

熱量測定を利用したゴムの劣化評価法について

武蔵工業大学	学生会員	松永 勇太
武蔵工業大学	正会員	皆川 勝
武蔵工業大学	非会員	飯島 正徳

1. 背景

道路橋示方書¹⁾によって落橋防止構造に用いる緩衝材としての利用が推奨されているゴムは、衝突力の低減効果に優れ、剛性が小さ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も適用できる²⁾³⁾⁴⁾。一方で、ゴムは緩衝材としての性能を十分に持ち合わせながら、熱や光などの様々な要因により劣化する⁵⁾⁶⁾。近年、ゴムの使用環境が多様化し、より高い安定性が求められるようになっている。特に土木・建築分野では、数十年という長期の耐久性が要求され、ゴムの寿命予測が重要視されている。材料を合理的・経済的に使うため、ゴムの劣化メカニズムを把握し、定量化することは重要な課題である。

2. 目的

実際の緩衝装置に用いられるゴムの具体的な使用限界はまだ明らかにされていない⁵⁾。そこで本研究では、使用限界を明らかにする上でゴムの最も主要な劣化要因である熱による自動酸化劣化に着目した。しかし、ゴムの劣化の進行の状態は必ずしも均一ではなく設置環境の違いによる差、表面と内部との差などに依存した不均一な特性変化の分布が観測される⁶⁾。このような不均一な劣化分布に関しては、微小領域を測定対象とした試験が有効である⁷⁾。さらに、現在行われている評価法は力学試験が多く、表面と内部との差などに依存した不均一な特性変化の分布が確認されており、的確な評価は難しいと考えられている⁶⁾⁷⁾。また、試験片を加工する際に微小な亀裂が入り安定した実験データを採取することが難しい。そこで、本研究では示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry : DSC) をゴムに応用し形状に左右されない、比熱を利用した評価方法を試みた。中でもガラス転移領域に重点を置き、測定を行った。高分子が示すガラス転移は、緩和現象を通じてその物質の微視的な挙動を理解でき、測定物質本来の特性を測定できると考えられている。このことから、DSCにより得られた特性変化を尺度とした劣化の判定を試みる。

3. 実験手法・概要

通常の定速昇降温のDSCに対して、温度変調示差走査熱量測定(TMDSC)という技法がある。TMDSCとは定速昇降温に、温度変調を重ね合わせた図-1のような温度プログラムに沿って試料を加熱または冷却し、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、TMDSCの大きな特徴となっている(図-2参照)。

試料は、一般的な合成ゴムであり、工業的に緩衝材として利用されているクロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : CR)に、補強材としてカーボンブラックのみを配合し、完成後のゴムの硬度がJISK6253の65になるように調節されたものを用意した。これを縦×横×高が50×50×20(mm)になるよう加工し、AS ONE社製DIGITAL HOT PLATE HP-1Sを用いて劣化

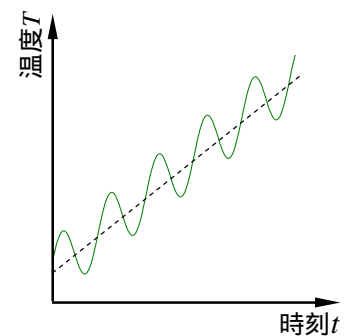


図-1 温度プログラム例

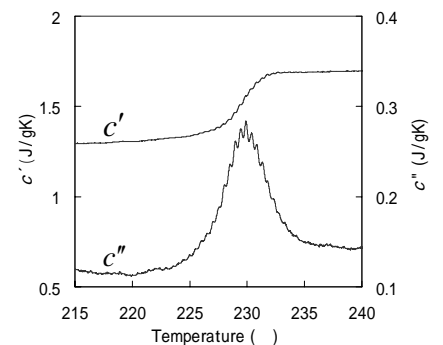


図-2 複素比熱測定

キーワード 緩衝材, ゴム, 劣化, 熱量測定

連絡先 武蔵工業大学 工学部 都市工学科 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1 Tel&FAX 03-5707-2226

を促進させた(図-3 参照)。促進時間は 100 で 360 時間促進させたものと 80 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、直径 5mm 前後、厚さ 0.5~1.0mm の円盤状に加工し TMDSC にて温度振幅 0.5 , 周期 60sec, 昇温速度 0.5 /min で測定した。



図-3 劣化促進時の様子

4. 実験結果

本実験では、TMDSC で得られるデータの中から C'' がピークを示す温度である動的ガラス転移温度 (T_g) に着目した。 T_g は図-4 に示したように、高分子のゴム状態とガラス状態の境界温度であり、物質固有の値を示す。このことから、本研究では劣化反応により内部構造が変化したとき、 T_g も変化すると考えた。以上のことを踏まえ、 T_g の値をプロットしたものを図-5 に示す。100 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接触していた底面と、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影響していると推測することが可能である。現に 2mm 以内の劣化進行具合は、温度に関係なくほぼ一様であった。また、80 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。この結果を図-6 に示す、伊藤ら力学試験による結果⁸⁾と同様の傾向が見られた。

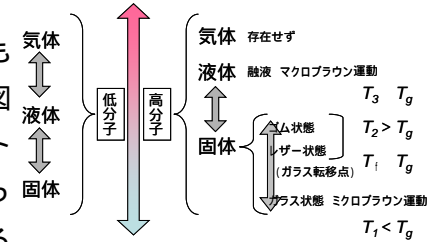


図-4 物質の三態と温度の関係

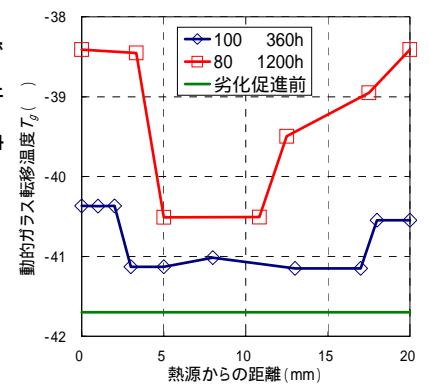


図-5 劣化の厚さ依存

5. まとめ

今回の実験により、以下のことが示された。

- ・劣化により内部構造が変化すると T_g も変化する。
- ・酸素が供給されない内部の物性変化は緩やかである。
- ・ T_g の変化には力学試験と同様の傾向が見られる。

6. 今後の展開

熱量測定と力学試験の関連性について考察し、ゴムの周波数依存性も利用した、劣化の評価方法を考える。

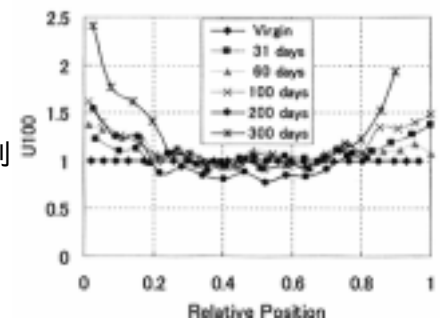


図-6 伊藤らによる実験結果

参考文献

- 1) 日本道路協会：道路橋示方書・同解説 耐震設計編，1996.12.
- 2) 村上謙吉：レオロジー基礎論，産業図書，1993.5.
- 3) 戸原春彦ら：防振ゴム，日本鉄道車輛工業会，1975.8
- 4) 村田誠一郎：ゴム技術入門，丸善株式会社，2004.3
- 5) 日本ゴム協会編集委員会：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, pp109-115, 2004.3
- 6) 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
- 7) 齋藤安俊：物質科学のための熱分析の基礎，共立出版，1990.12.
- 8) 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 No.801/I-73, pp185-196, 2005.10