

動的比熱測定を用いたゴムの劣化評価

学生氏名 松永 勇太
指導教員 皆川 勝 飯島 正徳

数ある緩衝装置の中に緩衝材として利用されているゴムは、衝突力の低減効果に優れており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も適用できる。一方で、ゴムは緩衝材としての性能を持ち合わせながらも、様々な要因により劣化する材料であることに留意する必要がある。分子構造の主鎖の切断や再架橋が起こり、物理的・化学的性状が低下する。しかしながら劣化要因の多様性と評価の難しさ、さらに要因が相互かつ複雑に絡み合うことから、ゴム製緩衝材の使用限界に関する時間的、定量的な議論は明確な結論に至っていない。そこで、ゴムの力学的応答と熱的応答の間に相関関係があることから、示差走査熱量測定により粘弾性特性を評価することでゴムの劣化を評価する方法を試みた。

Key Words: Rubber, Calorimetry, Deterioration, Arrhenius model, Frequency dependency

1. はじめに

大地震時の隣接桁間・桁と橋台間の衝突には高いレベルの衝撃荷重が作用する。これにより桁・橋台、さらには落橋防止構造までもが損壊し、落橋に至る危険性が高い。兵庫県南部地震や新潟県中越大地震にも見られたように土木構造物、とりわけ橋梁などの社会基盤施設（インフラストラクチャー）を自立させ続けることは、インフラそのものの被害を防ぐばかりでなく、災害後のライフラインの確保といった観点からも非常に重要であるといえる¹⁾²⁾。これらの背景より、高いエネルギー吸収性能と衝突力の低減効果を発揮する緩衝装置の設置が推奨されている。この緩衝装置に用いる材料としてゴムやゲルダンパーなどが挙げられ、これらを効果的に設計・配置することによりエネルギー吸収性能と衝突力の低減効果を保持した緩衝装置の機能が発揮される。

数ある緩衝装置の中に緩衝材として、よく利用されているゴムは衝突力の低減効果に優れており、剛性が鋼材やコンクリートなどの一般的な土木材料に比べて $1/1000 \sim 1/10000$ と極端に小さく、可逆的な大変形が可能であるために、繰り返し衝突への対処が必要な場合にも適用できる。またコストなど実用化の観点からも優れていると考えられる。一方で、ゴムは緩衝材としての性能を持ち合わせながらも、様々な要因により劣化する材料であることに留意する必要がある²⁾。

劣化の要因には熱・光・紫外線・酸素・微生物・

水またはオゾンなどがある。また、近年では自動車や工場からの排出ガスなどによる影響も着目されている。これらの要因により高分子物質であるゴム分子構造内の主鎖の切断や、再架橋が起こる。さらには構造に変化をきたし、変色・亀裂・強度低下など、物理的・化学的性状が低下する。しかしながら劣化要因の多様性とその評価の難しさ、さらに相互要因が複雑に絡み合うことから、ゴム材の使用限界に関する時間的、定量的な議論は明確な結論に至っていない。土木構造物でゴムを用いる場合、必然的に屋外使用となり、屋外に暴露されたときの耐久性、言い換えればほぼ全ての劣化要因を考慮した耐久性が重要視される³⁾⁴⁾。

また、最近ではゴムの使用環境が、苛酷になるとともに多様化しており、より高度の安定性が求められるようになって、ゴム製品の寿命予測が重要視されている。ゴム製品のおよその期待保証寿命はレジャー・スポーツ用品が 2~3 年と比較的短期間であるのに対し、自動車・産業部品では 5~10 年の中長期間となっている。しかし、土木・建築分野では 50 年、60 年という、これまでは考えられない超長期間の耐久性が要求されるようになってきている。このような観点からも、ゴムの劣化メカニズムを把握し、定量化することは使用限界を明らかにする上で重要な課題と言える。それらが明らかになって初めて、材料の合理的、経済的使い方ができるのであり、そのような使い方をする準備として、劣化を考慮した試験も可能になると言える。

しかしながら、実際の緩衝装置に用いられるゴム材はどれほどの期間で、エネルギー吸収性能がどれほど低下するのか、具体的な使用限界は明らかにされていない。なぜならば、劣化の進行は様ではなく、その様な物質への測定方法が確立していない為である⁴⁾。

このような劣化状態が必ずしも均一ではなく環境負荷に関する部位間の差、表面と内部との差などに依存した不均一な分布が観測される試料に対して、微小領域を測定対象とする微量分析(Micro Analysis: マイクロアナリシス)が有効であると考えられている。そこで我々は、劣化の程度である物質特性を把握するのに、力学的応答と熱的応答の間に相関関係があることから、示差走査熱量測定(Differential Scanning Calorimetry: DSC)により粘弾性特性を把握し、評価する方法を採用した。また、様々な劣化要因がある中、使用限界を明らかにする上でゴムの最優先劣化要因である、酸素存在下における熱による自動酸化劣化に着目し劣化評価を試みた。

2. ゴムの劣化と寿命予測

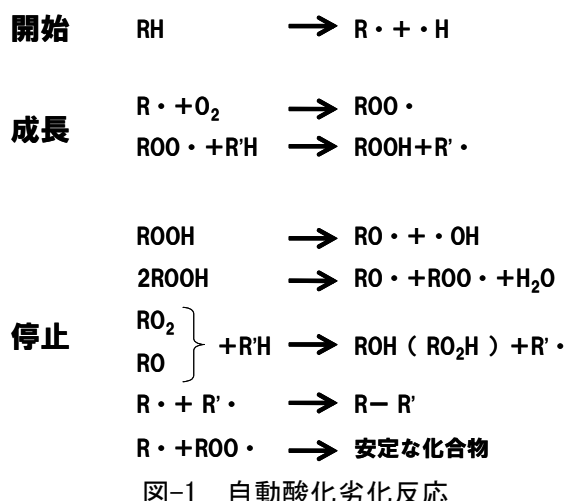
ゴムが保存中、あるいは使用中に硬化して脆くなったり、表面に亀裂を生じたり、粘りつくような現象を劣化や老化と呼ぶ。ゴムの耐候性とはこの劣化のうち、特にゴムを屋外で使用したときの耐久性を表す。耐候性は屋外で使用されるゴム製品の場合、最も重要視されるものである。屋外で使用することによってゴムが劣化する原因としては、太陽光による紫外線や熱、降雨や結露などの水分、酸素をはじめオゾンやSO₂などの活性ガス、昼夜の温度サイクルなどがある。また、最近では自動車や工場から排出されるガスなどによる影響も注目されている⁴⁾⁵⁾。

ゴムの劣化要因は、熱や紫外線、水分や微生物など様々な要因により劣化する。さらに、それぞれの要因同士が互いに劣化を促進し合うことや、劣化が連続的に続くため、各要因による劣化を単一で評価することが難しいなどの理由から、劣化の評価は複雑なものとなっている。また、屋外での使用を想定する場合、使用される環境が異なることから、現状では一般化しにくいという課題が残されている。

様々な劣化要因の中でも、熱による劣化反応は重要であり、変形・軟化・流動などの物理的変化と、主鎖の切断・架橋・酸化反応などの化学的変化が起きる。酸化劣化を考える場合、図-1 に示し

たように、酸化剤などの特定の化合物による直接酸化と自動酸化を区別する必要がある。ゴムの劣化では特に酸素の存在に起因した酸化反応の進行を考える必要があり、ここでは後者の自動酸化劣化に着目する。

高分子が酸素存在下で熱エネルギーを受け取ると、ラジカル(遊離基)が生成され、それがきっかけとなって連鎖的な酸化反応(自動酸化)が起こる。これにより物性低下の原因となる主鎖の切断あるいは架橋の進行が生じるといった一連の過程が、反応が停止するまで繰り返されることを自動酸化という。このラジカル(R·)は、熱分解や光分解などにより化学結合が切断されることで生じ、O₂分子と容易に反応する。それに伴い生成するペルオキシドラジカル(ROO·)は再びゴムと反応し連鎖的にラジカル反応を引き起こす。最終的には、ゴムの主鎖間が結合する架橋反応と主鎖の切断反応に分けられ、これによるゴムのマクロな物性の変化としては、前者は硬化現象、後者は軟化現象にそれぞれ対応する。



上記の化学反応を念頭に、1985年には日本でも報告書が発表されている。それは、天然ゴム・クロロプレンゴム・スチレンブタジエンゴムについて100%空気中60℃促進試験と長期暴露による自然劣化が比較された報告であり、結果を表1に示す。

表1 各種ゴムの自然劣化と促進劣化(60℃)

| ポリマーの種類 | 300%引張り応力 | |
|-----------------|-----------|---------|
| | 自然劣化期間(年) | 促進時間(週) |
| 天然ゴム | 6 | 2.5 |
| スチレン ブタジエンゴム | 5 | 2.2 |
| クロロプレンゴム | 6 | 7.5 |

しかし、報告結果を見てわかるように自然劣化の確認には非常に長い期間を有し、また再現性も乏しいことから促進結果を用いた寿命予測は概算された大まかな予測となっている⁶⁾⁷⁾。

同報告で使用された寿命予測はアレニウスの法則を利用して、比較的高温での寿命から実用温度域の寿命を推定しようというものであり、このため最低でも 5,000 時間以上に及ぶ試験時間が必要である。日々開発、改良される材料をもっと短い時間で評価使用とする試みがある。例を挙げると劣化に伴う二酸化炭素と一酸化炭素の発生速度の温度依存性から、寿命の温度依存性を求め最高試験温度での寿命と組み合わせて、短時間に寿命評価を行う短時間試験法などが挙げられる。近年、ゴムなどの高分子材料にも適応されアレニウスモデルだけでなく WLF モデルとの組み合わせなどに発展してきた⁸⁾。

アレニウスモデルは Arrhenius が提唱した反応速度に対する法則に基づいており、化学反応だけでなく拡散現象等についても成り立つと考えられている。その後、Dakin や日月によって反応速度論的寿命推定法が提案され、アレニウスの法則を利用し、比較的高温での寿命から実用温度域での寿命推定が行われた。

アレニウスモデルによれば劣化速度 k は式(1)で求められる。

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

ここで、 k は速度定数、 A は頻度因子 (反応定数)、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E は活性化エネルギー (不定数の化学反応に対する平均的なエネルギー) である。式(1)の両辺に自然対数をとると式(2)になる。

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (2)$$

式(2)より $1/T$ と $\ln k$ をプロットし、その勾配より、速度定数を実験的に求めることで、活性化エネルギーを式(3)で算出することができる。式(2)で未知数が E と A の二つあるので、算出には二回以上の促進温度による実験が必要となる

$$E = \frac{RT_\alpha T_\beta \ln k_\alpha / k_\beta}{T_\alpha - T_\beta} \quad (3)$$

Arrhenius は、反応速度の温度依存性を活性化分子という概念を用いて式(3)として定式化した。そ

の際、反応の出発物質の基底状態から遷移状態に励起するのに必要なエネルギーを活性化エネルギーとした。促進試験では比較的高温で反応を進めるために、必要なエネルギーを外部より多く与え、エネルギー障壁以上のエネルギーを持つ分子を急激に増やし、劣化反応を促進される⁸⁾。

3. 実験と解析方法

3.1 試料

試料としてクロロプレンゴム (Chloroprene Rubber : CR) を使用した。分子構造を図-2 に示す。

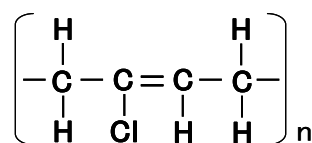


図-2 CR の分子構造

試料の硬度は補強材であるカーボンブラックの配合量によって調節されている。試料名はゴムの種類に硬度を添えて、さらに熱を加え劣化を促進させた場合は温度と時間を添えて、図-3 のように呼称する。これらの試料名、JISK6253 に基づく硬度カーボンブラック重量分率を表 2 にまとめる。

表記例: **CR 75-100:48**

ゴムの種類 硬度 熱処理温度 熱処理時間

図-3 試料名表記例

表 2 各試料の物性値 (硬度 : JISK6253)

| 試料名 | 分子量 (g/mol) | ゴムの密度 (g/cm ³) | 硬度 | カーボンブラック重量分率 (%) |
|------|-------------|----------------------------|----|------------------|
| CR45 | 88.5 | 1.262 | 45 | 0.00 |
| CR55 | | | 55 | 19.49 |
| CR65 | | | 65 | 25.06 |
| CR75 | | | 75 | 27.21 |

3.2 力学試験

力学試験では試料に荷重を作用させ引張り、その時の荷重と変位を測定した。

試験機には島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1kN を用いた。荷重と変位は試験機に内蔵されているロードセルと変位計により測定した。測定は変位速度 60mm/min で試験体が破断するまで行った。なお、測定前のチャック間隔は 20 mm、荷重と変位のサンプリング間隔は 0.05 秒である。試験体の形状を図-4 に、試験装置の概略を図-5 に、試験の様子を図-6 に示す。

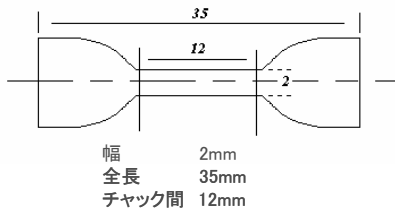


図-4 試験体の形状とサイズ

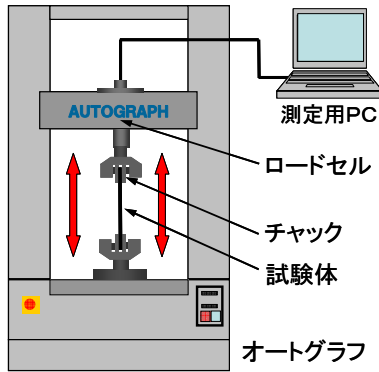


図-5 引張試験の装置



図-6 実験の様子

3.3 熱測定

力学試験の結果は、試料の大きさや形状に大きく左右されるため、本研究では試料そのものの物性を測定する手段として熱測定を行なった。熱測定には、様々な種類があるがその中でも、精密測定が可能である温度変調示差走査熱量測定 (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry : TMDSC) を行なった。TMDSCとは示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter : DSC) によりサインカーブ状の温度変調と定速昇温を組み合わせた温度プログラムに沿って試料を加熱・冷却し試料の複素比熱を測定する方法である。

TMDSC のような動的測定を行うことによって緩和現象による位相遅れを検出することが可能になり、これを温度変調に同期的な成分と非同期的な成分に分解することで、複素比熱の実部 c' (同期的成分) と虚部 c'' (非同期的成分) を求めることが出来る。

実験装置には METTLER TOLEDO 社製 DSC 822^o/400 を用いた。解析には実験装置の製造元である METTLER TOLEDO 株式会社の推奨する方法を用い、その際使用した温度プログラムの概略図を図-7 に示す。

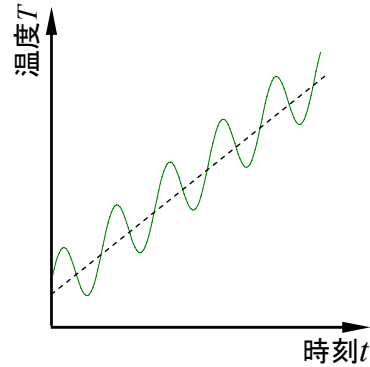


図-7 TMDSC の温度プログラム

4. 実験結果

4.1 応力-ひずみ曲線

試験で得られた応力-ひずみ曲線を図-8 に示す。

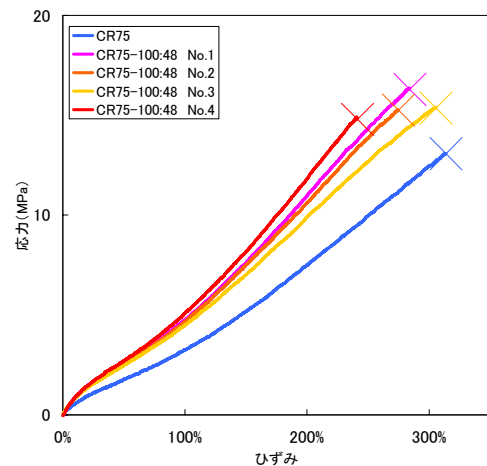


図-8 CR の応力-ひずみ曲線

熱処理を施さなかった試料での測定では大きな誤差が見られなかったため平均を算出し、これを促進前の結果とした。一方、熱を加え劣化を促進させたものは誤差が大きかったため、サンプルを4つ選び No.1~4 の試料名を付けた。

No.1~4 を比較すると、ひずみ 50%までは重なっているが以降ばらつきが見られた。また、破断点に着目し比較すると、促進前に比べ促進後は低ひずみ、高応力を示す結果となり破断ひずみが 200% から 300% の広い範囲となった。これは、劣化が進むことによってゴムが硬化し、硬く脆い物性へ変化したことを示している⁹⁾。さらに図-9 に初期応

力-初期ひずみ関係を示す。破断点はばらつく結果となったが、初期段階ではどのサンプルもほぼ同じ弾性率を示す。促進前と促進後はひずみ3%ほどで弾性率に差を示すことから、劣化の評価にはこのあたりの数値を使うのが望ましいと考えられる。しかしながら、初期弾性と破断点に相関性が無く、この材料がどの程度のひずみまで耐えられるかの指標にはならない。また、弾性率の算出には必然として断面積が必要であり、正確に加工した試料が必要である¹⁰⁾¹¹⁾。

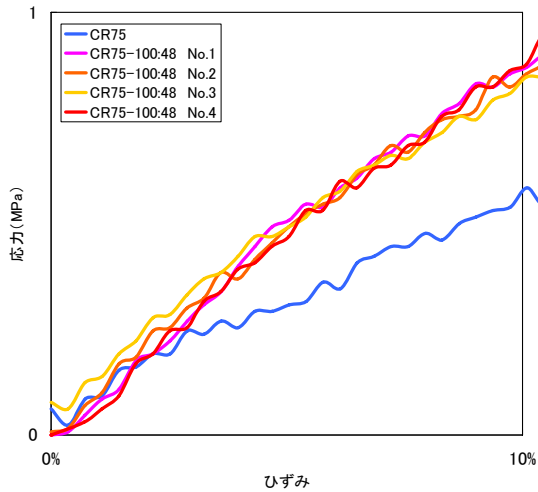


図-9 CRの初期応力-初期ひずみ関係

力学試験による評価では設計時に使用する応力-ひずみ曲線が分かる一方、劣化促進の誤差が大きく、多く実験を重ね平均を算出する必要があることが示された。また、従来の評価法では破断ひずみに着目し評価する場合が多かったが、本実験結果を見ると初期弾性率の誤差が小さく、評価の指標としての可能性があると考えられる。しかしながら、応力算出時に断面積が必要であり試料作成時に正確な加工が必要となる。

4.2 ガラス転移温度を指標とした劣化評価

CR45について、周期600secでTMDSCを行った際の実験結果を図-10に例として示し、本実験で指標としたガラス転移温度についての説明を行う。図のように、ガラス転移領域において複素比熱の実部 c' では段差が、虚部 c'' ではピークが生ずる。Schickらによれば、 c'' のピーク温度はTMDSCの昇温速度により変化しない。このため、本研究では c'' のピーク温度をガラス転移温度 T_g と定義した。本研究では劣化により内部構造が変化することから T_g も変化すると考え、 T_g を指標に劣化評価することを試みた。

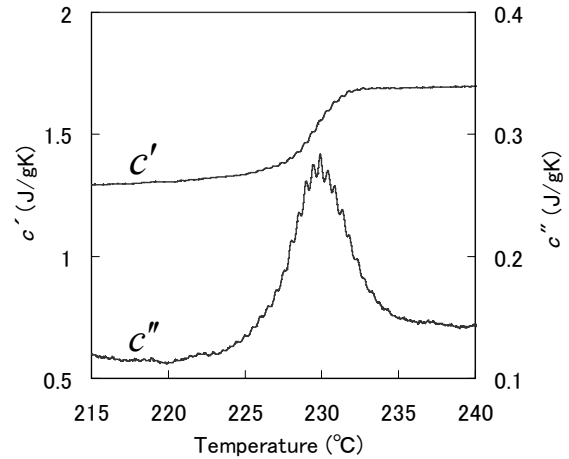


図-10 動的ガラス転移温度の周波数依存性

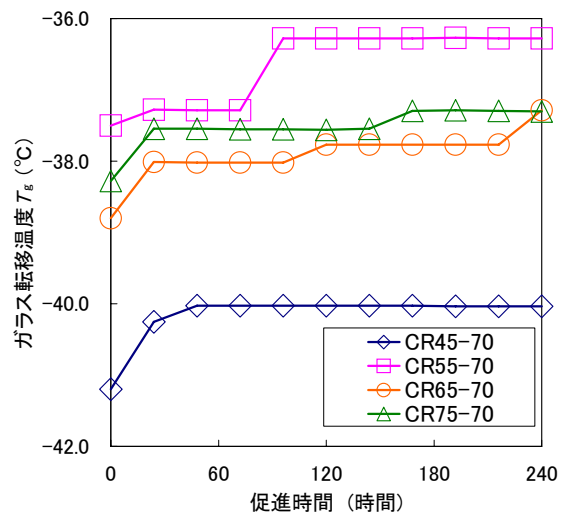


図-11 硬度別 T_g 変化

補強材としてゴムに配合されるカーボンブラックの配合量のみで硬度を調節されたCRを測定サイズに打ち抜き、恒温炉にて劣化を促進させたものを用意した。その後、促進させた試料に対しTMDSCを行い、 T_g をプロットした。温度プログラムは温度振幅 0.5°C 、周期60s、昇温速度 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 、で実験を行った。

実験結果を図-11に示す。実験の結果、カーボンブラック濃度による劣化速度の差異が確認できた。CR45-70は48時間後にグラフが一定値になり、それ以降大きく変動することはなかった。同様にCR55-70は96時間で止まり、CR65-70は240時間で一定値となった。これは未反応物が無くなり劣化反応物で満たされたため変化が小さくなったためと考えられる。また、一定値になる時間の違いから、カーボンブラックが熱劣化を防止することと、配合量が多ければ多いほど、防止する効果が高いことがわかる。

4.3 活性化エネルギーを算出した寿命予測

活性化エネルギーの算定と常温域での相当時間の推定のために、促進温度の異なる試験を行った。実験結果を図-12に示す。

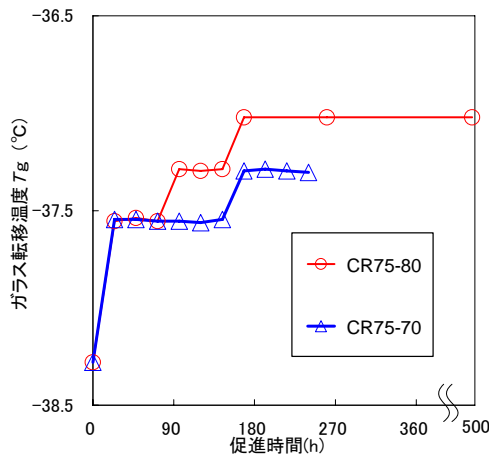


図-12 促進温度別 T_g 変化

熱処理を施す時間が長くなるにつれ、 T_g が僅かではあるが高くなった。ちなみに、グラフが滑らかな上昇ではなく階段状に推移しているのは TMDSC の分解能のためである。詳しく見ていくと CR75-80 は 168 時間後 T_g は一定値を示し以降 500 時間まで変化は見られなかった。このことから、 T_g は劣化が進むと収束すると考えられる。本実験ではこの温度を熱劣化の終局仮定温度とした。一方、CR75-70 は 240 時間経っても終局仮定温度に達さなかった。そこで、実験結果を用いて CR75-70 の終局仮定温度到達時間を予測した。

2つのグラフを比較すると CR75-80 では 72~96 時間に、CR75-70 では 144~168 時間に同形状の段差が見られる。まず初めに式(4)より、この場所を基点としてアレニウスモデルを用いて活性化エネルギーの算出をした⁸⁾¹²⁾¹³⁾。

$$E = \frac{1.986 \times 353 \times 343 \times \ln \frac{1/96}{1/168}}{353 - 343} = 16.7 \text{ (kcal/mol)} \quad (4)$$

式(4)より、算出された活性化エネルギーを用いて CR75-70 の終局仮定温度に達する時間を算出すると式(5)となる。

$$16700 = \frac{1.986 \times 353 \times 343 \times \ln \frac{1/168}{1/t_{70}}}{353 - 343} \\ t_{70} = 336 \text{ (hour)} \quad (5)$$

式(5)より、CR75-70 は 336 時間で終局過程温度に達すると考えられる。よってこの計算結果を追実験で確認してみた。結果を図-13に示す。

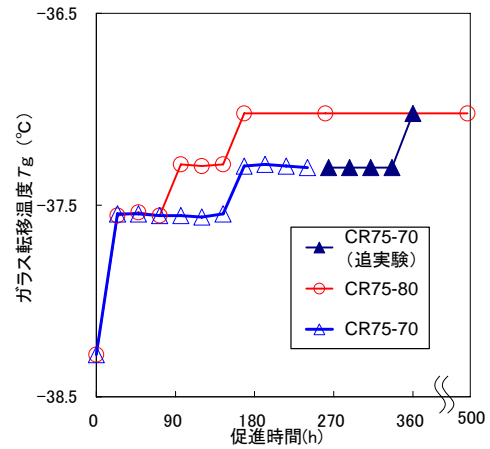


図-13 促進温度別 T_g 変化 (追実験)

実験結果、360 時間で終局仮定温度に達した。本来 5,000 時間以上の実験が必要な寿命予測であるが、短い時間の実験でも成り立つ。以上の実験結果を用い常温(25°C)での劣化予測をすると、約 2.5 年で促進試験と同様の劣化状態になると予測できる⁸⁾¹⁴⁾。

4.4 力学試験との比較

力学試験との相関関係を見るため伊藤ら¹⁵⁾¹⁶⁾が行った実験と比較した。伊藤らはブロック状のゴムを劣化促進させ、厚さ方向にスライスし引張試験で応力を測定した。本実験ではそれを参考に、ブロック状のゴムを AS ONE 社製ホットプレート HP-1S を用いて劣化促進させた。促進時間は 100°C で 360 時間促進させたものと 80°C で 1200 時間促進させたものの二種類を設定した。促進後、試料を高さ方向に打ちぬき、TMDSC にて測定した。実験結果を図-14に、伊藤らの実験結果を図-15に示す。

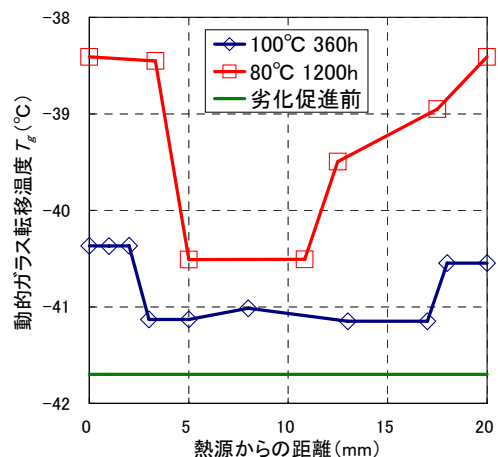


図-14 劣化の厚さ依存

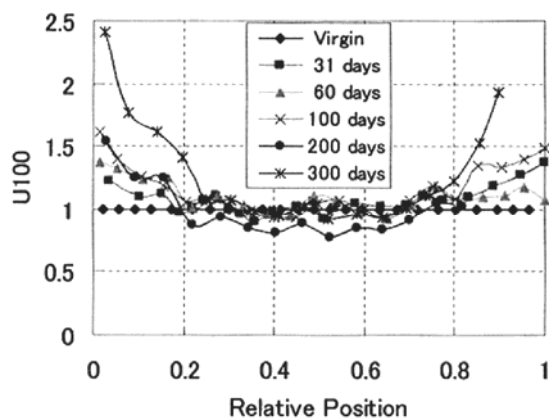


図-15 伊藤らによる実験結果¹⁵⁾

100°Cで促進させた試料の、グラフ左端であるホットプレートに直接触れていた底面と、グラフ右端の上面は劣化の進行具合が大きかった。これは外界に面していたことから豊富に酸素が供給されたためであると推測できる。さらに両端の劣化の進行具合が内面2mmまで、一様な変化を示したことから外部酸素がそこまで透過していると推測することが可能である。現に2mmより内部の劣化進行具合は、温度に関係なくほぼ一様であった。また、80°Cで長時間促進させた試料は、より内部まで劣化が進行し変化量も大きくなっていることがわかった。これら、表面部の劣化が著しいという特徴は、伊藤らによる力学試験でも同様であった。

以上を踏まえ、熱量測定でも力学試験と同様に劣化評価が可能であることを示した。熱量測定の場合、試料が極小の場合も測定でき、また表面に亀裂等があっても物性値を観測できるという利点がある。しかしながら欠点として変化量が小さく劣化、非劣化の中間状態の評価は難しいと考えられる。そこで特徴を活かした周波数測定を利用した評価法を用いて、この欠点を補うこととした。

4. 周波数依存性を用いた劣化評価

4.1 ガラス転移温度の周波数依存性

クロロプレンゴム(CR)について周期 60sec, 120sec, 180secでTMDSCを行い、測定されたガラス転移領域での複素比熱を図-16に示す。この実験結果から、 T_g には周波数依存性があり、周波数(1/周期)が高くなると T_g は高温側に、周波数が低くなると T_g は低温側に移動することがわかる。さらに、劣化させたCR75のアレニウスプロットを図-17に示す。これによると劣化させると T_g が高温側に移動し T_g の周波数依存性そのものが変化することがわかる。劣化が進むにつれ、周波数依存性が直

線的な振る舞いを示している。

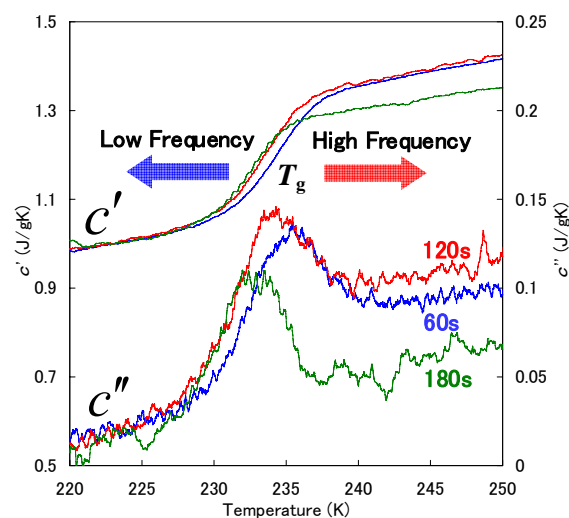


図-16 CRの複素比熱の周波数依存性

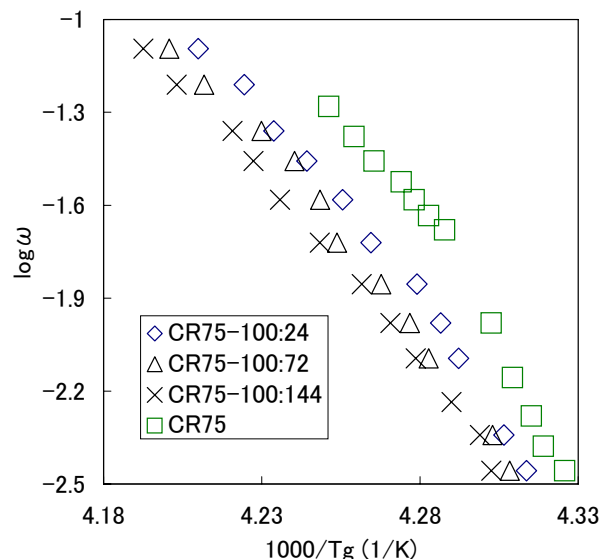


図-17 劣化CRの T_g に関するアレニウスプロット

特定の温度(ここではガラス転移温度 T_g)の周波数依存性を記述する式として、非アレニウス型のVogel-Fulcher-Tamman-Hesse式(VFTH式)がある。

$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (6)$$

ここで、 ω は角周波数、 A は定数、 B は見かけの活性化エネルギー、 T は特定の温度(ガラス転移温度 T_g)、 T_∞ はVogel温度と呼ばれ、粘度が無限大になる温度である^{17) 18) 19)}。劣化CRの T_g の周波数依存性について、 A 、 B 、 T_∞ をパラメータとしてVFTH式のカーブフィッティングを行ったところ、図-18に示すように良好な結果を得た。

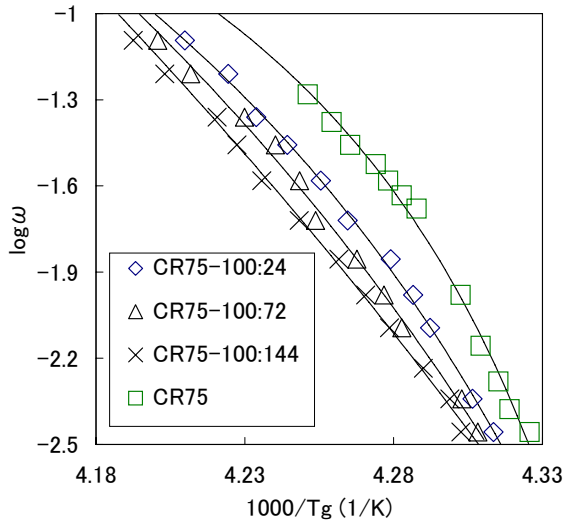


図-18 劣化 CR の T_g の周波数依存性に対するカーブフィッティング

以上の検討から、ゴムの T_g の周波数依存性は非アレニウス型であると考えられる。劣化が進むに連れ、 A , B , T_∞ の値が、丸山の行ったカーボンブラック濃度別の結果に比べ大きな変化を示した。 A , B , T_∞ の値を熱処理時間別に表 4 に、丸山²⁰⁾が行った結果を表 5 に示す。結果を比較すると係数 A , B 内に、それぞれ劣化と硬度の係数が含まれていると考えられるため係数の大小による比較は難しいと考えられる。

表 4 本研究により求めた VFTH パラメータ

| 熱処理時間 | 0時間 | 24時間 | 72時間 | 144時間 |
|----------------|--------|--------|---------|---------|
| A | 0.67 | 1.99 | 3.99 | 8.39 |
| B | -20.17 | -57.56 | -140.02 | -458.73 |
| T_∞ (K) | 224.8 | 218.9 | 210.4 | 190.0 |

表 5 丸山らが算出した VFTH パラメータ²⁰⁾

| 試料名 | CR45 | CR55 | CR65 | CR75 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|
| カーボンブラック重量分率(%) | 0 | 19.486 | 25.056 | 27.207 |
| VFTHパラメータ A | 2.138 | 3.195 | 3.197 | 3.184 |
| VFTHパラメータ B | -51.09 | -73.53 | -75.54 | -77.36 |
| Vogel温度 T_∞ | 216.37 | 218.28 | 217.02 | 217.52 |

4.2 Fragility を用いた劣化評価

温度依存性を示す Fragility という物性量に着目した。この Fragility を用いることで、ガラスやゴムなど過冷却液体の分類が行える。劣化による硬化や軟化を、Fragility で検討できないか、また、過冷却液体の分類を通してゴムと他の材料の力学物性を比較できるか、調査を行った。液体をある条件下で冷却してゆくと融点以下でも結晶化しない過冷却液体(Super Cooled Liquid)を経て、非晶の凍結

固体であるガラスとなる。この過冷却液体とガラスとの間の状態変化がガラス転移となる。液体に比べ分子の運動性が低いため流動が非常に遅く、どちらも非晶であるという観点から、高分子も過冷却液体に分類される。ガラスは融点以上で溶けているものを急速に冷却することで分子が非晶のまま凍結されており、ゴムなどの高分子も冷却すれば同様の挙動となる。

Angell は高分子やガラスなどの過冷却液体について、様々な温度で粘度 η を測定し、図-19 のように T_g で規格化した温度 T/T_g の逆数と $\log \eta$ の関係をプロットした²¹⁾。このプロットを Angell Plot と呼び、横軸のゼロは $T=\infty$, 1 は $T=T_g$ に対応している。図-21 中の四角で描かれた直線は粘度の温度依存性がアレニウス型の $\exp(\Delta E/kT)$ であり、温度に無関係に一定の流動の活性化エネルギー ΔE を持っている。これは、ガラス中に局所的な架橋点があり、その架橋点が切れながら変形していくことに対応していると考えられる。このタイプの過冷却液体を Strong ガラス(強いガラス)と呼び、流動の活性化エネルギーが一定であるため、温度が低下するにつれて徐々に硬くなる過冷却液体である。

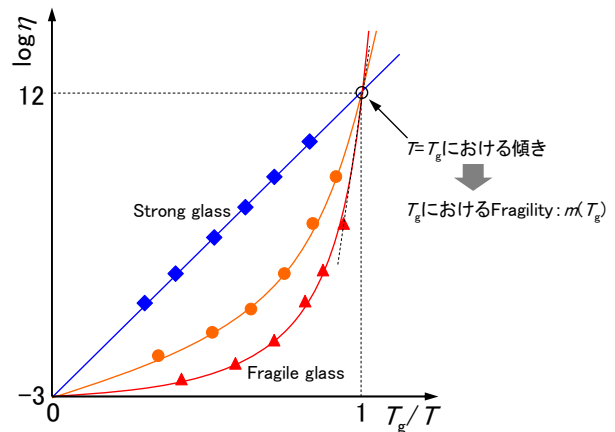


図-19 Angell Plot と過冷却液体の分類

代表的な Strong ガラスとしては、シリカゲル (SiO_2) や無機ガラスなどがある。一方、丸や三角で示した曲線は、高温では勾配が緩やかであるが、低温になると勾配が急になってくる。すなわち、曲線の折れ曲がり部から流動の活性化エネルギーが急激に増大する。このタイプの過冷却液体を Fragile ガラス(弱いガラス)と呼ぶ。Fragile ガラスは温度が変化すると流動の活性化エネルギーが変化し、温度が T_g に近づくにつれて急激に硬くなる過冷却液体である。代表的な Fragile ガラスとしてはゴムやポリプロピレンなどの非晶性高分子がある。また、 $T_g/T=1$ の点、つまり $T=T_g$ における曲線の勾

配を、過冷却液体を特徴付ける無次元パラメータとして T_g における Fragility と呼ぶ²²⁾。また、 T における Fragility の値である $m(T)$ は Fragile の度合いを表す指標であり、 $m(T)$ は次式で表される。

$$m(T) \approx 15 \frac{T}{T - T_\infty} \quad (7)$$

クロロプレンゴム(CR)の T_g の周波数依存性について VFTH 式でフィットすることにより、Vogel 温度 T_∞ を求めることができている。この T_∞ と式(7)を用いて Fragility $m(T)$ の周波数依存性と温度依存性を算出した。Donth によれば、 T_g における Fragility $m(T)$ が 200 程度であれば十分 Fragile ガラスに分類することができる²³⁾。したがって、図-20 より、赤枠で囲まれた T_g 域での Fragility $m(T)$ が 200 を超えているので CR は四種類とも Fragile ガラスに分類することができる。CR75-100:24 も Fragility $m(T)$ が 200 程度あった。だが劣化が進んだ CR75-100:72 と CR75-100:144 は T_g 域での Fragility $m(T)$ が 200 未満になっており、劣化が進むことによって硬く脆い Strong ガラスに変化したと考えられる。

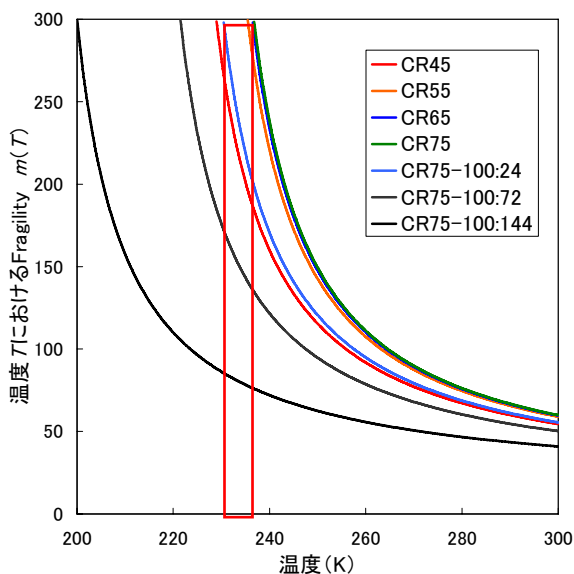


図-20 Fragility $m(T)$ の温度依存性

Fragility $m(T)$ は VFTH フィットより算出された Vogel 温度(T_∞)のみで決定する値であるため T_∞ の信頼性が鍵となる。VFTH は広周波数帯で行えば行うほど信頼性が増すため、現在の 1～2 桁の測定では自ずと Fragility $m(T)$ の信頼性が低くなる。

5. 結論

本研究では、一般的な力学試験での評価法について考察し、より明確で簡便な評価方法の提案を試み

た。劣化現象は連続した酸化反応や、外力による架橋切断など微小な現象の積み重ねであることから、分子鎖の運動性など、ミクロな動的性質を評価できる、熱分析の一種である温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)を用いて、種類や配合の異なるゴムのガラス転移領域における動的比熱を測定し、得られた複素比熱より、ガラス転移領域における分子運動に着目し評価を試みた。結論を以下に示す。

力学物性

- ①破断時の応力とひずみの再現性が低く、初期弾性率に差が生じないものでも破断時の応力とひずみには差が発生する。
- ②設計時やシミュレーション時にも使用できる応力-ひずみ曲線が算出されることが利点でもある。
- ③誤差の関係から複数回(3桁)試験を行い、平均を出すのが望ましいと考えられる。

熱測定

- ①TMDSC により T_g の変化を尺度として劣化評価をすることが可能であり、活性化エネルギーの算出や寿命予測も可能である。本実験では 16.7kcal/mol となり、この結果は常温域(25℃) 2.5 年が 70℃, 330 時間促進に相当する。
- ②酸素が十分に供給されない状況では、十分な熱を与えても劣化の速度は加速しにくく、空気中の酸素が影響するのは表面から 2mm までとなる。厚さを考慮した場合、表面 2mm より内部は製造時に含まれた酸素を使い、ある程度劣化反応を進める。
- ③試験の再現性が高いものの変化量が小さく、現状では力学物性との関連性についていないことが欠点である。

周波数依存性

- ①ゴムのガラス転移温度 T_g には周波数依存性があり、アレニウスプロットが曲線的な非アレニウス型である。これは T_g 付近において粘度が急激に上昇することを意味する。
- ②非アレニウス型は VFTH 式により記述でき、パラメータに注目すると、 A は促進時間に伴い大きくなり、 B と Vogel 温度 T_∞ は小さくなる。
- ③Fragility $m(T)$ の算出を行うと T_g での Fragility が 200 以上なので CR は Fragile ガラスに分類できる。
- ④劣化が進むと CR の Fragility $m(T)$ が小さくなり、Fragile ガラスから Strong ガラスに変化する。Fragility $m(T)$ は VFTH フィットより算出された Vogel 温度(T_∞)のみで決定する値であるため T_∞ の信頼性が鍵となる。VFTH は広周波数帯で行えば行うほど信頼性が増すため、現在の 1～2 桁の測定では Fragility $m(T)$ の信頼性が低い。

謝辞: 本研究を行うにあたり吉田教授, 梶谷准教授, 佐藤技士にはアドバイスを頂き, 本当にありがとうございました. また, 副査を引き受けて下さった長岡教授には専門外の研究にも拘らず, 丁寧な指導をしていただきました. さらに, 丸山先輩, 玉井氏には研究時だけでなく, 学校生活においても大変お世話になりました. 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) 小松公栄: ゴムのおはなし, 日本規格協会, 2002.4
- 4) 村上謙吉: レオロジー基礎論, 産業図書株式会社, 1993.2.
- 5) 日本鉄道車輛工業会: 防振ゴム, 現代工学社, 1975.8.
- 6) 日本ゴム協会: ゴムの劣化を理解して防止する (その1), 日本ゴム協会誌 Vol.77-3, 日本ゴム協会, 2004.3
- 7) 日本ゴム協会: ゴムの劣化を理解して防止する (その2), 日本ゴム協会誌 Vol.77-7, 日本ゴム協会, 2004.7
- 8) 秋葉光雄・林茂吉: ゴム・エラストマーの劣化と寿命予測, ラバーダイジェスト社, 2000.2
- 9) 吉川弘道: 鉄筋コンクリートの設計, 丸善, 2003.6.
- 10) 梶山正登: 物理学概論(上巻), 日刊工業新聞社, 1991.2.
- 11) 日本規格協会: JIS ハンドブック 28 ゴム, 日本規格協会, 2003.10.
- 12) 齋藤安俊: 物質科学のための熱分析の基礎, 共立出版, 1990.12.
- 13) 日本熱測定学会: 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, 1999.10.
- 14) I.W.Hamley: ソフトマター入門, シュプリンガー・フェアラーク東京, 2002.10.
- 15) 伊藤 義人他: 橋梁支承用天然ゴムの長期劣化予測に関する基礎的研究, 土木学会論文集, pp185-196, 2005.10
- 16) 伊藤 義人他: 種々の橋梁支承用ゴムの劣化特性に関する実験的研究, 土木学会論文集, pp17-31, 2006.1
- 17) S.Weyer, M.Merzlyakov and C.Schich : *Thermochimica Acta* 377, 85-96 (2001)
- 18) A.Hensel, C.Schick : *Journal of Non-Crystalline Solids* 510, 235-237 (1998)
- 19) S.Weyer, H.Heiko, C.Schick : *Polymer*, 46, 12240-12246 (2005)
- 20) 丸山健司: 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, 武蔵工業大学大学院, 平成 18 年度修士論文, 2007,1
- 21) C.A.Angell : *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73, 1 (1985)
- 22) D.J.Plazek, K.L.Ngai : *Macromolecules*, 24, 1222 (1991)
- 23) E.Donth : *The Grass transition*, Springer Berlin, 2001.

DETERIORATION EVALUATION OF RUBBER MATERIALS BY DYNAMIC HEAT CAPACITY MEASUREMENT

Yuuta MATSUNAGA supervised Masaru MINAGAWA, Masanori IJIMA

Long-term durability is required for public structures such as bridges. Rubber with viscoelasticity is well known elastomer as shock absorbers, but also one of the most powerful materials with the good cost performance in civil engineering use. Generally rubber is used as a material of shock absorbers installed on bridge structures. Rubber deteriorates with various factors such as heat or ultraviolet rays. In this study, the deterioration caused by the automatic oxidation by heat is estimated. It is necessary to clarify the mechanism of the deterioration to predict deterioration behaviors. Usually, stress-strain relations are measured to evaluate deterioration. Change in the material characteristics due to the deterioration is to be measured directly by using a physical method, because the deterioration is a phenomenon appeared by the material change. This experimental result showed that Differential Scanning Calorimetry is an effective method to estimate the material properties of rubber.