

熱量測定による劣化ゴムの評価

学籍番号 0217090 学生氏名 松永勇太

指導教員 皆川 勝 吉田郁政 長田 剛 飯島正徳

1. 研究背景

道路橋示方書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。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¹⁾。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. 研究目的

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。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¹⁾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²⁾。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。そこで我々は微小な試料で測定可能な、温度変調示差走査熱量測定 (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry: TMDSC) を用いて劣化による特性変化を把握し劣化を評価した。本研究では化学反応速度と温度効果との関連を示すアレニウスモデルを用い寿命予測することを目的とした。

3. TMDSC

TMDSC とは、一定速度の温度変化に温度変調を加えた温度プログラムに従って試料を加熱・冷却し式(1)より複素比熱 c^* を測定する方法である。

$$c^* = c' + ic'' \quad (1)$$

同期的成分 c' 及び非同期的成分 c'' は、測定温度によって図-1の値を示す。特に c' が急激に変化し c'' がピークを示す温度を動的ガラス転移温度 T_g^* という。 T_g^* はゴムの種類・配合などにより変化し材料に固有の物性値である。本研究では劣化による T_g^* の変化を評価に用いた。

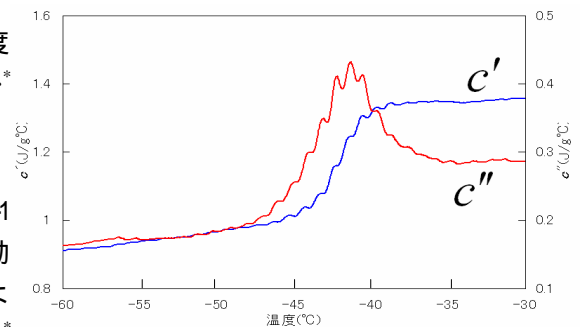


図-1 TMDSC による複素比熱測定

4. アレニウスモデル

アレニウスモデルは Arrhenius が提唱した反応速度に対する法則に基づいており、化学反応・拡散現象等について成り立つと考えられている。その後、Dakin や日月によって反応速度論的寿命推定法³⁾が提案され、アレニウスの法則を利用し、比較的高温での寿命から実用温度域での寿命推定が行われた³⁾。劣化速度 k は式(2)に示すアレニウスモデルで求められる。

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2)$$

ここで、 k は速度定数、 A は頻度因子 (反応定数)、 R は気体定数、 T は絶対温度、 E は活性化エネルギー (不定数の化学反応に対する平均的なエネルギー) である。式(2)の両辺に自然対数をとると式(3)になる。

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (3)$$

式(3)より $1/T$ と $\ln k$ をプロットし、その勾配より、2つ以上の温度における速度定数を実験的に求めることで、活性化エネルギーを算出することができる。

5. 実験概要

試料には緩衝ゴムの中で比較的耐久性の高いクロロプレンゴム(CR)とし、硬度は65度(CR65)と75度(CR75)の二種類を用意した。硬度は補強材であるカーボンブラックの配合量のみで調節した。これらについて以下に示す実験を行った。

実験 表-1 に示した条件で恒温炉にて劣化を促進させた試料に対し TMDSC を行った。

実験 使用環境を考慮し、厚さ方向の劣化の進行を調べるため、厚さ 20mm の CR65 をホットプレートの上に置き、劣化を促進させ熱源からの距離別に 10 個のサンプルをとり TMDSC を行った。

TMDSC は温度振幅 0.5、周期 60sec、昇温速度 0.5 /min、温度範囲 -60 ~ -30 の温度プログラムで行った。

6. 実験結果

実験の結果を図-2 に、実験の結果を図-3 に示した。図-3 では各点の上に測定点の温度を載せた。

7. 考察

図-2 に示すように、促進時間が長くなると T_g^* は徐々に高くなる。80 促進試験では T_g^* 変化は約 168 時間後に約 -37 で止まり、以降 500 時間まで実験を続けたが、変化は現れなかった。以上から熱による劣化促進試験での T_g^* 変化は一定の値になると考えられる。一方、促進温度を 70 とした実験では 240 時間促進しても T_g^* が -37 に達さなかった。そこで 80 促進の 72~96 時間と 70 促進の 144~168 時間に見られる段差を基点に、アレニウスモデルを用い T_g^* が一定値となる時間を予測した。式(3)を 80 と 70 でそれぞれの場合で立て式(4)とし、式(5)にて活性化エネルギーを算出する。

$$\ln A = \frac{E}{RT_{80}} + \ln k_{80} = \frac{E}{RT_{70}} + \ln k_{70} \quad (4)$$

$$E = \frac{RT_{80}T_{70} \ln k_{80}/k_{70}}{T_{80} - T_{70}} \quad (5)$$

この結果、活性化エネルギーは 16.7kcal/mol と算出され、この値を用い予測を行うと 336 時間となった。実際、240 時間以上の促進試験を行うと 360 時間で -37 に達した。以上の実験結果を用い常温(25)での劣化予測をすると、約 2.5 年で促進試験と同様の劣化状態になると予測できる。

また、図-3 に示したグラフを読み取ると、表面より 2 mm までは変化が見られるが 2 mm より深い場所では変化が小さいことがわかる。これは表面からの酸素の供給がないと酸化劣化反応が起こりにくいことを示している。しかし、酸素供給が満足に行われていないと思われるゴム内部にも一様な変化が現れている。原因は製造時に含まれた酸素を使い劣化反応を起こしたのだと考えられる。

8. 結論

本研究では、TMDSC を用い緩衝ゴムの劣化評価と寿命予測を試みた。以下にその結果をまとめる。

- TMDSC により T_g^* の変化を尺度として劣化評価をすることが可能であり、寿命予測も可能である。
- 酸素が十分に供給されない状況では、熱を与えても劣化の速度は加速しにくい。
- 劣化の内部進行速度も考慮した寿命予測法を確立する必要があると考えられる。

【参考文献】

- 1) 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
- 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2）、日本ゴム協会誌 Vol.77-7, pp255-260, 2004.7
- 3) 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

なお、硬度別促進試験、FT-IR 試験、力学試験による劣化変化も調べた。詳細・結果は本論を参照。

表-1 促進試験の温度と時間

促進温度 ()	促進時間 (時間)	グラフへのプロット
80	0 ~ 500	
70	0 ~ 240	
70	268 ~ 360	

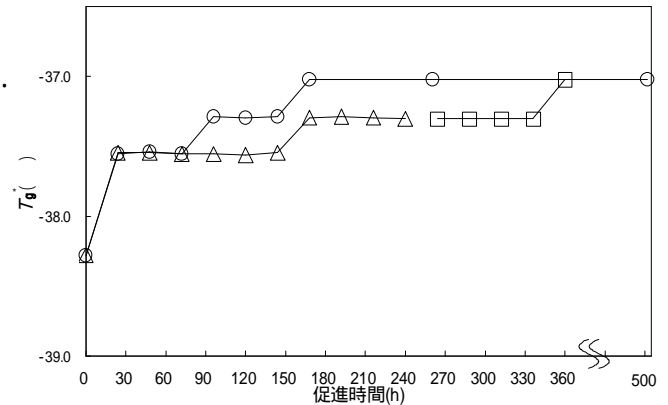


図-2 劣化促進時間による T_g^* 変化

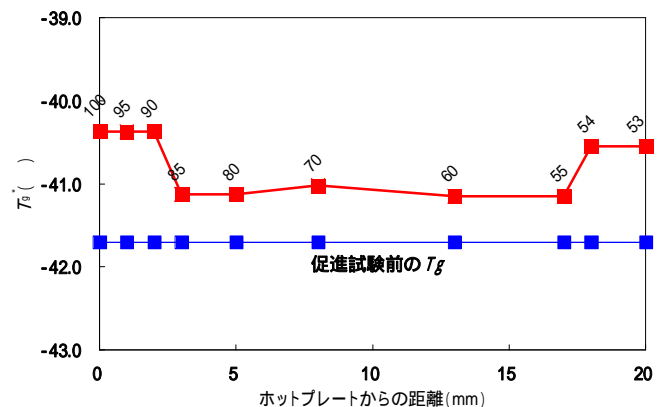


図-3 熱源からの距離別 T_g^* 変化