

# 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 ソフトマテリアル研究室)

## 背景

近年、ゴムの構造物への応用が増えている

従来の力学試験等では比較が難しい

大きな2つの問題点が解決されていない

**解析の問題点**  
エネルギー吸収性能の評価法が不十分である

**使用時の問題点**  
長時間、屋外で使用する場合の耐久性に難あり

比熱測定なら評価できるのではないかな?

## 実験概要

### ・試料

クロロプレンゴム (Chloroprene Rubber: CR)  
硬度(JISK6253) 45(補強材なし), 55, 65, 75

◎カーボンブラック(CB)の配合量で硬度を調節し、配合量が増加すると硬度は上昇する。  
◎CBには耐候性を高める効果が確認されている<sup>1)</sup>。

表記例: CR 65-100:48

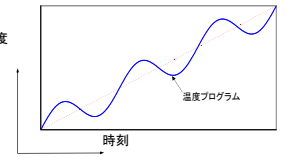
ゴムの種類 硬度 熱処理温度 熱処理時間 カーボンブラック



### ・手法

温度変調差走査熱量測定 (TMDSC)  
装置: METTLER TOLEDO社製DSC822e/400

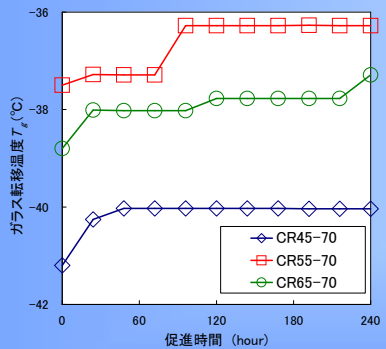
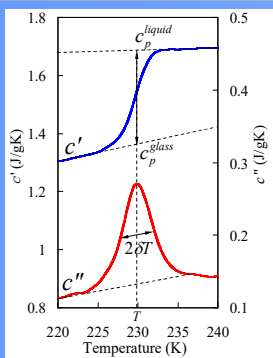
下図の例に示す温度変調と定速昇温を組み合わせた温度プログラムに沿って試料を加熱・冷却し動的比熱を求める方法



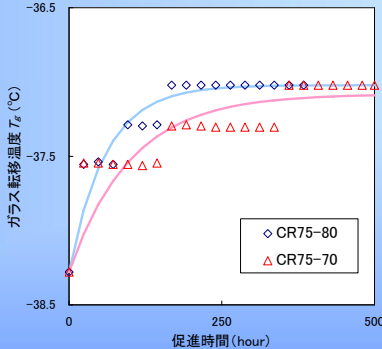
## 実験結果

熱測定で劣化評価は可能かな?

ガラス転移温度  $T_g$  を評価に用いる



**CB配合量による劣化速度の違い**  
文献<sup>1)</sup>と同様にCB配合量が増えると劣化速度が鈍る



**促進温度による劣化速度の違い**  
加速劣化試験同様に促進温度が高くなると反応が早くなる<sup>2)</sup>

$k = Ae^{-E/RT}$

$k$  速度定数  $A$  頻度因子  
 $T$  絶対温度(K)  
 $R$  ガス定数(1.987cal/K・mol)  
 $E$  活性化エネルギー(kcal/mol)

◎CR75-70とCR75-80の実験結果から算出された $E$

$E = 16.7$  (kcal/mol)

**アレニウスモデルによる活性化エネルギーの算出**  
ガラス転移温度の変化から劣化評価・予測が可能である

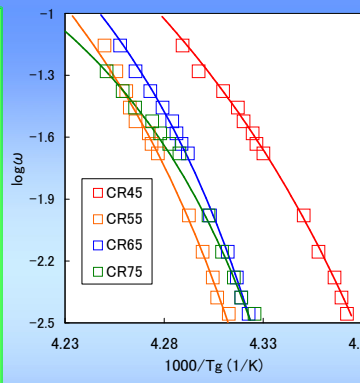
ガラス転移温度の周波数依存性を利用した劣化評価は可能かな?  
 $T_g$ と周波数とのArrhenius-Plotがnon-Arrhenius型の曲線になる場合

特定の温度の周波数依存性を記述する式としてnon-Arrhenius型のVogel-Fulcher-Tamman-Hesse式(VFTH式)を使用する<sup>3)</sup>

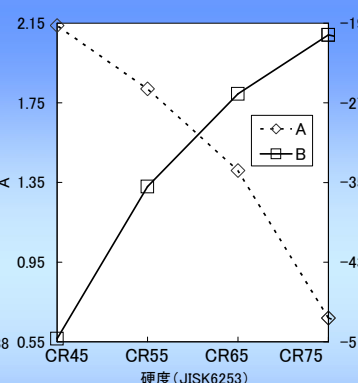
$$\log \omega = A + \frac{B}{T - T_\infty}$$

$\omega$  角周波数 (rad/s)  $A$  定数  
 $T$  絶対温度(K)  $T_\infty$  Vogel温度(K)  
 $B$  見かけの活性化エネルギー(kcal/mol)

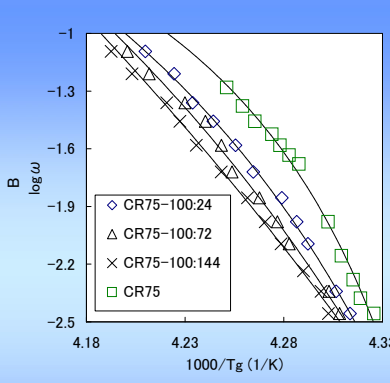
VFTHパラメータ $A, B, T_\infty$ は実験結果のフィットより算出される



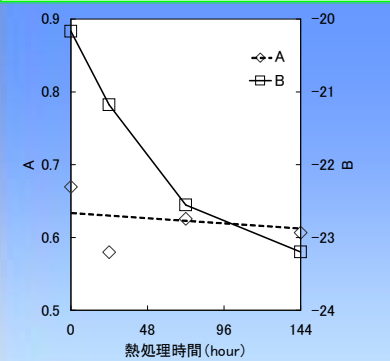
**硬度別  $T_g$  の周波数依存性**  
曲線を描きVFTH式で良くフィットできる



**VFTHパラメータの変化**  
硬度別のVFTHパラメータの変化はAが徐々に小さくなり、Bは大きくなる



**促進時間別  $T_g$  の周波数依存性**  
時間が長くなるに連れ直線形に近づくため、うまくフィットできない



**促進時間別パラメータ変化**  
 $T_\infty$ を225Kに固定してフィットした傾向は出たが、変化量は硬度別のものに比べ小さい

### CRのFragilityの算定

◎粘度の温度依存性がArrhenius型のとき ⇒ **Strongガラス**  
温度に関係なく一定の流動エネルギー持ち、流動中に生じた局所的な架橋点を切断しながら変形することを示していると考えられている。

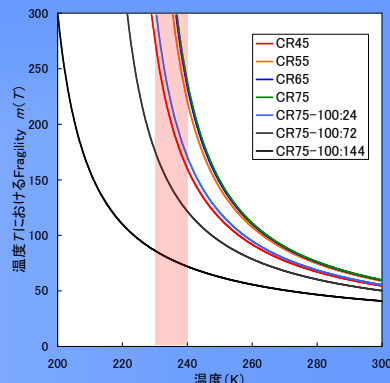
◎粘度の温度依存性がnon-Arrhenius型のとき ⇒ **Fragileガラス**  
温度が  $T_g$  に近づくにつれ 粘度が大きくなる。これは、流動中に生じる局所的な架橋点だけで無く、低温時には協同運動領域(CRR)が増大し長距離相互作用も関係するためだと考えられている。

CRがStrongかFragileか右式を使い算定を行った。右式の $m(T)$ は温度 $T$ におけるFragilityを示す<sup>4)</sup>。

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

尚、劣化時の算定には右表の値を使用した。

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



**Fragility  $m(T)$  の温度依存性**  
 $m(T_g)$ が200前後のときFragileと呼ぶ<sup>4)</sup>。熱劣化が進むとStrongになる

**結論**  $T_g$ の変化を使用した劣化評価が可能であることを示した。また周波数依存性から劣化によるArrhenius-PlotのArrhenius型への移行確認できた。これはFragileからStrong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。

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,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.77-3,2004.3  
3) S.Weyer, M. Merzlyakov, C. Schick, Thermochimica Acta 377 (2001)85  
4) E.Donth, The Glass transition, Springer Berlin, 2001