

## 熱量測定によるゴムのエネルギー吸収性の評価に関する研究

Evaluation of energy absorbing capacity of rubber by calorimetry

村田昌祥\*, 丸山健司\*\*, 長田 剛\*\*\*, 飯島正徳\*\*\*\*, 皆川 勝\*\*\*\*\*

Masayoshi Murata, Kenji Maruyama, Takeshi Osada, Masanori Iijima, Masaru Minagawa

\*工修, ユニオン建設株式会社 (〒153-0061 東京都目黒区中目黒2-10-1)

\*\*武蔵工業大学 工学部都市基盤工学専攻 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

\*\*\*理博, 武蔵工業大学講師 教育研究センター (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

\*\*\*\*理博, 武蔵工業大学助教授 教育研究センター (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

\*\*\*\*\*工博, 武蔵工業大学教授 工学部都市基盤工学科 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤1-28-1)

Rubber with viscoelasticity is not only famous elastomer as shock absorber, but also one of the most powerful materials for cost performance in civil engineering use. The energy absorption for 4 rubbers (Chloroprene rubber, Natural rubber, SBR and IIR) has been estimated by  $\tan\delta$  corresponding to energy loss from the dynamical elastic modulus by DMA (Dynamic Mechanical Analysis) and the dynamical specific heat by TMDSC (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry). Time-temperature superposition holds no good in the frequency dependence of  $\tan\delta_{\max}$  (maximum of loss tangent) for the rubbers down to the low frequency by TMDSC. From the recent concept, CRR (Cooperatively Rearranging Region) with the dynamical local structure, it is possible for the dependence to interpret qualitatively  $\tan\delta_{\max}$  over all measured frequency region. CRR takes the cooperatively of molecular motions for glass materials into consideration. The energy absorption can be understood from the microscopic viewpoint of CRR links on the energy absorption under a large deformation.

Key Words : Shock absorber, Rubber, Energy absorptivity, Calorimetry

キーワード: 緩衝材, ゴム, エネルギー吸収性, 熱量測定

## 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<sup>1)</sup>。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、桁かかり長、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<sup>2)</sup>。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<sup>3)</sup>。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<sup>4)</sup>、園田らのゴム緩衝ピン<sup>5)</sup>、潤田らの直方体ゴム<sup>6)</sup>、西本らの積層繊維補強ゴム<sup>7)</sup>、越峠らの円筒型ゴム<sup>8)</sup>、村田らの二段階ばね<sup>9)</sup>等、各種の構造が提案されている。

一般に、大地震発生時の衝突に対応する緩衝材には、衝突力の低減効果とエネルギーの吸収性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、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<sup>7)</sup>。ゴムは初期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、ゴムの種類や配合は様々であり、エネルギー吸収性といった観点からは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<sup>10)</sup>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性能評価方法は様々であり、どの評価方法も実験データを踏まえた現象論的な検討を基に、使用するゴムの種類や寸法を決定しているのが実状である。

この場合の試験方法として、これまで主に静的载荷試験や落錘式衝撃载荷試験などが行われてきた。これら二つの違いは、ゴムに与えるひずみや応力の周波数が大きく異なるという点である。ここで重要になるのが、入力周波数である。ゴムには粘弾性という性質があるため、入力周波数によりエネルギー吸収性や材料特性が大きく変化する。したがって、より広い周波数領域でのエネルギー吸収性の評価が重要になると考えられる。

以上のことから、本研究では、緩衝材として用いるゴムの材料特性を把握するため、静的载荷試験の周波数に対応する振動試験として、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)による評価方法を提案した。この評価方法を用い、様々なゴムについてエネルギー吸収性を評価し、ゴムの配合、種類、硬度によるエネルギー吸収性の変化について検討した。また、落錘式衝撃载荷試験の周波数に対応する振動試験として動的粘弾性測定(Dynamic Mechanical Analysis : DMA)を用いた。これら、TMDSCとDMAを用いて、広い周波数領域で測定を行い、周波数によるエネルギー吸収性の変化を見出した。さらに、このエネルギー吸収性の周波数依存性について、協同運動性(Cooperativity)の概念を用い、物理的観点から考察した。

これらの結果から、優れたエネルギー吸収性をもつゴムを特定、又は開発することが可能であることを示した。

## 2. ゴムの粘弾性とエネルギー吸収性の指標

### 2.1 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。前者は弾性成分、後者は粘性成分を示し、粘性成分がエネルギーを吸収する。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  $E^*$  は式(1)の様に表すことができる。

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

ここで、 $E'$  は貯蔵弾性率(弾性成分)、 $E''$  は損失弾性率(粘性成分)である。同様に熱的応答でもこれと同じことが言える。ゴムに対して正弦波状の温度変調を与えると、同期的な熱流束成分と非同期的な熱流束成分が発生し、これを示差走査熱量計などにより観測することができる。ここで熱流束とは、単位時間あたりに流れる熱量である。そして粘弾性の場合と全く同様に、この熱流束から得られる比熱を複素数(複素比熱  $c^*$ ) で表わすことができ、力学的応答の貯蔵弾性率に対応する  $c'$  と損失弾性率に対応

する  $c''$  を用いて式(2)の様に表すことができる。

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

クロロプレンゴムに対して、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、図-2に示す。これらの図からわかるように、まずエネルギー吸収性を表す粘性部分  $E''$  と  $c''$  はともにガラス転移温度でピークをもつ極めて似た振る舞いを示す。ここで、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定され、ガラス転移点はゴムの種類によってほぼ決まる。

同期的成分を示す  $E'$  と  $c'$  はガラス転移点を境に対照的な振る舞いをするが、これはガラス転移点を境に、柔らかくなることにより  $E'$  が低下する力学的物性と、比熱が大きくなることにより  $c'$  が上昇する熱物性に起因しているものであり、完全に対応しているということができる。

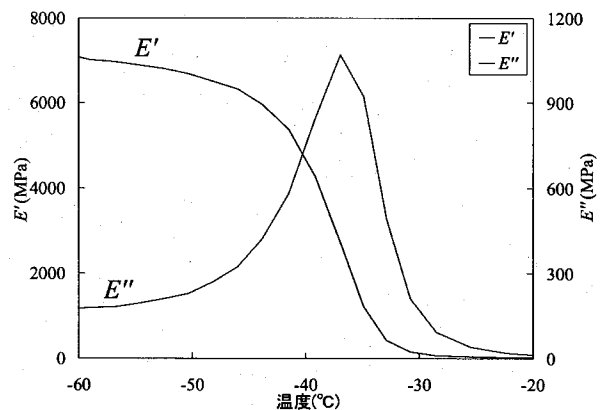


図-1 温度に対する複素弾性率の挙動

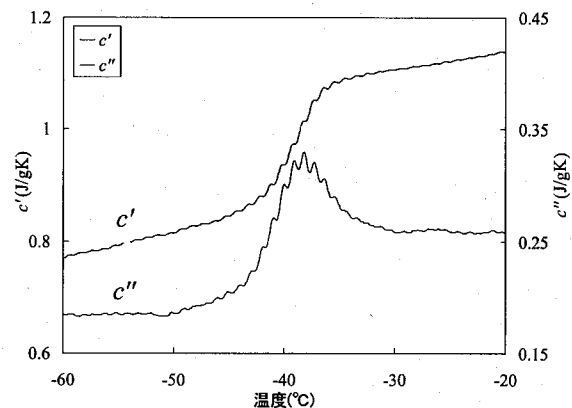


図-2 温度に対する複素比熱の挙動

### 2.2 エネルギー吸収性の指標

ゴムにひずみを作させると応力が発生すると、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、先に述べた貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  の比である正接損失  $\tan\delta$  で定義される。

またさらに、我々は上述した様なガラス転移温度付近における力学的粘弾性と熱物性的な複素比熱の振る舞いに対する定性的な類似性から一步踏み込んで、微小な刺激に対する応答では、式(3)に示すとおり、力学的な性質と熱的な性質の間に完全な比例関係があると仮定した。

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

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、 $\tan \delta$  はゼロに漸近する。このことから、ゴムの潜在的なエネルギー吸収性は、図-3 に示すようにガラス状態からの  $\tan \delta$  のピーク高さである  $\tan \delta_{\max}$  により表される。

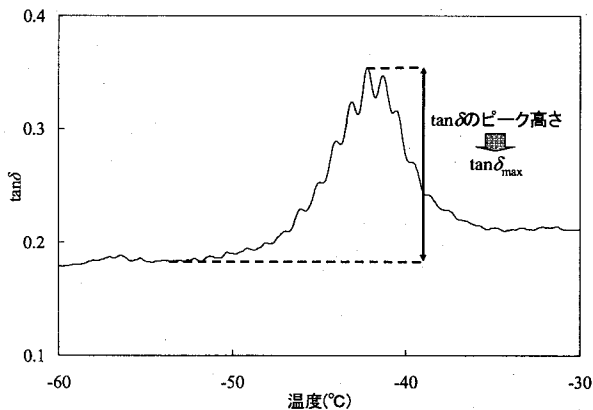


図-3 温度に対する  $\tan \delta$  の挙動

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。そこで本研究では、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、 $\tan \delta$  により潜在的なエネルギー吸収性を評価することとする。以後、我々は様々なゴム材に対してガラス転移温度付近における振る舞いを中心に調べるわけであるが、そこから得られる定性的及び定量的な性質は、ガラス転移温度付近でのみに限られるものではないという点をここで強調しておきたい。図-2に見られるように、温度がガラス転移温度より高いゴム状平坦部では一般に  $c'$  および  $c''$  には温度依存性がなく、大きく変化しないということが分かる。また、図-3に示した様に  $\tan \delta$  のピーク高さを定義した場合、そのピーク高さ  $\tan \delta_{\max}$  と、常温付近における  $\tan \delta$  の間には、測定に用いた周波数にも依存するが、概ね比例関係がある。このため、常温での測定と比較して熱的な刺激に対する応答が明瞭であるガラス転移温度での  $\tan \delta$  の測定の方が利点は多い。また、 $\tan \delta$  は温度と周波数により変化し、どちらの場合もピークを生ずる。 $\tan \delta$  のピーク高さ  $\tan \delta_{\max}$  はそのゴムが発揮するエネルギー吸収性の最大値であり、そのゴムに特有の値である。これらの理由により我々はゴムのエネルギー吸収性の評価をゴムのガラス転移温度付近で行った。

### 3. 温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)

#### 3.1 TMDSCの基本概念

TMDSCとは、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)により、定速昇温の正弦波状の温度変調を組み合わせた温度刺激を試料に与えることで複素比熱を測定する方法である<sup>11)</sup>。DSCの構造を図-4に、TMDSCにおける温度刺激を図-5に示す。このような動的測定を行うことで緩和現象による位相遅れの検出が可能となり、比熱は複素数で表される。これにより、複素比熱の実部  $c'$  (同位相成分) と虚部  $c''$  (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。また、静的载荷試験に対応するような周波数が非常に遅い領域での測定が可能になる。

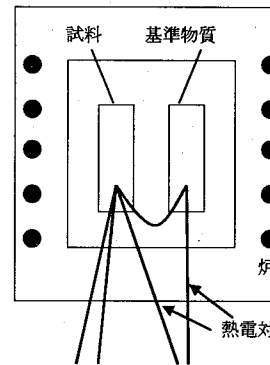


図-4 DSCの構造

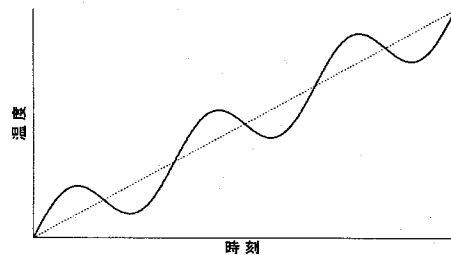


図-5 TMDSCの温度刺激

#### 3.2 解析及び較正方法

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<sup>12)</sup>を用いる。この方法では、同一の温度刺激を用いて、Blank測定、Calibration測定、Sample測定と呼ばれる三つの測定を行う。それぞれの測定によりBlank curve, Calibration curve, Sample curveと呼ばれる三つの熱流束曲線を得ることができ、これらの熱流束曲線から複素比熱を求めることができる。各測定方法の概略図を図-6に示す。左側に測定する試料を、右側に基準物質を示している。Blank測定はアルミニウム製の空の容器のみを置いて測定し、Calibration測定は試料側の容器にアルミニウム製の蓋を置いて測定する。さらに、Sample測定は容器の中に試料を入れ、蓋をして測定する。基準物質にはすべての場合においてアルミニウム製の空の容器を用いる。測定に用いるアルミニウム製の容器を図-7に示す。

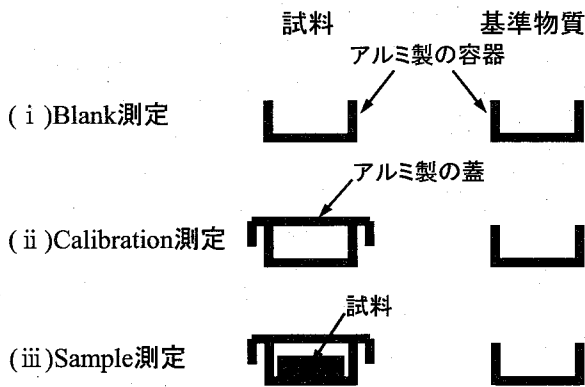


図-6 測定方法の概略図



図-7 測定に用いるアルミニウム製の容器

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<sup>12)</sup>。

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

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 測定における試料と基準物質の質量差、 $m_c$ は Calibration 測定における試料と基準物質の質量差、 $\omega$ 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、温度刺激によ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 測定と Calibration 測定から  $A_T$  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。

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

ここで、 $A_b$ は Blank curve の温度振幅、 $c_{lid}$ はアルミニウム製の蓋の比熱である。また、位相差  $\delta$  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、 $\delta_{s-c}$ は Sample curve と Calibration curve の位相差、 $\delta_{c-b}$ は Calibration curve と Blank curve の位相差である。以上より、複素比熱の実部  $c'$  と虚部  $c''$  は次式で求めることができる。

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

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

このようにして求めた  $c'$  と  $c''$  を式(3)に代入することにより、エネルギー吸収性の指標である  $\tan \delta$  を求めることができる。

#### 4. 動的粘弾性測定(DMA)

##### 4.1 動的粘弾性測定(DMA)の基本概念

動的粘弾性測定(DMA)とは、試料の温度を変化させながら、試料に周期的に変動するひずみを与え、発生する応力を測定することにより、力学的応答から試料の粘弾性特性を測定する方法である<sup>13)</sup>。この測定に用いられる装置はDMA (Dynamic Mechanical Analyzer)と呼ばれ、市販されているものは極めて少ないため、DMA はそのまま測定方法の名称として用いられる。DMA により検出される応力の反応遅れから、試料の貯蔵弾性率  $E'$  や損失弾性率  $E''$  を求めることができ、式(3)よりエネルギー吸収性の指標である  $\tan \delta$  を求めることができる。作用させるひずみと、それにより発生する応力の関係を図-8 に示す。

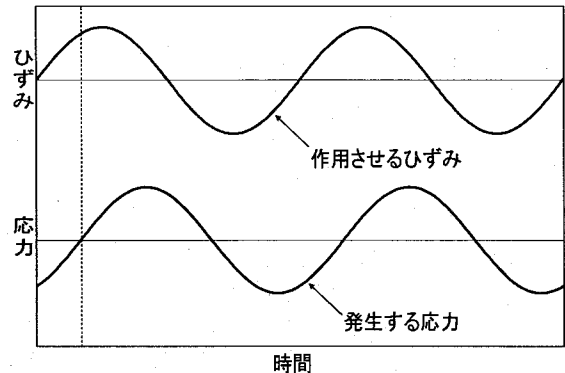


図-8 作用させるひずみと発生する応力

##### 4.2 解析方法

DMA では、周期的に変動するひずみ  $\varepsilon$  を次式で表されるような正弦波で与える。

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t \quad (9)$$

ここで、 $\varepsilon_0$ はひずみの振幅、 $\omega$ は周波数、 $t$ は時刻である。このひずみを作用させることにより発生する応力  $\sigma$  は、次式で表される。

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (10)$$

ここで、 $\sigma_0$ は応力の振幅、 $\delta$ はひずみと応力の位相差である。実際は応力が常にひずみより位相が進んでいるので、位相差  $\delta$  は  $0^\circ \leq \delta < 90^\circ$  の範囲にある。そして、式(10)を三角関数の加法定理により書き直すと次式となる。

$$\sigma = \sigma_0 (\cos \delta \cos \omega t - \sin \delta \sin \omega t) \quad (11)$$

この右辺の第一項はひずみと同位相の応力成分、第二項は  $90^\circ$ 位相の違った応力成分である。ここで、複素弾性率の概念を取り入れると、貯蔵弾性率  $E'$  と損失弾性率  $E''$  は以下の式で表される。

$$E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta \quad (12)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta \quad (13)$$

このようにして求めた  $E'$  と  $E''$  を式(3)に代入することにより、エネルギー吸収性の指標である  $\tan \delta$  を求めることができる。

## 5. TMDSCによるエネルギー吸収性の評価

### 5.1 配合が異なるゴムのエネルギー吸収性の評価

#### (1) 試料

試料にはクロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : 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。また、ゴムに配合される主な添加物の特徴を表-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容材を用いるか否かである。また、No.3の市販のゴムは、原料ゴムを極力少なくし、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。

表-1 No.1, No.2の配合設計(原料ゴムを100とした場合)

	No.1	No.2
原料ゴム	100	100
架橋剤	8	8
可塑剤	3~5	10
補強材	35	60
増容材	0	(補強材と増容材合わせて)

表-2 添加物の効果と主な物質

種類	効果	主な物質
架橋剤	弾性ゴムにする	硫黄
可塑剤	可塑性を与える	エステル
補強材	強度・硬度を調節する	カーボンブラック
増容材	ゴムの嵩を増す	炭酸カルシウム

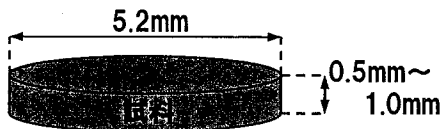


図-9 TMDSC に用いた試料の形状

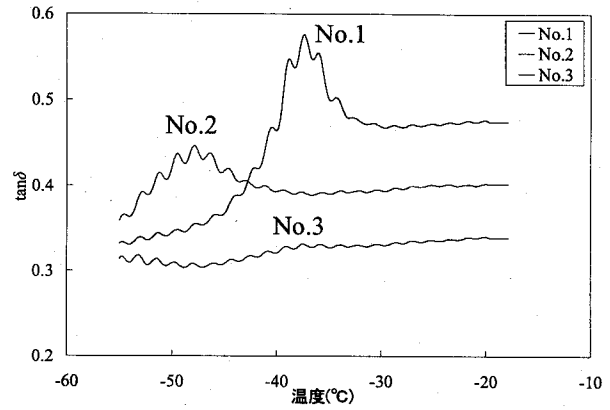


図-10 配合の異なるゴムの  $\tan \delta$

#### (2) 測定条件

試料は厚さが約1mm~0.5mmのゴムシートを容器に収まるよう直径5.2mmの円盤状に加工し測定に用いた。なお、試料の質量は13mg~18mg程度とした。試料の形状を図-9に示す。

TMDSCは温度振幅0.5K, 周期60s, 昇温速度1K/min, 温度範囲は-55℃から-15℃で行った。DSCはMETTLER TOLEDO社製DSC822e/400を用いた。

#### (3) 測定結果及び考察

測定結果を図-10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ことが分かる。No.1とNo.2の大きな違いは増容材である。増容材は原料コストを抑えるために用いるもので、No.2は増容材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、原料ゴムを極力少なくし、コストを抑えるために添加物を多く配合したことによると考えられる。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、増容材はエネルギー吸収性に大きな影響を与えるといえる。

### 5.2 種類、硬度が異なるゴムのエネルギー吸収性の評価

#### (1) 試料

ゴムの種類によるエネルギー吸収性の変化を検討するため、様々な種類のゴムについて測定を行った。試料にはクロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : CR), 天然ゴム(Natural Rubber : NR), スチレンブタジエンゴム(Styrene Butadiene Rubber : SBR), プチルゴム(Isobutene Isoprene Rubber : IIR)の四種類を用いた。クロロプレンゴム, 天然ゴム, 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れるとされている。試料は増容材を配合していないゴムであり、硬度は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65度に調節されている。

次に、ゴムの硬度によるエネルギー吸収性の変化を検討するため、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。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。

表-3 各試料の材料物性(JISK6251による)

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

### (2)測定条件

試料の形状とサイズを図-9に示す。TMDSCは温度振幅0.5K、周期120s、昇温速度1K/min、温度範囲は-120℃から-30℃で行った。DSCにMETTLER TOLEDO社製DSC822e/400を用いた。

### (3)実験結果及び考察

測定結果から、それぞれの $\tan\delta_{\max}$ を算出した結果を図-11に示す。材料そのもの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や硬度は増すものの、エネルギー吸収性は低下するといえる。このことから、ゴムに作用する応力の大きさを考慮し、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。

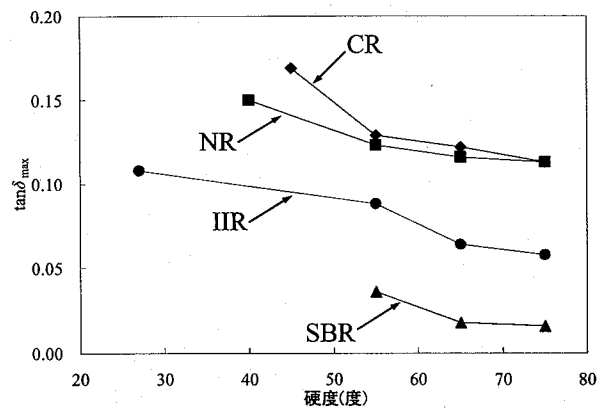


図-11 硬度による $\tan\delta_{\max}$ の変化

## 6. 周波数によるエネルギー吸収性の変化

### 6.1 概要

衝突などの刺激の速度によりゴムの剛性は変化し、エネルギー吸収性にも大きな違いを生じる。これは、ゴムの粘弾性的性質によるものである。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様に $c'$ 及び $c''$ は周波数依存性を示す。この周波数依存性に関して、WLF(Williams-Landel-Ferry)式<sup>14,19)</sup>によれば、異なる温度 $T_1$ と $T_2(T_2>T_1)$ での $\tan\delta$ と周波数の関係は、時間-温度換算則が成り立つため、図-12に示すように、 $\log a_T$ だけ周波数方向に平行にシフトし、ピークの高さに変化はない。ここで $a_T$ はシフトファクターである。以上のことから、本研究でエネルギー吸収性の指標としている $\tan\delta_{\max}$ には周波数依存性が無いものと考えられる。

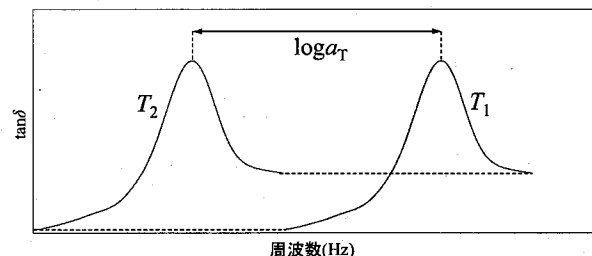


図-12 時間-温度換算則による $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性

しかし、実際は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、周波数依存性があると考えられる。そこで、エネルギー吸収性の周波数依存性を評価するために、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を検討することとした。 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性を把握するため、TMDSC及びDMAを行った。TMDSCとDMAは測定可能な周波数領域が異なることから、二つの測定法の結果を用いることにより、広い周波数範囲での $\tan\delta_{\max}$ の解釈が可能となる。測定結果から、 $\tan\delta_{\max}$ 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。

## 6.2 試料

試料には硬度65度のクロロプレングムと天然ゴム、補強材を配合していない硬度45度のクロロプレングムの三種類を用いた。これらの試料には増容材は配合されていない。

## 6.3 測定条件

TMDSCに用いた試料の形状とサイズを図-9に示す。また、DMAでは厚さ0.7mmのゴムシートを長さ50mm、幅10mmの短冊状に加工し試料とした。

TMDSCは温度振幅0.5K、昇温速度1K/min、温度範囲は-120°Cから-30°C、周期は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パターン行った。DSCにはMETTLER TOLEDO社製 DSC822e/400を用いた。

DMAは昇温速度2K/min、温度範囲は-100°C~30°C、周期は0.1, 1, 10s(周波数10, 1, 0.1Hz)の3パターンとした。また、試料の変形モードは引張であり、試料の取り付け状況を図-13に示す。DMAにはセイコーインスツルメンツ社製 DMS6100を用いた。

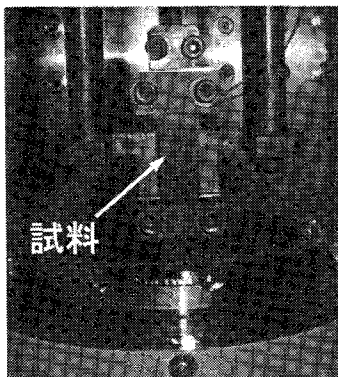


図-13 DMAにおける試料の取り付け状況

## 6.4 測定結果及び考察

TMDSCの測定結果を図-14に、DMAの測定結果を図-15に示す。これらの結果から、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 $\tan\delta_{max}$ は小さくなり、 $\tan\delta_{max}$ には周波数依存性を示すことがわかる。このことは、測定された全周波数領域では時間-温度換算則<sup>(4)(19)</sup>が成立していないことを示す。さらに、図-14と図-15を比較すると、それぞれのゴムの $\tan\delta_{max}$ の大小関係から、複素弾性率による $\tan\delta_{max}$ と複素比熱による $\tan\delta_{max}$ には、式(3)に示したような比例関係があると考えられる。ただし、DMAとTMDSCでは $\tan\delta_{max}$ の絶対値が異なる。これは、弾性率が分子間結合力の強さに対応する一方、比熱は分子振動のエネルギーに対応するためである。したがって、全周波数領域で $\tan\delta_{max}$ が滑らかな曲線となるように、TMDSCの $\tan\delta_{max}$ を16倍した。このようにして、TMDSCの測定結果とDMAの測定結果と合わせたグラフを図-16に示す。

この図-16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。二種類のクロロプレングムは同様の

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など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、クロロプレングムと天然ゴムのエネルギー吸収性を比較する。4章で示したゴムそのもの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グムの方がエネルギー吸収性に優れるということである。

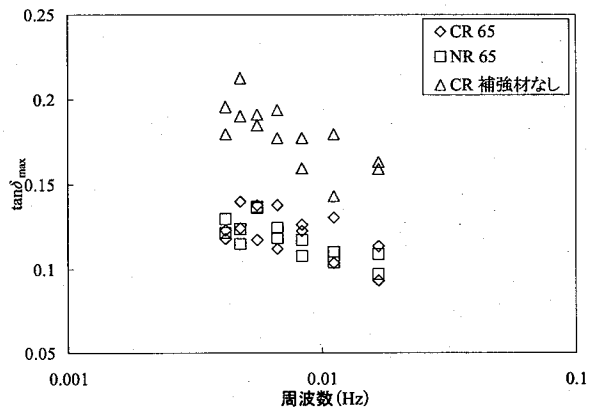


図-14  $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性 (TMDSCの結果)

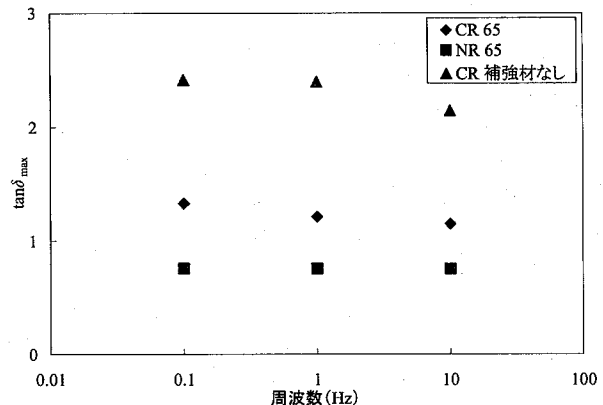


図-15  $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性 (DMAの結果)

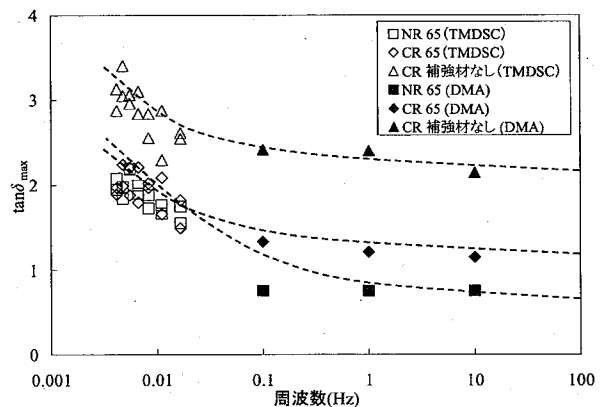


図-16  $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性 (TMDSC及びDMA)

## 7. 協同運動性による $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性の考察

### 7.1 CRRによるガラス転移の解釈

6章において、 $\tan\delta_{\max}$ 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協同運動性 (Cooperativity)<sup>15)18)</sup>の観点から考察する。

Cooperativityとは、物質がガラス転移を起こす際に、物質内部の動的構造にゆらぎが生じ、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ユニットの集団ができ、集団の内部ではユニットが協同運動を行う。図-17に示すように、このユニットを協同運動ユニットといい、ユニットの集団を協同運動範囲 (Cooperativity Rearranging Region : CRR) という。この集団内部は常に協同運動するため、内部摩擦はそれぞれのCRR間で発生するエネルギー損失に起因する。また、周波数が変化すると協同運動を行うユニット数 $N_a$ は変化し、周波数依存性を示す。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、以下で定義されるような協同運動ユニット数 $N_a$ の周波数依存性を求め、 $\tan\delta_{\max}$ の周波数依存性と比較した。

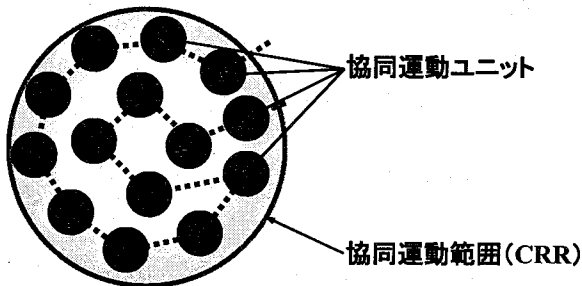


図-17 協同運動ユニットと協同運動範囲

### 7.2 解析方法

$N_a$ 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<sup>15)18)</sup>。

$$N_a \approx \frac{RT_{\omega}^2 \Delta(1/c_p)}{M_0 \delta T^2} \quad (14)$$

$$\Delta(1/c_p) = 1/c_p^{\text{glass}} - 1/c_p^{\text{liquid}} \quad (15)$$

ここで、 $R$ は気体定数(8.32J/K·mol)、 $T_{\omega}$ は角振動数 $\omega$ におけるガラス転移温度、 $M_0$ は物質1molあたりの質量(g/mol)である。さらに、 $c_p^{\text{glass}}$ 、 $c_p^{\text{liquid}}$ 、 $\delta T$ は複素比熱から図-18に示すように与えられる<sup>15)</sup>。

$N_a$ の周波数依存性を求めるため、 $N_a$ の温度依存性を表す式(16)を用いた。この式はFluctuation approach<sup>15)</sup>から与えられる式である。

$$N_a(T) = a^2 \left( \frac{T_{\text{on}} - T}{T - T_{\infty}} \right)^2 \quad (16)$$

ここで、 $a$ は定数、 $T_{\text{on}}$ は $\alpha$ 緩和と $\beta$ 緩和の分岐温度、 $T_{\infty}$ はVogel温度として知られているものである。ただし $T_{\text{on}}$ に関しては、ここでは測定できないため定数とする。Vogel温度はガラス転移温度の周波数依存性を表すVFTH式

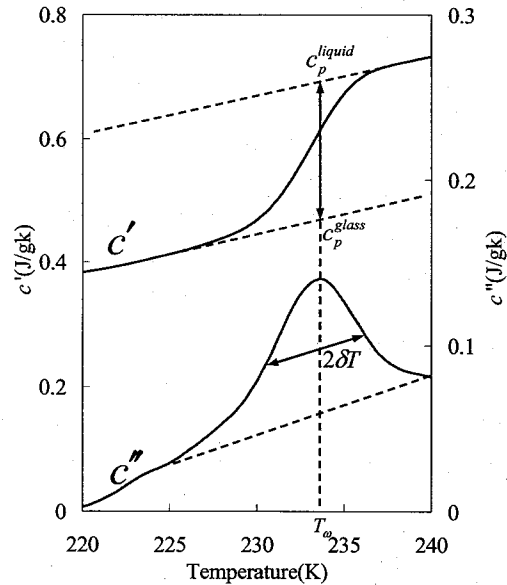


図-18  $c_p^{\text{glass}}$ 、 $c_p^{\text{liquid}}$ 、 $\delta T$ の定義

(Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse equation)<sup>16)</sup>より算出することができる。VFTH式は次式で表される。

$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_{\infty}} \quad (17)$$

ここで、 $A$ 、 $B$ は定数である。VFTH式は高分子の自由体積の概念<sup>17)</sup>から示すことができる式である。このVFTH式を温度 $T$ について整理し、Fluctuation approachから得られる $N_a$ と温度の関係式である式(16)に代入することにより式(18)が与えられる。本研究では式(18)から $N_a$ の周波数依存性を求めた。

$$N_a(\omega) = a^2 \left\{ \frac{(T_{\text{on}} - T_{\infty})(\log \omega - A)}{B} - 1 \right\}^2 \quad (18)$$

### 7.3 試料

試料には硬度65度のクロロプレングムと天然ゴム、補強材を配合していないクロロプレングムの三種類を用いた。これらの試料には増容材は配合されていない。

### 7.4 測定条件

TMDSCに用いた試料の形状とサイズを図-9に示す。

TMDSCは温度振幅0.5 K、昇温速度1 K/min、温度範囲は-120°Cから-30°C、周期は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パターン行った。DSCにはMETTLER TOLEDO社製 DSC822e/400を用いた。

### 7.5 解析結果及び考察

測定結果から各値を読み取り、式(14)と式(15)から $N_a$ を算出した結果を図-19に示す。ここで、 $M_0$ は分子鎖の繰り返し単位の分子量であり、クロロプレングムでは88.53(g/mol)、天然ゴムでは68.114(g/mol)を用いた。

さらに、算出した $N_a$ を用い、上記の解析方法で $N_a$ の周



波数依存性を求め、その結果を図-20に示す。この結果より、すべての試料で周波数依存性を示し、周波数が高くなるにつれて $N_a$ は少なくなるという事が分かる。この $N_a$ の周波数依存性を図-21に示す。さらに、図-21と図-16の $N_a$ と $\tan\delta_{max}$ は周波数依存性に関して同様の振る舞いを示す。このことから、図-22に示すように、 $N_a$ とエネルギー吸収性には、ほぼ比例関係があることが分かる。また、ゴムの種類が同じである場合、CRRの大きさは単純に $N_a$ に比例する。

これらことから、ユニット同士が協同運動する場合、そのエネルギー損失は、それぞれのCRR間で発生し、協同運動ユニットの数 $N_a$ 、すなわちCRRの大きさは、エネルギー吸収性に影響を及ぼす。つまり、 $N_a$ が多く、CRRが大きい場合、近辺のCRR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、全体のエネルギー損失は大きくなる。そのため、 $N_a$ が多いほどエネルギー吸収性が高くなる。このことは図-22に示す $N_a$ と $\tan\delta_{max}$ の関係から理解することができる。仮に $N_a$ が少なく、小さいCRRがたくさんある場合にエネルギー吸収性が高くなるのであれば、図-22に実線で示した相関関係は逆になる。このように図-22からも、 $N_a$ が多く、CRRが大きいほうが、エネルギー吸収性が高くなる事が分かる。

このように、Cooperativityの概念を用いることで $\tan\delta_{max}$ の周波数依存性を定性的に説明することができた。また、協同運動ユニット数 $N_a$ 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可能性を見出した。

## 8. 結論

本研究では、緩衝材として用いるゴムの材料特性を把握するため、静的载荷試験の周波数に対応する振動試験として、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、TMDSCによるゴムに対する新しいエネルギー吸収性の評価方法を提案した。また、落錘式衝撃载荷試験の周波数に対応する振動試験としてDMAを用いた。これらの評価方法を用い、様々なゴムについてエネルギー吸収性を評価した。さらに、TMDSCとDMAを用いて、エネルギー吸収性の周波数依存性を評価するとともに、これを、協同運動性(Cooperativity)の概念を用いて物理的観点から考察した。これらのことから示されたことを以下にまとめる。

- 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、特に増容材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、硬度が高くなるにつれて、エネルギー吸収性は低下する。
- 硬度が同じである場合、天然ゴムとクロロプ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。

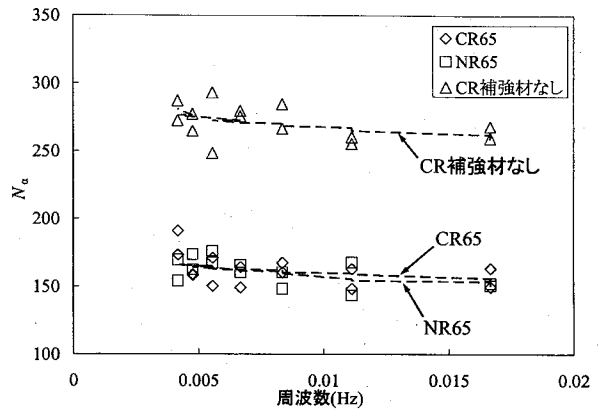


図-19 測定結果より算出した $N_a$

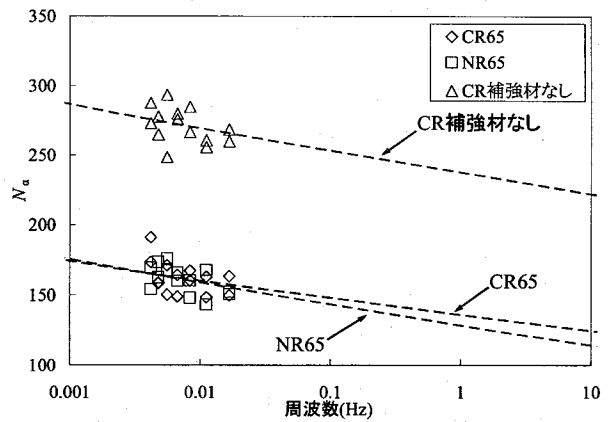


図-20  $N_a$ の周波数依存性

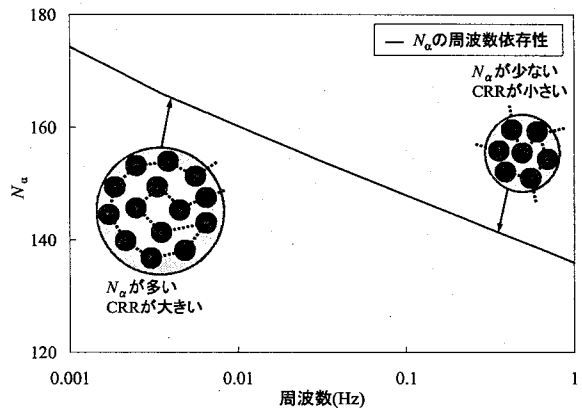


図-21  $N_a$ とCRRの大きさの周波数依存性

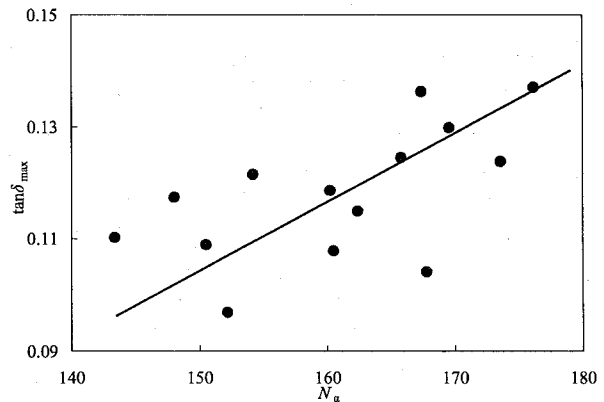


図-22  $N_a$ と $\tan\delta_{max}$ の関係 (硬度 65 度の NR)

- TMDSC と DMA を用いることにより，ゴムに作用する入力周波数を考慮した実用的な性能評価が可能となり，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。
- 天然ゴムとクロロプ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プレンゴムのほうが優れるという結果となった。
- $\tan\delta_{\max}$  の周波数依存性を見出した事により，測定された周波数範囲では時間-温度換算則が成立しないことが分かった。また，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可能性を示した。
- 協同運動ユニット数  $N_c$  を用いて，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。

本研究で行ったエネルギー吸収性の評価は，微小変形に対応するものである。ゴムの力学特性は1%以下の微小変形と数百%に及ぶ大変形の場合で大きく異なる。このため，大変形を考慮したエネルギー吸収性の評価が，今後の免震ゴムの材料設計，開発において特に重要となる。

一般に，ゴムは大変形下でエネルギー吸収性が高く，機械的な動的測定ではエネルギー損失による発熱の効果が無視できない。このため，エネルギー散逸による熱を直接測定する TMDSC では，この点に利点がある。本研究で提案した評価方法を，ゴムの大変形下のエネルギー吸収性に適用することは興味深い。

**謝辞** 測定及び解析を実施するにあたり，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，METTLER TOLEDO株式会社の鈴木市郎氏，佐伯千歳氏，エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社の中井周一氏，西山佳利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) 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.III-41，1995.6.
- 11) 日本熱測定学会：熱量測定・熱分析ハンドブック，丸善株式会社，1999.10.
- 12) METTLER TOLEDO GmbH：Operating instructions STAR<sup>®</sup> Software version 6.10，METTLER TOLEDO GmbH，2002.
- 13) 齋藤安俊：物質科学のための熱分析の基礎，共立出版株式会社，1990.12.
- 14) 村上謙吉：レオロジー基礎論，産業図書株式会社，pp.161-170，1993.2.
- 15) H.Huth，M.Beiner，S.Weyer，M.Merzlyakov，C.Schich and E.Donth：Glass transition cooperativity from heat capacity spectroscopy - temperature dependence and experimental uncertainties，Thermochimica Acta 377，pp.113-124，2001.3.
- 16) S.Weyer，M.Merzlyakov and 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，pp.85-96，2001.3.
- 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.
- 18) E.Donth：The Glass transition；Relaxation dynamics in liquids and disordered materials，Springer Berlin，2001.
- 19) S.Z.D.Cheng：Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry Vol.3 Applications to Polymers and Plastics，Elsevier Science，2003.

(2005年9月10日受付)