

## 力学試験と熱量測定による緩衝ゴムの性能評価

## EVALUATION OF SHOCK ABSORBING RUBBER BY MECHANICAL MEASUREMENT AND CALORIMERY

玉井裕基\*, 丸山健司\*\*, 飯島正徳\*\*\*, 皆川勝\*\*\*\*

Yuuki TAMAI, Kenji MARUYAMA, Masanori IJIMA and Masaru MINAGAWA

\*工修, 横浜ゴム株式会社 (〒105-8685 東京都港区新橋 5-36-11)

\*\*工修, 株式会社ブリヂストン (〒104-8340 東京都中央区京橋 1-10-1)

\*\*\*理博, 武蔵工業大学准教授 知識工学部 物理 (〒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 都市工学科 (〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1)

Abstract : Rubber with viscoelasticity is not only well known elastomer as shock absorber, but also one of the most powerful materials for cost performance in civil engineering use. In this research, we evaluated mechanical property such as an energy absorption and initial elastic modulus of four kinds of rubbers by the mechanical measurement. On the other hand, the dynamic heat capacity of those rubbers is measured in the glass transition region for various frequencies by TMDSC. From the complex heat capacity, we calculated the volume of Cooperatively Rearranging Region (CRR)  $V_{\alpha}$ . Moreover, we discussed energy absorption and carbon black reinforcement of rubber from comparison of mechanical property and  $V_{\alpha}$ .

Keywords : Shock absorber, Rubber, Calorimetry, Energy absorption, Cooperatively rearranging region

キーワード : 緩衝材, ゴム, 熱量測定, エネルギー吸収量, 協同運動領域

## 1. 研究背景

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。その結果、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とされ、落橋防止装置の高性能化や高機能化が必要であり、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<sup>1)</sup>。近年では、落橋防止構造と変位防止構造に、コスト面で有利なゴム材を用いる事が多くなっている。図-1にゴム製緩衝材の適用例を示す。

落橋防止システムに用いられる緩衝材には、衝突力の低減効果とエネルギー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弾性率が低く、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、破壊や塑性変形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>2)</sup>。

一般的にゴムは、鋼材やコンクリート等の一般的な土木材料に比べて弾性率が約1/1000~1/10000と極端に低く、衝突力の低減効果に優れているため、緩衝材として有望であると考えられている<sup>3)</sup>。さらに、ゴムには可逆的な大

変形が可能で繰り返し衝突に対応できる<sup>4)</sup>、比較的低コストであるなどの利点がある。しかしながら、ゴムは高分子材料であり、粘弾性を有することから、種類や配合、入力される周波数、ひずみ、温度や、繰り返し载荷などにより発揮する性能が大きく変化する<sup>5)</sup>。このため、ゴム製緩衝材の設計や作成にはこれらゴムの性質に留意する必要がある。

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いる。緩衝材の形状や構成についての研究として、皆川らのゴム鋼併用型<sup>6)</sup>、園田らのゴム緩衝ピン<sup>7)</sup>、潤田らの直方体ゴム<sup>8)</sup>、西本らの積層繊維補強ゴム<sup>2)</sup>、越峠らの円筒型ゴム<sup>9)</sup>、村田らの二段階ばね<sup>10)</sup>などがある。

しかしながら、これら研究のほとんどがゴム製緩衝材の形状や、耐震効果に関するもので、ゴムという材料そのものの性質に着目し、種類や配合といったミクロな観点から材料の開発を行っている研究は非常に少ないのが現状である。

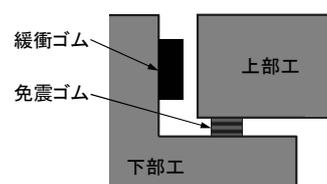


図-1 ゴム製緩衝材の適用例

## 2. 研究目的

本研究では、ゴムの分子鎖の運動性など材料そのものの動的な性質を評価するために、試料の形状に依存しない方法で熱量測定の一つである、温度変調示差走査熱量測定 (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry : TMDSC)を用いて、種類や配合の異なるゴムについて、ゴムのガラス転移領域における動的比熱を測定した。動的比熱を温度変調に同期的な成分と非同期的な成分に分解して得られる動的比熱の実部  $c'$  と虚部  $c''$  を用いる事により、ガラス転移領域において特に顕著に見られる動的不均一構造である協同運動領域 (Cooperatively Rearranging Region : CRR)の大きさが力学的性質と関連性があると考え、ゴムの CRR の体積  $V_c$ の周波数依存性、温度依存性、カーボンブラック濃度依存性、圧力依存性を測定した。ここで、CRR とはガラス転移を含む、高分子の粘性率の温度依存性を記述するために導入された概念である。動的不均一構造と CRR については3章で説明する。次に、高分子のエネルギー吸収や応力緩和はゴムの粘性成分によるものであることから、CRR と力学特性には関連があると考えられる。そこで、上記の熱的な手法に加えて、力学的な手法として圧縮試験を行い、エネルギー吸収率や圧縮初期弾性率といった、ゴムの力学的な性能を評価した。そして、熱量測定によるゴムの力学的性質の評価方法の開発を目的として、以上のようにして測定した実験結果から、ゴムの CRR の体積  $V_c$ と力学的性質の関連性について考察した。

## 3. 高分子のガラス転移と動的不均一構造

高分子の弾性率は温度により大きく変化し、図-2のように、ある温度で急激に弾性率が変化する。この現象をガラス転移<sup>5)</sup>と呼び、その温度をガラス転移温度  $T_g$ と呼ぶ。 $T_g$ より低温では主鎖の運動が凍結し、変形しにくくなるため硬くなる。この状態をガラス状態と呼ぶ。逆に  $T_g$ より高い温度では分子鎖の運動が激しくなり、分子鎖は容易に変形可能となるため軟らかくなる。この状態をゴム状態と呼ぶ。高分子の粘性率は温度に依存するとともに、ガラス転移領域で急激に変化して  $10^{13}$ P(ポアズ :  $1\text{P}=0.1\text{kg/m}\cdot\text{s}$ )程度となり、さらに低温では無限大となる。このような複雑な挙動を説明するために、様々な理論が提唱されているが<sup>12)13)14)15)16)</sup>、本研究では近年注目されている理論として、Adam, Gibbs による分子の協同運動性 (Cooperativity)<sup>17)</sup>を取り入れている。これは、高分子に外部から刺激が作用し、変形や流動の際に分子の運動性に差が生じ、不均一な動的構造が形成されるという概念である。このとき分子の運動性が等しい領域を協同運動領域 (Cooperatively Rearranging Region : CRR), CRR 内で協同的に運動する分子を協同運動ユニットと呼ぶ。動的不均一構造と協同運動領域のモデルを図-3に示す。このように、CRR が形成され、CRR の大きさが変化することでガ

ラス転移を含む粘性率の温度依存性を記述するのが、協同運動性と呼ばれる概念である。高分子のエネルギー吸収は、破壊や永久変形が生じない限り粘性によるものであり、変形や振動といった動的な刺激により形成される CRR 同士で生じる内部摩擦によりエネルギーが吸収されていると仮定した。このことから、CRR の大きさはエネルギー吸収や分子鎖の運動性と関連があると考えた。協同運動性はガラス転移領域において特に顕著になり、 $T_g$ における CRR の体積の算定方法として、Donth の Fluctuation Approach<sup>18)</sup>があり、その算定方法については4.3.3で説明する。

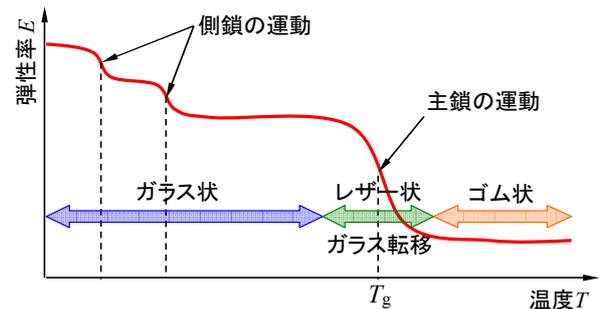


図-2 弾性率の温度依存性

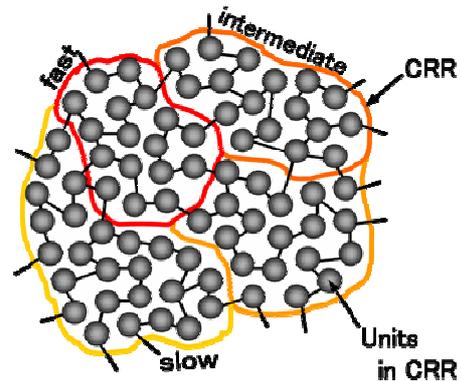


図-3 動的不均一構造と協同運動領域 (CRR)

## 4. 実験

### 4.1 ゴム試料

試料として、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), ブチルゴム (Isobutene Isoprene Rubber : IIR)の4種類を用いた。各ゴムの分子構造<sup>19)</sup>を図-4に示す。

試料の硬度は補強材であるカーボンブラックの配合量で調節されている。試料名はゴムの種類に硬度を添えて、「CR65」のように呼ぶことにする。これらの試料名、JISK6253に基づく硬度、熱重量測定 (Thermo Gravimetry : TG)により測定したカーボンブラック重量分率を表-1にまとめる。

TMDSC に用いた試料形状とサイズは、厚さ約0.5~1.0

mm, 直径 5.2 mm の円盤状であり, 質量は 15 mg 程度とした。

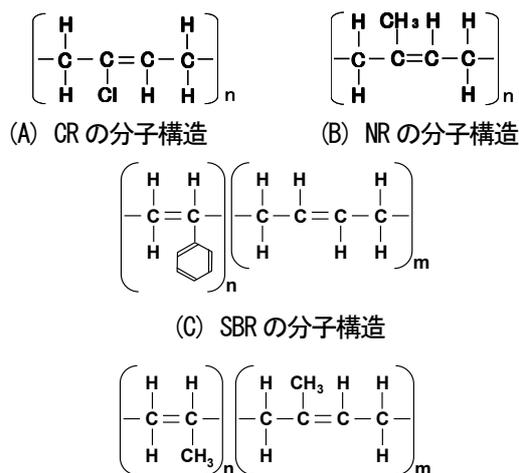


図-4 各ゴムの分子構造<sup>19)</sup>

表-1 各試料の材料物性

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

ゴムはその作成段階で様々な材料や薬品が添加される。これらを配合剤と呼び, 配合剤の種類と量を決めることを配合設計と呼ぶ。配合を変える事により, ゴムの物性は大きく変化する。以下に主な配合剤とその役割を示す。

①架橋剤<sup>19)</sup>

ゴムは図-5 に示すように分子鎖がところどころ架橋剤により接続されている。このため大変形を与えた際に分子鎖がすり抜けることがなく, 大変形しても元の形状に復元する性能を発揮する。

②補強材<sup>19)</sup>

ゴムを工業的に利用する場合, 硬度, 耐磨耗性, 耐候性などを向上させるために補強材が配合される。代表的な補強材はカーボンブラック(Carbon black)であり, これは原油を精製した後に残るピッチやタールを原料として製造される工業用煤の総称である。補強効果は図-5 の様にカーボンブラックがゴムの分子鎖と結合し, 周囲の分子鎖の運動を拘束することにより発生する。

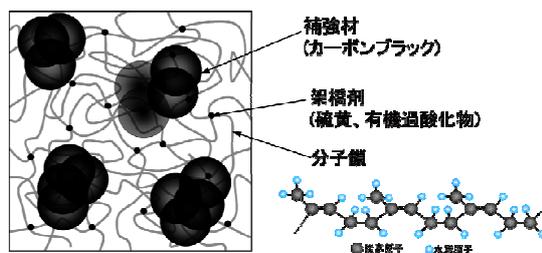


図-5 カーボンブラックで補強されたゴム

4.2 圧縮試験

圧縮試験により, ゴムの荷重-変位関係, 応力-ひずみ関係を求めた。測定環境の温度は室温 25°C である。本研究で考察に用いたエネルギー吸収率と初期弾性率の定義と解析方法を以下に述べる。実験結果は 5.1.1 から示す。

①エネルギー吸収率

物体が力を受けて変形する際のエネルギー  $W$  は力  $F$  を変位  $x$  に沿って積分した式(1)で表される<sup>20)</sup>。

$$W = \int F dx \quad (1)$$

したがって, 図-10 に示すゴムの荷重-変位関係において, 載荷時にゴムに与えられるエネルギーは載荷時の荷重-変位関係と変位軸のつくる面積となる。一方, 除荷時にゴムが放出するエネルギーは除荷時の荷重-変位関係と変位軸のつくる面積となる。このため, ゴムのエネルギー吸収量は両者の差となり, これは荷重-変位曲線に囲まれた面積である。この様に定義されたエネルギー吸収量は試験体のサイズにより変化する。試料の作製には, ゴムシートからパンチ状の打ち抜き具を用いて作製したが, ゴムシートの厚さが一様でないため, 試料の厚みの違いによってエネルギー吸収量が異なってしまった。このことから, 試験体サイズに影響されないエネルギー吸収率  $W_{ABR}$  を以下の式(2)で定義した。

$$W_{ABR} = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \times 100 \% \quad (2)$$

ここで,  $W_{in}$  は載荷時における荷重-変位曲線の積分値,  $W_{out}$  は除荷時における荷重-変位曲線の積分値である。

②圧縮初期弾性率

ゴムの応力-ひずみ関係はひずみ硬化型の非線形挙動であり, 明確な弾性域や塑性域を見出すことはできない。これは, ゴムの弾性の大部分が, 分子鎖がより安定な屈曲状態をとろうとして生じるエントロピー弾性であることに起因している<sup>21)</sup>。本研究では, ゴムの小変形時における力学的性質を示すパラメーターとして, ゴムのひずみが 0% から 25% までに応力-ひずみ曲線が示す線形部分の傾きを圧縮初期弾性率として定義して用いた。

試験機には島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1kN を使用した。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。試験体に与えた最大荷重は 900N, 変位速度は 10.0mm/min, 載荷回数は 10 回とし

た。試験体の形状とサイズは、厚さ約 2.4 mm、直径 6.0 mm の円盤状である。

### 4.3 熱量測定によるゴムの動的比熱の評価

#### 4.3.1 温度変調示差走査熱量測定 (TMDSC)

TMDSC とは熱量測定の手法の一つで、図-6 の示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)により、図-7 に示すような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・冷却し試料の動的比熱  $c^*$  と試料の緩和現象による位相の遅れ  $\delta$  を求める方法である。さらに、求めた動的比熱  $c^*$  を温度変調に対して同相成分と非同相成分に分解することにより、動的比熱の実部  $c'$  と虚部  $c''$  を求めることができ、式(3)と式(4)で求められる。

$$c' = c^* \cos \delta \quad (3)$$

$$c'' = c^* \sin \delta \quad (4)$$

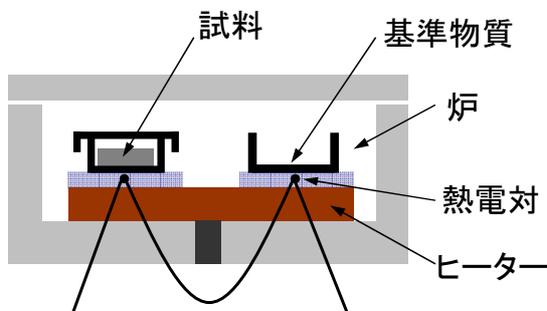


図-6 示差走査熱量計 (DSC) の構造

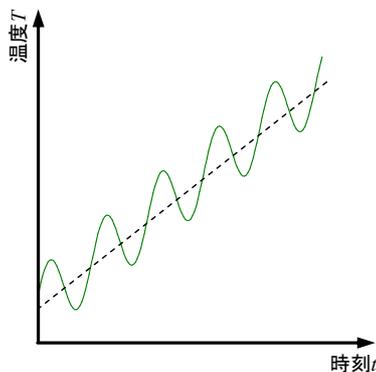


図-7 TMDSC の温度プログラム

実験装置には METTLER TOLEDO 社製 DSC822<sup>o</sup>/400 を用いた。

熱量測定の実験では、周波数依存性、カーボンブラック濃度依存性、圧力依存性を調べるために 3 つの測定を行った。3 つの依存性の測定に用いたゴムは、土木分野で主に用いられている CR で、カーボンブラック依存性の測定においてのみ、他種ゴムとの性質の比較のために NR, SBR, IIR を用いた。

#### ①周波数依存性の測定

周波数依存性の測定には、試料として CR を用いた。温度プログラムを温度振幅 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は 213~253K, 周期は 42,48,54,60,90,120,150,180,210,240,270,300,600,900sec とした。

#### ②カーボンブラック濃度依存性の測定

カーボンブラック濃度依存性の測定には、CR, NR, SBR, IIR を用いた。温度プログラムを温度振幅 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は CR については 213~253K, NR, SBR, IIR については 173~233K とし、周期は 120sec とした。

#### ③圧力依存性の測定

圧力依存性の測定には、変形下のゴムについて TMDSC を行うために、図-8 に示すような圧縮パンを製作して用いた。これはネジを締めることで板の間隔を狭め、試料を変形させるものである。板、ネジ、ナットは全てステンレス製であり、全体の質量は約 300mg である。試料に作用している圧力は、圧縮前と圧縮後の変位からひずみを算出し、ゴムの圧縮応力-圧縮ひずみ曲線に外挿して求めた。なお、試料に与えることのできる最大圧力は、約 5.5MPa である。試料として、CR45 と CR65 の 2 つを選択した。圧縮パンの熱容量が大きいので、温度プログラムは温度振幅 0.5K, 昇温速度 0.2K/min, 温度範囲は 213~253K, 周期は 180,240,300sec とした。

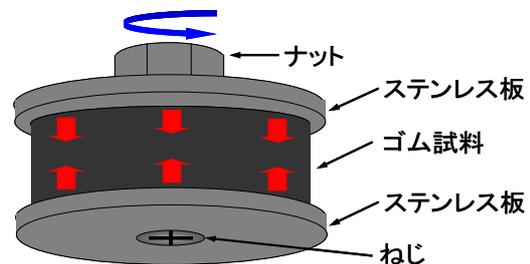


図-8 圧縮パンの構成

#### 4.3.3 CRR の体積 $V_a$ の算定

ガラス転移領域における動的比熱を図-9 に示す。この図のようにガラス転移領域において動的比熱の実部  $c'$  では段差が、虚部  $c''$  ではピークが生ずる。ガラス転移温度  $T_g$  における CRR の体積  $V_a$  の算定方法には 2 つの方法がある。

一つ目の方法として、ガラス転移領域で特に顕著となる温度揺らぎを用いた、Donth の Fluctuation Approach<sup>18)</sup>がある。この理論は式(5)に示す Fluctuation Formula<sup>27)</sup>から求められるものである。

$$\delta T^2 = \frac{kT^2}{CN_\alpha} \quad (5)$$

ここで、 $\delta T$  は物質内の温度分布の大きさ、 $k$  は Boltzmann 定数、 $T$  は絶対温度、 $C$  は協同運動ユニット一つあたりの

熱容量,  $N_\alpha$ は一つのCRRに含まれる協同運動ユニットの数である。この式において,  $CN_\alpha$ は一つのCRRの熱容量である。さらに, CRRの体積を $V_\alpha$ , 物質の密度を $\rho$ , 物質の比熱を $c$ とすると, 一つのCRRの熱容量との間には式(6)のような関係式が成り立つ。

$$CN_\alpha = V_\alpha \rho c \quad (6)$$

この式を Fluctuation Formula<sup>28)</sup>に代入すると式(7)となる。

$$V_\alpha = \frac{kT^2 c^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad (7)$$

$\delta T$ は物質内の温度の分布の大きさを表しているが, これはガラス転移領域で特に顕著になる。ガラス転移領域における物質内の温度分布は,  $c''$ のピークの半価幅で表される。また, Moynihanによれば,  $T_g$ では $c^1$ を式(8)のように定義する。

$$c^{-1} = \Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{glass} - 1/c_p^{liquid} \quad (8)$$

以上の事をまとめると, CRRの体積 $V_\alpha$ はガラス転移領域での動的比熱を用いて, 式(9)から計算することができる。

$$V_\alpha = \frac{kT_\omega^2 \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad (9)$$

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

ここで,  $k$ はボルツマン定数( $1.38 \times 10^{-23}$ J/K),  $T_\omega$ は測定の角周波数 $\omega$ における $T_g$ (K),  $\rho$ は密度( $g/cm^3$ ),  $\delta T$ は $c''$ のピークの半価幅(K)である。 $c_p^{glass}$ ,  $c_p^{liquid}$ はガラス転移領域における $c$ から読み取れる値であり, これらの定義を図-9に示す。

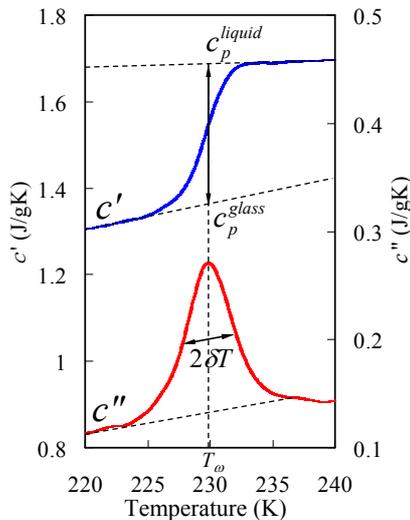


図-9  $V_\alpha$ の算定に用いる値の定義<sup>24)</sup>

## 5.1 実験結果及び考察

### 5.1.1 力学試験の実験結果

実験結果の例として, 圧縮試験から求めたNRの荷重-変位関係を図-10に, 応力-ひずみ関係を図-11に示す。また, CR65について, 周期600secでTMDSCを行って得られた動的比熱と正接損失 $\tan\delta$ を図-12に示す。本研究では, 昇温速度により変化しないため,  $c''$ のピークをガラス転移温度 $T_g$ と定義した<sup>25)</sup>。

試料の厚さが均一でないため, 図-10の荷重-変位関係では, カーボンブラック配合量依存性の確認が困難である。しかし, 図-11のように応力-ひずみ関係にすると, カーボンブラック配合量が増加すると, 圧縮初期弾性率とヒステリシスループが大きくなってゆくことがわかる。

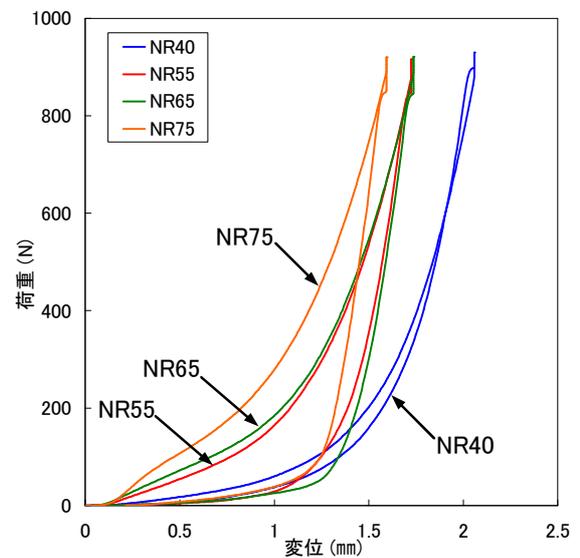


図-10 NRの荷重-変位関係

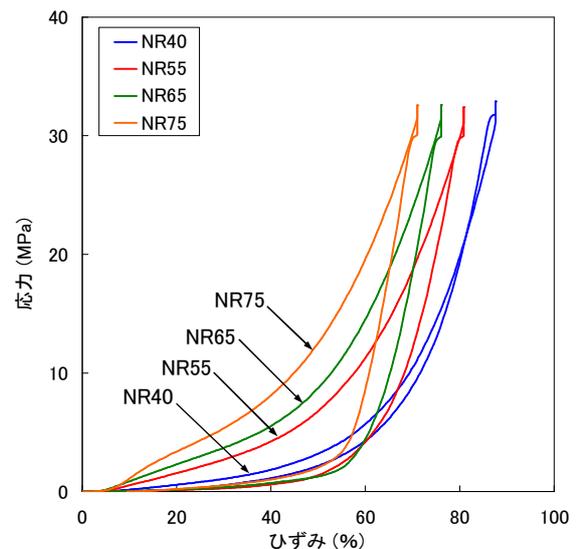


図-11 NRの応力-ひずみ関係

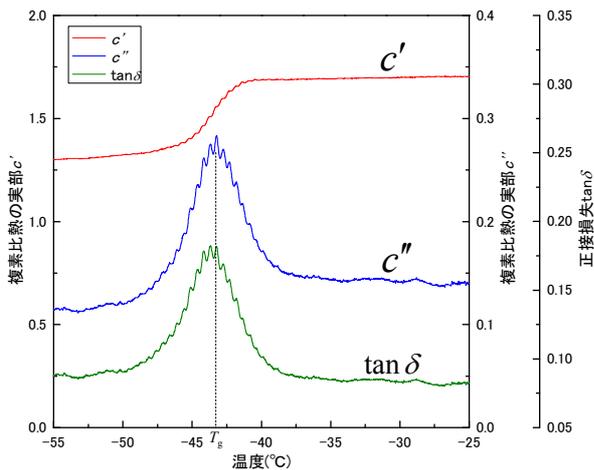


図-12 TMDSC による測定結果 (CR45 600sec)

### 5.1.2 配合によるゴムの力学的性能の変化

図-10 及び図-11 の結果より、1 度目の载荷におけるエネルギー吸収率と圧縮初期弾性率を求め、カーボンブラック配合量との関係をそれぞれ図-13 と図-14 に示す。

図-13 より、カーボンブラック配合量が増加するにつれて、エネルギー吸収率は上昇してゆくことがわかるが、ゴムの種類による依存性は確認できなかった。これは大変形下では、ゴムの分子鎖同士の内部摩擦ではなく、分子鎖の変形はカーボンブラックによって阻害される上、カーボンブラック同士の摩擦によるエネルギー吸収が作用していると考えられる。また、このようなカーボンブラック同士の内部摩擦が支配的になっている分子鎖は変形させるのに大きなエネルギーが必要になる上に、元の形状に戻りにくくなる。このため、ゴム全体では変形及び復元しにくくなると考えられる。分子鎖のこのような振舞いにより、ヒステリシスループの面積は大きくなり、エネルギー吸収性が向上したものと考えられる。また、一般的に微小振動が作用した際のエネルギー吸収性が高いとされている IIR や CR でも、NR や SBR と大きな差は見られなかった。このことから、大変形が作用する場合と振動のような微小変形の場合ではカーボンブラックが分子鎖に及ぼす影響が異なっており、エネルギー吸収のメカニズムも異なってくるものと考えられる。

以上のことから、繰り返し载荷の場合は変形の回復が载荷ごとに必要となってくるが、1 回目の载荷の場合においてのみ、ゴムの硬度がエネルギー吸収性能の目安になるものと考えられる。

一方、図-14 に示すようにカーボンブラックの配合量が増えると圧縮初期弾性率は上昇することが分かる。しかし、圧縮初期弾性率はエネルギー吸収率とは異なり、ゴムの種類に大きく依存する。これは、低ひずみ時にはカーボンブラックによる分子鎖の変形の阻害効果が低いことから、ゴムの種類ごとに異なる分子鎖の内部摩擦によって得られた結果であると考えられる。

以上、力学試験から考察したゴムの分子鎖とカーボンブラックの関係をまとめると、低ひずみではカーボンブラックによる分子鎖の阻害効果は低く、力学的性質はゴムの種類に強く依存する。しかし、高ひずみでは分子鎖はカーボンブラックの阻害効果が大きくなり、力学的性質はカーボンブラックに強く依存するものと考えられる。

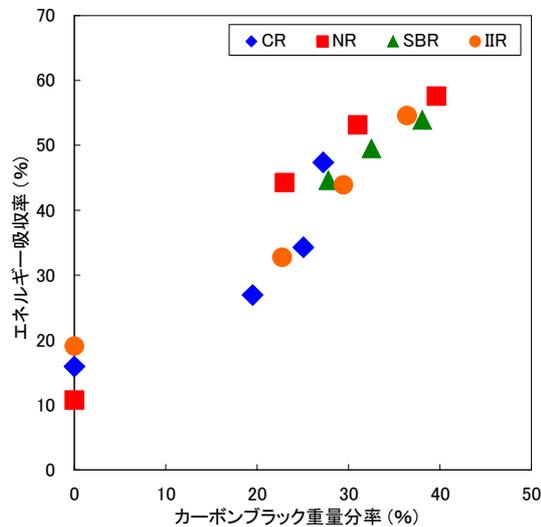


図-13 カーボンブラック配合量とエネルギー吸収率の関係

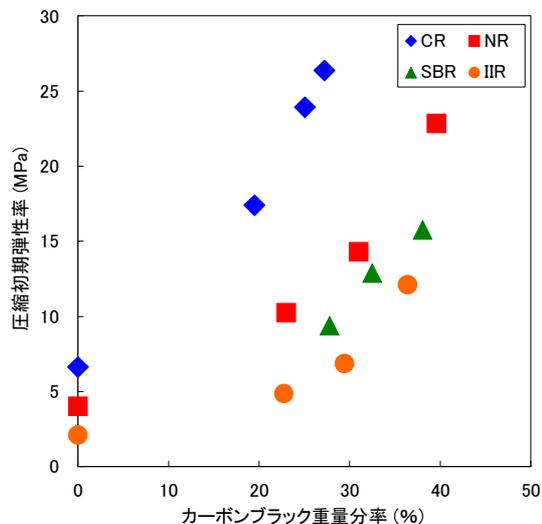


図-14 カーボンブラック配合量と圧縮初期弾性率の関係

### 5.1.3 CRR の体積の算定結果

4 種類のゴムについて CRR の体積  $V_a$  を算定した結果を表-2 にまとめる。ここで、CRR の体積を算定するのに必要となる密度  $\rho$  は協同運動に関係のあるゴム部分のみの密度で、カーボンブラックの配合を考慮していないものである。この結果から、基準とした周期 120sec では、CRR の体積  $V_a$  は概ね  $5 \sim 40 \text{ nm}^3$  程度、CRR の直径は  $2 \sim 4 \text{ nm}$  程度であることが分かる。なお、補強に用いられるカーボンブラック粒子の直径は  $18 \sim 300 \text{ nm}$  である。

表-2 CRR の体積の算定結果

試料名	密度 $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	測定周期 (sec)	$T_g$ (K)	$V_a$ (nm <sup>3</sup> )	CRRの直径 (nm) (球体と仮定)
CR45	1.262	120	232.90	23.6	4.31
CR55			235.83	19.3	4.03
CR65			234.27	16.2	3.80
CR75			234.92	15.4	3.74
NR40	0.923	120	212.41	36.3	4.98
NR55			211.82	32.5	4.80
NR65			211.75	30.3	4.69
NR75			210.68	19.7	4.06
SBR55	0.787	120	209.40	9.7	3.21
SBR65			209.89	6.9	2.86
SBR75			208.67	6.4	2.80
IIR27	0.825	120	210.43	14.6	3.68
IIR55			210.93	12.0	3.45
IIR65			209.53	10.0	3.23
IIR75			210.92	8.4	3.05

### 5.1.4 $V_a$ の周波数・温度

#### カーボンブラック配合量・圧力依存性

CR における  $V_a$ の周波数依存性と温度依存性を図-15、図-16 に示す。 $V_a$ の温度依存性については、 $V_a$ の周波数依存性から、温度時間換算則である WLF 式<sup>29)</sup>によりマスターカーブを作製して求めた。また、周期 120sec で測定された動的比熱から算出した 4 種類のゴムにおける  $V_a$ のカーボンブラック配合量依存性を図-17 に示す。CR45 と CR65 についての  $V_a$ の圧力依存性を図-18 に示す。

図-15 より、 $V_a$ には周波数依存性があり、周波数が高くなるにつれて小さくなってゆくこと分かる。また、CR45 では周波数が低くなると  $V_a$ が急激に大きくなり、他の硬度の CR に比べ周波数依存性が強いことが分かる。これは図-19 に示す様にゴム内に分布しているカーボンブラックが CRR を分断するためであると考えられる。

図-16 より、初期弾性の状態で、同種のゴムであれば CRR の体積の温度依存性は一つのマスターカーブ上を移動し、カーボンブラックは直接的に CRR の形成に影響は及ぼしておらず、ゴムのガラス転移点の周波数特性だけを変化させていると考えられる。

図-17 より、カーボンブラック配合量が増加すると、 $V_a$ は小さくなる。これは、図-19 のようにカーボンブラックの間隔が狭まると共に、ゴムの分子鎖とカーボンブラックが結合し、分子鎖の運動性が低下することで、大きな CRR が形成されにくくなるためであると考えられる。また、NR 以外の CR、SBR、IIR が  $V_a$ のカーボンブラック依存性が似ており、カーボンブラックの補強メカニズムが NR の場合だけ異なっていることが考えられる。

図-18 より、 $V_a$ には圧力依存性があり、圧力が高くなるにしたがって小さくなり、ある一定の値に収束すると考えられる。また CR45 と CR65 では圧力依存性が異なり、CR45 の方が圧力の影響を強く受ける。このことから、変形や圧力など力学的な要因もゴムの CRR に影響を及ぼすと考えられる。また、低ひずみでは同じゴムの種類でも、カーボンブラックが配合してある場合、カーボンブラッ

クによって擬似的な架橋点が形成されるため異なる性質を示すが、高ひずみではカーボンブラックの配合量による違いは観測できなかった。以上の結果からも 5.1.2 で述べた、カーボンブラックがゴムの力学的性質に及ぼす影響と同様に、熱量測定の結果においてもカーボンブラックがゴムの CRR に及ぼす影響が、低ひずみと高ひずみの場合とでは異なっていることが考えられる。

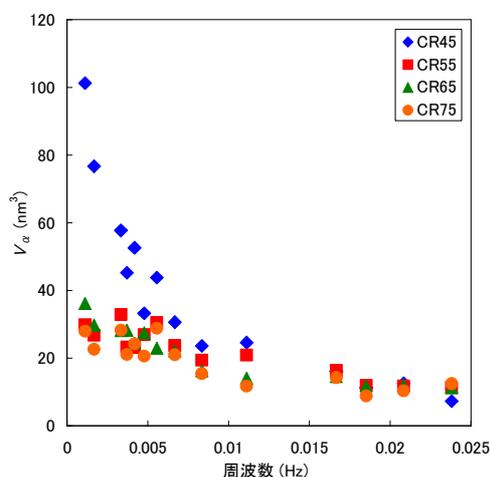


図-15  $V_a$ の周波数依存性

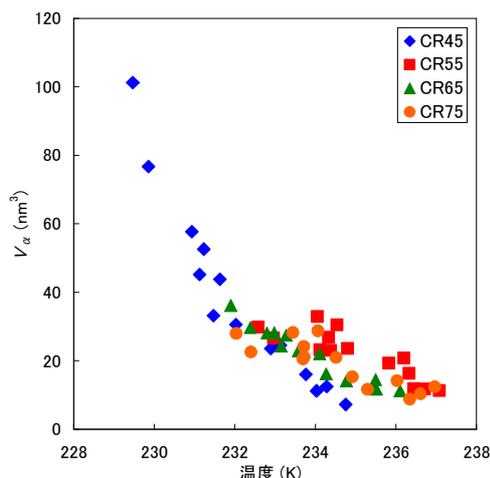


図-16  $V_a$ の温度依存性

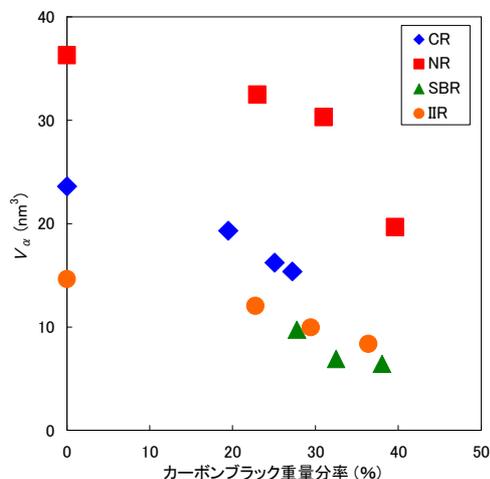


図-17  $V_a$ のカーボンブラック配合量依存性

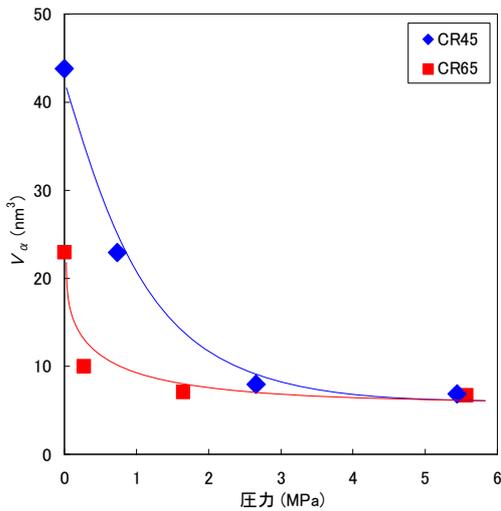


図-18  $V_\alpha$ の圧力依存性

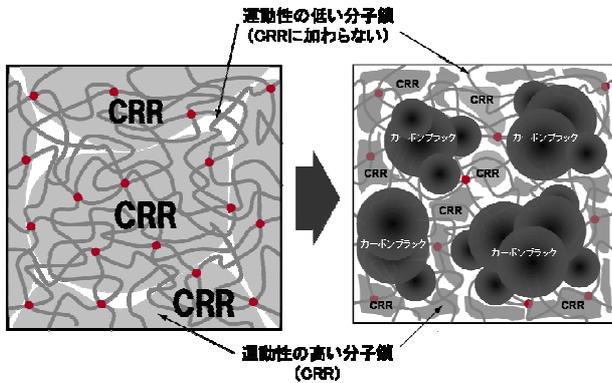


図-19 カーボンブラックによる CRR の変化

## 5.2 考察

### 5.2.1 CRR の体積と力学的性能の関連性

図-20 に  $V_\alpha$  と 1 度目の载荷によるエネルギー吸収率の関係を、図-21 に  $V_\alpha$  と圧縮初期弾性率の関係を示す。

図-20 から、CRR が小さいほどエネルギー吸収率が高いことが分かる。これは、図-22 に示すように、カーボンブラック配合量が増加し、CRR が小さくなると、相対的に運動性の低い分子鎖が多くなる。このことが、カーボンブラック配合に伴いエネルギー吸収性が上昇する理由であると考えられる。以上から、CRR の体積の評価によりゴムのエネルギー吸収性の評価が、分子鎖の運動性という観点から可能であると考えられる。また、この場合においても  $V_\alpha$  とエネルギー吸収率の関係が NR とは異なり、CR, SBR, IIR は非常に似た傾向を示した。これは大変形時における CR, SBR, IIR の  $V_\alpha$  はゴムの種類ではなくカーボンブラック配合量に依存しており、CRR の内部摩擦によるものではなく、カーボンブラック同士による摩擦が支配的であることが考えられる。一方、NR では前述したとおりカーボンブラックによるゴムの補強メカニズムがほかのゴムと異なっている可能性があることと

加えて、NR の特徴のひとつである、ひずみを与えることによる伸張結晶化<sup>26)</sup>による効果が加わっているものと考えられる。これによって、図-20 のように NR では他のゴムに比べて、大きい  $V_\alpha$  を示しながらも、同様のエネルギー吸収率を示した可能性が考えられる。

図-21 から、CRR が小さいゴムは圧縮初期弾性率が高いということが分かる。また、 $V_\alpha$  の関係がゴムの種類によって異なっていることは、微小変形時における力学的性質は分子鎖の一次構造に起因するためであると考えられる。

図-22 に示すように CRR が小さいということは、運動性の低い分子鎖が多くなったことを表しており、ゴムの補強効果は分子鎖の運動性の変化に起因することを示している。このように、CRR によりカーボンブラックの補強効果を把握できると考えられる。

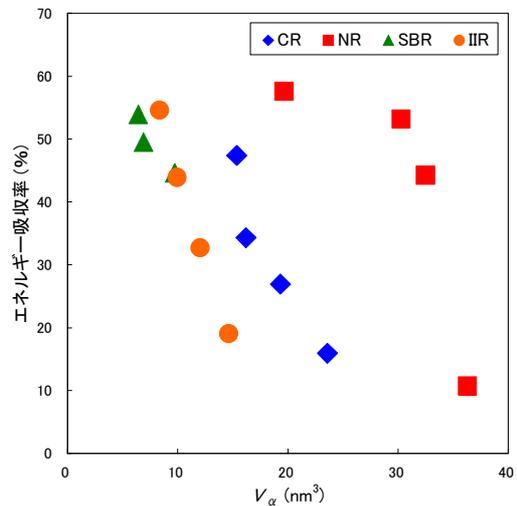


図-20  $V_\alpha$  とエネルギー吸収率の関係

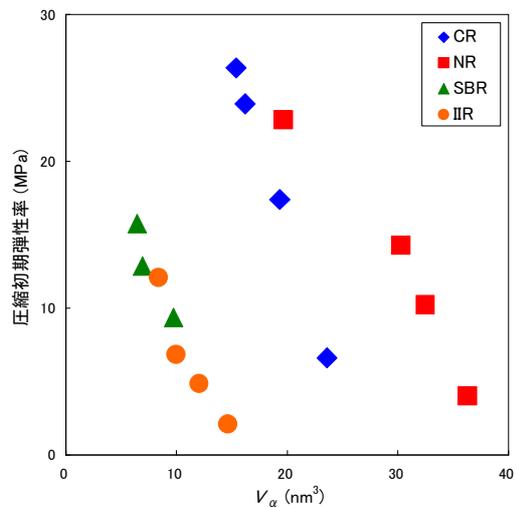


図-21  $V_\alpha$  と圧縮初期弾性率の関係

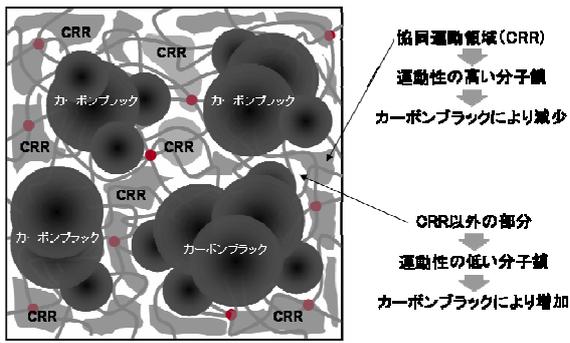


図-22 CRR と分子鎖の運動性

### 5.2.2 CRR による振動エネルギー吸収の説明

前述したように、振動エネルギーの吸収は分子鎖同士の内部摩擦に起因しているが、CRR 内の分子鎖はすべて同じ運動性を有しているため、CRR 内では内部摩擦は生じない。一方、CRR の境界では、運動性の異なる分子鎖が隣り合っているため、CRR 同士の摩擦が生じる。このように内部摩擦はCRRの表面で発生していると考えられる。したがって、内部摩擦は物質内のCRRの全表面積に関連しており、CRR が小さいと内部摩擦は大きくなるものと考えられる。また、振動によって与えられる変位は微小変形であり、大変形時のエネルギー吸収のメカニズムとは異なる。微小変形時におけるエネルギー吸収と初期弾性率はCRRの変形や摩擦が関わってくるため、分子鎖の一次構造に起因するものと考えられる。

### 5.2.3 ゴムの力学的性質のメカニズム

これまでの実験結果の考察から、ゴムの力学的性質は微小変形時と大変形時とはメカニズムが異なっていることが考えられる。力学的性質は主にCRRの大きさとカーボンブラックによって決定されると考えられるが、変形の大きさによってそれぞれがゴムの力学的性質に及ぼす影響は変化する。実験結果から、微小変形時にはゴムの力学的性質はCRRの大きさに依存しているが、大変形時にはカーボンブラック配合量に依存していた。微小変形時には主にCRRの変形やCRR表面同士の摩擦が力学的性質に依存するが、大変形時にはカーボンブラック同士の摩擦が支配的となることが考えられる。

## 6. 結論

本研究では、ゴムという材料そのものに注目し、力学試験によりエネルギー吸収率と圧縮初期弾性率を、TMDSCにより協同運動領域(CRR)の大きさを評価した。さらにこれらを比較し、関連性を考察した。CRRの概念はゴムの力学的特性を微視的に理解するために重要で、ゴムの材料設計に有効な情報を与える可能性がある。また熱分析による高分子材料の熱物性の測定は、高分子材料の基礎的な物性の測定で非常に多用されている手法で

ある。ゴムの基礎研究段階において、熱分析によりゴムの力学的性質の予測が可能となれば、本研究がゴム製緩衝材の材料開発の段階において有用な手法となると考えられる。また、ゴム試料に圧力パンを用いてひずみを与えつつ、より広帯域におけるゴムの $V_a$ の周波数依存性を測定し、常温および緩衝用ゴムに作用すると考えられる周波数領域における議論の展開を行うことを今後の展開とする。

実験結果から得られた結論を以下にまとめる。

### 6.1 力学試験より

- (1)大変形時にはゴムの分子鎖の変形はカーボンブラックによって著しく阻害されることから、カーボンブラック配合量が多いほどエネルギー吸収率は高くなる。さらに大変形におけるゴムのエネルギー吸収率はゴムの種類に依存しない。これは、大変形時にはゴムの分子鎖による内部摩擦ではなく、カーボンブラック同士の内部摩擦に起因しているためであると考えられる。
- (2)微小変形時には、カーボンブラックによるゴムの分子鎖の阻害効果は少なくゴムの種類に大きく依存するが、カーボンブラック配合量が多くなると、圧縮初期弾性率は上昇する。このことから、微小変形時は大変形時に比べてゴムの分子鎖による内部摩擦が支配的であると考えられる。

### 6.2 熱量測定より

- (1)カーボンブラック配合量の多いゴムほど、 $V_a$ は周波数が大きくなると小さくなる。これは、カーボンブラックがCRRを分断するためであると考えられる。
- (2) $V_a$ には温度依存性があり、温度が高くなると小さくなる。また、 $V_a$ の温度依存性がカーボンブラック配合量に関係なく一つのマスターカーブ上を移動することから、常温や緩衝用ゴムに作用する周波数においても議論の展開が可能である事が解る。
- (3)カーボンブラックの配合量が多いほど、ゴムの分子鎖とカーボンブラックが結合することによって分子鎖の運動性が低下し、 $V_a$ は小さくなる。
- (4) $V_a$ には圧力依存性があり、圧力が高くなると小さくなる。また、カーボンブラック配合量が多いゴムほど圧力をかけることによって $V_a$ は小さくなるが、大変形時には、カーボンブラック量に依存せず一定値まで小さくなる。このことから、微小変形と大変形ではカーボンブラックがCRRに与える影響が異なっていることが考えられる。

### 6.3 ゴムの力学的性能と動的構造の比較より

- (1)カーボンブラック配合量が多くなり $V_a$ は小さくなると、ゴムのエネルギー吸収率は高くなるが、大変形時にはカーボンブラック同士の摩擦によるエネルギー吸収が

- 支配的になると考えられ、CR、SBR、IIR ではゴムの種類による  $V_a$  とエネルギー吸収率との相関が似ていた。
- (2)カーボンブラック配合量が多くなり  $V_a$  は小さくなると、ゴムの圧縮初期弾性率は大きくなるが、微小変形時には、カーボンブラック同士の摩擦よりも、CRR の変形や CRR 同士の内部摩擦が支配的になると考えられ、ゴムの種類によって  $V_a$  と圧縮初期弾性率との相関はゴムの種類によって異なっていた。
- (3)NR は、ゴムのカーボンブラックによる補強メカニズムが異なることと、大変形時には伸張結晶化によるエネルギー吸収が考えられることから、他の種類のゴムと同じ  $V_a$  の大きさを示しつつも、エネルギー吸収率は大きくなった。

## 謝辞

本研究を行うにあたり、武蔵工業大学の佐藤安雄技士から多大なご協力を頂きました。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，PP258-280，1996.12.
- 2)西本安志，梶田幸秀，石川信孝ら：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.
- 3)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.
- 4)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.
- 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：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.
- 7)園田佳巨，衛藤芳昭，石川信隆ら：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.
- 8)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.
- 9)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.
- 10)村田清満，高山智弘，後藤貴士，山田正人，生駒信康ら：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.
- 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：Analysis of recent measurement of the viscosity of glasses，Journal of the American Chemical Society，8,339,789 (1925)
- 13)E.N.da Andrade：The Viscosity of Liquids，Nature，125,309 (1930)
- 14)H.Eyring：Theory of Rate Process，McGraw-Hill，1941
- 15)A.K.Doolittle：Studies in Newtonian flow. The dependence of the viscosity of liquids on Free-Space，Journal of Applied Physics，22，1471(1951)
- 16)M.G.Williams，R.F.landel，J.D.Ferry：The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids，Journal of the American Chemical Society，77，3701-3707 (1955)
- 17)G.Adam，J.H.Gibbs：On the temperature dependence of Cooperative relaxation properties in glass-forming liquids，Journal of Chemical Physics，43，1，(1965)
- 18)E.Donth：The Grass 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，1952.4.
- 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 STAR<sup>c</sup> Software version 6.10，METTLER TOLEDO GmbH，2002.
- 24)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.
- 25)S.Weyer，M.Merzlyakov and C.Schich：Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model Part. 1 Description of Vitrification and complex heat capacity measured by temperature modulated DSC，Thermochimica Acta 377，pp.85-96，2001.3.
- 26)深堀美英：ゴムのカーボンブラック補強，その 6 NR の伸張結晶化による自己補強，(1)これまでに何が解ったと考えられているか，日本ゴム協会誌，第 77 巻，第 11 号，PP397-403，2004
- 27)E.Donth：Journal of Non-Crystalline Solids,53,325-330 (1982)
- 28)C.T.Moynihan,A.J.Easteal,D.D.Tran et.al：Journal of American Ceramics Society,59,137 (1976)
- 29)小野重治：化学者のためのレオロジー，化学同人，PP107-115 (1982)