

力学試験と熱分析による緩衝ゴムの 性能評価及び材料設計についての検討

学生氏名 丸山健司
指導教員 皆川 勝 飯島正徳

兵庫県南部地震を契機として道路橋示方書が改訂され、落橋防止構造には桁間衝突を緩和するための緩衝材の設置が推奨されている。緩衝材の材料として、衝突力の低減とコストの観点からゴムが有望とされており、現在盛んに研究が行われている。しかしながら、これら研究のほとんどが緩衝材の形状や耐震効果に関するもので、ゴムという材料そのものに着目した研究は非常に少ないのが現状である。このため本研究では力学試験によりゴムの力学的性能を評価するとともに、ゴムのミクロな性質を評価できることから熱分析の一種であるTMDSCを用いてゴムの動的構造を評価した。この動的構造と力学的性能を比較し、ゴムのエネルギー吸収や補強について考察した。さらに、より高機能な緩衝ゴムを開発するため、材料設計のあり方について考察した。

Keywords : Shock absorber, Rubber, Calorimetry, Energy absorption, Cooperatively rearranging region

1. はじめに

1995年の兵庫県南部地震では、大きな地震力を受けて橋梁が変位し、隣接桁間及び桁と橋台間で高いレベルの衝突力が作用した。そのことによって桁や橋台、さらには落橋防止構造までもが損壊し、落橋に至る被害が多数見られた。

これを契機として道路橋示方書が改訂され、落橋防止装置の見直しが行われた。すなわち、従来の落橋防止装置では落橋を完全に防止することは困難であるため、落橋防止装置の高性能化や高機能化が必要とされ、改訂後の示方書では、桁かかり長、落橋防止構造、変位制限構造及び段差防止構造からなる落橋防止システムが提唱された¹⁾。特に落橋防止構造と変位制限構造においては、落橋や損壊の原因となった衝突力を緩和するために、図-1のように緩衝材を設置することが推奨されている。

落橋防止システムに用いられる緩衝材には、衝突力の低減効果とエネルギー吸収性という二つの性能が要求される。衝突力を低減させるためには弾性率が低く、変形量の大きい材料が望ましいのに対し、エネルギーを吸収させるには、破壊や塑性変形する材料が望ましく、両者を同時に満たすことは容易ではない²⁾。

現在、鋼材やコンクリート等の一般的な土木材料に比べて弾性率が約 1/1000 ~ 1/10000 と極端に低く、衝突力の低減効果に優れているため、緩衝材としてゴムが有望であると考えられている³⁾。さらに、ゴムには可逆的な大変形が可能で繰り返し衝突に対応できる⁴⁾、比較的 low コストであるなどの利点がある。しかしながら、ゴムは高分子材料であり粘弾性を有することから種類や配合、入力周波数、繰り返し载荷、温度などにより発揮する性能が大きく変化する⁵⁾。このため、ゴム製緩衝材の設計や作成にはこれらのことに留意する必要がある。

兵庫県南部地震以降、落橋防止構造及び緩衝材としてのゴムの利用法について活発な検討が行われている。緩衝材の形状や構成についての研究として、皆川らのゴム鋼併用型⁶⁾、園田らのゴム緩衝ピン⁷⁾、潤田らの直方体ゴム⁸⁾、西本らの積層繊維補強ゴム²⁾、越峠らの円筒型ゴム⁹⁾、村田らの二段階ばね¹⁰⁾などがある。

しかしながら、これら研究のほとんどがゴム製緩衝材の形状や、耐震効果に関するもので、ゴムという材料そのものに着目し、種類や配合といったミクロな観点から材料の開発を行っている研究は非常に少ないのが現状である。

そこで、本研究では、ゴムの分子鎖の運動性など、ミクロな動的性質を評価できることから、熱分析の一種である、温度変調示差走査熱量測定 (Temperature Modulated Differential Scanning Calorimetry : TMDSC) を用いて、緩衝材に用いるゴムの性能評価を試みた。すなわち、TMDSC により、種類や配合の異なるゴムについて、ガラス転移領域における動的比熱を測定した。動的比熱を同期的成分と非同期的成分に分解して得られる複素比熱より、ガラス転移領域において特に顕著に見られる動的不均一構造である協同運動領域 (Cooperatively Rearranging Region : CRR) の大きさを、CRR の体積 V_{α} として算定した。さらに CRR の周波数依存性、温度依存性、カーボンブラック配合量依存性、圧力依存性を測定した。CRR はガラス転移を含む、高分子の粘性率の温度依存性を記述するために導入された概念である。一方、高分子のエネルギー吸収や応力緩和はゴムの粘性成分によるものであることから、CRR と力学特性には関連があると考えられる。そこで、上記の熱的な手法に加えて、力学的な手法として圧縮試験を行い、エネルギー吸収率や圧縮初期弾性率といった、ゴムの力学的な性能を評価した。このようにして測定された CRR の体積と力学的性能の関連性をもとに、ゴムのエネルギー吸収メカニズムや補強メカニズムについて考察した。そして、より高性能な緩衝ゴムや免震ゴムを開発することを目的とし、材料設計のあり方について考察した。

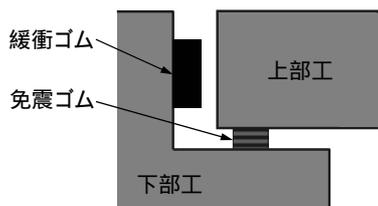


図-1 免震橋における緩衝材の設置例

2. 高分子のガラス転移と動的不均一構造

本研究では、ゴムのエネルギー吸収を考察するために、粘性率の温度依存性を記述する理論を用いた。これは粘弾性体のエネルギー吸収が粘性成分により生ずるためである。本章では高分子の構造と、ガラス転移を含む粘性率の挙動を記述する理論について述べる。

固体には原子・分子の並び方により、結晶や非晶といった種類がある。ゴムなどの高分子は非晶であり、分子が数多く連なってできた分子鎖が複

雑に絡み合っていて¹¹⁾。このため、高分子は粘性と弾性を併せ持つ粘弾性体であり、応力緩和やガラス転移と呼ばれる特有の現象が生じる。

高分子の弾性率は温度により大きく変化し、図-2 のようにある温度で急激に弾性率が変化する。この現象をガラス転移⁵⁾と呼び、その温度をガラス転移温度 T_g と呼ぶ。図-3 に示すように、 T_g より低温では主鎖の運動が凍結し、変形しにくくなるため硬くなる。この状態をガラス状態と呼ぶ。逆に T_g より高い温度では分子鎖の運動が激しくなり、分子鎖は容易に変形可能となるため軟らかくなる。この状態をゴム状態と呼ぶ。

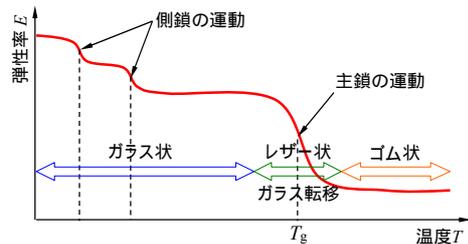


図-2 弾性率の温度依存性

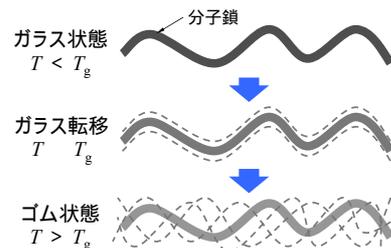


図-3 温度による分子鎖の運動の変化

一方、高分子の粘性率は温度に依存するとともに、ガラス転移領域で急激に変化して 10^{13} ポアズ程度となり、さらに低温では無限大となる。このような複雑な挙動を説明するために、Fulcher による粘度式¹²⁾、Andrade の粘度式¹³⁾、Eyring の空孔理論¹⁴⁾、Doolittle の自由体積理論¹⁵⁾、Williams らによる WLF 理論¹⁶⁾ など、いくつかの理論が提唱されている。それらの理論の中でも、近年注目されている理論として、Adam, Gibbs による分子の協同運動性 (Cooperativity)¹⁷⁾ がある。これは、高分子に外部から刺激が作用し、変形や流動する際に分子の運動性に差が生じ、不均一な動的構造が形成されるという概念である。このとき分子の運動性が等しい領域を協同運動領域 (Cooperatively Rearranging Region : CRR)、CRR 内で協同的に運動する分子を協同運動ユニットと呼ぶ。動的不均一構造と協同運動性のモデルを図-4 に示す。この

ように，CRR が形成され，CRR の大きさが変化することでガラス転移を含む粘性率の温度依存性を記述するのが，協同運動性と呼ばれる概念である．高分子のエネルギー吸収は粘性によるものであり，CRR 間で生じる内部摩擦によりエネルギーが吸収されていると仮定した．このことから，CRR の大きさはエネルギー吸収や分子鎖の運動性と関連があると考えられる．協同運動性はガラス転移領域において特に顕著になり， T_g における CRR の体積の算定方法として，Donth の Fluctuation Approach¹⁸⁾がある．

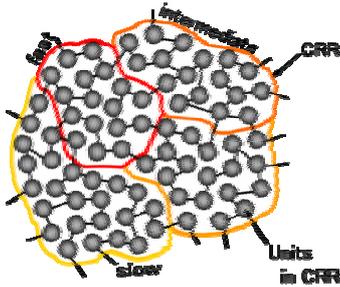


図-4 動的不均一構造と協同運動領域(CRR)

3. 実験と解析方法

3.1 試料

試料はクロロプレンゴム(Chloroprene Rubber : CR)，天然ゴム(Natural Rubber : NR)，スチレンブタジエンゴム(Styrene Butadiene Rubber : SBR)，ブチルゴム(Isobutene Isoprene Rubber : IIR)の四種類である．各ゴムの分子構造¹⁹⁾を図-5 に示す．

試料の硬度は補強材であるカーボンブラックの配合量により調節されている．試料名はゴムの種類に硬度を添えて，「CR65」のように呼ぶことにする．これらの試料名，JISK6253 に基づく硬度，熱重量測定により測定したカーボンブラック重量分率を表-1 にまとめる．

TMDSC に用いた試料の形状とサイズは，図-6 に示すような厚さ約 0.5 ~ 1.0 mm，直径 5.2 mm の円盤状であり，質量は 15 mg 程度とした．

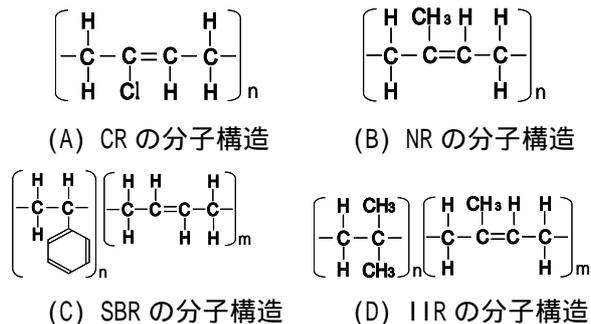


図-5 各ゴムの分子構造¹⁹⁾

表-1 各試料の材料物性

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	19.49
CR65		65	25.06
CR75		75	27.21
NR40	NR	40	0.00
NR55		55	23.00
NR65		65	30.98
NR75		75	39.60
SBR55	SBR	55	27.77
SBR65		65	32.48
SBR75		75	38.04
IIR27	IIR	27	0.00
IIR55		55	22.73
IIR65		65	29.43
IIR75		75	36.39

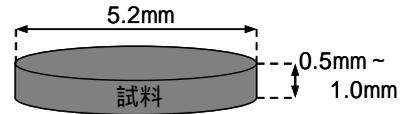


図-6 TMDSC に用いた試料

3.2 ゴム特性と配合剤の役割

ゴムにはその作成段階で様々な材料や薬品が添加される．これらを配合剤と呼び，配合剤の種類と量を決めることを配合設計と呼ぶ．配合を変える事により，ゴムの物性は大きく変化する．以下に主な配合剤とその役割を示す．

架橋剤¹⁹⁾

ゴムは図-7 に示すように分子鎖がとところどころ架橋剤により接続されている．このため大変形を与えた際に分子鎖がすり抜けることがなく，大変形しても元の形状に復元する性能を発揮する．

補強材¹⁹⁾

ゴムを工業的に利用する場合，硬度，耐磨耗性，耐候性などを向上させるために補強材が配合される．代表的な補強材はカーボンブラック(Carbon black)であり，これは原油を精製した後に残るピッチやタールを原料として製造される工業用煤の総称である．補強効果は図-7 の様にカーボンブラックがゴムの分子鎖と結合し，周囲の分子鎖の運動を拘束することにより発生する．

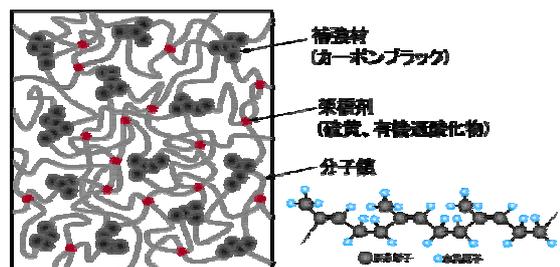


図-7 カーボンブラック補強されたゴム

3.3 圧縮試験

圧縮試験は試験体に荷重を作用させて圧縮し、その時の荷重と変位を測定する方法である。これにより、試験体の荷重-変位関係や材料の応力-ひずみ関係を求めることができる。

試験機には島津製作所製のオートグラフ AGS-J 1kN を使用した。荷重と変位は試験機に内蔵されているロードセルと変位計により測定した。試験体に与えた最大荷重は 900N、変位速度は 10.0mm/min、載荷回数は 10 回とした。圧縮試験の様子を図-8 に示す。試験体の形状とサイズは、図-9 に示すような厚さ約 2.4 mm、直径 6.0 mm の円盤状である。

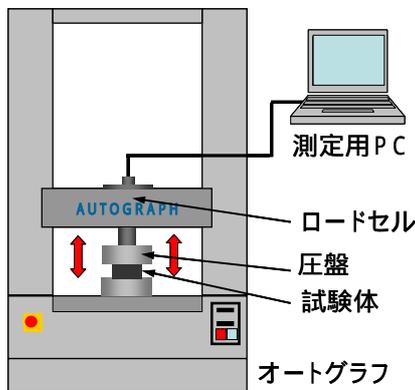


図-8 圧縮試験の様子

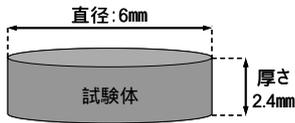


図-9 圧縮試験に用いた試験体

3.4 圧縮試験結果の解析方法

本研究で考察に用いたエネルギー吸収率と初期弾性率の定義と解析方法を以下に述べる。

エネルギー吸収率

物体が力を受けて変形する際のエネルギー W は力 F を変位 x に沿って積分した式(1)で表される²⁰⁾。

$$W = \int F dx \quad (1)$$

したがって、図-10 に示すゴムの荷重-変位関係において、載荷時にゴムに与えられるエネルギーは載荷時の荷重-変位関係と変位軸のつくる面積となる。一方、除荷時にゴムが放出するエネルギーは除荷時の荷重-変位関係と変位軸のつくる面積となる。このため、ゴムのエネルギー吸収量は両

者の差となり、これは荷重-変位曲線に囲まれた面積である。この様に定義されたエネルギー吸収量は試験体のサイズにより変化する。本研究では、試験体サイズの影響をなくすため、エネルギー吸収率 W_{ABR} を以下の式(2)で定義した。

$$W_{ABR} = \frac{W_{in} - W_{out}}{W_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

ここで、 W_{in} は載荷時に入力されるエネルギー、 W_{out} は除荷時に放出されるエネルギーである。

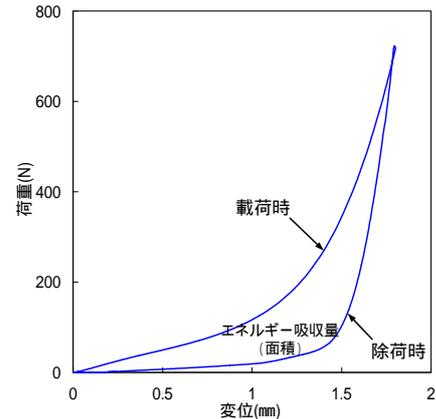


図-10 ゴムの荷重-変位関係

圧縮初期弾性率

ゴムの応力-ひずみ関係は図-11 に示すようなひずみ硬化型の非線形挙動であり、明確な弾性域や塑性域を見出すことはできない。これは、ゴムの弾性の大部分が、分子鎖がより安定な屈曲状態をとろうとして生じるエントロピー弾性であることに起因している²¹⁾。本研究では、載荷時の応力-ひずみ関係において、硬化前の領域での弾性率が衝突力の低減に影響すると考え、圧縮ひずみが 10 ~ 30% の領域での弾性率の平均値を圧縮初期弾性率と定義した。

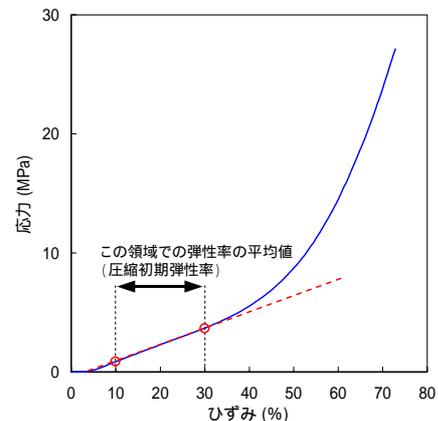


図-11 ゴムの応力-ひずみ関係

3.5 温度変調示差走査熱量測定 (TMDSC)

TMDSCとは、示差走査熱量計(Differential Scanning Calorimeter : DSC)により、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・冷却し試料の動的比熱を求める方法である²²⁾。さらに、求めた動的比熱を温度変調に対して同期的成分と非同期的成分に分解することにより、複素比熱を求めることができる。DSCの基本構造を図-12に、TMDSCの温度プログラムを図-13に示す。

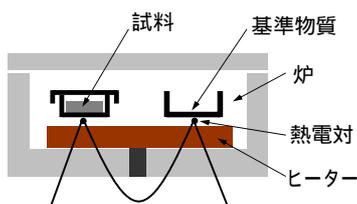


図-12 示差走査熱量計(DSC)の構造

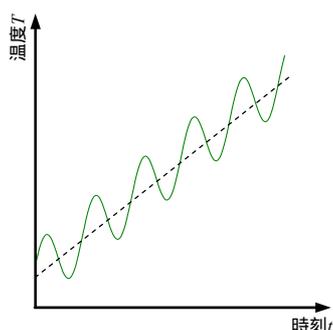


図-13 TMDSCの温度プログラム

装置としてはMETTLER TOLEDO社製DSC822[°]/400を用いた。CRについての測定では、温度プログラムを温度振幅0.5、昇温速度0.2 /min、温度範囲は-60~-20、周期は42,48,54,60,90,120,150,180,210,240,270,300,600,900secとした。またNR, SBR, IIRについての測定では、温度プログラムを温度振幅0.5、昇温速度0.2 /min、温度範囲は-100~-40、周期は120secとした。

変形下のゴムについてTMDSCを行うために、図-14に示すような圧縮パンを製作した。これはネジを締めることで板の間隔を狭め、試料を変形させるものである。板、ネジ、ナットは全てステンレス製であり、全体の質量は約300mgである。試料に作用している圧力は、圧縮前と圧縮後の変位からひずみを算出し、ゴムの圧縮応力-圧縮ひずみ曲線に外挿して求めた。なお、試料に与えることのできる最大圧力は、約5.5MPaである。

試料としてはCR45とCR65の二つを選択した。圧縮パンの熱容量が大きいため、温度プログラムは0.5、昇温速度0.2 /min、温度範囲は-60~-20、周期は180,240,300secとした。

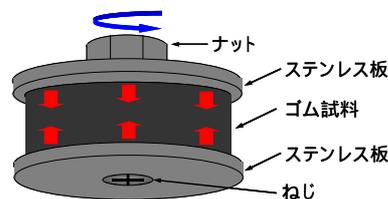


図-14 圧縮パンの構成

3.6 TMDSCにおける解析方法

TMDSCにより動的比熱を求める解析方法として、本研究では実験装置の製造元であるMETTLER TOLEDO株式会社の推奨する方法²³⁾を用いる。この方法では、同一の温度プログラムを用いて、Blank測定、Calibration測定、Sample測定と呼ばれる三つの測定を行う。これらの測定における試料と基準物質を図-15に示す。

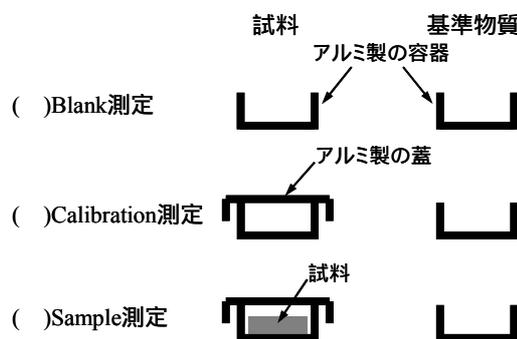


図-15 METTLER TOLEDO法における測定

それぞれの測定によりBlank curve, Calibration curve, Sample curveと呼ばれる三つの熱流束曲線を測定することができる。さらにそれを用いて、複素比熱の大きさ c^* は式(3)で求められる¹²⁾。

$$c^* = \frac{A_s - A_c}{A_c - A_b} \times \frac{m_c}{m_s - m_c} \times c_{lid} \quad (3)$$

ここで A_s はSample curveの振幅、 A_c はCalibration curveの振幅、 m_s はSample測定における試料と基準物質の質量差、 m_c はCalibration測定における試料と基準物質の質量差、 c_{lid} は蓋の比熱である。また、位相差 δ は式(4)で求めることができる。

$$\delta = \delta_{s-c} - \delta_{c-b} \quad (4)$$

ここで、 δ_{s-c} は Sample curve と Calibration curve の位相差、 δ_{c-b} は Calibration curve と Blank curve の位相差である。以上より、複素比熱の実部 c' と虚部 c'' は以下の二つの式で求めることができる。

$$c' = c^* \cos \delta \quad (5)$$

$$c'' = c^* \sin \delta \quad (6)$$

さらに、内部摩擦の大きさを表し、振動のエネルギー吸収性の指標である $\tan \delta$ は式(7)で定義される。

$$\tan \delta = \frac{c''}{c'} \quad (7)$$

3.7 CRR の体積の算定

ガラス転移領域における複素比熱を図-16 に示す。この図のよう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。Donth の Fluctuation Approach¹⁸⁾によれば、CRR の体積 V_α はガラス転移領域での複素比熱を用いて、式(8)から計算することができる。

$$V_\alpha = \frac{kT_\omega^2 \Delta c_p^{-1}}{\rho \delta T^2} \quad (8)$$

$$\Delta c_p^{-1} = 1/c_p^{glass} - 1/c_p^{liquid}$$

ここで、 k はボルツマン定数(J/K)、 T_ω は測定の角周波数 ω における T_g (K)、 ρ は密度(g/cm³)、 δT は c'' のピークの半価幅(K)である。また c_p^{glass} 、 c_p^{liquid} はガラス転移領域における c' から読み取れる値であり、これらの定義を図-16 に示す。

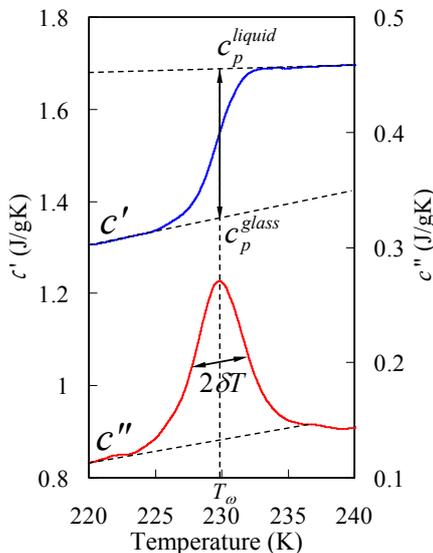


図-16 V_α の算定に用いる値の定義²⁴⁾

4. 実験結果及び考察

4.1 実験結果

実験結果の例として、圧縮試験から求めたNRの荷重-変位関係を図-17に、応力-ひずみ関係を図-18に示す。また、CR65について、周期 600sec で TMDSC を行って得られた複素比熱と正接損失 $\tan \delta$ を図-19に示す。本研究では、昇温速度により変化しないため、 c'' のピークをガラス転移温度 T_g と定義した²⁵⁾。

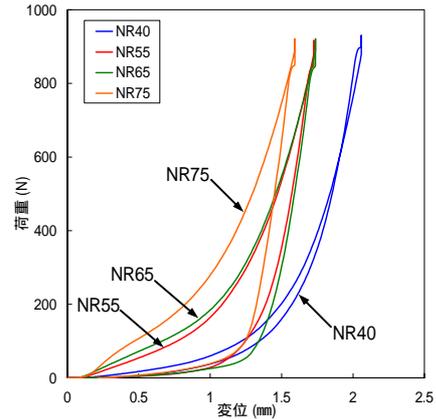


図-17 NRの荷重-変位関係

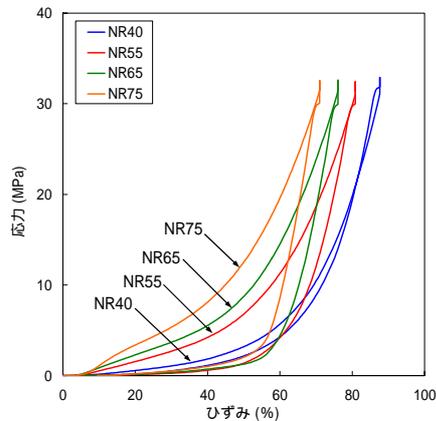


図-18 NRの応力-ひずみ関係

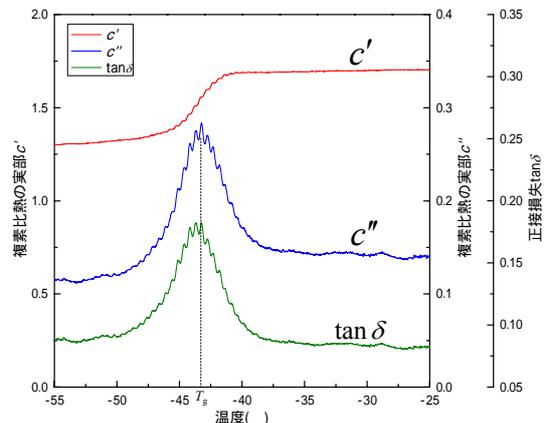


図-19 TMDSCによる測定結果(CR45 600sec)

4.2 配合によるゴムの力学的性能の変化

圧縮試験の結果より、一度目の载荷におけるエネルギー吸収率と圧縮初期弾性率を算定し、カーボンブラック配合量との関係として、それぞれ図-20 と図-21 に示す。

図-20 より、カーボンブラック配合量が増加するにつれて、エネルギー吸収率は上昇してゆることがわかる。これはカーボンブラックによって分子鎖の運動性が低下するためであると考えられる。図-22 に示すように、カーボンブラックを配合すると、分子鎖の運動は拘束され、相対的に運動性の低い分子鎖が多くなる。このような分子鎖は変形させるのに大きなエネルギーが必要になる上に、瞬時に元の形状に戻りにくくなる。このため、ゴム全体では変形及び復元しにくくなると考えられる。分子鎖のこのような振る舞いにより、ヒステリシスループは大きくなり、エネルギー吸収性が向上したと考えられる。また、エネルギー吸収性はゴムの種類に比べてカーボンブラック配合量に強く依存しており、微小振動が作用した際のエネルギー吸収性が高い IIR や CR でも、NR や SBR と大きな差は見られない。このことから、大変形が作用する場合と振動の場合ではエネルギー吸収のメカニズムが異なると考えられる。

一方、図-21 に示すようにカーボンブラックの配合量が増えると圧縮初期弾性率は上昇することが分かる。これは、運動性の低い分子鎖を変形させるためにエネルギーが余分に必要になることと、カーボンブラックにより擬似的な架橋点が形成されるためであると考えられる。このように、カーボンブラックを配合することで圧縮初期弾性率は上昇するため、衝突力の低減効果は低くなる。しかしながら、ゴムの弾性率は鋼材などに比べ 1/1000 ~ 1/10000 と極端に小さいため、種類や配合による影響は無視できると考えられる。

4.3 CRR の体積の算定結果

四種類のゴムについて CRR の体積 V_c を算定した結果を表-2 にまとめる。ここで、CRR の体積を算定するのに必要となる密度 ρ は協同運動に関係のあるゴム部分のみの密度である。この結果から、基準とした周期 120sec では、CRR の体積 V_c は概ね 5 ~ 40nm³ 程度、CRR の直径は 2 ~ 4nm 程度であることが分かる。なお、補強に用いられるカーボンブラック粒子の直径は 18 ~ 300nm である。

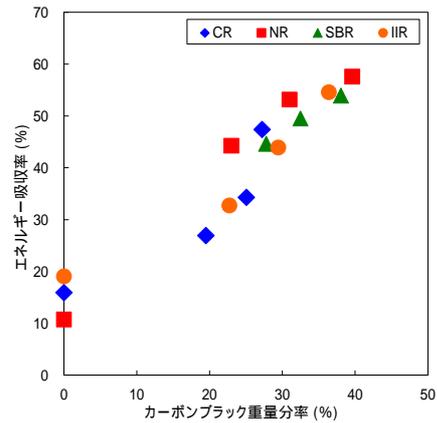


図-20 カーボンブラック配合量とエネルギー吸収率の関係

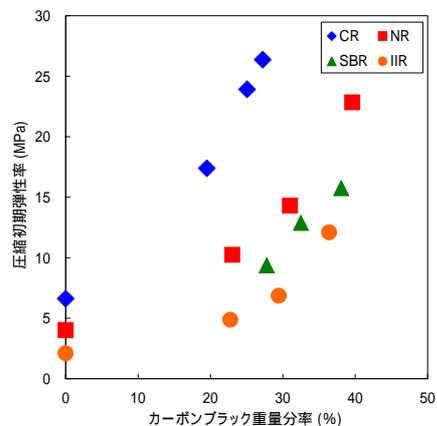


図-21 カーボンブラック配合量と圧縮初期弾性率の関係

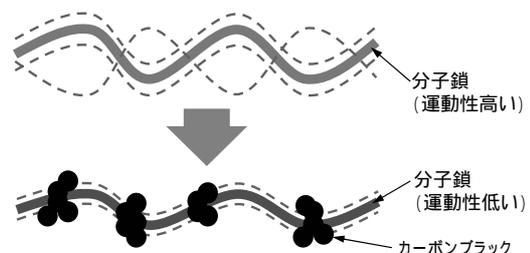


図-22 補強による分子鎖の運動性の低下

表-2 CRR の体積の算定結果

試料名	密度 (g/cm ³)	測定周期 (sec)	T _g (K)	V _c (nm ³)	CRRの直径 (nm) (球体と仮定)
CR45	1.262	120	232.90	23.6	4.31
CR55			235.83	19.3	4.03
CR65			234.27	16.2	3.80
CR75			234.92	15.4	3.74
NR40	0.923	120	212.41	36.3	4.98
NR55			211.82	32.5	4.80
NR65			211.75	30.3	4.69
NR75			210.68	19.7	4.06
SBR55	0.787	120	209.40	9.7	3.21
SBR65			209.89	6.9	2.86
SBR75			208.67	6.4	2.80
IIR27	0.825	120	210.43	14.6	3.68
IIR55			210.93	12.0	3.45
IIR65			209.53	10.0	3.23
IIR75			210.92	8.4	3.05

4.4 V_α の周波数・温度

カーボンブラック配合量・圧力依存性

CR における V_α の周波数依存性と温度依存性を図-23, 図-24 に示す. また, 周期 120sec で測定された複素比熱から算出した, 四種類のゴムにおける V_α のカーボンブラック配合量依存性を図-25 に示す. CR45 と CR65 についての V_α の圧力依存性を図-26 に示す.

図-23 より, V_α には周波数依存性があり, 周波数が高くなるにつれて小さくなってゆくことが分かる. また, CR45 では周波数が低くなると V_α が急激に大きくなり, 他の CR に比べ周波数依存性が強いことが分かる. これは図-27 に示す様にゴム内に分布しているカーボンブラックが CRR を分断するためであると考えられる.

図-24 より, V_α には温度依存性があり, 温度が高くなるにつれて, 小さくなることが分かる. これは粘性率の温度依存性を示しており, CRR が大きくなると粘性率が高くなると考えられる.

図-25 より, カーボンブラックの配合量が増加すると, V_α は小さくなってゆくことが分かる. これは, 図-27 のようにカーボンブラックの間隔が狭まると共に, ゴムの分子鎖とカーボンブラックが結合し, 分子鎖の運動性が低下することで, 大きな CRR が形成されにくくなるためであると考えられる.

図-26 より, V_α には圧力依存性があり, 圧力が高くなるにしたがって小さくなり, ある一定の値に収束すると考えられる. また CR45 と CR65 では圧力依存性が異なり, CR45 の方が圧力の影響を強く受ける. このことから, 変形や圧力など力学的な要因もゴムの動的構造に影響を及ぼすと考えられる.

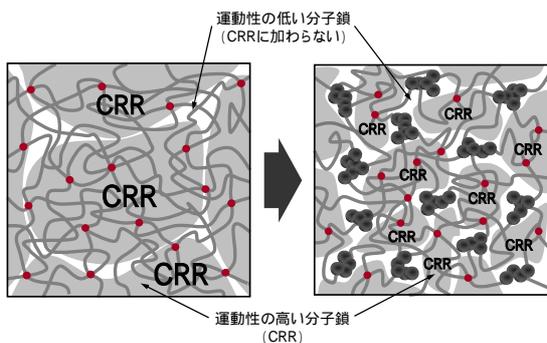


図-27 カーボンブラックによる CRR の変化

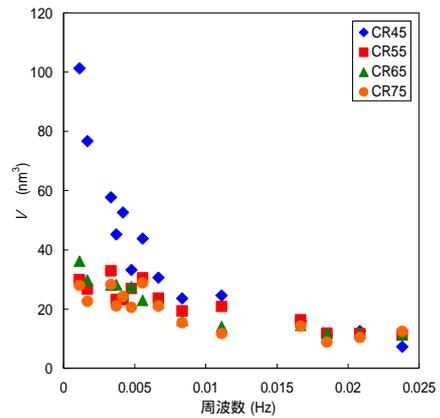


図-23 V_α の周波数依存性

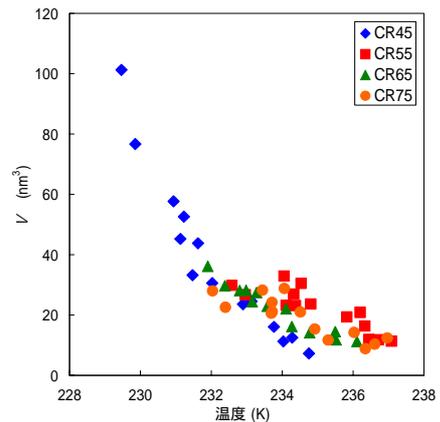


図-24 V_α の温度依存性

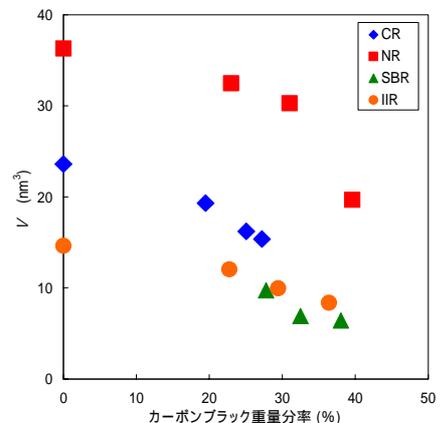


図-25 V_α のカーボンブラック配合量依存性

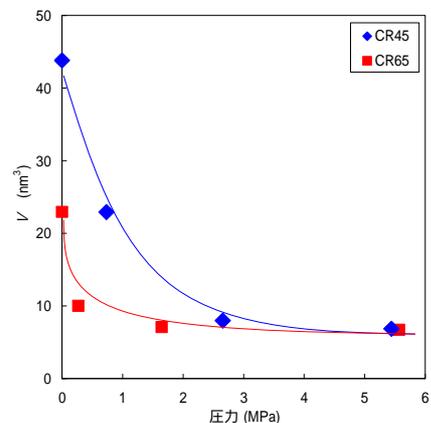


図-26 V_α の圧力依存性

4.5 CRR による振動エネルギー吸収の説明

前述したように、振動エネルギー吸収は分子鎖同士の内部摩擦に起因しているが、CRR 内の分子鎖はすべて同じ運動性を有しているため、CRR 内では内部摩擦は生じない。一方、図-28 示す様に CRR 同士の境界では、運動性の異なる分子鎖が隣り合っているため、分子鎖同士の摩擦が生じる。このように内部摩擦は CRR の表面で発生していると考えられる。したがって、内部摩擦は物質内の CRR の全表面積に関連しており、CRR が小さいと内部摩擦は大きくなる。

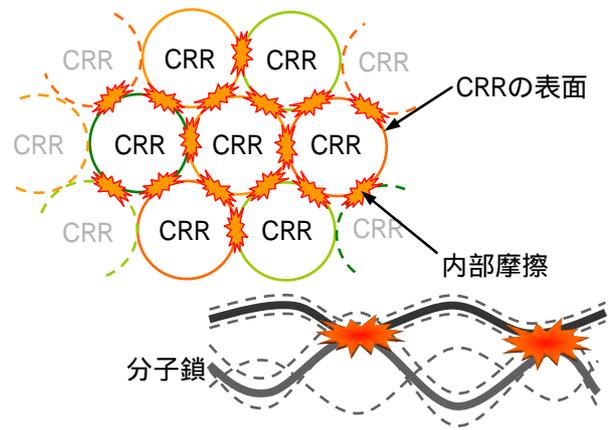


図-28 CRR 表面における内部摩擦

CRR を用いて振動エネルギー吸収性の指標である正接損失 $\tan\delta$ の周波数依存性について考察する。図-23 に示したように周波数が上昇してゆくと CRR は小さくなるため、物質内の CRR の全表面積は増大する。これにより、図-29 に示すような常温における $\tan\delta$ の周波数依存性が表れると考えられる。これは動的粘弾性測定(DMA)により測定された $\tan\delta$ の周波数依存性と定性的に一致する。このことから、振動エネルギー吸収性には CRR の表面積が関連していると考えられる。

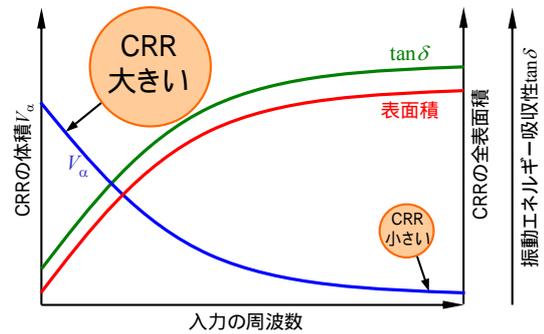


図-29 周波数による CRR と $\tan\delta$ の変化

4.6 CRR の体積と力学的性能の関連性

図-30 に V_α と一度目の载荷によるエネルギー吸収率の関係を示す。図-31 に V_α と圧縮初期弾性率の関係を示す。

図-30 から、CRR が小さいほどエネルギー吸収率が高いことが分かる。このことから、CRR の体積によりエネルギー吸収性の評価が可能であるとされる。また、CRR を用いることで、分子鎖の運動性という観点からエネルギー吸収性を把握することができる。前述した様に、カーボンブラック周辺には CRR 部分に比べ運動性の低い分子鎖が存在している。図-32 に示すように、カーボンブラック配合量が増加し、CRR が小さくなると、相対的に運動性の低い分子鎖が多くなる。このことが、カーボンブラック配合に伴いエネルギー吸収性が上昇する理由であると考えられる。

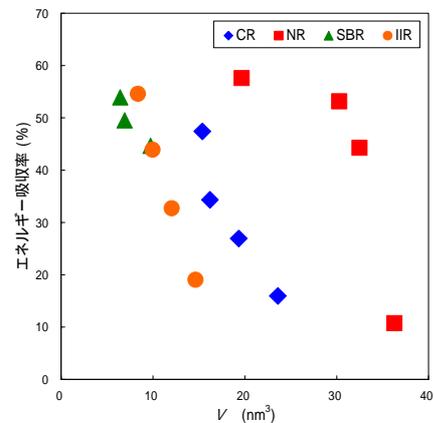


図-30 V_α とエネルギー吸収率の関係

図-31 から、CRR が小さいゴムは圧縮初期弾性率が高いということが分かる。図-32 に示すように CRR が小さいということは、運動性の低い分子鎖が多くなったことを表しており、ゴムの補強効果は分子鎖の運動性の変化に起因することを示している。このように、CRR によりカーボンブラックの補強効果を把握できると考えられる。

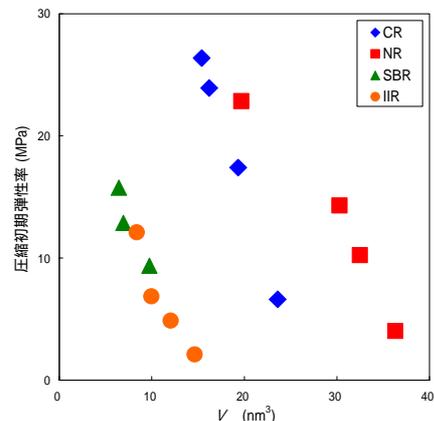


図-31 V_α と圧縮初期弾性率の関係

4.7 ゴムのエネルギー吸収メカニズム

与えるひずみの大きさによるエネルギー吸収メカニズムの変化について考察する。ゴムに微小振動が作用した場合のエネルギー吸収は、図-33 に示すような分子鎖同士の間で生ずる内部摩擦に起因している。また、大変形の場合のエネルギー吸収は、図-34 に示すようにゴムの分子鎖が規則正しく配向するためであると考えられる。分子鎖の配向とは不規則に折りたたまれた分子鎖が力を受けて直線的になり、向きが揃うことである。この過程で分子鎖は互いにすれ違ったり、押しつけあったりする。さらに復元する際にも分子鎖は同様にすれ違ったり、押しつけあったりするため、復元力はやや小さくなる。これによりヒステリシスループが生じ、エネルギーが吸収されると考えられる。したがって、桁間衝突のように大変形が作用する場合と、微小振動の場合とはエネルギー吸収のメカニズムが異なると考えられる。

二つの成分のエネルギー吸収に対する寄与をひずみに沿ってまとめると、図-35 のようになると考えられる。微小振動の場合は内部摩擦によるエネルギー吸収が支配的となり、分子鎖の配向によるエネルギー吸収はわずかしき発揮されない。作用するひずみが大きくなると、分子鎖の配向によるエネルギー吸収が大きくなり、ゴム全体でのエネルギー吸収が増大してゆく。また、内部摩擦もわずかに増大してゆくが、やがて一定値に近づいてゆくと考えられる。このような挙動は、図-26 の実験結果から示唆される。つまり、圧力が高くなるにつれて CRR が小さくなるため全表面積は増大し、内部摩擦が大きくなると考えられる。

カーボンブラック配合量による二つの成分のエネルギー吸収に対する寄与の変化をまとめると、図-36 のようになる。この図に示すように、カーボンブラック配合量が増加するとゴムのエネルギー吸収性は上昇するが、これの主な原因は、カーボンブラックにより分子鎖の運動性が低下し、分子鎖の配向によるエネルギー吸収が大きくなることであると考えられる。また、図-25 に示したように、カーボンブラック配合量が多くなると CRR が小さくなるので内部摩擦は増大すると考えられる。しかしながら、内部摩擦によるエネルギー吸収は分子鎖配向によるエネルギー吸収に比べ非常に小さく、カーボンブラックによる変化もわずかであると考えられる。

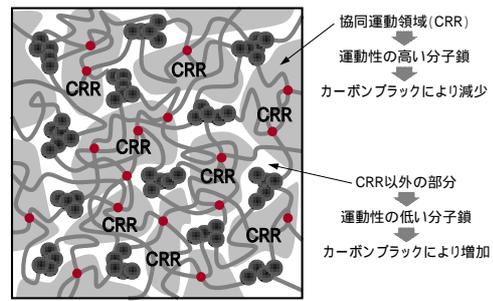


図-32 CRR と分子鎖の運動性

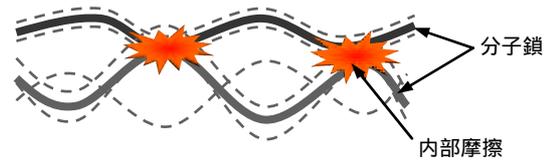


図-33 分子鎖同士の内部摩擦



図-34 分子鎖の配向

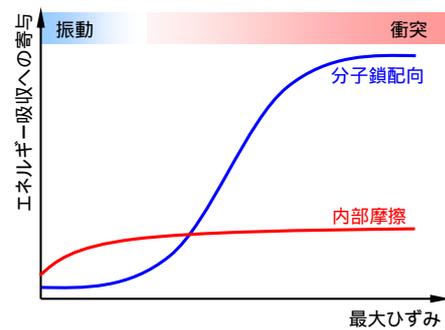


図-35 最大ひずみによるエネルギー吸収性の変化

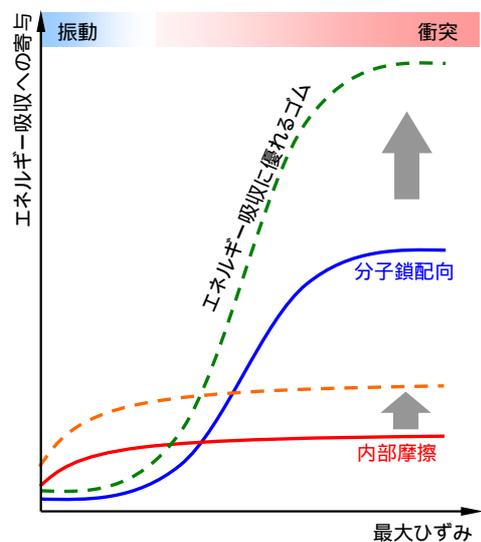


図-36 カーボンブラックを配合によるエネルギー吸収性の変化

4.8 材料設計に関する考察

実験結果をもとに緩衝ゴムを開発するための材料設計について考察する。衝突力の低減については、鋼材やコンクリートに比べゴムの弾性率が著しく低いと見做され、配合による初期弾性率の変化は無視できると考えられる。したがって、エネルギー吸収性のみを考慮すれば十分で、カーボンブラックを多量に配合したエネルギー吸収性の高いゴムが望ましいと考えられる。本研究から定量的に考察すると、NR、SBR、IIRでは重量分率で40%程度のカーボンブラックを配合することができ、配合量が多いほどエネルギー吸収性が高くなると考えられる。このような変化は、図-36中の点線で示すように、カーボンブラックを配合することでCRRは小さくなり、特に分子鎖配向によるエネルギー吸収が増大するためであると考えられる。

さらに、CRRの概念を用いることで、カーボンブラック粒子の大きさや形状についての検討も可能になると考えられる。他にも、カーボンブラックには耐候性の向上や、ゴムの嵩を増す増容材としての働きも期待できる。ゴムに配合される配合剤は多種多様で、その作用は複雑であるが、動的構造であるCRRの概念を用いることにより、分子鎖や配合剤といった微視的な観点から、緩衝ゴムや防振ゴムの材料設計が可能になると考えられる。

5. 結論

本研究では、ゴムという材料そのものに注目し、力学試験によりエネルギー吸収性と初期弾性率を、TMDSCにより協同運動領域(CRR)の大きさを評価した。さらにこれらを比較し、より高性能な緩衝ゴムを開発するための材料設計について考察した。その結果得られた結論を以下にまとめる。

5.1 力学試験より

- (1)カーボンブラック配合量が増加すると大変形が作用した場合のエネルギー吸収性は上昇する。
- (2)カーボンブラック配合量が増加すると圧縮初期弾性率は上昇するが、鋼材やコンクリートに比べゴムの弾性率は著しく低いので、衝突力の低減効果への影響は無視できる。
- (3)衝突のように大変形が作用する場合はゴムの分子鎖が配向することによるエネルギー吸収が、微小振動が作用する場合は分子鎖同士の内摩擦によるエネルギー吸収が支配的となる。

5.2 熱分析より

- (1)TMDSCによりゴムの動的比熱を測定し、複素比熱から動的構造の大きさを表す協同運動領域(CRR)の体積を算出することができる。
- (2)カーボンブラック配合量の増加に伴い運動性の低い分子鎖が形成され、CRRは小さくなってゆく。また、カーボンブラックはCRRの巨大化を阻害するため、周波数依存性は弱くなる。
- (3)CRRの表面では運動性の異なる分子鎖同士が接しているため内部摩擦が生じる。このことから、CRRが小さく、物質内のCRRの全表面積が大きいほど内部摩擦は大きくなる。
- (4)周波数が上昇してゆくとCRRが小さくなり、振動エネルギー吸収性が増大してゆく。この傾向は動的粘弾性測定(DMA)による実験結果と定性的に一致する。
- (5)変形下でのCRRにより、作用する変位が大きい場合の内摩擦を評価することができる。

5.3 ゴムの力学的性能と動的構造の比較より

- (1)カーボンブラック配合量が増加しCRRが小さくなり、分子鎖の運動性が低下すると、分子鎖の配向によるエネルギー吸収が増大する。
- (2)CRRが小さいゴムほど、運動性の低い分子鎖が多くなり、変形させるのに必要なエネルギーが増大するため初期弾性率が高くなる。

5.4 配合設計についての考察より

- (1)カーボンブラックの配合量を多くすることで、エネルギー吸収に優れた緩衝ゴムを開発することができる。また、カーボンブラックには耐候性の向上や増容材としての効果も期待できる。
- (2)動的構造であるCRRの概念を用いることで、分子鎖の運動性、配合剤の種類と量、カーボンブラック粒子の大きさや形状などといった微視的な観点から、より高機能な緩衝ゴムや防振ゴムの材料設計が可能になる。

謝辞

本研究を行うにあたり、武蔵工業大学の佐藤英雄技士、鎌崎勇雄技士、玉井裕基氏、松永勇太氏、河野学氏、METTLER TOLEDO株式会社の鈴木市郎氏、服部光生氏、陳建平氏、(株)島津製作所の木高譲氏、木下得也氏、藤井物産の酒井氏にご協力頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1)日本道路協会:道路橋示方書・同解説, V 耐震設計編, 1996.12.
- 2)西本安志, 梶田幸秀, 石川信孝ら: 落橋防止システム用緩衝材としての積層繊維補強ゴムの動的特性に関する実験的研究, 構造工学論文集, Vol.46A, pp.1865-1874, 2000.3.
- 3)川島一彦, 庄司学: 衝突緩衝用落橋防止システムによる桁間衝突の影響の低減効果, 土木学会論文集, No.612/ I -46, pp.129-142, 1999.1.
- 4)西本安志, 園田佳巨, 石川信隆, 彦坂熙, 西川信二郎: 落橋防止用矩形形状ゴム緩衝材の設計法に関する一考察, 土木学会論文集, No.689/ I-57, pp.335-360, 2001.10.
- 5)村上謙吉: レオロジー基礎論, 産業図書, 1993.2.
- 6)皆川勝, 藤谷健: 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, No.689/ I-57, pp.343-353, 2001.10.
- 7)園田佳巨, 衛藤芳昭, 石川信隆ら: ゴム緩衝ピンを用いた落橋防止連結板の静的および動的応答特性に関する実験的考察, 土木学会論文集, No.598/ I-44, 333-346, 1998.7.
- 8)潤田久也, 川島一彦, 庄司学, 須藤千秋: 高圧を受ける直方体ゴム製耐震緩衝装置の圧縮特性の推定法に関する研究, 土木学会論文集, No.661/ I-53, pp.71-83, 2000.10.
- 9)越峠雅博, 運上茂樹, 足立幸郎, 長屋和宏: 弾塑性型特性を有する円筒型ゴム製緩衝装置の衝撃緩衝効果に関する実験研究, 土木学会論文集, No.689/ I-55, pp.99-112, 2001.4.
- 10)村田清満, 高山智弘, 後藤貴士, 山田正人, 生駒信康ら: エネルギー吸収機能を有する落橋防止装置による耐震補強効果, 土木学会論文集, No.689/ I-57, pp.275-288, 2001.10.
- 11)西敏夫, 長谷川正木: 高分子基礎科学, 昭晃堂, 2002.3.
- 12)G.S.Fulcher: *Analysis of recent measurement of the viscosity of glasses*, Journal of the American Chemical Society, 8,339,789 (1925)
- 13)E.N.da Andrade: *The Viscosity of Liquids*, Nature, 125,309 (1930)
- 14)H.Eyring: *Theory of Rate Process*, McGraw-Hill, 1941
- 15)A.K.Doolittle: *Studies in Newtonian flow. . The dependence of the viscosity of liquids on Free-Space*, Journal of Applied Physics, 22, 1471(1951)
- 16)M.G.Williams, R.F.landel, J.D.Ferry: *The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids*, Journal of the American Chemical Society, 77, 3701-3707 (1955)
- 17)G.Adam, J.H.Gibbs: *On the temperature dependence of Cooperative relaxation properties in glass-forming liquids*, Journal of Chemical Physics, 43, 1, (1965)
- 18)E.Donth: *The Grass transition*, Springer Berlin, 2001.
- 19)日本ゴム協会: ゴム技術入門, 丸善, 2006.4.
- 20)樺山正登: 物理学概論(上巻), 日刊工業新聞社, 1991.2.
- 21)久保亮五: ゴム弾性(増補改訂版), 河出書房, 1952.4.
- 22)日本熱測定学会: 熱量測定・熱分析ハンドブック, 丸善, 1999.10.
- 23)METTLER TOLEDO GmbH: *Operating instructions STAR^e Software version 6.10*, METTLER TOLEDO GmbH, 2002.
- 24)H.Huth, M.Beiner, S.Weyer, M.Merzlyakov, C.Schich and E.Donth: *Glass transition cooperativity from heat capacity spectroscopy - temperature dependence and experimental uncertainties*, Thermochimica Acta 377, pp.113-124, 2001.3.
- 25)S.Weyer, M.Merzlyakov and C.Schich: *Application of an extended Tool-Narayanaswamy-Moynihan model Part.I Description of Vitrification and complex heat capacity measured by temperature modulated DSC*, Thermochimica Acta 377, pp.85-96, 2001.3.

PROPERTY EVALUATION OF SHOCK ABSORBING RUBBER BY MECHANICAL MEASUREMENT AND CALORIMERY

Kenji MARUYAMA supervised by Masaru MINAGAWA and Masanori IJIMA

Rubber with viscoelasticity is not only well known elastomer as shock absorber, but also one of the most powerful materials for cost performance in civil engineering use. In this research, we evaluated mechanical property such as an energy absorption and initial elastic modulus of four kinds of rubbers by the mechanical measurement. On the other hand, the dynamic heat capacity of those rubbers is measured in the glass transition region for various frequencies by TMDSC. From the complex heat capacity, we calculated the volume of Cooperatively Rearranging Region (CRR) V_{α} . Moreover, we discussed about energy absorption and carbon black reinforcement of rubber from comparison of mechanical property and V_{α} . As a result, we proposed rubber compounding to develop high performance shock absorbing rubber.