: Thermochimica Acta 377, pp.113-124, 2001.3.
- 25)S.Weyer, M.Merzlyakov and C.Schich: Thermochimica Acta 377, pp.85-96, 2001.3.



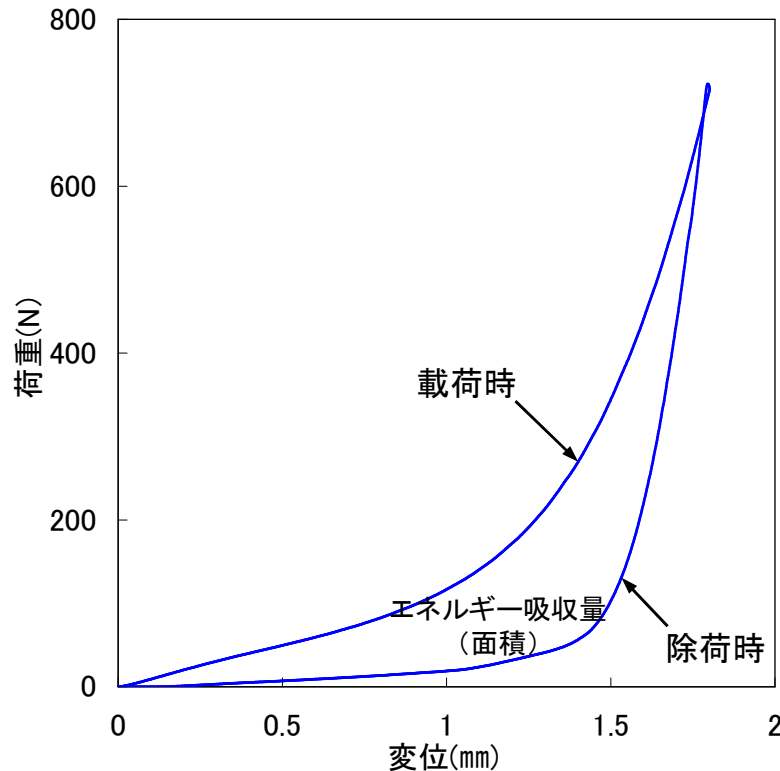
Rubber Research Group of Mi-Tech Since 2003

2007

付録

力学試験に関する解析

◎エネルギー吸収率

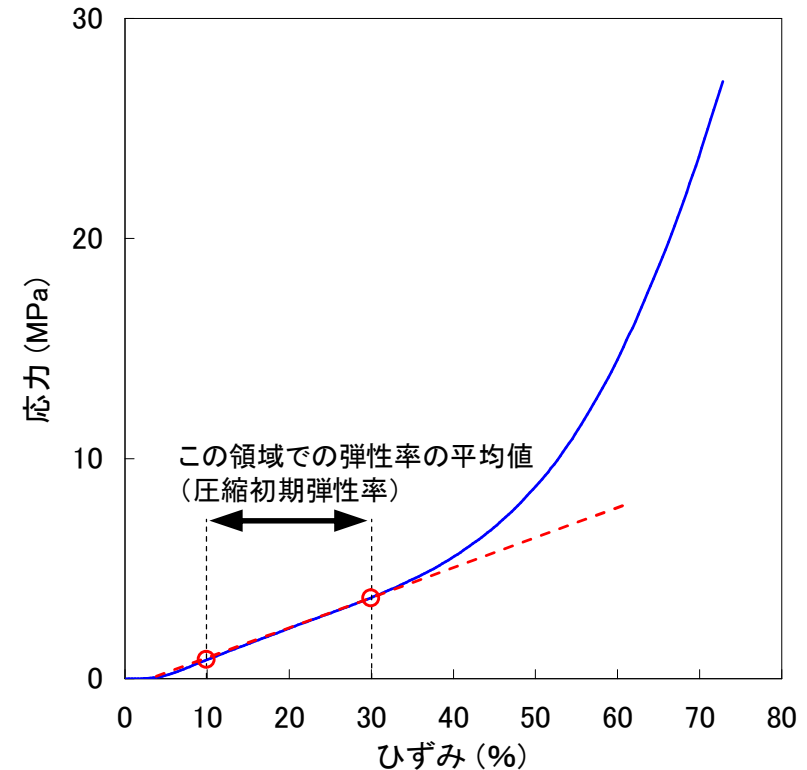


ゴムの荷重-変位関係(圧縮試験)

載荷時の面積: 入力エネルギー $\Rightarrow W_{in}$
除荷時の面積: 放出エネルギー $\Rightarrow W_{out}$

$$\text{エネルギー吸収率} = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \times 100\%$$

◎圧縮初期弾性率



ゴムの応力-ひずみ関係(圧縮試験・載荷時)

10~20%での弾性率の平均

圧縮初期弾性率

CRRの体積の算定

◎CRRの体積の算定式

$$V_{\alpha} = \frac{kT_{\omega}^2 \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2}$$

$$\Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{\text{glass}} - 1/c_p^{\text{liquid}}$$

V_{α} : CRRの体積 (cm³)

k : Boltzmann定数 (J/K)

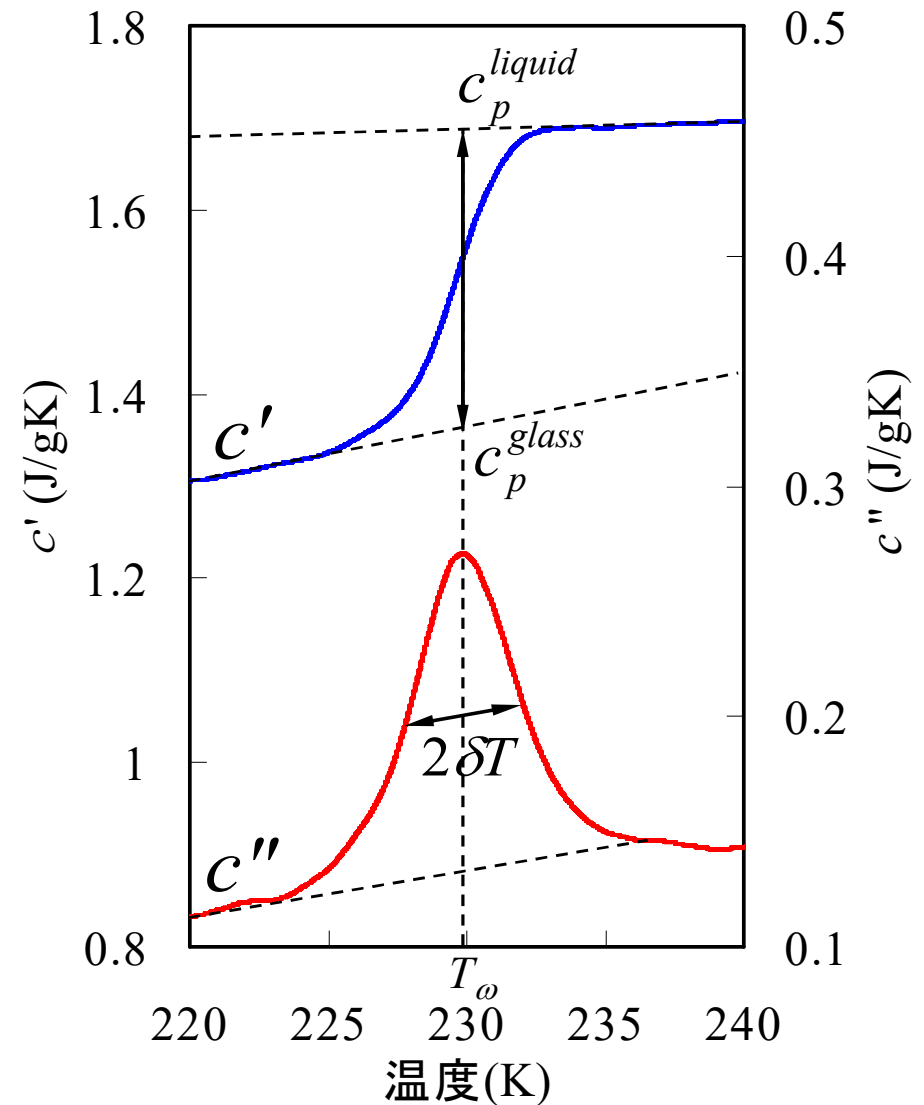
T_{ω} : 角振動数 ω における T_g (K)

ρ : 密度 (g/cm³)

δT : c'' のピークの半価幅 (K)

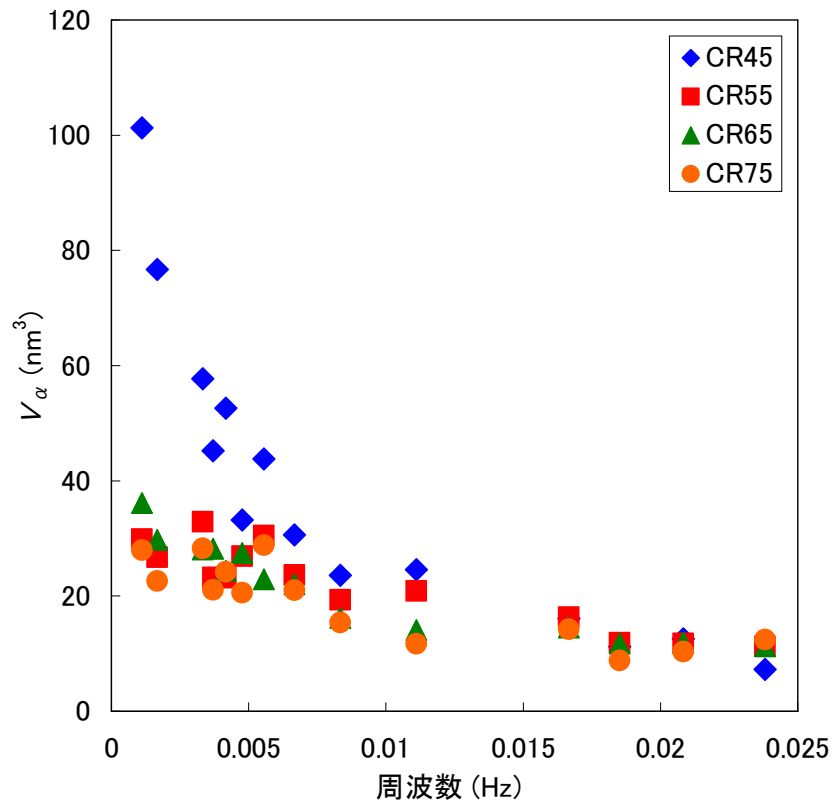
c_p^{glass} : c' 段差の下端値 (J/gK)

c_p^{liquid} : c' の段差の上端値 (J/gK)



ガラス転移領域における複素比熱

CRRの各種依存性

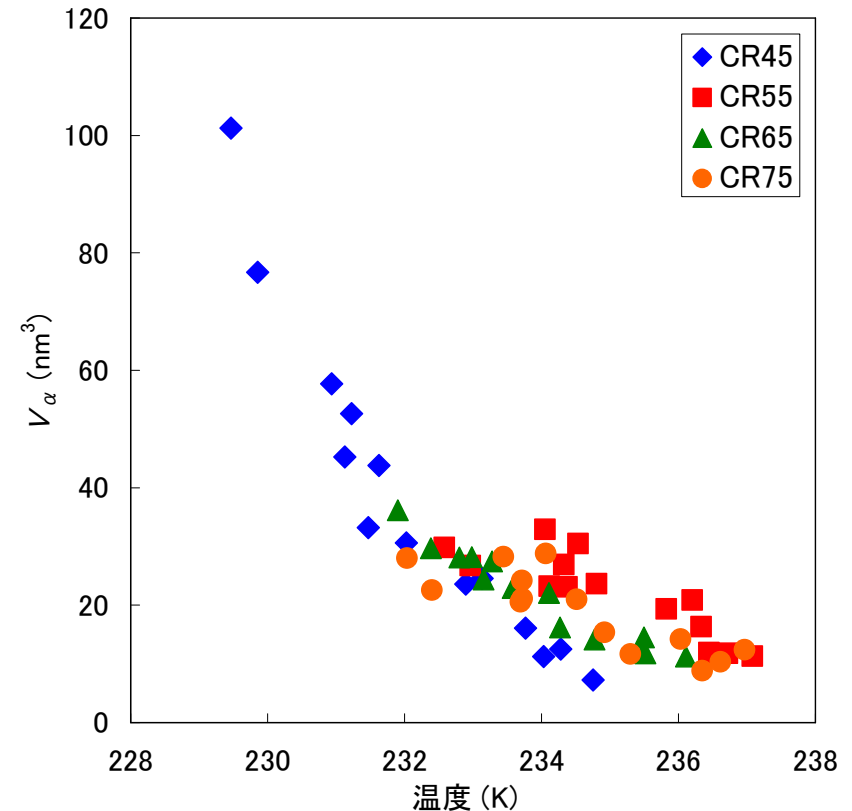


V_α の周波数依存性

周波数が上昇



CRRは小さくなる



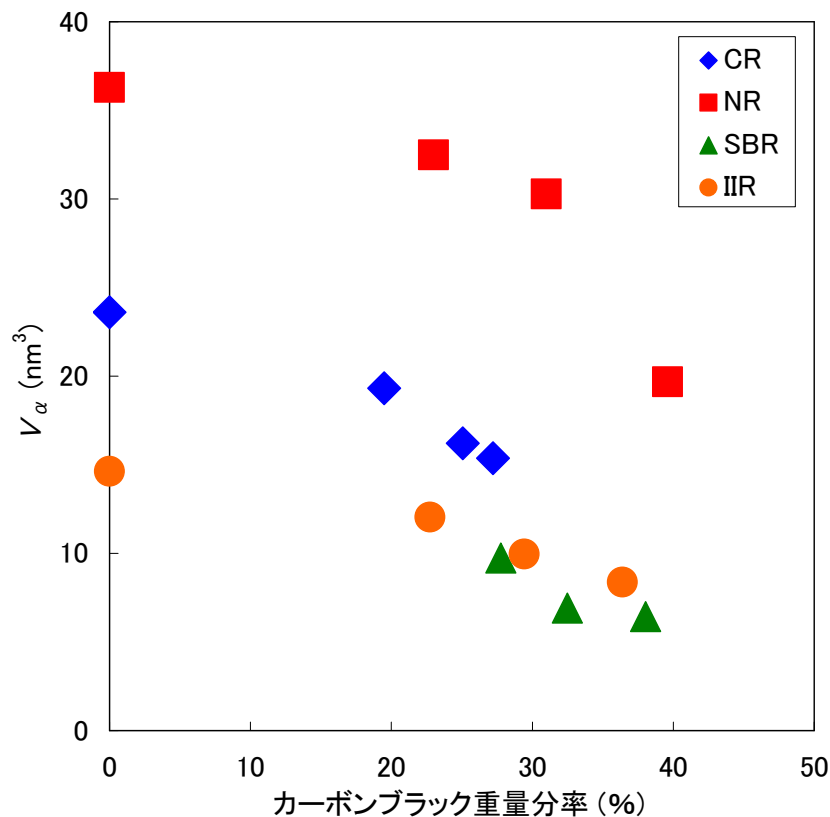
V_α の温度依存性

温度が上昇



CRRは小さくなる(粘性率低下)

CRRの各種依存性

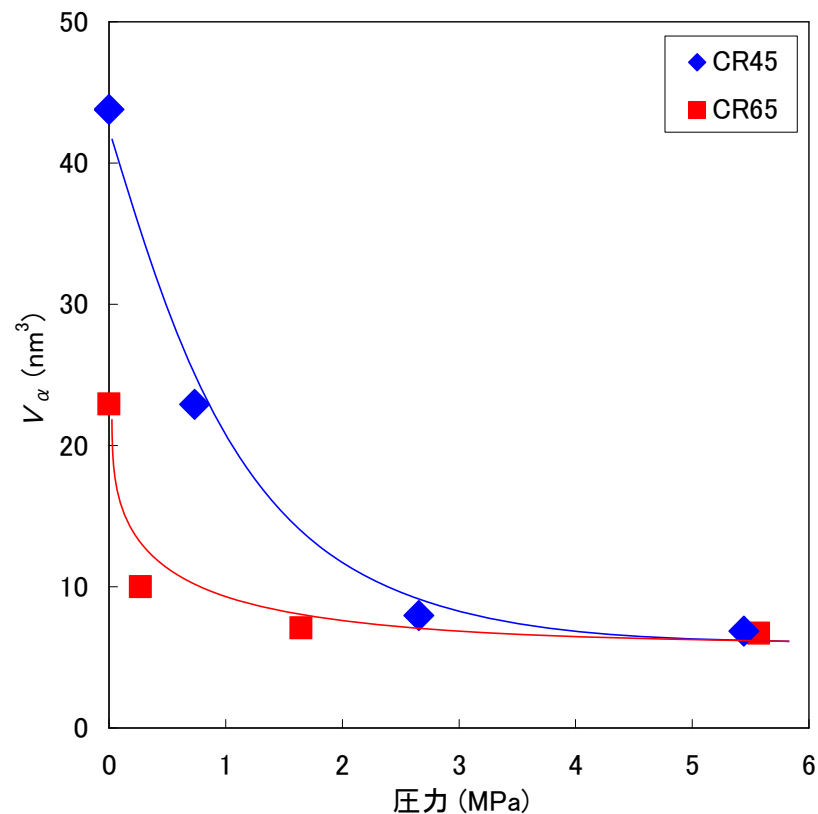


V_α のカーボンブラック配合量依存性

カーボンブラック配合量が増加



CRRは小さくなる



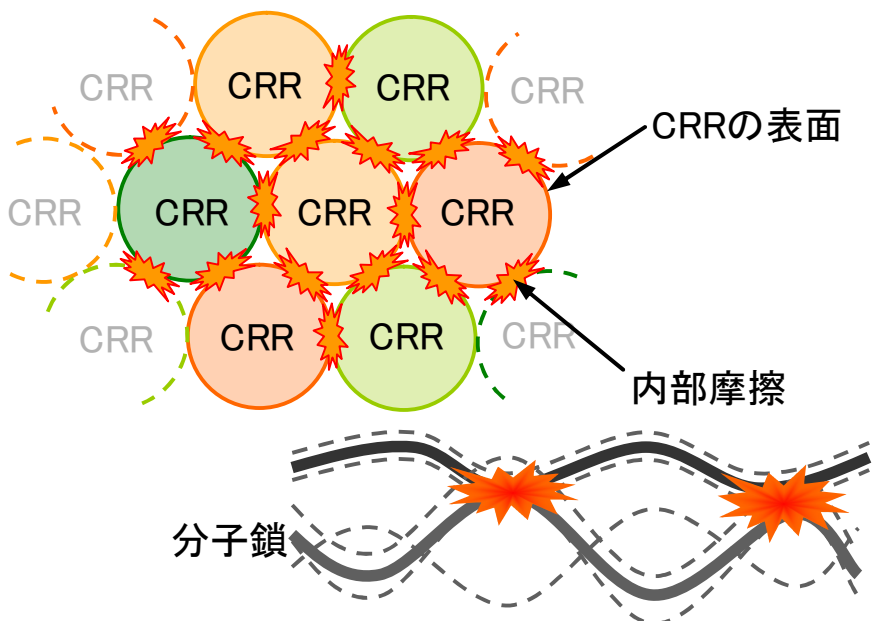
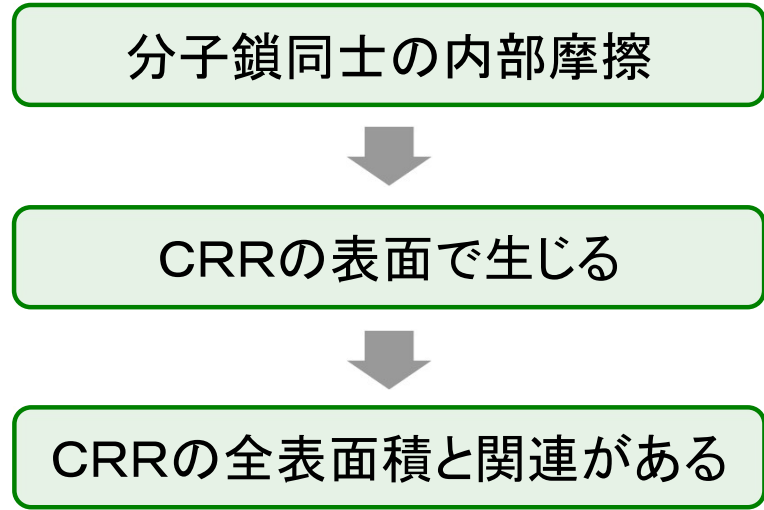
V_α の圧力依存性

圧力が上昇

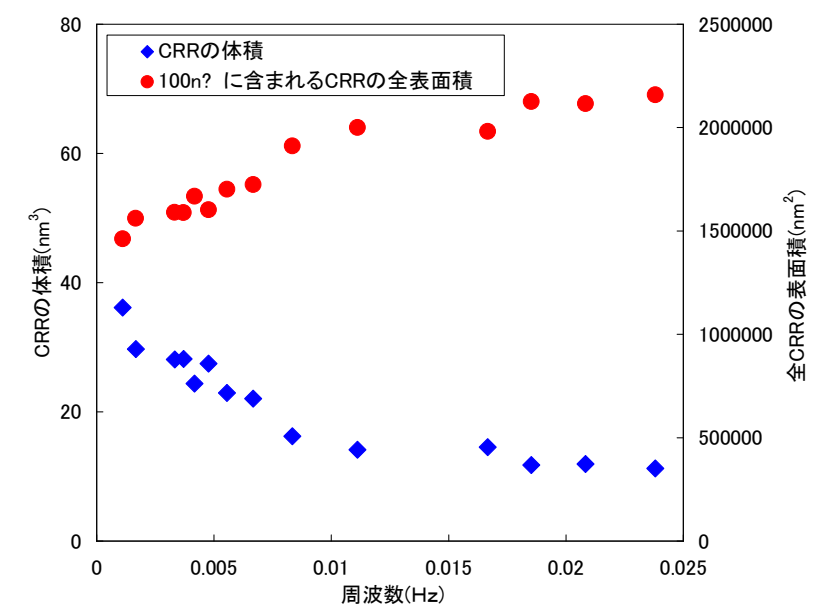


CRRは小さくなる(一定値へ)

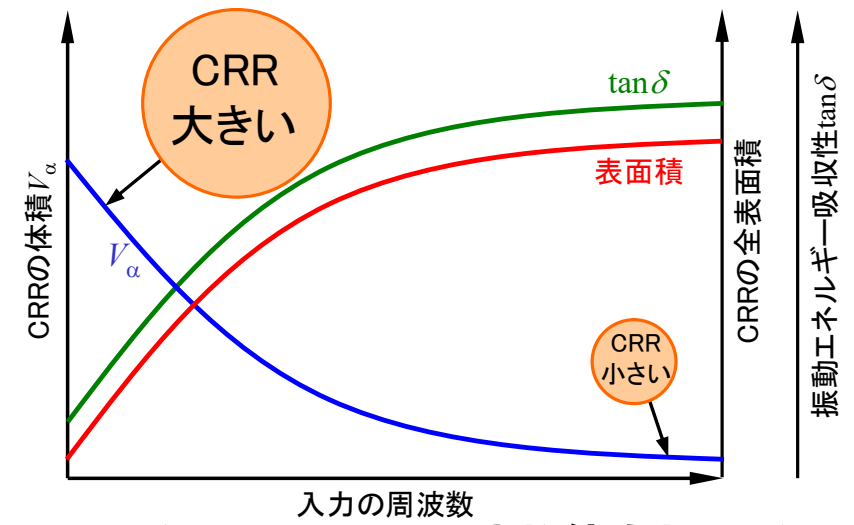
CRRと振動エネルギー吸収



CRRの表面と分子鎖同士の内部摩擦

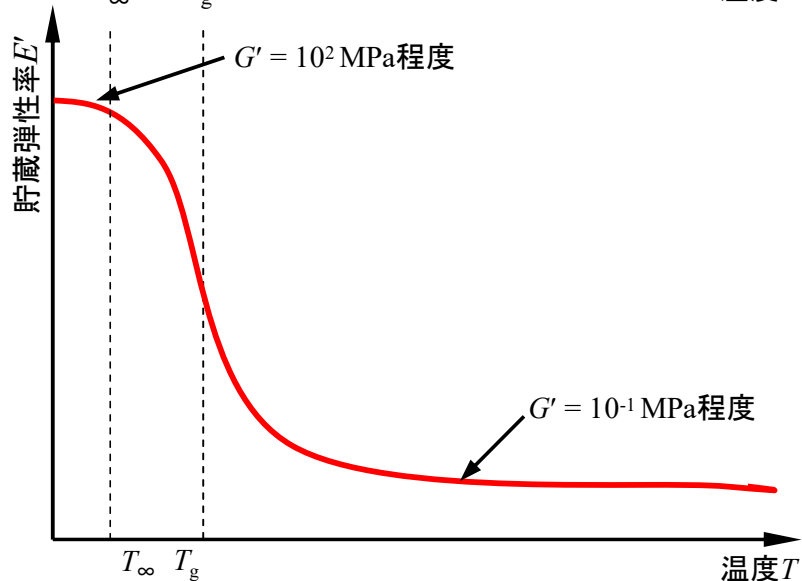
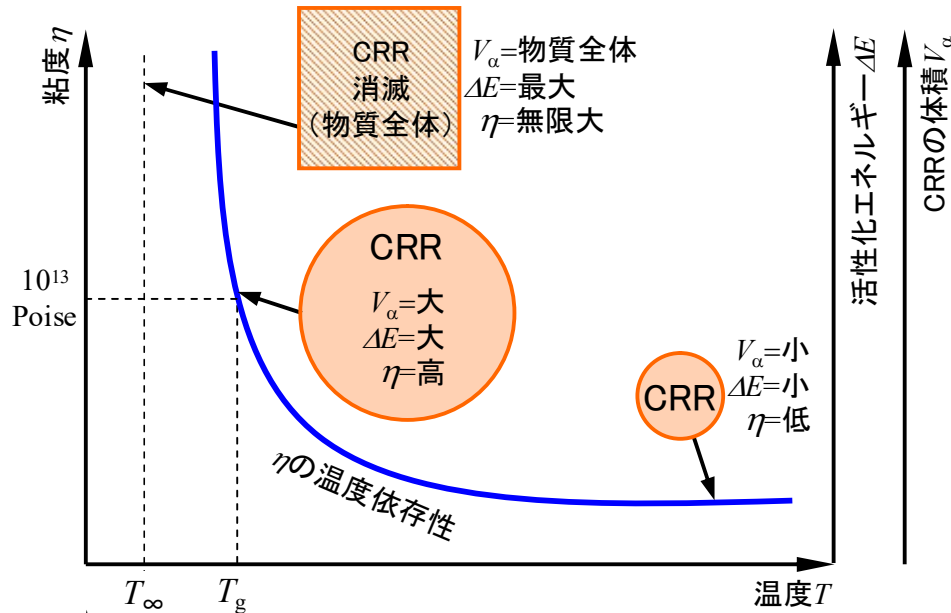


V_{α} とCRRの全表面積の周波数依存性(100nm³)

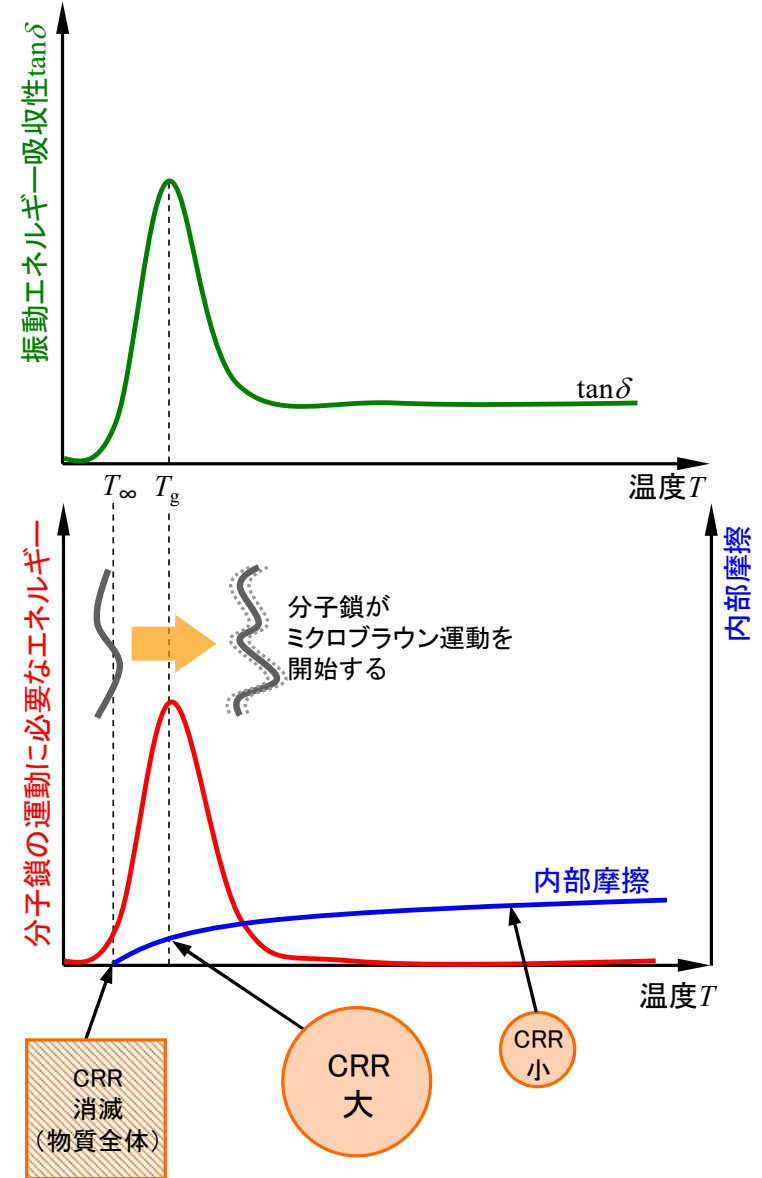


CRRによるtan δ の周波数依存性の説明

粘性率と $\tan\delta$ の温度依存性



CRRによる粘性率の温度依存性の説明



CRRによる $\tan\delta$ の温度依存性の説明

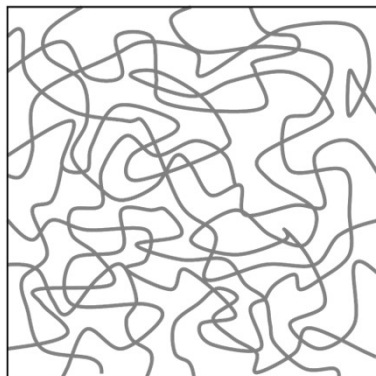
ゴムの架橋と補強

◎ゴムの架橋

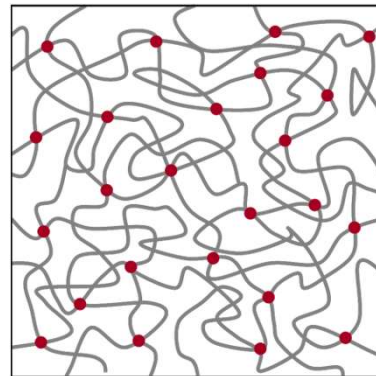
架橋剤
(硫黄・有機化合物)

分子鎖同士をつなぎ合わせる

変形しても復元する性能を付与



架橋前
(架橋点なし)



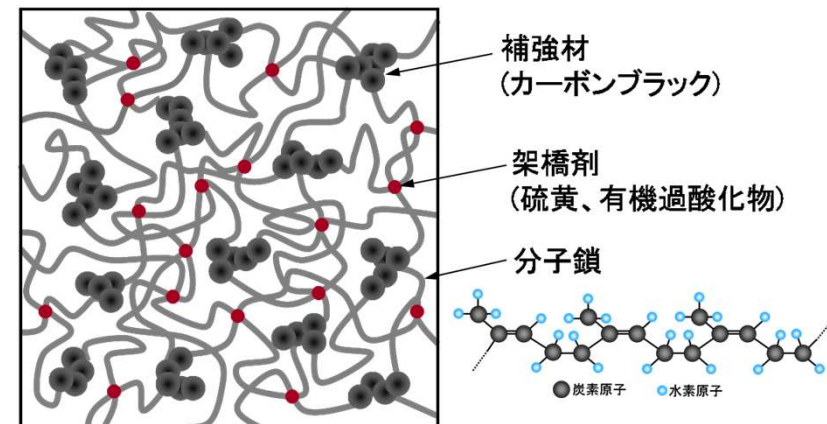
架橋後
(赤い点が架橋点)

◎ゴムの補強

補強材
(カーボンブラック・シリカ)

分子鎖と結合・運動性を低下させる

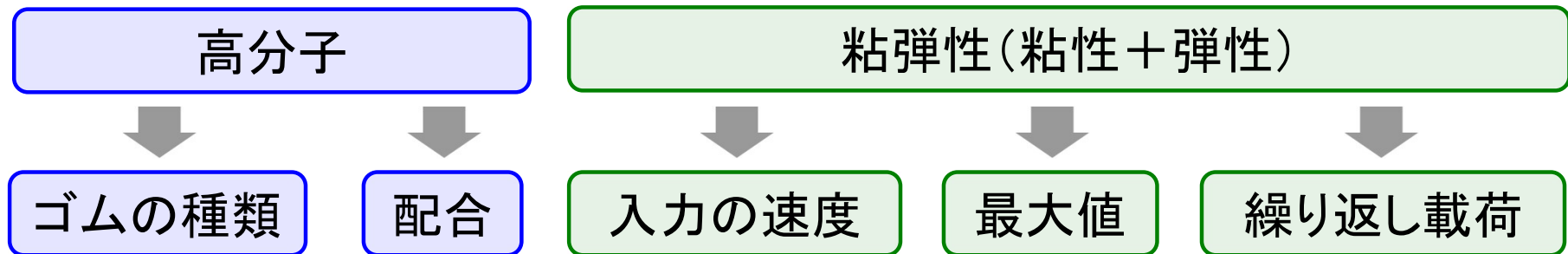
硬度, 弾性率, 耐摩耗性を向上



カーボンブラックにより補強されたゴム

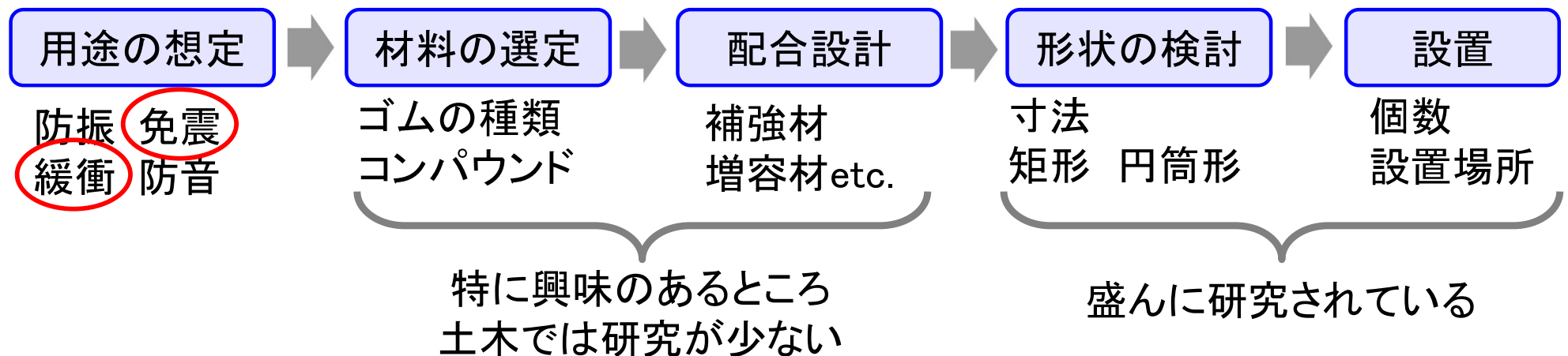
ゴムの性能を変化させる要因

◎ゴムの性能を変化させる要因



ゴムの性能は様々な要因で変化する

◎ゴム製品の設計と研究



ゴムの適材適所な使用例

- ◎最大衝突力の低減：カーボンブラックの少ないIIR
- ◎衝突エネルギー吸収：カーボンブラックの多いNRやSBR
- ◎積層免震ゴム：カーボンブラックの多いNR
- ◎防振エネルギー吸収：カーボンブラックの多いIIR
- ◎ゴム被服：カーボンブラックの多いIIR

