

## 1. 研究の背景と目的

大地震時の隣接桁間・桁と橋台間の衝突においては高いレベルの衝撃荷重が作用する．これにより桁・橋台，落橋防止構造が損壊し，落橋に至る危険性が高い．兵庫県南部地震にも視られたように土木構造物，とりわけ橋梁などの社会基盤施設を自立させ続けることは，インフラそのものの被害を防ぐだけでなく，災害後のライフラインの確保といった観点からも重要である．このような観点から，高いエネルギー吸収性能と衝突力の低減効果を発揮する緩衝装置の設置が推奨されており，橋の形状や構造に合わせ多様な緩衝装置<sup>1)</sup>が設置されている．この緩衝装置に用いる材料としては鋼材やゴムが挙げられ，これらを効果的に設計・配置することにより互いの良好な複合性を維持し緩衝材として本来の機能を発揮する．広く緩衝装置の材料として利用されているゴムは，衝突力の低減効果に優れ，繰り返し衝突への対処が可能，コストなど実用化の観点からも優れている．一方でゴムは劣化により性能低下をきたす材料<sup>2)</sup>であるため，劣化を考慮した使用限界が重要な指標となる．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，使用限界に関する時間的，定量的な議論は殆どなされていない．そこで本研究では，劣化の主要因であると考えられる熱，紫外線によるゴムの使用限界を明らかにするため，エネルギー吸収性能を表す指標の  $\tan \delta$  や物性が変わるガラス転移点  $T_g$  より劣化反応速度のパラメータである活性化エネルギーを推定することを目的とする．さらに，これら要因による劣化メカニズムを解明する．

## 2. 研究方法

表 1：各劣化処理による処理方法と処理時間

劣化要因	処理方法	処理時間
熱劣化	ホットプレート(50℃)	12,24,48,96,144,168,192h
	ホットプレート(70℃)	
紫外線劣化	依頼試験(JIS B 7753)	60,140,280h

表 - 1 に示す条件でゴムに熱処理・紫外線照射を施した．劣化させたゴムがどれだけの期間に屋外暴露されたものと相当するかを明らかにするため，アレニウスの反応速度式を用い， $\tan \delta$  と  $T_g$  をパラメータとして理論式を導いた．このとき  $\tan \delta$ ， $T_g$  の評価・測定に際しては，ゴムの力学的応答と熱的応答の間に相関関係があることから，温度変調示差走査熱量測定を用い，ゴム材の種類ごとで異なる活性化エネルギー ( $E_a$ )<sup>2)5)7)</sup> を実験より決定する．さらに，劣化メカニズム解明のためフーリエ変換赤外分光計<sup>8)</sup>を用いて，ゴム材を構成する物質に  $4000 \sim 650\text{cm}^{-1}$  の範囲で赤外光を吸収させ，処理時間と吸光度を比較する．これにより劣化原因である官能基を特定，またその変化量を推定することが可能となり<sup>4)</sup>劣化メカニズムを解明する．

## 3. 実験結果

熱劣化させた NR の  $\tan \delta$  ピーク高さを図-1， $T_g$  の変化を図-2 に，さらに CR の  $T_g$  の変化を図-3 に示す．さらに，紫外線劣化させた NR, CR について， $\tan \delta$ ・ $T_g$  をそれぞれ図 - 4, 5, 6, 7 に示した．

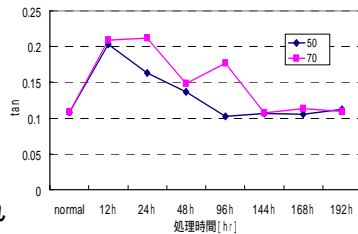


図 - 1：NR ゴム  $\tan \delta$  ピーク高さ

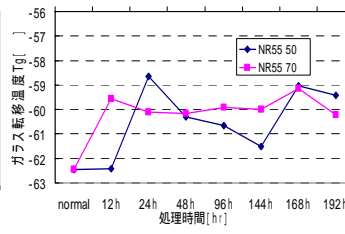


図 - 2：NR ゴム  $T_g$  の変化

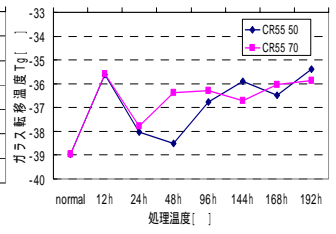


図 - 3：CR ゴム  $T_g$  の変化

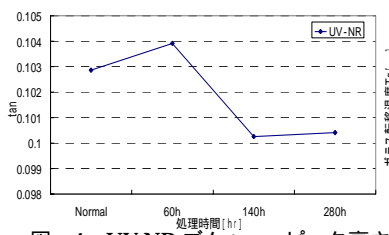


図 - 4：UV-NR ゴム  $\tan \delta$  ピーク高さ

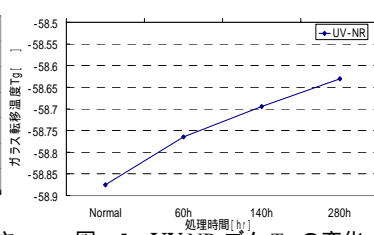


図 - 5：UV-NR ゴム  $T_g$  の変化

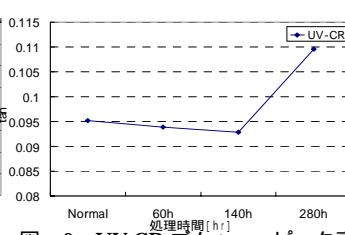


図 - 6：UV-CR ゴム  $\tan \delta$  ピーク高さ

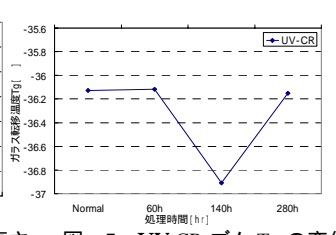


図 - 7：UV-CR ゴム  $T_g$  の変化

次に，劣化メカニズムを解明するため，フーリエ変換赤外分光計によって得られた吸光度スペクトルを図-8,9 に示す．

キーワード: 緩衝材・屋外暴露・ゴムの劣化(熱・紫外線)・劣化促進・アレニウス型・活性化エネルギー・自動酸化劣化・再結合

さらに、熱処理した CR 系ゴムの劣化速度を図 - 10 に示した。

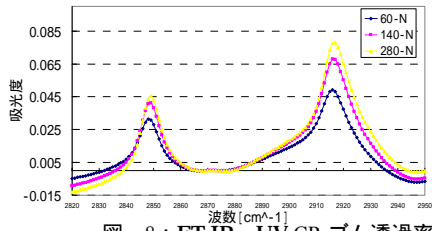


図 - 8 : FT-IR , UV-CR ゴム透過率

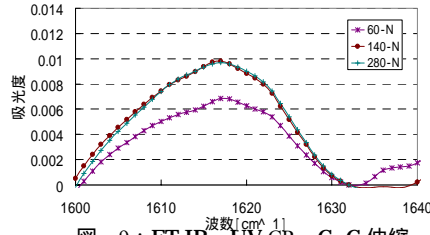


図 - 9 : FT-IR , UV-CR C=C 伸縮

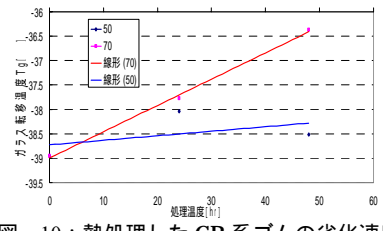


図 - 10 : 熱処理した CR 系ゴムの劣化速度

### CR 系ゴムの活性化エネルギー

ゴムの劣化速度はアレニウス型で与えられるとすると、その反応速度  $k$  は

$$k = A e^{-E_a / RT}$$

で与えられる。このとき  $R$ : 気体定数,  $E$ : 活性化エネルギー,  $A$ : 反応速度を次元に持つ比例定数である。熱分析による手法で図 - 10 より、反応速度を決定し、活性化エネルギーを決定する。これより 50, 70 における反応速度をそれぞれ 0.3, 0.73 と求め、これより活性化エネルギー  $E = 9.79$  [Kcal/mol] と求まった。

また、表 2 の条件で熱処理を施した CR 系ゴムにおける初期弾性率の保持率データ<sup>10)</sup>を基に、アレニウスの反応速度式により活性化エネルギーを決定する。このとき (1) 式の両辺の対数を取り、温度  $T$  の逆数を変数としたアレニウスプロットの結果を図 - 11 に示す。この結果より活性化エネルギー  $E$  は、誤差棒を伴って

$$E = 15.94 \pm 0.94 \quad [\text{Kcal/mol}] \quad \text{と求まった。}$$

3 で示した熱劣化、紫外線劣化を施したゴムとは補強材など異なる配合の CR ゴムであるため、CR 系ゴムの活性化エネルギーの指標になると考えられる。

### 4. 考察

CR 系ゴムにおいて、熱分析の  $T_g$  の変化から求まる活性化エネルギーは 9.79 [Kcal/mol] であることが分かった。また、初期弾性率の劣化実験データからは、15.94 [Kcal/mol] と求まった。この違いは、熱劣化における表面の効果によるものと思われる。FT-IR の解析により、UV による劣化時間が長くなるにつれ 2850, 2915  $\text{cm}^{-1}$  (炭素単結合) の吸収スペクトルが、CR で増大が確認できた。また、CR に対しては、1615  $\text{cm}^{-1}$  付近の C=C 伸縮によるスペクトルの増大が確認された。これは、いくつかの文献<sup>3)4)5)10)</sup>で指摘されているように、自動酸化劣化反応によって CR の場合は、高分子鎖の再結合が促され、NR の場合は高分子鎖の切断が生じた結果と考えられる。NR では熱分析の場合も紫外線と同様の結果を得た。 $T_g$  の変化に関しては、NR, CR ともに劣化時間の増大とともに  $T_g$  増大,  $\tan \delta$  減少の徴候があるが再確認の必要がある。

### 5. 結論

- FT-IR の測定により、NR 系のゴムは熱による高分子鎖切断が確認された。
- CR 系のゴムは、熱・紫外線により自動酸化劣化が生じ再結合が確認された。
- CR 系ゴムの活性化エネルギーは、熱分析による  $T_g$  の変化より 9.79 [Kcal/mol] と求まった。
- CR 系ゴムの活性化エネルギーは、15.94±0.94 [Kcal/mol] (初期弾性率) であることが求まった。
- 熱分析による活性化エネルギーの測定は、ゴムの劣化評価の上で重要なデータをもたらすことが明らかとなった。

### 参考文献

1) 皆川・藤谷：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，Vol.1689/I-57, pp343-353, 2001.10 2) (社)日本鉄道車輛工業会 防振ゴム，pp25-40, 1975.8 3) 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 4) 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 2)，日本ゴム協会誌 Vol.77-7, pp255-260, 2004.7 5) 久富宮弘幸：劣化，日本ゴム協会誌 Vol.45-184, 1972 6) 田中康之，浅井治海：ゴム・エラストマー，大日本図書，pp49-50, 1993.11 7) 慶伊富長・小松嘉夫：活性化エネルギー，共立出版 pp1-∞, 1997.10 8) 日本ゴム協会編集委員会：ゴムをどのように調べるのだろう 分離と分析の科学 その 1，日本ゴム協会誌 Vol.76-7, pp262-267, 2003.7 9) 日本ゴム協会編：ゴム技術の基礎，pp233-235, 285-325, 1995.5 10) 田中瑞穂・久富宮弘幸：ゴムの老化に関する調査研究報告，日本ゴム協会誌 Vol.42-9, pp718-737, 1969.9

表 - 2 : 処理温度と処理時間の関係

処理時間	処理温度					
	50	70	100	120	140	160
168h	96h	24h	6	2h	1h	
336h	168h	48h	18	4h	2h	
672h	336h	96h	24h	6h	4h	
1344h	672h	168h	48h	18h	6h	
2688h	-	-	-	-	-	

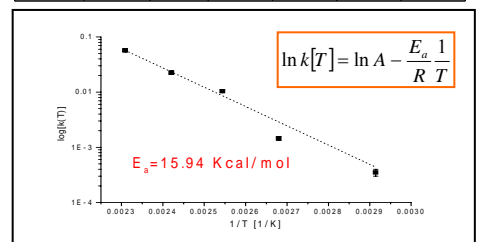


図 - 11 : CR 系ゴムのアレニウスプロット