

# クロロプレンゴムの大変形下における動的比熱と力学的特性

The dynamic heat capacities and the mechanical properties under the large deformation by Chloroprene Rubber.

玉井裕基<sup>A)</sup>, 飯島正徳<sup>B)</sup>, 松永勇太<sup>A)</sup>, 皆川勝<sup>C)</sup> 武蔵工業大学 <sup>A)</sup>大学院工学研究科, <sup>B)</sup>知識工学部, <sup>C)</sup>工学部

Y.Tamai<sup>A)</sup>, M.Iijima<sup>B)</sup>, Y.Matsunaga<sup>A)</sup>, M.Minagawa<sup>C)</sup> Musashi Institute of Technology

<sup>A)</sup>Research Division in Engineering, <sup>B)</sup>Faculty of Knowledge Engineering, <sup>C)</sup>Faculty of Engineering

**研究内容:** 本研究では温度変調差走査熱量測定(TMDSC)により, クロロプレンゴムについてガラス転移領域における動的比熱を測定した結果, 温度変調周波数依存性とひずみ依存性を確認した。また, Fig.3に示すようなガラス転移領域における動的不均一構造<sup>2)</sup>を仮定し, 協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region: CRR)の体積 $V_a$ を求め, 温度変調周波数依存性及び, ひずみ依存性を調べ, 力学試験により求まるゴムの力学的特性と比較し関連性を考察した。

## 協同運動領域(CRR)

### ① 協同運動領域(CRR)

本研究では, Adam, Gibbsによる分子の協同運動性(Cooperativity)<sup>2)</sup>の概念を取り入れている。これは, 高分子に外部から刺激が作用した時に, 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, Fig.3の様な分子の運動性が等しい領域を協同運動領域(Cooperatively Rearranging Region: CRR)と言う。

### ② TMDSC

Fig.1の様な正弦波状の温度プログラムから, Fig.2の様な動的比熱の実部 $c_p'$ と虚部 $c_p''$ を求める方法。

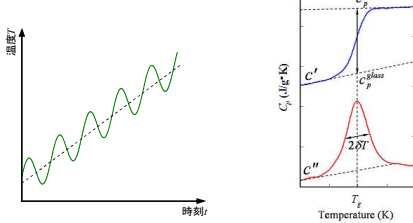


Fig.1 温度プログラム Fig.2 動的比熱の実部と虚部

### ③ CRRの体積 $V_a$ の求め方

DonthのFluctuation Approach<sup>3)</sup>によるとTMDSCによる, ガラス転移領域における情報からFig.3の様なCRRの体積 $V_a$ (nm<sup>3</sup>)が求められる。

$$V_a \approx \frac{kT_g \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad \Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{\text{glass}} - 1/c_p^{\text{liquid}}$$

$k$ : ボルツマン定数 (J/K)  
 $T_g$ : 動的ガラス転移温度 (K)  
 $\rho$ : 試料の密度 (g/cm<sup>3</sup>)  
 $2\delta T: c_p''$ のピークの半幅幅 (K)

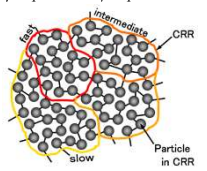


Fig.3 協同運動領域(CRR)

## 実験概要

### ① 試料

クロロプレンゴム(CR)

JIS K6253による硬度45±5

試料形状は半径6mm 厚さ1mmの円盤

### ② 圧縮荷重試験

機器: 島津製作所 AGS-J 1kN

測定項目: ひずみ0%, 20%, 40%, 60%時の  
 弾性率(荷重-変位曲線の傾き)  
 エネルギー吸収率

$$W_{ABR} = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \times 100\%$$

荷重-変位曲線の,  
 $W_{in}$ : 載荷時の積分値  
 $W_{out}$ : 除荷時の積分値

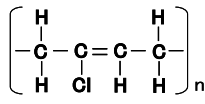


Fig.4 CRの分子構造

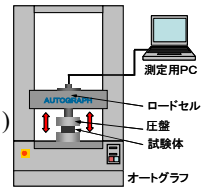


Fig.5 圧縮荷重試験

### ③ TMDSC

機器: METTLER TOLEDO DSC822e/400

測定項目:  $V_a$ の周波数依存性とひずみ依存性

温度プログラム: 周期60s, 90s, 120s, 180s, 300s, 510s, 1200s

温度範囲213K~253K, 昇温速度0.2K/min, 温度振幅2.0K

ただし, ひずみ依存性の測定は周期510s, 810s, 1200s

### ④ 圧縮パン

$V_a$ のひずみ依存性の測定には, Fig.6の様な圧縮パンを作製し, 試料にひずみを与えた状態でTMDSCを行った。

材質: ステンレス 質量: 約320mg

試料にひずみを約60%まで与えられる。

試料にはFig.7のような, CRの応力-ひずみ曲線に対応する圧力が加わる。

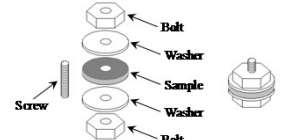


Fig.6 圧縮パンの構造

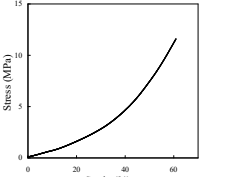


Fig.7 CRの応力-ひずみ曲線

## 実験結果

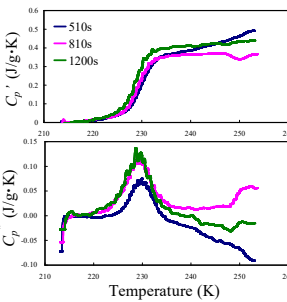


Fig.8 ひずみ40%時の動的比熱

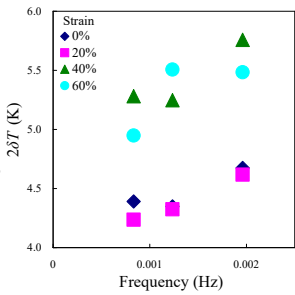


Fig.9 2δTの各種依存性

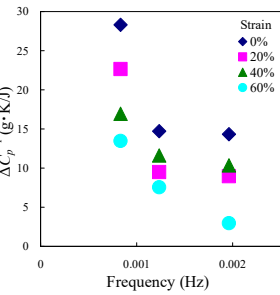


Fig.10 ΔC\_p^{-1}の各種依存性

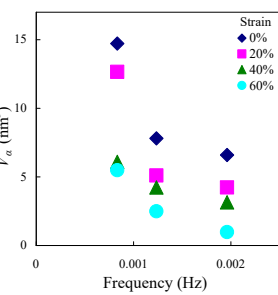


Fig.11 ΔC\_p^{-1}の各種依存性

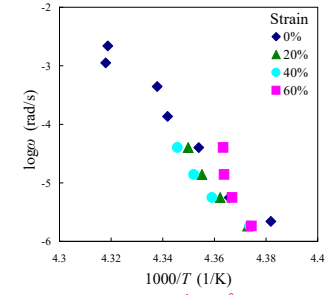


Fig.12 アレニウスプロット

ひずみ, 周波数を高くすると $T_g$ は高温側へ移動する。

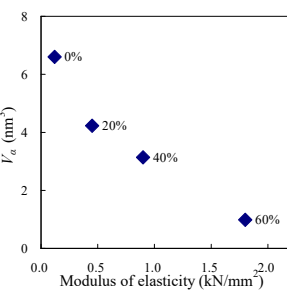


Fig.13 周期510sにおける $V_a$ と弾性率の関係

$V_a$ が小さいほど弾性率が高くなる傾向がある。

### 追加実験

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	18.49
CR65		65	25.06
CR75		75	27.21
NR40	NR	40	0.00
NR55		55	23.00
NR65	NR	65	30.98
NR75		75	33.60
SBP55	SBR	55	27.77
SBP65		65	32.48
SBP75		75	38.04
IR27	IIR	27	0.00
IR55		55	22.73
IR65		65	23.43
IR75		75	38.38

Fig.15 各種ゴムの材料物性

カーボンブラック濃度の異なるゴムの $V_a$ と力学的特性との関連性の調査。

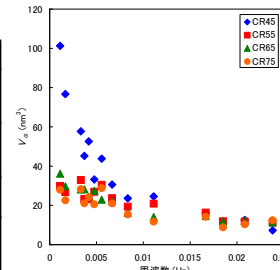


Fig.16  $V_a$ の周波数依存性

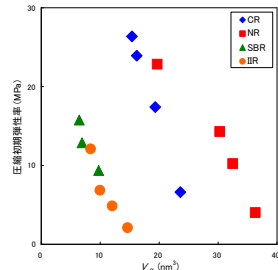


Fig.17  $V_a$ と弾性率(20%)の関係

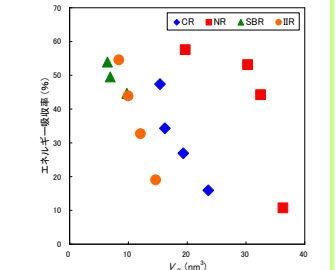


Fig.18  $V_a$ とエネルギー吸収率の関係

微小変形下(ひずみ20%)では,  $V_a$ と弾性率の相関は, ゴムの種類(分子鎖の一次構造)に依存する。

大変形下では,  $V_a$ とエネルギー吸収率の相関は, カーボンブラック濃度に依存する。

## 結論

- 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かつ, ゴムの材料設計に有効な情報を与える可能性がある。
- 温度変調周波数および, ひずみが高くなると $V_a$ は小さくなる。
- $V_a$ と弾性率のひずみ依存性に関連性を確認した。
- $V_a$ と力学的特性の相関は, 微小変形時は分子鎖の1次構造に, 大変形下ではカーボンブラック濃度に依存する。

## 参考文献

- 1) S.Weyer, M.Merzlykov, C.Shick, Thermochemica 377 (2001) 85.
- 2) A.Hensel, C.Shick, Journal of Non-Crystalline Solids 235-237 (1998) 510.
- 3) H.Huth, M.Bener, S.Weyer, M.Merzlyakov, C.Schick, E.Donth, ThermochemicaActa377 (2001) 113.