

# 熱劣化ゴムの動的比熱変化

## The dynamic heat capacity for thermal degradation rubber

○松永 勇太, 飯島 正徳, 玉井 裕基, 皆川 勝 (武蔵工業大学 工学部 ソフトマテリアル研究室)

Y. Matsunaga, M. Iijima, Y. Tamai, M. Minagawa

(Soft Material Laboratory, Faculty of Engineering, Musashi Institute of Technology)

Abstract : Recently, various and severe requirements are imposed for rubbers in shock absorbent buffer systems. Since highly stability is required for rubbers in those systems, the longevity forecast of the rubber commodity is crucially important. However, since there are various unknown degradational factors, the evaluation of the “life time” is quite difficult. The dynamic heat capacity for chloroprene rubber has been measured in the glass transition region for various thermal degradation conditions by TMDSC (Temperature- Modulated Differential Scanning Calorimetry). From the heat capacity spectroscopy, using the dynamic glass transition temperature,  $T_g$ , as an index of degradation, we found that the “life time” strongly depends on hardness of rubber. Also we found the frequency dependence of  $T_g$ . The frequency dependence of  $T_g$  for these rubber were understood by well known non-Arrhenius type VFTH equation (Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse equation). We considered the change of parameter of VFTH equation by various thermal degradation conditions.

### 1. 緒言

近年、ゴムの使用環境が、苛酷になるとともに多様化している。その為、高度の安定性が求められるようになり、ゴム製品の寿命予測が重要視されている。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<sup>1)2)</sup>。

我々は温度変調差走査熱量測定 (Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry : TMDSC) をゴムに応用し、ガラス転移領域における動的比熱を測定した。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る。そこで、得られた結果から動的ガラス転移温度  $T_g$  の変化を尺度として劣化の程度を判断することを試みた。また様々な熱劣化条件による  $T_g$  の周波数依存性の変化を見出した。これら  $T_g$  の周波数依存性について、VFTH 式 (Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse equation) によりフィットし、VFTH 式に用いられるパラメータの変化について検討する。

### 2. 実験

**【試料】** 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を配合し、完成後のゴムの硬度が JISK6253 に基づき 75 になるように調節されたものを用意した。以降試料は Fig.1 に従い示す。実験にはクロロプレンゴムのシートをパンに収まるよう直径 5mm 前後、厚さ 0.5~1.0mm の円盤状に加工し用いた。

**【装置】** 熱処理を施すためには、AS ONE 社製 DIGITAL HOT PLATE HP-1S を使い劣化促進させた。また、解析には METTLER TOLEDO 社製 DSC822e/400 を使用した。

**【測定】** Table.1 に従い熱処理を施した試料に対して TMDSC を行った。TMDSC とは、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・冷却し動的比熱を求める方法である。測定は、温度振幅 0.3~3.0K, 周期 45~1800sec, 昇温速度 1.0~0.05K/min, 温度範囲は 213K~253K で実験を行った。

表記例: **CR 75-100:48**  
ゴムの種類   硬度   熱処理温度   熱処理時間

Fig.1 Example of number representation.

Table.1 Experiment pattern

促進温度 \ 促進時間	80°C	100°C	120°C
24h	○	○	○
48h		○	○
72h		○	
144h		○	

### 3. 結果及び考察

ガラス転移領域におけるゴムの複素比熱を Fig.2 に示す。一般的に、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。本研究では、昇温速度により変化しないことから、 $c''$  のピーク温度を動的ガラス転移温度  $T_g$  と定義した。 $T_g$  には周波数依存性があり、横軸に  $1000/T_g$ 、縦軸に  $\log \omega$  をとってアレニウスプロットを作成すると Fig.3 となる。 $T_g$  の周波数依存性について、温度と角周波数の関係を表す Vogel-Fulcher-Tamman-Hesse 式(VFTH 式)<sup>3)</sup>によりフィットした。

$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_\infty} \quad (1)$$

ここで、 $\omega$  は角周波数、 $A$  は定数、 $B$  は見かけの活性化エネルギー、 $T$  は温度(K)、 $T_\infty$  は Vogel 温度(K)と呼ばれ、自由体積がゼロになり粘度が無限大になる温度である。また、熱処理を施した試料も同様に Fig.3 に示す。これによると、周波数  $\omega$  が上昇すると  $T_g$  は高温側に移動し、周波数  $\omega$  が低下していくと  $T_g$  は低温側に移動することがわかる。さらに、熱処理をより長く施すことによって  $T_g$  の周波数依存性が直線的に変化することがわかる。より詳しく考察するため、Table.2 にフィットにより算出された VFTH パラメータを載せる。これによると、 $A$  は徐々に大きくなり、 $B$  と  $T_\infty$  が小さくなる傾向がわかる。

ここで注目すべきは  $T_\infty$  の値と変化率である。熱処理を施すと  $T_\infty$  は多少ながら変化することが考えられる。しかし、本実験程度の熱処理時間で、ここまで変化するとは考えにくい。そこで熱処理を施した試料の  $T_\infty$  を未処理の試料とほぼ同じと仮定し、225K に  $T_\infty$  を固定し再度フィットを行った。結果を Fig.4 に示す。すると、 $A$  の値はほぼ一定値を示し、 $B$  は徐々に小さくなっていった。変化率も前と比べ小さくなり、フィットに信憑性が増したように思える。VFTH 式によると  $A$  の値は  $T$  がとても大きい値の場合  $\log \omega$  となる。つまり、 $A$  の値は物質が高温時に示す物性値のパラメータであると考えられる。この点からも、 $A$  の値が大きく変化したフィットよりも  $T_\infty$  を固定して行ったフィットの信憑性が高いと考えられる。また、 $B$  の変化量も徐々に小さくなっていくことが Fig.4 から見て取れる。 $B$  は見かけの活性化エネルギーであることから、劣化反応が終息するにつれ、一定値になることが予測できる。以上のことから  $T_\infty$  は熱処理の施しても大きく変化しないと考えられる。

熱劣化した CR は、Fig.4 の VFTH パラメータ  $B$  の減少につながり、Fig.3 のアレニウス型への移行を示す。これは Fragile glass から Strong glass への推移であり分子間相互作用の長距離相互作用から短距離相互作用への変化を示しているものと考えられる。

#### <参考文献>

- 1) 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、pp7-13、pp243-248、2000.2
- 2) 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
- 3) S.Weyer, M. Merzlyakov, C. Schick, Thermochemica Acta 377 (2001)85

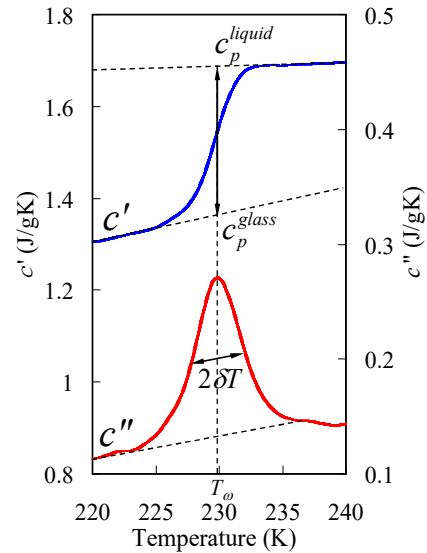


Fig.2 The complex heat capacity at glass transition region.

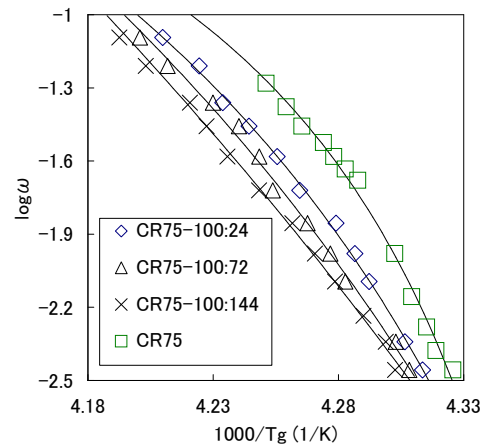


Fig.3 The result of fitting by VFTH equation.

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
$T_\infty$ (K)	224.8	218.9	210.4	190.0

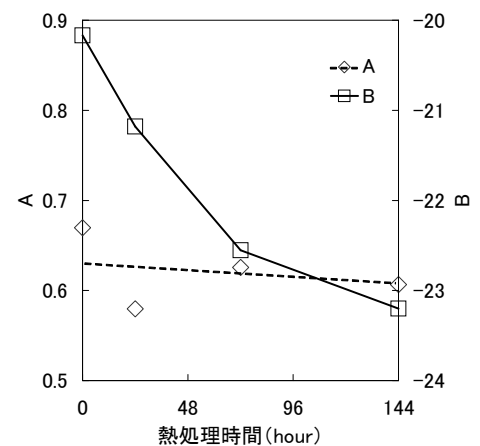


Fig.4 The change of parameter of VFTH equation by various thermal degradation conditions ( $T_\infty=225$ K hold)